

**PLAZMA İLE NİTRÜLENMİŞ CoCrMo  
İMLANT MALZEMENİN YAPISAL VE  
TRİBOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**Özgü BAYRAK**

**Y. Lisans Tezi  
Makine Mühendisliği Anabilim Dalı  
Prof. Dr. Ayhan ÇELİK  
2007  
Her hakkı saklıdır**

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Y.LİSANS TEZİ

PLAZMA İLE NİTRÜLENMİŞ CoCrMo  
İMLANT MALZEMENİN YAPISAL VE  
TRİBOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Özgü BAYRAK

MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ERZURUM  
2007

Her hakkı saklıdır

Prof. Dr. Ayhan ÇELİK'in danışmanlığında Özgü BAYRAK tarafından hazırlanan bu çalışma ...../...../..... tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Makine Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

*Başkan* : Prof. Dr. Ayhan ÇELİK *İmza* :

*Üye* : Doç. Dr. Akgün ALSARAN *İmza* :

*Üye* : Yrd. Doç. Dr. Zafer EKİNCİ *İmza* :

**Yukarıdaki sonucu onaylarım**

Prof. Dr. Mehmet ERTUĞRUL  
**Enstitü Müdürü**

## ÖZET

Y. Lisans Tezi

### PLAZMA İLE NİTRÜRLENMİŞ CoCrMo İMLANT MALZEMENİN YAPISAL VE TRİBOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Özgü BAYRAK

Atatürk Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ayhan ÇELİK

Birçok mühendislik malzemesinde olduğu gibi ortopedik protezlerin yapımında kullanılan metalik malzemeler de kullanım ömürleri boyunca yorulma, aşınma ve korozyon gibi etkilere maruz kalmaktadır. Bu malzemelerin ömürlerinin uzatılması ihtiyacı ve ekonomik nedenler bu etkilerin sebep olabileceği hasarların önlenmesini ve/veya azaltılmasını gerektirmektedir. Bu amaç doğrultusunda malzemelere çeşitli yüzey işlemleri uygulanır. Termokimyasal yüzey işlemlerinden biri olan nitrürlemenin demir esaslı alaşımların yorulma, aşınma ve korozyon dayanımlarını arttırdığı ve bu işlemin plazma ortamında yapılmasının da pek çok avantajı olduğu bilinmektedir. Bu sebeplerden ötürü özellikle son yıllarda ortopedik implant malzemelerin plazma ortamında nitrürlenmesi ilgi konusu olmuştur.

Bu çalışmada, ortopedik implant yapımında kullanılan malzemelerden biri olan CoCrMo alaşımı 600°C ile 800°C arasındaki sıcaklıklarda %75N<sub>2</sub>-%25Ar gaz karışımında 1, 2 ve 4 saat süre ile nitrürlenmiştir. Nitrürlenen malzemenin yapısal özellikleri XRD, SEM ve AFM analizleri, mekanik özellikleri mikrosertlik ölçümleri ve tribolojik özellikleri pim-disk aşınma testleri kullanılarak tespit edilmiştir. Elde edilen veriler sertlik, aşınma oranı ve nitrür fazları yoğunluğu açısından en iyi sonuca 800°C'de 4 saatlik nitrürleme işlemi ile ulaşıldığını göstermiştir.

**2007, 45 sayfa**

**Anahtar Kelimeler:** CoCrMo, plazma, biyomalzeme, nitrürleme, aşınma, sertlik

## **ABSTRACT**

Master Thesis

### **INVESTIGATION OF STRUCTURAL AND TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF PLASMA NITRIDED CoCrMo IMPLANT MATERIAL**

Özgü BAYRAK

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

Supervisor : Prof. Dr. Ayhan ÇELİK

Along with many other engineering materials, metallic materials which are used to manufacture orthopedic implant devices subject to fatigue, wear and corrosion during their service periods. Necessity to prolong this service periods and economical reasons require preventing and/or lessening the losses of these effects. Certain surface treatments are applied to the materials in order to reach this goal. It is well known that nitriding, which is one of the thermochemical surface treatments, increases the fatigue, wear and corrosion resistance of iron-based alloys and applying this treatment at plasma condition has a great deal of advantages. For these reasons, plasma nitriding of orthopedic implant materials became a matter of interest in recent years.

In this study, CoCrMo alloy, which is one of the materials used to manufacture orthopedic implant devices, was nitrided at temperatures between 600°C and 800°C in a gas mixture of 72%N<sub>2</sub>-25%Ar for 1, 2 and 4 hours. The structural properties of nitrided specimens were analyzed by using XRD, SEM and AFM. The mechanical properties of nitrided specimens were determined with microindentation measurements, and the tribological properties of specimens were investigated by using pin-on-disk tribotester. Obtained data reveals that specimen nitrided at 800°C for 4 hours shows the best results concerning the hardness, wear ratio and intensity of nitride phases.

**2007, 45 pages**

**Keywords :** CoCrMo, plasma, biomaterial, nitriding, wear, hardness

## TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın tamamlanmasında yardımını, anlayışını, desteğini ve zamanını esirgemeyen tez yöneticim Sayın Prof. Dr. Ayhan ÇELİK'e sonsuz teőekkürü borç bilirim.

Deneysel çalıőmalarım esnasında katkı ve yardımları nedeniyle Sayın Prof. Dr. İhsan EFEOĐLU'na, Sayın Doç. Dr. Akgün ALSARAN'a, Sayın Arő. Gör. Fatih YETİM'e, Sayın Okutman Fatih YILDIZ'a, tezin hazırlanmasında emeği geçen arkadaşlara ve aileme içtenlikle teşekkür ederim.

Bu tez, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'nun 106M066 numarası ile desteklediği proje kapsamında yazılmıştır.

Özgü BAYRAK

Aęustos 2007

## İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	ix
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
<b>2. KURAMSAL TEMELLER.....</b>	<b>10</b>
2.1. Plazma Hali.....	10
2.2. Plazmanın Tanımı ve Elemanları.....	10
2.3. Elektriksel Boşalma.....	11
2.4. Plazma ile Yüzey Sertleştirme İşlemleri.....	13
2.4.1. Difüzyon ve difüzyon mekanizmaları.....	15
2.4.2. Plazma ile nitrürleme.....	16
2.4.3. Plazma ile nitrürleme işleminin mekanizması.....	17
2.4.4. Plazma ile nitrürleme sonrası oluşan iç yapılar.....	18
2.4.5. Plazma ile nitrürleme işleminin avantajları.....	22
<b>3. MATERYAL ve YÖNTEM.....</b>	<b>23</b>
3.1. Kullanılan Malzeme.....	23
3.2. Plazma ile Nitrürleme İşlemi.....	23
3.3. XRD, SEM ve AFM İncelemeleri.....	26
3.4 Mikrosertlik Ölçümleri.....	27
3.5 Aşınma Deneyleri.....	27
<b>4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....</b>	<b>29</b>
4.1. XRD Analizleri.....	29
4.2. Yüzey Topografyası Analizleri.....	31
4.3. İç Yapı Analizleri ve SEM Görüntüleri.....	33
4.4. Mikrosertlik İncelemeleri.....	35
4.5. Tribolojik Araştırmalar.....	38

<b>5. SONUÇLAR</b> .....	42
KAYNAKLAR.....	44
ÖZGEÇMİŞ	



## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

$E_d$	Disosyasyon enerjisi
$E_i$	İyonizasyon enerjisi
HV	Vickers sertlik birimi
$\alpha$	YMK yapılı kobalt fazı
$\varepsilon$	HSP yapılı kobalt fazı
$\sigma$	Kromca zengin CoCr ikili fazı
$\mu\text{m}$	Mikronmetre

### Kısaltmalar

SPH	Sıkı paket hegzagonal kafes sistemi
YMK	Yüzey merkezli kübik kafes sistemi
HMK	Hacim merkezli kübik kafes sistemi
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
AFM	Atomik güç mikroskobu
XRD	X ışını kırınım ölçer

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<b>Şekil 1.1.</b> Yüzey işlemlerinin malzeme boyutuna etkisi (a) Boyutta azalma (b) Boyutta değişiklik yok (c) Boyutta artma.....	2
<b>Şekil 1.2.</b> Kobalt krom ikili faz diyagramı.....	7
<b>Şekil 2.1.</b> Farklı boşalma tiplerinin gerilim-akım karakteristiği.....	12
<b>Şekil 2.2.</b> Plazma ile nitrüleme işleminin demir esaslı malzemeler için mekanizması.....	18
<b>Şekil 2.3.</b> Modifiye olmuş bölge ile mikrosertlik arasındaki ilişki.....	19
<b>Şekil 3.1.</b> Plazma ile nitrüleme deney düzeneği.....	25
<b>Şekil 3.2.</b> Pim-disk aşınma cihazının şematik gösterimi.....	28
<b>Şekil 4.1.</b> Farklı sıcaklıklarda 4 saat süre ile nitrülenmiş numunelerin XRD grafığı.....	29
<b>Şekil 4.2.</b> 600°C sıcaklıkta farklı sürelerde nitrülen numunelere ait XRD grafığı.....	30
<b>Şekil 4.3.</b> 650°C’de 2 saat, 650°C’de 4 saat, 800°C’de 4 saat nitrülenmiş numunelerin yüzey görüntüleri ve profilleri.....	32
<b>Şekil 4.4.</b> (a) İşlemsiz ve (b) 700°C’de 1 saat nitrülenmiş numunelerin AFM görüntüleri.....	33
<b>Şekil 4.5.</b> İşlemsiz numuneye ait iç yapı resmi.....	33
<b>Şekil 4.6.</b> (a) 600°C ve (b) 650°C’de 4 saat nitrülenmiş numunelere ait kesit resimleri.....	34
<b>Şekil 4.7.</b> (a) 700°C, (b) 750°C ve (c) 800°C’de 4 saat nitrülenmiş numunelere ait kesit resimleri.....	35
<b>Şekil 4.8.</b> 600°C ve 650°C sıcaklıklarda nitrülenmiş numunelere ait mikrosertlik değişimi.....	37
<b>Şekil 4.9.</b> 700°C, 750°C ve 800°C sıcaklıklarda nitrülenmiş numunelere ait mikrosertlik değişimi.....	37
<b>Şekil 4.10.</b> Aşınma oranı ve sürtünme katsayıları.....	39
<b>Şekil 4.11.</b> 800°C’de 2 saat nitrülenmiş numunenin aşınma testi ve XRD analiz sonucu.....	40

**Şekil 4.12.** (a) Nitrülenmemiş, (b) 600°C’de 1 saat, (c) 700°C’de 2 saat (d) 800°C’de 4 saat nitrülenmiş numunelerin aşınma izleri..... 41

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<b>Çizelge 2.1.</b> Yüzey mühendisliğinde uygulanan metotlar .....	14
<b>Çizelge 3.1.</b> Deneyleerde kullanılan malzemenin kimyasal kompozisyonu .....	23
<b>Çizelge 3.2.</b> Kullanılan malzemenin mekanik özellikleri .....	23
<b>Çizelge 3.3.</b> Pim-disk aşınma deney şartları .....	27
<b>Çizelge 4.1.</b> Yüzey pürüzlülükleri .....	31
<b>Çizelge 4.2.</b> Sertlik değerleri .....	36
<b>Çizelge 4.3.</b> İşlemsiz ve nitrürlenmiş numunelerin sürtünme katsayıları ve aşınma oranları .....	39

## 1. GİRİŞ

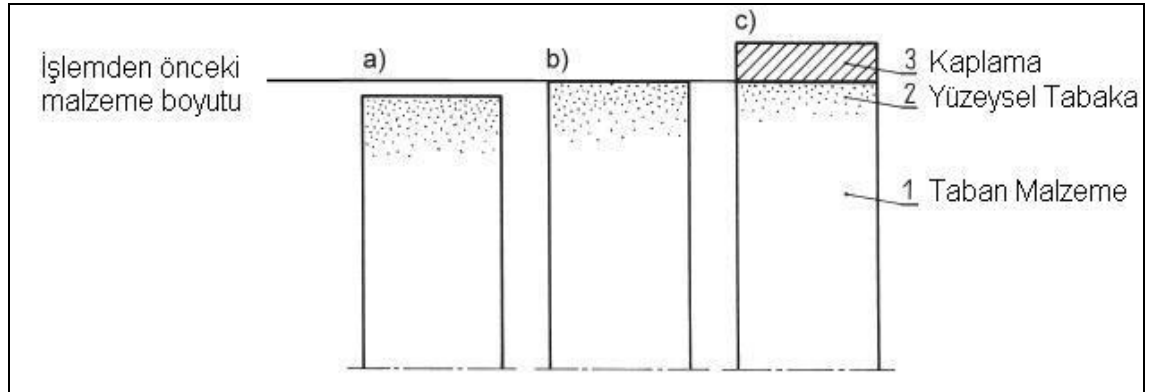
Gelişen teknoloji ve endüstriyel uygulamalar, mühendislikte kullanılan malzemelerden beklenen özellikleri de değiştirmiştir. Değişen bu beklentiler doğrultusunda mühendislik malzemelerini daha performanslı, uzun ömürlü, verimli, ekonomik ve estetik kılmak amacıyla birtakım yüzey işlem metotları geliştirilmiştir. Bu hedefleri gerçekleştirmek amacıyla malzemelerin yüzeylerine ve/veya yüzeye yakın iç bölgelerine ait özelliklerin iyileştirilmesini veya değiştirilmesini konu alan araştırma ve teknolojik aktiviteler, “yüzey mühendisliği” adı verilen bir bilim dalı halini almıştır. Bir malzemenin yüzeyinin özelliklerini değiştirmeye yönelik her türlü işleme “yüzey işlemleri” ve bu amaçla kullanılan teknolojilere de “yüzey teknolojileri” denir. Yüzey işlemleri ile malzemelerin yüzey görünümü, yüzey sertliği, yorulma dayanımı, aşınma ve korozyon direnci gibi estetik, mekanik ve tribolojik özelliklerinin yanı sıra optik, elektriksel, manyetik, pasifleşme, difüzyon ve biyouyumluluk gibi özellikleri de iyileştirilebilir.

Yeni yüzey tabakaları oluşturmak üzere kullanılan yöntemler aşağıdaki gibi sıralanabilir: (Burakowski 1999)

- Termal yöntemler (temperleme, tavlama, perdelama, sıcak daldırma, kaynak veya eriyik kaplama vb.).
- Termokimyasal yöntemler (toz, gaz veya tuz banyosunda difüzyon, plazma yardımı ile difüzyon vb.).
- Kimyasal ve elektrokimyasal yöntemler (kimyasal buhar kaplamalar, elektrolitik kaplamalar, anodizasyon, kimyasal ve elektrokimyasal parlatma ve dağlamalar, sol-gel teknikleri vb.).
- Fiziksel yöntemler (fiziksel buhar kaplamalar, iyon aşılama, iyon alaşımlama vb.).
- Mekanik yöntemler (cilalama, bilye püskürtme, kumlama, taşlama, soğuk plastik deformasyon vb.).
- Termomekanik yöntemler, (gaz, ark veya plazma termal püskürtme, lazer, elektron demeti veya patlayıcı kullanılan patlama ile kaplama, sıcak plastik deformasyon vb.).

Yukarıda belirtilen yüzey işlemlerinden bazıları (elektrolitik yöntemler, sıcak daldırma, termokimyasal difüzyon yöntemleri, organik kaplamalar, kimyasal kaplamalar, yüzey sertleştirme vb.) uzun yıllardır kullanılan geleneksel yöntemler iken, özellikle vakum teknikleri (fiziksel buhar biriktirme, kimyasal buhar biriktirme, iyon aşılama, plazma yüzey sertleştirme vb.) gibi yöntemler modern yüzey işlemleri olarak sınıflandırılabilir.

Yüzey tabakalarının oluşturulması esnasında malzeme boyutu artabilir, azalabilir veya değişmeyebilir. Şekil 1.1’de görüldüğü üzere, taşlama gibi yüzey işlemleri malzeme boyutunu azaltırken, difüzyon esaslı işlemler malzeme boyutunda değişiklik meydana getirmez. Kaplamalar ise malzeme boyutunda artış meydana getirir (Burakowski 1999).



**Şekil 1.1.** Yüzey işlemlerinin malzeme boyutuna etkisi (a) Boyutta azalma (b) Boyutta değişiklik yok (c) Boyutta artma

Termokimyasal yüzey işlemleri, difüzyon esaslı işlemler olup endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Termokimyasal yüzey işlemlerinde amaç, karbon, bor veya azot gibi küçük atomik çapa sahip ara yer atomlarını parça yüzeyine göndermektir. Bu atomlar malzeme içerisinde bulunan alaşım elementleriyle birleşerek aşınma, yorulma ve korozyona dayanıklı yapılar (karbürler, borürler, nitrürler) oluşturur. Bu yöntemler temelde alaşımlı çelikler olmak üzere, titanyum ve titanyum alaşımları, paslanmaz çelikler, alüminyum ve alüminyum alaşımları, polimerler gibi birçok malzemeye uygulanmaktadır (Çelik vd 2002). Termokimyasal difüzyon işlemleri katı, sıvı veya gaz ortamı kullanılarak yapılabilirler. Ancak birtakım

teknik, ekonomik ve çevresel kısıtlamalar, plazma teknolojisinin kullanımını gerektirmiştir. Plazma destekli termokimyasal işlemler diğer yöntemlerle karşılaştırıldığı zaman, aşağıdaki gibi sıralanabilecek birçok avantaja sahiptir: (Karadeniz 1990)

- Başta çelikler olmak üzere birçok malzemeye uygulanabilir.
- Daha düşük gaz ve enerji tüketimi nedeniyle daha ekonomiktir.
- Difüzyon hızı daha yüksek olduğundan işlem zamanı kısadır.
- Daha düşük sıcaklıklarda işlem yapılabilindiğinden malzemede ısı sebebiyle meydana gelen çarpılmalar daha azdır.
- Çevre kirliliğine sebep olmaz.
- Patlama riski yoktur.
- Daha iyi mekanik, tribolojik ve kimyasal özellikler elde edilebilir.
- İşlem daha kontrollü olarak gerçekleştirilebilir.
- Karmaşık şekilli parçalara uygulanabilir.

Plazma destekli termokimyasal işlemler; nitrürleme, karbürleme, nitrokarbürleme ve borlamadır. Ancak sanayileşmiş ülkelerde son yıllarda elektriksel boşalma kullanılarak oluşturulan plazma ortamında nitrürleme metodu sıkça kullanılmaya başlanmıştır (Edenhofer 1974a).

Plazma ile nitrürleme, metalik malzemeler içine bir plazma ortamında azot difüzyonu ve depolanmasını içeren termokimyasal bir işlemdir. İlk olarak 1930 yılında İsviçreli mühendis Bernard Berghaus tarafından patenti alınmıştır. Nitrürleme katı, sıvı, gaz ve plazma ortamında gerçekleştirilebilir. Fakat plazma ortamı sahip olduğu birçok avantaj nedeniyle daha geniş kullanım alanı bulmaktadır. Plazma tekniğine has avantajları kısaca şöyle özetlemek mümkündür:

- Hassas olarak sertleşme kalınlığının kontrolü.
- Çeliklerde istenmeyen beyaz tabaka ( $Fe_4N$ ,  $Fe_{2-3}N$ ) kalınlığının kontrolü.
- Proses sıcaklığını  $350^{\circ}C$ 'ye kadar düşürmek suretiyle çarpılmanın azaltılması ve çekirdek özelliklerinin değişmemesi.
- İşlem sonrasında yüzey pürüzlülüğünün az olması.

- Metal maskeler kullanarak seçimli sertleştirmelerin mümkün olması.
- Nitrüleme işleminden sonra ek bir ısı işlem gerekmemesi.
- Kirlilik probleminin olmaması.
- Düşük elektrik ve gaz sarfıyatı.
- Dekarbürizasyon (Karadeniz 1990; Chu vd 1996; Çelik vd 1995).

Bu yöntemde, malzeme yüzeyine iyonize edilmiş azotu yaymak için aktif ve reaktif plazma hali kullanılır. İşlem teorik olarak, elektriksel bakımdan iletken malzeme yüzeyine N ara yer atomunun difüzyon işlemidir. Plazma ile nitrüleme işlemi  $N_2$ ,  $H_2$ , Ar ve  $NH_3$  gaz ortamında gerçekleştirilebilir.

Plazma nitrüleme tekniği ile düşük alaşımlı çelikler, takım çelikleri, paslanmaz çelikler, dökme demirler, titanyum ve titanyum alaşımları, alüminyum ve alüminyum alaşımları, sinterlenmiş malzemeler gibi birçok metal ve alaşımları sertleştirilebilir. Yüzeyi sertleştirilecek malzemenin Cr, Al, V, Mo, Ti gibi nitrür yapıcı alaşım elemanları içermesi yüzey sertliğini daha da arttıracaktır. Plazma nitrüleme işlemi ile yüzey sertliği, yorulma dayanımı, aşınma ve korozyon direnci artırılabilir. Günümüzde plazma ile nitrüleme işlemi, motor pistonlarında, krank millerinde, valflerde, kam milinde, dişlilerde, matkap, zımba gibi kesici takımlarda, derin çekilebilen malzemelerde, dönme ve eğilmeye maruz kalan tüm makine parçalarında kullanılmaktadır (Yıldız 2005).

Yukarıda sayılan malzeme türleri ve makine elemanlarının yanı sıra, özellikle son yıllarda ortopedik implantların üretiminde kullanılan biyomalzemelerin nitrülenerek yüzey sertliği, yorulma dayanımı, aşınma ve korozyon direnci gibi özelliklerinin iyileştirilmesi gündeme gelmiştir.

İnsan vücudunun bir fonksiyonunu veya bir parçasına ait görevi üstlenecek ve kullanım süreleri boyunca vücut ortamıyla temas halinde olacak cihazların (diş, ortopedik protezler, plaka ve sabitleyiciler gibi) üretiminde kullanılabilen malzemelere



“biyomalzeme” adı verilir. Bir biyomalzemedeki beklenen özellikler; çekme dayanımı, yorulma dayanımı gibi mekanik özelliklerinin çok iyi olması, yüksek korozyon ve aşınma dirençlerinin yanı sıra biyouyumlu olmasıdır. Biyouyumluluk ise, biyomalzemelerin onları çevreleyen dokular veya bir bütün olarak vücut tarafından kabul görebilir olmasıdır.

Bu amaçla kullanılan başlıca malzeme grupları; metaller, seramikler, polimerler, kompozitler ve kolajen gibi dokulardan elde edilen malzemelerdir. Bu malzemelerden polimerler, esnek ve kolay üretilir olmakla birlikte fazla mukavim değildirler ve zamanla deforme olabilirler. Seramiklerin biyouyumluluğu fazladır ve kimyasal tepkimelere girmezler ancak gevrek davranış gösterirler ve imal edilmeleri zordur. Kompozitler mukavim ve ihtiyaca uygun üretilme özelliklerine sahip olmalarının yanı sıra üretim teknikleri karmaşıktır. Metaller ise mukavim, dayanıklı ve sünek olmakla birlikte korozyona uğrama ihtimalleri vardır (Park 2000).

İnsan vücudu, eklem iltihapları (artrit), fiziksel yaralanmalar vb. neticesinde ortopedik protezlere ihtiyaç duyabilir. Bunlar genellikle kalça ve diz protezleri olup, bu protezlerin üretileceği malzemelerin kullanımları esnasında karşılaşacakları dinamik karakterli yüksek gerilmelere dayanıklı olmaları zorunludur. Bu sebeple kalça ve diz protezlerinin imalatı için metalik biyomalzemeler tercih edilir.

Metallerin biyouyumlulukta ortak özelliği, malzeme üzerinde her zaman var olan ve kendini kısa zamanda yenileyebilen nitelikteki pasif oksit filmidir. Bu film, çevresine karşı soy bir karakter sergiler. Öte taraftan bu malzemeler, özellikle yorulma dayanımları yüksek olduğundan tercih sebebidir (Breme vd 1998).

Metalik ortopedik implantlar genellikle paslanmaz çelik, titanyum, titanyum alaşımları ve kobalt esaslı alaşımlardan üretilirler. Bununla birlikte altın, platin ve gümüş de metalik biyomalzemeler olarak kullanılırlar. Kobalt esaslı biyomalzemelerden yaygın olarak kullanılanlarında biri de CoCrMo alaşımıdır. Bu alaşım kullanılarak üretilen

ortopedik implantların büyük çoğunluğu, döküm ürünüdür. Bununla birlikte, döküm alaşımlarının büyük tane boyutu, iğneli (dendritik) bir yapıya sahip olması, çekme boşlukları gibi döküm hataları ihtiva etme olasılıkları ve dövme alaşımlarına nispeten düşük çekme ve yorulma dayanımları olması gibi bazı dezavantajları bulunmaktadır. Bu olumsuzluklar, cerrahi implantların dövme CoCrMo alaşımlarından üretilmeleri neticesinde ortadan kaldırılabılır.

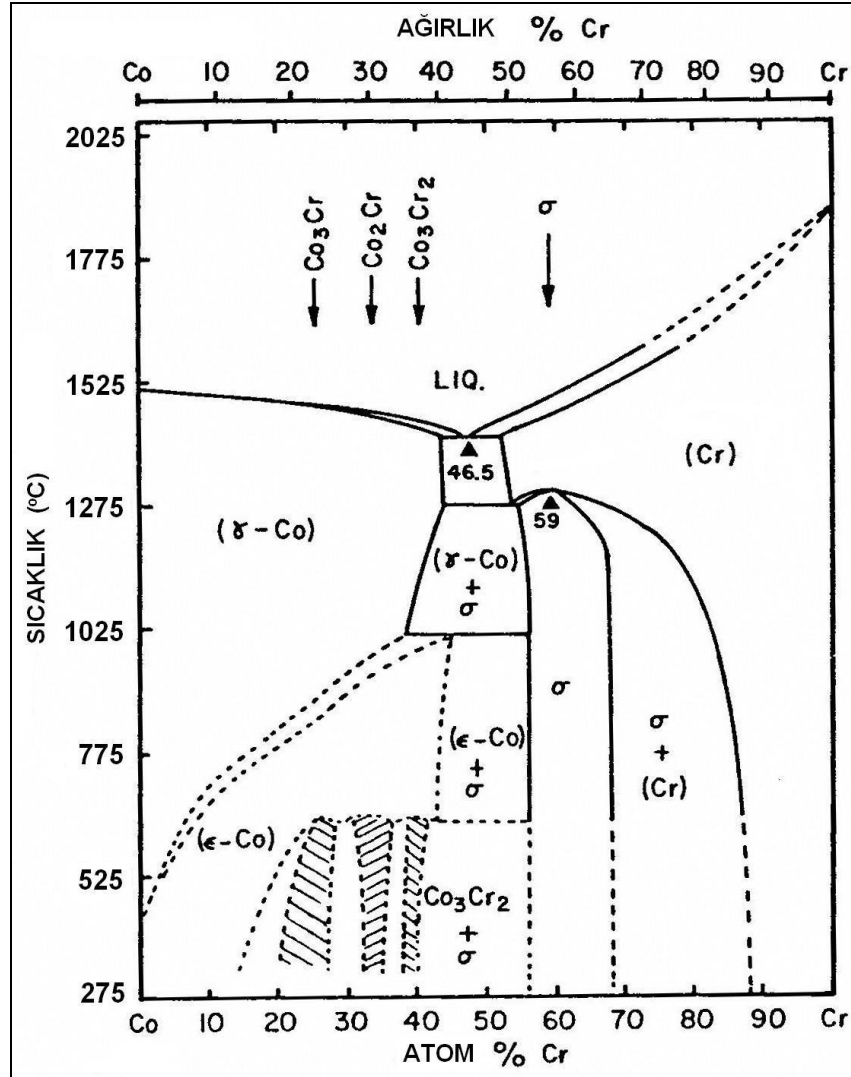
Kobalt esaslı alaşım grubu, genel olarak aşınmaya, korozyona ve yüksek sıcaklıklarda çalışmaya dayanıklıdır. Kobalt esaslı alaşımlarda krom, tungsten ve molibdenin katı hal mukavemeti etkisi, metal karbürlerin oluşumu ve kromun getirdiği korozyon direnci gibi özellikleri, kobaltın kristalografik doğasından kaynaklanır (Andersen 1994).

Günümüzde kullanılan kobalt esaslı alaşımların büyük çoğunluğu, geçtiğimiz yüzyılın başında Elwood Haynes tarafından çalışılan CoCrW ve CoCrMo üçlü alaşımlarından türetilmiştir. Haynes, Co-Cr ikili alaşımının yüksek mukavemetli ve paslanmaz olduğunu keşfetmiş, akabinde tungsten ve molibden'in Co-Cr sistemine mukavemet kazandırıcı faktörler olduğunu ortaya koymuştur. Kullanılmaya başladığı yıllarda bu alaşımlar özellikle yüksek sıcaklıklarda dayanıklılık istenilen türbin kanatları gibi elemanlarda kullanılırken, günümüzde daha ziyade aşınma dayanımları için tercih edilmektedirler. Bu alaşımlar, Stellite, Haynes, Vitallium, Biodur gibi ticari isimlerle anılmakta olup, geniş yelpazeli bir alaşım türüdür (Asphahani 1987).

Şekil 1.2'de ikili faz diyagramı verilen kobalt krom esaslı alaşımlarda karşılaşılabilecek başlıca yapılar, YMK yapılı  $\sigma(\text{Co}_{0.4}\text{Cr}_{0.6})$ , SPH yapılı  $\sigma$ , YMK yapılı kobalt fazı olan  $\alpha$  (veya  $\gamma$ ) ve SPH yapılı kobalt fazı olan  $\epsilon$ 'dur. Bunlarla birlikte, diğer alaşım elemanlarına bağlı olarak farklı fazlar da bulunabilir (Rajan 1983).

Özellikle dövme CoCrMo alaşımlarında Cr oranı döküm alaşımlarına göre daha düşüktür. YMK yapısını kararlı hale getirmek için bir miktar Ni, Fe veya Mn gereklidir. Yüksek sıcaklıklarda mukavemetli olduklarından, bu alaşımların sıcak şekil

verilmelerinde dahi büyük kuvvetler gereklidir. Plastik deformasyonu sağlayabilmek için, alaşımlar işlemden önce tavlanarak YMK yapılı hale getirilir. Sıcak işlemeden sonra malzeme mikro yapısı, ince SPH plakalar ihtiva eden YMK matris şeklindedir.



Şekil 1.2. Kobalt krom ikili faz diyagramı (Rajan 1983)

CoCrMo alaşımının nitrülenmesini konu alan çalışmalarda, farklı işlem sıcaklıklarında farklı fazlar oluşabileceği görülmüştür. Lanning ve arkadaşları (2004), dövme CoCrMo alaşımının yüksek yoğunluklu plazma iyon nitrüleme (High Intensity Plasma Ion Nitriding) yöntemiyle nitrülenmesi neticesinde 400°C'de azotun ana kobalt yapısıyla

birleşerek oluşturduğu yarı kararlı  $\alpha_N$  fazının, daha yüksek sıcaklıklarda ise CrN, Cr<sub>2</sub>N ve  $\sigma$  fazlarının oluştuğunu bildirmiştir (Lanning vd 2004).

Wei ve arkadaşları (2004), dövme CoCrMo alaşımının yüksek yoğunluklu plazma iyon nitrüleme yöntemiyle nitrülenmesi neticesinde malzemenin sertliğinde ve aşınma dayanımında önemli bir artış olduğunu, dökme CoCrMo alaşımının nitrülenmesinin ise sertlik ve aşınma dayanımı üzerinde önemli bir etkisinin olmadığını bildirmişlerdir (Wei vd 2004).

Williams ve arkadaşları (1996), azot iyonu aşıl原因 CoCrMo alaşımında karbür fazlarının bulunması halinde bu karbür fazları ile metal matrisinin farklı davranışlar gösterdiğini, buna göre metal matrisinin aşıl原因 iyon miktarı ile doğru orantılı olarak sertleşirken, karbürlerin belirli bir iyon akışına kadar yumuşayıp bu akış değerinden sonra tekrar sertleştiğini saptamışlardır (Williams vd 1996).

Öztürk ve arkadaşları (2006), 100°C ile 400°C arasında azot iyonu aşıl原因 CoCrMo alaşımında, yalnızca 400°C'de işlem gören numunede, azotun YMK ana kobalt yapısının oktahedral alanlarında arayer atomu olarak konumlanmasıyla oluşan yarı kararlı  $\alpha_N$  fazının oluştuğunu bildirmişlerdir. 400°C civarındaki sıcaklıklarda  $\alpha_N$  fazı oluşurken, sıcaklık yükseldiğinde HMK yapıları CrN oluşumundan ve 400°C'nin altına yapılan işlemlerde hegzagonal nitrür fazı olan  $\epsilon$ -(Co,Cr,Mo)<sub>2+x</sub>N oluşumundan bahsedilmiştir. Ayrıca  $\alpha_N$  fazında azot atomları ile Cr atomları arasındaki bağın, Co atomlarıyla olan bağa nazaran daha güçlü olduğu, bu sebeple içinde  $\alpha_N$  fazı barındıran numunelerde vücut ortamına salınan Co iyonu miktarında artış olduğunu bildirmişlerdir (Öztürk vd 2006).

Yapılan literatür araştırması sonucunda dövme CoCrMo alaşımının farklı yöntemler ile nitrülenmesi hakkında az sayıda çalışma olduğu tespit edilmiştir. Bununla birlikte, alaşımın elektriksel boşalmayla oluşturulan plazma ile nitrüleme işlemine tabi tutularak

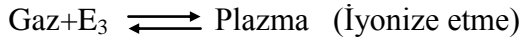
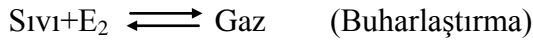
yapısal ve tribolojik özelliklerinin araştırıldığı herhangi bir çalışmanın yapılmadığı görülmüştür.

Bu çalışmada ortopedik implant malzeme olarak kullanılan düşük karbonlu dövme CoCrMo alaşımı (ISO 5832-12 – ASTM F1537COND A) elektriksel boşalma yöntemi ile oluşturulan plazma ortamında nitrürlenerek yapısal ve tribolojik özelliklerindeki değişimler incelenmiştir. Numuneler mekanik olarak parlatıldıktan sonra %75N<sub>2</sub>-%25Ar gaz karışımı ortamında 600°C, 650°C, 700°C 750°C ve 800°C’de 1, 2 ve 4 saat süre ile plazma nitrülenmiştir. Yapılan bu deneyler sonrasında işlem görmüş numunelerin sertlik ve aşınma değerleri, işlem görmemiş numunelerle karşılaştırılmış ve yapısal özelliklerin tespit edilmesi için X-ray difraksiyon ve SEM çalışmaları yapılmıştır.

## 2. KURAMSAL TEMELLER

### 2.1. Plazma Hali

Plazma hali, kendine has özellikleri bulunan maddenin yüksek enerjili halidir. Bu nedenle katı, sıvı ve gaz hallerinin yanı sıra, plazma hali sıklıkla maddenin dördüncü hali olarak anılır. Bu haller arasındaki esas fark sahip oldukları enerjidir. Maddenin herhangi bir halindeki enerjisini değiştirmek suretiyle maddeyi diğer bir hale geçirmek mümkündür. Örneğin, katı haldeki bir maddeye belirli, o maddeye özel bir enerji vermek suretiyle sıvı, sıvı hale de belirli bir enerji vererek gaz ve gaz hale de belirli bir enerji vererek plazma haline geçmek mümkündür. Bu işlemin tersi yapılarak, yani verilen bu enerjileri geri alınarak tekrar plazma halinden gaz, sıvı ve katı hale geçmek mümkündür. Yani hal değişimleri tersinirdir.



O halde bu hallerden en küçük enerji konumunda olan katı ve en büyük enerji konumunda olanı da plazma halidir (Karadeniz 1990).

### 2.2. Plazmanın Tanımı ve Elemanları

Plazma; içerisinde nötral atom veya molekül, iyon, elektron, uyarılmış atom ve foton içeren bir karışımdır. Plazma doğada güneş ve bazı yıldızlar içinde, yıldırımda ve elektrik boşalmalarında görülür. Bunların yanı sıra düşük enerji ve sıcaklıklı plazmalar da özellikle neon ve floresan aydınlatma sistemlerinde kullanılmaktadır.

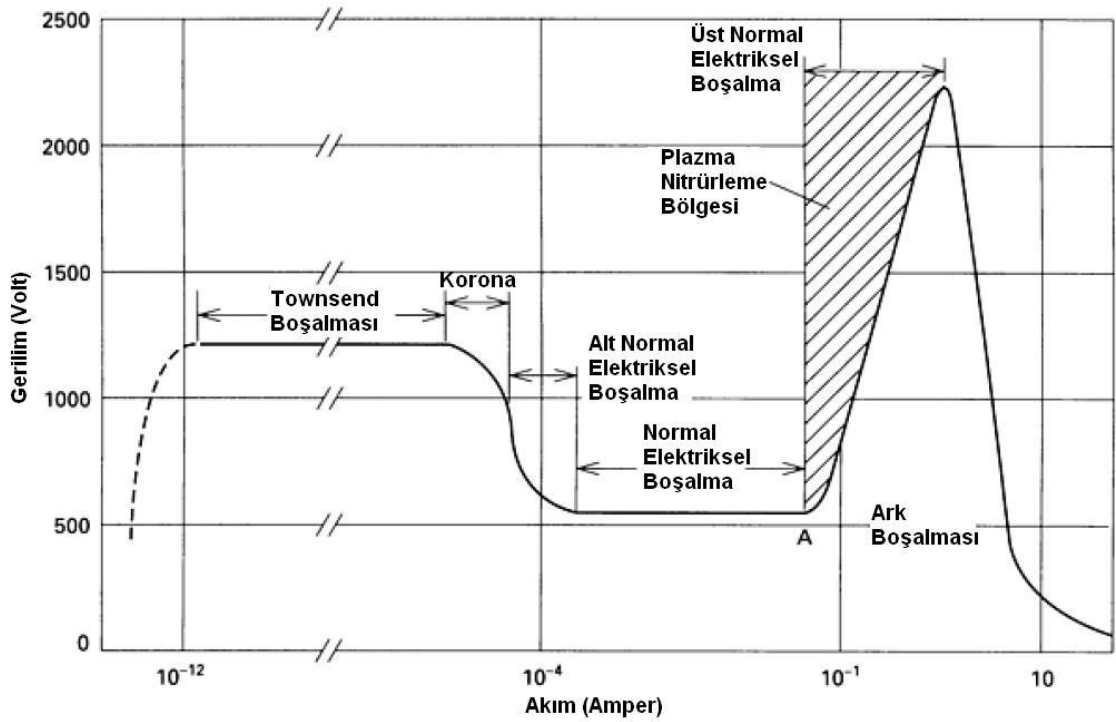
Plazma karışımını meydana getiren elemanlar şöyle sıralanabilir:

- Nötral atom ve nötral molekül: İhtiva ettikleri pozitif yüklerin sayısının (proton), negatif yüklerin (elektron) sayısına eşit olduğu atom ve moleküllerdir. Nötral bir moleküle, o elemente özel disosyasyon enerjisinden ( $E_d$ ) daha büyük bir enerji verilirse, bu molekül atomlarına ayrışır, yani disose olur. Bu olaya disosyasyon denir.
- İyon: İhtiva ettiği pozitif yük sayısı, negatif yük sayısından büyük olan atomlardır. Nötral bir atoma, o elemente özel bir iyonizasyon enerjisinden ( $E_i$ ) daha büyük bir enerji verildiği zaman, bu atom en az bir elektronunu (negatif yükünü) kaybeder ve iyon haline geçer, yani iyonize olur. Bu olaya iyonizasyon denir. Tabiatta ve doğada iyonizasyon çeşitli yollarla gerçekleşir. Bunlardan başlıcaları; termik iyonizasyon, ışın iyonizasyonu, elektrik boşalması ile iyonizasyon ve çarpışma iyonizasyonudur.
- Elektron: Atomun negatif yükü olup, değeri  $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$  kulombdur.
- Foton: Enerji yüklü, ışın parçacığıdır. Işın enerjisi taşıyıcısıdır. Modern fizikte foton, tüm dalga boylarında elektromanyetik radyasyon taşıyıcısı olarak kabul edilir ve mutlak vakumda ışık hızında hareket ettiği varsayılır. Fotonlar hem dalga hem de parçacık özelliklerine sahiptir.
- Uyarılmış atom: Üzerine iyonizasyon enerjisinden daha küçük bir enerji almış, ancak henüz elektron kaybetmemiş atomdur. Bu atoma o elementin iyonizasyon enerjisinden daha küçük bir enerji verilirse, bu atomun çevresindeki elektronlar atomu terk etmeyip, bunlardan bir veya birkaçı yörünge değiştirir. Yani bir üst enerji seviyesine geçer. Böylece uyarılmış atom olur (Karadeniz 1990).

### 2.3. Elektriksel Boşalma

Plazma, bir gaza ısı enerjisi verilerek, mekanik olarak (sıkıştırma) elektron veya lazer ışını tatbik edilerek veya elektrik boşalması ile elde edilebilir. Bu yöntemlerden en yaygını elektriksel boşalma mekanizmasıdır. Bu yöntemde gaz kütlesine enerji bir elektrik boşalması aracılığı ile verilir. Bir elektrik boşalmasının mekanizması şu şekilde açıklanabilir: Bir elektrik gerilim kaynağı gaz içinde bulunan iki iletken plaka arasına bağlanır, belirli şartlar gerçekleştirilir ve uygulanan gerilim plakalar arasındaki gazın delinme geriliminden fazla olur ise, bu iki plaka arasında bir elektrik boşalması olur ve

bir elektrik akımı akar. Buradan akan akımın büyüklüğüne göre, ortaya çıkan elektrik boşalma sistemleri sınıflandırılır. Şekil 2.1’de çeşitli gaz boşalma tiplerinin gerilim-akım karakteristiği verilmiştir. Plazma ile nitrürleme, gerilim-akım ilişkisinin tek değerli fonksiyon olduğu yer olan, üst normal boşalma bölgesinde oluşur. Sisteme potansiyel fark uygulandığı zaman gazın molekül 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. Böylece ek bir ısıtma tertibatına gerek kalmaz (Edenhofer 1974a). Burada dikkat edilmesi gereken şey, uygulanan akımın 10 Amperi aşmamasıdır. Bu değer aşıldığı takdirde ark boşalması oluşmakta ve malzemede hasar meydana gelmektedir. Teorik olarak bu bölgede plazmanın kontrolü zordur, yani plazma dengesizdir. Bu nedenle iyon nitrürlemenin endüstride kullanımını azaltmıştır. Fakat günümüzün gelişen teknoloji, elektronik ve mikro işlemci kontrollü güç sistemleri vasıtasıyla bu tür problemler büyük ölçüde aşılmıştır.



Şekil 2.1. Farklı boşalma tiplerinin gerilim-akım karakteristiği (O’Brien vd 1991)



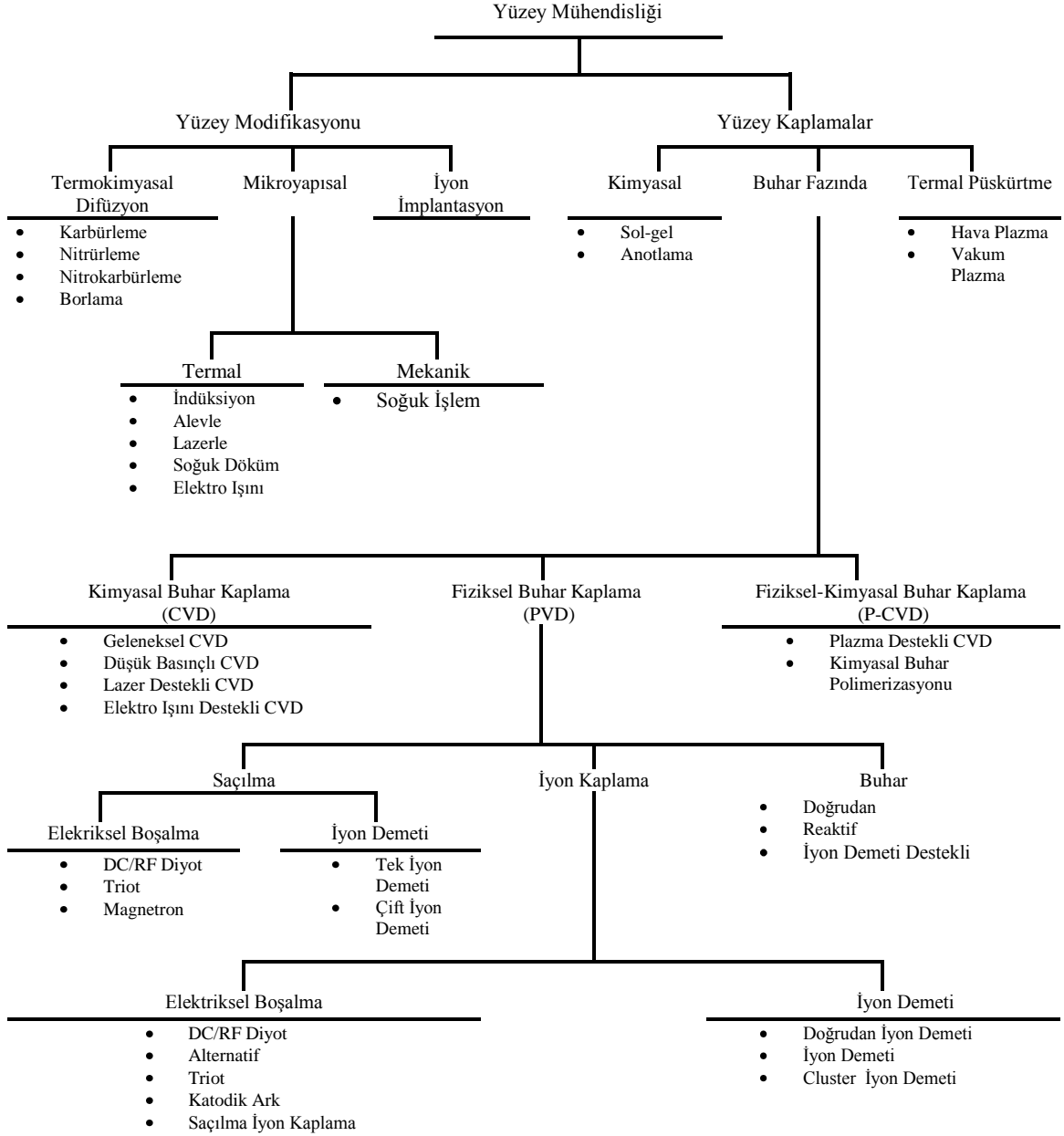
Plazma hali gaz atom ve moleküllerinin iyonizasyonu ile elde edilir. Tamamen termal bir işlemde, bu durum ancak gazın birkaç yüz bin derece ısıtılması ile sağlanabilir. Bu durum için eğer elektrik kullanılırsa elektriksel boşalmadaki gibi kolayca elde edilebilir. Her gazda bulunan yük taşıyıcılar anot-katot arasındaki gerilim düşümünde kullanılırlar. Diğer gaz parçacıklarını da içine alan çarpışma işlemiyle moleküllerin disosyasyonu yanında atom ve moleküllerin iyonizasyonu ve uyarılması da söz konusudur. Yani yük taşıyıcılar bu şekilde sürekli olarak üretilirler. Elektronlar anodik bağlantıya, pozitif iyonlar ise katodik bağlantılı iş parçasına hızlandırılırlar.

Anot önünde biriken elektronlar, anoda giden elektronlara bir direnç gösterir ve bu direnç nedeniyle o bölgede plazma bölgesine nazaran daha yüksek elektrik alanı oluşur. Zira aynı yükler birbirini iteceğinden anoda ulaşmak isteyen elektronlar, bulut içinden geçerken daha dolambaçlı yol izleyeceklerdir ve aynı zamanda anot ve katot önünde biriken bu elektronların hızları düşecektir. İş parçası ile anot arasındaki gerilim düşümü lineer olmayıp iş parçası önünde çoğalan pozitif yük tarafından geniş ölçüde değiştirilebilir. Bunun sonucu olarak direnç o bölgede artar. Katot önünde de iyonlar için durum aynıdır. Bu farklılık elektrik arkını, elektrik alanı yönünden anot bölgesi, katot bölgesi ve plazma bölgesi olarak üç parçaya böler. Buna göre, uygulanan gerilimin hemen hemen tamamı katot önünde birkaç milimetrelik mesafede düşer (Alsaran 2001).

#### **2.4. Plazma ile Yüzey Sertleştirme İşlemleri**

Başta çelikler olmak üzere mühendislik uygulamalarında kullanılan metal ve alaşımların yüzeyleri bazı nedenlerden dolayı çeşitli işlemlere tabi tutulmaktadır. Bazı yüzey işlemleri ve uygulanış nedenleri şöyle sıralanabilir: korozyonu önlemek için boyama ve kaplama, bası artık gerilmesi oluşturmak ve yüzey sertliğini arttırmak için bilye püskürtme, çeliklerde martenzit tabakası oluşturmak için su verme, tribolojik ve korozif özellikleri iyileştirmek için ince film kaplama ve yüzeyin kimyasını değiştirme. Çizelge 2.1'de yüzey işlemlerinin bir sınıflandırması yapılmıştır.

**Çizelge 2.1.** Yüzey mühendisliğinde uygulanan metotlar (Alsaran 2001)



Termokimyasal işlemler katı, sıvı veya gaz ortamında gerçekleştirilebilmesine rağmen teknik, ekonomik ve çevresel kısıtlamalar plazma teknolojisi kullanımını arttırmıştır. Plazma termokimyasal işlemleri diğer bilinen işlemlerle karşılaştırıldığında zaman daha ekonomik, daha düşük işlem sıcaklığı, daha kısa işlem zamanı, daha düşük gaz tüketimi ve daha hızlı difüzyon oluşumuna sahiptir.

Nitrüleme, borlama, karbürleme ve nitrokarbürleme gibi uygulamalar termokimyasal yüzey işlemlerdir ve termokimyasal işlemler difüzyona dayalıdır. Bu sebeple difüzyon hakkında bilgi sahibi olmakta fayda vardır.

#### **2.4.1. Difüzyon ve difüzyon mekanizmaları**

Özellikle yüksek sıcaklıklarda malzemelerin davranışlarının anlaşılabilmesi için difüzyon hakkında bilgi sahibi olmak elzemdir. Örneğin ticari olarak önemli uygulamalar olan tavlama, ısıl işlem, yaşlandırma, sinterleme, oksidasyon gibi işlemler difüzyon ile ilgilidir. Saf metallerde, homojen alaşımlarda ve homojen olmayan alaşımlarda difüzyon prosesleri farklı gerçekleşir. Tane sınırı difüzyonu veya dislokasyon kanalı difüzyonu gibi bazı özel difüzyon türlerinin ise ayrıca incelenmesi gereklidir. Saf metal ve homojen alaşımlarda kendiliğinden gerçekleşen difüzyon işlemi radyoaktif olarak işaretlenmiş atomlarla kolayca takip edilebilir iken, homojen olmayan alaşımlarda meydana gelen difüzyonun belirlenmesi metaller arasındaki ara yüzlerde oluşan değişimlerin kimyasal analizi ile mümkündür. Heterojen alaşımlara uygulamada sıklıkla rastlanır. Bu alaşımlarda difüzyon genellikle çözeltili atomlarının bir gradyan boyunca akışı ile meydana gelir ve zaman ile sıcaklığın bir fonksiyonudur.

Atomların kafes yapısı boyunca taşınımı birçok yolla gerçekleşir. “Arayer Difüzyonu” terimi, hareket halindeki atomun kafes yapısında değil, bir arayerde bulunması durumunu tanımlar. Bu durum, difüzyon atomlarının karbon, nitrojen, hidrojen gibi küçük atomik çapa sahip olması durumunda görülür. Bir diğer difüzyon türü ise “Yer Alan Difüzyonu”dur. Bu difüzyon türünde difüzyonun gerçekleşmesi için gereken enerji arayer difüzyonu için gerekenden azdır. Çünkü bu difüzyon kafes yapıda bulunan boş yerlere atomların yerleşmesi ve işlem esnasında diğer atomlarla yer değiştirerek ilerlemesi prensibine dayalıdır (Smallman vd 1999).

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 elementlerin bulunduğu atmosferlerde malzemeleri ısıtmayı içerir.

#### **2.4.2. Plazma ile nitrürleme**

Metal parçaların yüzeylerinin sertleştirilmesi ve aşınmaya, yorulmaya karşı olan mukavemetlerinin artırılmasının yöntemlerinden biri de yabancı atomları bu yüzey üzerine etki ettirerek ince bir tabaka oluşturulmasıyla sağlanabilir. Malzemenin fiziki şekli ne olursa olsun her yerde sabit kalınlıkta sert bir yüzey tabakası elde etmek için yüzeyin iyonlarla düzenli olarak bombardımana tutulması gerekmektedir. Bunun için yüzey mühendisliği uygulamalarında son zamanlarda yaygın olarak kullanılmaya başlanan plazma nitrürleme bir doğru akım veya radyo frekans kaynağı yardımıyla, iki elektrot arasına birkaç yüz voltluk potansiyel fark (300-500V civarında) uygulanmasıyla 1-20mbar basınç aralığında gaz atmosferinde (azot, hidrojen veya argon, ya da karışımları) meydana gelmektedir. İlave edilen gaz, elektrik alanı içerisinde iyonlaşır ve plazma nitrürleme ile beraber bir parlama görülür.

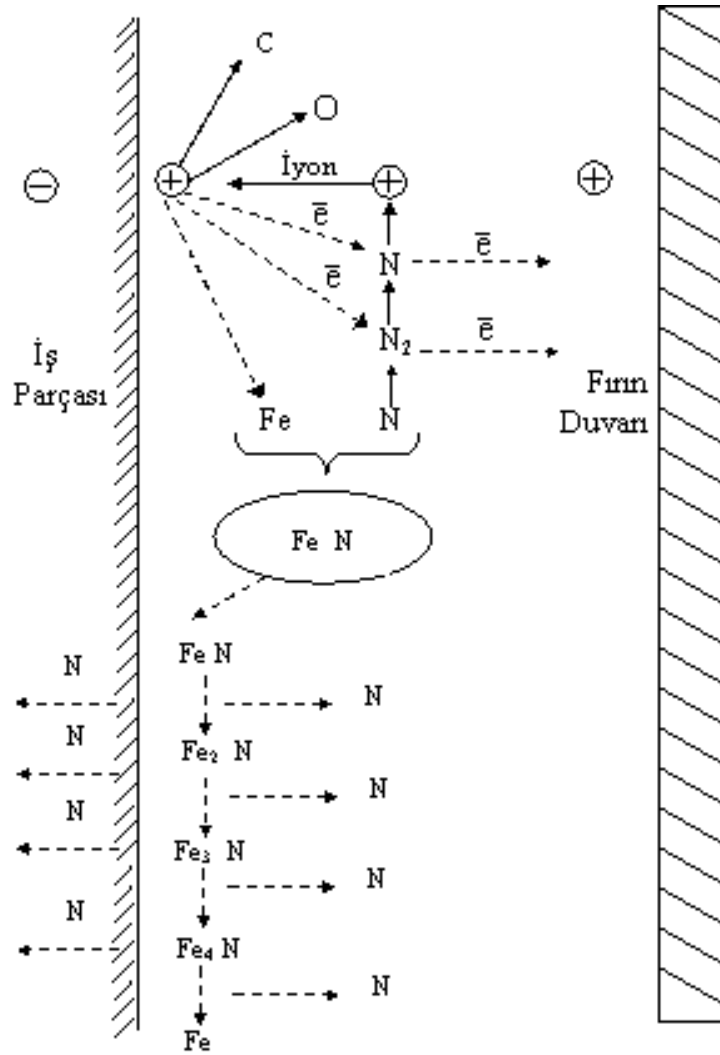
Nitrürleme, ilk olarak 1920 yılında kullanılmaya başlanmış ve bu tarihten itibaren endüstride geniş bir kullanım alanı bulmuştur. İşlem demir esaslı malzemeler için 500-590°C sıcaklıklar arasında yapıldığından, ferritik bir işlemdir. Temel olarak tuz banyosu, gaz ve toz nitrürleme olmak üzere üç nitrürleme yöntemi vardır. Azot malzeme içinde yayınarak nitrürler oluşturur. Nitrürler, mikroskopla görülemeyecek kadar küçük parçacıklar halinde yapıya dağılmıştır. Yapıyı sertleştiren bu nitrürlerdir. Yüzey sertliği ve sertleşme derinliği öncelikle işlem zamanına, sıcaklığa, gaz karışımına ve malzemenin alaşım içeriğine bağlıdır (Strafford vd 1995). Endüstride gaz nitrürleme yöntemi yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu işlemde ısıtılan taban malzeme üzerine atomik azotun yayılmasını sağlamak için amonyak gazı çözünür. Çözünen amonyak, taban malzeme üzerinde nitrürler oluşturmak için Al, Cr, Ti, V, Mn gibi alaşım

elementleriyle reaksiyona girer. Demir esaslı malzemelerde nitrürleme sonrası  $\epsilon$  (SPH) ve  $\gamma$  (YMK) fazlarını içeren kırılğan beyaz tabakalar oluşma eğilimindedir. Bu iki fazın farklı kafes yapıları içermesi yüksek iç gerilmeler doğurur ve mikroçatlakların bu bölgelerde oluşmasına sebep olur (Edenhofer 1974b).

Plazma ile nitrürleme yöntemi ise bilinen nitrürleme yöntemlerine göre işlem süresinin kısa olması, düşük sıcaklıklarda (400-600°C) nitrürleme yapılabilmesi, meydana gelen yapıların kontrolü gibi birçok avantaja sahip olması nedeniyle endüstrinin ilgisini çekmiştir. Plazma nitrürleme yöntemi elektriksel boşalma şartlarında oluşur. Bu yöntemde, malzeme yüzeyine iyonize edilmiş azotu difüze etmek için aktif ve reaktif plazma hali kullanılır. İşlem, teorik açıdan elektriksel olarak iletken malzeme yüzeyine N, C, B gibi arayer elementlerinin difüze edilmesi işlemidir (Karakan 2004).

#### **2.4.3. Plazma ile nitrürleme işleminin mekanizması**

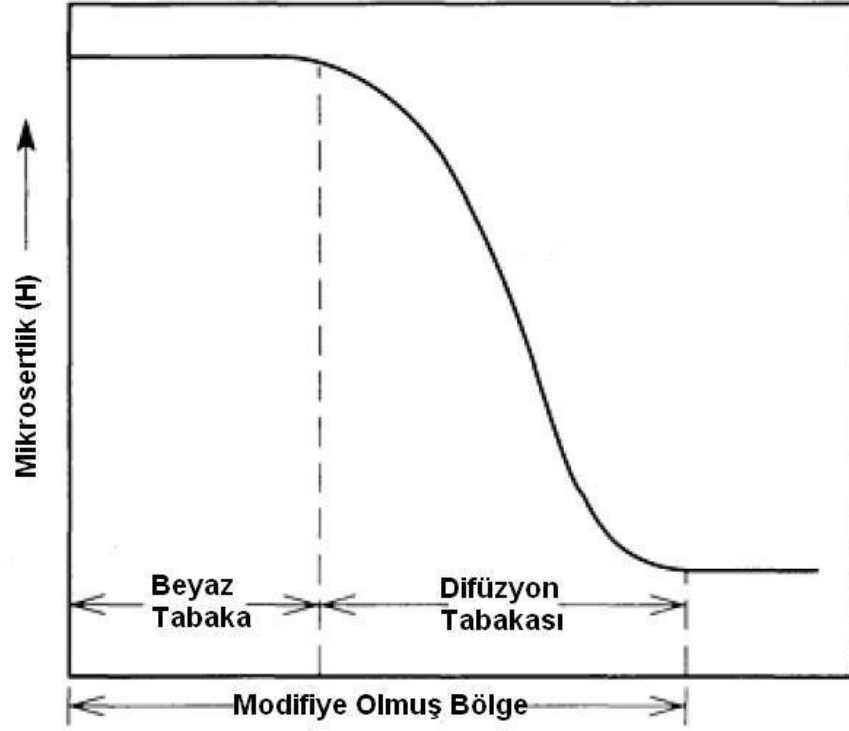
Elektriksel boşalma şartları altında azot gazı iyonize olur. Azot iyonları elektrostatik alana doğru ivmelenir ve katoda bağlı iş parçasını bombardımana uğratar. Yüzeğe çarpan iyonlar, yüzeğe yüksek sıcaklıklar oluşturarak buharlaşmaya yol açar. Bunun sonucu olarak iş parçasının yüzeğindeki alaşım elemanları, metalik olmayan element atomları (karbon, oksijen, azot) ile elektronlar yüzeğden uzaklaşır. Bu olaya saçılma adı verilir. Yüzeğe çarpan iyonların ancak çok az bir kısmı iş parçasına yayınır (doğrudan implantasyon). Bu iyonların büyük bir kısmı saçılma olayını sağlar. Saçılan metal atomları ile yüksek enerjili azot atomları, yüzeğ dolayında metal nitrürleri oluşturacak şekilde birleşip metal yüzeğinde birikir (yoğunlaşma). Bu nitrürler sıcak metal yüzeğinde kararsız ise, kararlı diğere nitrürlere dönüşür. 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 diğere parametrelerin değıştirilmesiyle de etkilenir (Edenhofer 1974a). Şekil 2.2'de plazma nitrürleme işleminin demir esaslı malzemelerde meydana gelme mekanizması verilmiştir.



**Şekil 2.2.** Plazma ile nitrüleme işleminin demir esaslı malzemeler için mekanizması

#### 2.4.4. Plazma ile nitrüleme sonrası oluşan iç yapılar

Sıcaklık, zaman ve gaz karışım oranı gibi parametrelerin değişimine bağlı olarak iyon nitrüleme sonrasında bir difüzyon tabakası oluşur. Beyaz tabaka adı verilen diğer bir tabaka ise her zaman olmamakla birlikte oluşabilir. Şekil 2.3'de mikrosertlik ile modifiye olmuş bölge arasındaki ilişki verilmiştir.



**Şekil 2.3.** Modifiye olmuş bölge ile mikrosertlik arasındaki ilişki (O'Brien vd 1991)

• **Beyaz Tabaka:**

Nitrürlenmiş malzemenin en dış kısmında kimyasal dağlama işleminden etkilenmeyen, çok ince nitrürler (demir esaslı malzemeler için demir nitrür) içeren bir tabakadır. Dağlama işleminden etkilenmediğinden beyaz tabaka olarak adlandırılmıştır.

En üstteki bu tabaka genellikle farklı fazların karışımından ibarettir. Karışık bölge düzenli ve pürüzsüz olan kesintisiz bir tabaka şeklindedir. Nitrür biçiminde en çok görülen alaşım elementleri (Al, Cr, Mo, V, W, Ti, Cb) yukarıda sözü geçen fazlardan biri veya birkaçı olabilir. Bu da sertlik ve mukavemeti artırır. İş parçasının içerdiği alaşım durumuna göre ve işlem değişkenleri değiştirilerek beyaz tabakanın kalınlığı değiştirilebilir. Bu bölge sürtünmeye ve yorulmaya karşı çok yüksek dayanıklılığa sahiptir. Diğer nitrürlenme yöntemleri düşük düktiliteli ve yüksek kalıcı gerilmeli daha kalın ve karışık fazlı beyaz tabaka oluştururlar. Bununla beraber bu beyaz tabaka kendi kalınlığına ve esas malzeme kompozisyonuna bağlı olarak korozyon direncini bir miktar

arttırır. Bu tabakanın özellikleri nitrür yapısının homojenliğine ve kalınlığına bağlı olarak değişir. Yapılan çalışmalarda demir esaslı malzemelerde bu tabakanın düşük sıcaklıklarda (400°C'den az) oluşmadığı ve sıcaklıkla doğru orantılı olarak kalınlığının arttığı gözlenmiştir. Ayrıca zaman da bu tabakanın kalınlığı üzerinde etkili olup, zamanla doğru orantılı olarak kalınlığın arttığı gözlenmiştir. Tabaka oluşum ve kalınlığına sadece sıcaklık ve zaman değil, kullanılan gaz kompozisyonlarının etkisi de oldukça fazladır. Örneğin saçılma etkisinden dolayı hidrojen miktarı arttıkça beyaz tabaka kalınlığı düşmekte veya tamamen yok edilebilmektedir.

● **Difüzyon Tabakası:**

Beyaz tabaka altındaki bu bölge çok ufak ve sık dağılmış sert nitrür fazları ihtiva eder. Geleneksel nitrürleme yöntemlerinde azot atomları daha yüksek enerjili bölgeler olan tane sınırlarında difüze olurlar ve buralarda karbür fazları bulunması halinde bu fazlar ile birleşerek çok gevrek olan karbonitrürleri oluştururlar. Bunun neticesinde difüzyon tabakasının gerilmelere olan hassasiyeti büyük ölçüde artmış olur. Diğer taraftan plazma nitrürlemede karbonsuz nitrürleme gazı kullanılarak ve karbon saçılması uygulayarak yüzey ve yüzeye yakın yerlerde karbon azalması sağlamak mümkündür. Bunun sonunda gevrek karbonitrür fazları iç kısımlara doğru itilerek yüzeyin aşınmaya ve yorulmaya dayanımı artar. Difüzyon tabakası oluşumu da zamanın ve sıcaklığın bir fonksiyonudur. Sıcaklık ve zamanın artışına bağlı olarak tabaka kalınlığı artmaktadır. Bu bölge yüzeyden çekirdek malzemeye bir geçiş sağlar. Difüzyon bölgesi malzeme cinsine ve işlem parametrelerine bağlı olarak 5-600µm veya daha derinlere inebilir.

● **Nitrür Fazları:**

Azot atomu  $N_2O$ ,  $NCl_3$  gibi pek çok bileşik yapar. Ancak "nitrür" terimi azot ile daha az ya da yaklaşık aynı elektronegatifliğe sahip elementler arasında oluşan bileşikler için kullanılır. Nitrürler, elektron yapıları ve oluşturdukları bağların doğası dikkate alındığında 5 ana kategoride sınıflandırılırlar.



1. Arayer (interstitial) nitrürleri.
2. Kovalent nitrürler.
3. Geçiş (intermediate) nitrürleri.
4. Tuz benzeri (salt like) nitrürler.
5. Değişken (molekül oluşturabilen) nitrürler.

Arayer nitrürleri, azot atomu ile boyut olarak arasında belirgin farklılık olan geçiş metalleri (periyodik cetvelin IVB, VB ve VIB grupları) arasında oluşur. Ti, V, Cr ve Mo nitrürleri bu özelliكتedir. Azot atomları ile bu atomlar arasındaki bağlar, az miktarda kovalent ve iyonik özellik taşıyan ancak çoklukla metalik olan karmaşık bir yapıya sahiptir. Bu nitrürler, seramikler gibi yüksek sertlik ve mukavemete sahip olmakla birlikte metaller gibi yüksek ısı ve elektrik iletkenliğine de sahiptir. Sıkı paket kafes yapılarda iki arayer düzlemi vardır. Bunlarda biri tetrahedral, diğeri ise oktahedraldir. Tetrahedral düzlemler azot atomlarını barındıramayacak kadar küçük olduğundan, azot atomları sadece oktahedral düzlemlerde bulunur.

Kovalent nitrürler, B, Al, Si, P gibi periyodik cetvelin IIIA, IVA ve VA grubu elementlerinin bazılarıyla azot atomu arasında oluşur. Arayer nitrürlerinin aksine kovalent nitrürler metalik özellik göstermezler. Bu atomlar ile azot atomu arasındaki boyut farkı azdır ve kovalent bağ yaparlar.

Geçiş nitrürleri periyodik cetvelin Mn, Fe, Co gibi VIIB ve VIIIB grubundaki geçiş elementleriyle azot atomu arasında oluşur ve en önemli örneği demir nitrürüdür (FeN). Bu nitrürler kimyasal olarak dengesizdir ve çabuk bozunurlar.

Tuz benzeri nitrürler alkali, toprak alkali ve ilk geçiş metalleri (periyodik cetvelin IA, IIA ve IIIB grupları) elementlerinin oluşturduğu nitrürlerdir. Bu elementler, farklı elektronegatifliklerinden dolayı azot ile iyonik bağ yaparlar ve tuzlara ait özellikler gösterirler (Pierson 1996).

#### 2.4.5. Plazma ile nitrüleme işleminin avantajları

Plazma ile nitrüleme işlemi, bilinen nitrülemenin yerini almaktan ziyade ona bir destek amacını taşır. Çok üstün aşınma ve yorulma dayanımının, sertlik derinliğinin çok hassas kontrolünün istendiği yerlerde özellikle tercih edilir. Avantajlarını kısaca şöyle özetlemek mümkündür:

- Hassas olarak sertleşme kalınlığının kontrolü.
- İstenmeyen beyaz tabakanın oluşumunun ve kalınlığının kontrolü.
- Yüzey altı gevrek nitrülenmenin engellenmesi dolayısı ile çekirdek sünekliğinin artması.
- Prosesi 350°C'ye kadar düşürmek sureti ile distorsiyonların azaltılması ve çekirdek özelliklerinin değişmemesi.
- İşlem neticesinde yüzeyde çok az pürüzlülüğün oluşması
- Karmaşık şekilli parçaların nitrülenebilmesi ve metal maskeler kullanılarak lokal sertleştirmelerin mümkün olması.
- İşlenecek yüzeyin hızlı bir şekilde ısınması ve aktif bir ortam oluşturulması sayesinde işlem zamanının az olması.

### 3. MATERYAL ve YÖNTEM

#### 3.1. Kullanılan Malzeme

Bu çalışmada, kimyasal kompozisyonu ve ilgili standardın öngördüğü kompozisyon değerleri Çizelge 3.1’de verilen dövme CoCrMo alaşımı kullanılmıştır. Malzeme sertliği yaklaşık 400-440 HV<sub>0,1</sub> olarak ölçülmüştür. Çizelge 3.2’de malzemenin bazı mekanik özellikleri verilmiştir.

**Çizelge 3.1.** Deneylerde kullanılan malzemenin kimyasal kompozisyonu (% ağırlık)

	<b>Cr</b>	<b>Mo</b>	<b>C</b>	<b>Fe</b>	<b>Mn</b>	<b>Si</b>	<b>Ni</b>	<b>Co</b>
<b>Kullanılan</b>	27,30	5,96	0,057	0,37	0,62	0,67	0,22	Kalan
<b>Standart ISO 5832-12</b>	26-30	5-7	0,35 en çok	0,75 en çok	1 en çok	1 en çok	1 en çok	Kalan

**Çizelge 3.2.** Kullanılan malzemenin mekanik özellikleri

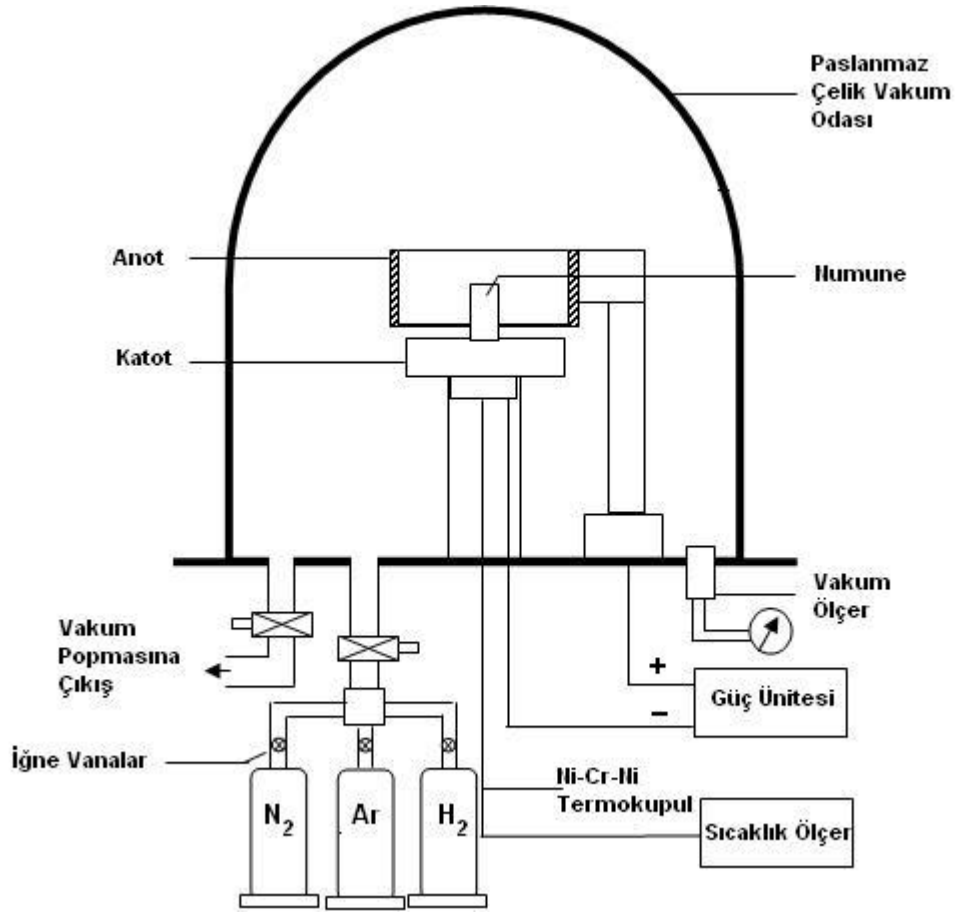
Akma Noktasında (0,20%) Gerilme (MPa)	Çekme Gerilmesi (MPa)	Kırılma Birim Uzaması (%)	Young Modülü (GPa)	Poisson Oranı	Sertlik HV <sub>0,1</sub>
950-1050	1300-1400	32-38	210-230	0,3-0,4	400-440

#### 3.2. Plazma ile Nitrürleme İşlemi

Plazma ile nitrürleme işlemi Atatürk Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümünde imal edilen ve Şekil 3.1’de şematik olarak gösterilen laboratuvar tipi deney düzeneğinde gerçekleştirilmiştir. Vakum ünitesi, gaz dağıtım tertibatı, güç ünitesi ve paslanmaz çelik vakum odası plazma ile nitrürleme ünitesinin temel elemanlarını oluşturmaktadır.

Vakum odası içerisinde, anot ve katot yerleştirilmiş olup, tam orta noktaya yerleştirilen katot numune tutucu olarak kullanılmaktadır. Katoda, izoleli bir şekilde negatif kutup ve termokupul bağlanmıştır. Sıcaklık ölçümleri katot üzerinde bulunan numunelerin altından açılan delikten geçirilen 0.5mm çapında Ni-Cr-Ni termokupuldan alınmıştır. Numuneler silindirik bir anotla çevrilidir. Bu silindirik anot vasıtasıyla numuneler, plazma içerisinde homojen bir şekilde bombardıman edilmektedir. Deney düzeneğinde kullanılan başlıca elemanlar ve özellikleri şunlardır;

Vakum odası	:Isıya dayanıklı, çan şeklinde ve gözlem pencereci olup, paslanmaz çelikten imal edilmiştir.
Vakum pompası:	:Edwards RV12, $1 \times 10^{-1}$ Pa basınca inebilen pompa, gerekli vakumun sağlanması için kullanılır.
Güç ünitesi	:Sistem için gerekli olan gerilimin sağlandığı 1500 V gerilim kapasiteli doğru akım (DC) elektrik güç ünitesidir.
Vakum ölçer	:Vakum odasındaki vakum seviyesinin sürekli kontrolünü sağlar. $1 \times 10^{-1}$ Pa basınca kadar ölçüm skalasına sahiptir.
İğne vanalar	:İstenen oranda gaz karışımının oluşturulmasını sağlar.
Sıcaklık ölçer	:Numuneye temas halinde olan Ni-Cr-Ni termokupul vasıtasıyla sıcaklık ölçümünü sağlar.



**Şekil 3.1.** Plazma ile nitrüleme deney düzeneği

Plazma ile nitrüleme işlemi aşağıdaki adımlarla gerçekleştirilmiştir:

- Numuneler 16 mm çaplı çubuklardan 5 mm kalınlığında kesilmiştir. Kesilen numuneler sırasıyla 80, 150, 220, 400, 600, 800 ve 1200 numaralı zımparalarla ıslak olarak zımparalandıktan sonra  $1\mu\text{m}$ 'lik alümina tozu ile parlatılmıştır.
- Hazırlanan numuneler alkol ile temizlendikten sonra numune tutucuya yerleştirilmiş ve ortam vakum pompası vasıtasıyla  $2,5 \times 10^{-2}$  mbar ( $2,5\text{Pa}$ ) basınca kadar vakumlanmıştır.
- İyon nitrüleme işlemine başlamadan önce numuneler üzerinde bulunabilecek kirlilikleri gidermek amacıyla, 500V gerilim altında, 30 dakika süre ile ortama  $\text{H}_2$  gazı verilerek bir ön saçılma yapılmıştır.
- Tekrar vakumlanan sisteme %75 $\text{N}_2$  ve %25 $\text{Ar}$  gaz karışımı verilmiştir.

- Ortam basıncı iğne vanalar yardımı ile 5mbar'a ( $5 \times 10^2 \text{Pa}$ ) sabitlenmiştir.
- Elektriksel boşalma güç ünitesinin açılmasıyla başlamıştır.
- Uygulanan gerilim artırılarak deney planına göre belirlenen sıcaklığa kadar numuneler ısıtılmıştır. Numune tutucu üzerine yerleştirilen numuneler arasındaki simetri nedeniyle ortadaki bir numuneden alınan sıcaklık değeri bütün numuneler için aynı kabul edilmiştir.
- Belirlenen sıcaklığa ulaşır ulaşmaz, nitrürleme işlem zamanı başlatılmıştır.

Numuneler, 600°C, 650°C, 700°C 750°C ve 800°C sıcaklıkların her birinde 1, 2 ve 4 saat süre ile plazma nitrürlenmiş ve deneyden sonra vakum ortamında yavaş soğutulmuştur.

### 3.3. XRD, SEM ve AFM İncelemeleri

Plazma ile nitrürlenen malzeme yüzeyinde oluşan fazlar Rigaku-2200D/Max XRD cihazı vasıtasıyla Cu-K $\alpha$  katot kullanılarak belirlenmiştir. Kullanılan ışınının dalga boyu  $\lambda=1.5405 \text{ \AA}$ 'dur. Elde edilen sonuçlar JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) pik listeleri ile karşılaştırılarak oluşan fazların kimyasal kompozisyonları tespit edilmiştir.

İşleme tabi tutulmuş malzemelerin içyapısı, yüzey görünümü ve aşınma izleri Jeol 6400 SEM (taramalı elektron mikroskobu) kullanılarak incelenmiştir.

Yüzey topografyasındaki değişim, Picoscan AFM-STM moleküler görüntüleme sistemi kullanılarak incelenmiştir.

Metalografik olarak hazırlanan numuneler 150 ml su, 10 ml HCl ve 20 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> çözeltisinde 3 V'luk doğru akım ile elektrolitik olarak dağlanarak beyaz tabaka ve difüzyon tabakası araştırılmıştır.

### 3.5. Mikrosertlik Ölçümleri

Plazma ile nitrüleme işleminden sonra numuneler sırasıyla 220, 400, 600, 800, 1200 numaralı zımparalarda ıslak zımparalandıktan sonra 1  $\mu\text{m}$ 'lik alumina tozu ile yüzey pürüzlülüğü yaklaşık 0,08 Ra olacak şekilde parlatılmıştır. Bu işlemin amacı numunelerin kesitlerinin elde edilmesidir.

Mikrosertlik ölçümleri 100 gr yük altında Buehler mikrosertlik cihazı ile yapılmıştır. Sertlik dağılımını belirlemek için, her bir numune kesitinden birbirini etkilemeyen her mesafede en az üç ölçüm yapılmış ve bu değerlerin ortalaması alınmıştır.

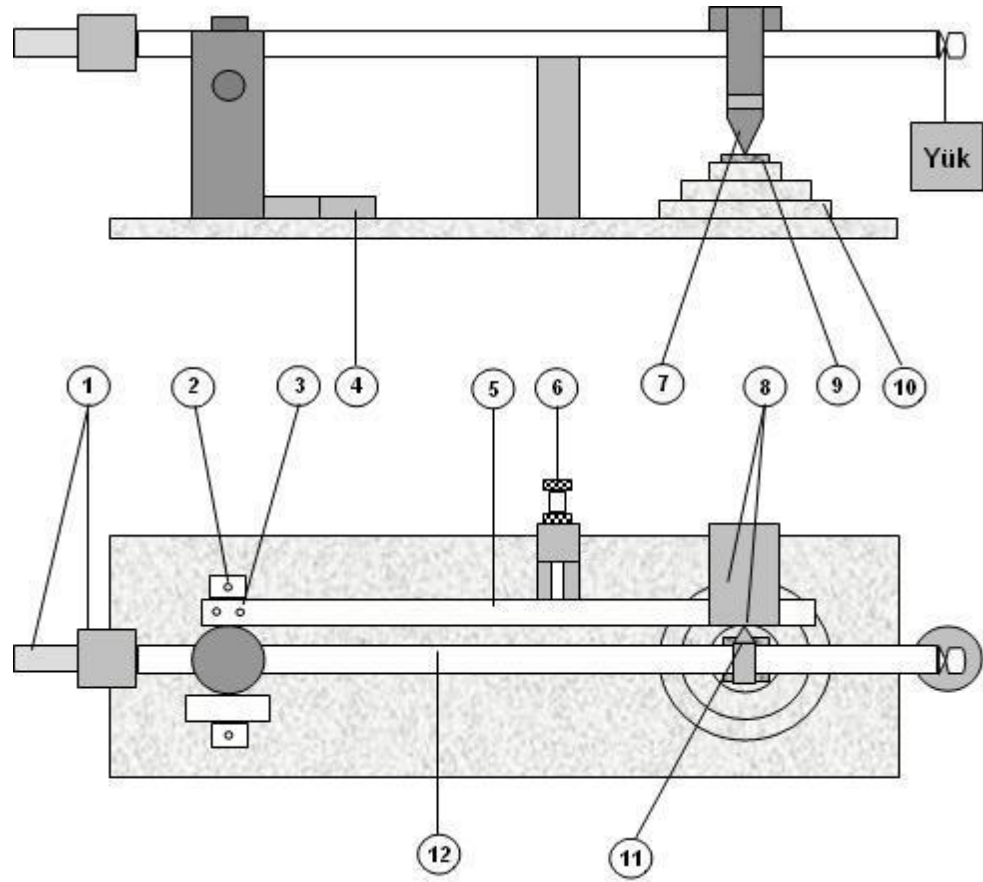
### 3.6. Aşınma Deneyleri

Plazma nitrüleme işlemi uygulanan dövme CoCrMo alaşımının tribolojik özelliklerini belirlemek için Şekil 3.2'de şematik olarak gösterilen Teer POD2 pim-disk aşınma cihazı kullanılmıştır. Numuneler, 5 mm çapındaki tungsten karbür bilyeye karşı kuru sürtünme şartlarında aşındırılmıştır. Uygulanan pim-disk aşınma deney şartları Çizelge 3.3'de verilmiştir.

**Çizelge 3.3.** Pim-disk aşınma deney şartları

Uygulanan yük	3 N
Aşınma izi çapı	7 mm
Sıcaklık	20±2°C
Nem	%45±5
Aşındırma hızı	3,53 m/dak
Aşındırma süresi	2400 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.



- |   |                                |
|---|--------------------------------|
| 1. Denge ağırlıkları                    | 7. Aşındırıcı bilye            |
| 2. Aşınma iz çaplarını ayarlama başlığı | 8. Sürtünme cell, pim          |
| 3. Kiriş bağlama civataları             | 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 3.2.** Pim -disk aşınma cihazının şematik gösterimi

Aşınma profillerinin iz boyunca aynı kesitte olduğu varsayılarak aşınma hacmi hesaplanmıştır. Deneye başlamadan önce numunelerin yüzey profili çıkarılmış ve deney sonrası meydana gelen profiller arasındaki fark aşınma alanı olarak hesaplanmıştır. Hacimsel aşınma oranını bulmak için aşağıdaki eşitliklerden faydalanılmıştır.

$$\text{Aşınma mesafesi} = \text{Aşınma izinin çevresi} \times \text{Dönme devri} \times \text{Aşınma Zamanı}$$

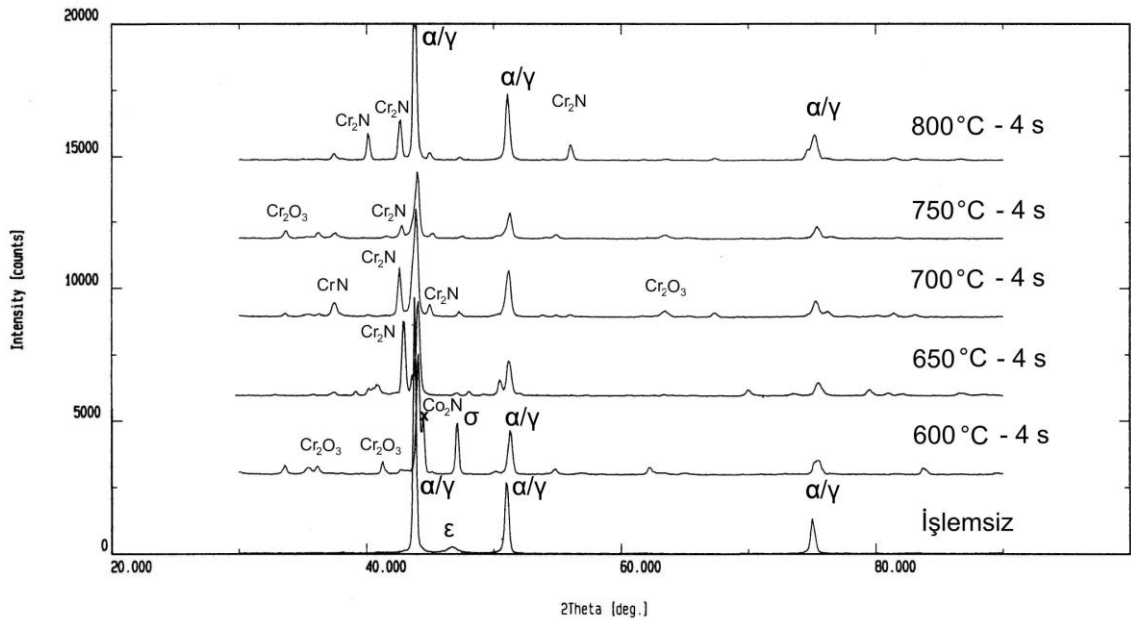
$$\text{Aşınma oranı} = \frac{\text{Aşınan hacim}}{\text{Uygulanan yük} \times \text{Aşınma mesafesi}}$$



## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

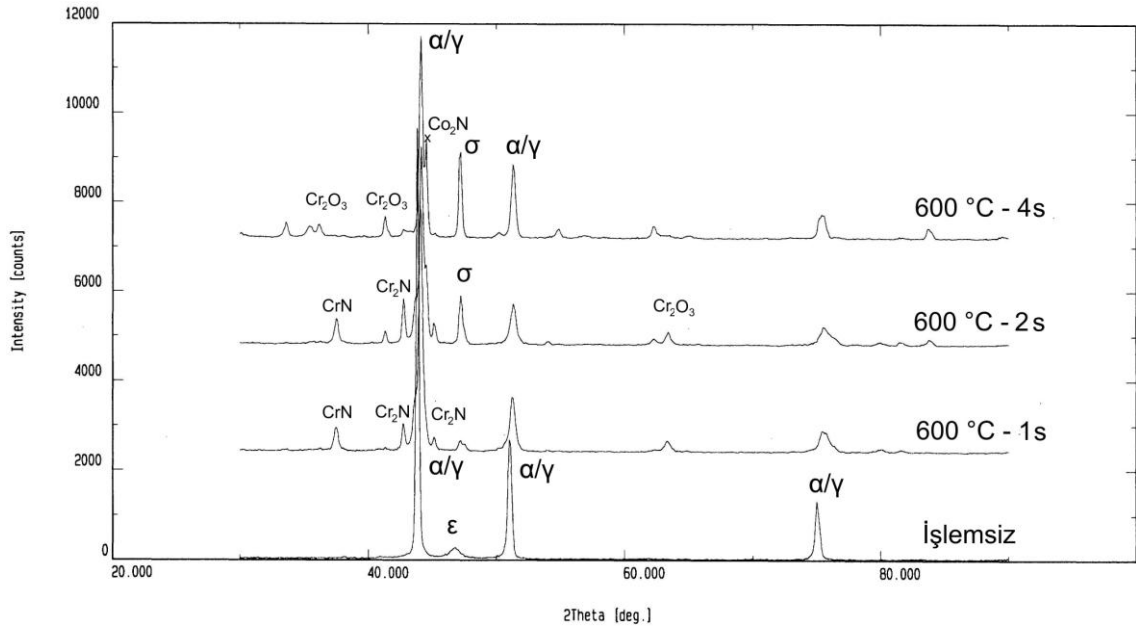
### 4.1. XRD Analizleri

Şekil 4.1’de 4 saat süreyle farklı sıcaklıklarda nitrürlenmiş numunelere ait XRD analizleri verilmiştir. İşlemsiz malzeme çoğunlukla YMK yapılı kobalt fazı olan  $\alpha$  (veya  $\gamma$ ) ve az miktarda SPH yapılı kobalt fazı olan  $\epsilon$ ’dan ibarettir. Plazma ile nitrürlenmiş numunelerde  $\epsilon$  fazı görülmemektedir. Bunun yanı sıra nitrürlenmiş numunelerde CrN, Cr<sub>2</sub>N, Co<sub>2</sub>N ve kromca zengin  $\sigma$  fazının oluştuğu görülmektedir.  $\sigma$  fazının oluşumu sıcaklığın değil, yapıdaki krom miktarının bir fonksiyonudur. 600°C’de Co<sub>2</sub>N oluşması, yapıdaki kobalt oranını azalttığından kromca zengin  $\sigma$  fazının oluşumuna sebep olmuştur. Daha yüksek sıcaklıklarda ise Co<sub>2</sub>N çözünerek CrN ve Cr<sub>2</sub>N fazlarının oluşumu gerçekleşmiştir. Bu sebeple diğer sıcaklıklarda  $\sigma$  fazı ya yoktur ya da çok az miktardadır. 600°C’den daha yüksek sıcaklıklarda taban malzemeye ait fazlar dışında en çok rastlanan faz Cr<sub>2</sub>N fazıdır. Özellikle 800°C’de işlem görmüş numunelerde bu fazın birden fazla düzlemde ve yoğun olarak bulunduğu görülmektedir.



Şekil 4.1. Farklı sıcaklıklarda 4 saat süre ile nitrürlenmiş numunelerin XRD grafiği

Şekil 4.2’de ise 600°C sıcaklıkta farklı sürelerde nitrürlenmiş numunelere ait XRD analizi verilmiştir. Buna göre bu sıcaklıkta işlem süresi arttıkça  $\text{Co}_2\text{N}$  ve dolayısıyla  $\sigma$  fazı miktarı artmaktadır. Dikkat çeken bir diğer nokta ise, 1 ve 2 saat işlem gören numunelerde  $\text{CrN}$  ve  $\text{Cr}_2\text{N}$  fazları görülmekteyken, 4 saat işlem gören numunelerde bu fazların yoğunluklarını kaybetmesidir. Ayrıca  $\sigma$  fazı yoğunluğunun zamanla arttığı da görülebilir. Bununla birlikte 650°C’de 1 saat nitrürlenmiş numunede de  $\sigma$  fazı tespit edilmişken, aynı sıcaklıkta daha uzun süreler nitrürlenmiş numunelerde bu faza rastlanmamıştır. Bu durum,  $\sigma$  fazı oluşumunun zamanla da ilgili olduğunun bir kanıtıdır. XRD grafiğinde az miktarda oksitler ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) tespit edilmiştir. Her ne kadar nitrüleme öncesi uygulanan iyon temizleme söz konusuysa da yüzeyde oksit oluşumu engellenememiştir. Oksit oluşumunun, plazma ile nitrüleme sistemimizin çok düşük vakum şartları için tasarlanmamış olması nedeniyle, oksijenin vakum ortamından, bağlantılardan, kullanılan gazlardan veya numune yüzeyinden gelerek oksit meydana gelebileceği düşünülmektedir. Zaten  $\text{CoCrMo}$  alaşımının karakteristik özelliklerinden biri yüzeyinde oluşan ve kendini yenileyebilen oksit tabakasıdır.



Şekil 4.2. 600°C sıcaklıkta farklı sürelerde nitrürlenmiş numunelere ait XRD grafiği

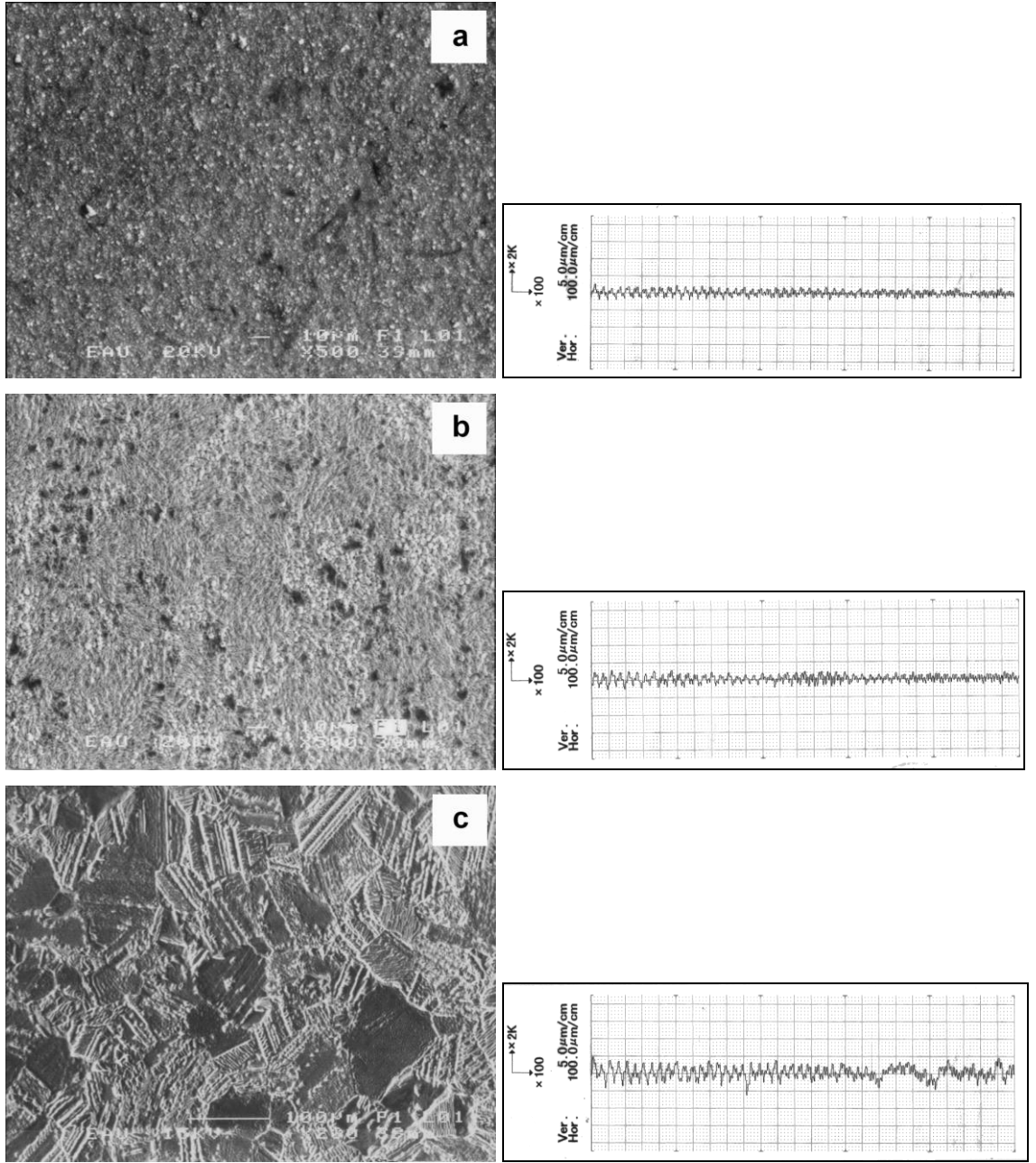
## 4.2. Yüzey Topografyası Analizleri

Çizelge 4.1’de farklı sıcaklık ve zaman aralıklarında nitrülenmiş dövme CoCrMo alaşımlarının yüzey pürüzlülükleri verilmiştir. Nitrüleme işlemi hangi sıcaklık ve süre ile yapılırsa yapılırsın yüzey pürüzlülüğünü arttırmaktadır. Bununla birlikte gerek işlem sıcaklığı, gerekse işlem süresi arttığında yüzey pürüzlülüğü de artmaktadır. Bunun başlıca sebebi, malzemenin işlem boyunca maruz kaldığı iyon bombardımanıdır. İşlem sıcaklığı ve süresi arttıkça iyon hareketi arttığı için çarpma şiddeti de artmaktadır.

**Çizelge 4.1.** Yüzey pürüzlülükleri

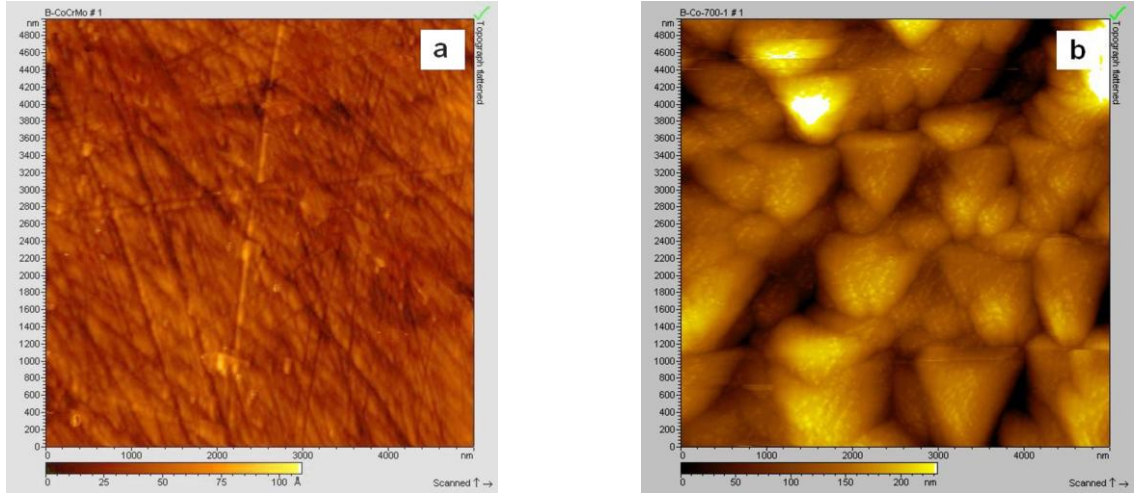
<b>Nitrüleme Parametreleri</b>	<b>Yüzey Pürüzlülüğü Ra</b>
İşlemsiz	0,08-0,10
600°C-1s	0,23-0,32
600°C-2s	0,28-0,30
600°C-4s	0,32-0,33
650°C-1s	0,21-0,25
650°C-2s	0,25-0,27
650°C-4s	0,27-0,30
700°C-1s	0,26-0,28
700°C-2s	0,25-0,32
700°C-4s	0,32-0,40
750°C-1s	0,21-0,24
750°C-2s	0,22-0,25
750°C-4s	0,28-0,30
800°C-1s	0,31-0,39
800°C-2s	0,32-0,35
800°C-4s	0,45-0,50

Şekil 4.3’de, 650°C’de 2 saat, 650°C’de 4 saat, 800°C’de 1 saat nitrülenmiş numunelerin yüzeyinden alınan SEM görüntüleri ve profilometre ile ölçülen yüzey profilleri verilmiştir. Buna göre gerek aynı sıcaklıktaki artan sürelerde gerekse artan sıcaklıklarda yüzey pürüzlülüğünün de arttığı gözlemlenmiştir.



**Şekil 4.3.** (a) 650°C’de 2 saat, (b) 650°C’de 4 saat, (c) 800°C’de 1 saat nitrülenmiş numunelerin yüzey görüntüleri ve profilleri

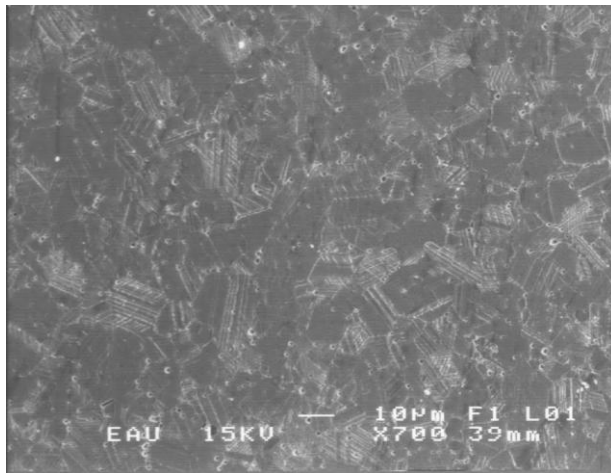
Şekil 4.4’de işlem görmemiş ve 700°C sıcaklıkta 1 saat süre ile nitrülenmiş numunelere ait AFM görüntüleri verilmiştir. Yüzey pürüzlülüğünün önemli miktarda arttığı gözlemlenmiş olup, bu durum SEM görüntüleri ve yüzey profilleriyle de varılan sonucu destekler niteliktedir.



**Şekil 4.4.** (a) İşlemsiz ve (b) 700°C’de 1 saat nitrülenmiş numunelerin AFM görüntüleri

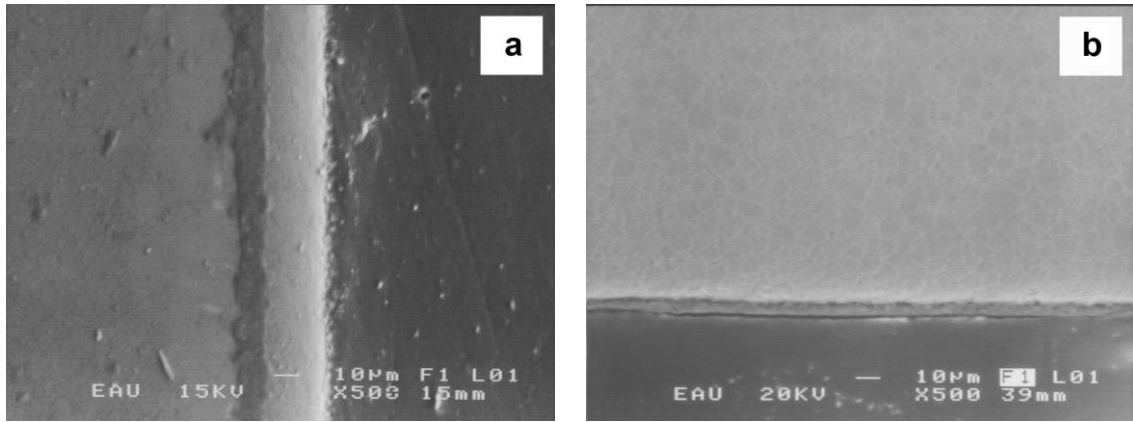
### 4.3. İç Yapı Analizleri ve SEM Görüntüleri

Şekil 4.5’de işlemsiz numuneye ait SEM görüntüsü verilmiştir. Uygulanan dağlama işlemi sonrasında taneler belirgin bir hal almıştır. Ayrıca kullanılan malzeme dövülmüş olduğundan, bazı tanelerde plastik deformasyon neticesinde oluşan kayma bantları da görülmektedir.



**Şekil 4.5.** İşlemsiz numuneye ait iç yapı resmi

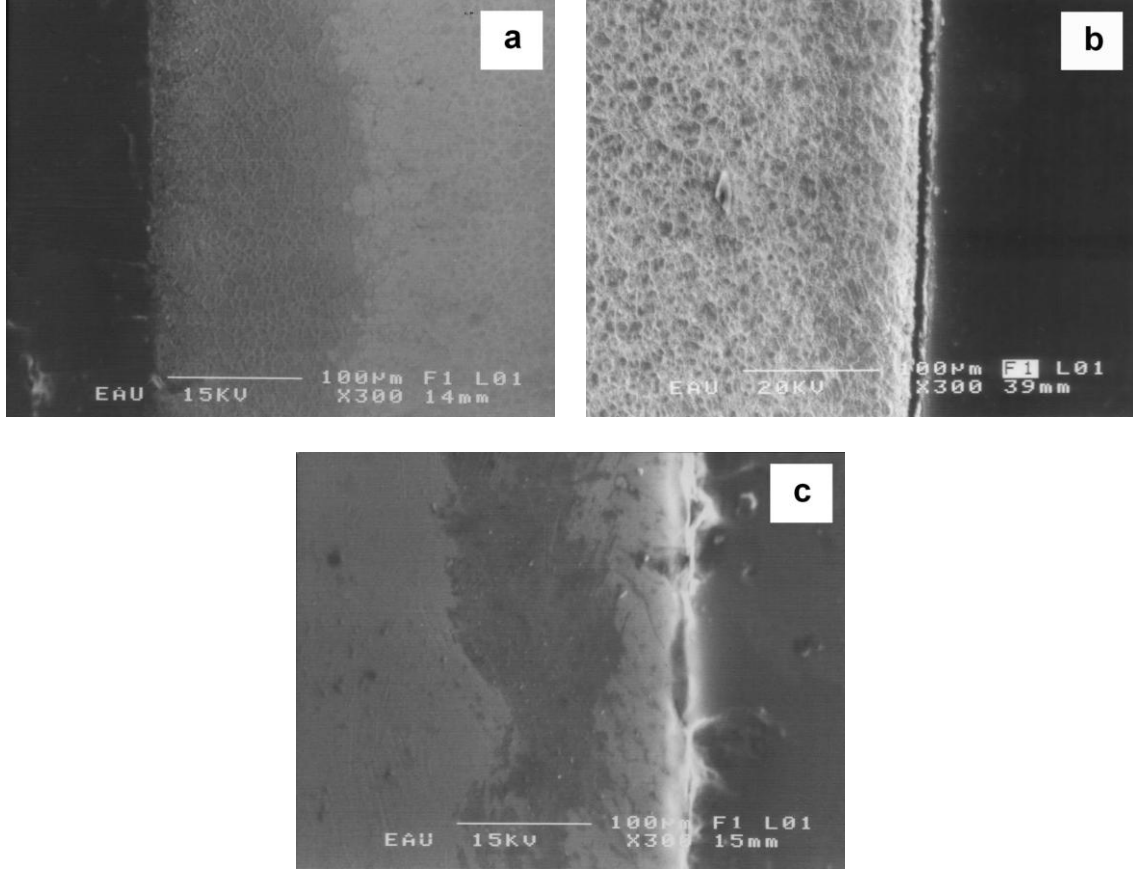
Şekil 4.6’da sırasıyla 600°C ve 650°C işlem sıcaklıklarında 4 saat süre ile nitrürlenmiş numunelere ait kesit resimleri verilmiştir. Nitrürlenme sonrası malzeme yüzeyinde ikili bir yapıya sahip tabaka oluştuğu görülmektedir. Bu tabakanın altında ise daha iri taneli bir bölge göze çarpmaktadır. CoCrMo alaşımının nitrürlenmesi sonucu yüzeyde bir modifiye tabaka oluşmuştur. Oluşan bu tabaka alaşımlı çeliklerin nitrürlenmesi sonucu oluşan klasik beyaz tabakadan farklıdır. Bu çift tabakalı yapının kalınlığı 600°C’de nitrürlenmiş numunede yaklaşık 40µm olup, 650°C’de nitrürlenmiş numunedeki tabakaya göre daha kalındır. Bölüm 4.1’de verilen 600°C’de nitrürlenmiş numuneye ait XRD verileri göz önüne alındığında, şekilde açık renkte görülen yaklaşık 30µm kalınlığındaki ilk tabakanın işlem esnasında yüzeyden saçılan Co atomlarının plazma içerisinde N atomları ile birleşip yüzeye çökmesi ile oluşan Co<sub>2</sub>N fazı olduğu ve şekilde koyu renkte görülen tabakanın Co atomu miktarındaki azalma sonucunda oluşan kromca zengin σ fazı olduğu düşünülmektedir.



**Şekil 4.6.** (a) 600°C ve (b) 650°C’de 4 saat nitrürlenmiş numunelere ait kesit resimleri

Şekil 4.7’de sırasıyla 700°C, 750°C ve 800°C işlem sıcaklıklarında 4 saat süre ile nitrürlenmiş numunelere ait iç yapı resimleri verilmiştir. 700°C’de işlem görmüş numunede belirgin bir tabaka yapısı olmamakla birlikte 100µm’den kalın ince taneli bir yapı görülmektedir. 750°C’de işlem görmüş numunede ince bir tabaka ve bunun hemen altında yaklaşık 70–80µm kalınlığında bir başka tabaka mevcuttur. 800°C’de işlem

görmüş numunede ise taban malzeme ile iç içe geçmiş bir değişime uğramış bölge görülebilmektedir. Bu bölgenin de kalınlığı yaklaşık  $100\mu\text{m}$ 'dir.



**Şekil 4.7.** (a) 700°C, (b) 750°C ve (c) 800°C'de 4 saat nitrülenmiş numunelere ait kesit resimleri

#### 4.4. Mikrosertlik İncelemeleri

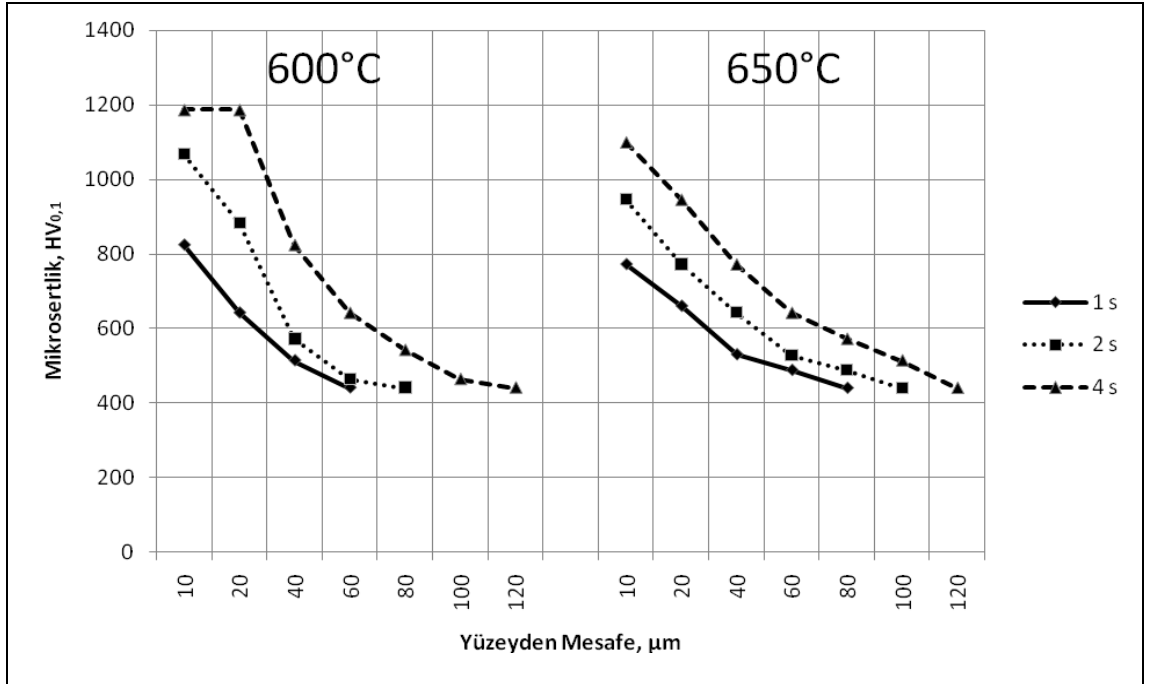
Çizelge 4.2'de, uygulanan işlem süreleri ve sıcaklıklarına göre ölçülen sertlik değerleri verilmiştir. En yüksek sertlik değeri 800°C'de 4 saat nitrülenmiş numunede elde edilmiştir. Tabaka kalınlığı, numune kesitinden incelenmiş olup, numunelerin kenarından başlayarak çekirdeğe doğru alınan sertlik değerlerinin çekirdek sertliğinin yaklaşık olarak %10 fazlasına ulaştığı mesafe olarak kabul edilmiştir.

**Çizelge 4.2.** Sertlik değerleri

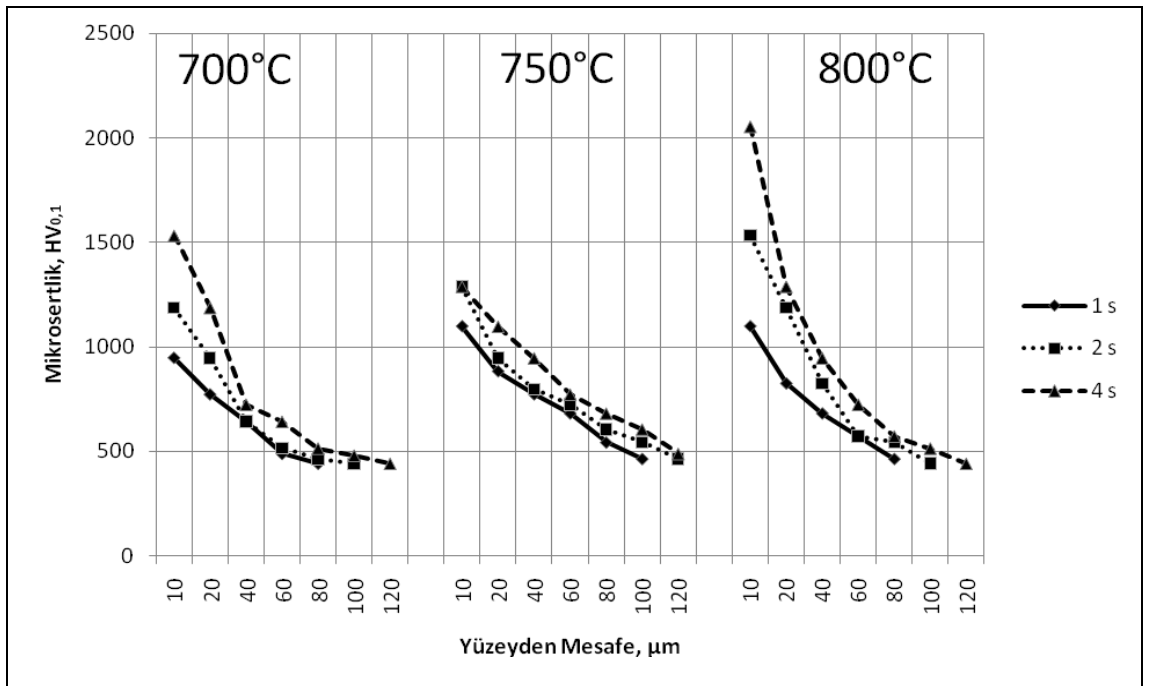
<b>Nitrüleme Parametreleri</b>	<b>Tabaka Kalınlığı μm</b>	<b>Yüzey Sertliği (HV<sub>0,1</sub>)</b>
İşlemsiz	-	400-440
600°C-1s	40	810-830
600°C-2s	60	1050-1100
600°C-4s	90	1170-1190
650°C-1s	60	760-780
650°C-2s	80	910-950
650°C-4s	90	1050-1100
700°C-1s	60	920-960
700°C-2s	80	1180-1190
700°C-4s	100	1520-1540
750°C-1s	90	1050-1100
750°C-2s	100	1250-1300
750°C-4s	110	1250-1300
800°C-1s	80	1080-1100
800°C-2s	100	1520-1530
800°C-4s	110	2000-2100

Şekil 4.8 ve Şekil 4.9’da nitrülenmiş numunelere kenardan başlayarak malzeme içine doğru belirli mesafelerde ölçülmüş sertlik dağılımı verilmiştir. Sertlik ölçümleri Vickers mikrosertlik ölçüm yöntemiyle yapılmış olup 100gr yük kullanılmıştır. En yüksek sertlik, 800°C’de 4 saat nitrülenmiş numunede elde edilmiştir. Bu numunede difüzyon tabakası kalınlığı yaklaşık 110μm’dir. Yüzeye yakın kısımlarda sertlikler arası farklılık görülürken, daha iç kısımlarda bu farklılık kaybolmaktadır. Tüm numunelere ait sertlik dağılımlarının tek şekilde verilmesi eğrilerin çakışmasına sebep olduğundan farklı gösterimler kullanılmıştır.





Şekil 4.8. 600°C ve 650°C sıcaklıklarda nitrülenmiş numunelere ait mikrosertlik değişimi



Şekil 4.9. 700°C, 750°C ve 800°C sıcaklıklarda nitrülenmiş numunelere ait mikrosertlik değişimi

Çizelge 4.2, Şekil 4.8 ve Şekil 4.9 incelendiğinde, sertlik değerlerinin işlem sıcaklığı ve süresi arttıkça arttığı görülmektedir. Difüzyon tabakası derinliği işlem sıcaklığı ve süresine bağlı olarak yaklaşık 40µm ile 110µm arasında değişmektedir. Her işlem sıcaklığı için 4 saat nitrürlenmiş numunelerde tabaka derinliği yüksek olup, 90µm ile 110µm arasındadır. Elde edilen sertlik değerleri XRD analizleri ile birlikte ele alındığında, nitrür fazlarının yoğunluğunun arttıkça sertlik değerlerinin de arttığı görülmektedir. Bununla birlikte 750°C’de işlem görmüş numunelerde CrN ve Cr<sub>2</sub>N fazlarının düşük yoğunluğu, sertliğin 700°C’de işlem görmüş numuneler ile 1 ve 2 saatlik işlem süreleri için yaklaşık aynı, 4 saatlik işlem süresi için ise oldukça düşük olmasına sebep olmuştur.

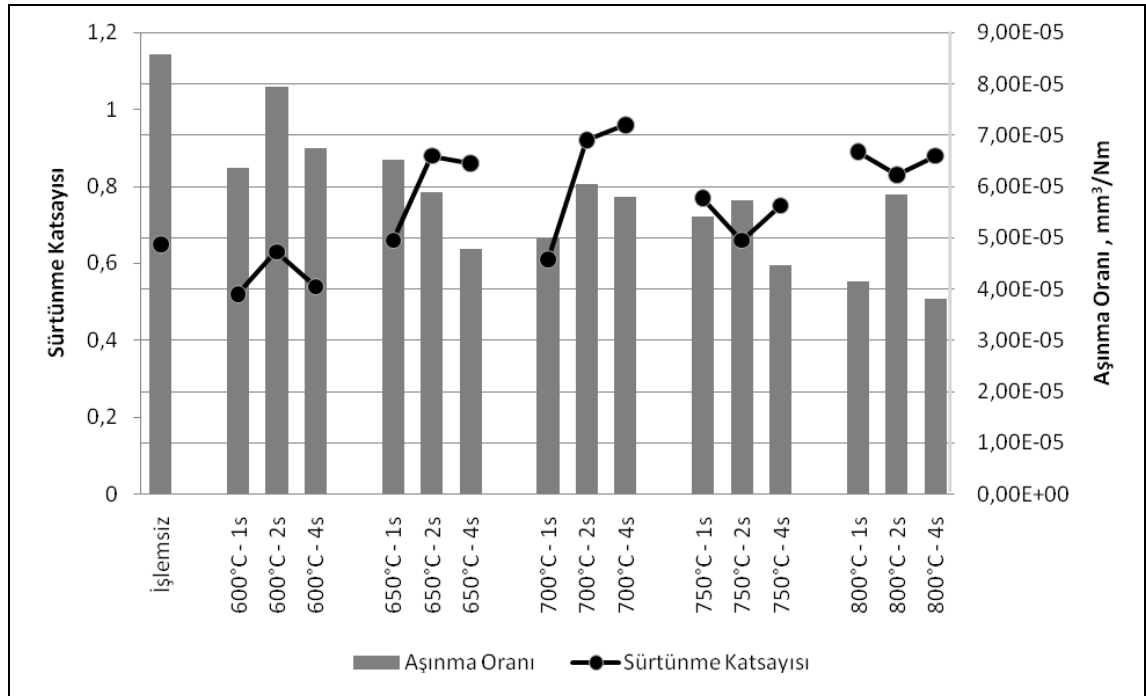
Çalışmada kullanılan en düşük sıcaklık olan 600°C’de 1 saat süre ile yapılan nitrürleme işleminin bile yüzey sertliğini neredeyse 2 kat arttırdığı görülmektedir. 650°C’de 4 saat nitrürlenmiş numunede 10 µm ve 20 µm mesafelerde okunan yüzey sertliği aynıdır. Bu durum, numune yüzeyinde oluşan tabakanın homojen olduğunu göstermektedir.

#### 4.5. Tribolojik Araştırmalar

Çizelge 4.3’de işlemsiz numuneye ve nitrürlenmiş numunelere ait aşınma oranı ve sürtünme katsayıları verilmiştir. Sürtünme katsayıları 0,52 ile 0,96 arasında ve aşınma oranları  $3,81 \times 10^{-5}$  ile  $8,57 \times 10^{-5}$  mm<sup>3</sup>/Nm arasında değişmektedir. Şekil 4.10’da, Çizelge 4.3’de verilen değerler grafik halinde sunulmuştur. Buna göre en yüksek aşınma oranına işlem görmemiş numune sahipken, en düşük aşınma oranına 800°C’de 4 saat nitrürlenmiş numune sahiptir. Bütün işlem parametrelerinde aşınma oranı işlemsiz numuneye göre azalmıştır. Aşınma oranlarında artan işlem süre ve sıcaklığına göre azalan bir eğilim mevcuttur. Ancak bazı değerler bu genel eğilimin dışına çıkmaktadır. Bu durumun, numunelerin yüzeyinde oluşan oksit filminin aşınma esnasında kırılması sebebiyle ortaya çıktığı kanısına varılmıştır. Kromca zengin bu oksit filmi yeterince kalın, kohezyonu ve/veya taban malzemeye olan adezyonu iyi ise aşınmayı azaltıcı bir etki gösterirken, kırılması halinde abrasif etki yaparak aşınmayı arttırmaktadır.

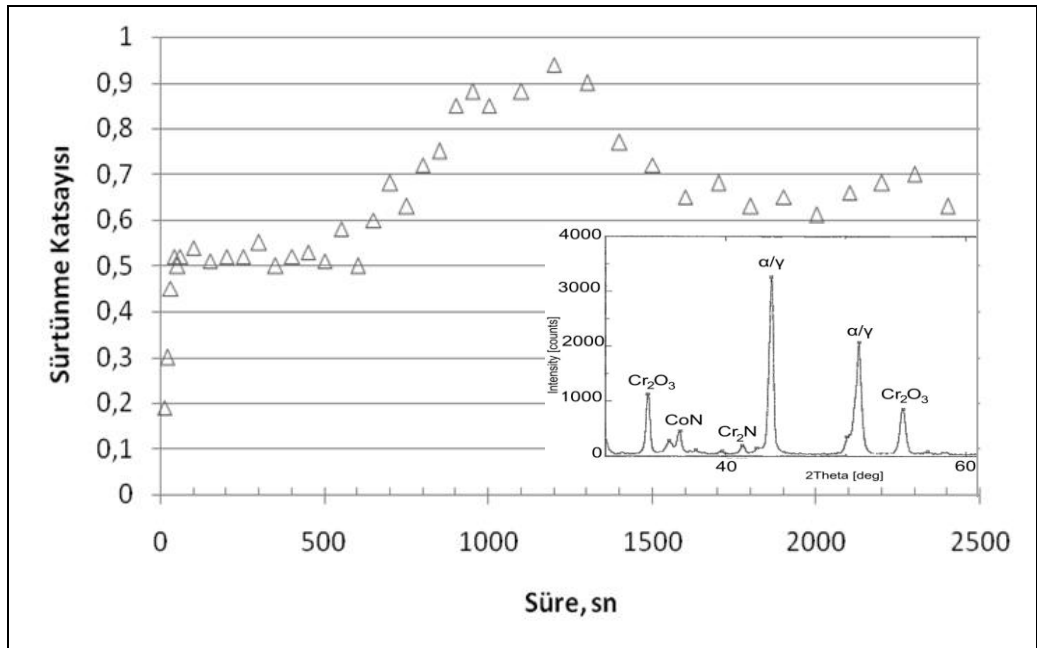
**Çizelge 4.3.** İşlemsiz ve nitrürlenmiş numunelerin sürtünme katsayıları ve aşınma oranları

Nitrürlenme Parametreleri	Sürtünme Katsayısı	Aşınma Oranı ( $\times 10^{-5}$ ) ( $\text{mm}^3/\text{Nm}$ )
İşlemsiz	0,65	8,57
600°C-1s	0,52	6,35
600°C-2s	0,63	7,94
600°C-4s	0,54	6,73
650°C-1s	0,66	6,51
650°C-2s	0,88	5,87
650°C-4s	0,86	4,76
700°C-1s	0,61	4,98
700°C-2s	0,92	6,03
700°C-4s	0,96	5,78
750°C-1s	0,77	5,40
750°C-2s	0,66	5,71
750°C-4s	0,75	4,44
800°C-1s	0,89	4,13
800°C-2s	0,83	5,84
800°C-4s	0,88	3,81



**Şekil 4.10.** Aşınma oranı ve sürtünme katsayıları

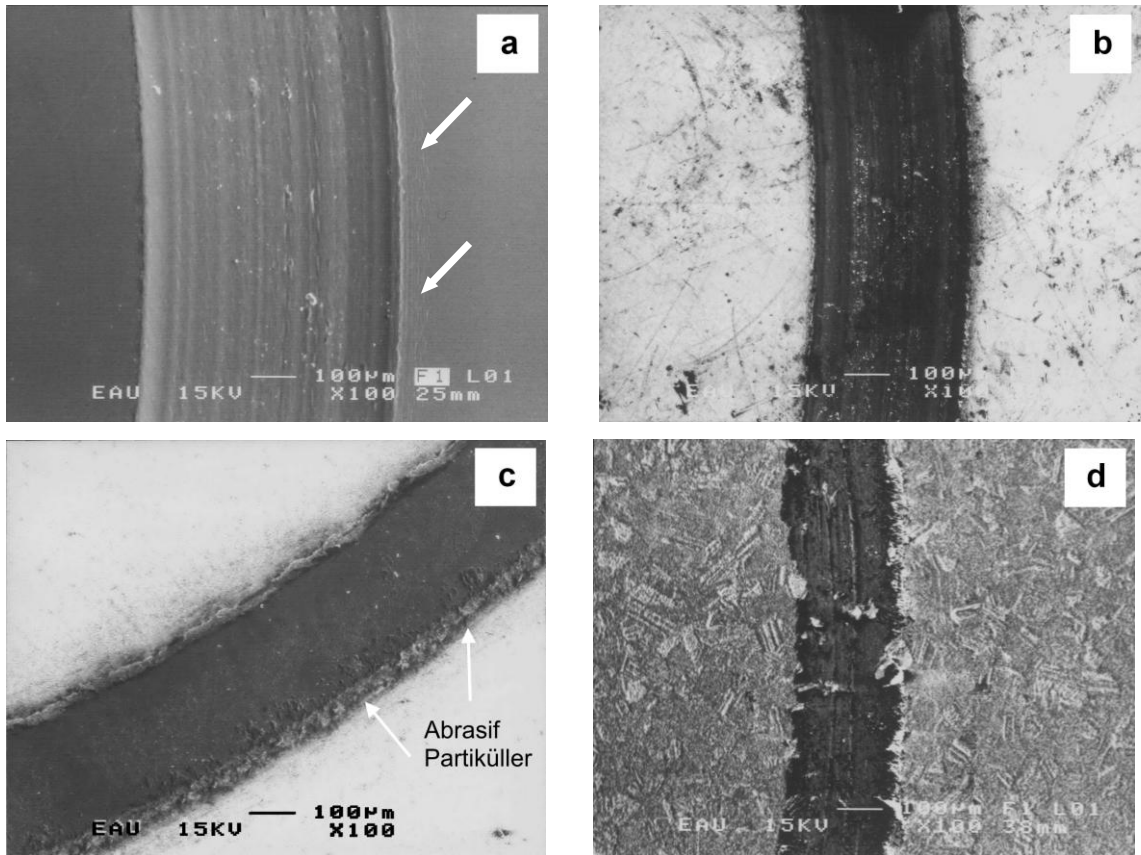
Nitrürlenmiş numunelerin sürtünme katsayılarından bazıları işlemsiz malzemenin sürtünme katsayısına yaklaşık olarak eşitken, çoğunlukla bu değerden büyüktür. Bunun başlıca sebebi yine aşınma testi sırasında kırılan oksit tabakasıdır. Örnek olarak, sürtünme katsayısı 0,83 olarak bulunan 800°C'de 2 saat nitrürlenmiş numunenin testte elde edilen süreye bağlı sürtünme katsayısı grafiği ve oluşan oksitleri gösteren XRD analizi sonucu Şekil 4.11'de verilmiştir. Buna göre sürtünme katsayısı testin hemen başlarında Hertzian kontak nedeniyle artmış, sonrasında ise yaklaşık 0,55 değerinde sabit kalmıştır. Testin yaklaşık 600. saniyesinde oksit filmi kırılarak sürtünme katsayısının yaklaşık 0,95 değerine kadar artmasına sebep olmuştur. Zamanla abrazif partiküllerin büyük bir kısmının aşınma izinin kenarlarına doğru kayması neticesinde sürtünme katsayısı tekrar düşerek 0,6 - 0,7 aralığında tekrar dengeye ulaşmıştır.



**Şekil 4.11.** 800°C'de 2 saat nitrürlenmiş numunenin aşınma testi ve XRD analiz sonucu

Şekil 4.12'de nitrülenmemiş, 600°C'de 1 saat, 800°C'de 1 saat ve 800°C'de 4 saat nitrülenmiş numunelere ait aşınma izlerinin SEM görüntüleri verilmiştir. Nitrülenmemiş numuneye ait aşınma izinin genişliği yaklaşık 500 $\mu$ m'dir. Aşınma izinin kenarlarında önemli miktarda plastik deformasyon meydana gelmiştir. Aşınma esnasında malzemenin aşındırıcı uca sıvanması neticesinde aşındırıcı uç ile malzeme

arasında bir transfer filmi oluşmuş, testin ilerleyen aşamalarında bu filmde parçalar kırılarak aşınma izi içinde ikincil kanallar oluşmasına sebep olmuştur. Bu durum, nitrürlenmiş numunelerde de görülmüştür. 600°C’de 1 saat nitrürlenmiş numunede aşınma izi yaklaşık 300µm’dir. Sertleşen malzeme yüzeyi, plastik deformasyon oluşmasını engellemiştir ancak malzeme yüzeyinden kalkan parçacıklar aşınma izi içerisinde ikincil kanallar meydana getirmiştir. 800°C’de 4 saat nitrürlenmiş numunede aşınma izi yaklaşık 200µm civarındadır. Bu numunede aşınma izi içerisinde birtakım partiküller ve kanallar görülmektedir ancak bu parçacıklar önemli bir etki yapmamıştır. Aşınma izi yaklaşık 300µm olan 700°C’de 2 saat nitrürlenmiş numuneye ait resimde ise kırılan oksit filmi nedeniyle oluşan abrasif partiküller ve ayrıca aşınma izi kenarlarında “ploughing” denilen ve aşınma ürünlerinin iz kenarlarına sıvanması olarak açıklanabilecek olay görülmektedir.



**Şekil 4.12.** (a) Nitrülenmemiş, (b) 600°C’de 1 saat, (c) 700°C’de 2 saat (d) 800°C’de 4 saat nitrülenmiş numunelerin aşınma izleri

## 5. SONUÇLAR

Malzemelerin yüzey özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla çeşitli yüzey işlemleri uygulanır. Bunlardan biri olan nitrüleme işlemi ile özellikle demir esaslı malzemelerin yorulma, aşınma ve korozyon direnci iyileştirilir. Bu amaçla nitrüleme işleminin biyomalzeme olarak kullanılan metallere uygulanması gündeme gelmiştir. Bu çalışmada, düşük karbonlu dövme CoCrMo alaşımı çeşitli sıcaklık ve sürelerde nitrülenmiştir. Elde edilen numunelerin içyapı, sertlik, yüzey topografyası ve aşınma davranışları incelenerek, aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

- Nitrürasyon işlemi sonrası çeliklerde görülen beyaz tabaka benzeri bir yapı bu alaşımda görülmemiştir. Bununla birlikte bazı numunelerde yüzeyde iki farklı tabaka yapısı olduğu görülmüştür. Tüm numunelerde derinliği sertlik ölçümleri ile tespit edilen ve kalınlığı 40µm ile 110µm arasında değişen difüzyon tabakası oluşmuştur. Bu tabakanın kalınlığı sıcaklık ve işlem süresinin bir fonksiyonudur. Nitrüleme sonrası numunelerde oluşan faz ağırlıkla Cr<sub>2</sub>N olup, CrN, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve az miktarda CoN fazları da gözlemlenmiştir. 600°C sıcaklıkta işlem gören numunelerde diğer sıcaklıklarda fazla rastlanmayan Co<sub>2</sub>N ve kromca zengin bir CoCr fazı olan σ fazı oluşmuştur.
- Elde edilen en yüksek sertlik 4 saatlik plazma ortamında 800°C sıcaklıkta nitrülenmiş numunede oluşmuştur. Bununla birlikte bu çalışmada kullanılan en düşük sıcaklık olan 600°C'de 1 saatlik nitrüleme işleminin dahi sertliği 2 kat kadar arttırdığı tespit edilmiştir. Ayrıca sertliği sağlayan fazların oluşumu sıcaklık ve zamanla ilgili olduğundan, sertlik değeri de artan işlem sıcaklık ve sürelerinde artmıştır.
- Nitrülenen numunelerde aşınma direnci artan sıcaklık ve işlem süresiyle artmaktadır. Bu duruma uymayan bazı numuneler olsa da oksit miktarı az veya oluşan oksitlerin yeterince yoğun ve kararlı olduğu durumlarda nitrülemenin aşınma direncini arttırdığı ve hakim aşınma mekanizmasının adezif aşınma olduğu söylenebilir. Yüzeyde oluşan bu tabakaların kırılması halinde ise aşınma mekanizması abrasif aşınmaya döner. Diğer taraftan nitrülemenin sürtünme katsayısını düşük sıcaklık ve işlem sürelerinde fazla değiştirmedeği halde sıcaklık ve işlem süresinin artması halinde sürtünme katsayısını da

arttırdığı görülmüştür. En düşük aşınma oranları 800°C’de işlem görmüş numunelerde elde edilirken en düşük sürtünme katsayıları 600°C’de nitrülenmiş numunelere aittir.

Sertlik, difüzyon derinliği, nitrür fazlarının yoğunluğu ve aşınma oranı dikkate alındığında CoCrMo alaşımı için en uygun nitrürlenmenin yüksek sıcaklık ve uzun sürelerde yapılabileceği sonucuna varılabilir. Diğer taraftan yüksek sıcaklıklarda yapılan nitrürlenme işlemleri malzemenin yüzey pürüzlülüğünü arttırmaktadır.

Gerçekleştirilen bu tez sonucu dövme CoCrMo alaşımının nitrürlenme davranışı ile ilgili çok az çalışma olduğu ve bu nedenle elde ettiğimiz sonuçların literatüre yeni bir katkıda bulunacağı tespit edilmiştir. Bu nedenle nitrülenmiş CoCrMo alaşımının cerrahi implant malzemesi olarak kullanılabilmesi için korozyon direnci, yorulma dayanımı ve vücut ortamına geçen iyon miktarı üzerindeki etkileri hakkında çalışmaların da yapılması gereklidir.

**KAYNAKLAR**

- Alsaran, A., 2001. Dupleks Yüzey İşlemi Uygulanmış AISI 5140 Çeliğinin Yapısal, Mekanik Ve Tribolojik Özelliklerinin Belirlenmesi. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Andersen P.J., ASM Metal Handbook Vol. 2, (ASM International, 1994), p.1680.
- Asphahani, A.I., 1987. ASM vol13 Corrosion - Corrosion of Cobalt-Base Alloys. ASM International, 3455 p, USA.
- Breme J., Biehl V., 1998. Metallic Biomaterials. Handbook of Biomaterial Properties. Ed: Black J., Hastings G. London, England.
- Burakowski, T., Wierzchen, T., 1999. Surface Engineering of Metals Principles, Equipment, Technologies. CRC Press LLC, 592 p, USA
- Çelik A., Alsaran, A., and Karakan, M., 2005. Plasma Assisted Thermochemical Treatments. Novapress, Chapter 7, USA.
- Çelik, A., Alsaran, A. ve Karakan, M., 2002. Plazma ile Termokimyasal Yüzey İşlemleri. Mühendis ve Makina, 43/510, 17-21.
- Chiba, A., Kumagai, K., Nomura, N., Miyakawa, S., 2007. Pin-on-disk wear behavior in a like-on-like configuration in a biological environment of high carbon cast and low carbon forged Co-29Cr-6Mo alloys. Acta materialia, 55, 1309-1318.
- Chu, C.L. and Wu, S.K., 1996. Ion Nitriding of Titanium Aluminides with 25-53 at. %Al I:Nitriding Parameters and Microstructure Characterization. Surface and Coating Technology, 78, 211-218.
- 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.
- Erdoğan, M., 2001. Mühendislik Alaşımlarının Yapı ve Özellikleri Cilt 2 Demir Dışı Alaşımlar. Nobel Yayın Dağıtım No:318, 258 s, Ankara, Türkiye.
- Karadeniz, S., 1990. Plazma Tekniği. TMMOB Makine Mühendisleri Odası, Yayın No:137.
- Karakan, M., 2004. Plazma Nitrokarbürlenen AISI 4140 ve AISI 1020 Çeliklerinin Yapısal, Mekanik ve Tribolojik Özelliklerinin Araştırılması. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Lanning, B.R., Wei, R., 2004. High Intensity Plasma Ion Nitriding of Orthopedic Materials Part II Microstructural Analysis. Surface & Coatings Technology 186, 314-319.
- O'Brien, J., Goodman, D., 1991. ASM vol4 Heat Treating - Plasma (Ion) Nitriding of Steels. ASM International, 2173 p, USA.
- Öztürk, O., Türkan, U., Eroğlu, A.E., 2006. Metal Ion Release from Nitrogen Implanted CoCrMo Orthopedic Implant Material. Surface & Coatings Technology 200, 5687-5697.
- Park, J.B., 2000. Section IV – Biomaterials. The Biomedical Engineering Handbook 2nd ed, Ed: Bronzino J.D. Florida, USA.
- Pierson, H.O., 1996. Handbook of Refractory Carbides and Nitrides. Noyes Publication, 340 p, NJ, USA.



- Rajan, K., 1983. Thermodynamic Assessment of Heat Treatments for a Co-Cr-Mo alloy. *Journal of Materials Science* 18, 257-264.
- Smallman, R.E., Bishop, R.J., 1999. *Modern Physical Metallurgy and Materials Engineering Sixth Edition*. Butterworth Heinemann, 438 p, Great Britain.
- Staines, A.M., 1985. Thermochemical Treatment in a Glow Discharge Environment. *Surface Engineering*, December, 739-744.
- Strafford, K.N., Smart, R.C., Sare, I. and Subramain, C., 1995. *Surface Engineering*. Technomic Publishing Company, USA.
- Wei, R., Brooker, T., Rincon, C., Arps, J., 2004 High Intensity Plasma Ion Nitriding of Orthopedic Materials Part I Tribological Study. *Surface & Coatings Technology* 186, 305-313.
- Williams, J.M., Riester, L., Pandey, R., Eberhart, A.W., 1996. Properties of Nitrogen Implanted Alloys and Comparison Materials. *Surface & Coatings Technology* 88, 132-138.
- Yıldız, F., 2005. Nitrülenmiş A1S1 4140 Çeliğinin Plazma Ortamında Yaşlanma Davranışı. Y. Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.

## ÖZGEÇMİŞ

1980 yılında Erzurum'da doğdu. İlköğrenimini Kars Fevzi Paşa İlkokulu'nda, orta ve lise öğrenimini Erzurum Anadolu Lisesi'nde tamamladı. 2001 yılında Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi İnşaat Mühendisliği Bölümü'ne girdi. 2002 yılında çift anadal programı kapsamında Makine Mühendisliği Bölümü'nde öğrenime başladı. Her iki bölümden de 2005 yılında mezun oldu. 2005 yılında Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans öğrenimine başladı.

2006 yılı Aralık ayından beri Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.