

**BİYOMALZEME OLARAK KULLANILAN
AISI316L PASLANMAZ ÇELİK VE Ti6Al4V
ALAŞIMININ PLAZMA İLE NİTRÜRLEME
DAVRANIŞI, Ti-DLC İNCE FİLM
KAPLAMA İLE KARŞILAŞTIRILMASI**

A. Fatih YETİM

**Doktora Tezi
Makine Mühendisliği Anabilim Dalı
Prof. Dr. Ayhan ÇELİK
2009
Her hakkı saklıdır**

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

**BİYOMALZEME OLARAK KULLANILAN
AISI316L PASLANMAZ ÇELİK VE Ti6Al4V
ALAŞIMININ PLAZMA İLE NİTRÜRLEME
DAVRANIŞI, Ti-DLC İNCE FİLM KAPLAMA İLE
KARŞILAŞTIRILMASI**

A. Fatih YETİM

MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ERZURUM
2009

Her hakkı saklıdır

Prof. Dr. Ayhan ÇELİK'in danışmanlığında A. Fatih YETİM tarafından hazırlanan bu çalışma 13.10.7.2009 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Makine Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Ayhan ÇELİK İmza : 

Üye : Prof. Dr. İhsan EFECİLİ İmza : 

Üye : Doç. Dr. Degin ALSARAN İmza : 

Üye : Doç. Dr. Erdügnül DURMAK İmza : 

Üye : İst. Doç. Dr. Zafer EKİNCİ İmza : 

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. Ömer AKBULUT
Enstitü Müdürü

ÖZET

Doktora Tezi

BİYOMALZEME OLARAK KULLANILAN AISI316L PASLANMAZ ÇELİK VE Ti6Al4V ALAŞIMININ PLAZMA İLE NİTRÜRASYON DAVRANIŞI, Ti-DLC İNCE FİLM KAPLAMA İLE KARŞILAŞTIRILMASI

A. Fatih YETİM

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ayhan ÇELİK

İmplant olarak kullanılan bir biyomalzemedan hem canlı sistemlerle etkileşimde uyum sağlaması hem de istenilen mekanik özellikleri ve fonksiyonelliği tam olarak karşılaması beklenir. Biyomalzemenin mekanik özellikleri kütsel (bulk) özellikleri ile ilgili iken, canlı sistemler ile uyumu, aşınma ve korozyon davranışları yüzey özellikleri ile ilgilidir. İnsan vücuduna yerleştirilen bir implantın kısa bir süre içerisinde hasara uğraması hastayı hem psikolojik hem de ekonomik olarak etkilemektedir. Bu nedenle, biyomalzemelerin kullanılacağı yere göre en iyi yüzey özelliklerine sahip olacak şekilde tasarlanması gerekir.

Bu çalışmada, biyomalzeme olarak kullanılan 316L paslanmaz çeliği ve Ti6Al4V alaşımının plazma ile nitrürasyon davranışı incelenmiş, elde edilen sonuçlar Ti-DLC kaplama ve nitrürasyon ile kaplamanın birleşimi olan dubleks yüzey işlemiyle karşılaştırılmıştır. 316L paslanmaz çeliğinin plazma ile nitrürasyon işlemi 400, 450, 500°C işlem sıcaklığı, 1, 4, 8 saatlik işlem süresi ve %20N₂-%80H₂ gaz karışım oranında gerçekleştirilmiştir. Ti6Al4V alaşımı için seçilen nitrürasyon parametreleri ise 650, 700, 750°C işlem sıcaklığı 1, 2, 4 saat ve %75N₂-%25Ar gaz karışım oranıdır. Ti-DLC kaplama işlemi için CFUMBS tekniği kullanılmıştır. Bu işlemlerden sonra mekanik özelliklerin tespit edilmesi için yorulma deneyleri, mikro sertlik ölçümleri ve çizme deneyleri, tribolojik özelliklerin belirlenmesi için pim-disk aşınma deneyleri yapılmıştır. Ayrıca elektrokimyasal çalışmalar için potansiyostat cihazı, yapısal özelliklerin tespit edilmesi için XRD ve SEM kullanılmıştır. Yapılan çalışma sonucunda, uygulanan yüzey işlemlerinin 316L paslanmaz çeliği ve Ti6Al4V alaşımının tribolojik özelliklerini iyileştirdiği görülmüştür. İşlem şartlarına bağlı olarak plazma ile nitrürasyon işleminin 316L paslanmaz çeliğinin korozyonu, Ti6Al4V alaşımının yorulma davranışı üzerine bazı olumsuz etkileri olduğu belirlenmiştir. Bu olumsuzluğun da dubleks yüzey işlemi ile giderilebileceği tespit edilmiştir.

2009, 137 sayfa

Anahtar Kelimeler: Plazma ile nitrürasyon, 316L, Ti6Al4V, biyomalzeme, Me-DLC kaplama

ABSTRACT

Ph.D. Thesis

NITRIDATION BEHAVIOR OF Ti6Al4V AND AISI316L STAINLESS STEEL (ALSO USED AS A BIOMATERIAL) ALLOY WITH PLASMA, AND THE COMPARISON OF THIS WITH Ti-DLC THIN FILM DEPOSITION

A. Fatih YETİM

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

Supervisor: Prof. Dr. Ayhan ÇELİK

An implant biomaterial is expected to interact well with the live tissue and also it is expected to provide the full desired mechanical properties and functionalities. The mechanical properties of a biomaterial are related with its bulk properties while its integration with live systems and its wear and corrosion behaviors are related with the properties of the surface of the material. Quick damage of an implant would hurt the patient both psychologically and financially. Therefore, biomaterials should be designed to have the best surface properties according to their use areas.

In this study, the nitridation behavior of Ti6Al4V and AISI316L stainless steel alloy with plasma was investigated. The results were compared against Ti-DLC deposition, nitridation and also with the duplex surface treatment which is a combination of these surface treatments. AISI316L stainless steel is used as a biomaterial in the industry. The nitridation process for 316L stainless steel with plasma was carried out in a %20N₂-%80H₂ gas mixture with 1, 4, 8 hours intervals at 400, 450, 500°C temperatures respectively. The parameters picked for Ti6Al4V alloy were as follows: 650, 700, 750°C as process temperatures, 1, 2, 4 hours as time intervals and %75N₂-%25Ar as gas mixture rate. CFUMBS was used as the Ti-DLC deposition technique. After these operations, micro-hardness measurements and scratch tests were done to determine the mechanical properties of the alloy. The wear experiments were carried out to find out the tribological properties of the alloy. In addition, a potansistat device was used for electro-chemical studies, and XRM and SEM were used to find out the surface properties. As a result, it was found that the surface process applied on Ti6Al4V and AISI316L stainless steel alloy improved the tribological characteristics of the alloy. It was also found that plasma nitriding had a negative effect on 316L stainless steel corrosion and the wear property of Ti6Al4V alloy. Duplex surface treatment seemed to repair these problems.

2009, 137 pages

Keywords: Plasma nitriding, 316L, Ti6Al4V, Biomaterials, Ti-DLC deposition

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın hazırlanmasında, yardımını, tecrübesini ve hoşgörüsünü esirgemeyen, bilgisi, çalışma anlayışı ve becerisini daima örnek aldığım, değerli tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Ayhan ÇELİK'e sonsuz teşekkürü borç bilirim.

Tecrübesinden her an yararlandığım Sayın Prof. Dr. İhsan EFEOĞLU'na, desteğini daima hissettiğim Sayın Doç. Dr. Akgün ALSARAN'a, kıymetli hocalarım Sayın Doç. Dr. Yaşak TOTİK'e, Sayın Doç. Dr. İrfan KAYMAZ'a, Sayın Yrd. Doç. Dr. Ersin ARSLAN'a, değerli arkadaşlarım Sayın Okutman Fatih YILDIZ'a, Sayın Arş. Gör. Özgü BAYRAK'a, Sayın Arş. Gör. Yenal VANGÖLÜ'ne, tüm araştırma görevlisi arkadaşlarıma ve bölümümüz akademik ve idari personeline şükranlarımı sunarım.

Yapılan bu çalışmayı 104M222 nolu proje kapsamında destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK)'na teşekkürlerimi sunarım.

Beni yetiştiren aileme ve gösterdiği sabır, anlayış ve destek ile bana güç veren sevgili eşim Dr. Tuba YETİM'e ve minik kızım Sina YETİM'e teşekkürlerimi sunarım.

A. Fatih YETİM
Temmuz, 2009

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xi
1.GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	18
2.1. Biyomalzemeler.....	18
2.1.1. Metalik biyomalzemeler.....	21
2.1.1.a. Paslanmaz çelikler.....	21
2.1.1.b. Titanyum ve alaşımları.....	22
2.1.1.c. Kobalt alaşımları.....	23
2.1.2. Seramik biyomalzemeler.....	24
2.1.3. Polimer biyomalzemeler.....	25
2.1.4. Kompozit biyomalzemeler.....	26
2.2. Yüzey İşlemleri.....	27
2.3. Plazma Durumu ve Elde Edilmesi.....	30
2.4. Plazma ile Yapılan Termokimyasal İşlemler.....	32
2.4.1. Plazma ile nitrürleme.....	32
2.4.1.a. Plazma ile nitrürleme işleminin mekanizması.....	34
2.4.1.b. Plazma ile nitrürleme sonrası oluşan içyapılar.....	35
2.5. Yüzey Kaplamalar.....	35
2.5.1. Buhar fazı prosesleri.....	36
2.5.1.a. Fiziksel buhar kaplama.....	36
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	40
3.1. Materyal.....	42
3.2. Plazma ile Nitrürleme İşlemi.....	42
3.3. Kaplama Sistemi.....	44

3.4. XRD, SEM ve Optik Mikroskop Çalışmaları.....	46
3.5. Mikrosertlik Ölçümleri.....	46
3.6. Yorulma Deneyleri.....	47
3.7. Aşınma Deneyleri.....	48
3.8. Çizme Testi.....	50
3.9. Korozyon Deneyleri.....	51
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	53
4.1. 316L Paslanmaz Çeliğinin Plazma ile Nitrüleme, Ti-DLC Kaplama ve Dubleks Yüzey İşlemi.....	53
4.1.1. XRD analizleri.....	53
4.1.2. Mikroyapı analizleri.....	59
4.1.3. Mikrosertlik incelemeleri.....	63
4.1.4. Yorulma testleri.....	67
4.1.5. Çizme testi sonuçları.....	72
4.1.6. Sürtünme ve aşınma testleri.....	76
4.1.7. Korozyon testleri.....	83
4.2. Ti6Al4V Alaşımının Plazma ile Nitrüleme, Ti-DLC Kaplama ve Dubleks Yüzey İşlemi.....	91
4.2.1. XRD analizleri.....	91
4.2.2. Mikroyapı analizleri.....	94
4.2.3. Mikrosertlik incelemeleri.....	99
4.2.4. Yorulma testleri.....	102
4.2.5. Çizme testi sonuçları.....	109
4.2.6. Sürtünme ve aşınma analizleri.....	111
4.2.7. Korozyon testleri.....	118
5. SONUÇLAR.....	124
KAYNAKLAR.....	131
ÖZGEÇMİŞ.....	

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

E_d	Disosyasyon enerjisi
E_i	İyonizasyon enerjisi
HK	Knoop sertlik birimi
α	HMK yapılı demir fazı
γ	YMK yapılı demir fazı
γ_N	Genişlemiş ostenit fazı
μm	Mikronmetre

Kısaltmalar

HSP	Hegzagonal sıkı paket kafes sistemi
YMK	Yüzey merkezli kübik kafes sistemi
HMK	Hacim merkezli kübik kafes sistemi
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
XRD	X ışını kırınım ölçer

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Fizyolojik çevrenin biyomalzeme üzerine etkileri.....	20
Şekil 2.2. Farklı boşalma tiplerinin gerilim-akım karakteristiği.....	31
Şekil 2.3. Plazma ile nitrüleme işleminin mekanizması.....	34
Şekil 2.4. Farklı magnetronlar kullanılarak elde edilen plazma bölgeleri a) Geleneksel b) Unbalance (Tip 1) c) Unbalance (Tip 2).....	40
Şekil 3.1. Plazma ile nitrüleme deney düzeneği.....	43
Şekil 3.2. CFUMBS Sistemi.....	45
Şekil 3.3. Yorulma deney numunesi.....	47
Şekil 3.4. Eksenel çeki-bası yorulma cihazının şematik gösterimi.....	48
Şekil 3.5. Pim-disk aşınma cihazının şematik gösterimi.....	49
Şekil 3.6. Çizme testi.....	51
Şekil 3.7. Korozyon deney düzeneği.....	52
Şekil 4.1. %80H ₂ -%20N ₂ gaz karışımında, 1 saatlik işlem süresinde, 400, 450 ve 500 °C'de nitrülenmiş numunelerin XRD sonuçları.....	54
Şekil 4.2. Düzlemler arası mesafenin nitrüleme sıcaklığı ve zamanı ile değişimi.....	55
Şekil 4.3. %80H ₂ -%20N ₂ gaz karışımında, 8 saatlik işlem süresinde, 400, 450 ve 500 °C'de nitrülenmiş numunelerin XRD sonuçları.....	57
Şekil 4.4. %80H ₂ -%20N ₂ gaz karışımında, 450°C'de, 1, 4, 8 saatlik işlem sürelerinde nitrülenmiş numunelerin XRD sonuçları.....	58
Şekil 4.5. Plazma ile nitrülenmiş, Ti-DLC kaplanmış ve dubleks yüzey işlemi uygulanmış 316L paslanmaz çeliğinin XRD analizi.....	59
Şekil 4.6. 316L çeliğinin yüzey morfolojisi; a) İşlemsiz b) 450°C'de 1 saat nitrülenmiş c) 500°C'de 8 saat nitrülenmiş.....	60
Şekil 4.7. Nitrüleme işlemi sonrası oluşan modifiye tabaka; a) 400°C'de 1 saat b) 500°C'de 1 saat c) 500°C'de 4 saat d) 450°C'de 4 saat nitrülenmiş.....	62
Şekil 4.8. a) Ti-DLC filminin kesit görüntüsü b) 500°C'de 8 saat nitrüledikten sonra Ti-DLC kaplanmış 316L paslanmaz çeliğinin kesit resmi c) yüzey görüntüsü.....	63

Şekil 4.9. Plazma ile nitrülenmiş (500°C’de 4saat), Ti-DLC kaplanmış, dubleks işlem görmüş 316L paslanmaz çeliğinin yük taşıma kapasitesi.....	66
Şekil 4.10. Farklı şartlarda nitrülenmiş 316L çeliğinin S-N eğrileri.....	68
Şekil 4.11. Nitrülenmiş, TiDLC kaplanmış ve dubleks yüzey işlemleri uygulanmış 316L çeliğinin S-N eğrileri.....	69
Şekil 4.12. İşlemsiz 316L çeliğinin çeki-bası yorulması sonucu kırık yüzeylerin SEM resimleri (380MPa, 374.324 çevrim).....	70
Şekil 4.13. 500°C’de 8 saat nitrülenmiş 316L çeliğinin yorulma hasarı SEM görüntüleri (500MPa, 798.662 çevrim).....	71
Şekil 4.14. Yorulma sonrası kırılma kesitlerinin SEM görüntüleri a) Ti-DLC kaplanmış (390 MPa, 1.232.403 çevrim) b) Dubleks DLC kaplanmış (530 MPa, 775.392 çevrim).....	72
Şekil 4.15. Ti-DLC kaplanmış 316L paslanmaz çelik numunenin çizme testi sonuçları.....	73
Şekil 4.16. Dubleks işlem görmüş 316L paslanmaz çelik numunenin çizme testi sonuçları.....	74
Şekil 4.17. Ti-DLC kaplanmış ve dubleks yüzey işlemi görmüş numunelerin çizme testi sonrası optik mikroskop görüntüleri.....	75
Şekil 4.18. %80H ₂ +%20N ₂ gaz karışımında, farklı sıcaklık ve zamanlarda nitrülenmiş 316L çeliğinin sürtünme katsayısı-zaman grafiği.....	76
Şekil 4.19. İşlemsiz, Ti-DLC kaplanmış, 500°C’de 8 saat plazma ile nitrülenmiş ve aynı nitrüleme şartı üzerine Ti-DLC kaplanmış 316L paslanmaz çeliğin sürtünme katsayısı-zaman grafiği.....	78
Şekil 4.20. İşlemsiz ve farklı parametrelerde nitrülenmiş 316L paslanmaz çeliğinin aşınma oranı-sertlik ilişkisi.....	79
Şekil 4.21. İşlemsiz, nitrülenmiş, Ti-DLC kaplanmış ve dubleks yüzey işlemi uygulanmış 316L paslanmaz çeliğinin aşınma oranı-sertlik ilişkisi.....	79
Şekil 4.22. Aşınma izlerinin SEM görüntüleri a) İşlemsiz b) 400°C’de 8 saat nitrülenmiş c) 450°C’de 1 saat nitrülenmiş d) 500°C’de 8 saat nitrülenmiş	81

Şekil 4.23. Aşınma izlerinin SEM görüntüleri a) Ti-DLC kaplanmış b) 500°C’de 8 saat nitrüleme sonrası Ti-DLC kaplanmış.....	82
Şekil 4.24. 400°C’de, farklı işlem sürelerinde nitrülenmiş 316L paslanmaz çeliğinin akım yoğunluğu-gerilim eğrileri.....	85
Şekil 4.25. 500°C’de, farklı işlem sürelerinde nitrülenmiş 316L paslanmaz çeliğinin akım yoğunluğu-gerilim eğrileri.....	86
Şekil 4.26. Farklı yüzey işlemi uygulanmış 316L paslanmaz çeliğinin akım yoğunluğu-gerilim eğrileri.....	87
Şekil 4.27. Korozyona uğramış numunelere ait SEM görüntüleri; a) 316L b) 400°C’de 1 saat nitrülenmiş c) 450°C’de 4 saat nitrülenmiş d) 500°C’de 8 saat nitrülenmiş e) Ti- DLC kaplanmış f) 500°C’de 8 saat nitrüleme sonrası Ti-DLC kaplanmış.....	90
Şekil 4.28. 1 saatlik işlem süresinde, 650, 700 ve 750°C’de nitrülenmiş Ti6Al4V alaşımının XRD sonuçları.....	92
Şekil 4.29. 4 saatlik işlem süresinde, 650, 700 ve 750°C’de nitrülenmiş Ti6Al4V alaşımının XRD sonuçları.....	93
Şekil 4.30. Plazma ile nitrülenmiş, Ti-DLC kaplanmış ve dubleks yüzey işlemi uygulanmış Ti6Al4V alaşımının XRD analizi.....	94
Şekil 4.31. Ti6Al4V alaşımının dağlama sonrası içyapısı.....	95
Şekil 4.32. Ti6Al4V alaşımının yüzey morfolojisi a) İşlemsiz b) Ti-DLC kaplanmış c) 750°C’de 4 saat nitrülenmiş d) dubleks işlem görmüş numune.....	96
Şekil 4.33. Nitrüleme sonrası oluşan difüzyon ve bileşik tabaka; a) 700°C’de 4 saat b) 750°C’de 2 saat c) 750°C’de 2 saat nitrülenmiş Ti6AL4V alaşımı d) 750°C’de 2 saat nitrüledikten sonra Ti-DLC kaplanmış Ti6AL4V alaşımının kesit görüntüsü	98
Şekil 4.34. Farklı şartlarda nitrülenmiş Ti6Al4V alaşımının sertlik dağılımı.....	101
Şekil 4.35. Farklı yükler altında ölçülen sertlik değerleri.....	102
Şekil 4.36. Farklı şartlarda nitrülenmiş Ti6Al4V alaşımının S-N eğrileri.....	103
Şekil 4.37. Farklı şartlarda nitrülenmiş Ti6Al4V alaşımı için yorulma dayanımı, yüzey sertliği ve difüzyon tabakası ilişkisi.....	104

Şekil 4.38. Uygulanan yüzey işlemlerine göre elde edilen Ti6Al4V alaşımının S-N eğrileri.....	105
Şekil 4.39. İşlemsiz Ti6Al4V alaşımının yorulma kırılması SEM görüntüleri (660MPa, 624.518 çevrim).....	106
Şekil 4.40. 750°C’de 1 saat nitrülenmiş Ti6Al4V alaşımının yorulma kırığı SEM görüntüleri (520MPa, 741.446 çevrim).....	107
Şekil 4.41. Yorulma kırığı SEM görüntüleri a) Ti-DLC kaplanmış (680 MPa, 833.606 çevrim) b) Ti-DLC kaplanmış çatlak başlangıcı c) dubleks işlem görmüş (380 MPa, 681.707 çevrim).....	108
Şekil 4.42. Ti-DLC kaplanmış Ti6AL4V alaşımından yapılmış numunenin çizme testi sonuçları.....	109
Şekil 4.43. Dubleks yüzey işlemi görmüş Ti6AL4V alaşımından yapılmış numunenin çizme testi sonuçları.....	110
Şekil 4.44. Ti-DLC kaplanmış ve dubleks yüzey işlemi görmüş numunelerin çizme testi sonrası optik mikroskop görüntüleri.....	111
Şekil 4.45. Farklı sıcaklık ve zamanlarda nitrülenmiş Ti6Al4V alaşımının sürtünme katsayısı-zaman grafiği.....	113
Şekil 4.46. İşlemsiz, Ti-DLC kaplanmış, 750°C’de 4 saat plazma ile nitrülenmiş ve aynı nitrüleme şartı üzerine Ti-DLC kaplanmış Ti6Al4V alaşımının sürtünme katsayısı-zaman grafiği.....	113
Şekil 4.47. İşlemsiz ve farklı parametrelerde nitrülenmiş Ti6Al4V alaşımının aşınma oranı-sertlik ilişkisi.....	114
Şekil 4.48. İşlemsiz, nitrülenmiş, Ti-DLC kaplanmış ve dubleks yüzey işlemi uygulanmış Ti6Al4V alaşımının aşınma oranı-sertlik ilişkisi.....	116
Şekil 4.49. Aşınma izlerinin SEM görüntüleri; a) işlemsiz Ti6Al4V alaşımı b) 700°C’de 4 saat nitrülenmiş c) 700°C’de 1 saat nitrülenmiş d) 700°C’de 1 saat nitrülenmiş numunedeki mikro-abrazyon izleri.....	117
Şekil 4.50. Ti6Al4V alaşımının aşınma izlerinin SEM görüntüleri a) Ti-DLC kaplanmış b) dubleks işlem görmüş (750°C’de 4 saat nitrüleme+Ti-DLC kaplama).....	118

Şekil 4.51. 650°C’de, farklı işlem sürelerinde nitrülenmiş Ti6Al4V alaşımının akım yoğunluğu-gerilim eğrileri.....	120
Şekil 4.52. 750°C’de, farklı işlem sürelerinde nitrülenmiş Ti6Al4V alaşımının akım yoğunluğu-gerilim eğrileri.....	121
Şekil 4.53. İşlemsiz, plazma ile nitrülenmiş, Ti-DLC kaplanmış, dubleks işlem görmüş Ti6Al4V alaşımının akım yoğunluğu-gerilim eğrileri.....	122
Şekil 4.54. Korozyona uğramış numunelere ait SEM görüntüleri; a) İşlemsiz Ti6Al4V alaşımı b) 750°C’de 2 saat nitrülenmiş c) 750°C’de 1 saat nitrülenmiş d) 750°C’de 4 saat nitrüldikten sonra Ti-DLC kaplanmış.....	123

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. İnsan vücudunda kullanılan implantlar.....	19
Çizelge 2.2. Metalik biyomalzemelerin karşılaştırılması.....	24
Çizelge 2.3. Yüzey mühendisliğinde uygulanan metotlar.....	29
Çizelge 3.1. AISI 316L paslanmaz çeliğinin kimyasal kompozisyonu.....	42
Çizelge 3.2. Ti6Al4V alaşımının kimyasal kompozisyonu.....	42
Çizelge 3.3. Pim-disk aşınma deneyi şartları.....	50
Çizelge 4.1. İşlemsiz ve farklı şartlarda nitrülenmiş 316L paslanmaz çeliğinin (111) ve (200) düzlemlerinden yansıyan piklerin düzlemler arası mesafesi.....	56
Çizelge 4.2 316L paslanmaz çeliği için farklı yüzey işlemi sonrası deney sonuçları...	65
Çizelge 4.3. Farklı yüzey işlemleri uygulanmış 316L çeliği için polarizasyon testi sonuçları.....	83
Çizelge 4.4. Ti6Al4V alaşımı için farklı yüzey işlemi sonrası deney sonuçları.....	100
Çizelge 4.5. Farklı parametrelerde nitrülenmiş Ti6Al4V alaşımı için polarizasyon sonuçları.....	119

1. GİRİŞ

Dünya nüfusunun yaklaşık %10'u trafik ve spor kazaları, çevresel kirlilik, radyoaktivite ve savaş gibi nedenlerden dolayı tıbbi tedaviye maruz kalmaktadırlar. Günümüz yaşam koşulları ve standartları nedeniyle özellikle gelişmiş ülkelerde nüfus artış hızının az olması, 40 yaşın üzerindeki insan sayısının fazla olmasına sebep olmaktadır. Biyomalzemelere gereksinim, özellikle ilerleyen yaşa bağımlı olarak ortaya çıkmaktadır. Çünkü ileri yaşlarda kemik yoğunluğu ve dayanımı azalmakta ve osteoblast denen kemik üreten hücrelerin yeni kemik üretiminde ve kemikte oluşan mikro çatlakların kapanmasındaki üretkenliği düşmektedir. Ayrıca az gelişmiş ülkelerde ve 3. Dünya Ülkelerindeki savaş ve şiddet olayları insanların sakat kalmalarına sebep olmaktadır. Kaza, savaş ve benzeri durumlarda organların azalan veya kaybolan fonksiyonlarını yerine getirmek ve insanların bu yöndeki ihtiyaçlarını karşılamak amacıyla biyomalzeme adı verilen yapay organlar yapılmıştır.

Biyomalzemeler, insan vücudundaki canlı dokularının işlevlerini yerine getirmek veya desteklemek amacıyla kullanılan doğal veya sentetik malzemeler olup, sürekli olarak veya belli aralıklarla vücut akışkanlarıyla (örneğin kan) temas ederler (Gümüşderelioğlu 2002).

Cerrahide biyomalzeme, canlı dokuyla temas içerisinde çalışabilecek, canlı bir sistemin yerine kullanılacak malzeme olarak tanımlanmıştır.

Biyomalzemelerde özellikle son otuz yılda hızlı bir ilerleme kaydedilmesine rağmen, insan vücudunda bulunan organların azalan aktivitelerini artırmak için implant kullanımına eski çağlarda bile rastlanmaktadır. Mısır mumyalarında bulunan yapay göz, burun ve dişler bunun en güzel kanıtlarıdır. Biyomalzemelerin gelişim süreci üç safhaya bölünebilir. Birinci kısım, 1850'ye kadar olan tahta, fildişi gibi metal olmayan malzemelerle altın, gümüş ve bakır gibi yaygın olarak bulunan metallerin kullanımınıdır. İkinci kısım, biyomalzemelerde önemli ilerlemelerin olduğu 1850–1925 yılları arasındadır.

Bu yıllar arasında özellikle anestezinin keşfi ile cerrahi operasyon sırasında hastanın acı hissetmemesinden dolayı insanların biyomalzemelere talebi artmıştır. Ayrıca X ışınının keşfi ile vücuttaki hasarlı bölgelerin daha iyi belirlenebilmesi ve ne tür bir hasarın olduğu gözlemlenebilmiştir. 1925'ten günümüze kadar olan bölüm ise özellikle iki büyük dünya savaşının da etkisiyle en hızlı ilerlemenin olduğu dönemdir. Bu dönemden sonra günümüzde kullandığımız biyomalzeme türleri ortaya çıkmıştır. Fakat biyomalzemelerin insan vücudunda yaygın olarak kullanılması ile beraber bazı sıkıntılar ve sınırlamalar ortaya çıkmıştır. Bunlar;

- 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,
- Onarılabirlik, onarım koşulları vs.dir.

Genelde biyomalzeme olarak kullanılan bir malzemeden;

- Yerini aldığı dokunun elastisite modülüne yakın olması (esneklik, hafiflik mukavemet, aşınma direnci, mekanik bütünlük ve uyumluluk)
- Kimyasal tepkimeye duyarlı-inert olması (iltihaplanma, kangren (doku ölümü), pıhtılaşma, enfeksiyon, korozyon, hücre zehirlenmesi, bakteriyel vs. olumsuz etkiler doğurması bakımından biyolojik bütünlük ve uyumluluk)

- Ekonomik, uygulanabilir ve üretilebilir olması (hammadde temini, cerrahi olarak tatbik edilebilirlik, uygulanabilirlik, tasarım, şekillendirilebilirlik, onarılabilirlik ve diğer şartlar) gibi temel özellikler beklenmektedir (Martin 1998).

Biyobütünlülük bir biyomalzemedan istenilen ve beklenen bir sonuçtur. Biyobütünlülük terimi, hem implant ile doku arasındaki ara yüzeyde ters doku reaksiyonlarının ve uygun olmayan dokuların oluşumu gibi zararlı etkilerin meydana gelmediği, hem de implantın istenilen mekanik özelliklerini ve fonksiyonelliğini tam anlamıyla sağladığı durum olarak tanımlanır. Biyomalzemenin mekanik özellikleri kütleli (bulk) özellikleri ile ilgili iken, dokular ile olan uyumu, aşınma ve korozyon davranışları yüzey özellikleri ile ilgilidir. Bu nedenle biyomalzemelerin kullanılacağı yere göre hem kütleli hem de yüzey olarak en iyi özelliklerine sahip olacak şekilde tasarlanması gerekir.

Tıbbi uygulamalarda kullanılan biyomalzemeleri sert doku yerine kullanılacak biyomalzemeler ve yumuşak doku yerine kullanılacak biyomalzemeler olarak sınıflandırmak mümkündür. Ortopedik implantlar ve diş protezleri sert doku yerine kullanılan biyomalzemelerdendir. Metalik biyomalzemelerin mekanik özellikleri iyi olduğundan genellikle sert doku yerine kullanılan implantlar metalik biyomalzemelerden seçilmektedir.

Bir yılda yapılan ameliyatların %40'ında metal esaslı malzemeler kullanılması ve piyasa değerinin milyarlarca dolar olması dikkat çeken bir konudur (Kohn 1998). Bu ameliyatlarda en yaygın olarak kullanılan biyomalzemeler, AISI 316L paslanmaz çelik ve titanyum alaşımlarıdır.

AISI 316L paslanmaz çeliklerin; kimyasallara karşı duyarsızlığı (inertlik), korozyona dirençli olması, paslanmazlığı, dayanımı, daha düşük maliyeti, hammadde sıkıntısının olmaması ve şekillendirilebilirliği gibi nedenlerden dolayı gıda ve kimya endüstrisinden cerrahi implantlara kadar birçok alanda tercih edilmektedir. Titanyum alaşımları,

özellikle Ti6Al4V ise, mükemmel korozyon direnci, düşük yoğunluğu, yüksek mukavemet/ağırlık oranı, düşük elastisite modülü gibi avantajlara sahiptirler (Gümüşderelioğlu 2002; Bischoff *et al.* 1994; Hirakawa *et al.* 1996). Bu özelliklerinden dolayı titanyum alaşımları özellikle havacılık ve uzay sanayi ile denizcilik uygulamalarında, spor araçlarında ve vücut sıvılarına karşı gösterdiği duyarsızlık nedeniyle birçok medikal alanda kullanılmaktadır. Bununla birlikte, paslanmaz çelikler ve titanyum alaşımları benzer bir şekilde, düşük sertlik ve zayıf tribolojik özellikler sergilemektedir. Bu dezavantajlar, aşınmaya maruz kalan paslanmaz çeliklerin ve titanyum alaşımlarının kullanım ömürlerini oldukça azaltmaktadır. Bu açıdan işletme maliyetleri artarken, hammaddenin önemli olduğu günümüzde hammadde problemini de beraberinde getirmektedir. Bu malzemelerin özellikle sert doku implantlarında kullanıldığı düşünülürse, aşınmaya, vücut sıvıları ile sürekli temas ve tekrarlı yüklemelere maruz kalan bu implantların yüzey özelliklerinin iyileştirilmesinin bir zorunluluk olduğu görülmektedir.

Normal yetişkin bir insanın her yıl ortalama olarak bir milyon adım attığı düşünülmektedir. Yürürken, koşarken, zıplarken, tırmanırken ve benzeri hareketleri yaparken hareketi sağlayan eklemler sürekli olarak değişken yüklemelere maruz kalırlar. Dolayısıyla tekrarlı yüklere maruz kalan bu organların yorulması kaçınılmaz bir olaydır. Buna ilaveten eklemler eş çalışan parçalardan oluşmuşlardır. Eklemler arasında yağlayıcı görevi gören sinoviyal sıvı bulunmaktadır. Arada sinoviyal sıvısı olmasına rağmen zamanla temas halindeki kısımlarda aşınma meydana gelmektedir. Ayrıca vücut sıvıları sürekli koroziv bir ortam oluşturmaktadır. Dolayısıyla vücuda yerleştirilmiş bir biyomalzemenin yorulması, aşınması ve korozyonu aynı anda meydana gelir. Bu hasar mekanizmaları, insan vücudu içerisine yerleştirilen implantın bir süre sonra gevşemesine, aşınmasına, ani yük altında kırılmasına ve vücuda temas eden bölgelerde iltihaplanmalara sebep olabilir. Bunlar içerisinde aşınma en sık görülen aşınma mekanizmasıdır.

Protez kullanım süresi ve yoğunluğu aşınmaya etki eden diğer önemli parametrelere dendir. Koşma, yürüme gibi farklı hareket durumları ile bu hareketlerin yapıldığı zeminin düz

ve eğimli olması durumları incelenmiş ve yürüyüş hızının artması ve zeminin bozuk olmasının aşınma oranını önemli ölçüde artırdığı görülmüştür (Bowsher and Shelton 2001). Yapılan istatistiksel bir çalışmada vücut içerisine yerleştirilen kalça protezlerinin en fazla 15 yıl görevini yerine getirdiği daha sonra aşınma ve yorulma hasarından dolayı değiştirilmek zorunda olduğu ifade edilmiştir. 15 yılda bir implantın değiştirilme zorunluluğu ve ameliyat, hem hastayı psikolojik olarak etkilemekte hem de ekonomik anlamda sıkıntılar ortaya çıkarmaktadır. Şu an yapılan araştırmalarda temel amaç implantın kullanım süresini 50 yıla çıkarmaktır.

Bu bilgiler ışığında, biyomalzemelerin yüzey modifikasyonuna neden ihtiyaç duyduğu şu şekilde özetlenebilir (Rodriguez 1994; Zhao *et al.* 1999; Kirkpatrick *et al.* 1997):

- Biyomalzeme yüzeyi vücut içerisinde canlı dokularla doğrudan temastadır ve dokunun implanta cevabı yüzey özelliklerine bağlıdır. İyi kütleli özelliklere sahip bir biyomalzemenin aynı zamanda klinik uygulamalar için uygun yüzey karakteristiklerine de sahip olması çok nadir rastlanan bir durumdur. Düşük kan ve doku uyumu sadece hücreli hasara sebep olmaz aynı zamanda implantın hasara uğramasına da neden olur. Bu gibi durumlarda sertlik, aşınma ve korozyon direnci yüksek, aynı zamanda biyouyumlu bir malzemenin bu problemleri çözebileceği düşünülmektedir.
- Biyomalzemelerin mekanik özellikleri, kütleli özellikler tarafından büyük ölçüde karşılanmasına rağmen, doku-implant etkileşimi bir ara yüzey problemidir ve ara yüzey özellikleri tarafından kontrol edilir (Ong *et al.* 1998).
- Uzun süreli kullanım, biyomalzemeler için bir amaçtır. Ortopedik uygulamalarda yaygın olarak kullanılan metalik implantlar dayanım ve elastisite gibi üstün kütleli özelliklerine sahip olmasına rağmen, nispeten zayıf yüzey özelliklerine de sahiptir. Bu yüzden kütleli ve yüzey özellikleri arasında bir uyum gereklidir.

Aşınma ve korozyon sadece implant malzemeler için değil, diğer alanlarda kullanılan mühendislik malzemeleri için de önemli bir problemdir. Bu problemi tamamen ortadan kaldırmak imkânsızdır. Amaç, bu hasar mekanizmasının hızını yavaşlatmaktır. Bu yüzden, yüzey mühendisliği endüstriyel uygulamalarda, özellikle aşınmanın endüstriyel maliyetini düşürmede önemli rol oynamaktadır. Bu durum, değişik yüzey metotlarının ortaya çıkmasını sağlamıştır. Genel anlamda yüzey mühendisliği, tribolojik uygulamalar için yüzey modifikasyonu ve yüzey kaplama tekniklerini kapsamaktadır. Yüzey mühendisliği bu yüzyılın başlarında kaynak, alevle sertleştirme, gaz karbürleme ve nitrürleme, fiziksel buhar kaplama (PVD), kimyasal buhar kaplama (CVD) ve iyon implantasyon metotları ile atılım yapmıştır. Plazma ve vakum teknolojilerinin gelişmesi ile birlikte yüzey işlemlerinin plazma ortamında yapılmasının etkili ve ekonomik olduğu görülmüştür. Günümüzde kullanılan yüzey modifikasyon teknikleri, yüzey sertliği, aşınma direnci ve yorulma dayanımını artırmak amacıyla kullanılır. Yüzey sertliğinin aşınma direnci üzerine önemli bir etkiye sahip olması, yüzey sertleştirme işlemlerinin ana malzemenin sertliğini değiştirmeksizin parçaların yüzeyden içeriye doğru sertleştirilerek aşınma dirençlerini artırmada kullanımını sağlamıştır. Fakat uygulamada bazen tek başına bir yüzey işlemi istenen aşınma ve korozyon direncini karşılamayabilir. Bu nedenle, son yıllarda yüzey modifikasyon tekniklerinin birlikte kullanıldığı dubleks yüzey işlemleri önem kazanmaktadır. Dubleks yüzey işlemi ön bir termokimyasal yüzey sertleştirme işlemi ile ince film kaplama işleminin birleşimidir (Alsaran 2001). Burada amaç, taban malzemenin yük taşıma kapasitesini artırarak, malzemenin aşınma ve korozyon özelliklerini geliştirmektir. Böylece aşırı yük altında çalışmaya maruz kalan taban malzemedeki plastik deformasyon oluşmayacak ve kaplamanın bozulması önlenecektir. Dubleks yüzey işleminin ilk aşaması olan nitrürleme, difüzyonel bir işlem olup, azot atomlarının demir ve diğer alaşım elementleri ile yüzeyde nitrür yapısını oluşturmasına dayanır. Başlangıçta sıvı ve gaz ortamlarda yapılan nitrürleme işlemi plazma teknolojisinin gelişmesi ile daha kontrollü olarak yapılmıştır. Bu yöntem yapısında nitrür yapıcı alaşım elementi içeren dökme demir, az alaşımlı çelikler ve yüksek alaşımlı çeliklere uygulanabilmektedir. Son yıllarda, implant malzeme olarak kullanılan 316L paslanmaz çeliği ve Ti6Al4V alaşımının tribolojik özelliklerini artırmada nitrürleme işlemi oldukça ilgi çekmektedir.

Vücutta kullanılan biyomalzemeler için göz önünde bulundurulacak ilk husus biyoyumluluktur. Çünkü biyoyumlu olmayan bir malzeme ne kadar tribolojik ve mekanik açıdan üstün olursa olsun implant malzeme olarak kullanılamaz. Bu yüzden her şeyden önce uygulanan yüzey işlemi biyomalzemenin biyoyumluluğunu bozmamalıdır. Bazı araştırmacılar biyoyumluluk terimini yapısal ve yüzey uyumluluğu olarak tanımlamışlardır. Yüzey uyumluluğu, bir biyomalzemenin vücut dokularına fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak uyumlu olmasıdır. Yapısal uyumluluk ise, malzemenin vücut dokularının mekanik davranışına sağladığı optimum uyumdur (Burg and Standard 2001). Metal protezlerin biyoyumluluğu, vücut içerisinde (in vivo ortam) korozyona uğramalarıyla ilgilidir (Taş 2000). Korozyon, metallerin çevreleriyle istenmeyen bir kimyasal reaksiyona girerek oksit, hidroksit ve diğer başka bileşikler oluşturarak bozunmasıdır. İnsan vücudundaki akışkan, su, çözünmüş oksijen, protein, klorür ve hidroksit gibi çeşitli iyonlar içerir. Bu nedenle, insan vücudu biyomalzeme olarak kullanılan metaller için oldukça korozif bir ortamdır. Malzeme korozyon sonucu zayıflar, daha önemlisi korozyon ürünleri doku içerisine girerek hücrelere zarar verebilir. Bu yüzden in vivo ortamlarda kullanılacak biyomalzemelerin serum, tükürük ve farklı sentetik tampon çözeltiler içerisinde test edilmesi gerekmektedir.

316L paslanmaz çeliği ve Ti6Al4V alaşımının tribolojik özellikleri yüzey işlemleri ile iyileştirilirken, kütleli yapıları sayesinde sahip oldukları avantajların korunması dikkat edilmesi gereken bir konudur. Örneğin; aşınma direnci iyileştirilirken bu malzemeleri üstün yapan yüksek korozyon dirençleri azaltılmamalıdır.

Paslanmaz çeliklere, paslanmazlık özelliğini yapı içerisindeki serbest krom atomları vermektedir. Çünkü yapı içerisindeki serbest Cr atomlarının, oksijen ile reaksiyona girmesi ile oluşan pasif bir oksit tabakası, paslanmaz çeliğe yüksek korozyon direnci sağlamaktadır. Yapılan çalışmalarda işlem sıcaklığının en önemli parametre olduğu görülmüştür. Yüksek sıcaklıklarda yapılan nitrüleme işlemlerinde ostenitik paslanmaz çeliklerin korozyon direncinin azaldığı gözlemlenmiştir. Yüksek sıcaklıklarda oluşan CrN fazının kromca fakir bölgeler oluşturarak çeliğin korozyon direncini düşürdüğü tespit edilmiştir (Fossati *et al.* 2006). Düşük sıcaklıklarda yapılan çalışmalarda ise

modifiye olmuş tabaka içerisinde korozyona dirençli ve sert bir fazın olduğu görülmüştür (Oliviera *et al.* 2003). Kristal yapısı halen tartışma konusu olan bu faz, ilk olarak Ichii *et al.* (1986) tarafından tespit edilmiş ve s-fazı olarak tanımlanmıştır. Daha sonra bu faz bazı araştırmacılar tarafından aşırı doymuş ostenit veya genişlemiş ostenit olarak ifade edilmiştir (Hannula *et al.* 1989; Samandi *et al.* 1993; Williamson *et al.* 1994). Bu fazın kristal yapısı hakkında yapılmış olan ilk çalışma Angelini *et al.* (1988) tarafından gerçekleştirilmiş ve bu fazın hacim merkezli tetragonal bir yapıya sahip olduğunu belirterek ϵ' simgesi ile göstermişlerdir. Marchev *et al.* da (1998) bu fazın hacim merkezli tetragonal bir yapıya sahip olduğunu tespit etmiş, ancak m fazı olarak isimlendirmişlerdir. Son zamanlarda Mingolo *et al.* (2006) da s-fazının triklinik kristal kafese sahip olabileceğini belirtmişlerdir.

Yüzeyde oluşan modifiye tabakanın sertliği ve kalınlığı yüzey özellikleri açısından önemlidir. İşlem sıcaklığı arttıkça tabaka kalınlığının arttığı ifade edilmiştir. Ancak, ostenitik paslanmaz çeliklerin nitrürlenmesinde sıcaklık arttıkça modifiye tabakanın faz yapısı değişmektedir. Tabaka içerisindeki bu faz dönüşümü, tabakanın aşınma ve korozyon özelliklerini ters yönde etkilemektedir. Bir başka ifadeyle, yüksek sıcaklıklarda elde edilen daha sert ve kalın tabakanın aşınma direncinin düşük sıcaklıklarda nitrürlenmiş numunelerde elde edilen tabakadan daha yüksek olmasına rağmen, yüksek sıcaklıklarda tabakada oluşan CrN fazı, korozyon direncini düşürmektedir. 450°C'ye kadar olan sıcaklıklarda, modifiye tabakada baskın fazın s-fazı olduğu bu sıcaklıktan sonra ise tabakada korozyon direncini azaltan CrN fazlarının çökeldiği gözlemlenmiştir (Borgioli *et al.* 2005).

Nitrürlenmiş numunelerin farklı korozyon davranışları modifiye tabakaya, özellikle tabakanın faz içeriğine ve tabakanın kalınlığına bağlıdır. S-fazının yoğun olarak bulunduğu modifiye tabaka eğer yeterince kalınsa, işlemsiz 316L paslanmaz çeliğinden daha iyi korozyon özellikleri göstermektedir (Fossati *et al.* 2006; Gil *et al.* 2006; Baranowska and Arnold 2006).

316L paslanmaz çelik üzerinde oluşan modifiye tabakanın aşınma karakteristikleri işlem sıcaklığı, aşındırıcı malzeme ve test şartlarına bağlıdır (Sun and Bell 1998). İşlem sıcaklığı arttıkça yüzey pürüzlülüğü artmıştır. Plazma ile nitrürleme sonucu yüzeyde sert ve plastik deformasyona karşı dirençli bir tabaka oluşmaktadır. Böylece işlemsiz ostenitik paslanmaz çeliklerin aşırı derecede aşınmasına sebep olan adezyon bağlarının oluşması ve adezif aşınma ihtimali azalmaktadır (Li and Bell 2004).

Fossati *et al.* (2006), 316L paslanmaz çeliğinin plazma nitrülenmesinde işlem süresinin etkisini gözlemek amacıyla 430°C sıcaklığında 0-5 saat işlem süresi aralığında yaptıkları deneylerde, düşük sıcaklıklardaki nitrürleme işleminin, ostenitik taban malzeme üzerinde modifiye bir tabaka oluşturduğunu ve tabakanın literatürde s-fazı olarak tanımlanan yarı kararlı bir fazdan ibaret olduğunu belirlemişlerdir. Bu işlem sıcaklığı için, s-fazının kalınlığının, yüzey sertliği ve sertleştirilmiş tabakaların kalınlığının, nitrürleme zamanının artmasıyla arttığını gözlemlemişlerdir. Ayrıca yapılan elektrokimyasal korozyon testleri sonucunda işlem görmüş bütün numuneler işlem görmemiş numunelerle karşılaştırıldığında daha iyi korozyon direncine sahip oldukları belirlenmiştir.

Menthe *et al.* (1995) darbeli-DC nitrürleme sistemini kullandıkları çalışmada, azotun kısmi basıncının modifiye tabaka üzerinde etkili olduğunu ve gaz karışımı içerisindeki azotun kısmi basıncının artması ile daha kalın ve sert bir modifiye tabakanın elde edildiğini tespit etmişlerdir. Ayrıca, gaz karışımı içerisindeki azot oranındaki artışın tabakanın korozyon direncini artırdığını gözlemlemişlerdir.

Jeong *et al.* (2001) plazma ile nitrülenmiş paslanmaz çeliğin yüzey karakteristiklerine, nitrür tabakasına, sıcaklık ve darbe frekansının etkilerini araştırdıkları bir çalışmada, 400°C'de yüzeydeki tabakanın yalnızca s-fazından ve 500°C'de ise CrN+Fe₄N nitrürlerinden oluştuğunu saptamışlardır. Aynı zamanda, frekans ile faz kompozisyonunun değişmediğini gözlemlemişlerdir. Ayrıca işlem sıcaklığının modifiye tabaka kalınlığına olan etkisi açıkça gözlenirken frekansın etkisinin yok denilecek kadar az olduğu belirlenmiştir.

Ti6Al4V alaşımı 316L paslanmaz çelik gibi düşük tribolojik özelliklere sahip olduğu için yüzey işlemine ihtiyaç duymaktadır. Titanyum iki farklı kristalografik yapıda bulunur. Oda sıcaklığında saf titanyum hegzagonal sıkı paket kristal yapıya sahiptir ve bu yapı α -Ti olarak tanımlanır. 883°C'de α -Ti yapısı hacim merkezli kübik β -Ti yapısına dönüşür. Titanyum alaşımları içerisinde Ti, Al ve V gibi elementler bulunduğu için nitrürleme işlemine uygun bir malzemedir. Titanyum ve alaşımlarının nitrürlenmesi yıllardır bir araştırma konusu olmakta ve aşınmaya karşı etkin bir şekilde kullanılmaktadır. Azot atomları α -Ti yapısı içerisinde yüksek oranda çözünmekte ve böylece yapının mukavemetini artırmaktadır. Nitrürleme sonucunda yüzeyde TiN ve Ti₂N fazları oluşmaktadır (Da Silva *et al.* 1999; Zheckeva *et al.* 2005).

Birçok nitrürleme şartı titanyum ve alaşımlarının yüzey özelliklerine etki eder. Nitrürleme yöntemine göre en önemli parametreler, sıcaklık, zaman, gaz karışımı, gaz basıncı, akım ve gerilimdir. Gaz ile nitrürleme için en önemli parametreler sıcaklık ve zaman iken, plazma ile nitrürleme için sıcaklık, zaman, gaz karışımı ve elektriksel parametreler önemlidir.

Nitrürleme sonucu yüzeyde hem bileşik hem de difüzyon tabakası oluşur. Bileşik tabaka içerisinde TiN ve Ti₂N fazları bulunmaktadır. Difüzyon tabakası ise, α -Ti yapısı içerisinde azot difüzyonu ile oluşur (Fouget *et al.* 2004; Da Silva *et al.* 1999). Nitrürleme sonucu yüzey sertliği, oluşan bileşik tabaka ve difüzyon tabakası nedeniyle artar (Rahman *et al.* 2007). Artan sıcaklıkla difüzyon oranı ve nitrür oluşma ihtimali de artar. Bu yüzden, yapılan çalışmalarda, işlem sıcaklığı ve süresinin artmasıyla yüzeyde oluşan tabaka kalınlığı ve sertliğinin arttığı görülmüştür (Wei *et al.* 2004; Mishra *et al.* 2003; Chen and Jaung 1997).

Yüzeyde oluşturulan sert ve kalın tabaka alaşımın aşınma direncini iyileştirmektedir. Alaşımın aşınma davranışı özellikle yüzeyin en üst kısmında oluşan bileşik tabaka tarafından kontrol edilir (Rahman *et al.* 2007). Bileşik tabaka içerisindeki TiN fazı sert ve aşınma direnci oldukça yüksek bir fazdır. Bu fazın yoğunluğunun işlem sıcaklığı arttıkça arttığı görülmüştür. Bu yüzden yüksek sıcaklıklarda yapılan nitrürleme

işlemlerinin daha yüksek aşınma davranışı göstermesi beklenen bir durumdur. Ayrıca, nitrürleme sonucunda sürtünme katsayısının işlem sıcaklığının artışı ile azaldığı belirtilmiştir (Lanning and Wei 2004).

Molinari *et al.* (1997), 700, 800 ve 900°C işlem sıcaklıklarında, sabit 24 saat işlem süresinde yapmış oldukları çalışmalarında, bütün numuneler için düşük yük ve düşük kayma hızlarında bileşik tabakanın adezyona ve kırılmaya karşı çok iyi direnç gösterdiğini belirlemişlerdir. Yüksek yük ve kayma hızlarında ise düşük sıcaklıklarda nitrürlenmiş numunelerin aşınma oranının arttığını, fakat 900°C'de nitrürlenmiş numunenin ise, difüzyon tabakası daha kalın olduğu için bu şartlar altında halen aşınmaya karşı dirençli olduğunu gözlemlemişlerdir.

Titanyum alaşımları mükemmel korozyon direncine sahiptir. Titanyum elementi aktif bir elementtir ve oksijene karşı aşırı bir ilgisi vardır. Bu yüzden saf titanyum yüzeyde oluşan oksit film vasıtasıyla korozyona karşı koruma sağlar (Massiani *et al.* 1992; Massiani *et al.* 1990; Kloppers *et al.* 1992). Bu film özellikle oksitleme etkisi olan çözeltilere ve klorid iyonlarına karşı yüksek dirence sahiptir. Bu yüzden titanyum ve alaşımları deniz suyuna karşı gösterdiği dirençten dolayı denizcilik sektöründe çok sık kullanılmaktadır. Titanyum alaşımları nitrürleme gibi termokimyasal bir işleme maruz bırakıldığında, yüzey özellikleri değişeceğinden korozyon özellikleri de değişecektir. Venugopalan *et al.* (1999) nitrürlenmiş Ti6Al4V numunelerinin Hank çözeltisi içerisinde korozyon davranışlarının işlemsiz numune ile benzer olduğunu ifade etmişlerdir. Rossi *et al.* (2003) nitrürleme sıcaklığının TiAl4V korozyon davranışı üzerine etkilerini inceledikleri çalışmada, bütün nitrürlenmiş numunelerin işlemsiz numuneye göre %5'lik HCl çözeltisi içerisinde daha fazla korozyon direnci gösterdiğini tespit etmişlerdir.

Alaşım elementlerinin, Ti ve alaşımlarının nitrürleme sonrası yorulma davranışı üzerine etkisi büyüktür. Alaşımsız titanyumun yorulma dayanımı üzerine nitrürlemenin etkisi olumluysen, alaşımlı titanyum üzerine olumsuz bir etkiye sahiptir. Yüksek sıcaklıklarda yapılan deneylerde bu problemin etkisi artmaktadır. Tokaji *et al.* (1993) ise alaşımsız

titanyumun nitrürlendikten sonra yorulma davranışını incelemiş ve tabaka ile taban malzeme arasında deformasyon farkı olmadığından, tabakanın çatlak başlangıcını geciktirdiğini ve böylece yorulma dayanımını artırdığını belirlemişlerdir. Shibata *et al.* (1994), Ti6Al4V alaşımının nitrülenmesi ile elde edilen tabakanın çatlak başlangıç direncinin düşük olduğunu, bu yüzden ani çatlak oluşumu ve hızlı çatlak ilerlemesi ile yorulma dayanımının düştüğünü ifade etmişlerdir. Nitrülenmiş tabaka içerisindeki ani çatlak başlangıcı, nitrülenmiş tabaka ile esas malzeme arasındaki deformasyon farkından kaynaklanmıştır.

316L ve Ti6Al4V alaşımının yüzey özelliklerini iyileştirmek için nitrüleme işleminin yanında TiN, TiAlN, CrN, DLC, Al₂O₃, ZrO₂, TiO₂ gibi seramik ince film kaplama ve iyon implantasyonu gibi başka yöntemler de kullanılmıştır (Chu *et al.* 2002).

Titanyum gibi metalik malzemelere iyon implantasyonu uygulanması ile malzeme yüzeyi daha sert, sürtünme katsayısı daha düşük, aşınma direnci daha yüksek bir hal alır. Bu değişimler malzemenin yüzeye yakın kısımlarında olmaktadır. Yapılan bir çalışmada, azot implantasyonunun aşınma oranını %20 azalttığı görülmüştür. Benzer gelişmeler 316L paslanmaz çeliğinden yapılmış diz ve kalça protezleri için de elde edilmiştir ve birkaç milyon çevrimden sonra bile daha az çizilme görülmüştür (Oliver *et al.* 1984).

Farklı taban malzemeler üzerine uygulanan yüzey işlemleri için araştırılan diğer bir konu da yorulma hasarıdır. 316L paslanmaz çelik üzerine PVD magnetron sputtering yöntemi ile yapılan ZrN kaplanan bir çalışmada; kaplamanın taban malzemeye mükemmel yapışması (adezyon) ile oluşan bası artık gerilmeleri ve mekanik gerilmeler, bu taban malzemenin yorulma performansını iyileştirmede önemli bir artış sağlamıştır (Berrios *et al.* 2001).

Saruki *et al.* (1989) çeşitli çeliklerin yorulma özelliklerini değerlendirmek için, farklı film kaplamalar kullanarak, erimiş tuz banyosuna daldırma metoduyla (TRD) VC, NbC

ve CrC, CVD ile TiC ve PVD ile TiN kaplayarak deneyler yapmışlardır. TRD ve CVD ile karbür kaplanan numunelerin yorulma limitlerinin sertleştirilmiş taban malzemelere nispetle azaldığını saptamışlardır. Bu düşüşün sebebinin artık gerilmelerin fazlalaşması ve/veya karbür oluşmasıyla karbonların azalmasının neden olduğu sertlikteki azalma ile açıklamışlardır. Ayrıca yazarlara göre yorulma çatlakları malzemede, taban malzeme ile kaplama ara yüzeyinde başlamaktadır.

Berrios *et al.*'nin (2001) 316L'nin TiN_x ($TiN_{0.55}$, $TiN_{0.65}$, $TiN_{0.75}$) ile kaplanması sonucu yorulma özelliklerinin araştırıldığı bir çalışmada; çelik malzeme üzerine bu tarz uygulamaların, kaplanmamış malzemelerle karşılaştırıldığında, akma dayanımları ve yorulma özelliklerinde önemli derecede artışlara neden olduğu belirlenmiştir. Yorulma ömründeki artış kaplamaların taban malzemeye göre daha yüksek mekanik özellikler taşımasına, mükemmel bir şekilde adezyonuna ve bası artık gerilmeleri içermesine bağlanmıştır. Tüm bu etkenler kaplama içerisindeki çatlakların ilerlemesini engellemekte ve taban malzemeye bu çatlakların geçişini geciktirmektedir. Bu nedenle 316L çelik taban malzemenin korozyona ve aşınmaya karşı direncini artırmak için TiN kaplamaların kullanımı, kaplanmış malzemenin yorulma ömründe önemli bir artışa sebep olacaktır. Yorulma numunelerinin eksen boyunca alınan kırılma yüzeyine dik olan kesitlerinde kırılma analizi yapılmış, taban malzeme boyunca yorulma çatlak ilerlemesinin kaplamanın kırılmasından sonra meydana geldiği ve kırılma sürecinin kaplamada başlayıp taban malzeme ile taban malzeme-kaplama ara yüzeyi boyunca devam ettiği anlaşılmıştır. Kaplama içerisindeki çatlakların hızlı ilerlemesi filmlerin tokluğunun artırılmasıyla engellenebilir. Bu da ancak artık gerilmeler altında olacaktır.

Puchi-Cabrera *et al.* (2004) 316L paslanmaz çeliği üzerine PVD tekniği ile TiN kaplayarak yorulma davranışını inceledikleri bir çalışmada, kaplanmamış numunelere göre TiN kaplanmış numunelerin yorulma ömründe önemli derecede bir artışın olduğunu gözlemlemişlerdir. Test edilen kaplanmış numunelerin bir kısmından alınan kesit resimlerinin yanı sıra, yapılan çalışmada belirlenen gerilme-çevrim sayısı eğrileri, yorulma çatlaklarının numunelerin yüzeyinde çekirdeklendiğini ve literatürde belirtildiği gibi, ya taban malzemeye doğru veya kaplama-taban malzeme ara yüzeyi

boyunca ilerlediğini göstermiştir. Buna karşılık 316L paslanmaz çelik taban malzemenin korozyon ve aşınmaya direncini artırmak için bu tür bir kaplama yapmanın kaplanmış elemanın tüm yorulma özelliklerinde faydalı olmadığı, aksine özellikle düşük maksimum değişken gerilmelerde önemli bir artmaya sebep olduğu sonucu çıkarılmıştır.

Şimdiye kadar implant malzemeler üzerine en çok uygulanan kaplamalar seramiklerdir. Elmas benzeri karbon (DLC) kaplanmış 316L malzemesinin iyi biyouyumluluk gösterdiği bilinmektedir (Kim *et al.* 2005). Bu yüzden, yapılan araştırmalarda, DLC kaplamaların özellikle kanla temas eden implantlar ve yük taşıma kabiliyetinin artırılması gereken implantlar için uygun olduğu ifade edilmiştir. Elmas benzeri karbon (DLC) kimyasal ve fiziksel özelliklerin birleştiği tek uygulamadır. Bu alışılmadık bileşim, sahip olduğu yüksek sertlik, aşınma direnci, kimyasal duyarsızlık, düşük sürtünme katsayısı özelliklerinden dolayı pek çok metal ve plastik için tercih edilebilir (Liu *et al.* 1996; Liu *et al.* 1997). DLC kaplamalar nitrür kaplamalardan daha sert ve düşük sürtünme katsayısına sahiptir. Çok sert olan ve düşük adezyonla taban malzemeye bağlanan ve aşırı yüklemeler için uygun olmayan DLC kaplamalar az sayıda mekanik eleman üzerinde uygulama alanı bulmuştur (Messier *et al.* 1987).

DLC filmlerin üretilmesi üzerine yapılan çalışmalar, önceleri hidrojenli amorf karbon (a-C:H) üzerine olmasına rağmen günümüzde düşük sıcaklıkta hızlandırılmış karbon iyonları ile hidrojeniz amorf karbon filmler (a-C) büyütme üzerine odaklanmıştır. DLC filmler düşük sürtünme katsayıları sergilerler (Logothetidis *et al.* 1998). DLC filminin aşınması sırasında sürtünme ile birlikte DLC filmi üzerinde grafit benzeri bir transfer filmi oluşur. Bu transfer filmi de katı yağlayıcı olarak görev yapar. Bu kendiliğinden yağlama olayı, DLC'nin aşınma ömrünü büyük ölçüde artırır. DLC filminin sahip olduğu yüksek iç gerilmeler kaplamanın adezyonunu oldukça düşürmektedir (Deng and Braun 1996; Rincon *et al.* 2001). DLC filminin adezyonu, DLC film ile taban malzeme arasına bir ara tabaka kaplayarak iyileştirilmeye çalışılmıştır (Yin *et al.* 1999; Zambrano *et al.* 2003). Ti, Zr, W, Nb, Si ve Cr ara tabakalarının film adezyonunu ve aşınma özelliklerini artırdığı gözlemlenmiştir (Voevodin *et al.* 1999; Stuber *et al.* 1999; Wei *et*

al. 1999). Ti, Cr, Zr gibi geçiş metalleri DLC filminin adezyonunu artırmada önemli rol oynarlar. Bu tür geçiş elementlerinin ilave edilmesi ile metal içeren (Me-DLC) filmler elde edilmiştir. Karbon ana yapı içerisine eklenen metalin, DLC filmin içerdiği gerilme açısından daha rahatlamış bir yapı sergilemesini sağladığı görülmüştür (Corbella *et al.* 2004). Saf DLC filmlerin sertlik ve aşınma direnci gibi mekanik ve tribolojik özellikleri metal içeren DLC (Me-DLC) filmlere göre daha iyi olmasına rağmen, DLC ile metal karbürler arasındaki özelliklere sahip Me-DLC kaplamalar, düşük sürtünme katsayısı, düşük abrazyon aşınma oranı ve metal taban malzemeye daha iyi adezyon özellikleri göstermiştir (Robertson 2002).

Plazma ile nitrürleme ve sert kaplamaların birleşmesiyle yapılan dubleks yüzey işlemi son yıllarda yüzey mühendisliğinin ilgisini çeken bir yüzey işlemi olmuştur. İleri kaplama sistemleri için yenilikçi bir yaklaşım olan dubleks işlemi malzemenin aşınma direncinin, korozyon özelliklerinin ve yük taşıma kapasitesinin yetersiz olduğu durumlarda bu özellikleri iyileştirmek için kullanılır (Kaufmann 1995). Dubleks yüzey işlemindeki temel düşünce, her biri kendine ait avantajları olan kademeli bir tabaka oluşturmaktır. Taban malzeme ile kaplama sertliği arasındaki büyük fark kaplamanın dayanıklılığını sınırlamaktadır. Sertlik değerinin kademeli olarak azalması tabakalar arasındaki gerilme dağılımını daha homojen yapar (Meletis *et al.* 1997). Bu tür uygulamalarda taban malzemenin nitrülenmesiyle ince film kaplamanın yük taşıma kapasitesinin artması hedeflenmektedir (Liang *et al.* 2004). Dubleks yüzey işlemi uygulanırken, nitrürleme işlemi ve onun üzerine yapılan kaplama işlemi sonucu elde edilen tabakaların ara yüzeyleri işlemin etkinliği açısından önemli bir parametre olarak karşımıza çıkmaktadır. Plazma ile nitrürleme sonucu oluşan bileşik (beyaz) tabakanın dubleks yüzey işleminin adezyonunu düşürdüğü birçok araştırmacı tarafından ifade edilmiştir (Korhonen *et al.* 1983; Sun and Bell 1991). Beyaz tabaka içerisinde oluşan $Fe_{2-3}N$ ile Fe_4N fazlarının farklı kafes yapılarına sahip olmaları tabaka içerisinde iç gerilmelere sebep olmaktadır. En dış yüzeyde oluşan $Fe_{2-3}N$ fazı yüzey pürüzlülüğünü artırdığı ve iç gerilmelere sebep olduğundan kaplamanın adezyonunu düşürmektedir (Yasumaru *et al.* 1993). Bu nedenle, kaplamaya geçmeden önce $Fe_{2-3}N$ yapısını uzaklaştırmak tavsiye edilmiştir (Podgornik *et al.* 1999). Dubleks yüzey işleminde bir

başka önemli parametre kaplama kalınlığıdır. Kaplama kalınlığı arttıkça adezyonun düştüğü ve kohezif bozulmanın ortaya çıktığı görülmüştür (Haen *et al.* 1993).

Alsaran (2001) yaptığı çalışmada; AISI 5140 az alaşımlı çeliği üzerine plazma ile nitrüleme, TiN kaplama ve dubleks işlem uygulaması sonrası işlemsiz numunelerle karşılaştırıldığında; iyon nitrüleme sonrası yüzey sertliğinin 2-3 kat, TiN kaplama sonrası 4 kat, dubleks işlem sonrası ise 7-8 kat arttığını belirlemiştir. Yapılan diğer bir çalışmada, dubleks işlem görmüş numunelerin sadece TiN kaplanmış ve sadece nitrülenmiş numunelerden çok daha iyi korozyon performansı gösterdiği tespit edilmiştir (Bell *et al.* 1998). Haen *et al.* (1993) taban malzeme olarak 304 paslanmaz çeliğini kullandıkları bir çalışmada, tabakanın üst kısmında oluşan martenzitin adezyonu düşürdüğünü gözlemlemişlerdir.

Uygulanan deneysel çalışmaların yanında sonlu elemanlar metodu kullanılarak yapılan teorik çalışmalar da mevcuttur. Teorik çalışmalar özellikle en uygun implant geometrisini elde etmek için yapılmaktadır. İmplantın kullanım yerine göre gelebilecek gerçek yükleme şartları ve ortam koşullarının yapılan model tarafından tam olarak karşılanması önemli bir konudur. Yapılan klinik çalışmalarda, özellikle kalça protezlerinde implantın kaybının iltihaplanma sonucunda oluşan gevşeme nedeniyle olduğu belirlenmiştir (Harris 1992). Kemik çimentosu kullanılarak tespit edilmiş bir kalça protezinde gerçek fizyolojik şartlarda yapılan bir sonlu elemanlar modelinde gerilme analizleri ve yorulma özellikleri araştırılmış ve hasarın sadece kemik-çimento ara yüzeyinde değil kemik çimentosu içerisinde de olduğu tespit edilmiştir. Çatlağın çimento içerisindeki gözeneklerden başladığı ifade edilmiştir (Hung *et al.* 2004). Yapılan diğer bir çalışmada, farklı elastisite modülüne sahip malzemeden yapılmış farklı şekillerdeki içi oyuk stem kullanılan femurdaki gerilme dağılımı, sonlu elemanlar metodu kullanılarak optimize edilmiştir (Gross and Abel 2001). Kalça protezi üzerine yapılan başka bir teorik çalışmada, hem protez tasarımı hem de implant yapımında kullanılacak malzeme seçimi için modelleme yapılmış, protezin ve kemik çimentosunun elastisite modülünün implant üzerindeki gerilmelere etkileri araştırılmıştır. Çalışmanın sonucunda, protezin rijitliğindeki artışın protez üzerindeki gerilmelerin artmasına, buna

karşın kemik çimentosu üzerine gelen gerilmelerin azalmasına sebep olduğu gözlemlenmiştir (El-Sheikh *et al.* 2001).

Bu çalışmada, en yaygın olarak kullanılan metalik biyomalzemelerden olan AISI 316L paslanmaz çeliği ve Ti6Al4V alaşımı plazma ile nitrülenmiş yapısal, mekanik, tribolojik ve elektrokimyasal özellikleri Ti-DLC kaplama ve dubleks yüzey işlemleri ile karşılaştırılmıştır. İlk aşamada, 316L paslanmaz çeliğinin plazma ile nitrüleme işlemi 400, 450, 500°C işlem sıcaklığı, 1, 4, 8 saatlik işlem süresi ve %20N₂-%80H₂ gaz karışım oranında yapılmıştır. Ti6Al4V alaşımı için seçilen nitrüleme parametreleri ise 650, 700, 750°C işlem sıcaklığı 1, 2, 4 saat ve %75N₂-%25Ar gaz karışım oranıdır. Kaplama işlemi ise CFUBMS tekniği kullanılarak yapılmıştır. Bu işlemlerden sonra mekanik özelliklerin tespit edilmesi için yorulma deneyleri ve mikro sertlik ölçümleri, tribolojik özelliklerin belirlenmesi için aşınma deneyleri yapılmıştır. Elektrokimyasal çalışmalar potansiyostat cihazı kullanılarak yapılmıştır. Ayrıca yapısal özelliklerin tespit edilmesi için XRD ve SEM kullanılmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Biyomalzemeler

Teknolojik ilerlemelerin çok hızlı yaşandığı günümüzde, insan hayatının ve sağlığının sahip olunan en önemli varlık olduğu düşünülürse, bu teknolojinin en fazla insan sağlığı için kullanılmasının gerekliliği kaçınılmazdır. Bu gelişmelere paralel olarak malzeme biliminde de çok hızlı ilerlemeler kaydedilmiş ve biyomalzeme terimi ortaya çıkmıştır. Birçok farklı tanımı olmasına karşın en geniş anlamda biyomalzemeler, insan vücudundaki organ ya da dokuların işlevlerini yerine getirmek veya desteklemek amacıyla kullanılan ve canlı dokularla temas ettiğinde istenmeyen tepkiler ortaya çıkarmayan doğal ya da sentetik malzemeler olarak tanımlanır (Gümüşderelioğlu 2002).

Bilimsel anlamda yeni bir kavram olmasına karşın, uygulamada biyomalzemelerin kullanımı tarihin çok eski zamanlarına kadar uzanmaktadır. Mısır mumyalarında görülen yapay göz, burun ve dişler bunun en güzel kanıtlarıdır. Bronz ve bakır kemik implantların kullanımı Milattan Önce'ye kadar gitmektedir. Bakırın zehirleyici etkisine rağmen alternatif bir malzeme bulunamadığından bu malzemenin implant olarak kullanımı devam etmiş, 19. yüzyıldan sonra yabancı malzemelerin vücut içerisinde kullanımına yönelik daha ciddi çalışmalar yapılmıştır.

İnsan vücudunda kullanılmak üzere geliştirilen ilk metal, vityum çeliği olup, bu malzeme kemik kırıklarında plaka ve vida olarak kullanılmıştır. Ancak vityum çeliğinden yapılan protezlerin korozyona uğradıklarında çok ciddi tehlikeler ortaya çıkardığı gözlemlenmiştir. Malzeme bilimindeki ilerlemelere bağlı olarak, sırasıyla kobalt-krom alaşımları, paslanmaz çelikler, polimerler ve son yıllarda seramikler biyomalzeme olarak kullanılmaya başlanmıştır (Pasinli 2004).

Başlangıçta implantlardan sadece vücudun zarar görmüş organının azalan veya kaybolan fonksiyonunu kazandırmak için hastalara yerleştirildiğinden, bu implantın

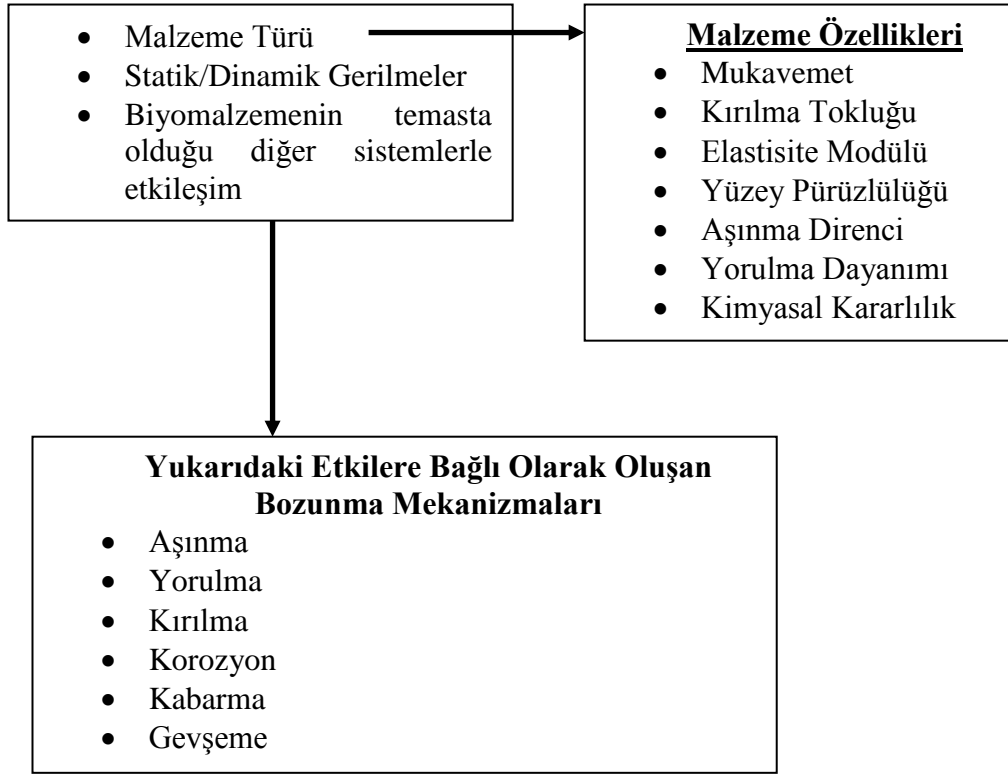
canlı dokularla etkileşimi hiç düşünülmemiştir. Çoğu malzemenin insan vücudunun dengesini bozduğu implantın kullanımından sonra fark edilmiş, ancak önceden bu durum tahmin edilemediğinden birçoğu ölümlü sonuçlanan çok ciddi tehlikeler ortaya çıkarmıştır. Dolayısıyla araştırmacılar biyomalzemelerin kullanılacağı canlı organizmalarla uyumlu olması gerektiğini tespit etmişlerdir. Böylece biyouyumluluk kavramı ortaya çıkmıştır. Biyouyumluluk, implantın, kendilerini çevreleyen dokuların normal değişimlerine engel olmaması ve dokularda iltihaplanma gibi istenmeyen tepkiler oluşturmaması anlamına gelmektedir.

Aslında bir biyomalzemedan hem yapısal hem de yüzey uyumluluğu beklenmektedir. Yapısal uyumluluk, malzemenin vücut dokularının mekanik davranışlarına gösterdiği uyumdur. Yüzey uyumluluğu ise malzemenin vücut dokularına fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak uygun olmasıdır. Çizelge 2.1’de görüldüğü gibi biyomalzemeler kalça, diz gibi sert dokulardan, kalp-damar sistemi gibi birçok yerde kullanılmaktadır.

Çizelge 2.1. İnsan vücudunda kullanılan implantlar

Sistem	İmplant
İskelet Sistemi	Kemik plakası, kalça ve diz protezleri, Diş implantları
Kas Sistemi	Dikiş malzemeleri
Dolaşım Sistemi	Yapay kalp valfleri
Üriner Sistem	Kataterler
Dermatik Sistem	Kozmetik ürünler, plastik cerrahi implantlar
Diğer	Makaslar, enjektörler v.b.

Biyomalzemeler kullanım yerlerinde birçok faktörden etkilenerek hasara uğramaktadırlar. Şekil 2.1’de biyomalzemeler üzerine fizyolojik çevrenin etkileri görülmektedir. Bu etkilerin azaltılması için implantın yapısal ve yüzey özelliklerinin kullanım yerine göre çok iyi belirlenmesi gerekmektedir (Chu *et al.* 2002; Martin 1998).



Şekil 2.1. Fizyolojik çevrenin biyomalzeme üzerine etkileri

Günümüzde kullanılan biyomalzemeler bir takım avantaj ve dezavantajlara sahiptir. Birçok malzeme türü ortaya çıkmasına rağmen bunlardan hiçbiri tam olarak yapısal anlamda ya da yüzey anlamında ihtiyaca cevap vermemektedirler. Bu yüzden, bir protezi tasarlarken, protezin kullanım şartlarına göre optimum bir malzeme veya malzeme kombinasyonu kullanılmalıdır. Daha iyi bir tasarım için yapısal özellikleri karşılayan bir malzeme üzerine uygun yüzey özellikleri uygulanacak yüzey işlemleri ile kazandırılmalıdır.

Biyomalzemeler, metaller, seramikler, polimerler ve kompozitler olmak üzere 4 ana gruba ayrılırlar. Her bir grup istenilen amaçlar doğrultusunda levha, tel halde veya kaplama olarak kullanılabilir. Ayrıca uygulama alanı olarak, biyomalzemeler, sert doku yerine kullanılacak biyomalzemeler ve yumuşak doku yerine kullanılacak biyomalzemeler olmak üzere iki gruba ayrılır. Ortopedik protezler ve diş protezleri sert doku yerine kullanılan biyomalzemelerden olup genellikle metal ve seramiklerden

üretirler. Kalp-damar sistemi ve genel plastik cerrahide kullanılan biyomalzemeler ise polimer esaslı malzemelerden üretilmektedir (Park and Lakes 1992).

2.1.1. Metalik biyomalzemeler

Metaller, implant malzeme olarak birçok uygulamada kullanılmaktadırlar. Biyomalzeme olarak kullanılan ilk metal, Sherman vanadyum çeliği olup, özellikle kemik plakaları ve vidalarının yapımında kullanılmıştır. Günümüzde en çok kullanılan metalik biyomalzemeler, paslanmaz çelikler, titanyum ve alaşımları, kobalt ve alaşımlarıdır. Biyoyumluluklarının düşük olması, korozyona uğramaları, dokulara göre çok sert olmaları, yüksek yoğunlukları ve alerjik doku reaksiyonlarına neden olabilecek metal iyonu salımı gibi dezavantajlarına rağmen, kristal yapıları ve sahip oldukları güçlü metalik bağlar nedeniyle üstün mekanik özellikler taşımaktadırlar. Metalik biyomalzemelerin en yaygın uygulama alanları ortopedik uygulamalar, yapay kalp kapakçıkları ve diş implantlarıdır.

2.1.1.a. Paslanmaz çelikler

İmplant olarak kullanılan ilk paslanmaz çelik 18-8 (302) tipi paslanmaz çeliktir. Vanadyum çeliğine kıyasla daha güçlü ve korozyona karşı daha fazla dirençlidir. Daha sonra korozyon direncini artırmak için 302 paslanmaz çeliğe az miktarda molibden ilave edilerek 316 paslanmaz çeliği üretilmiş ve implant malzeme olarak kullanılmıştır. 1950'lerde 316 paslanmaz çeliğinin karbon içeriği korozyon direncini artırmak için 0.08'den 0.03'e düşürülerek 316L tip paslanmaz çelik elde edilmiştir. Günümüzde paslanmaz çelikler, düşük maliyeti, korozyon direnci ve üstün mekanik özellikleri nedeniyle özellikle ortopedik uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Paslanmaz çelik içerisindeki en önemli alaşım elementi krom'dur. Yapı içerisindeki krom miktarı yüzeyde pasif bir oksit tabakası oluşturabilmek için en az %12 olmak zorundadır. Krom oranının %28'den fazla olması ise tane sınırlarında krom karbür

oluşumuna sebep olur ve krom karbür oluşumu ise çeliğin korozyon direncini düşürür (Singh 2002).

Ostenitik paslanmaz çelikler, özellikle 316 ve 316L, implant yapımında en yaygın olarak kullanılan paslanmaz çelik türleridir. Bu grup paslanmaz çelikler manyetik değildir. Bunlar ısı ile sertleştirilemezler, ancak soğuk işlem ile sertleştirilebilirler. Yapı içerisine katılan nikel ostenitik fazı stabilize eder ve korozyon direncini artırır. Vücut içerisinde uzun süre kaldığında metal iyonu salımı paslanmaz çeliklerin önemli bir dezavantajıdır. Paslanmaz çelikler özellikle kemik plakaları ve vidalarının, bağlantı tellerinin ve yapay kalça protezi yapımında kullanılır.

2.1.1.b. Titanyum ve alaşımları

Günümüzde en yaygın olarak kullanılan biyomalzemelerden titanyum'un implant malzeme olarak kullanılması 1930'lara kadar gitmektedir. Titanyum 882°C 'ye kadar hegzagonal sıkı paket bir yapı (α -Ti) gösterirken, bu sıcaklığın üzerindeki sıcaklıklarda hacim merkezli kübik bir yapı (β -Ti) gösterir. Alaşım elementlerinin titanyum'a ilavesi bu malzemeye birçok özellik kazandırmaktadır. Günümüzde biyomalzeme olarak en yaygın kullanılan titanyum alaşımı Ti6Al4V'dur. Bu alaşım Ti6Al4V alaşımı ağırlıkça %5.5-6.5 alüminyum, %3.5-4.5 vanadyum ve geri kalan miktarda titanyumdan oluşur. Yapıda bulunan alüminyum α fazını stabilize edip α fazından β fazına geçiş sıcaklığını artırırken, vanadyum ise β fazını stabilize etmektedir. Paslanmaz çelikler ve Co-Cr alaşımları tekrarlı yükleme durumunda çukurcuk korozyonu sergilerler. Bir başka ifade ile korozyonlu yorulma hasarına karşı duyarlıdırlar. Oluşan korozyon ürünleri biyoyumluluk problemleri ortaya çıkarmaktadır. Titanyum alaşımlarının en büyük avantajı korozyon direncinin ve biyoyumluluğunun diğer metalik malzemelere göre yüksek olmasıdır. Titanyum'un elastisite modülü yaklaşık 110 MPa olup bu değer Co alaşımlarının yaklaşık yarısı kadardır. Bununla beraber, bu malzemeler düşük aşınma direnci ve zayıf tribolojik özellikler sergilemektedir. Titanyum yüksek sıcaklıklarda çok reaktif bir malzemedir ve oksijenle hızlı bir şekilde reaksiyona girer. Bu yüzden titanyum implantların üretimi için ya da inert bir atmosfer şartları ya da vakum ortamı

gereklidir. Aksi halde, oksijen hızlı bir şekilde yapı içerisine difüze olur ve yapıyı gevrekleştirir. Sonuç olarak hiçbir şekilde 925°C'nin üzerinde sıcak işlem yapılamaz. Titanyum ve alaşımları en fazla kalça ve diz protezlerinin yapımında, vida ve bağlantı elemanlarında ve diş hekimliğinde kullanılırlar (Park and Lakes 1992).

2.1.1.c. Kobalt alaşımları

1930'ların başına kadar vitilyum çeliği olarak adlandırılan Co-Cr alaşımları başlangıçta altının alternatifi olarak diş hekimliğinde kullanılmıştır. Daha sonra ortopedik ürünlerde özellikle kalça protezlerinde ve vücut içinde kullanılan plakalarda en fazla kullanılan üç temel metalik biyomalzemedenden birisi haline gelmiştir. Co-Cr alaşımlarının iki temel tipi vardır. Bunlar dökülebilir CoCrMo alaşımı ile sıcak dövme ile üretilen CoNiCrMo alaşımıdır. CoCrMo alaşımı genellikle dişçilikte kullanılırken özellikle yüksek yüklere maruz kalan kalça ve diz implantlarında kullanılmaktadır. Co-Cr alaşımlarının ana alaşım elementleri kobalt (%65) ve kromdur. Krom alaşımın korozyon direncini artırırken, molibden ince taneli bir yapı oluşturmak böylece mukavemeti artırmak için alaşım içerisine katılmaktadır (Bayrak 2007).

Biyomalzeme olarak kullanılan metallerin fiziksel ve kimyasal özellikleri ile avantaj, dezavantaj ve kullanım yerleri Çizelge 2.2' de özetlenmiştir.

Çizelge 2.2. Metalik biyomalzemelerin karşılaştırılması (Pasinli 2004)

	Paslanmaz Çelikler	Kobalt Alaşımları	Titanyum Alaşımları
Yoğunluk (g/cm ³)	7.90	7.80	4.50
Elastisite Modülü (MPa)	200	235	117
Avantajları	Düşük Maliyet Kolay Temin Edilebilme	Aşınma Direnci Korozyon Direnci Yorulma Dayanımı	Biyouyumluluk Korozyon Direnci Düşük Elastisite Modülü Yorulma Dayanımı
Dezavantajları	Uzun kullanıma uygun olmama Yüksek Elastisite Modülü	Düşük biyoyumluluk Yüksek Elastisite Modülü	Düşük Aşınma Direnci Düşük Kayma Mukavemeti
Kullanım Alanları	Plakalar, Vidalar, Kalça Protezleri	Diş implantları, Kalça ve Diz Protezleri	Kalça ve Diz Protezleri, Plakalar

2.1.2. Seramik biyomalzemeler

Kemik yerine kullanılan seramikler üç temel gruba ayrılabilir. Bunlardan ilki yapısal seramiklerdir. Bu gruba alümina (Al_2O_3) ve zirkonya (ZrO_2) girer. Yüksek yoğunluk ve saflığa sahip olan alümina, korozyon direnci, yüksek dayanımı ve iyi biyoyumluluk özelliklerinden dolayı, kalça protezleri ve diş implantlarının yapımında yaygın kullanım alanına sahiptir. Zirkonya da alümina gibi bulunduğu fiziksel ortama karşı inerttir. Çok yüksek bükülme direncine sahip olan zirkonya özellikle uyluk kemiği protezlerinde kullanılmaktadır. Vücut sıvısından etkilenip zamanla dayanımının düşmesi, kaplama özelliğinin zayıf oluşu ve potansiyel radyoaktif maddeler (uranyum ve toryum gibi) içermesi zirkonyanın dezavantajlarıdır.

Biyomalzeme olarak kullanılan ikinci grup seramikler kalsiyum-fosfat (Ca-P) seramiklerdir. Bu grubun en yaygın kullanılan türü hidroksiapatittir (HA). HA kemik içerisinde doğal olarak bulunan kalsiyum fosfat seramiğidir. En önemli özelliği kemiğe

en yakın özelliklere sahip biyomalzemedir. Genellikle bir metalik implant üzerine kaplama şeklinde kullanılır. Ancak adezyon özelliğinin düşük olmasından dolayı kullanım süresi sınırlı kalmaktadır. Özellikle ortopedide ve diş implantlarında kullanılırlar.

Üçüncü grup biyoseramikler, biyoaktif camlardır. Camlar silika (SiO_2) bazlı malzemelerdir. Üstün biyouyumluluk özelliğine sahiptirler. Doku ve implant arasında kimyasal bağlanma için kullanılırlar. Zayıf mekanik özelliklerinden dolayı yük taşıyan mekanizmalarda tercih edilmezler.

2.1.3. Polimer biyomalzemeler

Polimerler dokulara benzer fiziksel özelliklere sahip olduğundan biyomalzeme olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar. En çok kullanılan polimerik biyomalzeme türleri polietilen (PE), polimetil metakrilat (PMMA) ve yüksek moleküler ağırlığa sahip polietilen (UHMWPE)'dir. PMMA doğrusal yapıda bir zincir polimeridir. Oda sıcaklığında camsı halde bulunur. Işık geçirgenliği, sertliği ve kararlılığı nedeniyle kontakt lenslerin yapımında kullanılır. UHMWPE, özellikle ortopedik implantlarda kullanılırlar. Kalça protezinin baş kısmında kolay şekil verilmesinden dolayı sıkça tercih edilirler. Bu polimer türü sahip olduğu uzun zincir yapısından dolayı diğer tip polimer malzemelere kıyasla daha iyi mekanik özellikler, oksidasyon direnci ve sürünme özelliği gösterirler. UHMWPE'in aşınma özellikleri iyileştirilse de genel olarak polimerler düşük aşınma direncine sahiptirler. Polimerlerin en önemli özelliği çok değişik bileşimlerde ve şekillerde hazırlanabilmeleridir. Ancak bazı uygulamalar için özellikle ortopedik uygulamalarda mekanik dayanımlarının zayıf olması ve vücut sıvılarını emerek şişme tehlikeleri ve zehirli ürünler salgılama ihtimallerinin yüksek oluşu ve sterilizasyon işlemlerinin polimer özelliklerini etkilemesi polimerlerin kullanım alanlarını kısıtlamaktadır (Park and Lakes 1992).

2.1.4. Kompozit biyomalzemeler

Kompozit, farklı kimyasal yapıdaki iki yada daha fazla sayıda malzemenin, özelliklerini koruyarak oluşturdukları malzeme olarak tanımlanır. Dolayısıyla, kompozit malzeme kendisini oluşturan bileşenlerden birinin tek başına sahip olmadığı özelliklere sahip olur. Kompozitler, yüksek dayanıma, düşük elastisite modülüne sahip olduklarından, özellikle ortopedik uygulamalarda tercih edilirler. Kompozitin özellikleri değiştirilerek, implantın vücuttaki kullanım alanlarına göre mekanik ve fizyolojik şartlara uyum sağlaması kolaylaştırılabilir. Kompozit malzemeler, homojen malzemelere oranla yapısal uyumluluğun sağlanması açısından daha avantajlıdır. Kompozitler manyetik özellik taşımadıklarından manyetik rezonans ve tomografi gibi tanı sistemleri ile uyumludur.

2.2. Yüzey İşlemleri

Teknolojinin çok hızlı ilerlediği günümüzde, dünya nüfusunun hızlı bir şekilde artışı teknolojik ürün talebinin de hızla artmasına sebep olmuştur. Enerji ve işçilik maliyetlerinin yüksek oluşu, hammadde üretilen makine ve sistemlerin maliyetini artırmıştır. Dolayısıyla kullanıcılar, yüksek fiyatlara alınan bu ürünlerden en yüksek verimi almak istemektedir. Bu durum kaliteyi de beraberinde getirmiştir. Mühendislik ürünlerinde dikkat edilen en önemli üç faktör emniyet, ekonomi ve estetikdir. Bir makine elemanı üzerine gelen yükleri büyük oranda yapısal özellikleriyle, aşınma, yorulma, korozyon gibi hasarları yüzey özellikleri ile karşılarlar. Dolayısıyla yüzey özelliklerinin önemli olduğu yerlerde sadece yüzeye ait özellikleri iyileştirmek hem maliyet hem de zaman açısından büyük tasarruf sağlamaktadır. Bunun sonucu olarak yüzey mühendisliği ve yüzey işlemleri terimleri ortaya çıkmıştır.

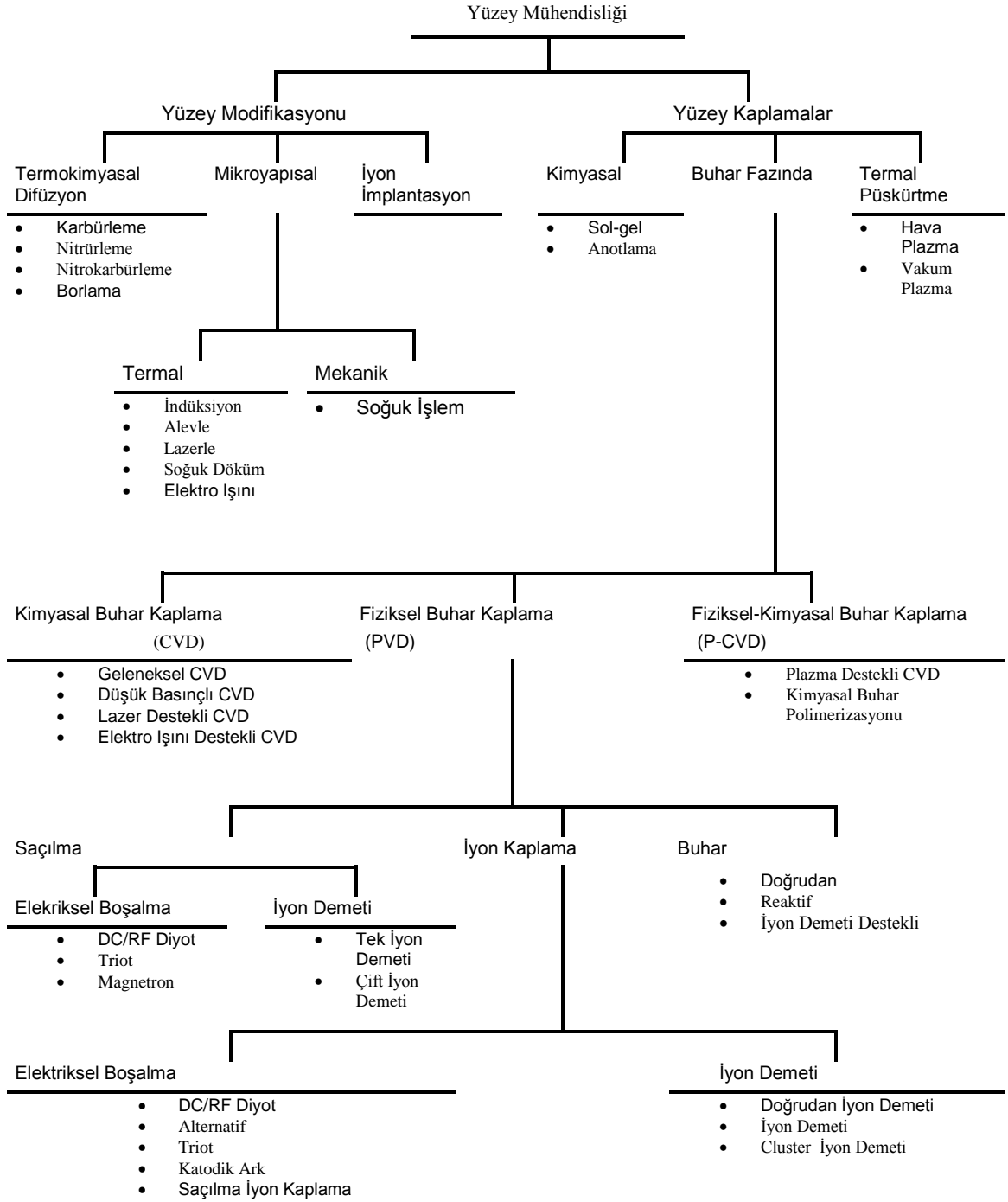
Son yıllarda triboloji ile uğraşan bilim insanları sürtünme ve aşınmaya karşı yüzey işlemleri ve kaplama uygulamalarının kullanımını büyük oranda artırmışlardır. Bu ise, değişik yüzey metotlarının ortaya çıkmasını sağlamıştır. Günümüzde kullanılan yüzey modifikasyon teknikleri, yüzey sertliği, aşınma direnci ve yorulma dayanımını artırmak amacıyla kullanılır. Yüzey sertleştirme işlemleri, ana malzemenin sertliğini değiştirmeksizin parçaların yüzeyden içeriye doğru sertleştirilerek aşınma dirençlerini artırmada kullanılırlar. Birçok makine parçasında aşınmaya karşı çok sert bir yüzey istenirken, aynı zamanda da çalışma esnasında çarpmaya karşı mukavemetli olması zorunludur. Malzemenin merkeze yakın kısmının yumuşak ve tok olması parçanın bütün olarak yüksek darbe mukavemeti göstermesini sağlar. Yüzey sertleştirme esnasında oluşan bası gerilmesi artışı ile malzemenin yorulma mukavemeti de artmaktadır. Bu işlemin bir avantajı da, daha ucuz olan düşük ve orta karbonlu çeliklerde kalın kısımların sertleştirilmesi esnasında ortaya çıkan çatlama ve distorsiyon problemi olmamasıdır. Yüzey sertleştirme işlemlerinde yeni bir tabaka ilavesi veya inşasını içeren metotlar ve parça boyutunda herhangi bir değişiklik veya tabaka ilavesi olmaksızın malzemelerin yüzey ve yüzey altı modifikasyonunu içeren metotlar olmak üzere iki farklı yaklaşım vardır.

Yüzey sertleştirme işlemlerinden tabaka ilavesinin olduğu ilk gruba, ince filmler, kaplamalar veya kaynaklı üst tabakalar girmektedir. Yüzey kaplamalar, taban malzemedan bağımsız olarak malzeme yüzeyine yeterli derecede bağlanan ve bileşim olarak tamamen taban malzemedan farklı ya da taban malzemedan çok az ihtiva eden kaplama malzemesiyle, yüzeyde istenen özellikleri karşılayabilecek yeni bir tabaka oluşturmak amacıyla yapılır. Bu yöntem iş parçasının tüm yüzeyinin sertleştirilmesine ihtiyaç duyulduğu durumlarda genellikle daha az maliyetle ürün kalitesini artırmayı amaçlamaktadır. Filmler, kaplamalar ve üst tabakaların yorulma performansı, ana malzeme ile ilave edilen tabaka arasında yapışma mukavemetine bağlı olabilir.

Yüzey sertleştirme işlemlerinde, yüzeyde tabaka oluşturmaksızın modifikasyonu içeren ikinci grubu difüzyon yöntemleri ve seçimli sertleştirme teknikleri oluşturmaktadır. Bir parçanın yüzeyden içeriye doğru etkili bir şekilde sertliğini artırmak için çok sık olarak difüzyon teknikleri tercih edilmektedir. Buna karşılık seçimli sertleştirme metotları bir parçanın bölgesel olarak sadece istenilen kısımlarının sertleştirilmesine olanak sağlar. Seçimli sertleştirme, genellikle sadece ısıtma ve su vermeyi içeren transformasyon sertleştirilmesini içine alırken, bazı seçimli sertleştirme metotlarında (seçimli nitrürleme, iyon implantasyon, iyon ışın karışımı) ise bunun aksine yüzeyde kompozisyonel bir modifikasyon söz konusudur.

Bazı yüzey işlemleri ve uygulanış nedenleri şöyle sıralanabilir: korozyonu önlemek için boyama ve kaplama, bası artık gerilmesi oluşturmak ve yüzey sertliğini artırmak için bilye püskürtme, martenzit tabakası oluşturmak için su verme, tribolojik ve korozif özellikleri iyileştirmek için ince film kaplama ve yüzeyin kimyasını değiştirme. Çizelge 2.3'de yüzey işlemlerinin bir sınıflandırması yapılmıştır.

Çizelge 2.3. Yüzey mühendisliğinde uygulanan metotlar (Alsaran 2001)



Malzeme yüzeyinin sert ve aşınmaya dayanıklı, alt tabakanın ise sünek ve yeterli mukavemette olması istenildiğinde karbürleme, nitrürleme, alev veya indüksiyonla yüzey sertleştirme, lazerle yüzey sertleştirme, plazma nitrürleme, plazma esaslı fiziksel buhar depolama (PVD) ve kimyasal buhar depolama (CVD) yöntemleri kullanılarak yüzey sertleştirme ve aşınmaya dayanıklı malzemelerin üretilmesi gerçekleştirilmektedir.

Plazma yüzey işlemleri endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Plazma destekli yüzey işlemleri, malzemelerin yüzeyi ve yüzeye yakın bölgelerinin özelliklerini değiştirmek suretiyle aşınma, korozyon ve yorulma direncini artırır. Bu işlemler, malzemenin yüzeyine difüze edilecek C, N ve B gibi alaşım elementleri atmosferinde malzemeleri ostenit veya ferrit bölgesine kadar ısıtmayı içerir.

Alışlagelmiş çoğu yüzey işlemi sıvı, katı veya gaz ortamında gerçekleştirilir. Fakat son yıllarda ortaya çıkan gelişmelerle, bu işlemlerin çoğu için elektriksel boşalma (glow discharge) ortamı kullanılmaya başlanmıştır.

2.3. Plazma Durumu ve Elde Edilmesi

Maddenin kendine has özellikleri olan katı, sıvı, gaz ve plazma hali olmak üzere 4 hali vardır. Bu haller arasındaki asıl fark sahip oldukları enerjidir. Yani maddenin herhangi bir konumundaki enerjisini değiştirmek sureti ile maddeyi diğer konuma geçirmek mümkündür. Örneğin katı haldeki bir maddeye, bu maddeye ait özel bir enerji vererek sıvı, sıvı hale enerji vererek gaz ve gaz hale de belirli bir enerji vererek plazma haline geçmek mümkündür. Bu işlemin tersi de yapılarak yani verilen bu enerjileri geri alarak tekrar plazma halinden gaz, sıvı ve katı hale geçmek mümkündür.

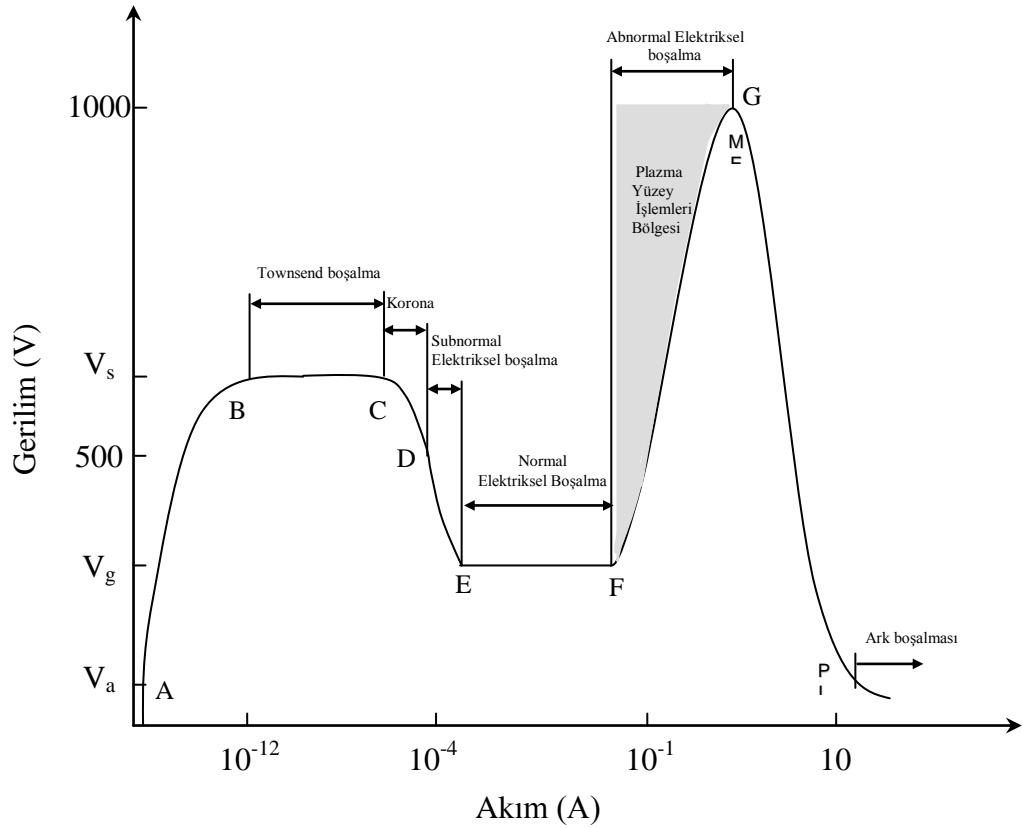
Katı + E_1 \Leftrightarrow Sıvı (Ergime)

Sıvı + E_2 \Leftrightarrow Gaz (Buharlaştırma)

Gaz + E_3 \Leftrightarrow Plazma (İyonize olma)

Plazma elektriksel olarak yüklü parçacıklardan oluşur (iyonlar ve elektronlar). Plazma hali gaz atom ve moleküllerinin iyonizasyonu ile elde edilir. Tamamen termal bir işlemde, bu durum ancak gazın birkaç yüz bin derece ısıtılması ile sağlanabilir. Bu durum için eğer elektrik kullanılırsa elektriksel boşalma prensibiyle kolayca elde edilebilir.

Plazma elde etme yöntemlerinin en önemlisi ve yaygın olanı elektrik boşalmasıyla elde edilendir. Elektriksel boşalma mekanizmasında, bir elektrik gerilim kaynağı, gaz içinde bulunan iki iletken plaka içerisine bağlanırsa belirli şartlar gerçekleştiği takdirde, uygulanan gerilim plakalar arasındaki gazın delinme geriliminin üzerinde ise bu iki plaka arasından bir elektrik akımı akar. Buradan akan akımın büyüklüğüne göre ortaya çıkan elektrik boşalma sistemleri sınıflandırılır. Şekil 2.2 çeşitli gaz boşalma tiplerinin voltaj-akım karakteristiğini gösterir. Plazma termokimyasal işlemler voltaj-akım ilişkisinin tek değerli fonksiyon olduğu yer olan, abnormal boşalma bölgesinde oluşur.



Şekil 2.2. Farklı boşalma tiplerinin gerilim-akım karakteristiği (Edenhofer 1974)

Sisteme potansiyel fark uygulandığı zaman gazın moleköl ve atomları uyarılır ve iyonize olur. Böylece elektriksel boşalma denilen parıltılı olay meydana gelir. Bu yöntemin en büyük avantajı, gazın pozitif iyonlarının negatif uca bağlanmış taban malzemeye doğru hızlanarak yüksek bir kinetik enerji ile yüzeye çarpması ve ortaya çıkan enerji ile taban malzemenin ısınmasıdır. Böylelikle ek bir ısıtma tertibatına gerek kalmaz. Şekil 2.2'de akımın çok düşük olduğu bölgeler bizim ilğimiz dışındadır. Endüstride kullanılan (floresan lambalar) elektriksel boşalma, düşük enerjilerde ve zayıf akımlarda kendilerini idame ettirirler (yani normal, stabil ve düşük akımlı elektriksel boşalma bölgesinde, EF). Bununla birlikte iyon nitrürleme işlemi yüksek güç ve anormal, instabil ve yoğun akımlı elektriksel boşalma bölgesinde olur (Edenhofer 1974). Burada dikkat edilmesi gereken şey, uygulanan gücün G noktasını aşmayacak şekilde uygulanmasıdır. G noktası aşıldığında ark boşalması oluşmakta ve malzemede hasar meydana getirmektedir.

2.4. Plazma ile Yapılan Termokimyasal İşlemler

Plazma ile yapılan termokimyasal işlemler; plazma ile nitrürleme, karbürleme, borlama ve nitrokarbürleme işlemleridir. Yaptığımız çalışmada, plazma ile nitrürleme işlemi uygulanmıştır.

2.4.1. Plazma ile nitrürleme

Nitrürleme, ferritik şartlarda (592°C sıcaklığın altı) malzeme yüzeyine azot girişini içine alan bir yüzey sertleştirme işlemidir. Bu nedenle nitrürleme ile yüzey kompozisyonunun değiştirilmesi karbürlemeye benzemesine rağmen azot, yüzeye ostenitik sıcaklık yerine ferritik şartlarda ilave olunur. Yüzey sertliği ve sertleşme derinliği öncelikle işlem zamanına, sıcaklığa, gaz karışımına ve demir esaslı malzemenin alaşım içeriğine bağlıdır. Bu işlem düşük sıcaklık nedeniyle minimum distorsiyon ve mükemmel boyutsal kontrolle yapılabilir. Azot demir içinde yayılarak nitrürler oluşturur. Nitrürler, mikroskopla görülemeyecek kadar küçük parçacıklar halinde yapıya dağılmıştır. Yapıyı sertleştiren bu nitrürlerdir. Nitrürleme, termokimyasal bir işlem olup

genellikle atomik azotun ferrit fazına geçişini kapsamakta ve sonuç olarak oda sıcaklığına yapılan soğuma sırasında herhangi bir faz dönüşümünün oluşması söz konusu olmamaktadır.

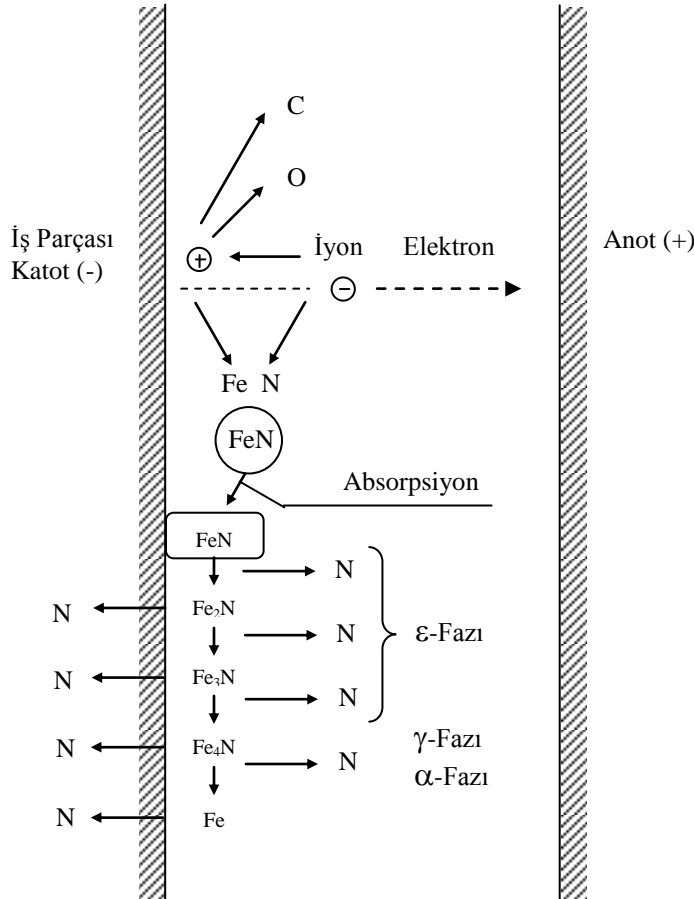
Temel olarak tuz banyosu, gaz ve toz nitrürleme olmak üzere üç nitrürleme yöntemi vardır. Endüstride gaz nitrürleme yöntemi yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu işlemde 500-590°C arasında ısıtılan taban malzeme üzerine atomik azotun yayılmasını sağlamak için amonyak gazı çözünür. Çözünen amonyak, taban malzeme üzerinde nitrürler oluşturmak için Al, Cr gibi alaşım elemanlarıyla reaksiyona girer. Nitrürleme sonrası ϵ (HSP) ve γ (YMK) fazlarını içeren kırılğan beyaz tabaka oluşma eğilimindedir. Bu iki fazın farklı kafes yapıları içermesi yüksek iç gerilmeler doğurur ve mikro çatlakların bu bölgelerde oluşmasına sebep olur (Edenhofer 1974b).

İlk olarak 1930 yılında İsviçreli mühendis Bernard Berghaus tarafından patenti alınmış olan plazma ile nitrürleme yöntemi, bilinen nitrürleme yöntemlerine göre işlem süresinin kısa olması, düşük sıcaklıklarda nitrürleme yapılabilmesi, meydana gelen yapıların kontrolü gibi birçok avantaja sahip olması nedeniyle endüstrinin ilgisini çekmiştir.

Plazma ile nitrürleme yöntemi elektriksel boşalma (glow discharge) şartlarında oluşur. Bu yöntemde, malzeme yüzeyine iyonize edilmiş azotu yaymak için aktif ve reaktif plazma hali kullanılır. İşlem teorik olarak, elektriksel bakımdan iletken malzeme yüzeyine N arayer atomunun yayınma işlemidir. Plazma ile nitrürleme işlemi N_2 , H_2 , Ar ve NH_3 gaz ortamında, 350-590°C arasında gerçekleştirilebilir. Yüzeyi sertleştirilecek malzemenin Cr, Al, V, Mo ve Ti gibi alaşım elemanlarını içermesi yüzey sertliğini daha da artıracaktır. Plazma ile nitrürleme işlemi sonrası en dışta beyaz tabaka ve onun altında da difüzyon tabakası olarak adlandırılan yapılar oluşur.

2.4.1.a. Plazma ile nitrüleme işleminin mekanizması

Elektriksel boşalma şartları altında azot gazı iyonize olur. Azot iyonları elektrostatik alana doğru ivmelenir ve katoda bağlı iş parçasını bombardımana uğratar. Yüzeğe çarpan iyonlar, yüzeğe yüksek sıcaklıklar oluşturarak buharlaşmaya yol açar. Bunun sonucu olarak iş parçası yüzeğindeki demir ve diğerk alaşım elemanları, metalik olmayan element atomları (karbon, oksijen, azot) ile elektronlar yüzeğden uzaklaşır (saçılma). Yüzeğe çarpan iyonların ancak çok az bir kısmı iş parçasına yayınır (doğrudan implantasyon). Bu iyonların büyük bir kısmı saçılma olayını sağlar. Saçılan demir atomları ile yüksek enerjili azot atomları, yüzeğ dolayında FeN şeklinde birleşip metal yüzeğinde birikir (yoğunlaşma). FeN sıcak metal yüzeğinde kararsızdır ve kararlı diğerk nitrürlere (Fe_2N , Fe_3N , Fe_4N) dönüşür (Şekil 2.3). Dönüşme sırasında serbest kalan azot atomları ya metale yayınır ya da plazmaya döner (kimyasal absorpsiyon). Saçılma ve yoğunlaşma işlemleri büyük ölçüde kullanılan gaza bağlıdır. Ayrıca basınç ve gerilim gibi diğerk parametrelerin değıştirilmesiyle de etkilenir (Edenhofer 1974).



Şekil 2.3. Plazma ile nitrüleme işleminin mekanizması (Edenhofer 1974)

2.4.1.b. Plazma ile nitrürleme sonrası oluşan içyapılar

Sıcaklık, zaman ve gaz karışım oranı gibi parametrelerin değişimiyle iyon nitrürleme sonrası aşağıdaki yapılar meydana gelir (Edenhofer 1974b).

Beyaz Tabaka: En dışta nital çözeltisi ile kimyasal dağlama işleminden etkilenmeyen, çok ince demir nitrürler içeren bir tabakadır. Dağlama işleminden etkilenmediğinden beyaz tabaka olarak adlandırılmıştır

Süneklik, aşınma, sürtünme direnci gibi özellikler için yapılan çalışmalarda, oluşan beyaz tabakanın yararlılığının, nitrit yapısının homojenliğine ve tabakanın kalınlığına bağlı olduğu görülmüştür. Beyaz tabaka olarak, sadece ϵ (HSP) veya γ (YMK) nitritlerinden biri oluşuyorsa mekanik özelliklerin daha iyi olduğu görülmüştür. Çok fazlı beyaz tabaka ϵ ve γ birleşimi olup heterojen bir karışımdır. Farklı kafes yapılarından dolayı geçiş bölgelerinde iç gerilmeler oluşur. Bu durumda çok az bir kuvvet uygulanması halinde bile mikroçatlaklar oluşabilir. Ayrıca tabaka kalınlığı arttıkça sünekliğinin düştüğü bilinmektedir. Bu iki faktöre bağlı olarak optimum özellikler, tek fazlı ve minimum kalınlıklı beyaz tabakada elde edilir.

Difüzyon tabakası: Beyaz tabakanın altında, sertliği ve azot yoğunluğu az olan bölgedir. Yüzeiden malzemenin içine doğru bir geçiş sağlar. Difüzyon bölgesinde, metal nitrürlerin çökmesi, azotla α -fazının doyması, artık gerilmelerin dağılımı, karbonun yeniden dağılımı ve tane sınırı fazının oluşumu gibi birkaç olay meydana gelir. Difüzyon bölgesinde malzemenin yapısında bulunan Cr, Al, Mo, Mn gibi alaşım elementleri ile azot birleşerek sertleşme işlemini gerçekleştirir (Karadeniz 1990).

2.5. Yüzey Kaplamalar

Yüzey özelliklerini iyileştirmek için birçok kaplama tekniği ve yüzey işlemi ortaya çıkmıştır. Tribolojik kaplamaların geçmiş yıllarda hızlı bir şekilde gelişimi, büyük

oranda daha önce elde edilmemiş olan özellikleri sağlayabilen yeni kaplama yöntemlerinin geliştirilmesine bağlıdır. Bu özellikler morfoloji, bileşim, yapı ve adezyonu içerir. Kaplama tekniği ya da yüzey işleminin seçiminde, taban malzemenin şekli, boyutu ve metalurjisi, kaplama malzemesinin istenen yapıda oluşturulabilmesi, kaplama malzemesinin uygulanan tekniğe uyumu, arzu edilen adezyon seviyesi, kaplama cihazının kullanışlılığı ve maliyet gibi hususlar dikkate alınır.

Yüzey kaplamalar kimyasal kaplamalar, buhar fazında yapılan kaplamalar ve termal püskürtme kaplamalar olarak üç ana gruba ayrılır. Kimyasal kaplama işleminde uygun bir solüsyon içerisinde kaplama işlemi ya anorganik polimer reaksiyonları ile ya da elektrik akımı vasıtasıyla gerçekleştirilir. Buhar fazında yapılan kaplama işlemi ise, kaplama malzemesinin çeşitli kaynaklar kullanılarak buhar fazına getirilmesi ve daha sonra taban malzemesi üzerine biriktirilmesini kapsar. Termal püskürtmede kaplama malzemesi taban malzemesinden uzak bir mesafede eritilir ve çok ince partiküller halinde püskürtülür. Taban malzemesi bir dereceye kadar soğutulur ve kaplama yüzeyine vuran tanelerin katılaşmasıyla kaplama gerçekleştirilir.

2.5.1. Buhar fazı prosesleri

Buhar fazı proseslerinde, buhar partiküllerinin kinetik enerjisinden faydalanarak kaplama işlemi gerçekleştirilir. Buharın kinetik enerjisi, kaplamanın morfolojisi, adezyonu ve mekanik özellikleri üzerine önemli etkiye sahiptir. Birçok sert ve yumuşak kaplamalar buhar fazında yapılabilir. Başlıca üç buhar faz kaplama prosesi vardır. Bunlar; kimyasal buhar kaplama (CVD), fiziksel buhar kaplama (PVD) ve plazma destekli kimyasal buhar kaplama (PACVD) teknikleridir.

2.5.1.a. Fiziksel buhar kaplama

Fiziksel buharlaştırma tekniği esas olarak vakum altında bulunan malzemenin buharlaştırma veya saçılma ile atomların yüzeyden koparılması ve kaplanacak taban malzeme yüzeyine atomik veya iyonik olarak çöktürülmesidir. PVD tekniği yüksek

vakum altında (10^{-6} -10 Pa) buharın yoğuşturulmasıyla meydana getirilir. Kaplama sıcaklığı genellikle 500°C 'nin altındadır ve kaplamanın difüzyonu kaplanan malzemenin kinetik enerjisine ve yüzey temizliğine bağlıdır. PVD proseslerinin temel prensipleri şunlardır:

- a) Buharlaştırma,
- b) İyon kaplama
- c) Saçılma

- **Buharlaştırma prosesi**

Vakum kaplama tekniklerinden bilinen en eski ve en yaygın kullanım alanı bulan procestir. Teorik olarak nemli havada oluşan çığ yoğuşmasından farkı yoktur. Buharlaştırma proseslerinde kaplama malzemesi, vakum ortamında (10^{-6} -1 Pa) kaynak malzemeyi belirli bir sıcaklığa (1000 - 2000°C) getirmekle oluşturulur. Kaplama malzemesi elektrik olarak nötr durumdadır. Kaynak ile taban malzemesi arasında 150-450 mm'lik bir mesafe vardır (Bhushan *et al.* 1991).

Buharlaştırma için gerekli olan sıcaklık direnç, indüksiyon, elektron demeti gibi birçok yöntemle sağlanır. Yüksek maliyet ve karmaşıklığa rağmen elektron demeti ısıtma günümüzde kullanılan en popüler metottur.

Diğer vakum kaplama sistemleri ile karşılaştırıldığında, buharlaştırma işleminin en büyük avantajı, daha ucuz, basit ve yüksek kaplama hızına sahip olmasıdır. Buharlaştırma proseslerinin dezavantajı ise, buhar partiküllerinin düşük kinetik enerjileri nedeniyle kaplama adezyonunun düşük olmasıdır.

- **İyon kaplama prosesi**

İyon kaplama, bir vakum kaplama işlemi olup kaplama malzemesinin iyon şeklinde taban malzemeye çökmesi sonucu elde edilir. Esasında, buharlaştırma ile sıçratma (sputtering) prosesinin karışımıdır. Yaklaşık olarak 10^{-2} torr'luk basınçta genellikle argon gazı atmosferinde gerçekleştirilir. Bu yöntemde kaplama malzemesi, iyon biçiminde taban malzeme yüzeyine çarpar. Malzeme tutucu katot olarak bağlanır. Anot ise filament ya da rezistans ısıtmalı bir buharlaştırma kaynağıdır. Taban malzemeye 2-5 kV arasında değişen bir gerilim uygulanır. Böylece filament ile taban malzeme arasında bir elektriksel boşalma oluşur.

İyon kaplama işleminden önce taban malzeme, yüzeyde bulunabilecek kirlilikleri ve oksitleri gidermek amacıyla bir inert gaz ile iyon bombardımanına tabii tutulur. Bu işlem bittikten sonra, iyon bombardımanını kesmeden kaplama işlemine başlanılır. Kaplamanın oluşabilmesi için kaplama hızının püskürtme hızını geçmesi gerekir.

- **Saçılma prosesi**

Saçılma, enerjik partiküller tarafından hedef yüzeyin bombardıman edilmesi ile momentum değişimine bağlı olarak, kaplama malzemesinin katı yüzeyden çıkarılıp püskürtüldüğü bir prostir (Bhushan *et al.* 1991). Yüksek enerjili partiküller, ya yoğun inert veya reaktif gaz ya da kaplama malzemesi türlerinin pozitif iyonlarıdır. Saçılan malzeme, hedef olarak adlandırılan kaplama malzemesi kaynağından atomik halde püskürtülür. Taban malzemesi, püskürtülen atomların akışını engellemek için hedef önüne yerleştirilir. Saçılma momentum değişimi esasen, yüzeyin sadece 1 nm altını kapsayan bölgede meydana gelir.

Saçılma prosesleri, dış bir iyon kaynağından elde edilen iyon demeti saçılma ve elektriksel boşalma olmak üzere ikiye ayrılır.

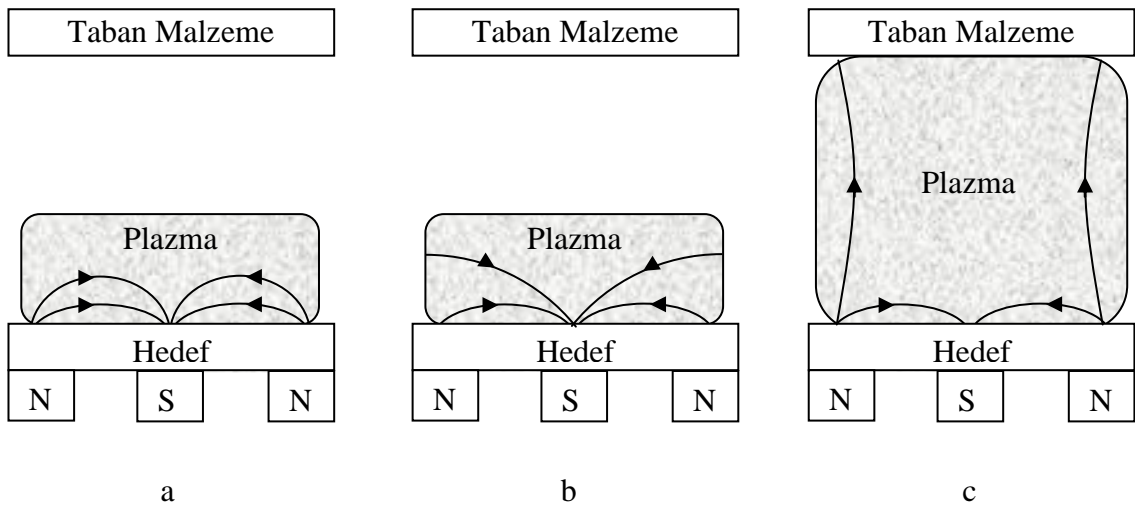
İyon demeti saçılma prosesinde, iyon bombardıman kaynağı, hedeften kaplama malzemesini koparıp uzaklaştırmak için kullanılan ve dış kısımda bulunan bir iyonizasyon kaynağıdır. İyon demeti inert veya reaktif gaz iyonları ya da kaplama malzemesinin iyonlaşmış formları olabilir. İyon demeti saçılmasında bombardıman edilen iyonların akımı, yoğunluğu ve kinetik enerjileri bağımsız olarak kontrol edilebilir.

Elektriksel boşalma proseslerinde, hedef adı verilen kaplama malzemesi 10^{-5} - 10^{-3} Pa'a kadar vakum edilmiş ve daha sonra argon gibi bir inert gazla plazma boşalması sağlamak için yeterli basınca ($5 \cdot 10^{-1}$ -10 Pa) yeniden getirilmiş bir vakum odasına yerleştirilir. Daha sonra hedef, plazmadan gelen pozitif iyonlar tarafından bombalanması için negatif bir gerilime (bias) tabii tutulur. Bu gerilim tarafından hızlandırılan iyonlar hedefe çarparlar ve hedef malzemeden bir fırlatma saçılmasına sebebiyet verirler. Elektriksel boşalma proseslerinde hedef akım yoğunluğu, gerilim ve çalışma basıncının değiştirilmesi hariç bağımsız olarak kontrol edilemez. Saçılma prosesleri; diyot saçılma, triod saçılma, RF saçılma ve magnetron saçılma prosesi olmak üzere 4 gruba ayrılır. Çalışmalarımızda magnetron saçılma prosesi kullanılmıştır.

Magnetron Saçılma: Temel saçılma işlemlerinde, bir hedef (katot) levha, hedefin ön tarafına yerleştirilen elektriksel boşalma oluşturan enerjik iyonlar tarafından bombardıman edilir. Bombardıman işlemi, ince bir film gibi bir taban malzeme üzerine yoğunlaşabilen hedef atomların saçılmasına sebep olur. İkincil elektronlar da iyon bombardımanının bir sonucu olarak hedef yüzeyinden yayılır. Bu elektronlar plazmanın devam etmesinde önemli rol oynarlar. Bu basit saçılma işlemi uzun yıllardır bilinir ve çoğu malzeme bu yöntemle başarılı bir şekilde kaplanır. Fakat düşük çökme hızı, plazmada düşük iyonizasyon verimi ve taban malzemede yüksek ısınma nedeniyle bu işlemin kullanımı sınırlanmıştır. Bu sınırlamalar unbalance (dengesiz) magnetron saçılması gibi yöntemlerle giderilmeye çalışılmaktadır. Hedef yüzeyine paralel olarak yerleştirilen ve bir magnetik alan oluşturan magnetronlar, ikincil elektron hareketinin hedef civarında olmasına zorlar. Magnetronlar, bir kutbu hedef merkez eksenine, diğer kutbu ise hedefin dış kenarına bir bilezik magnet olarak yerleştirilerek

düzenlenmişlerdir. Bu yöntemle elektronların odaklanması ve elektron-atom çarpışması ile oluşan iyonizasyon ihtimali artar. Bir magnetronun artan iyonizasyon verimi, hedef bölgesinde yoğun bir plazmanın oluşmasını sağlar. Bu durum hedefte artan iyon bombardımana ve daha yüksek saçılma hızına ve böylece taban malzemeye doğru daha yüksek çökme hızına neden olur.

Bir geleneksel magnetron ve unbalance magnetronlar arasındaki farklılıklar çok azdır. Fakat iki magnetron tipi arasındaki performans çok önemlidir. Bir unbalance magnetronunda, magnetlerin en dış bileziği merkezi kutba doğru güçlendirilmiştir. Bu durumda, alan çizgilerinin tümü magnetron merkezi ve en dış kutba doğru kapanmaz, fakat bazıları taban malzemeye doğru yönlendirilmiştir ve bazı ikincil elektronlar bu alan çizgilerini takip edebilir. Sonuç olarak, plazma daha uzun süre güçlü bir şekilde hedef bölgede kalmaz, taban malzemeye doğru akışa da izin verebilir. Böylece, yüksek iyon akımları, taban malzemeye dışardan bir gerilim uygulanmadan plazmadan elde edilebilir. Yapılan ilk çalışmalarda, bazı magnetron tasarımlarında bütün alan çizgilerinin kendi kendine kapanmadığı tespit edildi. Fakat Windows and Savvide (1986) sistemli şekilde magnetronların magnet yerleşimlerini değiştirerek magnetron dizaynına önemli katkıda bulundular. Farklı magnetron düzenleri arasında elde edilen plazma kapanmaları arasında mukayese Şekil 2.4’de verilmiştir.



Şekil 2.4. Farklı magnetronlar kullanılarak elde edilen plazma bölgeleri a) Geleneksel b) Unbalance (Tip 1) c) Unbalance (Tip 2)

Unbalance magnetronlar kullanmanın birçok yararı olmasına rağmen, karmaşık parçalar için tek bir kaynaktan, istenen hızda uniform bir şekilde kaplama yapmak halen zordur. Bu nedenle, ticari olarak bu teknolojiyi iyileştirmek için çoklu magnetron sistemleri geliştirilmiştir.

İngiltere’de Teer Co. çoklu magnetron sisteminin önemini anlayıp 1990 yılının başlarında ticari ve araştırma ölçekli CFUBMS sisteminin patentlenmiş dizaynını gerçekleştirdi (Teer 1996). Bugün karmaşık şekilli parçalar için yüksek kaliteli ve iyi adezyona sahip kaplamalar, CFUBMS tekniği ile kolaylıkla yapılabilmektedir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

Bu çalışmada, kimyasal kompozisyonları Çizelge 3.1 ve 3.2’de verilen AISI 316L ostenitik paslanmaz çeliği ve Ti6Al4V alaşımı kullanılmıştır. Kullanılan AISI 316L paslanmaz çeliğinin yaklaşık olarak sertliği 270-300 HV_{0,01} iken Ti6Al4V alaşımının sertliği 360-380 HV_{0,01} aralığında ölçülmüştür.

Çizelge 3.1. AISI 316L paslanmaz çeliğinin kimyasal kompozisyonu

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni
0,01223	0,476	1,46	0,0750	0,0382	16,14	2,06	10,3
Cu	Nb	Ti	V	W	Al	Co	Fe
0,514	0,0618	0,00814	0,0682	0,026	0,0163	0,186	68,56

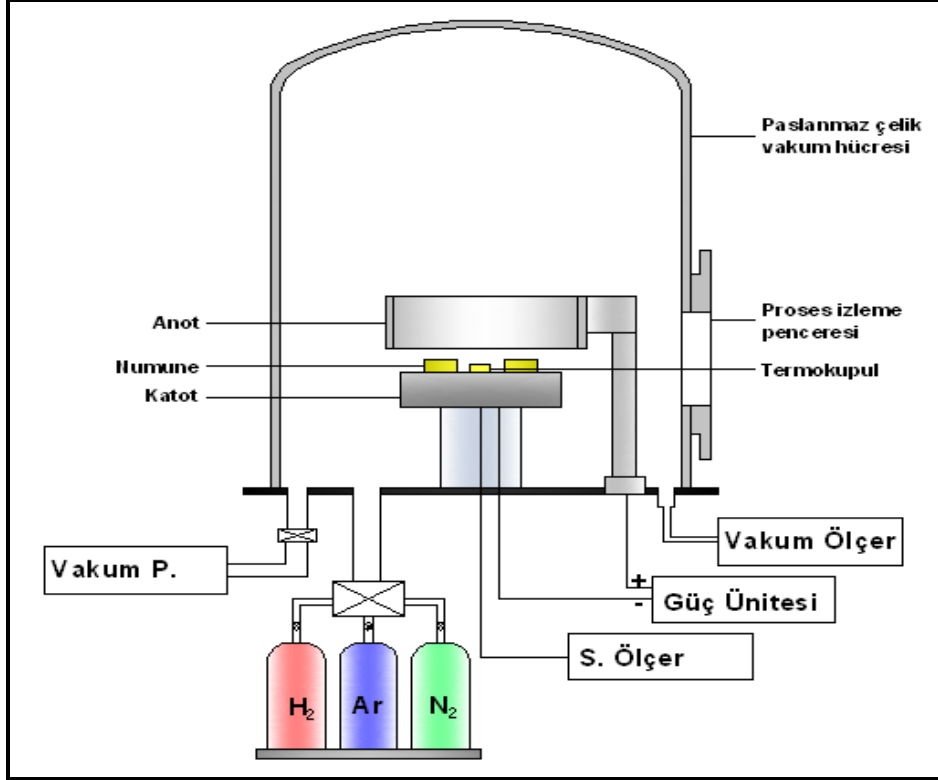
Çizelge 3.2. Ti6Al4V alaşımının kimyasal kompozisyonu

Ti	N	Fe	Al	V	C
Kalan	0,007	0,06	6,11	4	0,01

3.2. Plazma ile Nitrürleme İşlemi

Plazma ile nitrürleme işlemi Atatürk Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümünde imal edilen, Şekil 3.1’de şematik olarak gösterilen laboratuvar tipi iyon nitrürleme deney düzeneğinde gerçekleştirilmiştir. Vakum ünitesi, gaz dağıtım tertibatı, güç ünitesi ve paslanmaz çelik vakum odası plazma ile nitrürleme ünitesinin temel elemanlarını oluşturmaktadır. Vakum odası içerisine, anot ve katot yerleştirilmiş ve numune tutucu olarak tam orta noktaya yerleştirilen katot kullanılmaktadır. Katoda, izoleli bir şekilde negatif kutup ve termokupul bağlanmıştır. Sıcaklık ölçümleri katot üzerinde bulunan numunelerin altından açılan delikten geçirilen 0,5 mm çapında Ni-Cr-Ni termokupuldan

alınmıştır. Numuneler silindirik bir anotla çevrilidir. Bu silindirik anot vasıtası ile numuneler, plazma içerisinde homojen bir şekilde bombardıman edilmektedir.



Şekil 3.1. Plazma ile nitrüleme deney düzeneği.

Plazma ile nitrüleme işlemi aşağıdaki adımlarla gerçekleştirilmiştir:

- 15 mm çapındaki numuneler 5 mm yükseklikte kesildikten sonra sırasıyla 220-1200 numaralı zımparalarla mekanik olarak parlatıldıktan sonra 5, 3 ve 1 μm 'lik alümina tozları ile ince parlatma işlemine tabi tutulmuştur.
- Hazırlanan numuneler alkol ile temizlendikten sonra numune tutucuya yerleştirilmiş ve ortam vakum pompası vasıtasıyla 3 Pa basınca kadar vakumlanmıştır.
- İyon nitrüleme işlemine başlamadan önce numuneler üzerinde bulunabilecek kirlilikleri gidermek amacıyla, 400 V gerilim altında, 15 dakika süre ile ortama H_2 gazı verilerek bir ön saçılma işlemi yapılmıştır.

- Deneş planında belirlenen oranda 316L paslanmaz elik için %80H₂ ve %20N₂, Ti6Al4V alaşımı için %75N₂-%25Ar gaz karışımı ortama verilmiştir.
- Ortam basıncı iğne vanalar yardımı ile 500 Pa'a sabitlenmiştir.
- Elektriksel boşalma gc ünitesinin açılmasıyla başlamıştır.
- Numune sıcaklığı deneş planına göre belirlenen değere gelinceye kadar uygulanan gerilim artırılmıştır. Numune tutucu üzerine yerleştirilen numuneler arasındaki simetri nedeniyle ortadaki bir numuneden alınan sıcaklık değeri bütün numuneler içinde aynı kabul edilmiştir.
- Belirlenen sıcaklığa ulaşır ulaşmaz, nitrüleme işlem zamanı başlatılmıştır.
- Deneş sona erdikten sonra vakum ortamında numuneler oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur.

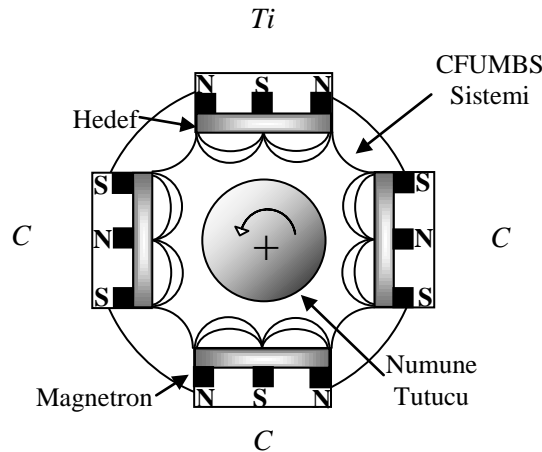
3.3. Kaplama Sistemi

Ti-DLC sert film kaplama ve dubleks yüzey işlemi Teer Co. tarafından üretilen ve Şekil 3.2'de şematik olarak verilen CFUBMS sistemi ile yapılmıştır. Sistem 4 magnetronlu olup, magnetler değişik olarak kutuplanmıştır. Uniform ve daha yoğun kaplama oluşturmak için kaplanacak numuneler plazma içerisinde döndürülmüştür.

Kaplama işlemi aşağıdaki adımlarda gerçekleştirilmiştir;

- Hazırlanan numuneler vakum odası içerisine yerleştirilmiştir.

- 2-2.5 Pa'a kadar vakum pompaları vasıtasıyla oda vakumlanmıştır. İstenen vakum değerine ulaştıktan sonra ortama Ar gazı verilerek ortam çalışma basıncı değerine sabitlenmiştir.
- Taban malzeme yüzeyinde bulunabilecek kirlilikleri gidermek amacı ile iyon temizleme işlemi yapılmıştır.
- Taban malzeme üzerine daha iyi temas sağlamak, film ve altlık ara yüzeyinde artık gerilmeleri azaltmak ve taban malzeme yüzeyindeki oksit tabakasını uzaklaştırarak daha iyi adezyon sağlamak için Ti ara tabaka kaplanmıştır. Daha sonra Ti ara tabaka üzerine DLC film büyütülmüştür.
- Deney planında belirlenen şartlara göre (-100V taban malzeme ön gerilimi, 6A Ti hedef akımı, 100 Hz frekans, 2,5 µs darbe süresi) yapılmış ve iyonlaştırma işlemi için de argon soy gazı kullanılmıştır. Kaplama süresi sona erdiğinde akım ve gerilim kesilerek numuneler soğumaya bırakılmıştır.



Şekil 3.2. CFUMBS Sistemi

Yüzey işlemlerinin karşılaştırıldığı grafiklerde, işlemsiz, plazma ile nitrürlenmiş, Ti-DLC kaplanmış, ve dubleks yüzey işlemi uygulanmış numuneler kullanılmıştır. Karşılaştırmanın uygun olması açısından, 316L paslanmaz çeliği için 500°C'de 8 saat

nitrürlenmiş numuneler ile aynı şartlarda nitrürlendikten sonra Ti-DLC kaplanarak dubleks yüzey işlemi uygulanmış numuneler kullanılmıştır. Ti6Al4V alaşımı için ise 750°C'de 4 saat nitrürlenmiş numuneler ile aynı şartlarda nitrürlendikten sonra Ti-DLC kaplanarak dubleks yüzey işlemi uygulanmış numuneler kullanılmıştır.

3.4. XRD, SEM ve Optik Mikroskop Çalışmaları

Plazma ile nitrürlenmiş, Ti-DLC kaplanmış ve dubleks yüzey işlemi uygulanmış 316L paslanmaz çelik ve Ti6Al4V alaşımı yüzeyinde oluşan fazlar $\lambda=1.5405 \text{ \AA}$ dalga boyuna sahip Cu-K α kullanılarak Rigaku-2200D/Max XRD cihazı vasıtasıyla belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) pik listeleri ile karşılaştırılarak oluşan fazların kimyasal kompozisyonları tespit edilmiştir.

Numunelerin içyapısı, yüzey görünümü, aşınma izleri, korozyon sonrası yüzey görüntüsü ve yorulmuş malzemelerin kırılma yüzeyleri Jeol 6400 SEM (taramalı elektron mikroskobu) kullanılarak incelenmiştir. Metalografik incelemeler için dağlama işlemi, 316L paslanmaz çeliği 3 birim gliserin, 2 birim HCl ve 1 birim HNO₃'den oluşan solüsyon kullanılarak, Ti6Al4V alaşımı ise 1 birim HCl ve 2 birim HNO₃'den oluşan solüsyon kullanılarak yapılmıştır. Çizme testi sonrası elde edilen çizik görüntüleri Metkon optik mikroskobu ile incelenmiştir.

3.5. Mikrosertlik Ölçümleri

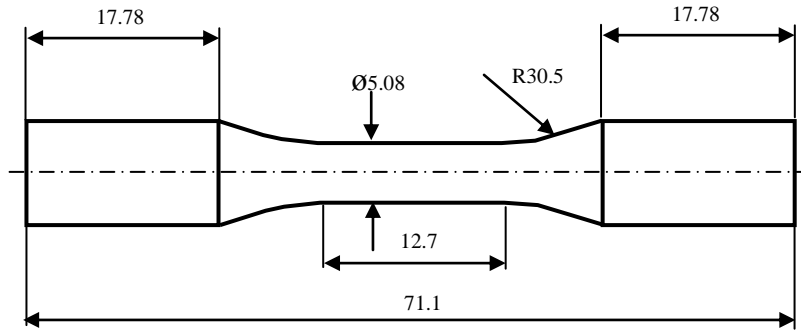
Plazma ile nitrürlendirme işleminden sonra, 15 mm çapındaki ve 5 mm yüksekliğindeki numuneler bakalite alındıktan sonra yüzeyleri 150-1200 numaralı SiC zımparalardan geçirildikten sonra 1 μ ve 0,05 μ 'luk alümina pasta ile parlatılmıştır.

Mikrosertlik ölçümleri farklı yükler (10, 25, 50 g) altında ve 15 sn yükleme süresinde Buehler mikro sertlik cihazı ile en dış kısımdan yaklaşık 25-30 μ m uzaktan başlamak üzere numune merkezine doğru 25 μ m de bir olmak üzere her mesafede en az üç ölçüm

alınmış ve bu değerlerin ortalaması çizelgelerde verilmiştir. Yüzeğe yakın ölçülen ilk sertlik değeri yüzeğe sertliği olarak kabul edilirken, merkeze doğru çekirdek malzeme sertliğine ulaşılan kadar gidilen mesafe difüzyon derinliği olarak kaydedilmiştir.

3.6. Yorulma Deneyleri

Yorulma deneyleri, boyutları Şekil 3.3'te verilen standartlara uygun silindirik numuneler kullanılarak yapılmıştır. Yorulma numunesi boyutları ASTM E466-96'ya göre belirlenmiştir. Numuneler CNC tezgahında işlenmiş olup, yüzeylerine polisaj yapılmıştır.

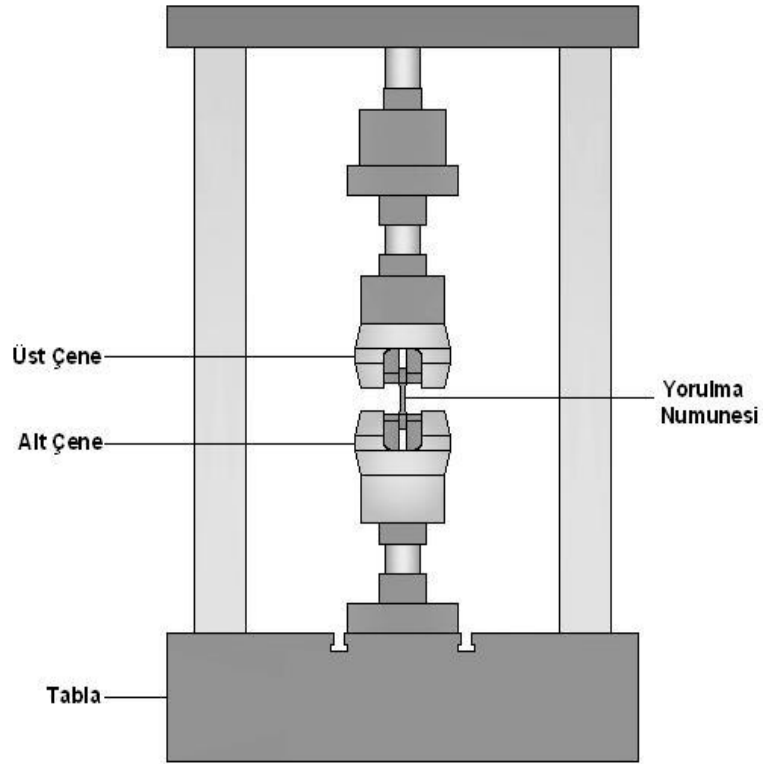


Şekil 3.3. Yorulma deney numunesi

Yorulma dayanımını belirlemek için Şekil 3.4'te şematik olarak gösterilen Instron 8870 aksenal (çeki-bası) hidrolik yorulma cihazı kullanılmıştır. Yorulma deneyleri 30 Hz frekans altında yapılmıştır. Numuneler cihazın hidrolik çenelerine bağlanarak, verilen yükte bir kırılma olup olmadığı araştırılmıştır. Yorulma cihazı bilgisayar kontrollü olup, kırılma olduğunda cihazı durdurmakta ve kırılma anındaki devri monitör üzerinde göstermektedir. Yorulma sınırı $2 \cdot 10^6$ çevrim olarak kabul edilmiş ve bu değere ulaşıldığı zaman cihazın otomatik olarak durdurulması bilgisayar programı yardımıyla yapılmıştır.

Bu çalışmada S-N eğrisi oluşturmak için sonuçlara bi-lineer tip S-N eğrisi uygulanmıştır. Bu yöntemde S-N eğrisi lineer ve yatay olmak üzere iki kısımda oluşmaktadır. Lineer kısım S-N diyagramının da yatay kısmı içermeyen kırılmanın

oluşmadığı en yüksek gerilme değerine kadar uzanan kısımdır. Lineer kısımda 5 gerilme seviyesi belirlenerek, her bir gerilme seviyesinde 3 tekrar yapılmıştır. Eğri uygunluğu testi JSME S 002-1981 standardına göre yapılmıştır. Yatay kısım için ise Staircase metod kullanılmıştır (Collins, 1993). Bu kısımda 11 numune denenerek yorulma sınırı belirlenmiştir.

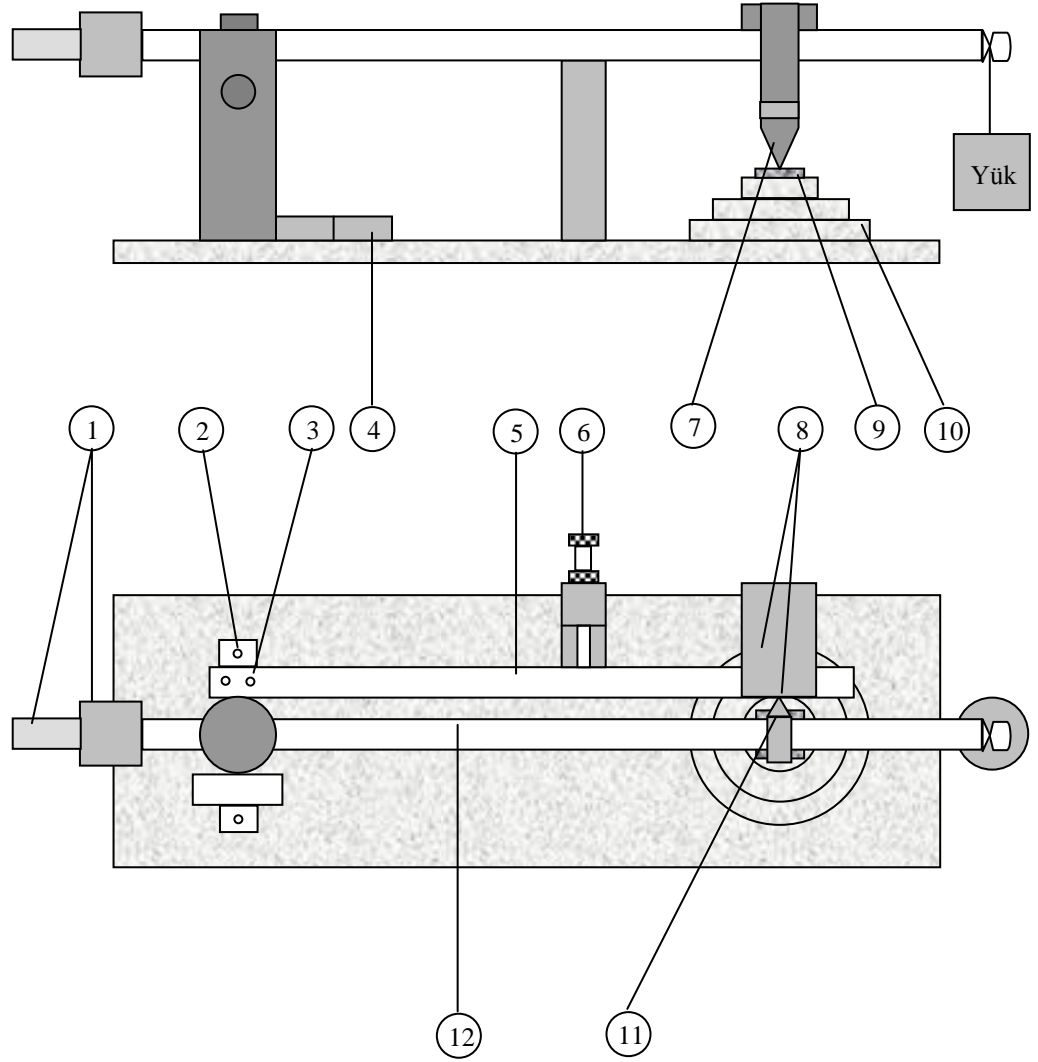


Şekil 3.4. Aksenal çeki-bası yorulma cihazının şematik gösterimi

3.7. Aşınma Deneyleri

Temas halinde bulunan iki yüzeyde, malzemenin katı yüzeyden istenilmediği halde kopup ayrılması olayına aşınma denir. Bu durumda yüzeyler ilk şekillerini kaybederler. Kısaca, amaçlanan fonksiyonlarını normal bir şekilde yerine getiremez olurlar. Aşınma, adezif, abrazif, yorulma, korozif, fretting, katı partikül, akışkan veya kaviteasyon sonucu oluşan erozyon şeklinde meydana gelir. Tribolojik özellikleri belirlemek için Şekil 3.5’de şematik olarak gösterilen Teer POD2 pim-disk aşınma cihazı kullanılmıştır. Hazırlanan

15mm çapında 5mm yüksekliğinde numuneler 5 mm çapında tungsten karbür bilyeye karşı kuru sürtünme şartlarında aşındırılmıştır. Uygulanan pim-disk aşınma deney şartları Çizelge 3.3’de verilmiştir.



- | | |
|---|--------------------------------|
| 1. Denge ağırlıkları | 7. Aşındırıcı bilye |
| 2. Aşınma iz çaplarını ayarlama başlığı | 8. Sürtünme cell,pim |
| 3. Kiriş bağlama cıvataları | 9. Numune |
| 4. Aşınma iz yarıçap mikrometre ayarı | 10. Dönen numune tablası |
| 5. Sürtünme cell bağlı kiriş | 11. Sürtünme kuvveti ileticisi |
| 6. Kiriş paralellik ayarı | 12. Yükleme kirişi |

Şekil 3.5. Pim-disk aşınma cihazının şematik gösterimi.

Çizelge 3.3. Pim-disk aşınma deneyi şartları.

Parametreler	Değerler
Uygulanan yük	10 N
Aşınma izi çapı	10 mm
Sıcaklık	22±2°C
Nem	%50±10
Aşındırma hızı	4.7 m/dak
Aşındırma süresi	1800 s
Aşındırma mesafesi	141 m

Yapılan deneyler esnasında sürtünme katsayısı, cihaz tarafından otomatik olarak verilmektedir. Deney öncesinde ve sonrasında yüzey pürüzlülüğü, Mitutoyo marka yüzey profilometre vasıtasıyla belirlenmiştir.

Kaplamanın aşınma oranı aşağıdaki eşitlikler vasıtasıyla belirlenmiştir.

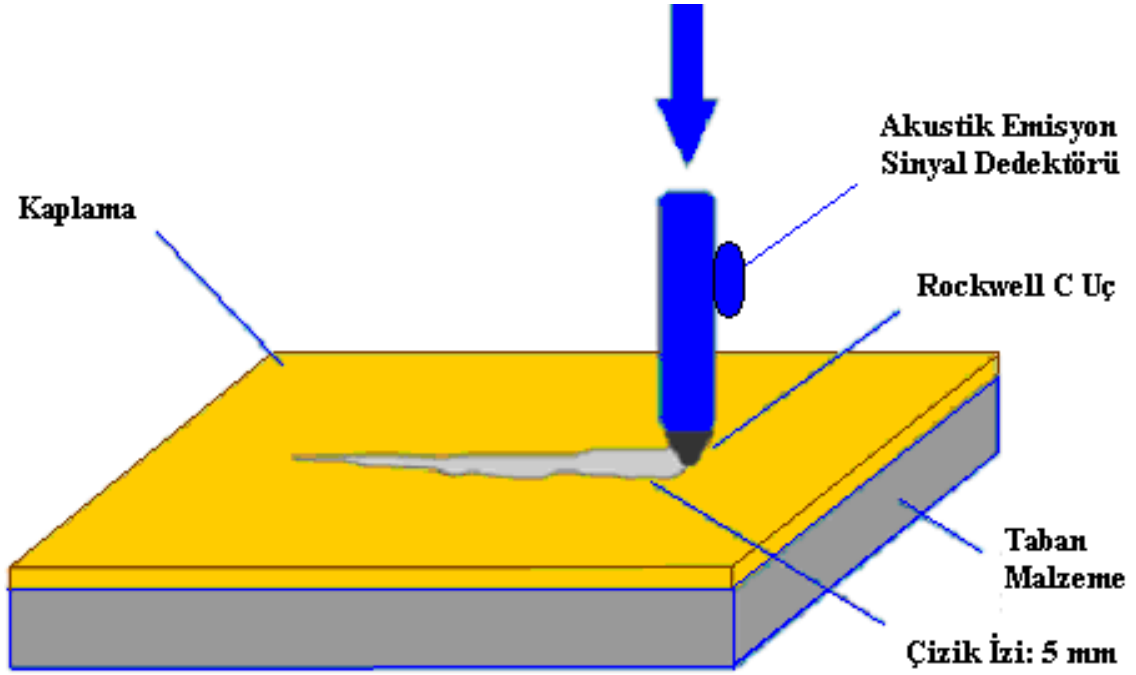
$$\text{Kaplamanın aşınma oranı} = \frac{\text{Aşınan hacim}}{\text{Uygulanan yük} * \text{Aşınma mesafesi}} \quad (3.1)$$

$$\text{Aşınma mesafesi} = \text{Aşınma izinin çevresi} * \text{Dönme devri} * \text{Aşınma zamanı} \quad (3.2)$$

3.8. Çizme Testi

Yapışma gerilmesi, taban malzemedan bir kaplama malzemesini koparmak için gerekli olan gerilmedir. Kaplamanın bozulmaya başladığı normal yüke kritik yük denir ve L_c ile gösterilir. Kritik yük, akustik emisyon, sürtünme kuvvetinin izlenmesi veya çizme hattının optik/elektron mikroskobu yardımıyla incelenmesiyle tespit edilebilir (Efeoğlu 1993). Bu çalışmada, Ti-DLC kaplanmış ve dubleks yüzey işlemi uygulanmış

numunelerin adezyonu RST (CSM-Revetester) cihazı ile tespit edilmiştir. Bu test, 120° konik açılı elmas Rockwell C uçla gerçekleştirilmiştir.

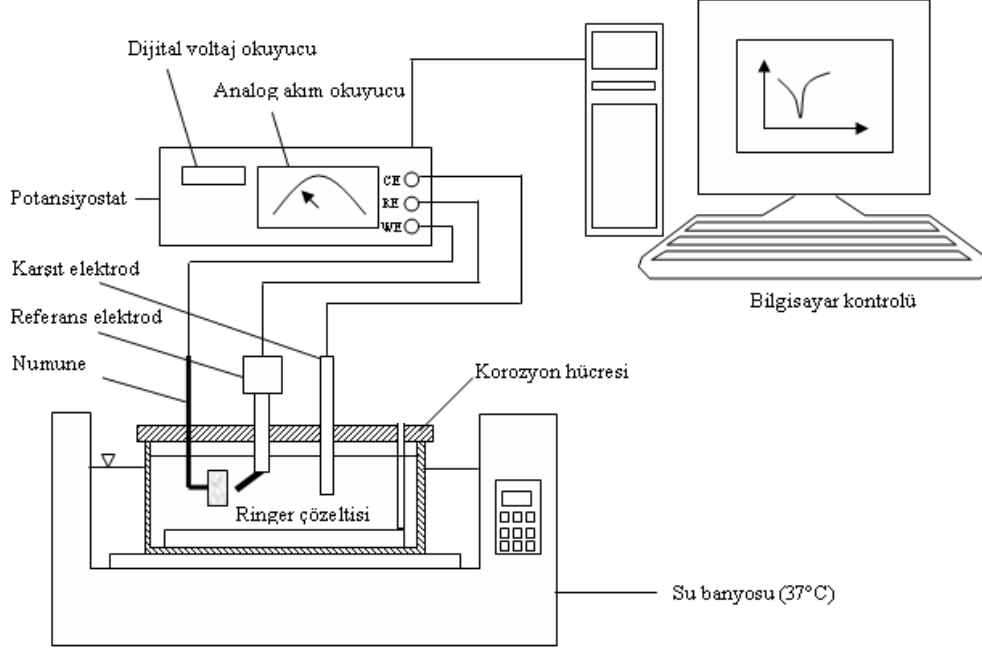


Şekil 3.6. Çizme testi

3.9. Korozyon Deneyleri

Korozyon testleri Ringer çözeltisinde (vücut sıvısı) oksijenden arındırılmış çözelti şartlarında, WENKING marka PGS95 polarizasyon test cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deney düzeneğinin şematik resmi Şekil 3.7’de verilmiştir. Polarizasyon ölçümleri Ag/AgCl referans elektrot (RE) ve bir platin levha (Pt) karşıt elektrot (CE) kullanılarak üç elektrot tekniğine göre bir korozyon hücre içerisinde yapılmıştır. Burada kullanılan korozyon hücresi deney amacına uygun olarak tasarlanmış ve imal ettirilmiştir. Numuneler ilk olarak, açık devre potansiyeline (OCP) ulaşılan kadar oksijenden giderilmiş ortamda (N₂ atmosferinde) yaklaşık olarak 45 dakika bekletildi. Daha sonra tüm deney numuneleri ortalama -600/-600mV potansiyel sınırları içinde kalacak şekilde 1000mV/dak’lık tarama hızlarında potansiyodinamik olarak polarizasyon ölçümlerine tabi tutulmuştur. Korozyon testleri esnasında gerçek

vücut şartlarının sağlanabilmesi için korozyon hücrelerini homojen olarak 37°C de tutabilmek için bütün deneyler su banyosu içerisinde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.7. Korozyon deney düzeneği

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

316L paslanmaz çelik ve Ti6Al4V alaşımı üzerine plazma ile nitrürleme, Ti-DLC kaplama ve dubleks yüzey işlemi yapılmıştır. Yapılan analizlerden elde edilen sonuçlar taban malzemelere göre ayrı ayrı verilmiştir.

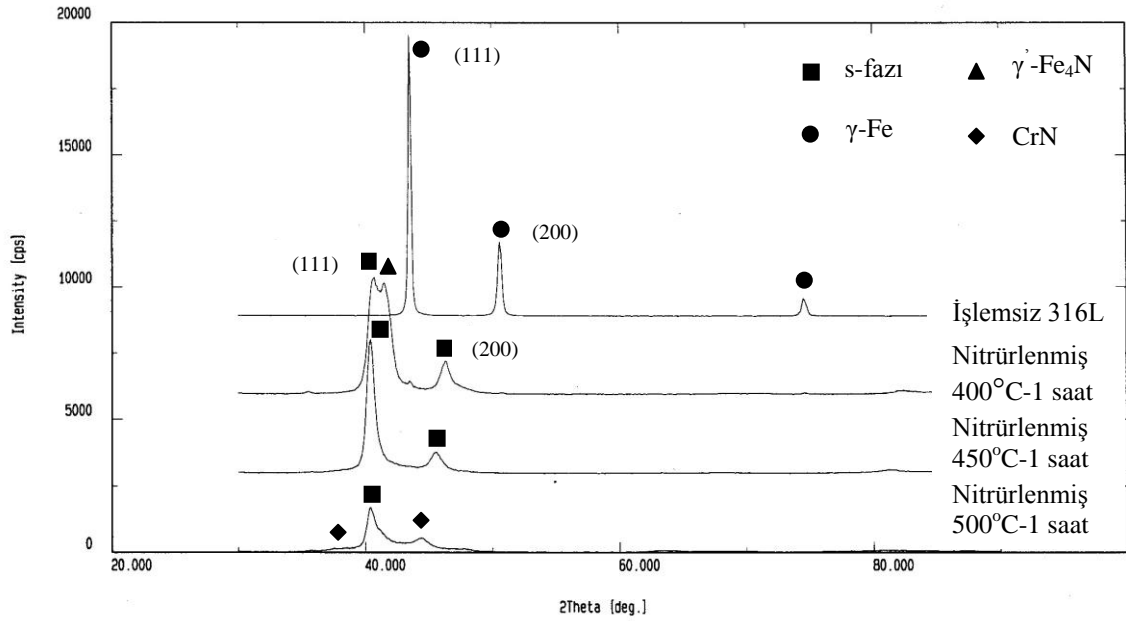
4.1. 316L Paslanmaz Çeliğinin Plazma ile Nitrürleme, Ti-DLC Kaplama ve Dubleks Yüzey İşlemi

4.1.1. XRD analizleri

İşlem görmemiş ve farklı işlem süreleri ve sıcaklıklarına göre nitrürlenmiş numunelere ait karşılaştırmalı XRD sonuçları Şekil 4.1, 4.3 ve 4.4'te verilmiştir. XRD grafiklerinde, işlem görmemiş 316L paslanmaz çelikte yapının tamamen ostenit fazından oluştuğu görülmüş ve yalnızca ostenit pikleri tespit edilmiştir. Plazma ile nitrürlenmiş numunelerde ise işlem parametrelerine bağlı olarak modifiye olmuş tabaka içerisinde s-fazı, CrN ve γ -Fe₄N fazları meydana gelmiştir.

Şekil 4.1'de %80H₂-%20N₂ gaz karışımında, 1 saatlik işlem süresinde farklı işlem sıcaklıklarının etkisi araştırılmıştır. Nitrürleme işlemi ile birlikte ostenit piklerinin tamamen kaybolduğu görülmektedir. Nitrürlenmiş numunelere ait XRD pikleri dikkatli bir şekilde incelendiğinde, aslında ostenit piklerinin bir blok halinde düşük yansıma açlarına kaydığı görülebilir. Ostenit piklerinin düşük açlara kaymış hali, literatürde aşırı doymuş yarı kararlı bir faz olarak tanımlanan s-fazını oluşturmuştur. Düşük sıcaklıklarda (400 ve 450°C) yapının ağırlıklı olarak s-fazından oluştuğu görülmektedir. Bu fazın oluşumu aslında azot ve krom atomlarının difüzyonu ile ilgilidir. 400°C'de bir arayer atomu olan azot atomlarının ostenit kafesi içerisine difüzyonu rahat bir şekilde gerçekleşirken, bir yer alan atomu olan krom atomlarının difüzyonu engellenir. Yüzey merkezli kübik kristal kafes yapısına sahip olan ostenit yapısına arayer olarak azot atomlarının difüzyonu ostenit kafesini genişletir. Bu yüzden, s-fazı literatürde, ostenitin

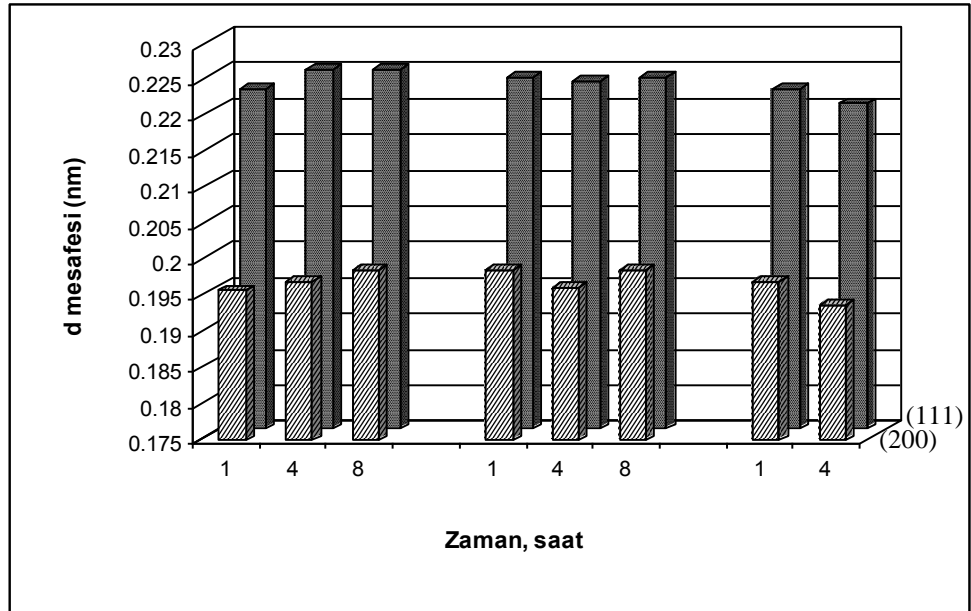
genişlemesinden dolayı oluşan bir faz olarak bilinir ve genişlemiş ostenit (γ_N) olarak da isimlendirilir.



Şekil 4.1. %80H₂-%20N₂ gaz karışımında, 1 saatlik işlem süresinde, 400, 450 ve 500°C’de nitrülenmiş numunelerin XRD sonuçları

Ostenit kafesinin azot atomlarının etkisi ile çarpılması tabaka içerisinde yüksek basınç gerilmelerine sebep olur. İşlem görmemiş 316L paslanmaz çeliğinin (111) ve (200) düzlemlerinden yansıyan pikleri ile nitrüleme sonucu bu piklerin kaymasıyla oluşan s-fazının (111) ve (200) düzlemlerinden yansıyan pikler karşılaştırıldığında, düzlemler arası mesafenin (d) genişlediği Şekil 4.2 ve Çizelge 4.1’de açıkça görülmektedir. S-fazına ait düzlemler arası mesafe, s-fazı içerisindeki azot yoğunluğuna ve bu fazın şiddetine bağlıdır. Şekil 4.2 ve XRD grafikleri birlikte incelendiğinde, s-fazının pik şiddetinin arttığı işlem parametrelerinde d mesafelerinin de arttığı tespit edilmiştir. Bir başka ifadeyle, yüzey merkezli kübik ostenit yapısının arayer azot atomu ile doyuma ulaşacağı noktaya kadar azot yoğunluğunun artması, ostenit kristal kafesindeki düzlemler arası mesafenin artmasına sebep olur. 1 saatlik sabit işlem süresi için sıcaklığın düzlemler arası mesafe üzerine etkisi incelendiğinde, 450°C’ye kadar düzlemler arası mesafenin arttığı 500°C’de ise azaldığı gözlemlenmiştir. 500°C’de CrN

oluşumu için s-fazından ayrılan azot atomlarının, s-fazının şiddetinin dolayısıyla düzlemler arası mesafenin azalmasına sebep olduğu düşünülmektedir. Dikkat çeken diğer önemli bir nokta ise, işlem parametrelerine göre düzlemler arası mesafenin değişiminin (111) ve (200) düzlemlerinde benzerlik göstermesidir. Bu durum hem (111) düzleminden hem de (200) düzleminden yansıyan s-fazı piklerinin aynı kristal kafes yapısına fakat farklı kafes parametrelerine sahip olduğunu göstermektedir. Elde edilen bu sonuç Sun *et al.* (1999) tarafından da desteklenmektedir.



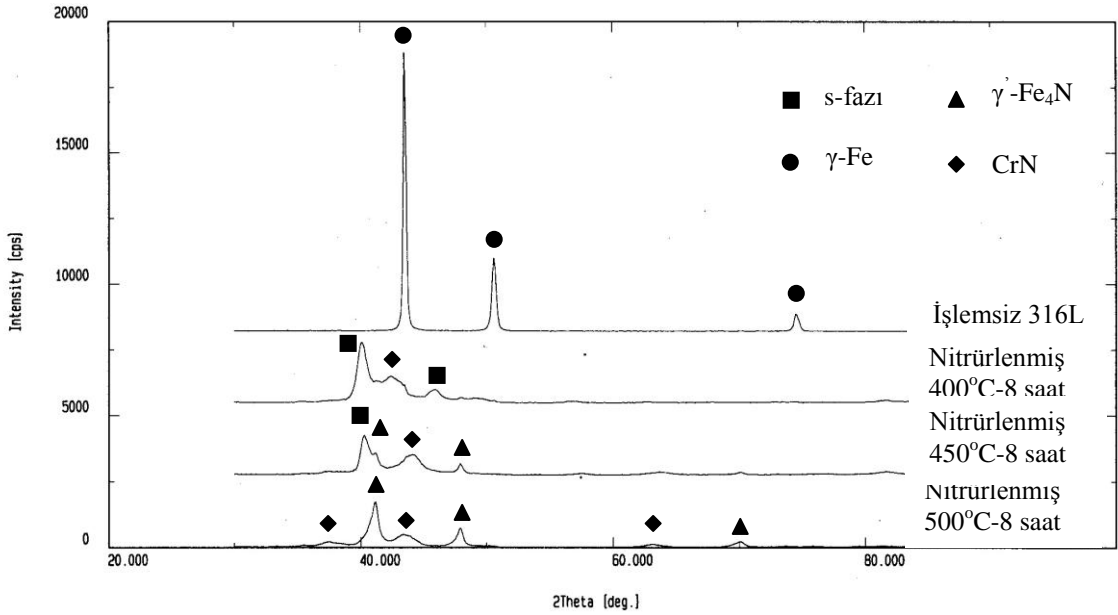
Şekil 4.2. Düzlemler arası mesafenin nitrüleme sıcaklığı ve zamanı ile değişimi

450°C'ye kadar olan sıcaklıklarda ve düşük işlem sürelerinde Cr atomlarının aktivasyonu yetersiz olduğundan CrN ve Cr₂N gibi nitrür çökeltilerini oluşturma eğilimleri azdır. Böylece yapı içerisinde bağ yapmayıp serbest kalan krom atomları, katı çözelti içerisinde oksijenle reaksiyona girerek koruyucu pasif oksit tabakasının oluşmasını sağlarlar. Bu yüzden, düşük sıcaklıklarda nitrüleme sonucu paslanmaz çeliğin korozyon direncinde krom eksikliğinden dolayı bir azalma görülmez (Singh *et al.* 2002; Borgioli *et al.* 2005).

Çizelge 4.1. İşlemsiz ve farklı şartlarda nitrülenmiş 316L paslanmaz çeliğinin (111) ve (200) düzlemlerinden yansıyan piklerin düzlemler arası mesafesi

Nitrüleme Şartları (%80H ₂ -%20N ₂ Gaz Karışımı)		İşlemsiz 316L Paslanmaz Çelik			
		d (111)		d (200)	
		0,20742		0,17991	
Sıcaklık (°C)	Zaman (saat)	d (111)	d (200)	Kafes parametresi (111)	Kafes parametresi (200)
400°C	1	0,22255	0,19593	0,3855	0,3919
	4	0,22522	0,19714	0,3901	0,3943
	8	0,22522	0,19877	0,3901	0,3975
450°C	1	0,22414	0,19877	0,3882	0,3975
	4	0,22361	0,19633	0,3873	0,3927
	8	0,22414	0,19877	0,3882	0,3975
500°C	1	0,22255	0,19714	0,3855	0,3943
	4	0,2204	0,19395	0,3817	0,3979

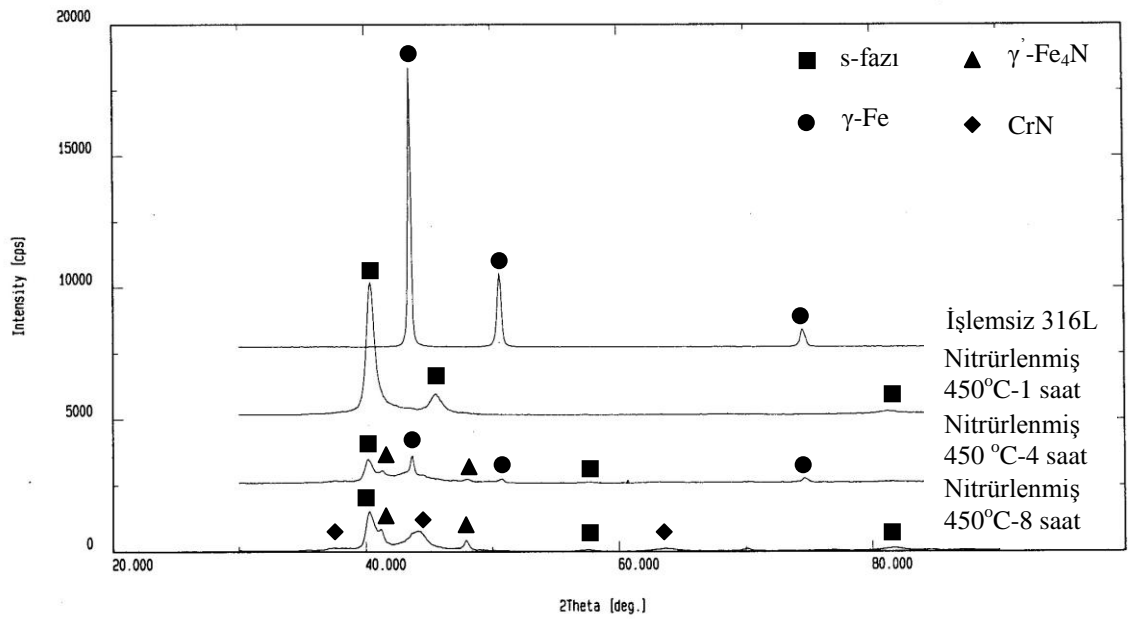
Şekil 4.1 ve 4.3 birlikte değerlendirildiğinde, işlem sıcaklığının artışı ile birlikte modifiye olmuş tabaka içerisinde s-fazı ile birlikte γ' -Fe₄N ve CrN fazlarının oluştuğu görülmektedir. Şekil 4.3'de görüldüğü gibi hem sıcaklığın hem de süresinin uzun olması yapının tamamen CrN ve γ' -Fe₄N fazlarından oluşmasına sebep olmuştur. Sıcaklık yükseldikçe krom atomlarının aktivasyonunun arttığı, bu nedenle azot atomları ile bağ yapma eğiliminin arttığı düşünülmektedir. İşlem sıcaklığı 450°C'ye ulaştığında s-fazı içerisindeki azot atomları yapıdan ayrılmaya başlar ve ortamdaki krom atomları ile birleşerek CrN çekirdeklerinin oluşmasına sebep olur. İşlem süresi arttıkça oluşan CrN çekirdekleri büyür (Singh *et al.* 2002). CrN fazı, aktivasyonu artan Cr atomları ile s-fazından ayrılan azot atomlarının birleşmesiyle oluştuğu için artan işlem süresi ve sıcaklığı, CrN miktarını artırırken s-fazı piklerinin şiddetinde azalmaya sebep olmuştur. Ayrıca sıcaklığın artışı yarı kararlı s-fazının, kararlı γ' -Fe₄N fazına dönüşmesine sebep olur (Borgioli *et al.* 2005). 500°C sıcaklık ve 8 saatlik işlem süresi sonunda yapının tamamen nitrür fazlarından (CrN ve γ' -Fe₄N) oluştuğu görülmüştür.



Şekil 4.3. %80H₂-%20N₂ gaz karışımında, 8 saatlik işlem süresinde, 400, 450 ve 500°C’de nitrülenmiş numunelerin XRD sonuçları

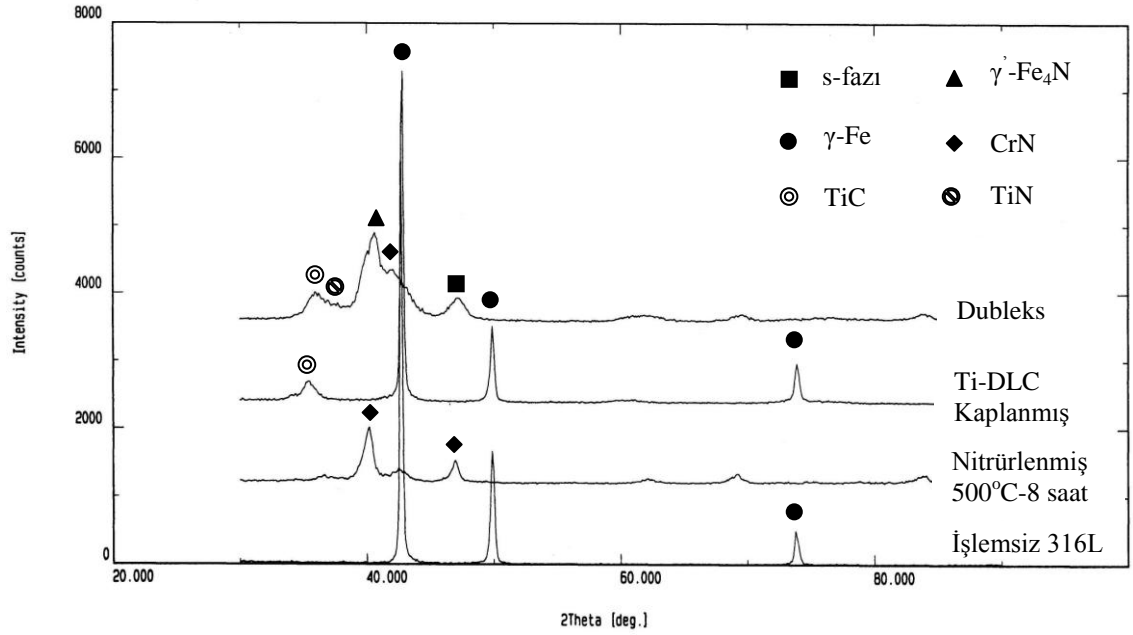
Nitrüleme süresinin etkisini belirlemek amacıyla %80H₂-%20N₂ gaz karışımı ve 450°C sıcaklıkta 1, 4 ve 8 saatlik işlem sürelerinde yapılan deneylere ait XRD sonuçları Şekil 4.4’de verilmektedir. 1 ve 4 saatlik işlem sürelerinde yapı tamamen s-fazından oluşurken, süre 8 saate çıkarıldığında CrN çökeltilerinin olduğu gözlemlenmiştir. Sürenin artışı ile birlikte s-fazı piklerinin şiddetinde azalma, CrN fazına ait piklerin şiddetinde artış tespit edilmiştir. Ayrıca, işlem süresinin artışı ile s-fazı piklerinin daha düşük yansıma açlarına kaydığı görülür. Bu durum, işlem süresinin artışı ile birlikte tabaka içerisindeki azot yoğunluğunun artmasından ve ostenit kafesinin daha fazla çarpılmasına sebep olmasından kaynaklanmaktadır. Kafes yapısında meydana gelen bu çarpılma mukavemetin ve sertliğin artmasına sebep olur (Fossati *et al.* 2006). Dolayısıyla yüksek sıcaklık ve sürelerde kafes çarpılmaları fazla olacağından sertlik de artmaktadır. İşlem görmemiş 316L paslanmaz çeliğine ait XRD sonuçlarına göre (111) düzleminden yansıyan ostenit fazı 43,5°’de ve (200) düzleminden yansıyan ostenit fazı 50,6°’de görülürken, nitrüleme sonrası s-fazı pikleri (111) düzlemi için 40,3° ve (200) düzlemi için 45,8°’ye kaymıştır. (111) düzlemi için kayma miktarı 3,2° iken, (200) düzlemi için 4,8°’dir. Bu kayma miktarları arasındaki fark (200) düzleminin daha fazla azot içermesinden kaynaklanmaktadır. Ostenit kafesi içerisindeki azot yoğunluğunun

artışı, kafesin daha fazla çarpılmasına sebep olmuş ve genişletmiştir. Grafikte dikkati çeken bir başka nokta ise s-fazına ait yansıma açılarının kayma miktarı 4 ve 8 saat süreleri için aynı olmasıdır. Bir başka ifadeyle, kayma miktarı 4 saatlik işlem sürelerine kadar artmakta ve daha sonra sabit kalmaktadır. Bu sonuç, s-fazı içerisindeki azot yoğunluğunun 4 saatlik işlem süresi sonunda maksimum değere ulaşmasından kaynaklanmaktadır (Singh *et al.* 2002; Fossati *et al.* 2006).



Şekil 4.4. %80H₂-%20N₂ gaz karışımında, 450°C'de, 1, 4, 8 saatlik işlem sürelerinde nitrürlenmiş numunelerin XRD sonuçları

Plazma ile nitrürlenmiş, Ti-DLC kaplanmış ve dubleks yüzey işlemi uygulanmış (nitrüleme sonrası Ti-DLC kaplama) 316L paslanmaz çeliğine ait XRD grafiği Şekil 4.5'te verilmiştir. Seçilen nitrüleme parametrelerine göre malzeme yüzeyinde CrN ve γ' -Fe₄N fazları oluşmuştur. Doğrudan 316L paslanmaz çeliği üzerine Ti-DLC kaplanmış olan numunede ise taban malzemedeki s-fazının yanı sıra TiC fazının oluştuğu gözlemlenmiştir. Tabandan gelen ostenit fazı piklerinin şiddetlerinde azalma tespit edilmiştir. TiC fazına ait pik genel olarak çok güçlü bir şiddete sahip değildir ve amorfya yakın bir kristal yönelmesi sergilemiştir. Nitrüleme sonrası Ti-DLC kaplanmış numunelerde ise, CrN, γ' -Fe₄N, TiC ve çok az miktarda TiN fazının oluştuğu gözlemlenmiştir (Çelik *et al.* 2007; Wang *et al.* 1996).



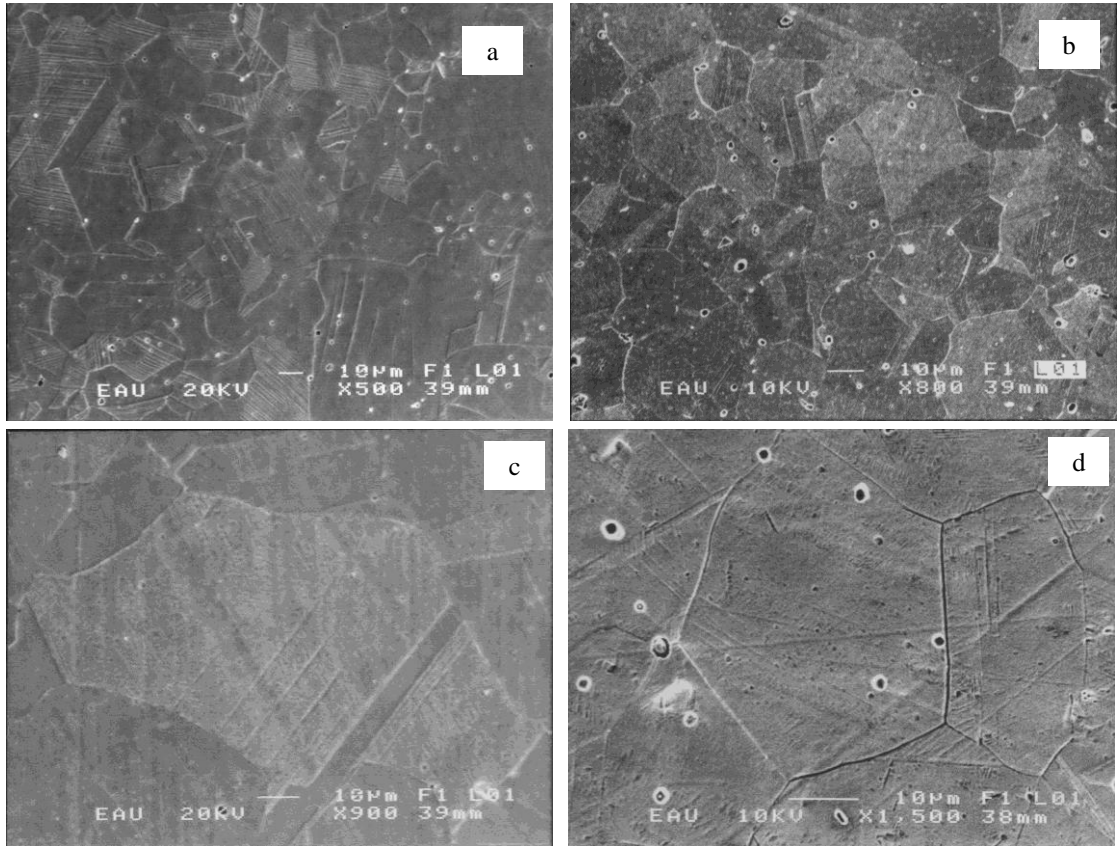
Şekil 4.5. Plazma ile nitrülenmiş, Ti-DLC kaplanmış ve dupleks yüzey işlemi uygulanmış 316L paslanmaz çeliğinin XRD analizi

4.1.2. Mikroyapı analizleri

Nitrüleme işlemi sonrası yüzeyde oluşan modifiye tabaka mekanik olarak uzaklaştırıldıktan sonra, 316L çeliğinin içyapı analizleri, 3 birim gliserin, 2 birim HCl ve 1 birim HNO₃'den oluşan solüsyon kullanılarak yapılmıştır. İşlemsiz ve plazma ile nitrülenmiş numunelere ait SEM görüntüleri Şekil 4.6 ve 4.7'de verilmiştir. İşlemsiz numunelerde ostenitik yapı ve tipik ikiz oluşumları açık bir şekilde görülmektedir. Ostenit taneleri ve 316L paslanmaz çeliğinin üretiminden gelen kayma bantları belirgindir (Şekil 4.6a). Nitrüleme işlemi sonrası oluşan yüzey özel bir morfoloji sergiler. Elde edilen yüzey plazma ile dağlanmış gibi görülmektedir. Bu dağlanmış görünüm hem nitrüleme öncesi yapılan katodik temizleme işlemi hem de nitrüleme sırasında oluşmaktadır (Şekil 4.6b) (Borgioli *et al.* 2005).

Şekil 4.6c'de görüldüğü gibi plazma ile nitrüleme işlemi sırasında ostenit taneleri içerisine arayer atomu olarak giren azot atomlarının yüzey merkezli kübik kristal kafesini genişlemeye zorlamasından dolayı oluşan bası artık gerilmeleri yeni kayma bantlarının oluşmasına sebep olurlar. Kayma bantlarının varlığı plastik deformasyona

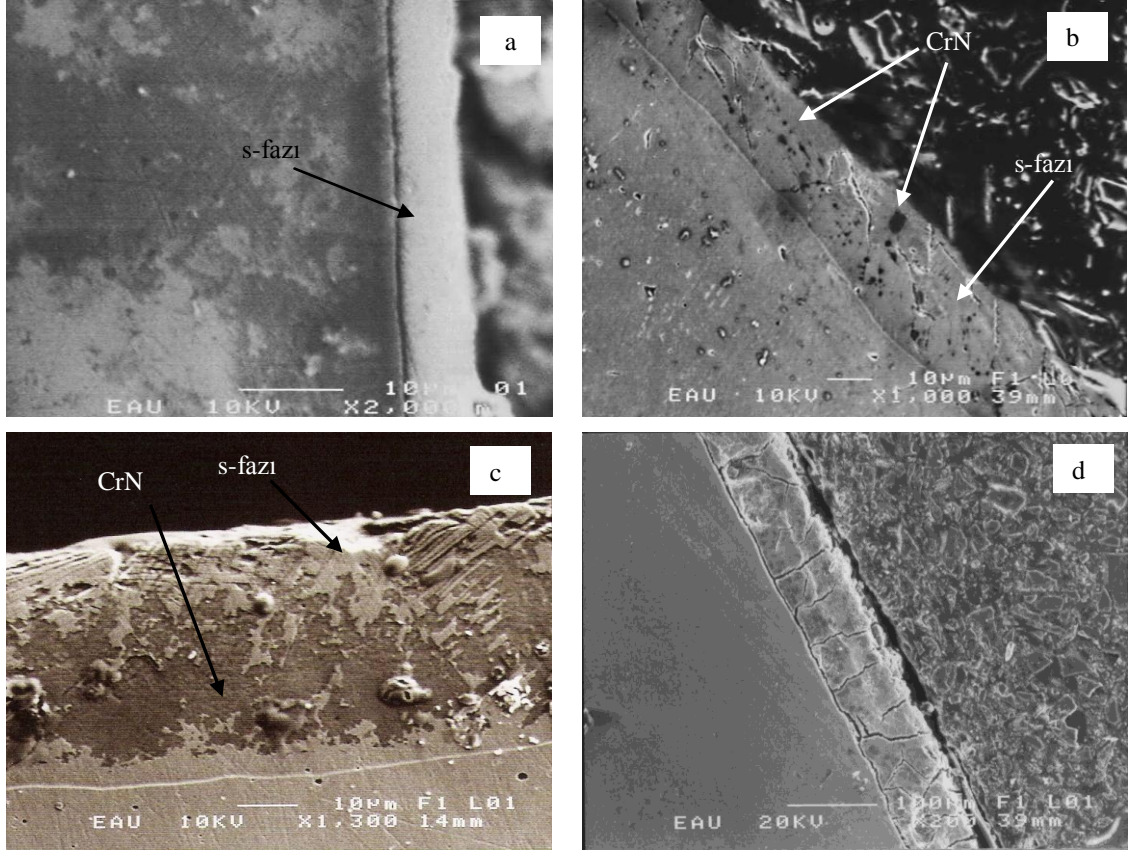
uğramış yüzey merkezli kübik bir yapının tipik yapısal bir özelliği olup, genellikle bu istif hatası oluşumu ile birlikte düşünülür. Ostenitik paslanmaz çeliklerin düşük olan istif hatası enerjisi değeri azot difüzyonu ile daha da azalır. Dolayısıyla yapı içerisindeki azot yoğunluğunu artıran yüksek sıcaklık ve uzun sürelerde yapılan nitrürleme işlemlerinde, artan istif hatası oluşum ihtimali ile birlikte kayma bantlarının miktarı da artmaktadır (Borgioli *et al.* 2005). Nitrürlenmiş numunelerin yüzeyi daha yakından incelendiğinde, oluşan bası artık gerilmelerinin etkisiyle ostenit tane sınırlarında ayrılmalar olduğu hatta bazı tanelerin birbiri üzerine doğru kaydığı şekil 4.6'de gözlemlenmiştir.



Şekil 4.6. 316L çeliğinin yüzey morfolojisi; a) İşlemsiz b) 450°C'de 1 saat nitrürlenmiş c) 500°C'de 8 saat nitrürlenmiş

Şekil 4.7'de farklı parametrelerde nitrürlenmiş numunelere ait kesitin SEM görüntüleri verilmiştir. SEM görüntülerinden, işlem sonrasında malzeme yüzeyinde taban malzeme ile belirgin bir çizgi ile ayrılmış, homojen bir kalınlığa sahip modifiye olmuş tabaka oluşumu gözlemlenmiştir. İşlem parametrelerine göre elde edilen tabaka kalınlıkları

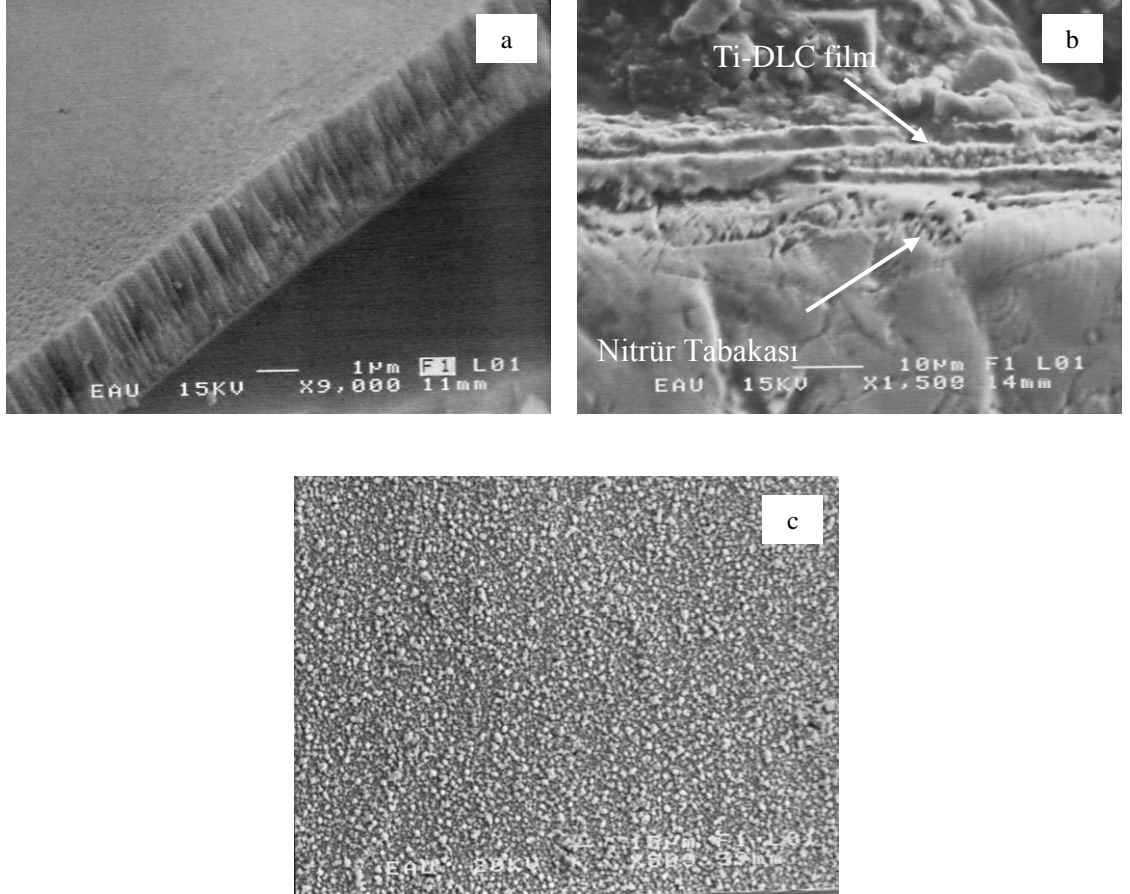
Çizelge 4.2’de verilmiştir. En düşük tabaka kalınlığı 400°C’de 1 saat nitrürleme sonucunda yaklaşık 4-5 µm ölçülürken, en yüksek tabaka kalınlığı yaklaşık 80 µm olarak 500°C’de 8 saat nitrürleme sonucunda elde edilmiştir. Oluşan tabaka kalınlığı işlem parametrelerine göre değişmektedir. İşlem sıcaklığı ve süresi arttıkça, artan difüzyon ile birlikte oluşan tabaka kalınlığı da artmaktadır. Nitrürleme işlemi sonrası yüzeyde oluşan tabakada mikroyapı olarak işlem parametrelerine göre farklılıklar görülmektedir. Şekil 4.7a’da 400°C ve 1 saat nitrürlenmiş numunelere ait SEM görüntüsü verilmiştir. Düşük sıcaklıklarda yapı içerisinde oluşan temel faz s-fazıdır (Şekil 4.1). S-fazı tabaka içerisinde beyaz bir bölge olarak görülmektedir. S-fazının tabaka içerisinde beyaz bir bölge olarak görülmesi, bu fazın kimyasal dağlayıcılara karşı dirençli olduğunun bir göstergesidir (Sun *et al.* 1999). XRD sonuçlarından da görüldüğü gibi, işlem sıcaklığı ve süresi arttıkça, s-fazını oluşturan azot atomlarının bir kısmı Cr atomları ile birleşerek CrN oluşturma eğilimine girerken, diğer bir kısmı kararlı bir faz olan γ -Fe₄N fazını oluşturur. Bu yüzden yapı içerisinde nitrür (CrN ve γ -Fe₄N) oluşum eğilimi artar. Nitrürlerin korozyona direnci az olduğundan, oluşan bu nitrürler kimyasal dağlama sonucunda tabaka içerisinde koyu renkli bölgeler olarak görülürler (Nosei *et al.* 2004). Şekil 4.7b’de 500°C’de 1 saat nitrürlenmiş numuneye ait kesit resmi verilmiştir. Nitrürlenmiş tabaka içerisinde açık renkli bölgelerin arasında koyu renkli CrN çökeltileri oluşmaya başlamıştır. Sıcaklık yeterli düzeye geldiğinde CrN yapısı numune yüzeyine çöker ve sıcaklık ve zamanın artışı ile iç kısımlara doğru difüze olmaya başlar (Oliviera *et al.* 2003). Bu yüzden yüksek sıcaklıklarda ve uzun işlem sürelerinde CrN yapısı tabakayı işgal eder ve tabaka içerisindeki açık bölgelerin koyu renkli bölgelere kıyasla çok az olduğu görülmektedir (Şekil 4.7c). SEM analizleri sonucunda, işlem sıcaklığının artışı ile birlikte tabaka içerisinde çatlak oluşumu da gözlemlenmiştir (Şekil 4.7d). Yapıda oluşan bu çatlakların s-fazının ayrışma ürünleri olan nitrürler (CrN ve Fe₄N) arasındaki kristal kafes parametlerinin uyumsuzluğundan kaynaklandığı düşünülmektedir (Jeong and Kim 2001).



Şekil 4.7. Nitrüleme işlemi sonrası oluşan modifiye tabaka; a) 400°C’de 1 saat b) 500°C’de 1 saat c) 500°C’de 4 saat d) 450°C’de 4 saat nitrürlenmiş

Manyetik alanda sıçratma ile büyütülen Ti-DLC filmin kalınlığı, silisyum altlıkların kesitlerinden alınan SEM görüntüleri vasıtasıyla tespit edilmiştir. Büyütülen film parlak siyah bir görünümde. Film kalınlığı Şekil 4.8a’da görüldüğü gibi yaklaşık 2 µm olup, çok sıkı, düzgün ve kolonsal bir yapıya sahiptir. Aşınmaya karşı direnç için istenilen sertliğe ulaşmada yoğun ve sıkı yapı önemlidir (Wang *et al.* 1999). Taban malzeme geriliminin yüksek olması plazma bölgesi içerisindeki iyonların yoğun bir film tabakası oluşturacak şekilde taban malzeme üzerine düşürülmesini sağlamıştır (Liao *et al.* 2005). 500°C’de 8 saat nitrüledikten sonra Ti-DLC kaplanmış 316L paslanmaz çeliğinin kesit resmi Şekil 4.8b’de, yüzey görüntüsü ise Şekil 4.8c’de verilmiştir. Şekil 4.8b incelendiğinde, taban malzemedan belirgin bir hat ile ayrılmış nitrürlenmiş tabakanın oluştuğu ve bu tabaka üzerine büyütülen Ti-DLC filmin kolonsal yapıda olduğu açıkça görülmektedir. Nitrüleme sonucu artan yüzey pürüzlülüğü ve kolonsal

büyüyen ince film nedeniyle dubleks işlem görmüş numunelerde de yüzey pürüzlülüğü artmıştır.



Şekil 4.8. a) Ti-DLC filminin kesit görüntüsü b) 450°C’de 4 saat nitrürlendikten sonra Ti-DLC kaplanmış 316L paslanmaz çeliğinin kesit resmi c) yüzey görüntüsü

4.1.3. Mikrosertlik incelemeleri

İşlem görmemiş, farklı işlem şartlarında plazma ile nitrülenmiş, kaplanmış ve dubleks işlem görmüş 316L paslanmaz çelik numunelere ait mikrosertlik değerleri, işlem sonrası elde edilen tabaka kalınlıkları ve tribolojik test sonuçları Çizelge 4.2’de verilmiştir.

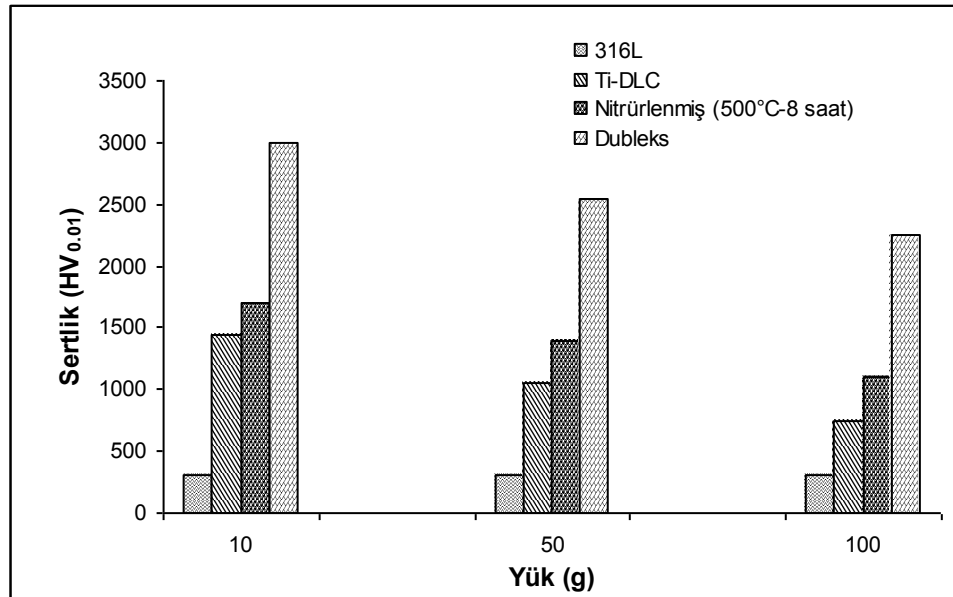
İşlem görmemiş 316L çeliğinin sertliği 270-300 HV_{0,01} olarak ölçülürken, plazma ile nitrüleme sonucunda sertlik değerlerinin arttığı görülmüştür. Ölçülen tabaka sertliğinin taban malzemeden etkilenmesini en aza indirmek için, nitrülenmiş yüzey mekanik

olarak uzaklaştırılıp parlatıldıktan sonra sertlik ölçümleri numune kesitinden alınmıştır. Yapılan sertlik ölçümlerinde, yüzey sertliğinin taban malzeme ile modifiye olmuş tabakayı birbirinden ayıran çizginin hemen altında taban malzeme sertliğine düştüğü, tabaka içerisinde ise sabit kaldığı görülmüştür. En düşük sertlik değeri ve tabaka kalınlığı 400°C ve 1 saatlik işlem süresi sonunda elde edilirken, en yüksek sertlik değeri ve tabaka kalınlığına 500°C ve 8 saatlik işlem süresi sonunda ulaşılmıştır. Plazma ile nitrürleme işlemi sonucunda elde edilen sertlik değerleri işlem görmemiş numunelerle karşılaştırıldığında, işlem parametrelerine bağlı olarak 2 ile 6 kat artmıştır. İşlem süresi ve sıcaklığı arttıkça modifiye olmuş tabaka kalınlığı ve sertlik değeri de artmaktadır. Plazma ile nitrürleme sonunda elde edilen sertlik değerleri taban malzeme sertliğine ve işlem sonucu oluşan tabakanın kalınlığına bağlıdır. Tabaka kalınlığının artışı taban malzemenin tabaka sertliği üzerine etkisini azaltır ve daha yüksek sertlik değerleri elde edilmesine sebep olur (Çelik *et al.* 2007). Ölçülen yüksek sertlik değerleri nitrürleme işlemi sonucu tabaka içerisinde oluşan fazlardan kaynaklanmaktadır. 400 ve 450°C sıcaklıklarda yapıda ağırlıklı olarak s-fazı görülmektedir. S-fazı sertliğinin yüksek olması, azot atomlarının ara yer atomu olarak ostenit kafesini bozmasına, dolayısıyla azot yoğunluğuna bağlıdır (Borgioli *et al.* 2006). Azot yoğunluğu arttıkça ostenit kafesi daha fazla çarpılmaya uğrayacak ve daha yüksek bir sertleşme etkisi beklenecektir. İşlem süresinin ve sıcaklığın artışı, yapıdaki azot yoğunluğunu artırmakta ve daha yüksek sertlik değerlerinin elde edilmesi sağlanmaktadır. Buna bağlı olarak, aynı işlem süresi ve sıcaklığında farklı gaz karışımlarında yapılan çalışmalarda, gaz karışımı içerisindeki azot miktarının artışı ile daha yüksek sertlik değerleri elde edilmiştir. Ancak bu artışın belli bir azot miktarına kadar olacağı düşünülmektedir (Fossati *et al.* 2006). 500°C sıcaklıkta ise s-fazının ayrıştığı ve CrN ve γ -Fe₄N fazlarının oluştuğu gözlemlenmiştir. 500°C sıcaklıkta 400 ve 450°C'ye göre daha yüksek sertlik değerlerinin elde edilmesi, CrN ve γ -Fe₄N'den oluşan çift fazlı yapının sertlik değerinin 500°C'nin altında oluşan s-fazının sertliğinden yüksek olmasından kaynaklanmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda s-fazının ayrışması ile elde edilen nitrürler, yapı içerisinde çökeltme sertleşmesine sebep olmaktadır. Ancak tabaka içerisinde oluşan CrN fazının paslanmaz çeliğin korozyon direncini düşürdüğü bilinmektedir (Singh *et al.* 2002; Fossati *et al.* 2006).

Çizelge 4.2 316L paslanmaz çeliği için farklı yüzey işlemleri sonrası deney sonuçları

Deney Şartları		Nitrürasyon İşlemi					Dubleks Yüzey İşlemi			
Sıcaklık (°C)	Zaman (saat)	Sertlik (HV _{0,01})	Tabaka Kalınlığı (µm)	Yüzey Pürüzlülüğü (Ra)	Ortalama Sürtünme Katsayısı	Aşınma Oranı (mm ³ /Nm)	Sertlik (HV _{0,01})	Yüzey Pürüzlülüğü (Ra)	Ortalama Sürtünme Katsayısı	Aşınma Oranı (mm ³ /Nm)
400 °C	1	600-630	3-5	0,08	0,665	2,56x10 ⁻⁶	2250-2300	0,11	0,320	1,31x10 ⁻⁶
	4	890-920	9-12	0,11	0,515	2,47x10 ⁻⁶	2400-2450	0,12	0,280	1,05x10 ⁻⁶
	8	1175-1200	12-14	0,17	0,555	1,84x10 ⁻⁶	2650-2700	0,15	0,310	7,4x10 ⁻⁷
450 °C	1	1050-1080	6-9	0,14	0,335	2,44x10 ⁻⁶	2300-2350	0,12	0,260	1,25x10 ⁻⁶
	4	1150-1200	17-20	0,4	0,585	2,33x10 ⁻⁶	2550-2600	0,32	0,330	6,5x10 ⁻⁷
	8	1420-1450	30-35	0,43	0,580	1,78x10 ⁻⁶	2700-2750	0,35	0,325	3,2x10 ⁻⁷
500 °C	1	970-1000	12-15	0,21	0,515	2,4x10 ⁻⁶	2350-2400	0,19	0,285	1,1x10 ⁻⁶
	4	1300-1350	40-45	0,24	0,545	2x10 ⁻⁶	2700-2750	0,20	0,315	3,3x10 ⁻⁷
	8	1650-1700	77-80	0,43	0,611	9,11x10 ⁻⁷	2950-3000	0,36	0,345	1,8x10 ⁻⁷
Ti-DLC Kaplanmış 316L		1400-1450	2	0,08	0,185	1,84x10 ⁻⁶				
İşlemsiz 316L		270-300	-	0,06	0,660	4,38x10 ⁻⁶				

Ti-DLC kaplama ve dubleks yüzey işlemi görmüş 316L paslanmaz çeliğinin sertlik değerleri Çizelge 4.2’te verilmiştir. Doğrudan Ti-DLC kaplanmış numunelerin sertliği işlemsiz numuneye göre yaklaşık 5 kat artarken, dubleks işlem görmüş numunelerin sertliği ise kaplamadan önce yapılan nitrüleme şartlarına göre 7-10 kat artmıştır. En yüksek sertlik değeri 500°C sıcaklık ve 8 saat nitrüledikten sonra Ti-DLC kaplanmış numunede elde edilmiştir. Dubleks işlem görmüş numunelerin sertlik değeri Ti-DLC kaplamadan önce yapılan nitrüleme işlem parametrelerine bağlıdır. Kaplamadan önce yapılan nitrüleme işlem sıcaklığı ve süresi arttıkça nitrür tabakasının sertliği arttığından, dubleks işlem görmüş numunelerin de sertliği artmaktadır. Elde edilen nitrür tabakası daha sonra kaplanan ince filme destek olarak filmin yük taşıma kapasitesini dolayısıyla plastik deformasyona karşı direncini artırmıştır. Bu sonucu desteklemek amacıyla farklı yükler altında sertlik ölçümleri yapılmış ve değerler Şekil 4.9’da verilmiştir. Grafikten de görüldüğü gibi yük artırıldıkça ölçülen sertlik değerleri azalmaktadır. Düşük yük altında yapılan sertlik ölçümlerinde plastik deformasyon miktarının, dolayısıyla batma derinliğinin azalması sertlik değerinin yüksek çıkmasına sebep olmuştur.



Şekil 4.9. Plazma ile nitrülenmiş (500°C’de 4saat), Ti-DLC kaplanmış, dubleks işlem görmüş 316L paslanmaz çeliğinin yük taşıma kapasitesi

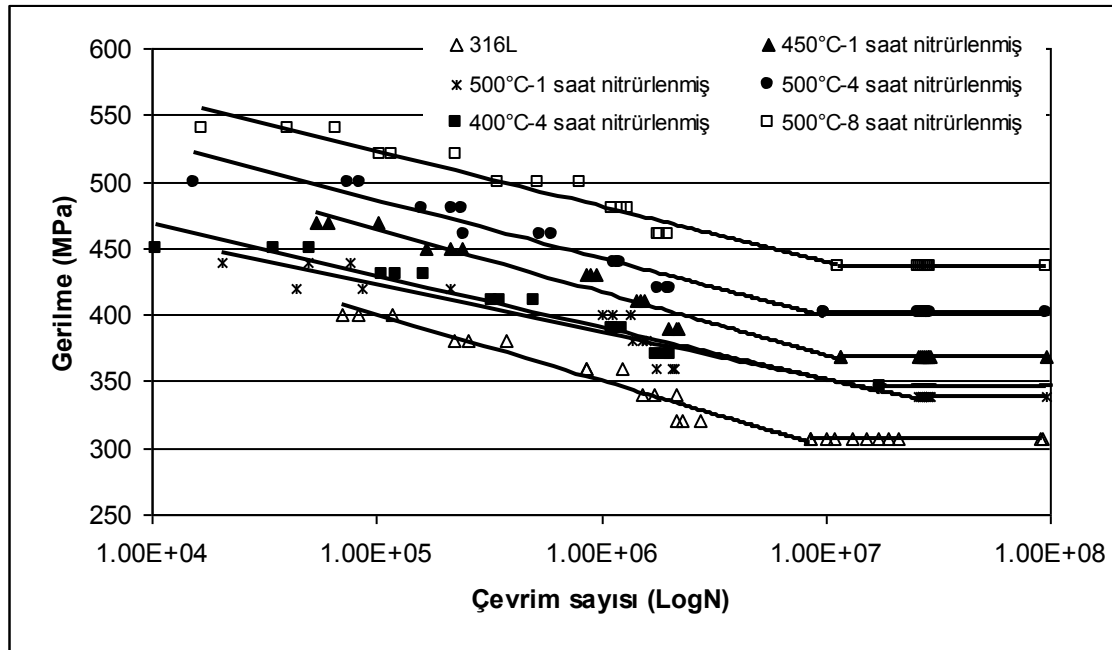
4.1.4. Yorulma testleri

Yorulma dayanımını belirlemek için bi-lineer tip S-N eğrisi uygulanmıştır. S-N eğrisi lineer ve yatay olmak üzere iki kısımdan oluşmaktadır. Lineer kısım, S-N diyagramında yatay kısmı içermeyen kırılmanın oluşmadığı en yüksek gerilme değerine kadar uzanan kısımdır. Lineer kısımda 5 gerilme seviyesi belirlenerek, her bir gerilme seviyesinde 3 tekrar yapılmıştır. Yatay kısım için ise Staircase metodu kullanılmıştır. Bu kısımda 11 numune denenerek yorulma sınırı belirlenmiştir. Belirlenen deney planına göre çizilen, işlem görmemiş ve plazma ile nitrülenmiş AISI 316L paslanmaz çeliğinin S-N grafiği Şekil 4.10'da verilmiştir.

316L paslanmaz çeliğinin nitrüleme sonrası yorulma eğrileri en yüksek yüzey sertliğinin elde edildiği 500°C'de farklı işlem süreleri için çıkarılmıştır. Ayrıca nitrüleme sıcaklığının etkisini görmek amacıyla 400° C ve 450°C sıcaklıklarda 4h nitrülenmiş numuneler için de yorulma testleri gerçekleştirilmiştir. S-N eğrisi incelendiğinde 400°C-4h ve 500°C-1h nitrülenmiş numunelerin eğrilerinin çakıştığı görülmektedir. İşlemsiz 316L çeliğinin yorulma dayanımı 309MPa olup, nitrüleme sonrası dayanım %20-40 civarında artış göstermiştir. Nitrüleme sonucu yorulma dayanımındaki artış, işlem sıcaklığı ve süresi artıkça artmaktadır.

Farklı yüzey işlemlerinin 316L paslanmaz çeliğinin yorulma davranışına etkisini belirlemek için işlemsiz, kaplanmış, nitrülenmiş ve dubleks işlem görmüş numunelere ait S-N eğrileri Şekil 4.11'de verilmiştir. Dubleks işlemin ilk adım olan nitrüleme işlemi en yüksek sertliğin elde edildiği 500°C'de 8 saatte gerçekleştirilmiştir. Uygulanan yüzey işlemlerinin tamamında yorulma ömründe artış elde edilmiştir. Bunun nedeni, gerek nitrüleme gerekse DLC kaplama işlemi sırasında bası artık gerilmelerinin oluşmasıdır. Yani hem nitrüleme hem de kaplama sırasında yüzey işlemine maruz kalan kısım genişleme eğilimindeyken, işlem görmeyen iç kısımlar sabit kalır. Böylece yüzeye yakın kısımlarda bası artık gerilmeleri oluşurken iç kısımlarda çeki artık gerilmeleri oluşur. Oluşan bası gerilmeleri malzemenin yorulma dayanımını artırır. Plazma ile nitrüleme sonucu oluşan difüzyon tabakası bası artık gerilmeleri içerir.

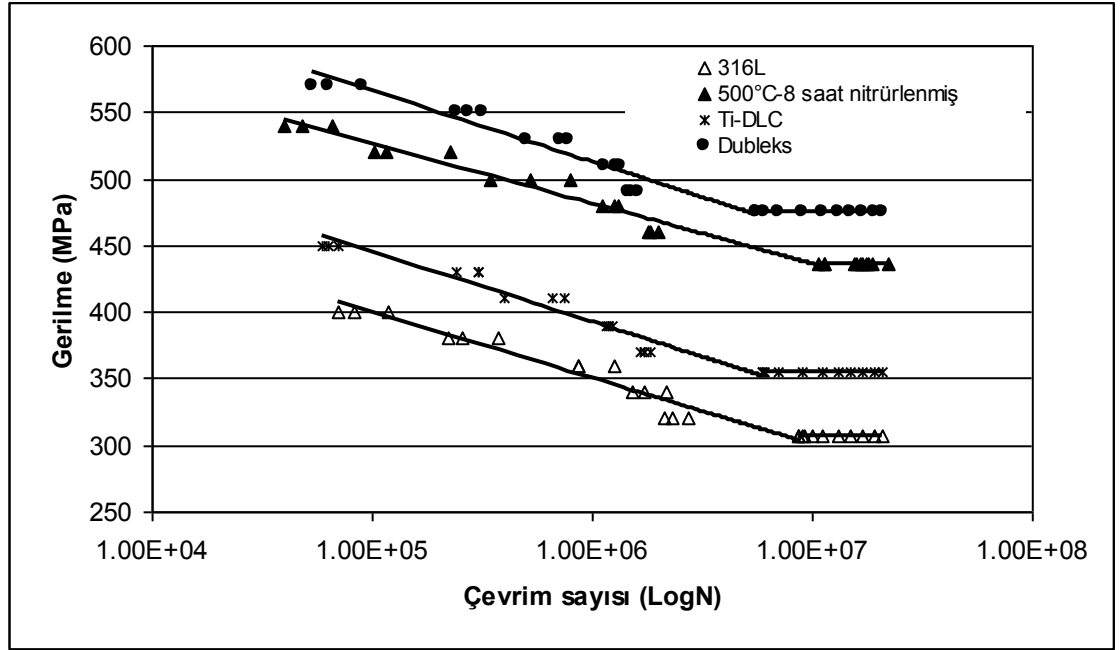
Çökelen nitrürlerin oluşumu dislokasyon hareketini engeller ve böylece kayma bantlarının nitrürlenmiş tabakaya doğru ilerlemesi engellenmiş olur (De La Cruz *et al.* 1998). Hem bası artık gerilmelerinin hem de yüzey sertliğinin artışı malzemenin yorulma ömrünün artmasına neden olur. Çünkü oluşan ince sert tabaka, plastik deformasyon oluşumunu engeller. Böylece, yüzeyde kayma bantlarının hareketi sadece çok yüksek gerilme seviyelerinde gerçekleşir. Bu olay çatlak başlangıç kaynağı olan plastik deformasyonun muhtemelen daha alt yüzeylerde oluşmasına neden olur. Yüzeyde oluşan kayma bantlarının hareketlerinin durdurulması da çatlak başlangıcı ve yayılmasını engeller. Bu durum yorulma ömrünün artmasına sebep olur. Malzemenin yorulma dayanımı ayrıca difüzyon tabakasının kalınlığı ve sertliğine de bağlıdır. Çünkü yorulma çatlakları malzemenin içerisine doğru hareket eder. Malzemenin yüzey sertliği ne kadar yüksek ise yorulma çatlak başlangıcı daha alt yüzeylerde olur



Şekil 4.10. Farklı şartlarda nitrürlenmiş 316L çeliğinin S-N eğrileri

Kaplanmış numunelerin yorulma ömürleri de filmin sertliği ve artık gerilmelere bağlıdır (Lecis *et al.* 2006). Ayrıca film ve taban malzeme arasındaki adezyon da yorulma ömrünü etkileyen diğer bir faktördür. Seramik türü ince film kaplamalar çok sert olduklarından yorulma esnasında film kırılabilir. Eğer taban malzeme ile film arasında

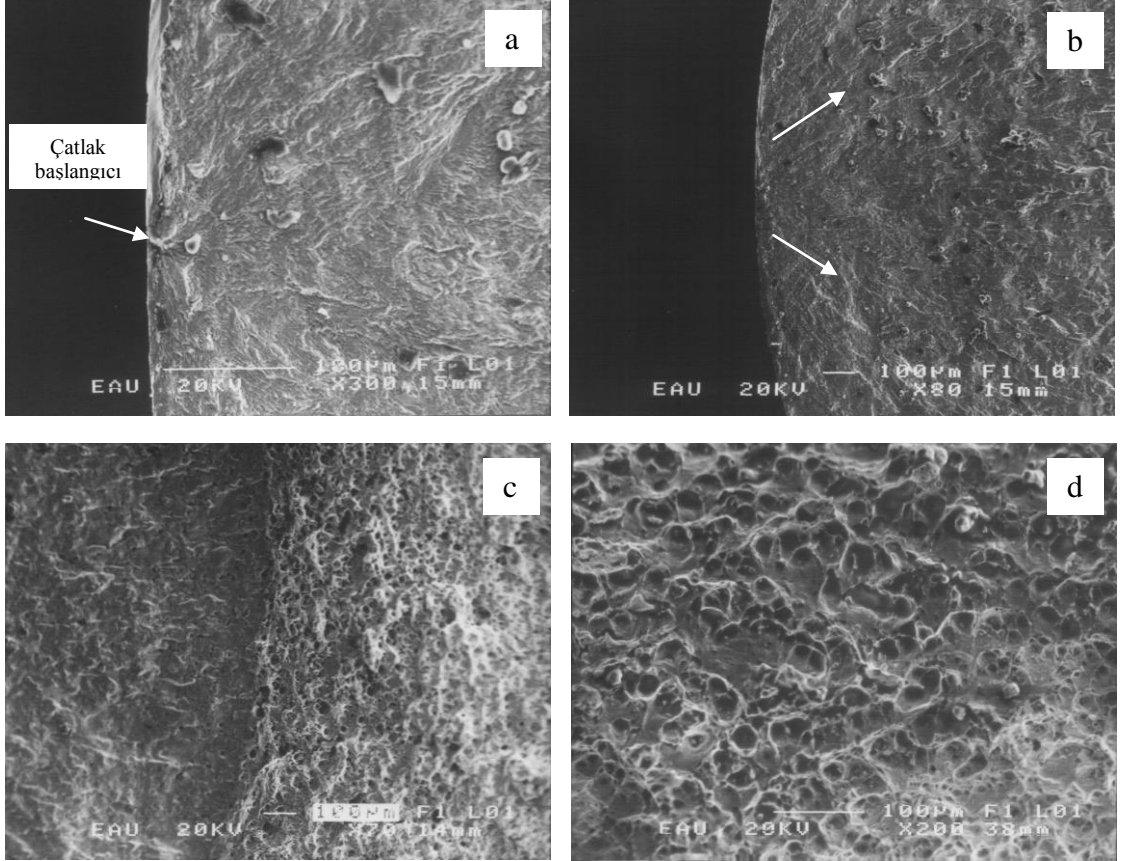
yeterli bir adezyon yok ise yüzeyde kaplamada veya kaplama ile taban malzeme arasında başlayan çatlak taban malzeme içlerine doğru ilerler. İşte bu noktada ince filmin altında nitrüleme sonucu oluşan modifiye tabaka sertliği yüksek ve homojen yüzeyde başlayan çatlağın iç kısımlara doğru ilerlemesini engelleyerek yorulma ömrünün artmasına neden olur. İyon bombardımanı esasına dayanmayan bütün kaplama sistemlerinde kaplama sonrası yüzeyde çeki yönünde artık gerilmeler oluştuğu için yorulma ömrü azalmaktadır. Kaplama için kullanılan magnetron saçılma sistemi yüzeyde bası yönünde artık gerilmeler oluşturduğu (Çelik *et al.* 2007) için işlemsiz numuneye göre yorulma ömrü de artmıştır.



Şekil 4.11. Nitrürlenmiş, Ti-DLC kaplanmış ve dubleks yüzey işlemleri uygulanmış 316L çeliğinin S-N eğrileri

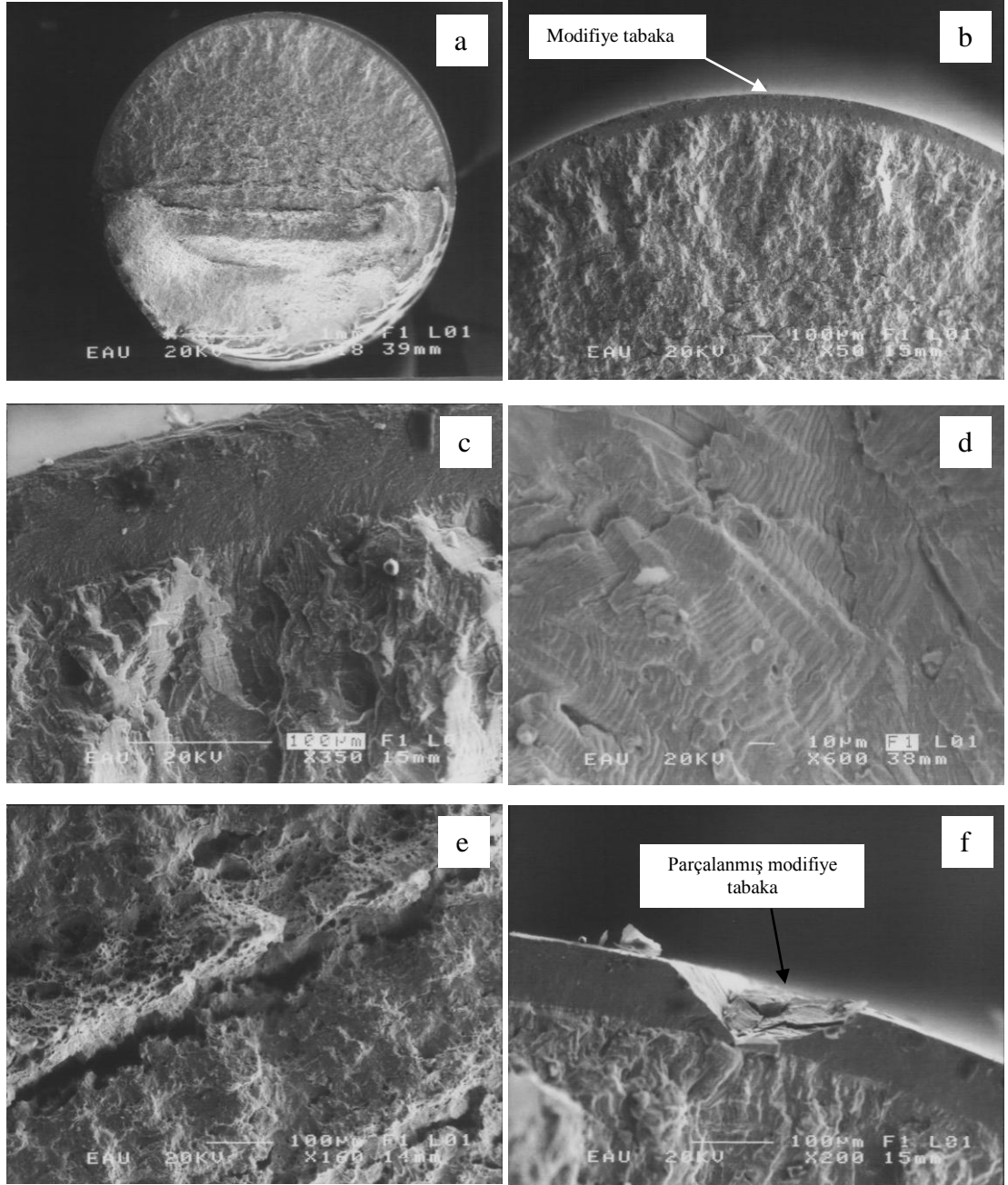
Şekil 4.12'de işlemsiz 316L paslanmaz çeliğinin çeki-bası yorulması sonucu kırılma yüzey resimleri verilmiştir. Çatlak başlangıç noktaları ve çatlak ilerleme yönleri oklarla gösterilmiştir (Şekil 4.12a ve b). Her iki numunede de çatlak yüzeyde başlamış ve içeriye doğru radyal kanallar olarak ilerlemiştir (Şekil 4.12c ve d). Çatlak belirli bir boya ulaştıktan sonra plastik deformasyon artmış, oyuklar (dimple) oluşmuştur. Şekil 4.12c ve d'de çatlak ilerleme ve son kırılma bölgesinin resimleri verilmiştir. Çatlak

ilerleme bölgesinde radyal kanallar, son kırılma bölgesinde ise çukurcuklar görülmektedir. İki farklı bölge arasında derin konkoidal bölge oluşmuştur. Çukurcuklarda plastik deformasyon izleri belirgindir.



Şekil 4.12. İşlemsiz 316L çeliğinin çeki-bası yorulması sonucu kırık yüzeylerin SEM resimleri (380MPa, 374.324 çevrim)

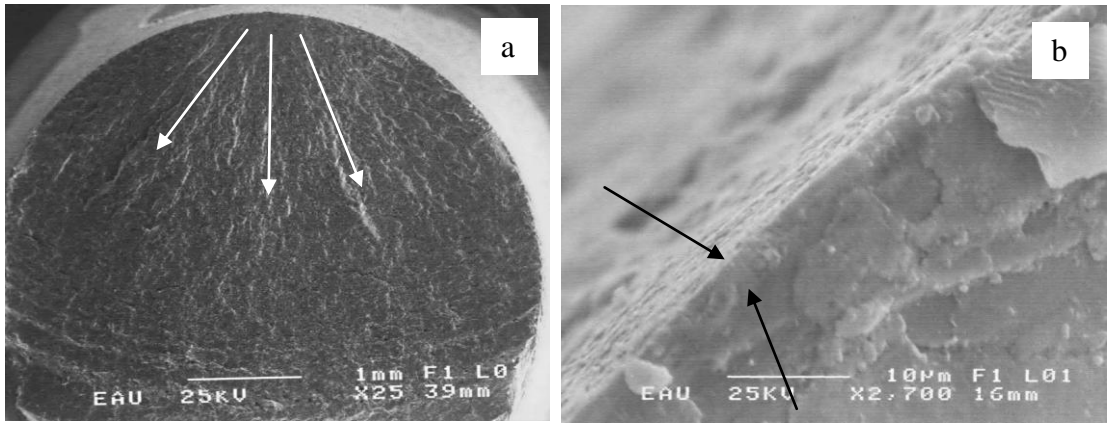
Şekil 4.13'de 500°C'de 8 saat nitrülenmiş yorulma numunesinin kesit resmi verilmiştir. Şekil 4.13a ve b'de görüldüğü gibi homojen ve yaklaşık 70-80 µm kalınlıklı modifiye tabaka oluşmuştur. Yüzeyde yüksek sertlikli ve homojen tabaka yorulma çatlak başlangıcının daha içerilerde başlamasına neden olmuş ve yorulma ömrünü artırmıştır. Modifiye tabaka içerisinde çatlak başlangıcı tespit edilmemiştir. Yüksek kırılma çevrimine ait bir kırılma resmi olduğu için yüzeydeki tabaka tam olarak belirgin görülmektedir.



Şekil 4.13. 500°C’de 8 saat nitrülenmiş 316L çeliğinin yorulma hasarı SEM görüntüleri (500MPa, 798.662 çevrim)

Şekil 4.13b ve c’de daha büyük büyütme oranlarında SEM resimleri verilmiştir. Bu görüntülerde modifiye tabaka altında bulunan boşluklar yorulma çatlaklarının başlangıç noktalarıdır. Çatlak içeriye doğru gevrek kırılma belirtisi olan radyal kanallarla ilerlemiştir. Yer yer yırtılmalar oluşmuştur ve yorulma çizgileri belirgindir (Şekil 4.13d). Plastik deformasyonun arttığı bölgelerde derin konkoidal yarıklar oluşmuştur

(Şekil 4.13e). Bu yırtıkların kenarında bulunan süngerimsi boşluklar, meydana gelen plastik deformasyonun göstergesidir. Buradan çatlak belirli boya geldikten sonra kırılmanın sünek kırılmaya dönüştüğü kanısına varılabilir. Ayrıca son kırılma bölgelerinde modifiye tabakanın bozulmadan kaldığı ve gevrekliğinden ötürü parçalanarak kırıldığı görülmektedir (Şekil 4.13f). Kaplanmış ve dubleks işlem görmüş numunelerin kırılma kesitleri incelendiğinde, Ti-DLC kaplanmış numunelerde çatlağın işlemsiz numunelerde olduğu gibi tek bir noktadan başladığı ve eş merkezli radyal kanal şeklinde ilerlediği görülmektedir (Şekil 4.14a). Dubleks işlem görmüş numunelerin genel olarak kırılma görünümü ise nitrürlenmiş numunelere benzediği, çatlağın yüzey altındaki bir noktadan başladığı gözlemlenmiştir. Şekil 4.14b’de nitrürlenmiş yüzey üzerine büyütülmüş kolonsal Ti-DLC ince film açıkça görülmektedir.



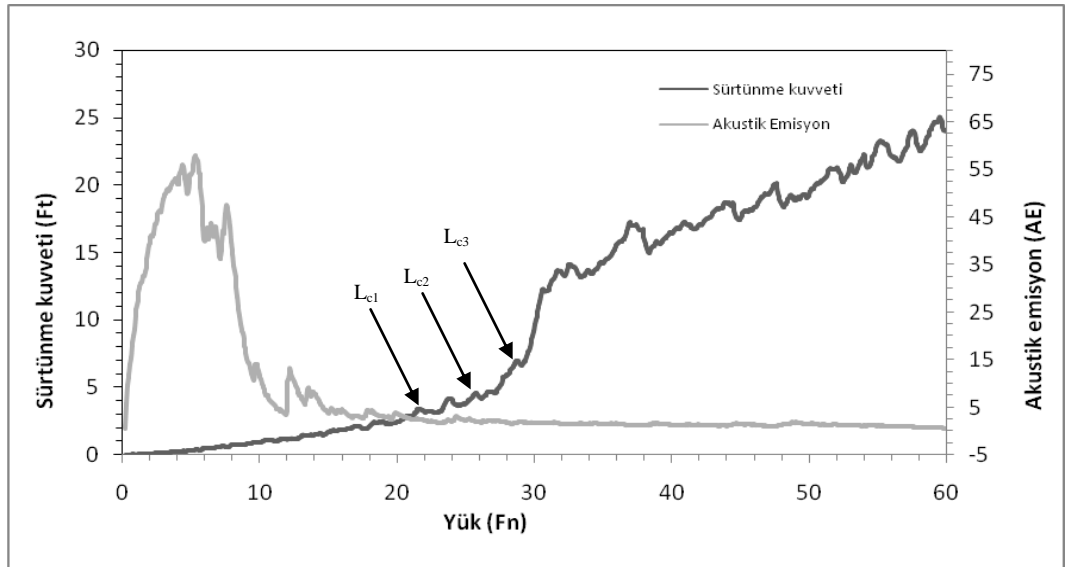
Şekil 4.14. Yorulma sonrası kırılma kesitlerinin SEM görüntüleri a) Ti-DLC kaplanmış (390 MPa, 1.232.403 çevrim) b) Dubleks DLC kaplanmış (530 MPa, 775.392 çevrim)

4.1.5. Çizme testi sonuçları

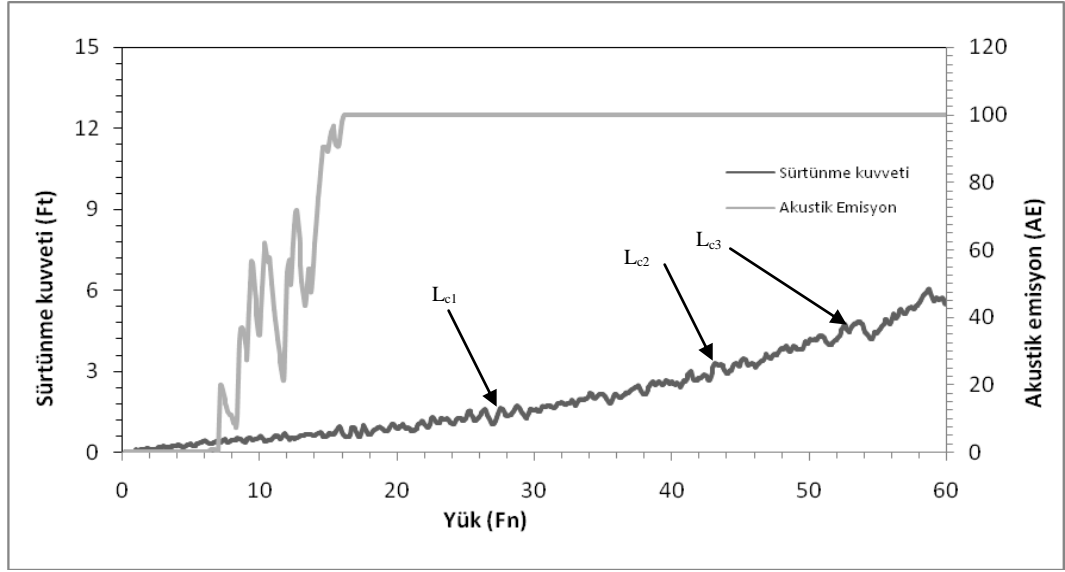
Kaplanmış filmlerin taban malzemeye adezyonunu tespit etmek amacıyla CSM-Revetest çizme testi kullanılmıştır. Bu test 120° konik açılı elmas Rocwell-C uçla gerçekleştirilmiştir. Bu test vasıtasıyla filmin taban malzemeye tutunma derecesi L_c kritik yük olarak belirlenmiştir. Çizme testleri 10 mm/dk hızla, 3 mm kurs boyunca gerçekleştirilmiştir. Bu test vasıtasıyla filmin taban malzemeye adezyonu ya akustik emisyon yada optik olarak belirlenir. Yük başlangıç noktasından itibaren 100 N/dak

hızla artırılmıştır. Bu teknikle, pratik adezyon sonucu olarak L_{c1} , L_{c2} , L_{c3} gibi filmde çatlama, kalkma ve çizme esnasında iz içinde oluşan çatlak gibi filmin hasara uğrama sebepleri değerlendirilmiştir (Efeoğlu and Arnell 2000). Bu testin basit ve hızlı sonuç vermesi giderek kullanımını artırmaktadır. Ayrıca son zamanlarda gerek sertlik gerekse aşınma ile arasında kurulan korelasyonlarla ilgili çalışmalar yapılmaktadır (He *et al.* 2007).

Şekil 4.15 ve 4.16'da doğrudan Ti-DLC kaplanmış ve 500°C'de 8 saat nitrüledikten sonra Ti-DLC kaplanmış 316L paslanmaz çelik numunelere ait çizme testi sonuçları verilmiştir. Genel olarak kaplanmış ve dubleks işlem görmüş numunelerin L_{c1} değerleri birbirlerine yakındır. Ti-DLC kaplanmış numune için $L_{c1}=22\text{N}$, $L_{c2}=26\text{N}$, $L_{c3}=30\text{N}$ iken, dubleks işlem görmüş numunelerin kritik yük değeri $L_{c1}=28\text{N}$, $L_{c2}=42\text{N}$, $L_{c3}=54\text{N}$ ölçülmüştür. Ayrıca dubleks işlem görmüş numunelerin akustik emisyon değerlerinin belirli bir noktadan sonra değişim göstermeyip sabit olduğu gözlemlenmiştir. Bu alt kısımda bulunan nitrür tabakasının iyi bir adezyonla taban malzemeye bağlı olduğunu göstermektedir.



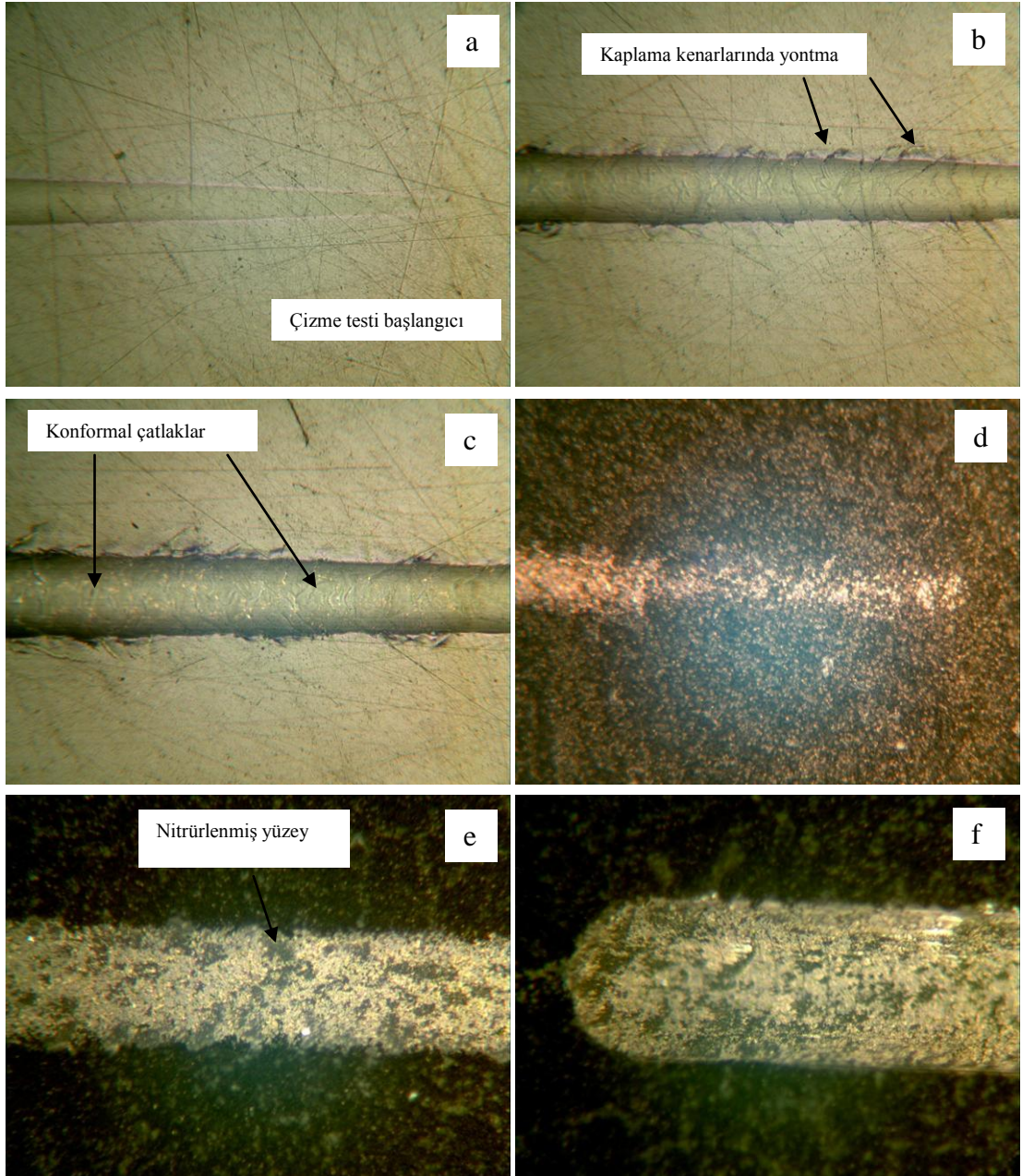
Şekil 4.15. Ti-DLC kaplanmış 316L paslanmaz çelik numunenin çizme testi sonuçları



Şekil 4.16. Dupleks işlem görmüş 316L paslanmaz çelik numunenin çizme testi sonuçları

Ti-DLC ince film kaplanmış ve dupleks işlem görmüş 316L paslanmaz çelik numuneye ait çizme testi optik mikroskop görüntüleri Şekil 4.17'de verilmiştir. Şekil 4.17a'da çizme testinin başlangıcı verilmiştir. Artan yük ile birlikte iz genişliği artmaktadır. Kaplamaların hasara uğraması genellikle çakıl taşı şeklinde yontma (chipping), pullanma (ploughing), kabuklanma (flaking) ve kabarma (spalling) şeklinde olmaktadır. Şekil 4.17b'de çizme kanalının kenarlarında yontma şeklinde hasarlar meydana gelmiştir. Artan çizme yükü ile birlikte kanal içi ve kenarında yer yer kabuk şeklinde ayrılmalar olduğu görülmektedir. Çizme testi sonunda kalıcı şekil değişiminin kaplamalarda incelme ve yer yer delinme ile taban malzemeye ulaştığı görülmüştür. Şekil 4.17c'de ise kohezif bozulma oluşmuş, izin iç kısmında hareket yönüne ters yarı dairesel çatlaklar meydana gelmiştir. Burnett and Rickbery (1987), yarı dairesel çatlakların sadece iz içerisinde meydana geldiğini ve batıcı ucun kenarına doğru paralel yörüngeler oluşturduğunu belirtmişlerdir. Bu çatlaklar batıcı uç kaplamanın alt kısımlarına doğru ilerlerken ucun arkasındaki çeki gerilmelerinin oluşması ile meydana gelmektedir. Ayrıca yarı dairesel çatlaklar (konformal çatlaklar) taban malzeme ile kaplama arasındaki adezyon kuvvetlerinin kaplamadaki kohezyon kuvvetlerinden büyük olduğu zaman ortaya çıkmaktadır. Dupleks işlem görmüş numunelerde çizme testi sonuna kadar kaplamanın kenarlarında herhangi bir şekilde pullanma ve yontma

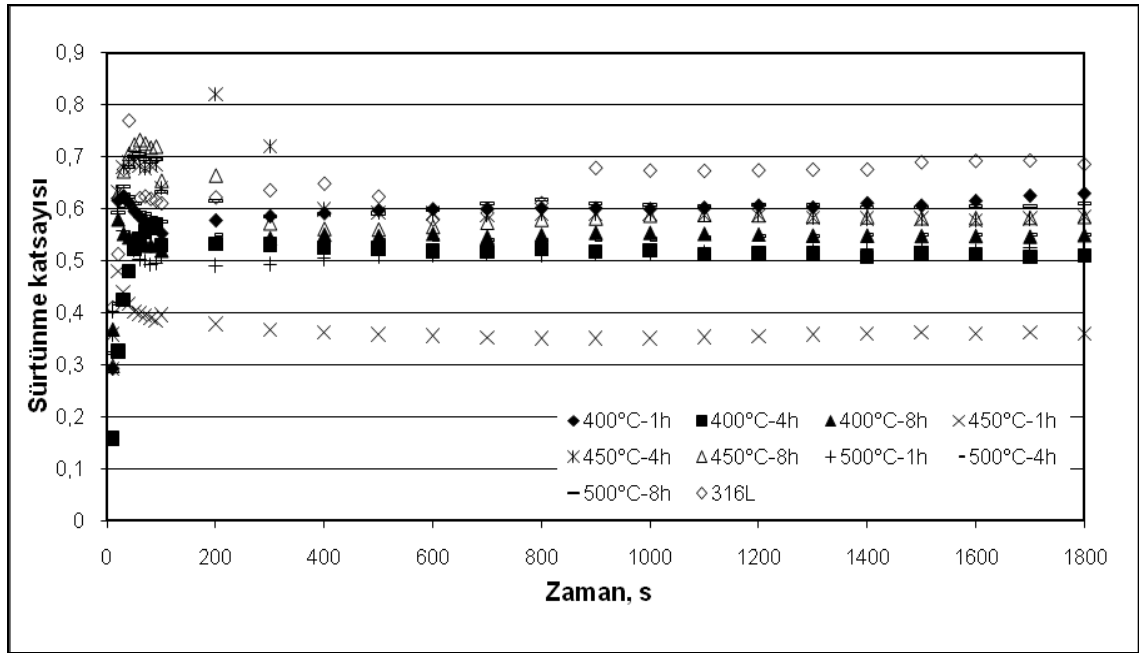
meydana gelmemiştir. Yer yer kaplanmış film yüzeyde uzaklaşarak alt kısımda bulunan nitrürlenmiş yüzeye ulaşılmıştır (Şekil 4.17e). Çizme kanalının iç kısmında herhangi bir plastik deformasyon belirtisine rastlanılmamıştır (Şekil 4.17f).



Şekil 4.17. Ti-DLC kaplanmış ve dubleks yüzey işlemi görmüş numunelerin çizme testi sonrası optik mikroskop görüntüleri

4.1.6. Sürtünme ve aşınma testleri

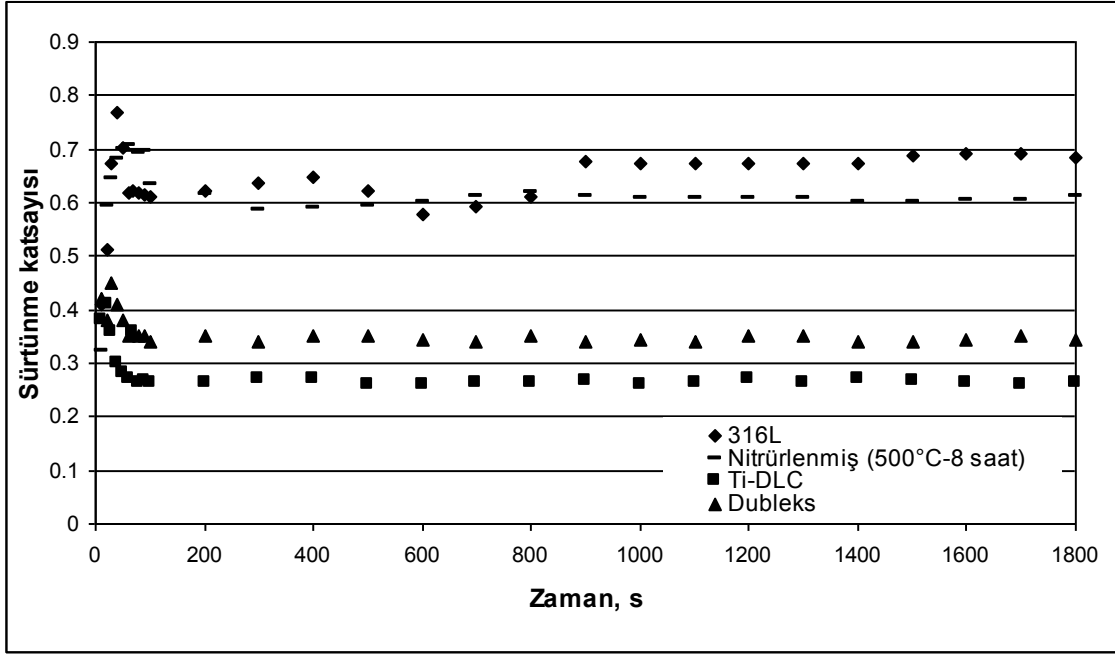
İşlemsiz ve farklı yüzey işlemleri uygulanmış 316L çeliğinin tribolojik özellikleri pim-disk aşınma cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Aşınma testi sonrası elde edilen test sonuçları Çizelge 4.2’de ve plazma ile nitrürlenmiş numunelerin sürtünme katsayısı-zaman grafikleri Şekil 4.18’de verilmiştir. İşlemsiz numunenin ortalama sürtünme katsayısı 0.65 iken nitrüleme sonucu işlem parametrelerine göre yüzey sertliği arttığı için sürtünme katsayısı 0.35-0.6 değerleri arasında ölçülmüştür. En düşük sürtünme katsayısı 450°C’de 1 saat nitrürlenmiş numunelerde elde edilmiş olup, değeri ortalama 0.35’dir.



Şekil 4.18. %80H₂+%20N₂ gaz karışımında, farklı sıcaklık ve zamanlarda nitrürlenmiş 316L çeliğinin sürtünme katsayısı-zaman grafiği

Şekil 4.19’da ise, Ti-DLC kaplanmış ve dubleks Ti-DLC kaplanmış 316L paslanmaz çeliğinin zamana bağlı sürtünme katsayısı grafikleri verilmiştir. En düşük sürtünme katsayısı, doğrudan Ti-DLC kaplanmış numunede yaklaşık 0,28 değerinde ölçülmüştür. Dubleks yüzey işlemi görmüş numunelerin sürtünme katsayısı işlemsiz ve plazma ile nitrürlenmiş numunelerden düşük, kaplanmış numunelerden ise yüksektir. Dubleks

yüzeysel işleminin ilk aşaması olan nitrürleme sonucu artan yüzey pürüzlülüğü, sürtünme katsayısının doğrudan kaplanmış numunelere kıyasla daha yüksek olmasına sebep olmuştur. Kaplanmış ve dubleks yüzey işlemi uygulanmış numunelerde, sürtünme katsayısının zamanla çok fazla değişmediği ve kararlı olduğu gözlemlenmiştir.

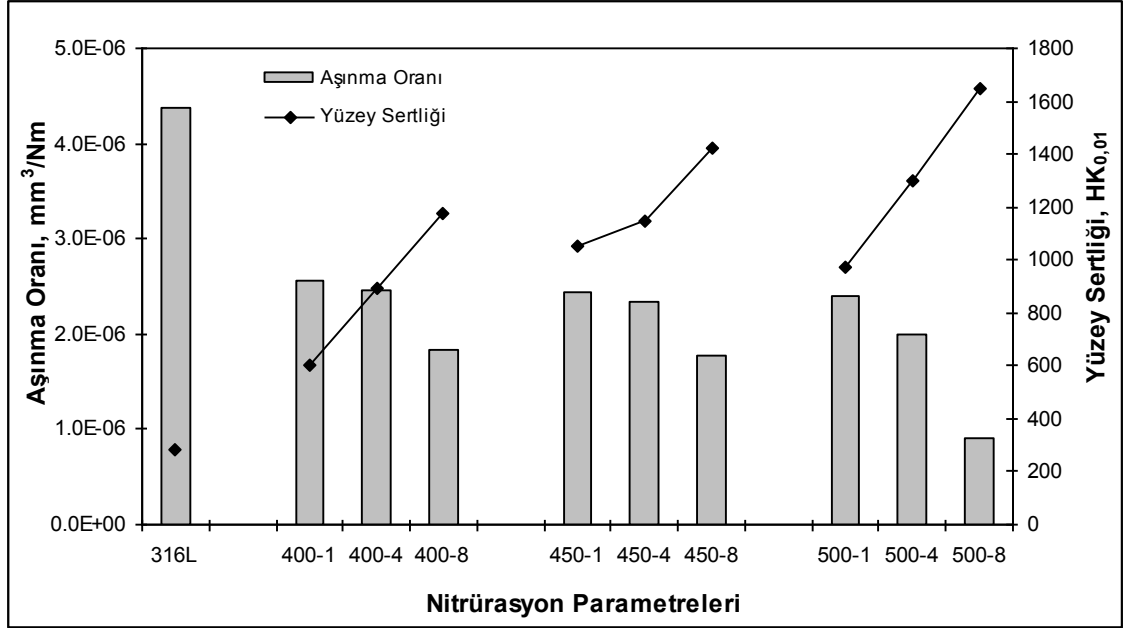


Şekil 4.19. İşlemsiz, Ti-DLC kaplanmış, 500°C’de 8 saat plazma ile nitrürlenmiş ve aynı nitrürleme şartı üzerine Ti-DLC kaplanmış 316L paslanmaz çeliğin sürtünme katsayısı-zaman grafiği

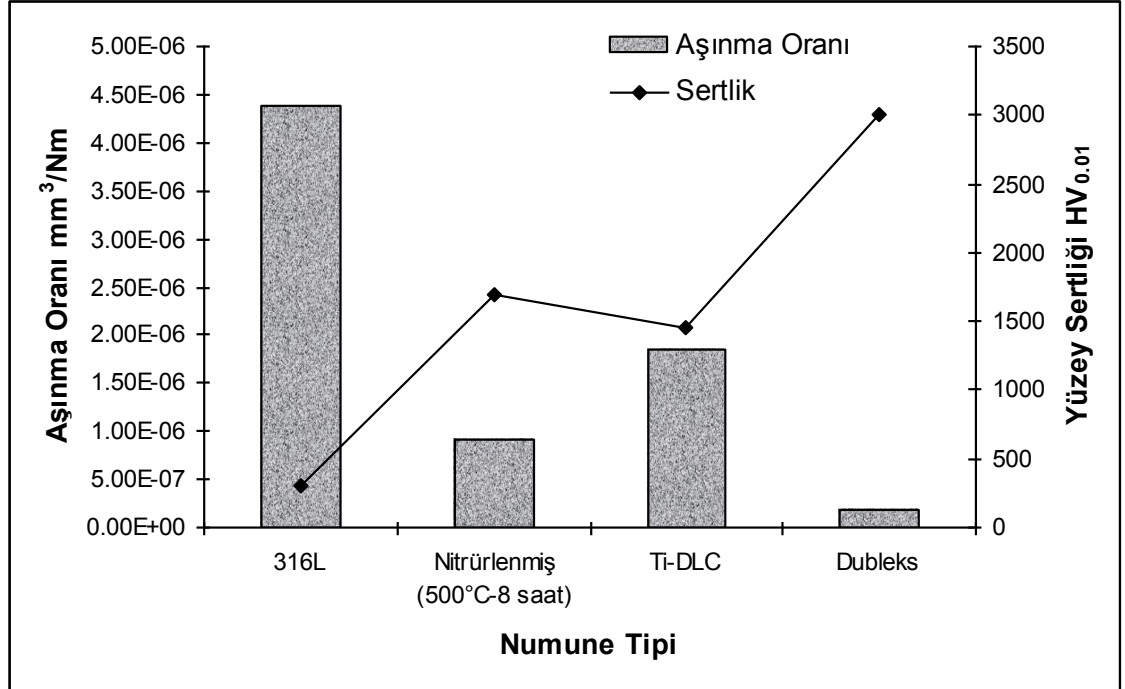
Sürtünme katsayısı-zaman grafikleri incelendiğinde, testin başlangıcında sürtünme katsayısının hızla arttığı gözlemlenmektedir. Bunun sebebi, sürtünme testi başlangıcında, bilye ile numune yüzeyindeki pürüzlülüklerin üst noktası ilk olarak temas edeceğinden, temas yükünün yüksek buna karşın yüzey alanının çok düşük olmasıdır. Bu ilk temas esnasında oluşan Hertzian teması nedeniyle sürtünme katsayısı değeri artmakta, daha sonra temas eden yüzeylerin birbirine alışması sonucu azalan pürüzlülükle kararlı hale gelmektedir. Yüzey pürüzlülüğü sürtünme ve aşınma açısından önemlidir. Genel olarak yüzey pürüzlülüğü arttıkça sürtünme katsayısı artmaktadır (Efeoğlu 1993). Nitrürlenmiş numunelerde işlem sıcaklığı ve süresi yapı içerisinde oluşan kayma bantlarının miktarını etkilemektedir. Yüksek sıcaklık ve sürelerde nitrürlenmiş numunelerde, kayma bantlarının miktarının artışı yüzey pürüzlülüğünün

artmasına sebep olmuştur. Bu yüzden, yüksek sıcaklık ve sürelerde nitrürlenmiş numunelerde artan pürüzlülükle birlikte sürtünme katsayısında da artış gözlemlenmiştir (Çizelge 4.2).

Aşınma testi sonrası, işlemsiz, Ti-DLC kaplanmış ve dubleks işlem uygulanmış numunelerin hesaplanan aşınma oranları Çizelge 4.2’te, uygulanan yüzey işlemine göre 316L paslanmaz çeliğinin aşınma oranı-sertlik ilişkisi karşılaştırmalı olarak Şekil 4.20 ve 4.21’de verilmiştir. 316L paslanmaz çeliğinin aşınma direncinin nitrürlenme işlemi ile 2-5 kat arasında arttığı gözlemlenmiştir. Genel olarak düşük işlem sıcaklığı ve sürelerinde nitrürlenmiş numunelerde aşınma oranının, yüksek sıcaklık ve daha uzun işlem sürelerinde nitrürlenmiş olan numunelere göre yüksek çıktığı, ancak işlem görmemiş numunelere göre ise azaldığı görülmektedir. Her bir sıcaklık serisi içerisinde yüzey sertliği arttıkça aşınma oranı azalmıştır. Düşük sıcaklıklarda ve sürelerde modifiye tabakada baskın olan s-fazının 316L paslanmaz çeliğinin aşınma özelliklerini iyileştirdiği açıkça görülmektedir. Ancak s-fazının tabaka içerisinde baskın faz olduğu numunelerde elde edilen tabaka kalınlığı ve sertliğinin nispeten düşük olması yüksek sıcaklıklarda ve sürelerde nitrürlenmiş numunelere kıyasla aşınma direncindeki artışın az olmasına sebep olmuştur. İşlem süresi ve zamanı arttıkça yapıda görülen sert CrN ve Fe₄N çift fazlı yapı ve tabaka kalınlığının artışı aşınma miktarının azalmasına neden olmuştur. En düşük aşınma oranı 500°C’de 8 saat nitrürlenmiş numunelerde elde edilmiştir. Bu yüzden Şekil 4.21’de verilen aşınma sonuçlarında, işlemsiz ve doğrudan Ti-DLC kaplanmış numunelerle, 500°C’de 8 saat nitrürlenmiş numuneler ve bu şart altında nitrürlendikten sonra Ti-DLC kaplanarak dubleks yüzey işlemi uygulanan numuneler karşılaştırılmıştır. En iyi aşınma direnci dubleks yüzey işlemi görmüş numunelerde elde edilmiştir. İnce film kaplama öncesi elde edilen sert ve plastik deformasyona dirençli nitrür tabakası, dubleks işlem görmüş numunenin aşınma direncini yaklaşık 10 kat artırmıştır. Grafikten yüzey sertliğinin aşınma oranı üzerine önemli etkiye sahip olduğu görülmektedir. Sertlik arttıkça aşınma oranı azalmıştır.

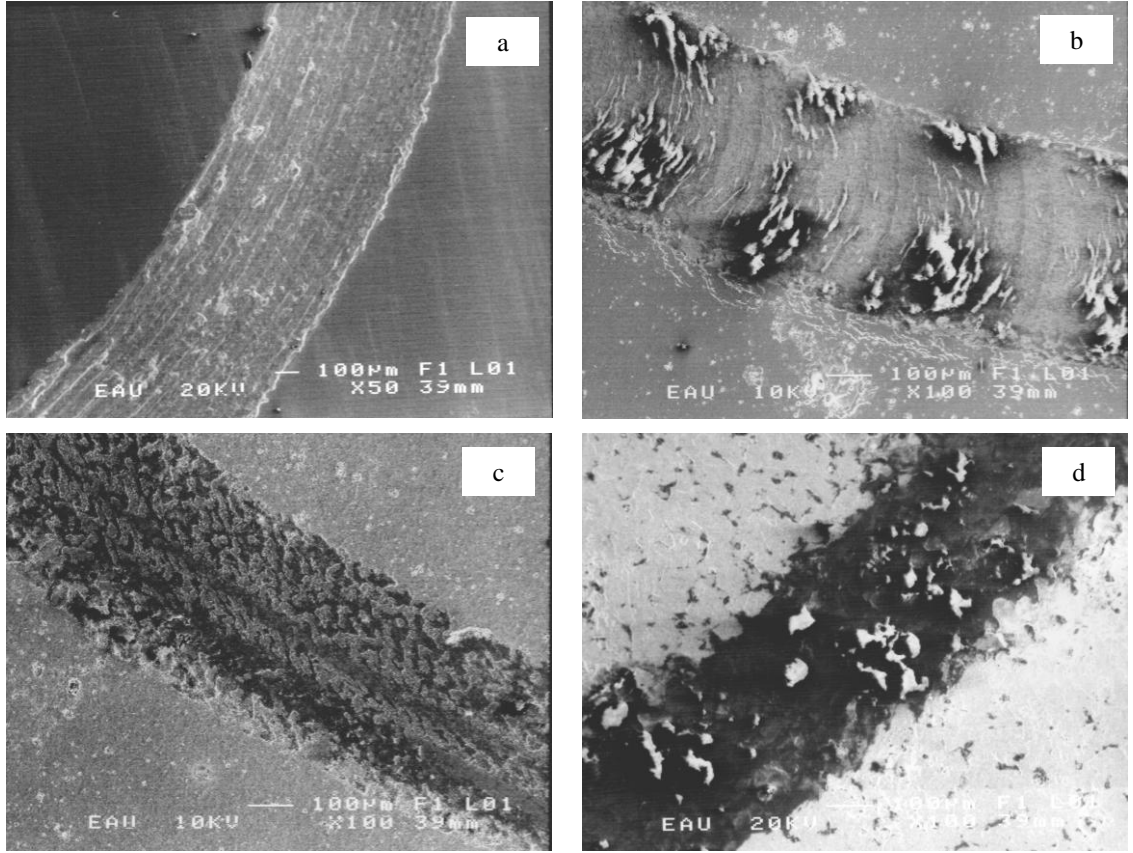


Şekil 4.20. İşlemsiz ve farklı parametrelerde nitrürlenmiş 316L paslanmaz çeliğinin aşınma oranı-sertlik ilişkisi



Şekil 4.21. İşlemsiz, nitrürlenmiş, Ti-DLC kaplanmış ve dubleks yüzey işlemi uygulanmış 316L paslanmaz çeliğinin aşınma oranı-sertlik ilişkisi

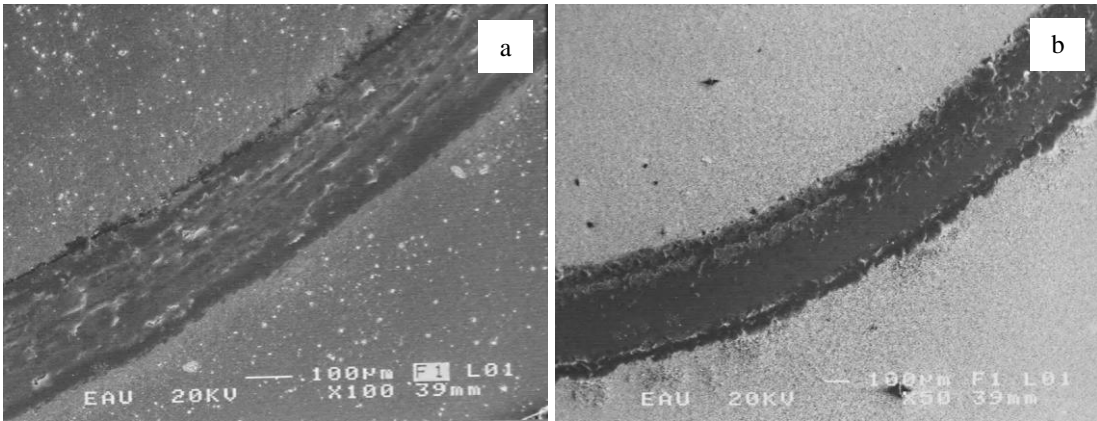
Şekil 4.22’de farklı şartlarda nitrülenmiş numunelerin aşınma testi sonrası SEM görüntüleri verilmiştir. Aşınmış yüzey görüntüleri incelendiğinde, işlemsiz ve nitrülenmiş 316L çeliğinin farklı aşınma davranışları sergilediği görülmektedir. İşlem görmemiş numunelerin aşınma davranışı şiddetli adezif aşınma ile birlikte, abrazyon ve plastik deformasyon mekanizmalarının birleşimi şeklinde açıklanabilir. Aşınma izi üzerindeki plaka şeklindeki aşınma ürünleri adezif aşınmanın bir göstergesidir (Smith 1984). Aşınmanın başlangıcında, paslanmaz çelik numune ve WC/Co bilye doğrudan ikili temas aşınması (two-body) mekanizması ile birbirlerine temas ederler. Paslanmaz çelik içerisindeki Fe, Cr ve Ni ile bilye içerisindeki Co ve WC arasındaki güçlü adezyon, aşınma devam ettikçe aşınma ürünlerinin oluşumuna ve yumuşak olan 316L paslanmaz çeliğinden sert aşındırıcı bilye yüzeyine malzeme transferine sebep olur (Sun *et al.* 1998). Bilye ile numune arasında oluşan aşınma ürünlerinin varlığı, aşınma mekanizmasını ikili temas aşınmasından (two-body) üçlü temas aşınmasına (three-body) dönüştürür (Li and Bell 2004). Oluşan transfer filminin daha güçlü bir adezyona sahip olması ve bunun sonucunda numune yüzeyinden daha fazla malzeme ayrılmasına sebep olması ile aşınma oranını artırdığı düşünülmektedir. Şekil 4.22a’da aşınma izi üzerinde plaka şeklindeki aşınma ürünleri görülmektedir. Bu durumun aşınma testi sırasında transfer olmuş malzeme veya aşınma ürünlerinin aşındırıcı bilye ile taban malzeme arasındaki sürtünme hareketinden dolayı plastik deformasyona uğraması sonucu olduğu söylenebilir. Aşındırıcı bilye ile numune arasında sıkışarak sertleşen aşınma ürünleri aşınma esnasında bilyenin kayma hareketi ile birlikte 316L paslanmaz çelik yüzeyi üzerinde abrasif kanallar oluşumuna sebep olmaktadır. İşlem görmemiş 316L paslanmaz çeliğinin aşınmış yüzeylerinde dikkat çeken diğer bir önemli nokta, aşınma sırasında meydana gelen aşırı plastik deformasyondur. Plastik deformasyon belirtileri aşınma iz kenarlarında açıkça görülmektedir. İz kenarlarında görülen yığılmalar, yumuşak olan paslanmaz çeliğin sert aşındırıcı bilye vasıtasıyla deforme edildiğini göstermektedir.



Şekil 4.22. Aşınma izlerinin SEM görüntüleri; a) İşlemsiz b) 400°C’de 8 saat nitrülenmiş c) 450°C’de 4 saat nitrülenmiş d) 500°C’de 8 saat nitrülenmiş

Nitrülenmiş numunelerde görülen aşınma davranışı işlem görmemiş numunelere göre farklılık göstermektedir. Nitrülenmenin 316L paslanmaz çeliğinin aşınması üzerindeki rolü aşınma esnasında yük altındaki numunenin plastik deforme olmasına karşı koymak ve yüzey kimyasını değiştirerek temas eden yüzeyler arasındaki adezyon oluşum ihtimalini azaltmaktır. Nitrüleme sonucu sertliğin işlem şartlarına bağlı olarak 2-6 kat artışı nitrülenmiş numunelerin aşınma oranının düşmesindeki en önemli sebeptir. Aşınma testi sonrası, nitrülenmiş numunelerin aşınma iz genişliği ve derinliği işlem sıcaklığı ve süresi arttıkça azalmıştır. En dar aşınma izi 500°C, 8 saatte nitrülenmiş numunelerde elde edilmiştir (Şekil 4.22d). Nitrülenmiş yüzeyler üzerindeki aşınma izleri incelendiğinde, genellikle aşınmanın, yüzeyde bulunan modifiye tabakada gerçekleştiği görülmüştür. Aşınma izleri oldukça düzgün, derin olmayan bir görünümündedir. Abrasif parçacık miktarı nispeten azdır. Abrasif parçacık miktarının az olması sürtünme katsayısı grafiklerinde de görüldüğü gibi kararlı bir aşınmanın ortaya

çıkmasını sağlamıştır. SEM görüntüleri incelendiğinde (Şekil 4.22c) aşınma izlerinin iki farklı bölgeden oluştuğu tespit edilmektedir. Koyu renkli bölgelerin daha pürüzsüz ve pullanma eğiliminde olduğu, açık renkli bölgelerin ise biraz daha pürüzlü ve parlak olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 4.22b). 400°C gibi düşük sıcaklıkta nitrürlenmiş numunelerin aşınma izleri gri ton (s-fazı) içermekte olup, nitrüleme işlem sıcaklığı arttıkça koyu renkli bölgeler (CrN ve Fe₄N) ortaya çıkmıştır. Her ne kadar CrN ve Fe₄N içeren numunelerde sertliklerinden dolayı abrasif parçacık oluşumu beklense de, aşınma izleri pürüzsüzdür. Literatürde aşınma sonrası oluşan ve farklı tonda görülen bu yapı, aşınma testinin başlangıcında bölgesel bazı pürüzlülüklerin teması ve daha sonra aşınması ile açıklanmaktadır. Aşınan bu küçük parçacıklar test sırasında toplanıp nitrürlenmiş tabaka üzerine kaynatarak koyu tonda görünen alanları oluşturmaktadır. Açık renkli bölgeler ise aslında orijinal nitrürlenmiş yüzeyin aşınma sırasında yük etkisi ile mikro deformasyona uğramış halidir (Hutchings 1992; Quinn 1992).



Şekil 4.23. Aşınma izlerinin SEM görüntüleri a) Ti-DLC kaplanmış b) 500°C’de 8 saat nitrüleme sonrası Ti-DLC kaplanmış

Ti-DLC kaplanmış ve dubleks yüzey işlemi uygulanmış numunelerde aşınma mekanizmasının kohezif olduğu bir başka ifade ile, aşınmanın film içerisinde kaldığı görülmektedir (Şekil 4.23a ve b). En dar iz genişliği dubleks yüzey işlemi uygulanmış numunelerde elde edilmiştir. Aşınma izleri üzerinde ince filmin yer yer pullanma (spalling) şeklinde bozunduğu görülmektedir. Bilye ile film arasındaki adezyon, filmden bilye üzerine malzeme transferi sonucunda kayma olayının film-film arasında oluşmasına sebep olmuştur. Aşınma sırasında oluşan ürünlerin bir kısmı iz kenarlarına

doğru itilirken, bir kısmının kayma doğrultusunda bilye ile film arasında sıkışarak (entrapping) transfer filmine katkıda bulunduğu gözlemlenmiştir.

4.1.7. Korozyon testleri

İşlemsiz, Ti-DLC kaplanmış, nitrülenmiş ve dubleks işlem uygulanmış 316L çeliğinin korozyon test sonuçları Çizelge 4.3'te ve akım yoğunluğu-gerilim eğrileri Şekil 4.24, 4.25 ve 4.26'da verilmiştir.

Çizelge 4.3. Farklı yüzey işlemleri uygulanmış 316L çeliği için polarizasyon testi sonuçları

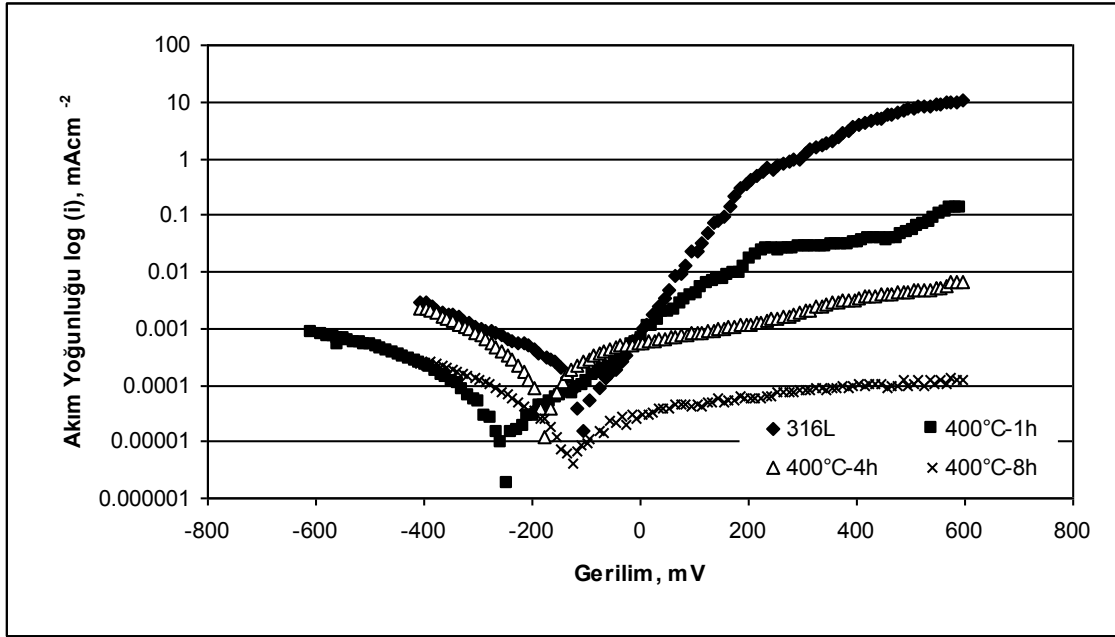
Nitrüleme Deney Şartları		Ecorr mV	Icorr mAcm ⁻²	pH	NH ₄ mg/l
Sıcaklık (°C)	Zaman (saat)				
400	1	-233	3,47x10 ⁻⁵	5,80	0,146
400	4	-179	1,82x10 ⁻⁴	5,92	0,132
400	8	-140	1,74x10 ⁻⁵	5,61	0,087
450	1	-384	1,07x10 ⁻³	5,75	0,095
450	4	-266	1,78x10 ⁻⁴	5,82	0,078
450	8	-204	1,90x10 ⁻³	5,80	0,107
500	1	-542	1,20x10 ⁻³	5,90	0,105
500	4	-345	2,24x10 ⁻⁴	6,20	0,092
500	8	-340	1,01x10 ⁻⁴	6,78	0,108
İşlemsiz 316L		-83	1,50x10 ⁻⁴	5,50	0,065
Ti-DLC Kaplama		-19	8,31x10 ⁻⁵	-	-
Dubleks İşlem Parametreleri					
500	1	-10	6,6x10 ⁻⁵	-	-
500	4	-7	1x10 ⁻⁴	-	-
500	8	-114	1,09x10 ⁻⁴	-	-

İşlemsiz 316L paslanmaz çeliği, polarizasyon eğrilerinde görüldüğü gibi çukurcuk korozyonuna karşı hassas pasif bir malzeme davranışı sergiler. İşlemsiz ve bazı şartlarda nitrülenmiş 316L paslanmaz çeliğinin anodik polarizasyon eğrisi iki bölgeye ayrılabilir. Birinci bölgede nitrülenmiş paslanmaz çeliğin ayrışması kinetik olarak

sınırlandırılır ve anodik akım pasif bir davranış gibi potansiyelle yavaşça artar. İkinci bölgede ise, pasif filmin kırılması nedeniyle akımın hızla arttığı kritik potansiyelde (çukurcuk potansiyeli) başlayan transpasif bölge vardır. Bu bölgeye genelde kırılma potansiyeli veya çukurcuk potansiyeli denir. Polarizasyon grafikleri incelendiğinde, nitrürlenmiş numunelerin korozyon potansiyellerinin işlemsiz numuneye göre düşük, fakat bununla birlikte anodik akım yoğunluklarının düşük olduğu görülmektedir.

Şekil 4.24 ve Şekil 4.25’de işlemsiz ve farklı şartlarda plazma ile nitrürlenmiş 316L paslanmaz çeliğine ait akım yoğunluğu-gerilim eğrileri verilmiştir. Şekil 4.24 incelendiğinde, 400°C’de nitrürlenmiş numunelerin korozyon davranışı işlemsiz 316L paslanmaz çeliğinin korozyon davranışına yakın özellikler gösterdiği tespit edilmiştir. 400°C’de 8 saat nitrürlenmiş numune işlemsiz numune ile neredeyse aynı korozyon potansiyeline sahipken, korozyon akım değeri işlemsize göre daha düşük olması, bu şart altında nitrürlenmiş numunenin korozyon direncinin arttığını göstermektedir. Bu durum, yapılan korozyon testleri sonucunda nitrürlenmiş numunelerin korozyon davranışlarının modifiye olmuş tabaka kalınlığı ve işlem sonucu oluşan fazların türü ve yoğunluğuna bağlı olduğunu göstermiştir. Modifiye olmuş tabaka temel olarak s-fazından oluşuyorsa ve tabaka yeterince kalınsa nitrürlenmiş numunelerin korozyon direncinin işlem görmemiş numunelere benzer özellik gösterdiği görülmüştür. S-fazının korozyon özellikleri de sahip olduğu yüksek azot içeriğine bağlıdır. Bilindiği gibi, ostenitik paslanmaz çelikler içerisindeki az miktarda arayer azot atomu bile bu tür çeliklerin çukurcuk korozyonuna karşı dirençlerini önemli ölçüde artırır. Bu durumu açıklamak için kullanılan en yaygın mekanizmalarından birisi şöyledir: Nitrüleme sonucu azot atomlarının ostenit kafesi içerisine arayer atomu olarak yerleşmesi sonucu s-fazı olarak isimlendirilen yeni bir faz oluşur. S-fazı içeren ostenitik paslanmaz çelik korozyona tabi tutulduğunda yapı içerisinde bulunan arayer azot atomu yapıdan ayrılır. Serbest kalan azot atomu H^+ ile reaksiyona girerek NH_4^+ oluşturur (Fossati *et al.* 2006). Bu katodik reaksiyon sonucu bölgesel olarak artan pH tekrar pasifleşmeyi (repassivation) hızlandırır. Burada serbest kalan azot miktarındaki artışın daha etkili bir yeniden pasifleşmeye sebep olacağı düşünülmektedir. Bunu desteklemek amacıyla, korozyon testleri sırasında çözeltinin pH değerleri ile test sonrası NH_4^+ miktarları Çizelge 4.3’de

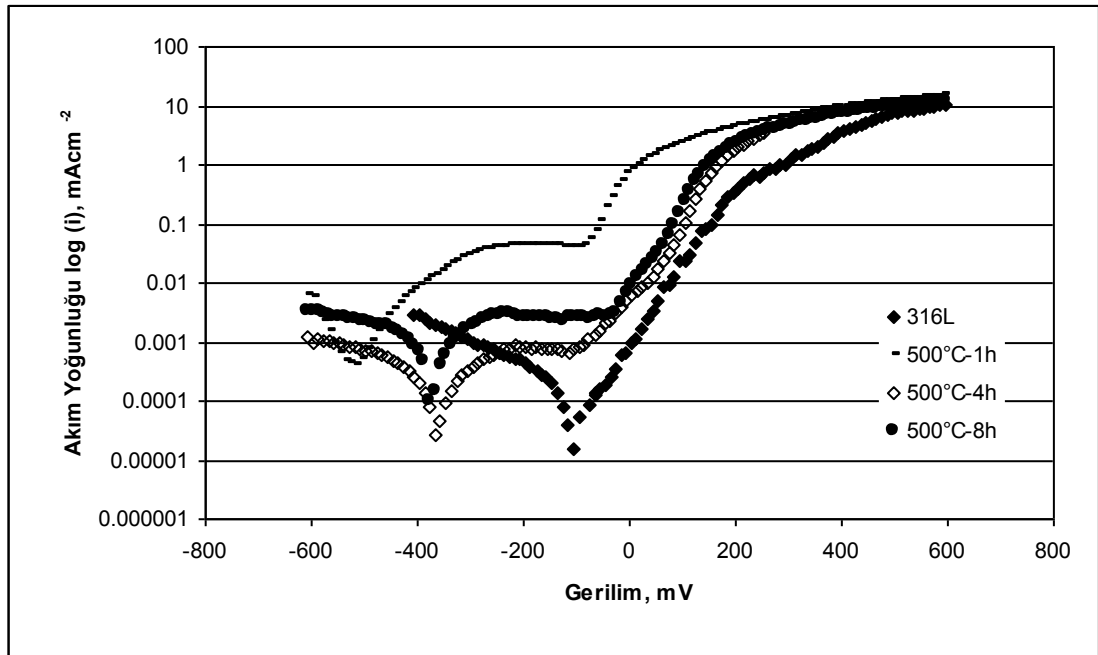
verilmektedir. Çizelge 4.3’de görüldüğü gibi, hem pH hem de NH_4^+ miktarı nitrürlenmiş numunelerin korozyonu sonrası artmıştır. NH_4^+ artışı özellikle 500°C ‘de nitrürlenmiş numunelerde yüksektir. Ancak, bu sıcaklıkta yapıda oluşan CrN ve bunun sebep olduğu serbest Cr miktarındaki azalma bu sıcaklıkta pasifleşmenin yetersiz olmasına ve hızlı korozyona sebep olmuştur.



Şekil 4.24. 400°C ’de, farklı işlem sürelerinde nitrürlenmiş 316L paslanmaz çeliğinin akım yoğunluğu-gerilim eğrileri

Şekil 4.24’de 400°C ’de 1 saat nitrürlenmiş numunenin akım yoğunluğu-gerilim eğrisinde görüldüğü gibi, yüzeyde oluşan modifiye tabaka kalınlığının yetersiz olması durumunda, yüzeydeki süreksizlikler bölgesel olarak tabakayı kırıp korozyona sebep olabilmektedir. Bu durumda elektrolit, tabaka ile taban malzeme arasına girerek tabakanın tane şeklinde yüzeyden uzaklaşmasına sebep olur. Tabaka kalınlığının artışı bölgesel olarak elektrolitle taban malzemenin karşı karşıya kalma ihtimalini azaltır. Yapılan tabaka kalınlığı ölçümlerinde, işlem sıcaklığı ve süresi arttıkça tabaka kalınlığının arttığı görülmüştür. Ancak korozyon açısından dikkat edilmesi gereken diğer bir nokta CrN oluşumundan kaçınmaktır. Nitrüleme sonucu oluşan tabaka içerisinde işlem parametrelerine bağlı olarak oluşan CrN çökeltisi miktarı ihmal

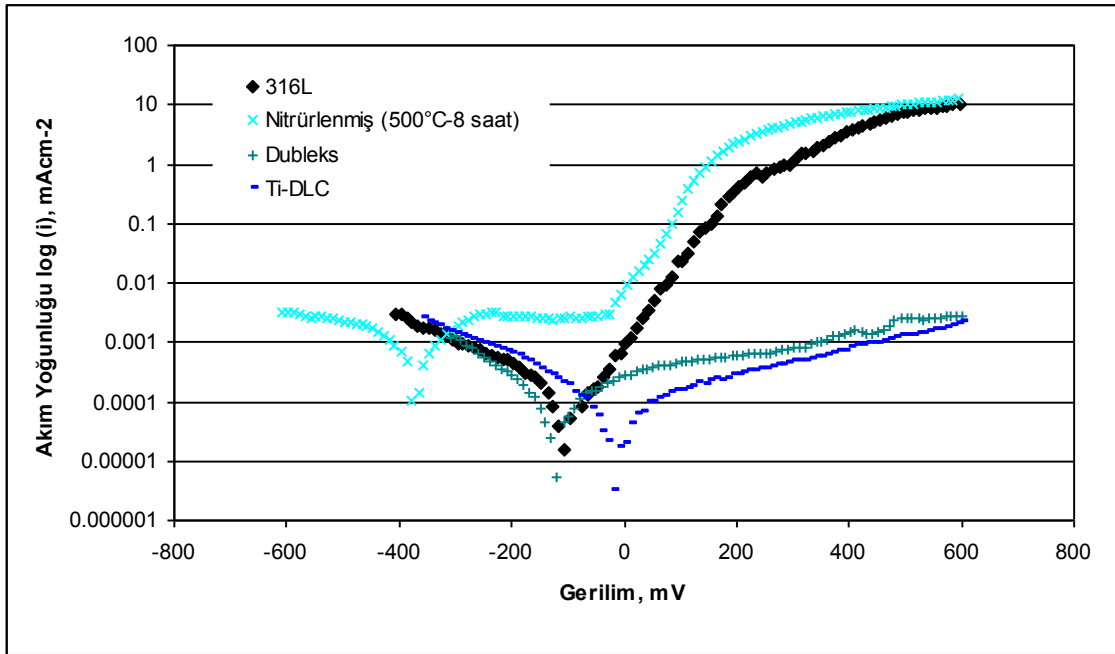
edilemeyecek bir düzeyde ise, işlem görmüş numunelerin nitrülenmemiş numunelere kıyasla daha düşük korozyon direnci sergilemesi kaçınılmazdır. Şekil 4.25'te 500°C'de farklı işlem sürelerinde nitrülenmiş 316L paslanmaz çeliğine ait akım yoğunluğu-gerilim eğrileri verilmiştir. Görüldüğü gibi, 500°C'de nitrülenmiş numunelerin işlemsiz numuneye kıyasla daha düşük korozyon potansiyellerine ve daha yüksek akım yoğunluklarına sahip olduğu, dolayısıyla korozyon dirençlerinin daha düşük olduğu tespit edilmiştir. XRD sonuçları ile birlikte değerlendirildiğinde, 500°C'de oluşan tabaka içerisinde baskın faz CrN fazıdır ve modifiye olmuş tabaka içerisinde yoğun miktarda CrN oluşumu paslanmaz çelik içerisinde Cr açısından zayıf bölgelerin oluşumuna dolayısıyla pasif oksit tabakasının bölgesel olarak kırılmasına sebep olmaktadır. Bu yüzden Cr açısından fakir olan bölgelerde çukurcuk korozyonu gözlemlenmektedir.



Şekil 4.25. 500°C'de, farklı işlem sürelerinde nitrülenmiş 316L paslanmaz çeliğinin akım yoğunluğu-gerilim eğrileri

Şekil 4.26'de işlemsiz, 500°C'de 8 saat nitrülenmiş, Ti-DLC kaplanmış ve dubleks yüzey işlemi uygulanmış 316L paslanmaz çeliğinin akım yoğunluğu-gerilim eğrileri verilmiştir. En iyi korozyon direnci Ti-DLC kaplanmış numunede elde edilmiştir. İnce

film kaplanmış numuneler pasif davranış sergilemiş olup korozyon potansiyelleri yüksek, korozyon akımları ise oldukça düşüktür. Doubleks işlem görmüş numunelerin polarizasyon eğrisinin işlemsiz 316L paslanmaz çeliğin polarizasyon eğrisi ile neredeyse üst üste çakışıkır. Bu yüzden doubleks DLC yüzey işlemi 316L paslanmaz çeliğinin korozyon özelliklerini bozmadan aşınma direncini artırmak için uygun bir yöntemdir. Doubleks işlem görmüş numuneler de oldukça düşük akım geçirmiştir. 500°C'de 8 saat nitrürlenmiş numunelerin polarizasyon eğrisi pasif davranış sergilese de akım yoğunluğunun yüksek, korozyon potansiyelinin düşük olması işlemsiz numuneye göre daha kötü korozyon direncine sahip olduğunu gösterir. Ayrıca çukurcuk potansiyeli daha düşük olduğundan, deney sonucunda işlemsiz numune yüzeyine göre daha fazla sayıda ve daha büyük çukurcukların oluşmasına sebep olur. XRD grafiklerinde de görüldüğü gibi yüksek sıcaklıklarda nitrürleme sonucu yapı içerisinde oluşan CrN çökeltileri bu şart altında nitrürlenmiş numunenin korozyon direncini düşürmektedir.



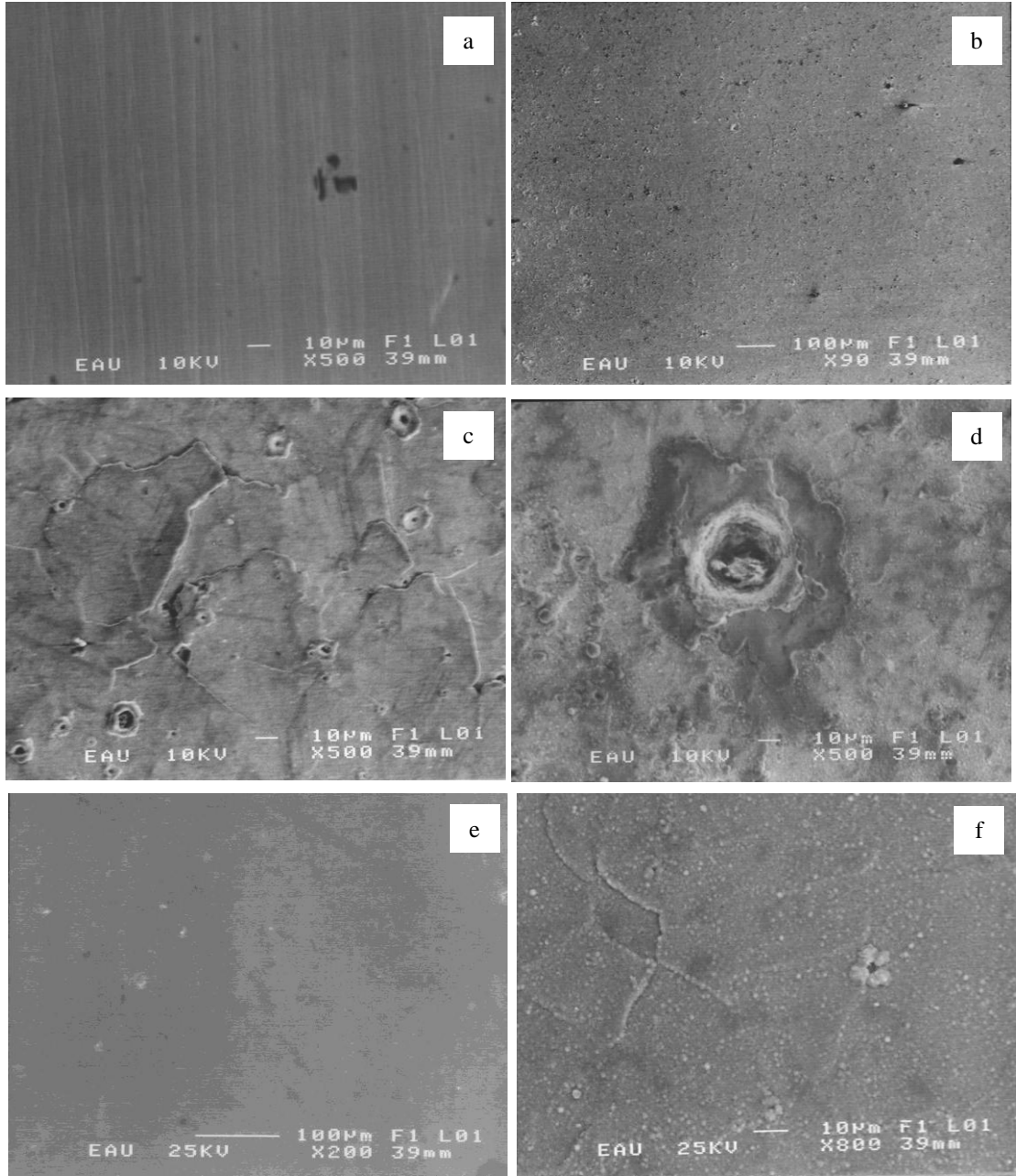
Şekil 4.26. Farklı yüzey işlemi uygulanmış 316L paslanmaz çeliğinin akım yoğunluğu-gerilim eğrileri

Yapılan SEM incelemeleri sonucunda tüm numunelerde etkin korozyon mekanizmasının çukurcuk tipi (pitting) korozyon olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 4.27). Korozyonun bu tipinde metal yüzeyinde çeşitli şekil ve boyutlarda çukurlar meydana gelmektedir. Metal yüzeyinde anot ve katot olmak üzere iki farklı bölge oluşur ve bu bölgeler birbirinden kesin sınırlar ile ayrılmışlardır. Anot metal yüzeyinde açılan çukurun içerisindeki dar bir bölge, katot ise çukurun çevresindeki geri kalan alandır. Korozyon sonucu çukur gittikçe derinleşerek metalin o noktadan kısa sürede tahrip olmasına sebep olur. Bu nedenle çukur tipi korozyon, bilinen en tehlikeli korozyon türüdür. Korozyonun çok dar bölgeler üzerinde yoğunlaşması nedeniyle derin ve dar oyuklar şeklinde meydana gelir.

XRD grafikleri incelendiğinde 450°C'ye kadar olan sıcaklıklarda tabakanın esas olarak s-fazından oluştuğu sıcaklığın artışı ile birlikte s-fazı ile beraber CrN çökeltilerinin oluşmaya başladığı ve sıcaklığın 500°C'ye ulaşması ile yapının ağırlıklı olarak CrN fazından oluştuğu gözlemlenmiştir. Yapının homojen olması korozyon açısından her zaman faydalıdır. Tabaka içerisinde CrN ve γ -Fe₄N'ün birlikte oluşması bu nitrürlerin galvanik pil gibi davranmasına sebep olur (Fossati *et al.* 2006). Bu durum paslanmaz çeliğin korozyon direncini düşürmektedir. SEM incelemelerinde, XRD grafiklerini destekler şekilde işlemsiz ve 400°C de nitrürlenmiş numunelerin yüzeyinin birkaç bölgesel çukurcuk dışında neredeyse hiç korozyona uğramadığı görülmüştür (Şekil 4.27a-b). İşlem sıcaklığının ve süresinin artışı ile yüzeyde çok sayıda çukurcuk oluştuğu ve oluşan çukurcukların boyutunun da işlem sıcaklığı arttıkça arttığı gözlemlenmiştir (Şekil 4.27c-d). Ayrıca yüzeydeki tabaka kırılmış gibi sınırlar belirgin hale gelmiştir.

Ti-DLC kaplanmış numunelerin korozyon testi sonrası neredeyse hiç korozyona uğramadığı, sadece birkaç bölgede renklenmeler ve küçük çukurcukların oluştuğu gözlemlenmiştir (Şekil 4.27e). Dupleks işlem görmüş numuneler ise nitrür tabakasının üzerindeki ince film hasara uğramamışsa, Ti-DLC ince film kaplanmış numunenin yüzeyi gibi görülmektedir. Buna karşın DLC filmin kırıldığı yerlerde büyük çukurcukların oluştuğu, bazı bölgelerde ise film tabakasının pullanma eğiliminde olduğu görülmüştür (Şekil 4.27f). Yapılan deneyler sonucunda, 316L paslanmaz

çeliğinin düşük aşınma direnci plazma ile nitrürleme işlemi uygulanarak iyileştirilmiştir. Ancak yapılan incelemeler, yüksek sıcaklıklarda yapılan nitrürlemenin oluşan CrN fazının yapıdaki serbest Cr oranını düşürmesinden dolayı 316L paslanmaz çeliğini üstün kılan korozyon direncini azalttığı gözlemlenmiştir. Bu nedenle aşınma direncindeki artış, işlem parametrelerine bağlı olarak sınırlı olmaktadır. Yüksek sıcaklıkta yapılan nitrürleme işlemi üzerine yapılan Ti-DLC kaplama işlemi diğer bir ifade ile dubleks Ti-DLC işlemi ile 316L paslanmaz çeliğinin korozyon özellikleri bozulmadan aşınma direnci artırılmıştır.



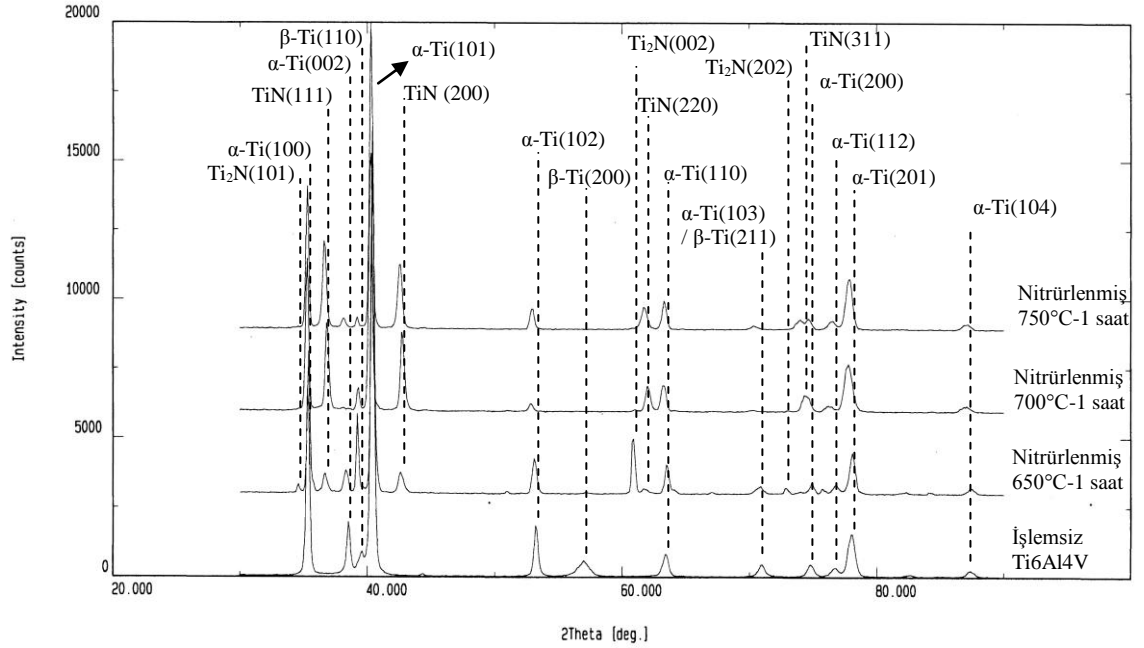
Şekil 4.27. Korozyona uğramış numunelere ait SEM görüntüleri; a) 316L b) 400°C'de 1 saat nitrülenmiş c) 450°C'de 4 saat nitrülenmiş d) 500°C'de 8 saat nitrülenmiş e) Ti-DLC kaplanmış f) 500°C'de 8 saat nitrüleme sonrası Ti-DLC kaplanmış

4.2. Ti6Al4V Alaşımının Plazma ile Nitrürleme, Ti-DLC Kaplama ve Dupleks Yüzey İşlemi

4.2.1. XRD analizleri

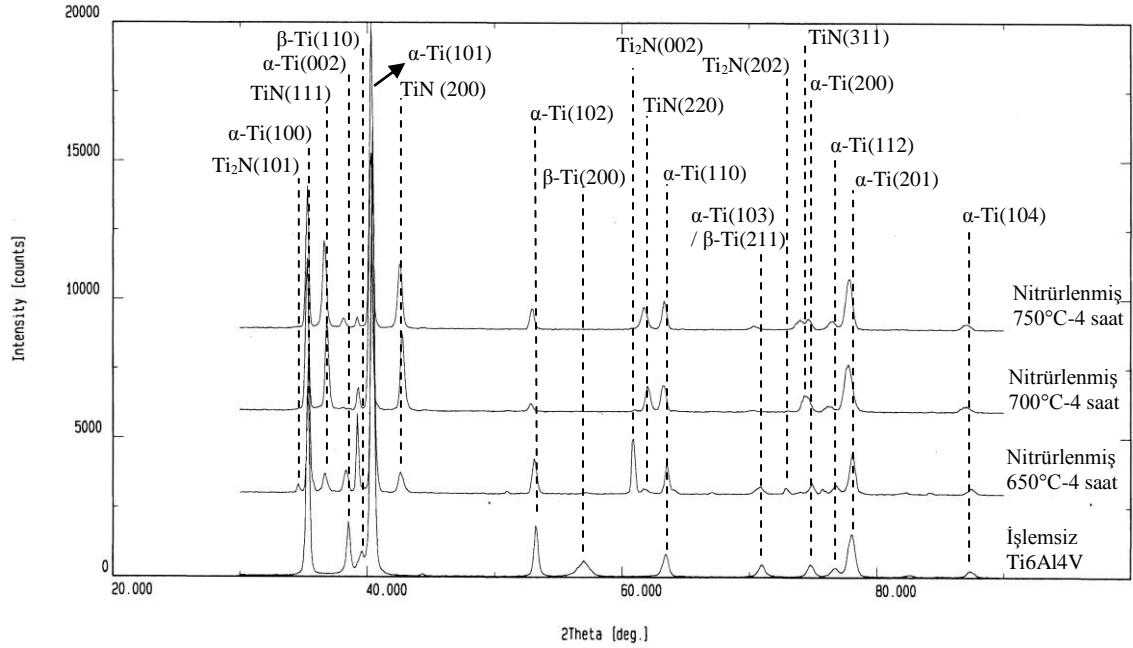
Titanyum iki farklı kristalografik yapıda bulunabilir. Oda sıcaklığında saf titanyum, α -Ti olarak da bilinen hegzagonal sıkı paket (hsp) kristal bir yapıya sahiptir. 883°C’de bu yapı hacim merkezli kübik (hmk) β -Ti fazına dönüşmektedir. Alaşımlandırma ile saf α , saf β ve $\alpha+\beta$ yapılarında bulunan titanyum alaşımları elde edilmiştir. Çalışmalarımızda kullanılan Ti6Al4V alaşımı, $\alpha+\beta$ yapısına sahip bir titanyum alaşımıdır. İşlem görmemiş, farklı işlem süreleri ve sıcaklıklarında plazma ile nitrürlenmiş Ti6Al4V alaşımına ait XRD grafikleri Şekil 4.28-30’da verilmiştir. İşlem görmemiş Ti6Al4V alaşımı beklenildiği gibi, hegzagonal sıkı paket (hsp) α -Ti ve hacim merkezli kübik (hmk) β -Ti fazlarından oluşmaktadır. Nitrürleme işlemi sonrası yüzeyde bileşik tabaka oluşmuştur. Yüzeyde oluşan tabakada nitrürleme sıcaklığı ve zamanına göre yüzey merkezli kübik (ymk) δ -TiN ve hacim merkezli tetragonal (hmt) kristal kafese sahip ϵ -Ti₂N fazlarına ait piklerin yansıdığı gözlemlenmiştir (Silva *et al.* 1999; Fouguet *et al.* 2004; Zhecheva *et al.* 2006; Yılbaş *et al.* 1996; Rahman *et al.* 2007).

Şekil 4.28’de %75N₂+%25Ar gaz karışımında, 1 saatlik nitrürleme zamanında ve farklı sıcaklıklarda nitrürlenmiş Ti6Al4V alaşımının XRD grafikleri verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi, düşük işlem sıcaklıklarında (650°C) nitrürlenmiş numunelerde, tabandan gelen α ve β -Ti fazlarına ait piklerin yanında, ϵ -Ti₂N ve δ -TiN nitrürlerin de oluştuğu gözlemlenmiştir. Bu sıcaklıkta baskın olan nitrür fazı ϵ -Ti₂N olup, 700°C nitrürleme sıcaklığının altında meydana gelmiştir. İşlem sıcaklığı artıkça ϵ -Ti₂N fazı kaybolurken, δ -TiN fazının yoğunluğu artmaktadır (Silva *et al.* 1999). Buna bağılı olarak 700°C üzerinde oluşan bileşik tabaka ağırlıklı olarak δ -TiN fazından oluşmuştur. 650°C sıcaklıkta yapılan nitrürleme işleminde, δ -TiN fazlarının yoğunluğunun düşük olması, δ -TiN oluşumunun nitrürleme sıcaklığı ile sınırlandırıldığını gösterir. Literatürde bu sınırın 650°C olduğu ifade edilmiştir (Rahman *et al.* 2007). Ayrıca 650°C sıcaklıkta Ti veya V oksit fazlarının oluşması da δ -TiN oluşumunun engellendiğinin bir göstergesidir.



Şekil 4.28. 1 saatlik işlem süresinde, 650, 700 ve 750°C’de nitrülenmiş Ti6Al4V alaşımının XRD sonuçları

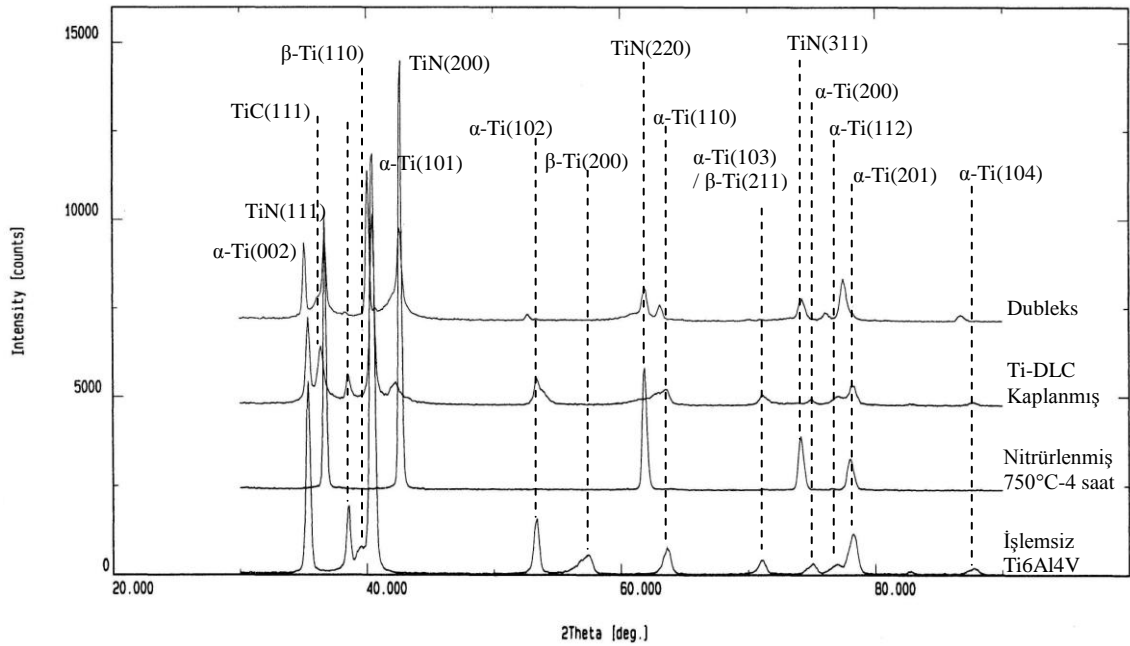
Literatürde titanyum alaşımlarında nitrülenmiş tabakanın oluşumunun aslında karmaşık bir süreç olduğu ifade edilmektedir. Basitleştirilmiş fiziksel bir model şu şekilde açıklanabilir (Malinov *et al.* 2003). Model difüzyon kurallarına dayalı olup β dönüşüm sıcaklığının altındaki sıcaklıklar için geçerlidir. Nitrüleme sırasında azot atomları titanyum içerisine doğru difüze olarak α -Ti yapısı içerisinde arayer çözeltisi oluşturmaktadır. Bu şekilde oluşan tabaka difüzyon tabakası olarak isimlendirilmektedir. Bu işlem α -Ti yapısının azot çözme kabiliyeti sürdüğü müddetçe devam eder. Eğer azot yoğunluğu α fazının çözebileceği değerden daha yüksek bir değere ulaşırsa azot ile zenginleştirilmiş α -Ti yapısının üzerinde ϵ -Ti₂N fazı oluşur. Benzer şekilde, eğer azot yoğunluğu ϵ -Ti₂N fazının oluşumu için gerekli olan değerden fazla ise ϵ -Ti₂N fazı δ -TiN fazına dönüşür. Azot yoğunluğunun yanında işlem sıcaklığı ve süresi bu faz dönüşümünü etkileyen en önemli parametrelerdir. ϵ -Ti₂N- δ -TiN yapısı bileşik tabaka olarak isimlendirilir. Böylece yüzeyde arayer azot atomları ile zenginleştirilmiş α -Ti yapısından oluşan difüzyon tabakası ile bu tabakanın üzerinde ϵ -Ti₂N ve δ -TiN fazlarından oluşan bileşik tabaka elde edilmiş olur (Zheceva *et al.* 2006).



Şekil 4.29. 4 saatlik işlem süresinde, 650, 700 ve 750°C’de nitrülenmiş Ti6Al4V alaşımının XRD sonuçları

İşlem süresinin etkisini gösteren Şekil 4.29 incelendiğinde, işlem süresinin artmasıyla α -Ti piklerinin daha düşük difraksiyon açılarına kaydığı tespit edilmiştir. Bu değişim düşük sıcaklıklarda daha az olup, sıcaklık arttıkça artmaktadır. Nitrüleme ile α -Ti piklerinin daha düşük yansıma açılarına kaymasına, ortama azot gazı verilmesi ile α -Ti kafesinin genişlemesi veya ısı ve iyon bombardımanı etkisiyle bası artık gerilmelerin oluşması neden olmaktadır. İşlem sıcaklığının artırılması ile elde edilen tabakada olduğu gibi farklı sürelerde 750°C sıcaklıkta yapılan nitrüleme işlemlerinde, işlem süresi arttıkça ϵ -Ti₂N fazı yoğunluğunun azaldığı ve 4 saatlik işlem süresinde ise kaybolduğu görülmektedir. İşlem süresi ve sıcaklığı artışıyla δ -TiN fazlarının yoğunlukları artmaktadır. En yoğun δ -TiN fazı 750°C işlem süresinde (200) düzleminde elde edilmiştir (Şekil 4.29). Ayrıca işlem süresi ve sıcaklığı arttıkça taban malzemedeki gelen α ve β Ti fazlarının yoğunluğu azalmış ve nispeten kaybolmuştur. Bu sonuç da işlem süresi ve sıcaklığının artması ile bileşik tabakayı oluşturan fazların yoğunluğunun arttığını göstermektedir. Benzer sonuçlar literatürde yapılan çalışmalar ile uyumludur (Rahman *et al.* 2007; Lakshmi *et al.* 2002; Fouquet *et al.* 2004).

Plazma ile nitrürlenmiş, Ti-DLC kaplanmış ve dubleks yüzey işlemi uygulanmış (nitrüleme sonrası Ti-DLC kaplama) Ti6Al4V alaşımına ait XRD grafiği Şekil 4.30'de verilmiştir. Karşılaştırma yapabilmek için, doğrudan nitrüleme ile dubleks yüzey işleminin ilk aşaması olarak yapılan nitrüleme şartları aynıdır. Bu yüzden nitrürlenmiş ve dubleks işlem görmüş numunelerde ϵ -Ti₂N fazlarının oluşmadığı, δ -TiN fazının ise yüksek yoğunluğa sahip olduğu görülmektedir. Tabandan çok düşük şiddette α -Ti pikinin görülmesi, elde edilen tabakada δ -TiN fazının baskın faz olduğunu göstermiştir. Ayrıca, dubleks yüzey işlemi uygulanmış numunede ise amorfya yakın bir TiC fazı elde edilmiştir. Doğrudan Ti-DLC kaplanmış numunelerde ise tabandan gelen α -Ti fazına ait piklerin yanında kristale yakın bir davranış sergileyen TiC fazına ait piklerin oluştuğu görülmektedir (Wang *et al.* 2000; Çelik *et al.* 2007; Arslan 2006).

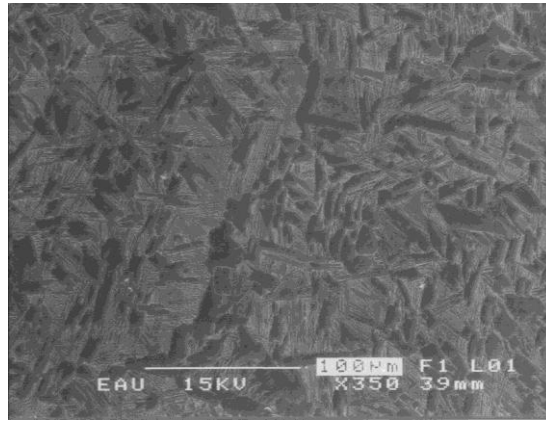


Şekil 4.30. Plazma ile nitrürlenmiş, Ti-DLC kaplanmış ve dubleks yüzey işlemi uygulanmış Ti6Al4V alaşımının XRD analizi

4.2.2. Mikroyapı analizleri

Nitrüleme öncesi Ti6Al4V alaşımı mat metalik bir renkte iken, nitrüleme sonrası numuneler altın sarısı bir renge dönüşmüşlerdir. Nitrüleme sıcaklığının ve süresinin

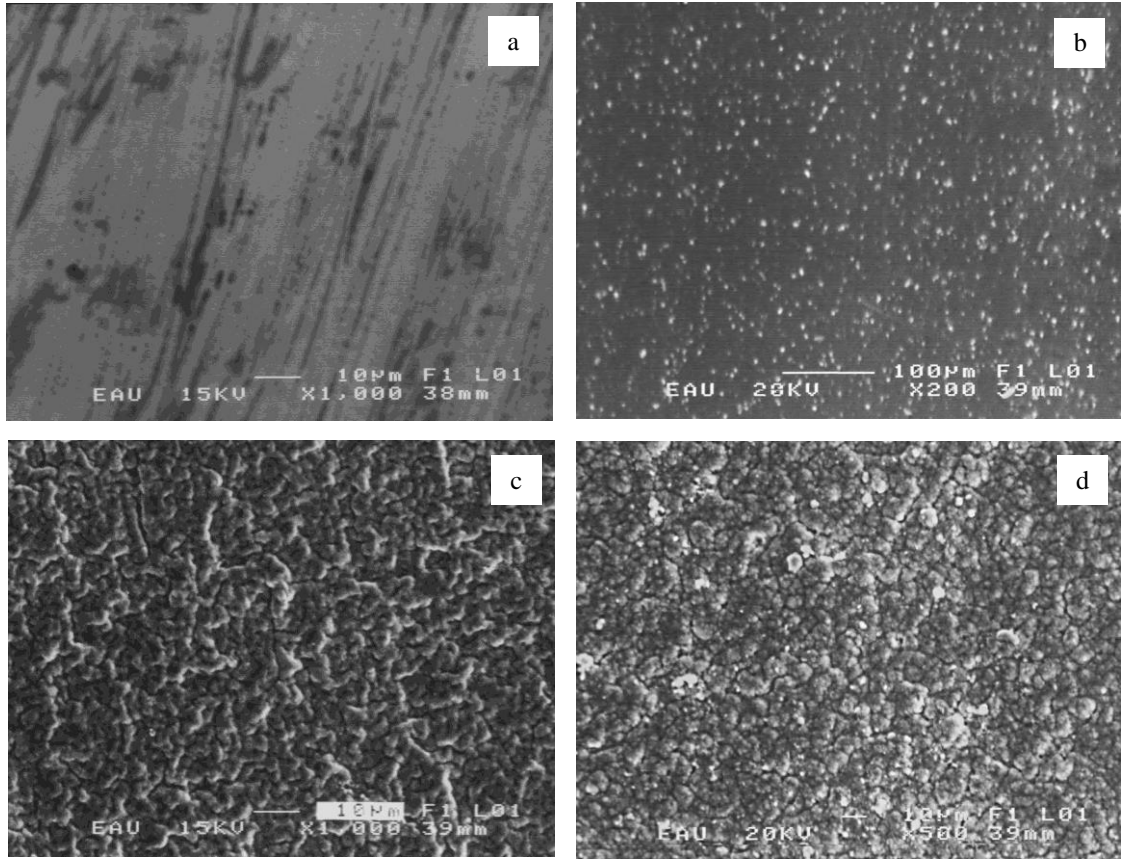
artışı ile altın sarısı rengin koyulaştığı hatta 750°C’de 4 saat nitrülenmiş numunelerin sarı içerisine kırmızı rengin karıştırılması ile elde edilen farklı tonda bir renge sahip olduğu gözlemlenmiştir. Yüzeydeki altın sarısı renk tonu modifiye olmuş tabakadaki nitrürlere, özellikle de δ -TiN fazından kaynaklanmaktadır (Rahman *et al.* 2007; Nolan *et al.* 2006; Zhecheva *et al.* 2005). Nitrüleme işlemi sonrası yüzeyde oluşan modifiye tabaka mekanik olarak uzaklaştırıldıktan sonra, Ti6Al4V alaşımının içyapı analizleri 1 birim HCl ve 2 birim HNO₃’in karıştırılması ile elde edilen bir solüsyon kullanılarak yapılmıştır. İşlemsiz, plazma ile nitrülenmiş, Ti-DLC kaplanmış ve dubleks işlem görmüş numunelere ait SEM görüntüleri Şekil 4.31-33’de verilmiştir. Şekil 4.31’de işlemsiz Ti6Al4V alaşımının yapısı tamamen α ve β Ti fazlarından oluştuğu görülmüştür. β -Ti fazı koyu renkli olup, yapıda lameller şeklinde bulunmaktadır. Yapıda α -Ti fazı miktarı fazla olup, β -Ti lamelleri arasında da yine α -Ti yapısının olduğu gözlemlenmiştir (Lanning *et al.* 2004; Rossi *et al.* 2003; Kashaev *et al.* 2005).



Şekil 4.31. Ti6Al4V alaşımının dağlama sonrası içyapısı

Şekil 4.32’de işlemsiz, nitrülenmiş, kaplanmış ve dubleks işlem görmüş Ti6Al4V alaşımının kimyasal dağlama yapılmaksızın yüzey topografyasının SEM resimleri görülmektedir. DLC kaplanmış ve dubleks yüzey işlemi görmüş numuneler yüzeyleri parlak siyah renktedir. Kaplanmış numune yüzeyi pürüzlülük ölçümlerinden de tespit edildiği gibi oldukça pürüzsüz görülmektedir (Şekil 4.32b ve d). Şekil 4.32c nitrüleme sonrası yüzey pürüzlülüğünün artışı net bir şekilde göstermektedir. Çizelge 4.4’de verilen yüzey pürüzlülüğü değerleri, nitrüleme sıcaklığı ile yüzey pürüzlülüğünün

arttığını göstermiştir. Plazma ile nitrülenmiş Ti6Al4V yüzeyi incelendiğinde, tamamen değişmiş kolonsal büyüyen δ -TiN fazının öbeklerinin yüzeyde yer aldığı görülür. Yüzey pürüzlülüğü artışının nedeni taban malzeme yüzeyinde büyüyen δ -TiN fazlarının oluşturduğu öbekler olup, bunlar işlem süresi ve sıcaklığının artmasıyla malzemenin daha fazla iyon bombardımanına maruz kalması sonucu oluşmuştur (Mishra *et al.* 2003; Maranda-Niedbala and Nowakovski 2006). Dupleks işlem görmüş numunelerde ise, nitrüleme işlemi sonrası kaplama işlemi yüzey pürüzlülüğünü bir miktar azaltmıştır. Ancak, filmin ince olması dolayısıyla nitrüleme sonucu oluşan öbeklerin tam olarak kapatılmadığı Şekil 4.32d'den açıkça görülmektedir.



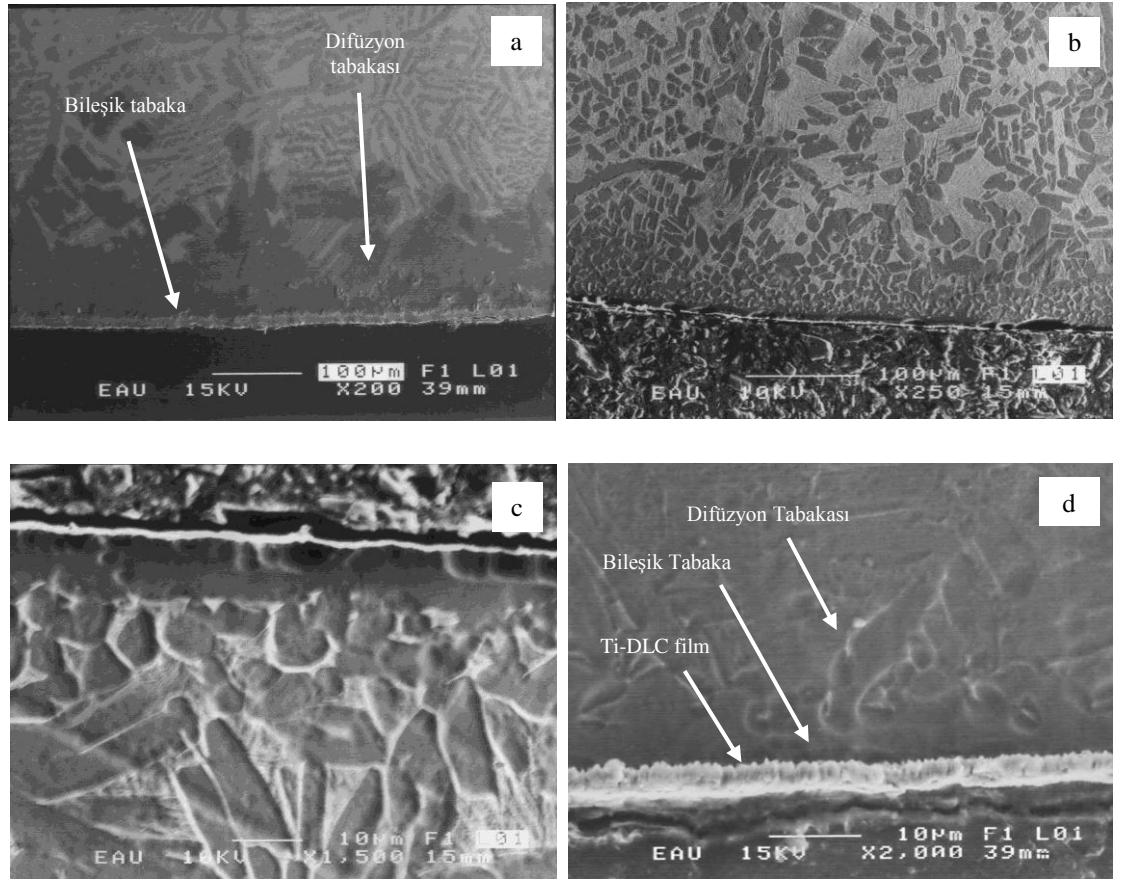
Şekil 4.32. Ti6Al4V alaşımının yüzey morfolojisi a) İşlemsiz b) Ti-DLC kaplanmış c) 750°C'de 4 saat nitrülenmiş d) dupleks işlem görmüş numune

Nitrülenmiş ve dupleks yüzey işlemi görmüş Ti6Al4V alaşımına ait kesit SEM görüntüleri Şekil 4.33'te verilmiştir. Nitrülenmiş numunelere ait kesit resimleri incelendiğinde sürekli ve belirgin bir bileşik tabakanın yüzeyde olduğu görülmektedir. Bileşik tabakanın altında difüzyon tabakası görülmektedir. Difüzyon bölgesinin mikro

yapısının ana malzemedan farklı olduğu oldukça belirgindir. Difüzyon tabakasının altında ise ana malzemenin içyapısını oluşturan $\alpha+\beta$ titanyum yapısı görülmektedir. Nitrürleme işlemi sırasında β fazının kısmen α fazına dönüşmesi ile difüzyon tabakasının hemen altında Widmanstatten yapısının oluştuğu gözlemlenmiştir. Nitrürleme sonucunda en düşük tabaka kalınlığı 650°C 'de 1 saatlik nitrürleme sonucunda ölçülürken, en yüksek tabaka kalınlığı 750°C 'de 4 saat nitrürleme sonucunda elde edilmiştir. İşlem sıcaklığı ve süresi arttıkça, artan difüzyon ile birlikte bileşik ve difüzyon tabakası kalınlıkları da artmaktadır (Çizelge 4.4).

Yüzeyde oluşan bileşik tabaka oluşumunda iki adım vardır. Birincisi, numune yüzeyinde aktif parçacıkların etkileşimi, ikinci ise numune içerisine doğru azot difüzyonudur. Aktif parçacıklar, yüzeyden Ti atomlarının ve impüritelerin saçılması sonucu numune yüzeyi ile etkileşime girer ve yüzeye yakın yerlerde nitrür fazlarını oluştururlar. Bu etkileşim özellikle $\delta\text{-TiN}$ fazının büyümesine yardımcı olur. Bu büyüme de nitrürleme şartlarına bağlıdır. Ti6Al4V içerisindeki alaşım elementleri $\delta\text{-TiN}$ fazının büyüme hızını yavaşlatır, fakat azotun içeriye doğru difüze olma hızını artırır. Bileşik tabakada ilk olarak $\epsilon\text{-Ti}_2\text{N}$ fazı oluşmaktadır. Daha sonra bu faz işlem sıcaklığı ve süresinin artışı ile daha kararlı olan $\delta\text{-TiN}$ fazına dönüşmektedir. 700°C sıcaklığın altında oluşan bileşik tabakanın kalınlığı yeterince büyük olmadığı için tam olarak seçilememektedir. Fakat kesit resminde ve kesitten ölçülen mikrosertlik ölçümlerinde, difüzyon tabakasının oluştuğu ve bu difüzyon tabakasının da taban malzeme ile tam bir sınırla ayrılmadığı görülmüştür. Oluşan difüzyon tabakası $\alpha\text{-Ti}$ fazı içerisinde azot atomunun arayer olarak çökmesi sonucu meydana gelmektedir. Literatürde bu tür durumlarda difüzyon tabakası kalınlığını belirlemek için, yüzeyden itibaren alınan sertlik ölçümlerinde taban malzeme sertliğinin %10 fazlasına gelindiğinde bu mesafe difüzyon tabakası kalınlığı olarak alınmıştır (İnal *et al.* 1982). Şekil 4.33c'de 750°C 'de 2 saat nitrürlenmiş alaşımın yüzeyinde oluşan bileşik tabaka ve bu tabakanın büyütülmüş resmi verilmiştir. Görüldüğü gibi bileşik tabaka difüzyon tabakasından kolayca ayırt edilebilmekte ve difüzyon tabakası ise taban malzeme ile bütünleşik olarak bulunmaktadır. Difüzyon tabakası içerisindeki taneler, ana alaşım yapısına göre küçük olup, SEM görüntüsünden difüzyon tabakası kalınlığı tahmini

olarak ölçülebilmektedir. 700°C sıcaklığın üzerinde yapılan deneylerde bileşik tabaka kalınlığı yaklaşık 3-5µm civarında olup, bu sıcaklığın altında yaklaşık olarak 0-2 µm'dir. XRD analizlerinden belirlendiği üzere 700°C sıcaklığın altında yapılan deneylerde bileşik tabakada Ti₂N fazı oluşmuştur. Bu faz doğrudan bileşik tabaka oluşumunu ve kalınlığını etkilemektedir. Çünkü Ti₂N fazı termal bir bariyer görevi yaparak difüzyonu engelleyebilmektedir. 650°C'de nitrürlenmiş numunelerde bileşik tabakanın tam olarak belirgin olmamasının nedeni de budur. Şekil 4. 33'de dubleks işlem görmüş numunenin kesit görüntüsü verilmiştir. Yüzeyde yaklaşık 3 µm kalınlığında kolonsal büyümüş Ti-DLC film, bu tabakanın altında nitrüleme sonucu oluşan bileşik tabaka ve difüzyon tabakaları görülmektedir.



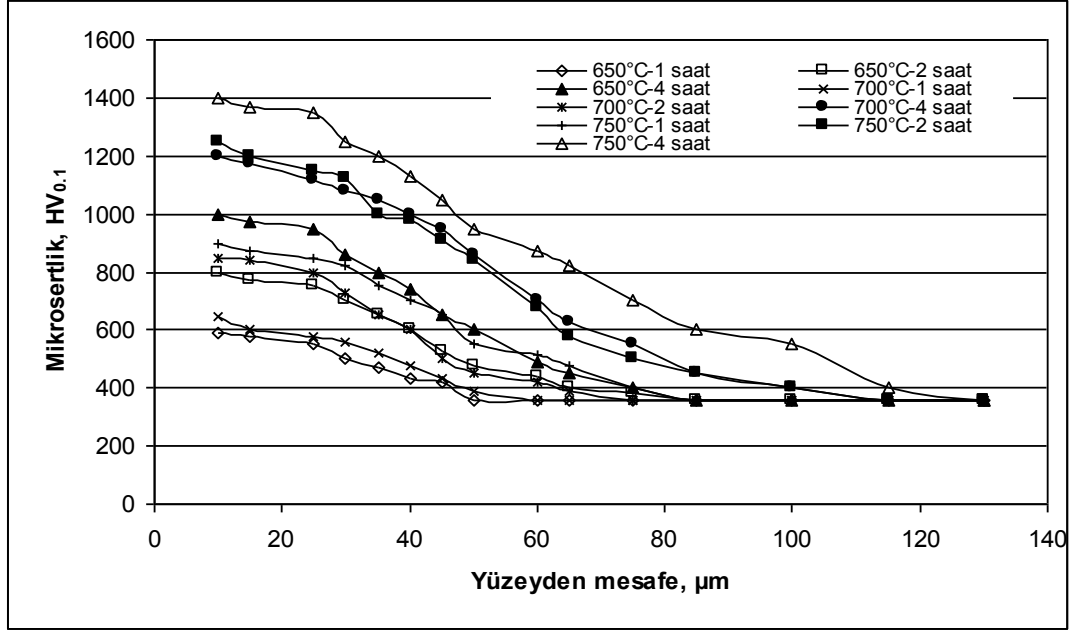
Şekil 4.33. Nitrüleme sonrası oluşan difüzyon ve bileşik tabaka; a) 700°C'de 4 saat b) 750°C'de 2 saat c) 750°C'de 2 saat nitrürlenmiş Ti6AL4V alaşımı d) 750°C'de 2 saat nitrürendikten sonra Ti-DLC kaplanmış Ti6AL4V alaşımının kesit görüntüsü

4.2.3. Mikrosertlik incelemeleri

İşlem görmemiş, farklı işlem şartlarında plazma ile nitrülenmiş, kaplanmış ve dubleks işlem görmüş Ti6Al4V alaşımından numunelere ait deneysel sonuçlar Çizelge 4.4’de verilmiştir. İşlem görmemiş Ti6Al4V alaşımının sertliği yaklaşık 380 HV_{0,01} iken, nitrüleme sonucu işlem zamanı ve sıcaklığına bağlı olarak sertlik 1425 HV_{0,01} değerine kadar çıkmıştır. İşlem süresi ve sıcaklığı arttıkça yüzey pürüzlülüğü, sertliği ve tabaka kalınlıkları artmaktadır. Ayrıca Ti6Al4V alaşımında bulunan Al atomlarının nitrüleme esnasında iç kısımlara doğru geçerek segregasyona sebep olması, bu bölgede azot difüzyonunu engelleyerek bileşik tabakanın kalınlığının artmasını engellemektedir. Fakat azotun, Ti6Al4V alaşımı yapısında bulunan α ve β fazlarında difüzyon hızının fazla olması, difüzyon tabakası kalınlığının artan süre ve sıcaklıkla artmasına neden olmaktadır. Dolayısıyla difüzyon tabakası kalınlığının artması beklenen bir sonuçtur. Yüzey sertliğindeki artış nedeni bileşik tabakadaki nitrürler ve oluşan difüzyon tabakasıdır. İşlem sıcaklığı ve süresi arttıkça sertlik değeri de artmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda daha yüksek sertlik değerlerinin elde edilmesinin sebebi daha kalın bir bileşik tabakanın oluşması ve δ -TiN fazının yoğunluğunun artmasıdır (Rahman *et al.* 2007). XRD grafikleri ile birlikte sertlik değerleri incelendiğinde, yapıdaki ϵ -Ti₂N fazının belirgin olarak Ti6Al4V alaşımının yüzey sertliğini artırdığı görülmektedir. Yüksek sıcaklık ve sürelerde yoğunluğu artan δ -TiN fazının, sadece 650°C sıcaklık ve düşük işlem sürelerinde elde edilen ϵ -Ti₂N fazına göre alaşımın sertliğini daha fazla artırdığı söylenebilir. Difüzyon sonucunda α -Ti yapısı içerisine giren arayer azot atomları α -Ti fazının kristal kafesini çarpıtır ve α -Ti fazının mukavemetini artırır. Böylece azot atomları difüzyon tabakası içerisinde çökelme sertleşmesine sebep olurlar. Difüzyon tabakası içerisinde azot, katı çözeltili oluşturduğu için dislokasyon hareketi engellenir ve sertlikte artış olur (Yılbaş *et al.* 2001). İşlem difüzyonal olduğu için sıcaklık ve süre arttıkça azotun difüzyon kabiliyeti de artar ve sonuçta daha derinlere kadar ulaşır. Bu nedenle, Şekil 4.34’de görüldüğü gibi, difüzyon tabakasının oluşumu sertliğin kademeli olarak taban malzeme sertliğine kadar inmesine sebep olmuştur. Sertliğin kademeli olarak taban malzeme sertliğine kadar inmesi literatürdeki benzer çalışmalarda da görülmüştür (Wei *et al.* 2004; Wilson *et al.* 1999)

Çizelge 4.4. Ti6Al4V alaşımı için farklı yüzey işlemleri sonrası deney sonuçları

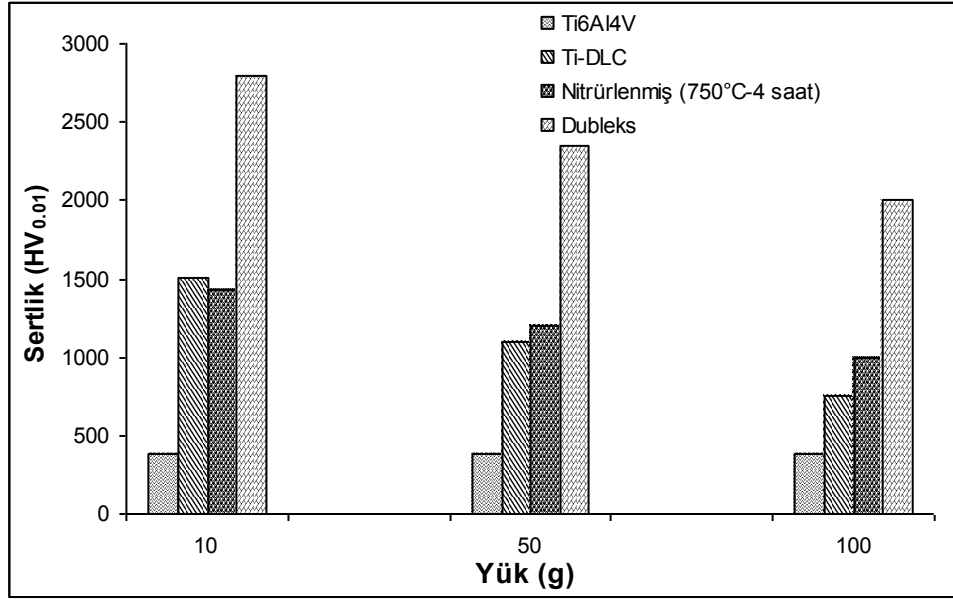
Deney Şartları		Nitrürasyon İşlemi					Dubleks Yüzey İşlemi				
Stekahlık (°C)	Zaman (saat)	Sertlik (HV _{0,05})	Bileşik Tabaka Kal. (µm)	Difüzyon Tabakası Kal. (µm)	Yüzey Pürüzlülüğü (Ra)	Ortalama Siirtünme Katsayısı	Aşınma Oranı (mm ³ /Nm)	Sertlik (HV _{0,05})	Yüzey Pürüzlülüğü (Ra)	Ortalama Siirtünme Katsayısı	Aşınma Oranı (mm ³ /Nm)
650 °C	1	580-620	0-1	45	0,27	0,445	3,33x10 ⁻⁶	1850-1900	0,18	0,250	1,1x10 ⁻⁶
	2	780-830	0-1	65	0,17	0,455	1,78x10 ⁻⁶	2050-2100	0,15	0,255	9,1x10 ⁻⁷
	4	980-1010	0-2	75	0,28	0,515	1,82x10 ⁻⁶	2350-2400	0,20	0,275	6,4x10 ⁻⁶
700 °C	1	620-680	1-3	50	0,29	0,445	2,13x10 ⁻⁶	1900-1950	0,21	0,250	1,05x10 ⁻⁶
	2	820-880	2-3	65	0,30	0,462	1,29x10 ⁻⁶	2100-2150	0,24	0,260	7,5x10 ⁻⁷
	4	1180-1230	2-3	100	0,16	0,495	6,67x10 ⁻⁷	2500-2550	0,20	0,265	4,2x10 ⁻⁷
750 °C	1	880-930	2-3	75	0,31	0,520	1,42x10 ⁻⁶	2150-2200	0,25	0,275	9x10 ⁻⁷
	2	1225-1275	3-5	100	0,30	0,490	8,89x10 ⁻⁷	2600-2650	0,26	0,270	5,3x10 ⁻⁷
	4	1375-1425	3-5	115	0,25	0,525	6,22x10 ⁻⁷	2750-2800	0,25	0,280	2,1x10 ⁻⁶
Ti-DLC Kaplanmış Ti6Al4V		1450-1500	2	2	0,08	0,220	1,36x10 ⁻⁶				
İşlemsiz Ti6Al4V		360-380	-	-	0,06	0,445	2,98x10 ⁻⁶				



Şekil 4.34. Farklı şartlarda nitrülenmiş Ti6Al4V alaşımının sertlik dağılımı

Çizelge 4.4’de Ti-DLC kaplanmış ve dubleks yüzey işlemi uygulanmış Ti6Al4V alaşımının yüzey pürüzlülükleri ve Şekil 4.35’de ise farklı yükler altında ölçülen sertlik değerleri verilmiştir. Doğrudan Ti-DLC kaplanmış numunelerin sertliği yaklaşık 1500 $HK_{0.01}$ iken, en yüksek sertlik değeri 750°C’de 4 saat nitrüldikten sonra Ti-DLC kaplanmış numune üzerinden yaklaşık 2800 $HK_{0.01}$ olarak ölçülmüştür. Nitrüleme sonucu elde edilen sert tabaka, dubleks işlem görmüş numunelerde destek görevi görerek plastik deformasyon miktarını azaltmış ve sertlik değerlerinin kaplama öncesi nitrüleme şartlarına bağlı olarak 6-9 kat arasında artmasına sebep olmuştur. Ti-DLC kaplanmış numunelerin yüzey pürüzlülüğü işlem görmemiş numuneler ile yaklaşık aynı iken, dubleks işlem görmüş numunelerde, kaplama öncesi nitrüleme şartlarına bağlı olarak, nitrüleme sıcaklığı ve süresi arttıkça artmıştır. Nitrüleme sonrası kaplanan Ti-DLC, dubleks işlem sonrası yüzey pürüzlülüğünün nitrülenmiş numunelere kıyasla daha düşük olmasına sebep olmuştur. Sertlik ölçümü için uygulanan yük artırıldıkça ölçülen sertlik değerlerinde düşme görülmüştür (Şekil 4.35). Artan yük ile birlikte batma derinliğinin artması özellikle Ti-DLC kaplanmış numunelerde taban malzeme sertliğinin ölçülen sertlik değeri üzerine etkisini artırmıştır. Dubleks işlem görmüş numunelerde plazma ile nitrüleme sonucunda elde edilen kalın difüzyon tabakası, difüzyon tabakasının üstündeki sert bileşik tabaka ve en son kaplama işlemi ile

büyütülen sert Ti-DLC ince filme destek görevi görmüştür. Böylece, batıcı ucun yüksek yüklerde bile batma derinliğini, dolayısıyla plastik deformasyon miktarını azaltmış ve yüksek yüklerde bile yüksek sertlik değerlerinin elde edilmesi sağlanmıştır.

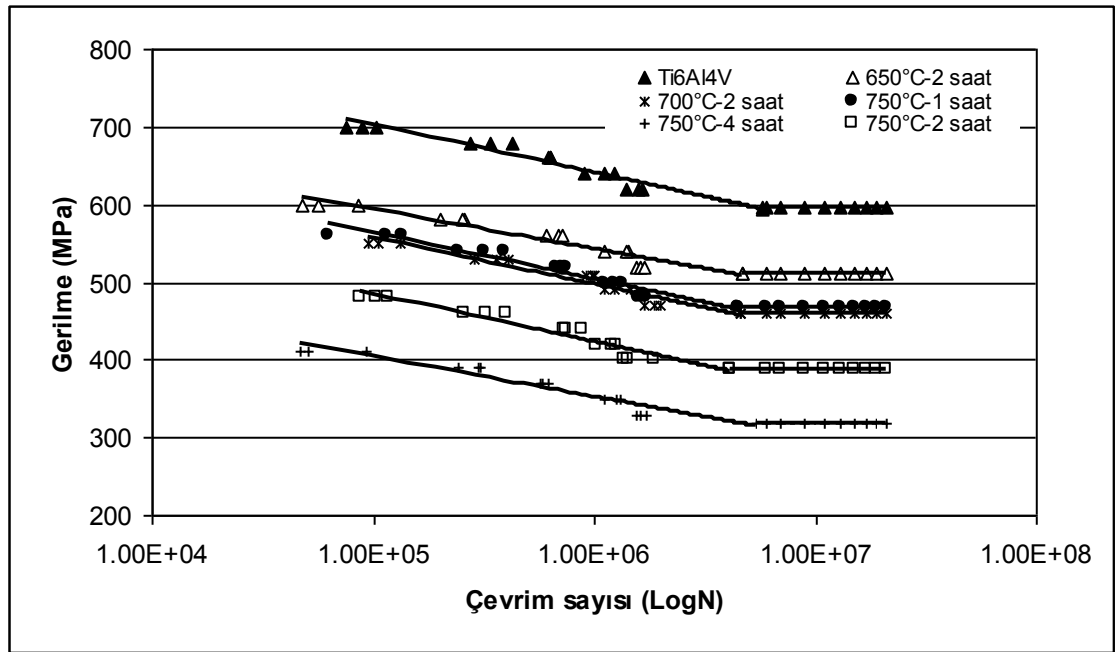


Şekil 4.35. Farklı yükler altında ölçülen sertlik değerleri

4.2.4. Yorulma testleri

Ti6Al4V alaşımının nitrüleme sonrası yorulma eğrileri, en yüksek yüzey sertliğinin elde edildiği 750°C’de farklı işlem süreleri için çıkarılmıştır. Ayrıca nitrüleme sıcaklığının etkisini görmek amacıyla, 650° ve 700°C sıcaklıklarda 2 saat nitrülenmiş numuneler için de yorulma testleri gerçekleştirilmiştir. Yorulma testleri sonrası çizilen S-N eğrileri Şekil 4.36’da verilmiştir. İşlemsiz Ti6Al4V alaşımının yorulma dayanımı 598MPa iken, nitrüleme sonrası dayanımda %50’lere varan miktarlarda azalma tespit edilmiştir. S-N eğrisi incelendiğinde 700°C’de 2 saat ve 750°C’de 1 saat nitrülenmiş numunelerin eğrilerinin çakıştığı görülmektedir. Yorulma dayanımı, nitrüleme sıcaklığı ve zamanı artışıyla azalma göstermiş olup, en düşük yorulma dayanımı 750°C’de 4 saat nitrülenmiş numunelerde elde edilmiştir. Normalde birçok çelik ve alaşım grubu için nitrüleme sonrası yorulma ömründe artış elde edilmektedir. Literatürde nitrüleme işleminin saf titanyumun yorulma mukavemetini artırdığı belirtilirken, titanyum

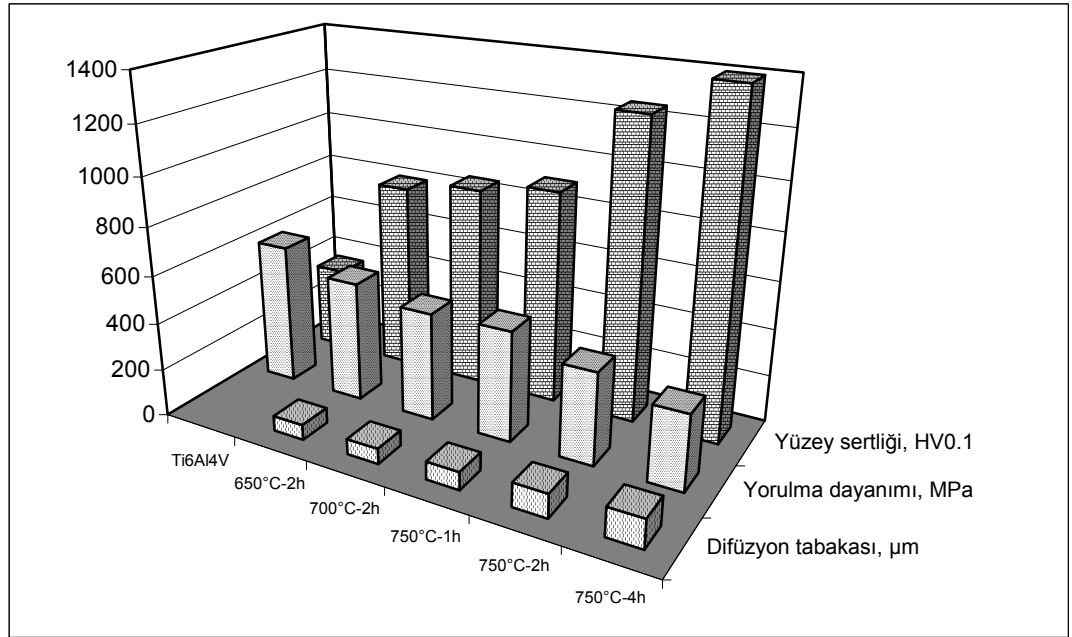
alaşımlarının yorulma mukavemetini azalttığı tespit edilmiştir (Shibata *et al.* 1994; Tokaji *et al.* 1994; Sobiecki *et al.* 2001). Saf titanyum, titanyum alaşımlarına göre daha düşük mukavemete sahip olduğu için, yorulma esnasında daha düşük elastik deformasyon meydana gelmektedir. Bu durumda, yüzeyde oluşturulacak sert tabaka yorulma çatlak başlangıcını engelleyebilir. Böylece saf titanyumun yorulma mukavemeti artabilir.



Şekil 4.36. Farklı şartlarda nitrürlenmiş Ti6Al4V alaşımının S-N eğrileri

Yapılan ultra-mikro-sertlik ölçümlerinde, nitrüleme işlemi sonrası δ -TiN tabakasının elastisite modülü 400GPa ölçülmüş iken, işleme uğramayan iç kısmın elastisite modülünün 113GPa olduğu görülmüştür. Yaklaşık bu 3 katlık fark yorulma ömründe azalmaya neden olmuş olabilir. Ti6Al4V alaşımında, yüzeyde oluşan tabakanın elastisite modülü ile işlemsiz titanyum alaşımının elastisite modülü arasındaki büyük fark, yüzeyde (modifiye tabaka) oluşan çatlakların malzeme içine doğru ilerlemesine sebep olarak yorulma mukavemetinde azalmaya neden olabilir. Ti6Al4V alaşımı yüksek mukavemet ve düşük elastisite modülüne sahip olduğu için, yorulma testi esnasında çok büyük elastik deformasyonlar oluşabilir. Yüzeyde oluşan δ -TiN tabakasının elastisite modülünün işlemsiz Ti6Al4V alaşımından 4 kat daha yüksek olması, δ -TiN tabakasının

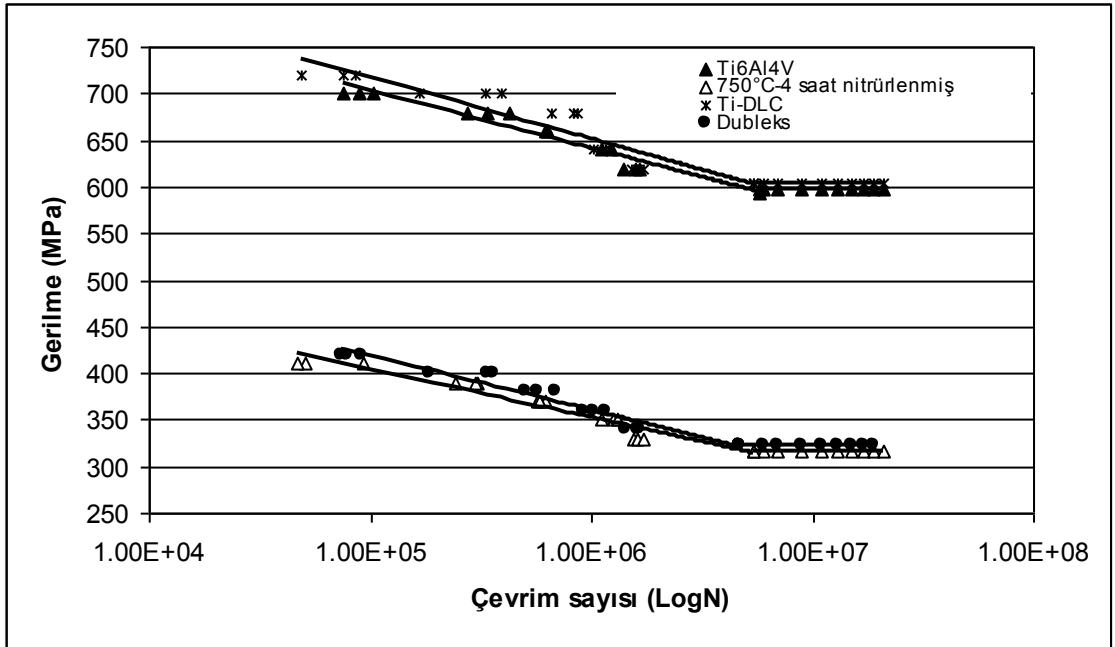
yüksek deformasyona maruz kalmasına sebep olabilir. Lokal olarak yorulma deformasyonu, yüzey işleminden etkilenmemiş (core) malzemenin yüzeyinde meydana geldiğinden, δ -TiN tabakası ve difüzyon tabakası içerisinde kırılğan çatlaklar oluşur ve bu çatlaklar şekilleri itibariyle malzeme içerisine doğru hızla ilerler (Shibata *et al.* 1994).



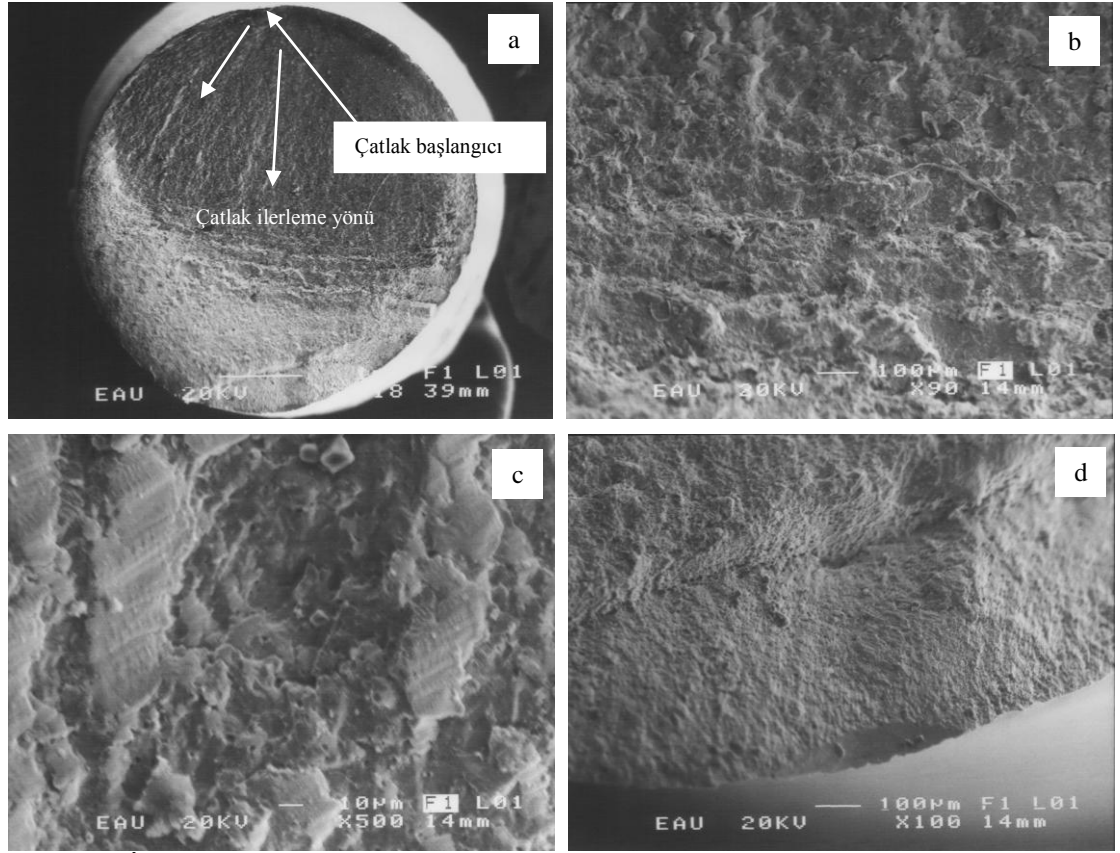
Şekil 4.37. Farklı şartlarda nitrülenmiş Ti6Al4V alaşımı için yorulma dayanımı, yüzey sertliği ve difüzyon tabakası ilişkisi

Şekil 4.37’de görüldüğü gibi yüzey sertliği ve difüzyon tabakası kalınlığı artışı ile yorulma dayanımı da hızlı bir şekilde azalmaktadır. Ayrıca kırılğan ve pürüzlü bir yüzeyin oluşması, yorulma çatlak başlangıcı ihtimalini arttırmaktadır. Klasik olarak nitrülenmiş malzemelerde yorulma çatlak başlangıcı yüzey altında metal olmayan inklüzyonda başlamaktadır (Alsaran 2001). Oysa nitrülenmiş Ti alaşımlarında yorulma çatlağı yüzeyde başlamaktadır. Yüzeyde başlayan yorulma çatlağı, nitrür tabakası sert ve gevrek olduğu için hızla malzeme içerisine doğru ilerlemekte ve yorulma ömrünü de azaltmaktadır.

İşlemsiz, nitrürlenmiş, kaplanmış ve dubleks işlem uygulanmış Ti6Al4V alaşımının yorulma davranışını gösteren S-N eğrileri Şekil 4.38’de verilmiştir. S-N eğrileri incelendiğinde, Ti-DLC kaplama işlemi ile Ti6Al4V alaşımının yorulma dayanımında az da olsa bir artış gözlemlenirken, dubleks yüzey işlemi görmüş numunelerin, nitrürlenmiş numuneler gibi alaşımın yorulma dayanımını oldukça düşürdüğü görülmüştür. Plazma ile nitrürlenmiş numunelerin S-N eğrisi ile dubleks işlem görmüş numunelerin S-N eğrisi üst üste çakışık gibi görünmektedir. Bu durum nitrüleme sonrası kaplanan ince filmin, nitrülenin etkisi ile azalan çatlak başlangıç direncini iyileştiremediğini göstermiştir. Nitrülemeden etkilenmiş ve etkilenmemiş kısımlar arasındaki elastisite modülü dolayısıyla uğrayabilecekleri deformasyon miktarları arasındaki fark, ani çatlak başlangıcına ve çok hızlı çatlak ilerlemesine sebep olmuştur. Bu yüzden, nitrürlenmiş yüzey üzerine kaplanmış Ti-DLC ince filmin çatlak başlangıcını geciktirmek için yeterli bir etki gösteremediği tespit edilmiştir. Böylece dubleks işlem görmüş numunelerin yorulma davranışının nitrüleme tarafından kontrol edildiği söylenebilir.



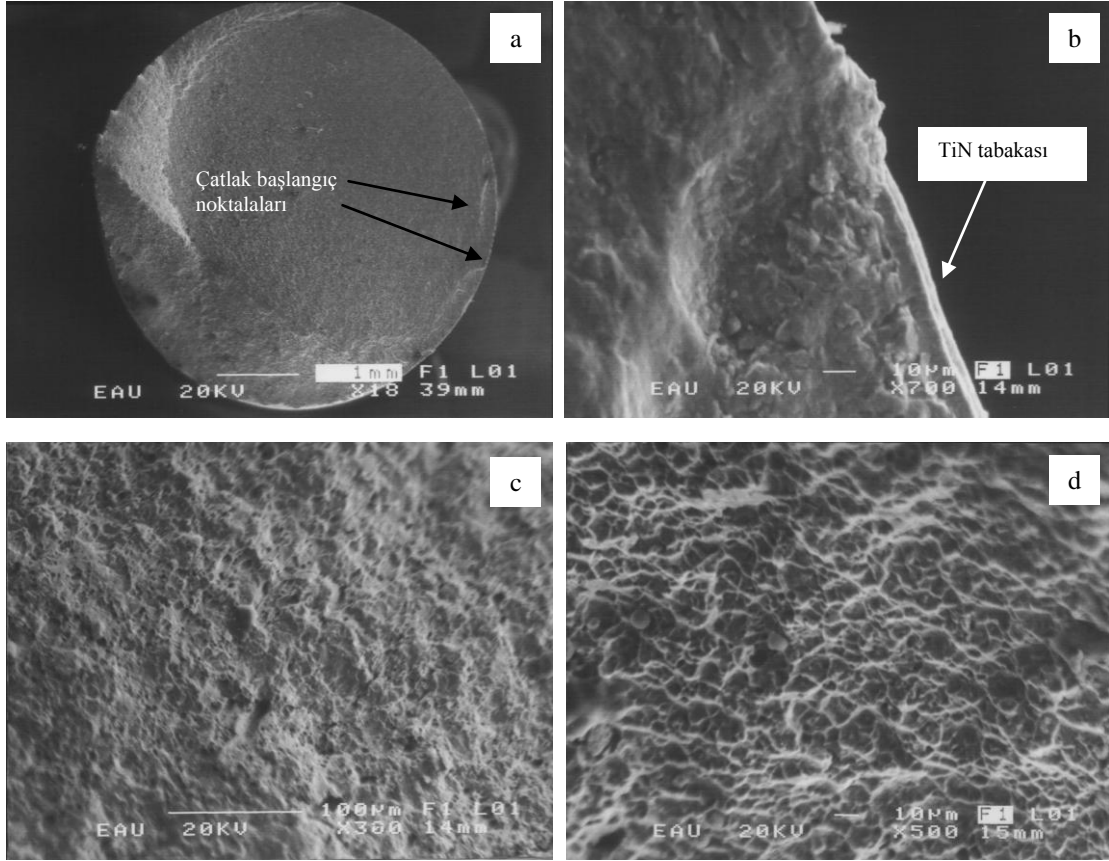
Şekil 4.38. Uygulanan yüzey işlemlerine göre elde edilen Ti6Al4V alaşımının S-N eğrileri



Şekil 4.39. İşlemsiz Ti6Al4V alaşımının yorulma kırılması SEM görüntüleri (660MPa, 624.518 çevrim)

Şekil 4.39’da işlemsiz Ti6Al4V alaşımının yorulma testi sonrası kırık yüzeylerinin SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 4.39a’da işlemsiz Ti6Al4V alaşımının yorulma kırılma kesiti incelendiğinde, yorulma çatlaklarının yüzeyden ve tek bir noktadan başladığı görülmektedir. Yorulma çatlakları radyal kanallar halinde numune içerisine doğru ilerlemektedir. Şekilden de görüldüğü gibi çatlakların başladığı (yüzey), ilerlediği (pürüzsüz) ve son kırılmanın olduğu (boşluklu) bölge olmak üzere 3 bölge vardır. Çatlakların yüzeyde başlaması tamamen bu tür yorulma testlerinde gerilmenin yüzeyde maksimum olmasından kaynaklanmaktadır. Çünkü yüzeyde bulunabilecek hatalarda üç boyutlu gerilme hali oluşmakta ve bu bölgedeki deformasyon sonucu çatlak belirli bir boya gelip ilerlemektedir. İlerleyen radyal izler numune kesitinin orta kısmında olduğu gibi birbirini takip eden kumsal izlerine (beach marks) benzeyen izlere dönüşmüştür (Şekil 4.39b). Şekil 4.39c’de görüldüğü gibi, çatlak ilerleme bölgesi pürüzsüz olup, tipik klivaj kırılma görüntüsündedir. Ayrıca yorulma hasarının temel göstergelerinden olan yorulma çizgileri (striation) oluşmuştur. Şekil 4.39d’de ise son kırılma bölgesinin

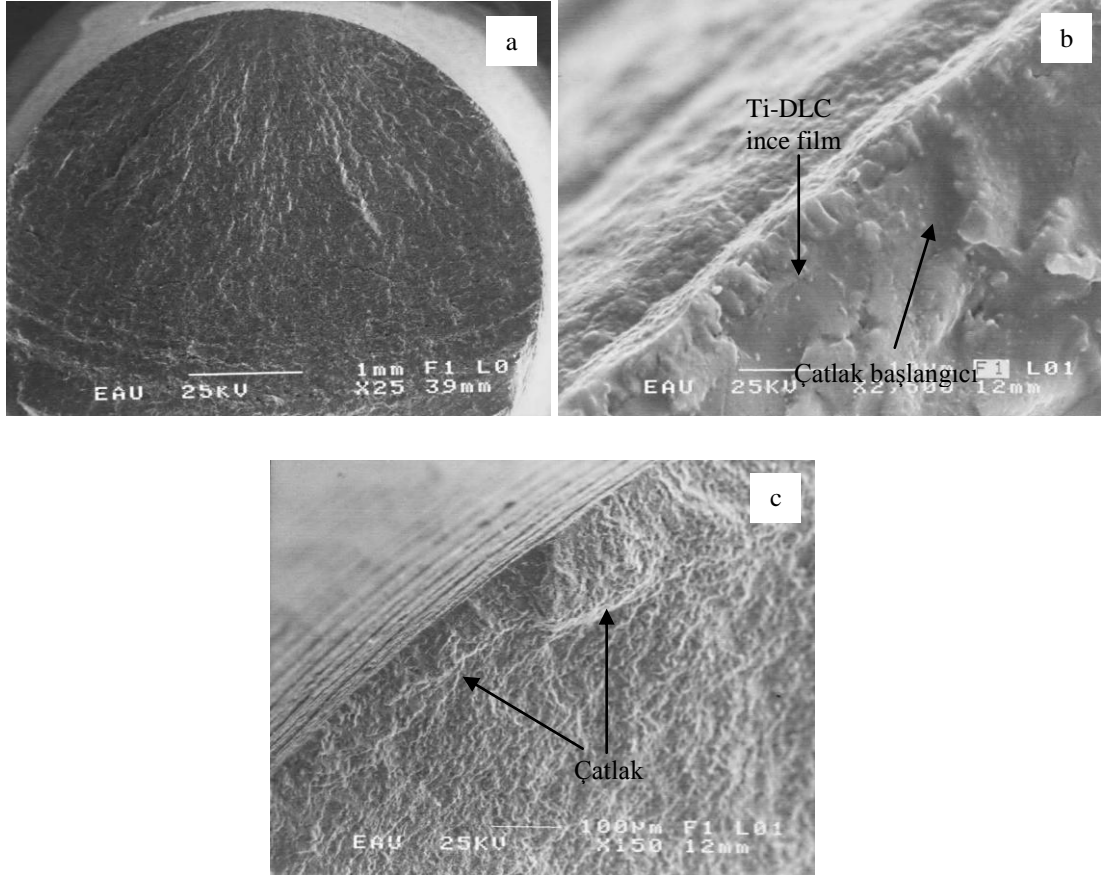
SEM resmi verilmiştir. Artık bu bölgede çatlak belirli bir boya geldiği için kesit, uygulanan yükü karşılayamamakta ve ani kırılma göstermektedir.



Şekil 4.40. 750°C'de 1 saat nitrülenmiş Ti6Al4V alaşımının yorulma kırığı SEM görüntüleri (520MPa, 741.446 çevrim)

Şekil 4.40 750°C'de 1 saat nitrülenmiş Ti6Al4V alaşımının yorulma hasarı sonrası kesit resimlerini göstermektedir. Çatlak birkaç noktadan başlamış ve ilerlemiştir (Şekil 4.40a). Genel olarak resimde pürüzsüz ve pürüzlü olmak üzere iki farklı bölge görülmektedir. Pürüzsüz bölge, çatlak alt ve üst kısmının birbirine sürtmesi sonucu oluşur. Pürüzlü bölge ise malzemenin hızla hasara uğradığı bölgedir. Şekil 4.40b çatlak başlangıç noktasını göstermektedir. Hasar tam olarak δ -TiN tabakası altında meydana gelmiştir. Yüzeydeki δ -TiN tabakası sert olduğu için gevrek bir şekilde kırılmış ve parçalanmıştır. δ -TiN tabakasının bu şekilde parçalanarak yorulma çatlak başlangıcına sebep olması nitrüleme sonrası Ti6Al4V alaşımının yorulma ömründe azalmaya sebep olmaktadır. Şekil 4.40c'de çatlak ilerleme bölgesinden SEM resmi verilmiştir. Genel

hatları ile birçok mikro-boşluk içeren klivaj kırılması oluşmuştur. Şekil 4.40d ise son kırılma bölgesi olup, sünek kırılma belirtisi olan oyuklar (dimple) görülmektedir.



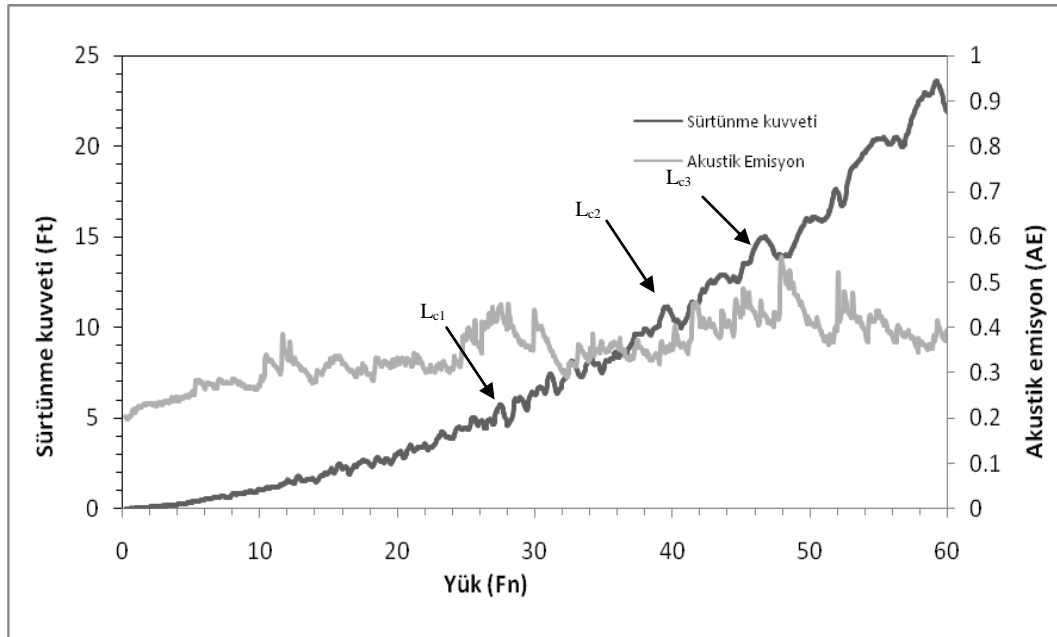
Şekil 4.41. Yorulma kırığı SEM görüntüleri a) Ti-DLC kaplanmış (680 MPa, 833.606 çevrim) b) Ti-DLC kaplanmış çatlak başlangıcı c) dubleks işlem görmüş (380 MPa, 681.707 çevrim)

Ti-DLC kaplanmış numunelerin yorulma hasarı sonrası kesit resminin işlemsiz numunenin kesit resmine benzediği görülmüştür (Şekil 4.41a ve b). Çatlak yüzeyde tabakanın hemen altındaki tek bir noktadan başlamış ve radyal kanallar halinde ilerlemiştir. Çatlağın başladığı noktadan itibaren eş merkezli bir ilerleme yaptığı gözlemlenmiştir. Pürüzlü kısım kesitin yükü taşıyamayıp ani bir şekilde kırıldığı kısımdır. Şekil 4.41b’de işlem görmemiş Ti6Al4V alaşımı üzerine kaplanmış Ti-DLC filmin kolonsal olarak büyüdüğü görülmektedir. Büyütülen bu sert film altında başlayan çatlak, taban malzeme içerisine doğru ilerlemiştir. Dubleks kaplanmış numunenin kesit

resminin plazma ile nitrülenmiş numunenin kesit remine benzediği görülmüştür. Dupleks işlem görmüş Ti6Al4V alaşımında yorulma nitrür tabakası tarafından kontrol edildiği için, numunenin kesit resmi sadece nitrülenmiş numunelerin kırılma özelliklerini taşımaktadır (Şekil 4.41c). Çatlak birkaç noktadan başlamış ve çok hızlı bir şekilde ilerlemiştir. Eş merkezli bir çatlak ilerlemesi görülmemektedir.

4.2.5. Çizme testi sonuçları

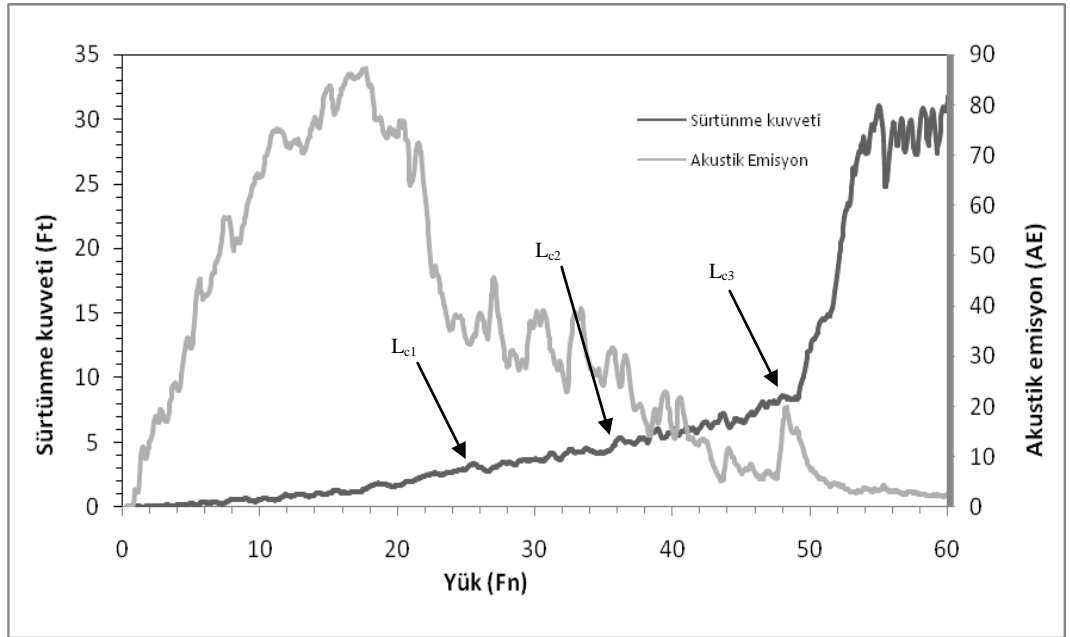
Şekil 4.42 ve 4.43’de doğrudan Ti-DLC kaplanmış ve 750°C’de 4 saat nitrüldikten sonra Ti-DLC kaplanmış Ti6Al4V alaşımında yapılmış numunelere ait çizme testi sonuçları verilmiştir. 316L paslanmaz çelik numunelerde olduğu gibi genel olarak kaplanmış ve dupleks işlem görmüş numunelerin L_{c1} değerleri birbirlerine yakındır.



Şekil 4.42. Ti-DLC kaplanmış Ti6Al4V alaşımından yapılmış numunenin çizme testi sonuçları

Ti-DLC kaplanmış numune için $L_{c1}=25N$, $L_{c2}=42N$, $L_{c3}=48N$ iken, dupleks işlem görmüş numunelerin kritik yük değeri $L_{c1}=26N$, $L_{c2}=36N$, $L_{c3}=50N$ ölçülmüştür. Dupleks işlem görmüş numunelerde ölçülen yüksek kritik yük değerleri alt kısımda

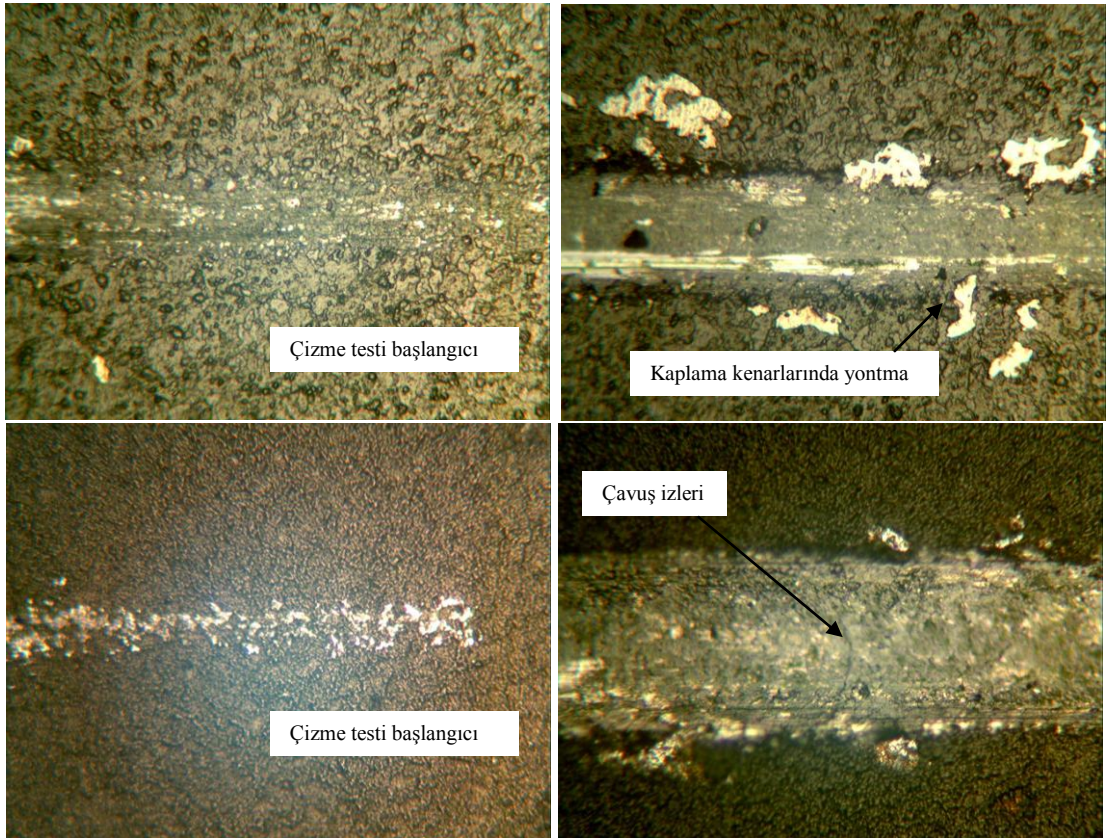
bulunan nitrür tabakasının iyi bir adezyonla taban malzemeye bağlı olduğunu göstermektedir. Nitrürlenmiş sert yüzey üzerine yapılan kaplama işlemi sonucunda çizmeye karşı direnç artmıştır. En yüksek L_{c1} değeri nitrürendikten sonra Ti-DLC kaplanmış Ti6Al4V alaşımından yapılmış numune üzerinden ölçülmüştür. Adezyon için taban malzemenin sertliği önemlidir. Sert bir taban malzeme, uygulanan yüke daha fazla direnç göstermektedir ve taban malzeme sertliği arttıkça kritik yük değeri de yükselmektedir. Kaplama öncesi yapılan nitrüleme işlemi ile daha sert bir yüzey oluşturulmuş ve böylece dubleks işlem görmüş numunelerin kritik yük değerlerinde artış görülmüştür. Sert bir yüzey üzerine kaplanmış yumuşak bir film içerisindeki plastik deformasyonların yatay hareketleri sayesinde kritik yük değeri artmakta, buna karşın yumuşak malzeme üzerindeki sert film tabakası içerisindeki plastik deformasyonlar taban malzemeye çabuk ulaşabildiği için kritik yük değerini düşürmektedir.



Şekil 4.43. Dupleks yüzey işlemi görmüş Ti6AL4V alaşımından yapılmış numunenin çizme testi sonuçları

Ti6Al4V alaşımının çizme testi sonrası iz görüntüleri 316L paslanmaz çeliğine ait iz görüntülerine benzemektedir. Şekil 4.44a'da doğrudan Ti-DLC kaplanmış Ti6Al4V alaşımının çizme testinin başlangıç görüntüsü verilmiştir. Yük arttıkça iz kenarlarında pullanmalar ve iz içerisinde de kaplamanın yer yer kalktığı görülmektedir. Çizik izi

kenarlarında gözlenen çatlaklar, gerilme çatlamaşının (tensile cracking) varlığına işaret etmektedir. Belli bir yük değeriinden sonra, oluşan çatlakların büyüyerek, Şekil 4.44b'de görüldüğü gibi, film tabakasının taban malzemeden ayrılmasına neden olduğı görülmüştür. Şekil 4.44c dubleks işlem görmüş numunenin iz başlangıcıdır. Şekilde görüldüğü gibi, iz genişliğı sadece Ti-DLC kaplanmış numuneden daha dardır. Kaplama öncesi yapılan nitrüleme işlemi sert ve plastik deformasyona karşı dirençli bir yüzey oluşmasına sebep olmuştur. Yük artırıldıkça iz içerisinde çavuş izleri (chevron çatlağı) adı verilen mikro çatlakların oluştuğı görülmektedir (Şekil 4.44e).



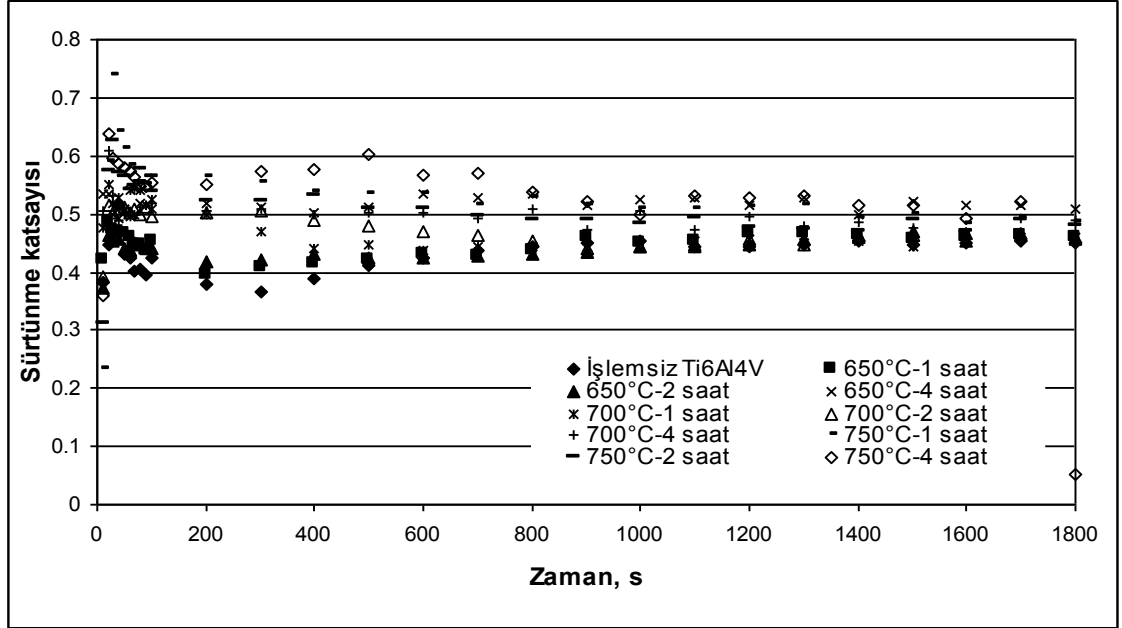
Şekil 4.44. Ti-DLC kaplanmış ve dubleks yüzey işlemi görmüş numunelerin çizme testi sonrası optik mikroskop görüntüleri

4.2.6. Sürtünme ve aşınma analizleri

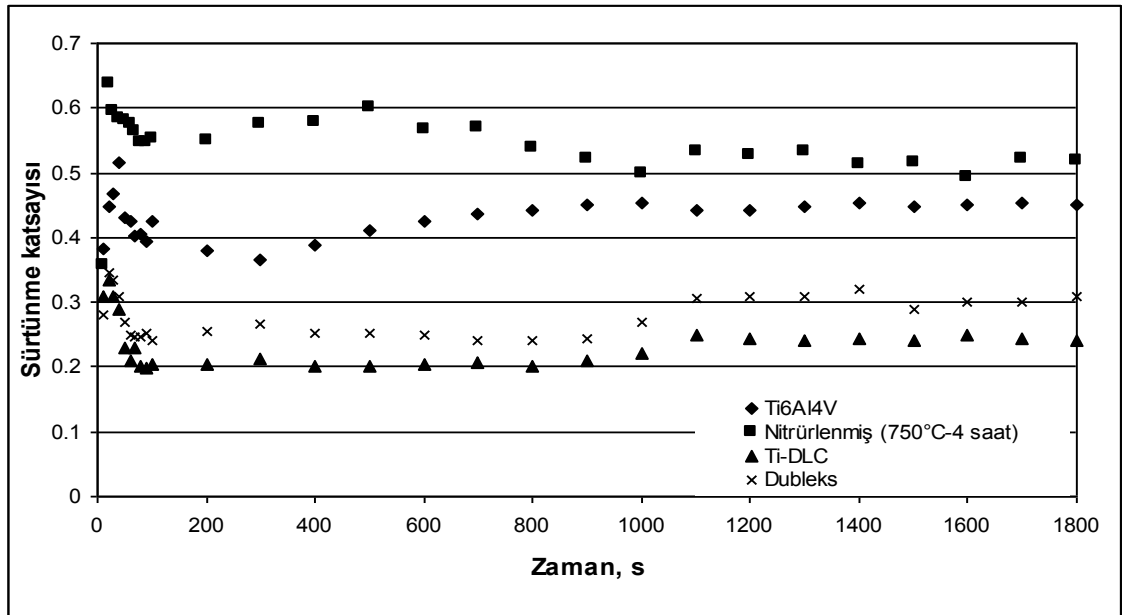
İşlemsiz, plazma ile nitrülenmiş, kaplanmış ve dubleks işlem görmüş Ti6Al4V alaşımının aşınma sonrası test sonuçları Çizelge 4.4'te ve plazma ile nitrülenmiş

numunelerin sürtünme katsayısı-zaman grafikleri Şekil 4.45’de verilmiştir. İşlemsiz numunenin ortalama sürtünme katsayısı 0,45 iken, nitrürleme sonucu sürtünme katsayısında önemli bir değişiklik olmamıştır. 650°C’de nitrürlenmiş numuneler işlemsiz numune ile aynı sürtünme katsayısı değerine sahipken, işlem sıcaklığının artmasıyla sürtünme katsayısı da bir miktar artmıştır. Nitrürlenmiş numunelerde, yüzeydeki tabakanın abrasif etki göstermesi nedeniyle sürtünme katsayı grafikleri dalgalanmalar göstermiştir. Ayrıca yüzey pürüzlülüğünün işlem süresi ve sıcaklığı ile artmasının da grafikteki bu dalgalanmaya sebep olabileceği düşünülmüştür. Sürtünme testi başlangıcında, Hertzian teması nedeniyle sürtünme katsayısı değerinde ani bir artış meydana gelmiş, daha sonra azalan pürüzlülükle ve bilye ile numunenin temas eden yüzeylerinin birbirine alışmasıyla birlikte kararlı bir sürtünme katsayısı değeri elde edilmiştir. Test süresince sürtünme katsayılarında önemli bir değişiklik olmaması yüzeydeki tabakanın kararlı olup, aşınma esnasında taban malzemeye ulaşılmadığını göstermektedir. İşlemsiz ve plazma ile nitrürlenmiş numunelerin sürtünme davranışları literatürdeki benzer çalışmalar ile uyumludur (Molinari *et al.* 1997; Straffelini *et al.* 2004).

Kaplama ve dubleks yüzey işlemlerinin Ti6Al4V alaşımının sürtünme davranışı üzerine etkisi Şekil 4.46’da verilmiştir. Grafiklerden görüldüğü gibi, Ti-DLC kaplama işlemi ile alaşımın sürtünme katsayısı önemli ölçüde azalmıştır. Kaplanmış numunelerin ortalama sürtünme katsayısı 0.22 iken, dubleks işlem görmüş numunelerin 0,28’dir. Ti-DLC film içerisindeki grafit yapısının düşük kesme kuvvetleri ile kayabilmesi düşük sürtünme katsayılarının elde edilmesine sebep olmuştur. Dubleks işlemin ilk adımı olan nitrürleme işlemi, yüzey pürüzlülüğün kaplanmış numunelere göre yüksek olmasına sebep olmuştur (Ma *et al.* 2004). Kaplanmış ve dubleks işlem görmüş numunelerde yaklaşık 1000 saniye sonra filmin kırılmasının sonucu sürtünme katsayısının bir miktar arttığı, daha sonra transfer filminin oluşması ile kararlı bir sürtünme davranışı sergilediği görülmüştür.



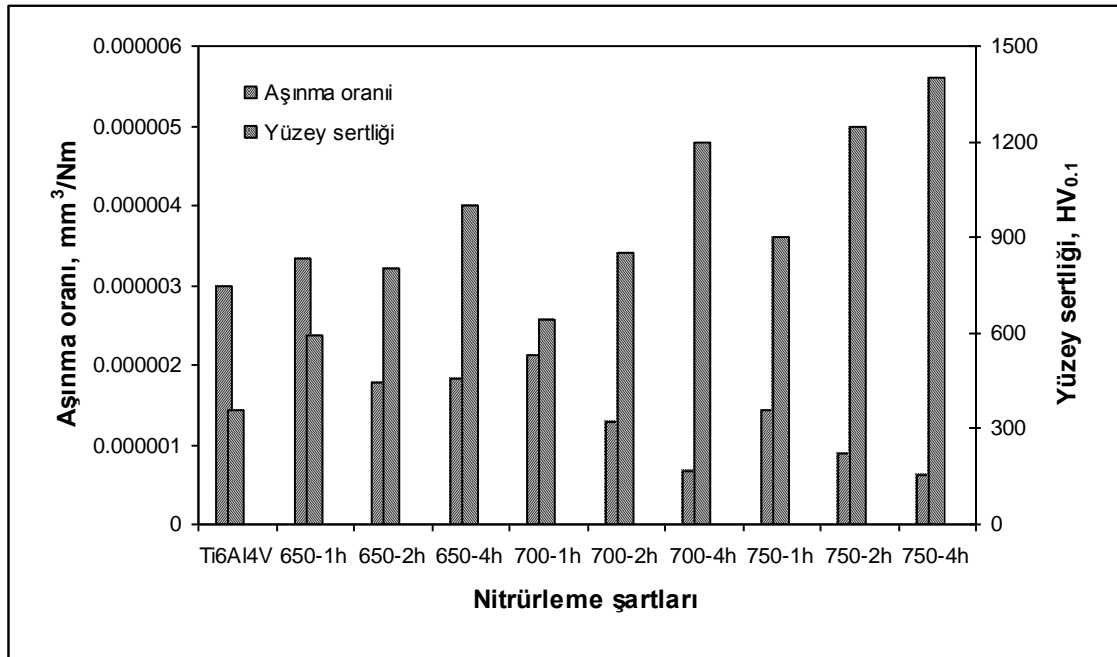
Şekil 4.45. Farklı sıcaklık ve zamanlarda nitrürlenmiş Ti6Al4V alaşımının sürtünme katsayısı-zaman grafiği



Şekil 4.46. İşlemsiz, Ti-DLC kaplanmış, 750°C'de 4 saat plazma ile nitrürlenmiş ve aynı nitrürlenme şartı üzerine Ti-DLC kaplanmış Ti6Al4V alaşımının sürtünme katsayısı-zaman grafiği

Şekil 4.47'de farklı şartlar altında nitrürlenmiş numunelerin aşınma oranları sertlik ilişkisi verilmiştir. Görüldüğü gibi, aşınma oranları işlem süresi ve sıcaklığı arttıkça

artmış ve nitrürlenmiş numuneler içerisinde en düşük aşınma oranı 750°C 'de 4 saat nitrürlenmiş numunelerde elde edilmiştir. Nitrüleme işlemi sonrası yüzeyde oluşan bileşik tabaka içerisindeki faz yapısı ve tabakaların (bileşik ve difüzyon tabakası) kalınlığı, alaşımın aşınma direncinin artmasındaki en önemli sebeplerdir. Bileşik tabakada oluşan yoğun ve sert $\delta\text{-TiN}$ fazı Ti6Al4V alaşımının aşınma oranını azaltmıştır. En yüksek aşınma direncinin 750°C 'de 4 saat nitrürlenmiş numunelerde elde edilmesi ve bu şartlar altında nitrürlenmiş numunelerde nitrür fazı olarak sadece $\delta\text{-TiN}$ fazının görülmesi, $\delta\text{-TiN}$ fazının Ti6Al4V alaşımının aşınması üzerine olumlu etkisinin olduğunu ispatıdır. Bunun nedeni yüzey sertliğinde meydana gelen artıştır. İşlem süresi ve sıcaklığı arttıkça, $\delta\text{-TiN}$ fazının yoğunluğu ve buna bağlı olarak yüzey sertliği artmış aynı zamanda aşınma oranı da azalmıştır (Yılbaş *et al.* 1996; Taktak *et al.* 2007).

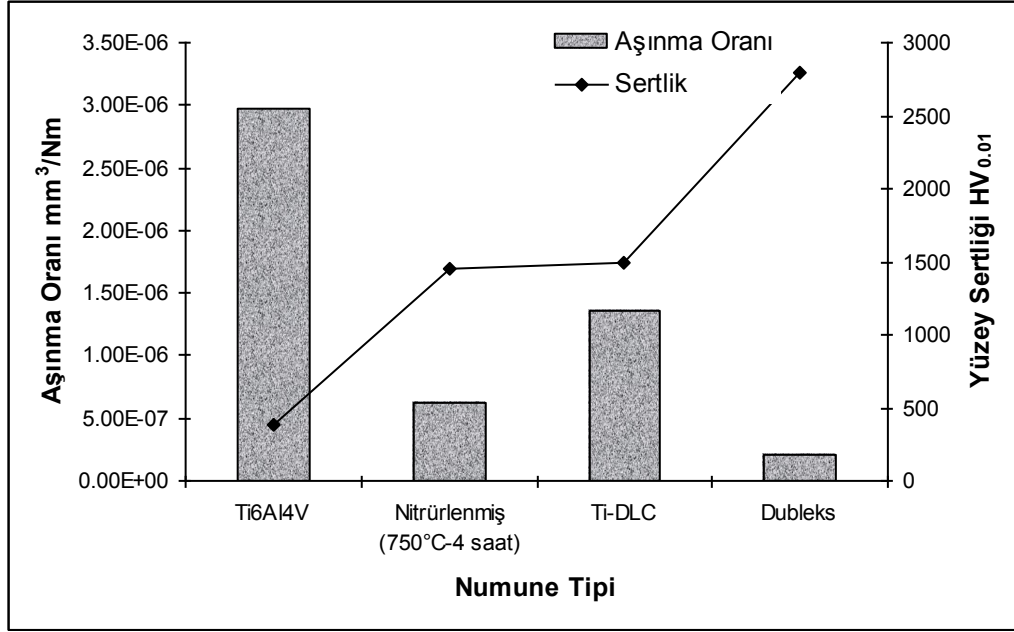


Şekil 4.47. İşlemsiz ve farklı parametrelerde nitrürlenmiş Ti6Al4V alaşımının aşınma oranı-sertlik ilişkisi

Bileşik ve difüzyon tabakası kalınlıkları alaşımın aşınma davranışının belirlenmesinde çok önemli bir etkiye sahiptir. İşlem sıcaklığı ve süresi arttıkça bileşik ve difüzyon tabakası kalınlığı artmış, buna karşın aşınma oranı önemli ölçüde azalmıştır. Çünkü

yeterince kalın bir bileşik tabaka, aşınmanın sert bileşik tabaka içerisinde gerçekleşmesine sebep olmaktadır. Böylece, adezyon ve yüzeyin plastik deformasyona uğrama ihtimali azaltılmıştır. Buna karşın, ince bir bileşik tabakanın aşınma sırasında kırılarak abrazif etki yapması kaçınılmazdır. Bununla birlikte, difüzyon tabakası kalınlığı bileşik tabakaya destek olması açısından önemlidir. Bileşik tabaka kalınlığı arttıkça bileşik tabakanın yük taşıma kapasitesi de artmaktadır. Bileşik tabaka kalınlığı ölçülemeyecek kadar küçük olan, düşük sıcaklıklarda nitrülenmiş numunelerin aşınma oranlarının, işlemsiz numunenin aşınma oranına değerine yakın olduğu Çizelge 4.4'de görülmektedir (Molinari *et al.* 1997).

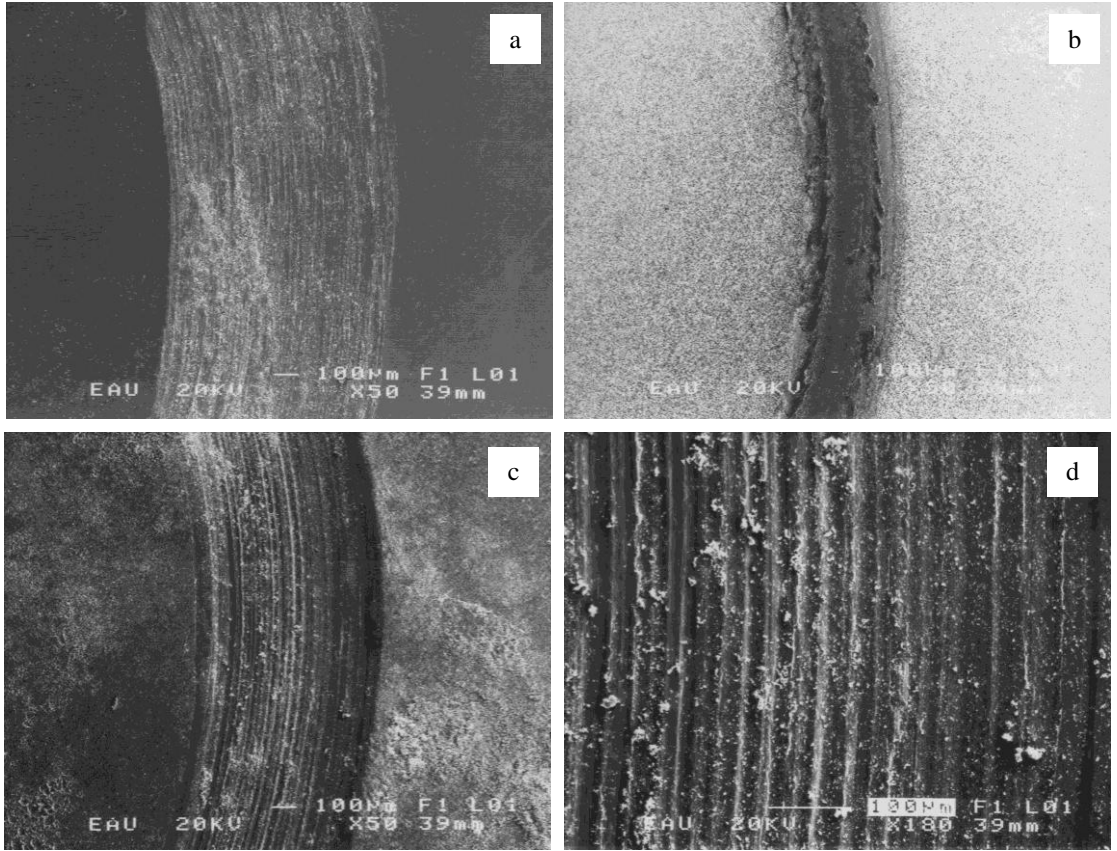
Aşınma testi sonrası, işlemsiz, Ti-DLC kaplanmış ve dubleks işlem uygulanmış numunelerin hesaplanan aşınma oranları Çizelge 4.4'te, uygulanan yüzey işlemine göre Ti6Al4V alaşımının aşınma oranı-sertlik ilişkisi karşılaştırmalı olarak Şekil 4.48'de verilmiştir. İşlemsiz numunenin yüksek aşınma oranına sahip olduğu gözlemlenmiştir. Uygulanan bütün yüzey işlemleri sonucu, Ti6Al4V alaşımının zayıf tribolojik özelliklerinin iyileştiği tespit edilmiştir. En düşük aşınma oranı dubleks işlem görmüş numunelerden elde edilmiştir. Dubleks işlem görmüş numunelerin aşınma direncindeki artış, doğrudan bu işlemin ilk kademesi olan nitrüleme işlemine bağlıdır. Nitrülenmiş numunelerde, nitrüleme sıcaklığı ve süresi arttıkça aşınma direncinin arttığı gözlemlenmiştir. Bu yüzden yüksek sıcaklık ve sürelerde nitrülenmiş numuneler üzerine Ti-DLC kaplanması ile en düşük aşınma oranı elde edilmiştir.



Şekil 4.48. İşlemsiz, nitrürlenmiş, Ti-DLC kaplanmış ve dubleks yüzey işlemi uygulanmış Ti6Al4V alaşımının aşınma oranı-sertlik ilişkisi

Şekil 4.49'da işlemsiz ve farklı şartlarda nitrürlenmiş numunelerin aşınma testi sonrası aşınma izlerinin SEM görüntüleri verilmiştir. İşlemsiz Ti6Al4V alaşımının adezif aşınmaya maruz kaldığı Şekil 4.49a'da verilen aşınma izinden açıkça görülmektedir. İz içerisinde oluşan plaka benzeri (plate-like) aşınma ürünleri adezif bir aşınma olduğunun göstergesidir. İşlemsiz ve nitrürlenmiş numunelerin aşınma izleri karşılaştırıldığında, nitrüleme sonucu aşınma iz genişliğinin azaldığı, işlem süresi ve sıcaklığı arttıkça bu azalmanın devam ettiği görülmüştür. Yüksek sıcaklıklarda nitrürlenmiş numunelerin aşınma izlerinin dar ve pürüzsüz olduğu, iz derinliğinin ise az olduğu gözlemlenmiştir. En dar aşınma izi 750°C'de 4 saat nitrürlenmiş numunelerde elde edilmiştir. Bu sonuç, yüzeyde oluşan sert δ -TiN tabakasının plastik deformasyon miktarını azalttığını ve böylece düşük bir temas (kontakt) alanına sebep olduğunu gösterir. Böylece, aşındırıcı bilye ile nitrürlenmiş numune yüzeyinin temas noktalarında adezif aşınmaya sebep olan mikro kaynak oluşumu da engellenmiş olur. (111) düzleminden oluşan δ -TiN fazının aşınma direncini artırdığı önceki çalışmalardan bilinmektedir (Muraleedharan *et al.* 1992; Cooper *et al.* 1994). XRD sonuçlarından görüldüğü gibi (111) düzlemi ancak işlem süresi arttıkça ortaya çıkmaktadır. 700°C'de 4 saat nitrürlenmiş numunenin aşınma izinin iç kısmında transfer filmi oluşmuş, kenarlarda ise tabakanın kalın olması

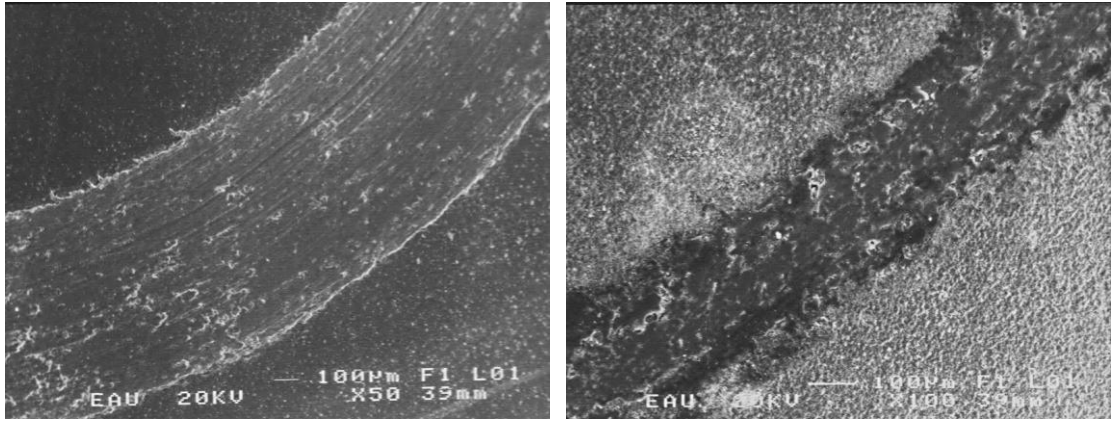
ve kopması nedeniyle birikmeler meydana gelmiştir (Şekil 4.49b). Şekil 4.49c-d'de 700°C'de 1 saat nitrürlenmiş numuneye ait aşınma izi ve kanalları verilmiştir. Aşınma esnasında bileşik tabakadan kopan sert parçacıklar aşınma esnasında abrasif etki yaparak aşınma izi üzerinde kanallar oluşmasına sebep olmuştur. Bu parçacıklar SEM resminde açıkça görülmektedir.



Şekil 4.49. Aşınma izlerinin SEM görüntüleri; a) işlemsiz Ti6Al4V alaşımı b) 700°C'de 4 saat nitrülenmiş c) 700°C'de 1 saat nitrülenmiş d) 700°C'de 1 saat nitrülenmiş numunedeki mikro-abrazyon izleri

Ti-DLC ince film kaplama ve dubleks işlem sonrası numunelerin aşınma izleri Şekil 4.50'de verilmiştir. Ti-DLC kaplanmış numunede aşınma iz genişliği büyük olsa da iz derinliğinin düşük olduğu ve aşınmanın yüzeysel gerçekleştiği görülmektedir. Yüzeyde büyütülen sert ince film malzemenin plastik deformasyon direncinin artırarak, aşındırıcı bilyenin taban malzemeye kadar inmesini engellemiştir. Şekil 4.50a'daki SEM görüntüsü incelendiğinde, Ti-DLC filmin aşınma sırasında kohezif olarak koptuğu ve kayma ile birlikte kopan parçacıkların bilye ile numune arasında kalıp ezildiği ve kayma

yönünde uzadığı görülmektedir. Dupleks işlem görmüş numunede ise aşınma nitrür tabakasının üzerindeki Ti-DLC film içerisinde gerçekleşmiştir. Aşınma sırasında yüzeyde bulunan pürüzlülükler bilye tarafından ezilmiş ve transfer filmi oluşmuştur. Aşınmanın bilye ile kaplanmış numune arasındaki film içerisinde gerçekleştiği görülmektedir. Transfer filminin koptuğu bazı bölgelerde kopan kısmın altındaki yüzeyin iz dışındaki aşınmamış bölgelerdeki yüzeye benzemesi bu düşüncüyü desteklemektedir (Şekil 4.50b).



Şekil 4.50. Ti6Al4V alaşımının aşınma izlerinin SEM görüntüleri a) Ti-DLC kaplanmış b) dupleks işlem görmüş (750°C’de 4 saat nitrürleme+Ti-DLC kaplama)

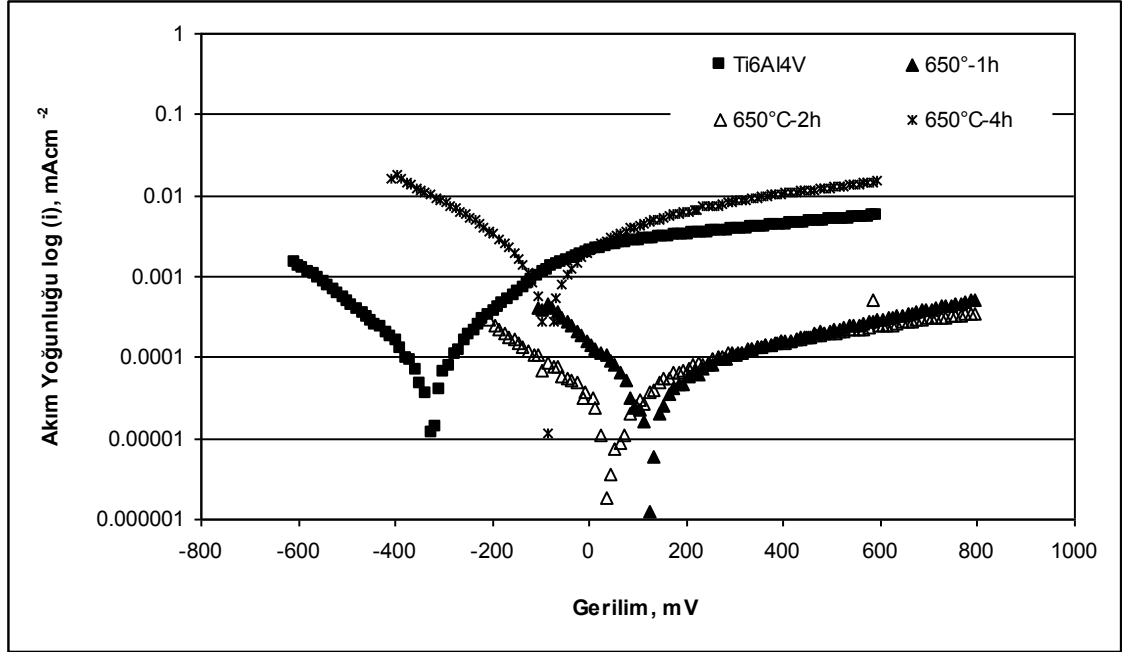
4.2.7. Korozyon testleri

İşlemsiz, Ti-DLC kaplanmış, nitrürlenmiş ve dupleks işlemi uygulanmış Ti6Al4V alaşımının detaylı korozyon test sonuçları Çizelge 4.5’te, akım yoğunluğu-gerilim eğrileri Şekil 4.51, 4.52 ve 4.53’de verilmiştir. Çizelge 4.5’te görüldüğü gibi, nitrürlenmiş, kaplanmış, dupleks işlem görmüş numunelerin korozyon akım yoğunluğu (Icorr) düşük ve potansiyelleri (Ecorr) işlemsiz numuneye göre yüksektir.

Çizelge 4.5. Farklı parametrelerde nitrülenmiş Ti6Al4V alaşımı için polarizasyon sonuçları

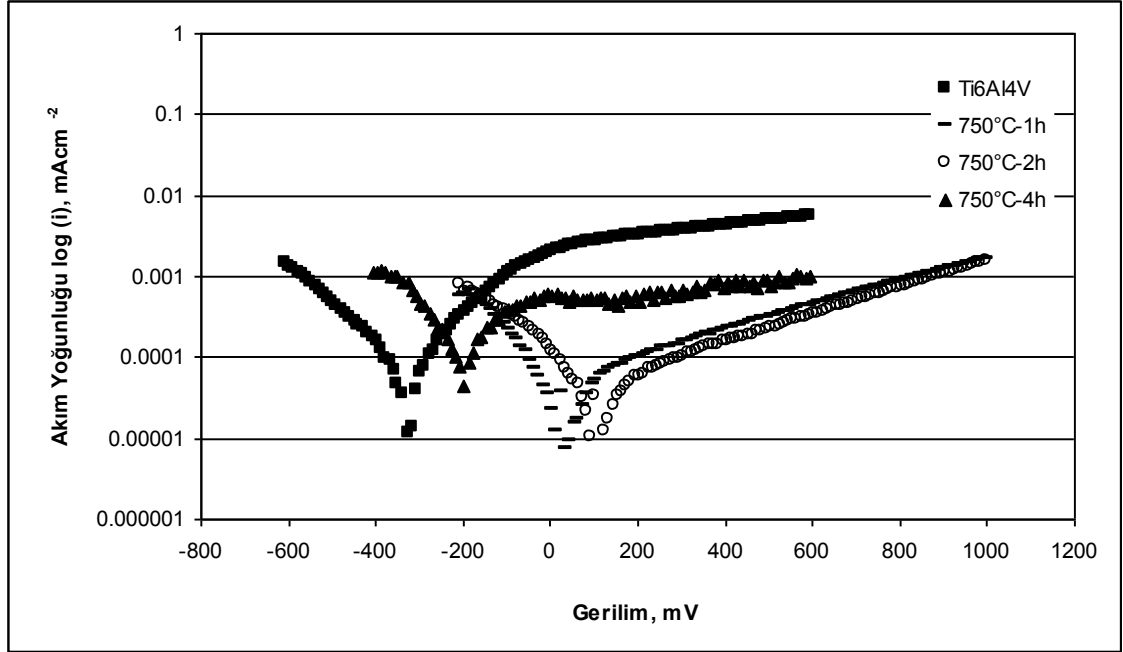
Nitrüleme Deney Şartları		E _{corr} mV	I _{corr} mAcm ⁻²
Sıcaklık (°C)	Zaman (saat)		
650	1	100	5,5x10 ⁻⁵
650	2	8	3,78x10 ⁻⁵
650	4	-109	1,86x10 ⁻³
700	1	103	3,6x10 ⁻⁵
700	2	-76	1,45x10 ⁻³
700	4	-62	1,54x10 ⁻³
750	1	45	5,37x10 ⁻⁵
750	2	115	3,3x10 ⁻⁵
750	4	-196	4,01x10 ⁻⁴
İşlemsiz Ti6AL4V		-324	9,55x10 ⁻⁴
Ti-DLC Kaplama			
Dubleks İşlem Parametreleri			
750	1	-60	2x10 ⁻⁵
750	2	-38	2,1x10 ⁻⁵
750	4	-108	1,3x10 ⁻⁴

Şekil 4.51 ve Şekil 4.52’de işlemsiz ve farklı şartlarda plazma ile nitrülenmiş Ti6Al4V alaşımına ait akım yoğunluğu-gerilim eğrileri verilmiştir. İşlemsiz Ti6Al4V alaşımı özellikle korozyon özellikleri iyi olduğu için biyomedikal uygulamalarda kullanılır. Polarizasyon eğrilerinde görüldüğü gibi, anodik akım sabittir. Yüzeyde oluşan oksit tabakası (TiO₂) korozyona karşı pasif bir tabaka oluşturarak direnci artırır. Bu alaşımın kullanımı in-vivo çalışmalarında metal serbest kalması nedeniyle toksit etkisi yaptığı sınırlıdır. İşte bu eksikliği gidermek için V yerine Nb gibi metaller kullanılmakta veya yüzey işlemleri uygulanmaktadır (Chu *et al.* 2002). İşlemsiz numuneler pasif malzeme davranışı sergilemişlerdir.



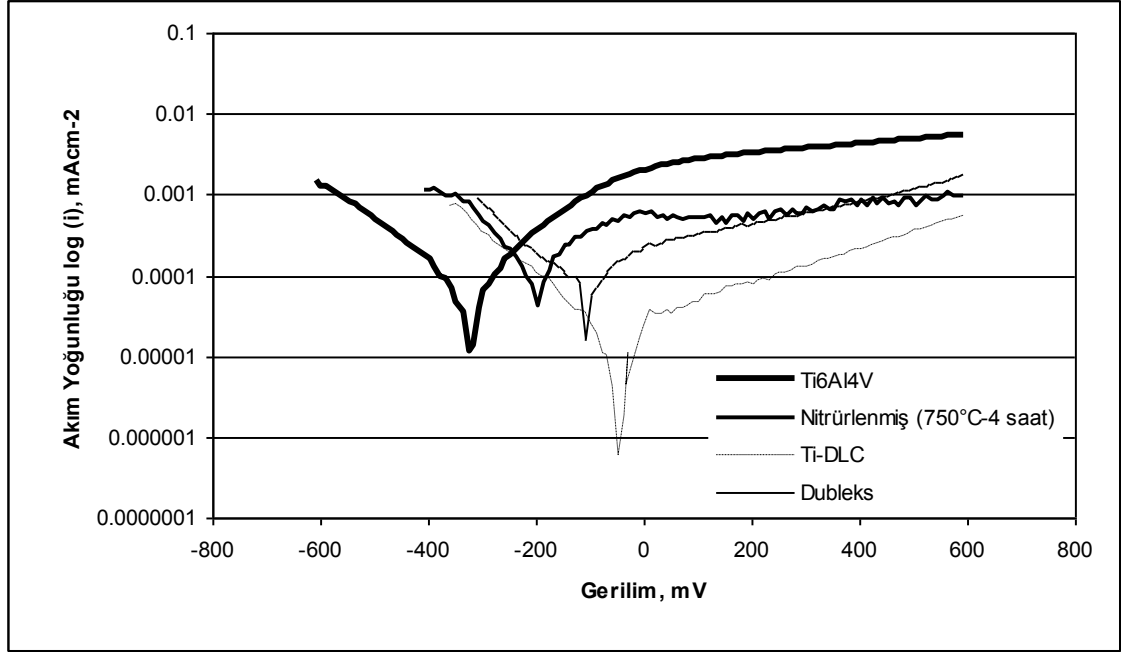
Şekil 4.51. 650°C’de, farklı işlem sürelerinde nitrürlenmiş Ti6Al4V alaşımının akım yoğunluğu-gerilim eğrileri

Polarizasyon sonuçlarından görüldüğü gibi nitrüleme işlemi sonrası alaşım soy duruma gelmiş ve korozyon direnci artmıştır. Yüzeyde oluşan δ -TiN tabakasının inert olması bu sonucu doğurmuştur. 650°C’de 4 saat nitrülenmiş numuneler hariç bütün numunelerin çektiği akım işlemsiz numuneninkinden düşüktür. İlginç bir şekilde 4 saatlik işlem sürelerinde nitrülenmiş numunelerin hem I_{corr} değerleri yüksek hem de E_{corr} değerleri düşüktür. Bu sonuç yüzeyde oluşan bileşik tabakanın bölgesel porlar içerdiğini ve bunların da korozyon dirençlerini düşürdüğünü göstermektedir. Tabaka kalınlığı artmasıyla yüzey pürüzlülüğü ve oluşan porların boyutunun artması bölgesel çukurcukların oluşmasına ve korozyon direncinin düşük işlem sürelerinde nitrülenmiş numunelere göre daha az olmasına sebep olmuştur. Bileşik tabakayı oluşturan fazlar açısından bir değerlendirme yapıldığında yüzeyde oluşan ϵ -Ti₂N fazının korozyon direncinin δ -TiN fazından kötü olduğu bilinmektedir. 650°C’de 4 saat nitrülenmiş numunenin XRD grafiği incelendiğinde (210) düzlemindeki ϵ -Ti₂N fazı yoğunluğunun yüksek olduğu görülmektedir. Bu fazın varlığı doğrudan korozyon direncini azaltmıştır (Rossi *et al.* 2003).



Şekil 4.52. 750°C’de, farklı işlem sürelerinde nitrülenmiş Ti6Al4V alaşımının akım yoğunluğu-gerilim eğrileri

Şekil 4.53 incelendiğinde, her üç yüzey işlemi ile Ti6Al4V alaşımının korozyon direnci artırılmıştır. Polarizasyon eğrilerinde işlem görmemiş veya görmüş bütün numunelerin pasif davranışa yakın bir davranış sergilediği görülmektedir. En iyi korozyon direnci kaplanmış numunelerden elde edilmiştir. Ti-DLC ince film kaplanmış numunelerin polarizasyon eğrisinin daha yüksek korozyon potansiyel değerine ve daha düşük korozyon akımına kaydığı görülmektedir. Aslında Ti-DLC kaplanmış numunelerin korozyon dirençlerindeki artış yüzeydeki elektron iletkenliğinin azalması ile ilgilidir. DLC yapısındaki elmasın düşük elektron iletkenliğine sahip olması ve dolayısıyla yapının yalıtkanlığını artırması elektron iletimini azaltır ve yüzeyin korozyon direnci artırır (Dorner-Reisel *et al.* 2004). Doubleks işlem görmüş numuneler ise Ti-DLC kaplanmış numunelere göre kötü fakat plazma ile nitrülenmiş ve işlemsiz numunelere göre daha iyi korozyon direnci göstermiştir. Doubleks yüzey işleminin ilk adımı olan nitrüleme işlemi sırasında yüzeyde oluşan porlu ve kolonsal δ -TiN yapısı, Ti-DLC ince filmin yer yer bozulmasına ve korozyon direncinin düşmesine sebep olmuştur.



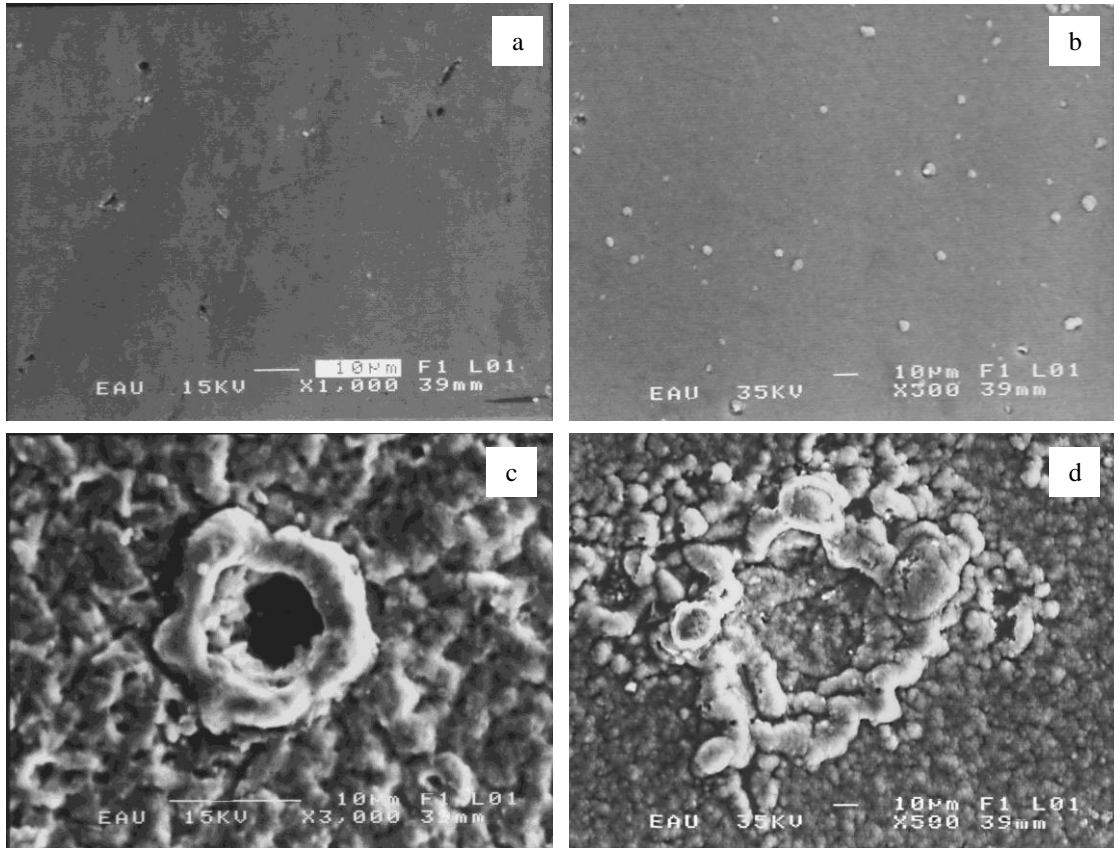
Şekil 4.53. İşlemsiz, plazma ile nitrürlenmiş, Ti-DLC kaplanmış, dubleks işlem görmüş Ti6Al4V alaşımının akım yoğunluğu-gerilim eğrileri

Yapılan SEM incelemeleri sonucunda tüm numunelerde etkin korozyon mekanizmasının çukurcuk tipi (pitting) korozyon olduğu gözlemlenmiştir. Şekil 4.54a'da görüldüğü gibi, işlemsiz numune üzerinde birkaç noktada bölgesel çukurcuklar oluşmuştur. Ti-DLC kaplanmış numune yüzeyinin korozyondan hiç etkilenmediği, çukurcuk gibi bir korozif sonucun yüzey üzerinde neredeyse hiç oluşmadığı görülmüştür (Şekil 4.54b). Nitrürlenmiş numunede ise, elde edilen bileşik tabakada bir süreksizlik yoksa yüzeyde çukurcukların yok denecek kadar az olduğu, yalnızca yüzey üzerinde bazı bölgelerde renklenmeler olduğu gözlemlenmiştir. Bilindiği gibi yüzeyde oluşan δ -TiN kolonsu yapıya sahiptir ve korozyona karşı direnci yüksektir. Yüzeyde herhangi bir süreksizliğin veya çatlakın olması durumunda, bu bölgelere elektrolitin sızması nedeniyle bölgesel çukurcuklar gözlemlenmiştir (Khaled *et al.* 2007).

Şekil 4.54c'de plazma ile nitrürlenmiş bir numunenin korozyon sonucu oluşmuş çukurcuk alanı ve çukurcuğun merkezi verilmiştir. 316L paslanmaz çeliğinin korozyon hasarına benzer şekilde, metal yüzeyinde anot ve katot diye birbirinden ayrı iki bölge oluşmuştur. Anot metal yüzeyinde açılan çukurun içerisindeki dar bir bölge, katot ise

çukurun çevresindeki geri kalan alandır. Çukurcuğun içi ve çevresi galvanik bir çift oluşturarak metalin o noktadan kısa sürede tahrip olmasına sebep olur. Bu nedenle çukur tipi korozyon, bilinen en tehlikeli korozyon türüdür.

Dubleks yüzey işlemini görmüş numuneler de nitrülenmiş numunelere benzer bir davranış sergilemiştir. Çünkü dubleks işlemin ilk kademesi olan nitrüleme işlemi sırasında yüzeyde oluşan porlu ve kolonsal δ -TiN yapısı, Ti-DLC ince filmin bölgesel olarak bozulmasına ve çukurcuk oluşumuna sebep olmuştur. Filmin sürekliliğinin pürüzlü nitrülenmiş yüzey tarafından bazı bölgelerde bozulması, elektrolitin film ile nitrülenmiş yüzey arasına girerek, Şekil 4.54d'de görüldüğü gibi, nitrülenmiş yüzeydekine benzer çukurcukların oluşmasına sebep olmuştur.



Şekil 4.54. Korozyona uğramış numunelere ait SEM görüntüleri; a) İşlemsiz Ti6Al4V alaşımı b) Ti-DLC kaplanmış c) 750°C'de 1 saat nitrülenmiş d) 750°C'de 4 saat nitrüldikten sonra Ti-DLC kaplanmış

5. SONUÇLAR

Biyomalzeme olarak kullanılan 316L paslanmaz çeliği ve Ti6Al4V alaşımının düşük olan tribolojik özelliklerini iyileştirmek için, plazma ile nitrürasyon, kaplama ve dubleks yüzey işlemleri uygulanmış ve uygulanan işlemler sonrası yapısal, mekanik, tribolojik ve elektrokimyasal özellikler incelenerek aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

316L paslanmaz çelik için elde edilen sonuçlar:

- Plazma ile nitrürasyon işlemi sonrası malzeme yüzeyinde yapısındaki faz içeriği işlem parametrelerine göre değişen modifiye olmuş bir tabaka elde edilmiştir. Düşük sıcaklıklarda yapılan nitrürasyon işlemi sonucunda tabaka içerisindeki baskın faz s-fazı iken, işlem sıcaklığı ve süresi arttıkça yapıda CrN ve γ' -Fe₄N fazlarının oluştuğu gözlemlenmiştir.
- S-fazının aslında yeni bir faz olmadığı, aslında ostenit fazının azot ile aşırı doymuş bir hali olduğu görülmüştür.
- İşlemsiz numunede görülen ostenit piklerinin, plazma ile nitrürasyon sonucu azot difüzyonu etkisi ile daha düşük yansıma açlarına kaydığı gözlemlenmiştir.
- Ti-DLC kaplanmış numunelerde tabaka içerisinde TiC fazının oluştuğu gözlemlenirken, dubleks işlem görmüş numunelerde, kaplamanın etkisi ile oluşan TiC ve TiN fazlarının yanı sıra nitrürasyon nedeniyle nitrürleme parametresine bağlı olarak oluşan s-fazı, γ' -Fe₄N ve CrN fazlarına rastlanmıştır.
- Uygulanan bütün yüzey işlemleri ile işlemsiz numunenin yüzey sertliği artmıştır. Ti-DLC kaplanmış 316L paslanmaz çeliğinin sertlik değeri 1400-1450 HK_{0,01} iken, en

yüksek sertlik 500°C'de 8 saat nitrürlendikten sonra Ti-DLC kaplanmış numunelerde elde edilmiştir.

■ Nitrürasyon sonucunda elde edilen modifiye tabakanın sertliğinin en fazla işlem sıcaklığı ve süresinden etkilendiği, işlem sıcaklığı ve süresi arttıkça sertlik değerinin arttığı gözlemlenmiştir. En düşük sertlik değeri (600 HK_{0,01}) 400°C'de 1 saat nitrürlenmiş numunelerde ölçülmüşken, en yüksek sertlik değeri (1700 HK_{0,01}) ise 500°C'de 8 saat nitrürlenmiş numunelerde elde edilmiştir.

■ Yüzeyde büyütülen Ti-DLC kaplama kalınlığı yaklaşık 2 µm iken, plazma ile nitrürasyon sonucunda elde edilen tabaka kalınlığı işlem parametrelerine bağlı olarak 3-80 µm arasında ölçülmüştür. DLC filmin oldukça sıkı, düzgün ve kolonsal bir yapıya sahip olduğu gözlemlenmiştir.

■ Nitrürasyon sonucunda yüzeyde oluşan tabakanın belirgin bir hat ile taban malzemeden ayrıldığı ve tabaka içerisinde sabit kalan sertliğin, bu hattın dışında taban malzeme sertliğine indiği gözlemlenmiştir.

■ 316L paslanmaz çeliğinin aşınma direncinin uygulanan kaplama, plazma ile nitrürleme ve dubleks yüzey işlemi ile arttığı tespit edilmiştir. Plazma ile nitrürleme sonucu aşınma direncinin işlem sıcaklığı ve süresi arttıkça artan yüzey sertliği ile birlikte arttığı belirlenmiştir. En düşük aşınma oranı 500°C'de 8 saat nitrürlendikten sonra Ti-DLC kaplanarak dubleks işlem görmüş numunelerde elde edilmiştir. Bu şart altında dubleks işlem görmüş numunenin aşınma oranı yaklaşık 10 kat azalmıştır.

■ Sürtünme özellikleri dikkate alındığında, en düşük sürtünme katsayısı (0.18) Ti-DLC kaplanmış numunelerden elde edilmiştir. Nitrürleme sonucu yüzey pürüzlülüğünün dolayısıyla sürtünme katsayısının arttığı gözlemlenmiştir. Dubleks

işlem görmüş numunelerin sürtünme katsayısı, plazma ile nitrülenmiş numunelerden düşük, kaplanmış numunelerden ise daha yüksek olduğu görülmüştür.

- 316L paslanmaz çeliğinin yüzey işlemleri öncesi ve sonrası çukurcuk tipi korozyona karşı hassas olduğu gözlemlenmiştir.
- Nitrüleme sıcaklığı ve süresinin artışı ile 316L paslanmaz çeliğinin korozyon direnci düşmüştür. Düşük sıcaklıklarda oluşan s-fazının korozyona dirençli, yüksek sıcaklıklarda oluşan CrN fazının ise korozyona karşı çok hassas olduğu belirlenmiştir.
- Ti-DLC kaplama işlemi 316L paslanmaz çeliğinin korozyon direncini artırırken, dubleks işlemin etkilemediği ve neredeyse işlemsiz numune ile aynı korozyon özelliklerini sergilediği görülmüştür.
- Kaplama, plazma ile nitrüleme ve dubleks yüzey işlemi sonrası 316L paslanmaz çeliğinin yorulma dayanımının arttığı tespit edilmiştir.
- İşlemsiz 316L çeliğinin yorulma dayanımının Ti-DLC kaplama ile yaklaşık %15 artarken, nitrüleme sonrası dayanımın %20-40 civarında arttığı gözlemlenmiştir. Nitrürasyon sonucu yorulma dayanımındaki artış, işlem sıcaklığı ve süresi arttıkça artmaktadır. En yüksek artış %50 ile 500°C'de 8 saat nitrüledikten sonra Ti-DLC kaplanarak dubleks işlem görmüş numunelerde elde edilmiştir.
- Ti-DLC kaplanmış ve dubleks işlem görmüş numunelerin L_{c1} değerlerinin birbirlerine yakın olduğu görülmesine rağmen, dubleks işlem görmüş numunelerin kritik yük değerlerinin kaplanmış numunelere göre daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Bir başka ifade ile, dubleks işlemin ilk adımı olan nitrürasyon işleminin kaplamının adezyonunu artırdığı görülmüştür.

- Çizme testi sonrası, Ti-DLC kaplanmış numunelerin çizme izleri içerisinde yontma, pullanma, kabuklanma ve kabarma şeklinde hasarların olduğu tespit edilmiştir. Dupleks işlem görmüş numunelerde ise kaplamanın kenarlarında herhangi bir şekilde pullanma ve yontma hasarı gözlemlenmemiş ve çizme kanalının iç kısmında herhangi bir plastik deformasyon belirtisine rastlanmamıştır.

Ti6Al4V alaşımı için elde edilen sonuçlar:

- Ti6Al4V alaşımı plazma ile nitrürasyonu ile yüzeyde arayer azot atomları ile zenginleştirilmiş α -Ti yapısından oluşan difüzyon tabakası ile bu tabakanın üzerinde ϵ -Ti₂N ve δ -TiN fazlarından oluşan bileşik tabaka elde edilmiştir. Oluşan bileşik ve difüzyon tabakası kalınlığı işlem sıcaklığı ve süresi arttıkça artmıştır.

- Nitrürasyon sıcaklığı arttıkça δ -TiN fazının yoğunluğu artarken, ϵ -Ti₂N fazının kaybolduğu gözlemlenmiştir.

- Ti6Al4V alaşımının plazma ile nitrürasyonu için diğer bir etkin parametre süredir. İşlem süresi artışının δ -TiN fazının yoğunluğunu artırdığı görülmüştür.

- Doğrudan Ti-DLC kaplanmış numunelerde tabandan gelen α -Ti fazına ait piklerin yanında kristale yakın bir davranış sergileyen TiC fazına ait piklerin oluştuğu tespit edilmiş, dupleks yüzey işlemi uygulanmış numunede ise amorf yakın bir TiC fazının oluştuğu belirlenmiştir.

- Nitrürasyon sonucunda elde edilen modifiye tabakanın sertliğini en fazla etkileyen parametrelerin sıcaklık ve zaman olduğu görülmüştür. İşlem sıcaklığı ve süresi arttıkça sertlik değerinin arttığı gözlemlenmiştir. En düşük sertlik değeri (580 HK_{0,01}) 650°C'de 1 saat nitrürlenmiş numunelerde ölçülmüşken, en yüksek sertlik değerinin (1425 HK_{0,01}) ise 750°C'de 4 saat nitrürlenmiş numunelerde elde edilmiştir.

- Nitrürlenmiş Ti6Al4V alaşımının yüzey sertliğinin 316L paslanmaz çelikte olduğu gibi aniden değil, kademeli olarak taban malzeme sertliğine indiği görülmüştür.
- İşlem sıcaklığı ve süresi arttıkça artan sertlik, yüksek sıcaklıklarda yoğunluğu artan δ -TiN fazının sert bir faz olduğunu ispatlamıştır.
- Ti-DLC kaplanmış Ti6Al4V alaşımının sertlik değeri 1450-1500 HK_{0,01} iken, en yüksek sertlik 750°C'de 4 saat nitrürendikten sonra Ti-DLC kaplanmış numunelerde elde edilmiştir.
- Plazma ile nitrüleme sonucu aşınma direncinin işlem sıcaklığı ve süresi arttıkça artan yüzey sertliği ile birlikte arttığı belirlenmiştir. Doğrudan Ti-DLC kaplanmış numunelerin aşınma oranları yaklaşık %50 oranında düşerken, en düşük aşınma oranı 750°C'de 4 saat nitrürendikten sonra Ti-DLC kaplanarak dubleks işlem görmüş numunelerde elde edilmiştir.
- En düşük sürtünme katsayısı 316L paslanmaz çelik numunelerde görüldüğü gibi, Ti-DLC kaplanmış numunelerden elde edilmiştir. Nitrüleme sonucu yüzey pürüzlülüğünün dolayısıyla sürtünme katsayısının arttığı gözlemlenmiştir.
- İşlemsiz numuneler korozyon açısından pasif malzeme davranışı sergilemişlerdir. Uygulanan yüzey işlemleri alaşımın korozyon direncini artırmıştır. Nitrürasyon işlemi sonrası alaşım soy duruma gelmiş ve korozyon direnci artmıştır. Yüzeyde oluşan δ -TiN tabakasının inert olması bu sonucu doğurmuştur. Yüzey işlemlerinin alaşımın korozyon direnci üzerine etkisi bakımından Ti-DLC>dubleks işlem>nitrürasyon şeklinde olduğu belirlenmiştir.
- Ti6Al4V alaşımının yorulma dayanımı plazma ile nitrürasyon sonrası düşmüştür. İşlem sıcaklığının alaşımın yorulma davranışı üzerine zıt etkisi olduğu tespit edilmiştir.

İşlem sıcaklığı ve süresi arttıkça yorulma davranışının düştüğü belirlenmiştir. Dupleks yüzey işleminin de alaşımın yorulma davranışını düşürdüğü görülmüştür.

- Ti-DLC kaplama sonrası Ti6Al4V alaşımının yorulma dayanımının işlemsiz numune ile neredeyse aynı olduğu görülmüştür.
- Ti6Al4V alaşımı için en iyi adezyon özellikleri dupleks işlem görmüş numunelerde elde edilmiştir. Çizme testi sonrası dupleks işlem ile çizmeye karşı direncin artırdığı gözlemlenmiş, dupleks yüzey işlemi sonucu elde edilen yüzeyin kritik yük değerinin doğrudan Ti-DLC kaplama işlemi sonucu elde edilen yüzeye göre daha yüksek olduğu görülmüştür.
- Doğrudan Ti-DLC kaplanmış Ti6Al4V alaşımının çizme testi sonrası, çizme izleri içerisinde pullanmalar olduğu ve yük arttıkça filmin bölgesel olarak kalktığı tespit edilmiştir. Dupleks işlem görmüş numunelerde ise iz genişliğinin daha dar olduğu ve iz içerisinde çavuş izleri olarak isimlendirilen mikro çatlakların olduğu gözlemlenmiştir.

Yapılan çalışmada, plazma ile nitrürasyon sonucu oluşan modifiye tabakanın 316L paslanmaz çeliği ve Ti6Al4V alaşımının mekanik, yapısal, tribolojik ve elektrokimyasal özellikleri üzerine etkisi araştırılmıştır. Ayrıca plazma ile nitrürasyon sonucu elde edilen sonuçlar doğrudan Ti-DLC kaplanmış ve kaplama ile nitrürasyonun birleşimi olan dupleks işlem görmüş numunelerde elde edilen sonuçlar ile karşılaştırılmıştır.

Yapılan çalışma sonucunda, 316L paslanmaz çeliğinin ve Ti6Al4V alaşımının düşük aşınma direnci plazma ile nitrürasyon işlemi uygulanarak iyileştirilmiştir. Ancak yapılan incelemeler sonucunda, biyomalzeme olarak kullanılan her iki malzemenin plazma ile nitrürlenmesinde bazı sakıncalar ortaya çıktığı görülmüştür. Yüksek sıcaklıklarda yapılan nitrürlemenin, oluşan CrN fazının yapıdaki serbest Cr oranını düşürmesinden dolayı 316L paslanmaz çeliğini üstün kılan korozyon direncini azalttığı

gözelemlenmiştir. Bu nedenle aşınma direncindeki artış, işlem parametrelerine bağlı olarak sınırlı olmaktadır. Yüksek sıcaklıkta yapılan nitrürasyon işlemi üzerine yapılan Ti-DLC kaplama işlemi diğer bir ifade ile dubleks Ti-DLC işlemi ile 316L paslanmaz çeliğinin korozyon özellikleri bozulmadan aşınma direnci artırılmıştır. Plazma ile nitrürasyonun Ti6Al4V alaşımının üzerine olan olumsuz etkisi ise alaşımın yorulma dayanımını düşürmesidir. Değişken yükleme durumunun, dolayısıyla yorulma hasarının meydana gelme ihtimalinin olmadığı yerlerde Ti6Al4V alaşımının plazma ile nitrürasyonu, alaşımın hem korozyon hem de aşınma direncini artırmaktadır. Yorulma hasarının ihmal edilemeyeceği yerlerde ise plazma nitrürasyon yerine doğrudan Ti-DLC kaplama ile yorulma dayanımı düşürülmeden aşınma ve korozyon direncinin artırılabilceği görülmüştür.

Yapılan bu çalışmada, sadece Ringer çözeltisi içerisinde korozyon testleri yapılarak uygulanan yüzey işlemlerinin vücut sıvısı içerisindeki korozyon davranışları araştırılmıştır. Çalışmanın devamı olarak daha geniş kapsamda uygulanan yüzey işlemlerinin hem in vitro hem de in vivo ortamlarda biyouyumluluk deneyleri yapılabilir.

KAYNAKLAR

- Alsaran, A., 2001. Dupleks yüzey işlemleri uygulanmış AISI 5140 çeliğinin yapısal, mekanik ve tribolojik özelliklerinin belirlenmesi, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum
- Angelini, E., Burdese, A., DeBenedetti, B., 1988, *Metallic Science and Technology*, 6, 2, 33
- Arslan, Y., 2005. Dupleks yüzey işlemleri uygulanmış AISI 316L çeliğinin mekanik ve tribolojik özelliklerinin incelenmesi, Y. Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum
- Baranowska, J., Arnold, B., 2006. Corrosion resistance of nitrided layers on austenitic steel, *Surface and Coating Technology*, 200, 22-23, 6623-6628
- Bayrak, Ö., 2007. Plazma ile nitrülenmiş CoCrMo implant malzemenin yapısal ve tribolojik özelliklerinin incelenmesi, Y. Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum
- Berrios, J. A., Teer, D. G., Puchi-Cabrera, E. S., 2001. Fatigue properties of a 316L stainless steel coated with different TiN_x deposits, *Surface and Coatings Technology*, 148, 179-190
- Bhushan, B. and Gupta, K.B., 1991, *Handbook of Tribology*. McGraw-Hill, U.S.A
- Bischoff, U. W., Freeman, M. A., Smith, D., Tuke, M. A., Gregson, P. J., 1994. Wear induced by motion between bone and titanium or cobalt-chrome alloys, *The Journal of Bone and Joint Surgery, American Volume*, vol. 76, pp. 713-716
- Borgioli, F., Fossati, A., Galvanetto, E., Bacci, T., 2005. Glow-discharge nitriding of AISI 316L austenitic stainless steel: influence of treatment temperature, *Surface and Coating Technology*, 200, 7, 2474-2480
- Borgioli, F., Fossati, A., Galvanetto, E., Bacci, T., Pradelli, G., 2006. Glow-discharge nitriding of AISI 316L austenitic stainless steel: influence of treatment pressure, *Surface and Coating Technology*, 200, 18-19, 5505-5513
- Bowsher, J. G., Shelton, J.C., 2001. A hip simulator study of the influence of patient activity level on the wear of crosslinked polyethylene under smooth and roughened femoral conditions, *Wear*, 250, 167-179
- Burg, T., Standard, O., 2001. *Materials for biomedical engineering*, School of Materials Science and Engineering University of New South Wales Student Notes
- Burnett, P.J., Rickbery, D.S., 1987. The relationship between hardness and scratch adhesion, *Thin Solid Films*, 154, 403-416
- Celik, A., Arslan, Y., Yetim, A.F., Efeoglu, I., 2007. Fatigue behaviour of duplex treated AISI 316L stainless steel, *Kovove Materialy*, 45, 35-40
- Chen, K.C., Jaung, G.J., 1997. D.C. diiyote nitriding behavior of titanium and Ti-6Al-4V, *Thin Solid Films*, 303, 226-231
- Chu, P.K., Chen, J.Y., Wang, L.P., Huang, N., 2002. Plasma-surface modification of biomaterials, *Material Science and Engineering R*, 36, 143-206
- 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

- Corbella, C., Vives, M., Oncins, G., Canal, C., Andujar, J.L., Berthan, E., 2004. Characterization of DLC films obtained at room temperature by pulsed-dc PECVD, *Diamond and Related Materials*, 13, 1494-1499
- Da Silva, S.L.R., Kerber, L.O., Amaral, L., Dos Santos, C.A., 1999. X-Ray diffraction measurements of plasma-nitrided Ti-6Al-4V, *Surface and Coating Technology*, 116-119, 342-346
- De La Cruz, P., Ericsson, T., 1998. Influence of sea water on the fatigue strength and notch sensitivity of a plasma nitrided B-Mn steel, *Material Science and Engineering A*, 247, 204-213
- De Oliveira, A.M., Riofano, R.M.M., Casteletti, L.C., Tremiliosi, G.F., Bento, C.A.S., 2003. Effect of the temperature of plasma nitriding in AISI 316L austenitic stainless steel, *Revista Brasileira de Aplicações Vacuo*, 22, 2, 63-66
- Deng, J., and Braun, M., 1996. Residual stress and microhardness of DLC multilayer coatings, *Diamond and Related Materials*, 5, 478-482
- Dorner-Reisel, A., Schürer, C., Irmer, G., Müller, E., 2004. Electrochemical corrosion behaviour of uncoated and DLC coated medical grade Co28Cr6Mo, *Surface and Coating Technology*, 177-178, 830-837
- Edenhofer, B., 1974a, Physical and Metallurgical Aspect of Ionitriding. *Heat Treatment of Metals*, 2, 23-28
- Edenhofer, B., 1974b, Physical and Metallurgical Aspect of Ionitriding. *Heat Treatment of Metals*, 2, 59-67
- Efeoglu, I., Arnell, R.D., Tinston, S., Teer D.G., 1993. The mechanical and tribological properties of TiN coatings formed in a four magnetron closed-field sputtering system, *Surface and Coating Technology*, 57, 61-69
- Efeoglu, I., and Arnell, R.D., 2000. Multi-pass sub-critical load testing of titanium nitride coatings. *Thin Solid Films*, 377-378, 346-353.
- El-Sheikh, E. F., MacDonald, B. J., Hashmi, M. S. J., 2002. Material selection in design of the femoral component of cemented total hip replacement, *Journal of Material Processing Technology*, 122, 309-317
- Fossati, A., Borgioli, F., Galvanetto, E., Bacci, T., 2006. Glow-discharge nitriding of AISI 316L austenitic stainless steel: influence of treatment time, *Surface and Coating Technology*, 200, 11, 3511-3517
- Fossati, A., Borgioli, F., Galvanetto, E., Bacci, T., 2006. Corrosion resistance properties of glow-discharge nitrided AISI 316L austenitic stainless steel in NaCl solutions, *Corrosion Science*, 48, 6, 1513, 1527
- Fouquet, V., Pichon, L., Drouet, M., Straboni, A., 2004. Plasma assisted nitridation of Ti-6Al-4V, 221, 248-258
- Gil, L., Brühl, S., Jimenez, L., Leon, O., Guavera, R., Staia, M.H., 2006. Corrosion performance of the plasma nitrided 316L stainless steel, *Surface and Coating Technology*, 201, 7, 4424-4429
- Gross, S., Abel, E. W., 2001. A finite element analysis of hollow stemmed hip prostheses as a means of reduction stress shielding of femur, *Journal of Biomechanics*, 34, 995-1003
- Gümüşderelioğlu, M., 2002. *Biyomalzemeler*, Bilim Teknik, Temmuz.
- Haen, J.D., Quaeysaegens, C., Knuyt, G., De Schepper, L., Stals, L.M., Van Steppen, M., 1993a. An interface study of various PVD TiN coatings on plasma-nitrided

- austenitic stainless steel AISI 304, *Surface and Coating Technology*, 60, 468-473
- Haen, J.D., Quaeys, C., L., Stals, L.M., Van Steppen, M., 1993b. Interface study of physical vapour deposition TiN coatings on plasma nitrided steel, *Surface and Coating Technology*, 61, 194-200
- Hannula, S.P., Nenonen, P., Hirvonen, J.P., 1989. Surface structure and properties of ion-nitrided austenitic stainless steels, *Thin Solid Films*, 181, 343-350
- Harris, W. H., 1992. Will stress shielding limit longevity of cemented femoral components of total hip replacement, *Clinical Orthopedics and Related Research*, 274, 120-123
- He, Y., Apachitei, I., Zhou, J., Walstok, T., Duszczyk, J., 2007. The influence of the depth of a plasma nitrided layer in tool-steel substrate on the scratch-resistant properties of PACVD TiBN coating, *Surface and Coating Technology*, 201, 7036-7042
- Hirkawa, K., Bauer, T. W., Stulberg, B. N., Wilde, A. H., Secic, M., 1996. Characterization and comparison of wear debris from failed total hip implants of different types, *The Journal of Bone and Joint Surgery, American Volume*, vol. 78A, pp. 1235-1243
- Hung, J-P., Chen, J-H., Chiang, H-L., Wu, J. S-S., 2004. Computer simulation on fatigue behavior of cemented hip prostheses: a physiological model, *Computer Methods and Programs in Biomedicine*, 76, 103-113
- Hutchings, I.M., 1992. *tribology, friction and wear of engineering materials*, Edward Arnold, 103-105
- Ichii, K., Fujimura, K., Takase, T., 1986. Technology Report, Kansai University, Japan.
- Inal, O.T., and Robino, C.V., 1982. Structural characterization of some ion-nitrided steels, *Thin Solid Films*, 95, 192-207
- Jeong, B., Kim, M., 2001. Effects of pulse frequency and temperature of the nitride layer and surface characteristics of plasma nitrided stainless steel, 137, 249-254
- Karadeniz, S., 1990. *Plazma Tekniği*. TMMOB, MMO, Yayın no:137, Ankara
- Kashaev, N., Stock, H-R., Mayr, P., 2005. Assessment of application potential of the intensified glow discharge for industrial plasma nitriding of Ti-6Al-4V, *Surface and Coating Technology*, 200, 502-506
- Kaufmann, H., 1995. Industrial application of plasma and ion surface engineering, *Surface and Coating Technology*, 74-75, 23-28
- Khaled, M.M., Yilbas, B.S., Al-Qaradawi, I.Y., Coleman, P.G., Abdulmalik, D., Seddigi, Z.S., Abulkibash, A., Abu-Sharkh, B.F., Emad, M.M., 2006. Corrosion properties of duplex treated Ti-6Al-4V alloy in chloride media using electrochemical and positron annihilation spectroscopy techniques, *Surface and Coating Technology*, 201, 3-4, 932-937
- Kim, H., Jung, D. H., Park, B., Yoo, K. C., Lee, J. J., Joo, J. H., 2005. The effect of the substrate bias voltage and the deposition pressure on the properties of diamond-like carbon produced by inductively coupled plasma assisted chemical vapor deposition, *Surface and Coating Technology*, 193, 255-258
- Kirkpatrick, M., Wangner, H., Koehler, F., Bittenger, M., Otto, C. L., Klein, J., 1997. *Mater. Sci. Mater. Med.*, 8(3), 131
- Kloppers, M.J., Bellucci, F., Latanision, R.M., 1992. A study of corrosion initiation on polyimide coatings, *Corrosion*, 48, 229-238

- Kohn, H.D., 1998. Metals in medical applications, *Metals and Alloys*, 309-316.
- Korhonen, A.S., Sirvio, E.H., Sulonen, M.S., 1983. Plasma nitriding and ion plating with an intensified glow discharge, *Thin Solid Films*, 107, 387-394
- Lachmi, S.G., Arivuoli, D., Ganguli, B., 2002. Surface modification and characterisation of Ti-Al-V alloys, *Material Chemistry and Physics*, 76, 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, 314-319
- Lecis, N, La Vecchia, G.M., Boniardi, M, D'Errico, F., 2006. Fatigue behavior of duplex-treated samples coated with Cr(C,N) film, *Surface and Coating Technology*, 201, 2335-2340
- Li, C.X., Bell, T., 2004. Sliding wear properties of active screen plasma nitrided 316 austenitic stainless steel, *Wear*, 256, 1144-1152
- Liao J.X., Liu W.M., Xu T., Yang C.R., Chen H.W., Fu C.L., Leng W.J., 2005, Structures and Tribological Properties of Diamond-Like Carbon Films Prepared by Plasma-Based Ion Implantation on Si, *Surface & Coatings Technology*, 191, 90– 95
- Liang, H., Shia, B., Fairchild, A., Caleb, T., 2004. Applications of Plasma Coatings in Artificial Joints: An Overview *Vacuum*, 73, 317-326
- Liu, Y., Erdemir, A., and Meletis, E. I., 1996. An investigation of the relationship between graphitization and frictional behavior of DLC coatings, *Surface and Coating Technology*, 86-87, 2, 564-568
- Liu, Y., Erdemir, A., and Meletis, E. I., 1997. Influence of environmental parameters on the frictional behavior of DLC coatings, *Surface and Coating Technology*, 94/95, 463-468
- Logothetidis, S., Gioti, M., and Liutas, C. H., 1998. New forms of hydrogen-free amorphous carbon films, *Carbon*, 36, 5-6, 53-543
- Ma, X., Li, C., Du, Z., Zhang, W., 2004. Thermodynamic assessment of the Ti-B system, *Journal of Alloys and Compounds*, 370, 149-158
- Malinov, S., Sha, W., Markovsky, P., 2003. Experimental study and computer modelling of the $\beta \Rightarrow \alpha + \beta$ phase transformation in $\beta 21s$ alloy at isothermal conditions, *Journal of Alloys and Compounds*, 348, 110-118
- Marchev, K., Cooper, C.V., Blucher, J.T., Giessen, B.C., 1998. Conditions for the formation of a martensitic single-phase compound layer in ion-nitrided 316L austenitic stainless steel, *Surface and Coating Technology*, 99, 225-228
- Martin, B., 1998. *Biomaterials*, University of California, Davis, USA.
- Massiani, Y., Medjahed, A., Gravier, P., Argeme, L., Fedrizzi, L., 1990. electrochemical study of titanium nitride films deposited on iron and stainless steel, *Thin solid Films*, 191, 806-817
- Massiani, Y., Gravier, P., Crousier, J.P., Fedrizzi, L., Dapor, M., Micheli, V., Roux, L., 1992. Effects of ion beam implantation on the corrosion behavior of TiN-coated Ti-6Al-4V alloy, *Surface and Coating Technology*, 52, 159-167
- Meletis, I., 1997. Tribological behavior of duplex nitrogen diffusion/DLC coating treatments, A dissertation, Louisiana State University, USA
- Menthe, E., Rie, K.T., Schultze, J.W., Simson, S., 1995. Structure and properties of plasma-nitrided stainless steel, *Surface and Coating Technology*, 74-75, 412-416

- Messier, R., Badzian, A. R., Badzian, T., Spear, K. E., Bachmann, P. and Roy, R., 1987. From diamond-like carbon to diamond coatings, *Thin Solid Films*, 153, 1-9
- Mingolo, N., Tschiptschin, A.P., Pinedo, C.E., 2006. On the formation of expanded austenite during plasma nitriding of an AISI 316L austenitic stainless steel, *Surface and Coating Technology*, 201, 7, 4215-4218
- Miranda-Niedbala, A., Nowakowski, R., 2006. AFM of titanium nitride layers prepared under glow discharge conditions, *Journal of Compound and Alloys*, 424, 272-278
- 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, 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
- Muraleedharan, T.M., Meletis, E.I., 1992. Surface modification of pure titanium and Ti-6Al-4V by intensified plasma ion nitriding, *Thin Solid Films*, 221, 104-113
- 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, 5698-5705
- Nosei, L., Avalos, M., Gomez, B. J., Nachez, L., Feugeas, J., 2004. Stability under temperature of expanded austenite developed on stainless steel AISI 316L by ion nitriding, *Thin Solid Films*, 468, 134-141
- Oliver, W. C., Hutchings, R., Pethice, J. B., 1984. *Metal. Trans.*, A 15, 2221
- Ong, J. L., Lucas, L. C., 1998. Auger electron spectroscopy and its use for the characterization of titanium and hydroxyapatite surfaces, *Biomaterials*, 19, 455-464
- Park, J.B., Lakes, R.S., 1992. *Biomaterials An Introduction*, Second Edition, Plenum Press, USA
- Pasinli, A., 2004. Biyomedikal uygulamalarda kullanılan biyomalzemeler, *Teknolojik Araştırmalar*, 4, 25-34
- Podgornik, B., Vizintin, J., Wastrand, O., Larsson, M., Hogmark, S., 1999. Wear and friction behavior of duplex-treated AISI 4140 steel, *Surface and Coating Technology*, 120-121, 502-508
- Puchi-Cabrera, E. S., Martinez, F., Herrera, I., Berrios, J. A., Dixit, S., Bhat, D., 2004. On fatigue behavior of an AISI 316L stainless steel coated with a PVD TiN deposit, *Surface and Coatings Technology*, 182, 276-286
- Quinn, T.F.J., 1992. Oxidation wear in: Friction, lubrication and wear technology, *ASM handbook*, 18, 280-289
- 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 Coating Technology*, 201, 4865-4872
- Rincon, C., Zambrano, G., Carvajal, A., Prieto, P., Galindo, H., Martinez, E., Lousa, A., and Esteve, J., 2001. Tungsten carbide/diamond-like carbon multilayer coatings on steel for tribological applications, *Surface and Coating Technology*, 148, 277-283
- Robertson, J., 2002. Diamond-like amorphous carbon, *Material Science and Engineering*, R37,129-281

- Rodriguez, R. J., The sprint database of ion implantation centers, 2nd edition, 1994.
- Rossi, S., Fedrizzi, L., Bacci, T., Pradelli, G., 2003. Corrosion behavior of glow discharge nitrided titanium alloys, *Corrosion Science*, 45, 511-529
- Samandi, M., Shedden, B.A., Smith, D.I., Collins, G.A., Hutchings, R., Tendy, J., 1993. Microstructure, corrosion and tribological behaviour of plasma immersion ion-implanted austenitic stainless steel, *Surface and Coating Technology*, 59, 261-266
- Saruki, K., Hotta, S., Fujita, H., Arai, T., 1989. Fatigue strength of steels with thin hard coating, *Thin Solid Films*, 181, 383-395
- Shibata, H., Tokaji, K., Ogawa, T., Hori, C., 1993. The effect of gas nitriding on fatigue behavior in titanium alloys, *International Journal of Fatigue*, 16, 6, 370-376
- Singh, V., Marchev, K., Cooper, C.V., Meletis, E.I., 2002. Intensified plasma-assisted nitriding of AISI 316L stainless steel, *Surface and Coating Technology*, 160, 249-258
- Smith, A.F., 1984. The friction and sliding wear of Unlubricated 316 stainless steel at room temperature in air, *Wear*, 96, 3, 301-318
- Sobiecki, J.R., Wierzchon, T., Rudnicki, J., 2001. The influence of glow discharge nitriding, oxynitriding and carbonitriding on surface modification of Ti-1Al-1Mn titanium alloy, *Vacuum*, 64, 41-46
- Strafellini, G., Adriani, A., Tesi, B., Molinari, A., Galvanetto, E., 2004. Lubricated Rolling-sliding behavior of ion nitrided and untreated Ti-6Al-4V, *Wear*, 256, 346-352
- Stuber, M., Ulrich, S., Leiste, H., Kratzsch, A., Holleck, H., 1999. Graded layer design for stress-reduced and strongly adhered superhard amorphous carbon films, *Surface and Coating Technology*, 116-119, 591-598
- Sun, Y., and Bell, T., 1991. Plasma surface engineering of low alloy steel, *Material Science and Engineering*, A140, 419-434
- Sun, Y., Bell, T., 1998. Sliding wear characteristics of low temperature plasma nitrided 316 austenitic stainless steel, *Wear*, 218, 34-42
- Sun, Y., Li, X.Y., Bell, T., 1999. X-ray diffraction characterisation of low temperature plasma nitrided austenitic stainless steel, *Journal of Materials Science*, 34, 4793-4802
- Taktak, S., Akbulut, H., 2007. Dry wear and friction behavior of plasma nitrided Ti-6Al-4V alloy after explosive shock treatment, *Tribology*, 40, 423,432
- Taş, A. C., 2000. Synthesis of biomimetic Ca-Hydroxyapatite powders at 37 °C in synthetic body fluids, *Biomaterials*, 21, 1429-1438
- Teer, D.G., 1996, Magnetron Sputter Ion Plating. US Patent 5.556.519, UK Patent GB2258343B
- Tokaji, K., Ogawa, T., Shibata, H., 1994. The effect of gas nitriding on fatigue behavior in pure titanium, *International Journal of Fatigue*, 16, 5, 331-336
- 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
- Voevodin, A.A., Walck, S.D., Zabinski, J.S., 1997. Architecture of multilayer nanocomposite coatings with super-hard diamond-like carbon layers for wear protection at high contact loads, *Wear*, 203-204, 516-527

- Wang, D-Y., Chang, C-L., Ho, H-Y., 1999. Characterization of hydrogen-free diamond-like carbon films deposited by pulsed plasma technology, *Thin Solid Films*, 355-356, 246-251
- Wang, D-Y., Chang, Y-Y., Chang, C-L., Huang, Y-W., 2005. Deposition of diamond-like carbon films containing metal elements on biomedical Ti-alloys, *Surface and Coating Technology*, 200, 7, 2175-2180
- Wei, Q., Sharma, A.K., Sankar, J., Narayan, J., 1999. Mechanical properties of diamond-like carbon composite thin films prepared by pulsed laser deposition, *Composites Part B: Engineering*, 30, 675-684
- Wei, R., Broker, T., Rincon, C., Arps, J., 2004. High intensity plasma ion nitriding of orthopedic materials Part I. Tribological study, *Surface and Coating Technology*, 186, 305-313
- Williamson, D.L., Ozturk, O., Wei, R., Wilbur, P.J., 1994. Metastable phase formation and enhanced diffusion in f.c.c. alloys under high dose, high flux nitrogen implantation at high and low ion energies, *Surface and Coating Technology*, 65, 15-23
- Wilson, A.D., Leyland, A., Matthews, A., 1999. A comparative study of the influence of plasma treatments, PVD coatings and ion implantation on the tribological performance of Ti-6Al-4V, *Surface and Coating Technology*, 114, 70-80
- Window B. and Savvides N., 1986. Charged particle fluxes from planar magnetron sputtering sources, *Journal of Vacuum Science and Technology*, A, 4, 2-5
- 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, 287-292
- Yin, G.F., Luo, J.M., Zheng, C.Q., Tong, H.H., Huo, Y.F., and Mu, L.L., 1999. Preparation of DLC gradient biomaterials by means of plasma source ion implant-ion beam enhanced deposition, *Thin Solid Films*, 345, 1, 67-70
- Zambrano, G., Riascos, H., Prieto, P., Restrepo, E., Devia, A., and Rincon, C., 2003. Optical emission spectroscopy study of r.f. magnetron sputtering discharge used for multilayers thin film deposition, *Surface and Coating Technology*, 172, 144-149
- Zhao, Q., Zhai, G. J., Ng, D. H. L., Zhang, X. Z., Chen, Z. Q., 1999. Surface modification of Al₂O₃ bioceramic by NH₄⁺ ion implantation, *Biomaterials*, 20, 595-599
- 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, 2192-2207

ÖZGEÇMİŞ

1978 yılında Erzurum'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Erzurum'da tamamladı. 1996 yılında girdiği Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Makina Mühendisliği Bölümü'nden 2000 yılında Fakülte Üçüncülüğü ve Bölüm Birinciliği dereceleriyle mezun oldu. 2000 yılında Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Makina Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans, 2003 yılında ise doktora öğrenimine başladı.

Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Makina Mühendisliği Bölümü'nde Aralık 2001 yılından beri Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü kadrosuyla Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.