

DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PLAZMA DALDIRMA İYON İMPLANTASYONU
VE BİRİKTİRMESİ (PIII&D) İLE ELDE EDİLEN
YÜZEYLERİN İNCELENMESİ

Burcu TUNCA

Mart, 2015

İZMİR

**PLAZMA DALDIRMA İYON İMPLANTASYONU
VE BİRİKTİRMESİ (PIII&D) İLE ELDE EDİLEN
YÜZEYLERİN İNCELENMESİ**

Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Yüksek Lisans Tezi

Makina Mühendisliği Anabilim Dalı, Konstrüksiyon – İmalat Programı

Burcu TUNCA

Mart, 2015

İZMİR

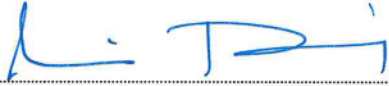
YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

BURCU TUNCA, tarafından PROF. DR. SÜLEYMAN KARADENİZ yönetiminde hazırlanan “PLAZMA DALDIRMA İYON İMPLANTASYONU VE BİRİKTİRMESİ (PIII&D) İLE ELDE EDİLEN YÜZEYLERİN İNCELENMESİ” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.



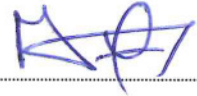
Prof. Dr. Süleyman KARADENİZ

Yönetici



Prof. Dr. Mine DEMİRSOY

Jüri Üyesi



Prof. Dr. Mustafa TOPARLI

Jüri Üyesi



Prof. Dr. Ayşe OKUR

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmam süresince gerektiğinde tez çalışmam dahilinde ve gerektiğinde tez çalışmam haricinde yardımlarını ve değerli bilgilerini benden esirgemeyen, değerli hocam, tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Süleyman KARADENİZ'e teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Çalışmalarım sırasında benden değerli bilgilerini ve samimi yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Sayın Araş. Gör. Gökçe Mehmet GENÇER'e teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen bana destek olan Çağatay YILDIZ'a, çalışma arkadaşım Murat ŞAVUR'a ve desteğini her zaman hissettiğim Ali Murat KÖPRÜBAŞI'na teşekkür ederim.

Tüm öğrenim hayatım süresince olduğu gibi lisansüstü öğrenimim süresince de beni her zaman destekleyen, teşvik eden ve yalnız bırakmayan annem Nurşen TUNCA'ya, babam Ahmet TUNCA'ya ve varlığı ile bana güç veren kardeşim Buket TUNCA'ya teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışması 111M184 proje numaralı TÜBİTAK Mühendislik Araştırma Grubu "Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Projelerini Destekleme Programı" tarafından desteklenmiştir.

Burcu TUNCA

PLAZMA DALDIRMA İYON İMPLANTASYONU VE BİRİKTİRMESİ (PIIID) İLE ELDE EDİLEN YÜZEYLERİN İNCELENMESİ

ÖZ

Plazma daldırma iyon implantasyonu ve biriktirmesi (PIIID), metallerin mekanik ve kimyasal yüzey özelliklerini modifiye etmek için geliştirilmiş olup, malzemelerin yüzeye yakın bölgesine aşılınmış enerji yüklü iyonları kullanır. PIIID’da numune plazma ortamında, negatif yüksek gerilim darbelerine maruz bırakılır. Elektrik alanı boyunca iyonlar (çoğunlukla azot iyonları), ivmelendirilerek numune yüzeyine aşılırlar. PIIID işleminin sağladığı en büyük avantaj, numunenin bütün yüzeylerinde (numune tutucu ile temas eden kısmı hariç) eş zamanlı olarak gerçekleşmesidir.

Yapılan bu çalışmada sahip olduğu özellikler nedeniyle son yıllarda pek çok alanda ve özellikle de protez malzemesi olması nedeniyle sağlık endüstrisinde yaygın olarak kullanılan ancak zayıf yüzey sertliği ve aşınma direncinden dolayı makine mühendisliğindeki kullanımları düşük olan Ti6Al4V alaşımının PIIID yöntemi ile azot plazması içerisinde işlem görmüş yüzey ve yüzey altı tabakaların atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ve X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) yapılmış, yüzeyde biriktirilen tabakaların elektrokimyasal korozyon direnci davranışları incelenmiştir.

XPS analizi sonucunda Ti6Al4V alaşımının yüzeyinde işlem süresiyle ve biriktirme gerilimi doğru orantılı, olarak artan zirkonyum (Zr) tabakalarının oluştuğu tespit edilmiş bu tabakalar AFM analizleri ile de desteklenmiştir. Bu tabakaların elektrokimyasal korozyon direnci davranışları incelenmiştir.

Anahtar kelimeler: Plazma daldırma iyon implantasyonu ve biriktirmesi, zirkonyum ile Ti6Al4V kaplama, yüzey modifikasyonu, plazma, azotla PIIID işlemi

INVESTIGATION OF OBTAINED SURFACES BY PLASMA IMMERSION ION IMPLANTATION AND DEPOSITION (PIIID)

ABSTRACT

Plasma immersion ion implantation and deposition that is developed in order to modify the mechanical and chemical surface properties of metals, use energetic particles (ions) which is implanted the near surface of materials. In PIIID, sample is immersed to plasma and exposed to negative high pulsed voltages. Ions (generally Nitrogen ions) are implanted to sample surface by accelerating ions through the electrical field. Most important advantage of PIIID is the simultaneously implantation at all sides of sample (except the surface of sample that is in contact with substrate holder).

Due to the excellent properties of titanium and its alloys nowadays they are used many industries and commonly used in medical industry especially being the prosthesis material. Ti6Al4V alloy hasn't common usage in mechanical engineering because of having weak surface hardness and wear resistance. In this thesis, the atomic force microscope (AFM), X-Ray photoelectron spectroscopy (XPS) and electrochemical corrosion resistance of surface and sub-surface layers of Ti6Al4V alloy that are treated by PIIID method in Nitrogen plasma, are done.

In consequence of the XPS analysis, it is determined that developing of zirconium layers which is increasing directly proportional with deposition voltage and process time at the surface of Ti6Al4V alloy. These layers are supported by AFM analysis. Electrochemical corrosion resistance behavior of this layer were examined.

Keywords: Plasma immersion ion implantation and deposition, Ti6Al4V coating with zirconium, surface modification, plasma, nitrogen PIIID process

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZ	iv
ABSTRACT	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	ix
TABLolar LİSTESİ.....	xiv
BÖLÜM BİR – GİRİŞ	1
1.1 Giriş	1
1.2 Titanyuma PIII&D ile Yapılmış Yüzey Modifikasyonları ile İlgili Araştırmalar	3
BÖLÜM İKİ – PLAZMA VE PLAZMANIN ELDE EDİLMESİ.....	6
2.1 Plazma	6
2.2 Plazmanın Elde Edilmesi.....	12
2.2.1 Elektrik Boşalma Mekanizması.....	12
2.2.2 Parlak Boşalma (Glow Discharge)	13
2.2.3 Plazma Çeşitleri	14
BÖLÜM ÜÇ – PLAZMA İLE YÜZEY İŞLEMLERİ	15
3.1 Yüzey Mühendisliği	15
3.2 Yüzey İşlemleri	21
3.2.1 Plazma Nitürleme (İyonitürasyon).....	21
3.2.1.1 Plazma Nitürlemenin Mekanizması.....	21
3.2.1.2 Plazma Nitürlemenin Avantajları	23
3.2.1.3 Plazma Nitürleme Yöntemi Ekipmanları	24

3.2.2 İyon İmplantasyonu (İyon Aşılama).....	27
3.2.2.1 İyon İmplantasyonunun Metalurjik Etkileri.....	29
3.2.2.2 İyon İmplantasyonunun Diğer Yöntemlerden Farkları.....	30
3.2.2.3 İyon İmplantasyonunun Avantaj ve Dezavantajları.....	31
3.2.3 Plazma Daldırma İyon İmplantasyonu (Plazma Daldırma İyon Aşılama).....	32
3.2.3.1 Geleneksel İyon İmplantasyonu İle Plazma Daldırma İyon İmplantasyonunun Karşılaştırılması	38
3.2.3.2 Plazma Nitritleme İle Plazma Daldırma İyon İmplantasyonunun Karşılaştırılması	40
3.2.3.3 Plazma Daldırma İyon İmplantasyonu'nun Avantajları	42
3.2.3.4 Plazma Daldırma İyon İmplantasyonunun Dezavantajları	43
3.2.3.5 Plazma Daldırma İyon İmplantasyonunun Uygulama Alanları.....	43
3.2.4 İyon İmplantasyonu ve Biriktirmesi (PIII&D)	45

BÖLÜM DÖRT – TİTANYUM VE ZİRKONYUMUN ÖZELLİKLERİ 53

4.1 Titanyumun Özellikleri	53
4.1.1 Titanyumun Genel Özellikleri	54
4.1.2 Titanyumun Yüzey Özellikleri	56
4.1.3 Titanyum Alaşımlarının Özellikleri.....	56
4.1.3.1 Ti6Al4V Alaşımı	57
4.2 Zirkonyumun Özellikleri	60
4.2.1 Zirkonyumun Genel Özellikleri.....	60
4.2.2 Zirkonyum ve Alaşımları.....	61
4.2.2.1 Zirkonyum oksit.....	62
4.2.2.2 Zirkonyum nitrit.....	63

BÖLÜM BEŞ – DENEYSEL ÇALIŞMALAR 66

5.1 Çalışmada Kullanılan Malzeme Özellikleri	66
5.2 Numunelerin Hazırlanması.....	66

5.3 Deney Parametreleri	66
5.4 Plazma Daldırma İyon İmplantasyonu ve Biriktirmesi İşleminin Uygulanışı	67
5.5 X Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) Çalışması	70
5.6 Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) Çalışması	73
5.7 Korozyon	76
5.7.1 Galvanik Korozyon (Elektrokimyasal Korozyon).....	76
5.7.2 Elektrokimyasal (Galvanik) korozyon Ölçümü.....	81
5.7.2.1 Faraday Kanunu	81
5.7.2.2 Anodik Çözünme	82
5.7.2.3 Tafel Denklemi	83
5.7.3 Korozyon Deneylerinde Kullanılan Düzenekler	85
5.7.4 Kaplamasız ve Kaplamalı İmplant Malzemesi Ti6Al4V Üzerinde Yapılan Çalışmalar	88
BÖLÜM ALTI – DENEY SONUÇLARI VE DEĞERLENDİRME	94
6.1 XPS Analizi	94
6.1.1 XPS Analizi Sonuçları	94
6.1.2 Dar Taramalı XPS Sonuçları	97
6.1.3 Karşılaştırmalı XPS Sonuçları	99
6.2 Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) Analizi	105
6.3 Elektrokimyasal Korozyon Deney Sonuçları	108
BÖLÜM YEDİ – SONUÇLAR	111
KAYNAKLAR	113

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1	Bir elektronun atom çevresindeki bulunduğu yörüngedeki enerji seviyesi ve elektronun atomdan koparılması için dışarıdan verilmesi gerekli enerji.....	9
Şekil 2.2	İki iletken plaka arasındaki elektrik alanı.....	11
Şekil 2.3	Sağ el kaidesine göre bir bobindeki magnetik alan yönü.....	11
Şekil 2.4	Magnetik alanın, içindeki yüklü parçacığa etki ettirdiği kuvvet; (a) Magnetik alanın negatif yüke etki ettirdiği kuvvet (F_{Le}), (b) Magnetik alanın pozitif yüke etki ettirdiği kuvvet (F_{Li}).....	11
Şekil 2.5	Tüm gaz boşalmaları bölgelerinin akım-gerilim karakteristiği.....	13
Şekil 3.1	Yüzey mühendisliği yol haritası: disiplinler arası teknoloji.....	15
Şekil 3.2	Yüzey mühendisliği işlemlerinin kullanılma sebepleri.....	16
Şekil 3.3	Çeşitli yüzey mühendisliği işlemlerindeki işlem sıcaklıkları.....	19
Şekil 3.4	Kaplama ve yüzey işlem tekniklerinin sınıflandırılması.....	20
Şekil 3.5	Plazma nitrürleme işlemi süresince yüzey reaksiyonları	22
Şekil 3.6	Plazma nitrürleme sistemi şematik resmi.....	25
Şekil 3.7	İyon implantasyonu sisteminin şematik şekli.....	28
Şekil 3.8	Metal yüzeye çarpan yüksek enerjili iyonun davranışı	29
Şekil 3.9	Enerjilerine göre iyon bombardımanı etkileri	31
Şekil 3.10	Plazma daldırma iyon implantasyonu sistemi şeması.....	34
Şekil 3.11	Vakum odası ölçülerinin şematik gösterimi (X: mesafe).....	35
Şekil 3.12	PIII vakum ortamı oluşturmada yapılan pompalama işlemi	35
Şekil 3.13	Plazma kılıfı oluşturmanın (Yüksek gerilim darbesi sırasındaki süreç) gösterim şeması; yüksek gerilim darbeleri numuneye uygulanıp; elektronlar geri püskürtülerek; iyonlar numuneye doğru hızlandırılmış ve plazma kılıfı genişlemiştir.....	36
Şekil 3.14	Plazma kılıfı içindeki iyon ve elektronların zamana bağlı davranışları ..	38
Şekil 3.15	Geleneksel iyon implantasyonu ve PIII sistemlerinin şematik olarak karşılaştırılması	39
Şekil 3.16	İyon implantasyonu ve PIII 'nın şematik olarak karşılaştırılması.....	40

Şekil 3.17	Nitrürlemenin şematik tanımı.....	41
Şekil 3.18	PIII sıcaklığına göre (a) iyon enerjisi ve (b) yüzey kalitesinin karşılaştırılması	42
Şekil 3.19	Laboratuvarımızda mevcut PIII yönteminin prensip şeması.....	48
Şekil 3.20	Laboratuvarımızda mevcut PIII sistemi	50
Şekil 3.21	PIII&D sisteminin prensip şeması.....	51
Şekil 4.1	a) α titanyumun b) β titanyumun kristal yapıları ve kafes parametreleri	55
Şekil 4.2	Ti - Al-V üçlü faz diyagramı.....	58
Şekil 4.3	Ti6Al4V titanyum alaşımında alfa fazının beta fazına dönüşüm sıcaklıkları.....	59
Şekil 5.1	Plazma daldırma iyon implantasyonu ve biriktirmesi (PIII&D) sistemi	68
Şekil 5.2	Modern bir ESCA cihazının şematik görünümü.....	70
Şekil 5.3	X-ışını fotoelektron spektroskopisinin şematik görünümü	72
Şekil 5.4	Atomik kuvvet mikroskobundaki gezici ucun yüzey pürüzlülüklerindeki hareketinin şematik gösterimi	73
Şekil 5.5	Bir AFM manivelası ucu.....	74
Şekil 5.6	AFM'nin temel çalışma mekanizması.....	75
Şekil 5.7	Atomik kuvvet mikroskobunun gezici uç keskinliğinin çözünürlüğe etkisi.....	75
Şekil 5.8	Elektrokimyasal pil veya galvanik pil oluşum mekanizması.....	78
Şekil 5.9	Bakır (Cu) ile çinko (Zn) arasındaki galvanik hücrenin şematik olarak gösterilmesi	78
Şekil 5.10	(a) Paslanmaz çelik levhaların alüminyum perçinle birleştirilmesi, (b) Alüminyum levhaların paslanmaz çelik perçinle birleştirilmesi.....	79
Şekil 5.11	Bakır ile çelik borular arasında meydana gelen galvanik korozyon	81
Şekil 5.12	Kafes (K) ve çözelti (Ç) içindeki metal katyonlarının enerji durumu. (A) Anodik çözünme işlemi hakimdir. (B) Denge durumu: ileri ve geri reaksiyonlar aynı hızlarda oluşur	83
Şekil 5.13	Denge şartlarında metal/elektrolit ara yüzeyinde enerji mesafe ilişkisi..	84
Şekil 5.14	Klasik bir potansiyostadın şematik düzenlemesi	86

Şekil 5.15	1N H ₂ SO ₄ içindeki demirin potansiyostatik anodik polarizasyon eğrisi.....	87
Şekil 5.16	Klasik bir galvanostatik polarizasyon	87
Şekil 5.17	Pasifleşebilen bir numunenin galvanostatik usulle elde edilmiş deneysel polarizasyon eğrisi	88
Şekil 5.18	Korozyon hücresi	89
Şekil 5.19	Deney düzeneği prensip şekli.....	90
Şekil 5.20	Tafel eğrisi.....	91
Şekil 5.21	Kaplanmamış Ti6Al4V nin Gamry Reference 600 ile alınan ekran görüntüsü.....	93
Şekil 6.1	Kaplanmamış Ti6Al4V numunesine ait XPS spektrumu.....	94
Şekil 6.2	PIII&D işlemi uygulanmış D2 numaralı Ti6Al4V numunesine ait XPS spektrumu.....	95
Şekil 6.3	PIII&D işlemi uygulanmış D3 numaralı Ti6Al4V numunesine ait XPS spektrumu.....	95
Şekil 6.4	PIII&D işlemi uygulanmış D4 numaralı Ti6Al4V numunesine ait XPS spektrumu.....	96
Şekil 6.5	PIII&D işlemi uygulanmış D5 numaralı Ti6Al4V numunesine ait XPS spektrumu.....	96
Şekil 6.6	PIII&D işlemi uygulanmış D6 numaralı Ti6Al4V numunesine ait XPS spektrumu.....	97
Şekil 6.7	PIII&D işlemi uygulanmış D2 numaralı numuneye ait a)Ti2p b)Zr3d dar taramalı XPS spektrumu	97
Şekil 6.8	PIII&D işlemi uygulanmış D3 numaralı numuneye ait a)Ti2p b)Zr3d dar taramalı XPS spektrumu	98
Şekil 6.9	PIII&D işlemi uygulanmış D4 numaralı numuneye ait a)Ti2p b)Zr3d dar taramalı XPS spektrumu	98
Şekil 6.10	PIII&D işlemi uygulanmış D5 numaralı numuneye ait a)Ti2p b)Zr3d dar taramalı XPS spektrumu	98
Şekil 6.11	PIII&D işlemi uygulanmış D6 numaralı numuneye ait a)Ti2p b)Zr3d dar taramalı XPS spektrumu	99

Şekil 6.12	Kaplanmamış numune, 550V'luk biriktirme gerilimi ve %15'lik darbe geriliminde biriktirilen D2 (implantasyon gerilimi 8kV) ve D6(implantasyon gerilimi 5kV) numunelerine ait XPS spektrumu.....	100
Şekil 6.13	Kaplanmamış numune, 650V'luk biriktirme gerilimi ve %15'lik darbe geriliminde biriktirilen D3 (implantasyon gerilimi 3kV, işlem süresi 40 dakika) ve D4 (implantasyon gerilimi 8kV, işlem 20 dakika) numunelerine ait XPS spektrumu.....	101
Şekil 6.14	Kaplanmamış numune, 650V'luk biriktirme gerilimi, 3kV'luk implantasyon gerilimi ve %15'lik darbe geriliminde biriktirilen D3 (işlem süresi 40 dakika) ve D5 (işlem 20 dakika) numunelerine ait XPS spektrumu.....	102
Şekil 6.15	Kaplanmamış numune, 650V'luk biriktirme gerilimi ve %15'lik darbe geriliminde biriktirilen D4 (implantasyon gerilimi 8kV, işlem süresi 20 dakika) ve D5 (implantasyon gerilimi 3kV, işlem 60 dakika) numunelerine ait XPS spektrumu.....	103
Şekil 6.16	Kaplanmamış numune, 650V'luk biriktirme gerilimi ve %15'lik darbe geriliminde biriktirilen D3 (implantasyon gerilimi 3kV, işlem süresi 40 dakika), D4 (implantasyon gerilimi 8kV, işlem 20 dakika) ve D5 (implantasyon gerilimi 3kV, işlem süresi 60 dakika) numunelerine ait XPS spektrumu	104
Şekil 6.17	Kaplanmamış numune, 8kV'luk implantasyon gerilimi ve %15'lik darbe geriliminde biriktirilen D2 (biriktirme gerilimi 550V, işlem süresi 40 dakika) ve D4 (biriktirme gerilimi 650V, işlem 20 dakika) numunelerine ait XPS spektrumu	105
Şekil 6.18	D3 numunesine ait AFM yüzey morfolojisi görüntüsü.....	106
Şekil 6.19	D4 numunesine ait AFM yüzey morfolojisi görüntüsü.....	106
Şekil 6.20	D5 numunesine ait AFM yüzey morfolojisi görüntüsü.....	107
Şekil 6.21	D6 numunesine ait AFM yüzey morfolojisi görüntüsü.....	107
Şekil 6.22	Kaplanmamış numune, 3kV'luk implantasyon gerilimi ve %15'lik darbe geriliminde biriktirilen D1 (biriktirme gerilimi 550V, işlem süresi 40 dakika) ve D3 (biriktirme gerilimi 650V, işlem 20 dakika) numunelerine ait korozyon grafikleri.....	109

Şekil 6.23 Kaplanmamış numune, 550V'luk biriktirme gerilimi ve %15'lik darbe geriliminde biriktirilen D1 (implantasyon gerilimi 3kV, işlem süresi 40 dakika) ve D6 (implantasyon gerilimi 5kV, işlem 40 dakika) numunelerine ait korozyon grafikleri..... 110

TABLULAR LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 4.1 Elementel titanyumun fiziksel özellikleri	54
Tablo 4.2 Ti-6Al-4V alaşımının tipik mekanik özellikleri.....	59
Tablo 4.3 ZrN'ün özellikleri.....	64
Tablo 5.1 Ti6Al4V alaşımının kimyasal bileşimi	66
Tablo 5.2 Saf zirkonyumun (Zr) kimyasal bileşimi	66
Tablo 5.3 Deney parametreleri	67
Tablo 5.4 Bazı metallerin galvanik serisi	80
Tablo 5.5 1000 ml'deki Ringer çözeltisi konsantrasyonu	89
Tablo 5.6 Gamry Echem Analyst'ten alınan Ti6Al4V değerleri.....	93
Tablo 6.1 AFM ile ölçülen yüzey pürüzlülük değerleri	107
Tablo 6.2 Ti6Al4V korozyon deneyi sonuçları.....	108

BÖLÜM BİR

GİRİŞ

1.1 Giriş

Dünyada olduğu gibi ülkemizde de insanlığın karşı karşıya kaldığı ve gün geçtikçe daha dramatik konum arz eden iki sorundan biri hammadde sorunu, diğeri enerji sorunudur. Zira her ikisi de evrenimizde sınırlıdır. Bu iki sorun genel bir değerlendirme ile tek soruna, yani hammadde sorununa indirgenebilir. Çünkü enerji büyük ölçüde hammaddeye bağlıdır ve hammadde varsa enerji de vardır. Sonuç olarak insanlığın en büyük ve hatta tek ana sorunu ham madde sorunudur ve evrenimizde hammadde miktarı sınırlıdır. Bilim çevrelerince bu sorunla ilgili iki çözüm ön görülmektedir. Bunlardan birincisi yeni teknikler geliştirilerek yeni malzemeler üretmek, ikincisi ise yine yeni teknikler kullanılarak mevcut malzemelerin kalitesini arttırmaktır. Her iki çözüm de, daha az hammadde kullanarak daha fazla yarar sağlamaya yöneliktir. Hammadde sorununun çözümünde birçok alanda yeni teknoloji olarak plazmanın kullanımı görülmektedir. Plazmanın endüstriyel kullanımına bakılırsa, plazmanın alışılmış yöntemlerin yerine geçip üretimde daha fazla kalite ve daha fazla ekonomi sağladığını görülmektedir. Plazmanın endüstride çok geniş bir uygulama alanı vardır. Örneğin bir savaş uçağında bin adedin üzerinde plazma ile üretilmiş parça mevcuttur.

Plazmanın geniş kullanım alanlarından biri metal parça yüzeylerinin ıslahıdır. Yüzey ıslahının imalat sektöründe önemi büyüktür. Zira yüzey ıslahı ile parçaların hem ömrünün uzatılması ve hem de parçanın kullanım süresince kullanım kalitesinin artırılması, yani sorunsuz kullanımının sağlanması gerçekleştirilmektedir. Plazma ile yüzey ıslahı alışılmış yöntemlere göre büyük avantajlar getirmektedir. Plazma daldırma iyon implantasyonu ve deposizyonu (PIII&D) yöntemi plazma yöntemlerinin en modern ve en iyisidir. Bu yöntem, diğer alışılmış PVD (Fiziksel Buhar Birikimi) ve CVD (Kimyasal Buhar Birikimi) yöntemlerinden farklıdır. Alışılmış PVD ve CVD yöntemlerinde kaplama malzemeleri kaplama ortamında buhar atom (maddenin 3. hali) konumundadır ve buhar kaplayacak malzeme

yüzeyinde yoğunlaşarak birikmekte, kaplamayı oluşturmaktadırlar. PIII&D yönteminde implantasyon malzemesi plazma içerisinde iyon (maddenin 4. hali) konumundadır ve bu iyonlar iyileştirilecek yüzeye elektrik alan kuvveti sayesinde, büyük bir hız ve kinetik enerji ile bombardıman edilerek yüzeyden içeri sokulmaktadır, yani burada yüzeyde sadece boya gibi bir kaplama tabakası oluşmamakta yüzeyden içeri bir nevi kök salmış bir modifiye kabuk elde edilmektedir. Bu durum da elde edilen modifiye yüzeyin kullanım özelliklerini iyileştirmektedir. PIII&D yöntemi dünyada kendini kanıtlamış bir yöntemdir, ancak dünyada halen araştırmaları aktüel bir şekilde devam etmektedir. Adı geçen yöntemle yüzey ıslahında yüzeyin sertleştirilmesi, pürüzlülüğünün azaltılması, korozyon direncinin artırılması ve parçanın kullanım yerinde yüzeyde zararlı yabancı madde toplanmasının (örneğin canlı vücuduna takılan protezlerde ve dişlere takılan köprülerde bakteri toplanması) önlenmesi gerçekleştirilmektedir. Tüm bunlar sayesinde malzemelerin aşınma, yorulma ve korozyon mukavemetleri çok büyük ölçüde yükseltilmekte, yüzey pürüzlülükleri azaltılmakta, ayrıca ilgili malzemelerin kullanıldığı sistemlerde sisteme yapılan olumsuz etki (örneğin canlı vücudu içinde vücuda etkisi) büyük ölçüde azaltılmakta yani biyouyumluluğu artırılmaktadır. Bütün bunların sonucunda da daha az hammadde ile daha fazla kazanç sağlanmakta ve hammadde sorununa çözüm getirilmektedir. PIII&D ile gelecek için hedeflenen, elektronik sanayinin yapı taşı olan yarı iletkenlerin ve entegre devrelerin bu yöntemle (iyon deposisyonu) üretilmesidir.

1.2 Titanyuma PIII&D ile Yapılmış Yüzey Modifikasyonları ile İlgili Araştırmalar

Plazma daldırma iyon implantasyonu (PIII) yöntemi yüksek enerjiye sahip iyonların yüzeye bombardımanı ile iyi bir yüzey modifikasyonu sağlar (Mantese, Brown, Cheung, Collins, 1996). Yüksek negatif darbeli gerilim (voltaj), plazma içerisine daldırılmış iş parçasına uygulanmaktadır. Plazmadan pozitif iyonlar bu gerilimden oluşan elektrik alanının ($E=U/l$) oluşturduğu kuvvet ($F=E \cdot q$) sayesinde iş parçasına doğru hızlandırılır ve düşük basınçlı plazma içinde, uygulanan gerilime (voltaj) bağlı olarak oluşan kinetik enerji ile malzeme yüzeyine bombardıman edilir.

PIII malzemelerin yüzey modifikasyonunda kullanılan ve plazma nitrürleme yöntemleri arasında melez bir yöntem olarak düşünülebilir (Collins, Hutchings Tendys, 1993). Burada yüksek sertliğe sahip yüzeyler, azotla güçlendirilmiş bir difüzyon bölgesiyle elde edilir ve bu implantasyon yapılmış bölgenin yüklenme kapasitesini artırır. Yöntem, geleneksel nitrürlemede kullanılan sıcaklıklardan (500 °C 'tan yüksek) daha düşük sıcaklık değerlerinde yapılır (Collins, Hutchings, Short, Tendys, 1995). Bu, yalnızca atomun kaplanacak parça yüzeyine termokimyasal absorpsiyonuna bağlı değil aynı zamanda azotun yüzey üzerinden 50-100 µm içe doğru (azot iyonun enerjistik implantasyonu sayesinde) nüfuz ettiği yere yakın bölgelerde yüksek konsantrasyonlar elde edilerek sağlanır. Malzemeye bağlı olarak yüksek sıcaklıklarda nitrürlenemeyen alaşımlara 200-450 °C aralığındaki sıcaklıklarda da PIII yöntemini uygulamak mümkündür.

Son on yıldır yumuşak, az alaşımlı ve mikro alaşımlı çelikler, takım çelikleri ve paslanmaz çelikler üzerine araştırma yapılmaktadır (Collins, Hutchings Tendys, 1991). Ayrıca son birkaç yıldır da demir dışı metallere molibden, titanyum, alüminyum, ve şekil hafızalı alaşımların yüzey modifikasyonu araştırılmaktadır (Mändl S. ve diğerleri, 2001). Çalışmaların büyük çoğunluğu 500 °C sıcaklığın altında yapılmaktadır ve bu nedenle konvensiyonel plazma nitrürleme yöntemleri ile doğrudan karşılaştırılması çok zordur. Samandı ve ark. AISI-316 ostenitik paslanmaz çeliğin her iki yöntemle (PIII ve DC plazma nitrürleme yöntemi ile) 350-520 °C'ler arasındaki sıcaklıklardaki nitrürleme sonuçlarını karşılaştırmışlardır (Samandı M. ve diğerleri, 1994). Nitrür tabakasının gelişmesi yüzeydeki demir nitrür oluşumuna bağlı olduğundan, azot difüzyonu eğilimi azot konsantrasyonu ile belirlendiğinden, PIII'le özellikle 450 °C'de yüksek azot konsantrasyonu elde edilebilir ve azot direkt olarak yüzeyin altına implante edilebilir.

Mahboubi ve çalışma ekibi, yüksek mukavemetli az alaşımlı çeliklerin plazma nitrürleme ve PIII yöntemleri ile 350-550 °C'ler arasındaki sıcaklıklardaki sonuçları üzerine çalışmalar yapmışlardır (Mahboubi, Samandı, Dunne, Bloyce, Bell, 1995). Plazma nitrürleme ile yüzeyde birkaç mikron kalınlığında γ' ve ϵ nitrür bileşik tabakası oluştuğu, difüzyon tabakasının 100 µm kalınlığında olduğu tespit edilmiştir.

Buna karşılık, PIII'le 350 °C'de nitrürlemede yüzeyde nitrür çökmesi olmadan belli olmayacak kadar çok ince bileşik tabaka elde edilmektedir. Nüfuziyet ve sertlik bakımından en iyi nitrürleme durumu, plazma nitrürleme (DC) ile 450-550 °C'lerde ve PIII'le 350 °C'de elde edilmiştir. Bu sonuçlar PIII'le düşük sıcaklıklarda yüksek azot konsantrasyonuna sahip tabakalar elde edildiğini göstermektedir, ancak yüksek sıcaklıklarda azotun difüzyon oranının artışıyla engellenir (Mahboubi, Samandi, Dunne, 1996). Aynı sonuçlar Blawert ve arkadaşlarınınca nitrasyon içeriğinin 300-500 °C sıcaklıklar arasında darbeli plazma nitrürleme ve PIII yöntemleri ile işlenmesinin karşılaştırılmasında elde edilmiştir (Blawert C. ve diğerleri, 1998). Darbeli plazma nitrürlemede nitrür tabakası yüzeyin hemen altındaki difüzyon bölgesinde oluşur, PIII'le işlemede nitrürler azotun yüksek oranda katı eriyik halde olduğu yalnızca düşük sıcaklıklarda oluşur.

Xin ve ekibi plazma daldırma iyon implantasyonu (PIII) yöntemi ile magnezyum alaşımında (AZ91) hedef malzemeyi zirkonyum (Zr) seçerek, magnezyum alaşımının korozyon direncini yükseltmeyi hedeflemiştir. Yüzeyde 1.5µm kalınlıkta zirkonyum tabakası elde etmişlerdir. Yaptıkları korozyon deneyleri ile zirkonyum ile kaplanan magnezyum alaşımının, kaplanmayan magnezyum alaşımına göre korozyon direncinin çok daha yüksek olduğunu tespit etmişlerdir (Xin, Liu, Huo, Tang, Tian ve Chu, 2009).

Plazma daldırma iyon implantasyonu ve biriktirmesi (PIII&D), metalik ve seramik filmlerin kaplamasında geniş bir alanda kullanılmaktadır (Mukherjee, Prokert ve Richter, 2002). Medikal implant malzemeleri için korozyonun minimize edilmesi çok önemlidir (Cheng ve Zheng, 1996). Zheng ve ekibi plazma daldırma iyon implantasyonu ve biriktirmesi (PIII&D) yöntemi ile TiNi alaşımında hedef malzemeyi zirkonyum (Zr) seçerek, PIII&D ile işlem yapmışlardır (Zheng, Liu, Liu and Li, 2008). Bu çalışmalarında yüzeyde Zr ve Zr_3O_1 'e bulmuşlardır. Hank solüsyonu kullanarak yaptıkları korozyon deneylerinde zirkonyum ile kaplanan TiNi alaşımının korozyon direncinin kaplanmamış TiNi alaşımına göre çok daha yüksek çıktığını tespit etmişlerdir (Zheng, Liu, Liu and Li, 2008).

PIII&D yöntemi kalite, fiyat ve güvenilirlik açısından alanının zirvesinde bir yöntem olmasına rağmen literatürde PIII&D ile ilgili çok çok sınırlı bilginin mevcut oluşu ve pratikte kullanımının henüz çok yeni oluşu nedeni ile elde edilecek araştırma sonuçları gerek endüstriyel ve gerekse bilimsel alanda önemli bir açığı kapatarak, her iki alana da çok büyük katkı sağlayacaktır.

Bu tezde kaplanacak ana malzeme olarak titanyum malzeme (Ti6Al4V) kullanılacaktır. Bunun başlıca sebepleri ise;

Ti6Al4V 'un,

- Toksik olmayan yapısı,
- Antimagnetik özelliği,
- Biyouyumluluğunun yüksek olması,
- Korozyona karşı dirençli olması,
- Elastisite modülünün kemiğinkine çok yakın olması,

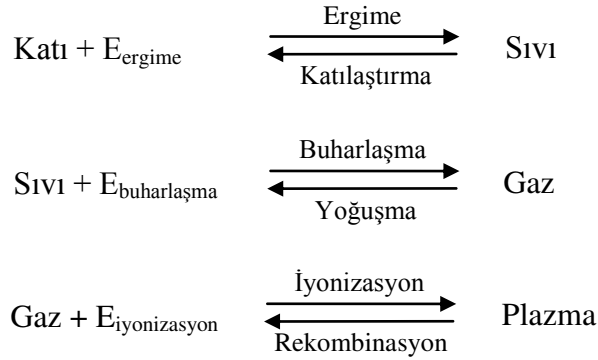
gibi özellikleri, titanyumun ortopedik uygulamalarda biyomalzeme olarak kullanılmasını sağlamaktadır (Bilgili, 2002). Titanyum alaşımının (Ti6Al4V) PIII&D yöntemi ile yüzeyinin zirkonyum kaplanarak malzeme özelliklerinin artırılması hedeflenmiştir.

BÖLÜM İKİ

PLAZMA VE PLAZMANIN ELDE EDİLMESİ

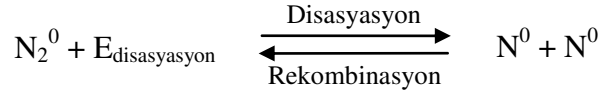
2.1 Plazma

Endüstride maddenin kendine has özellikleri olan katı, sıvı, gaz ve plazma halleri (konumları) olmak üzere dört hali ile karşılaşılır ve bu dört hali kullanılır. Maddenin bu dört halinin enerji konumları ve dolayısıyla özellikleri farklıdır. Maddenin katı haline ısıtma enerjisi verilirse sıvı, sıvı haline buharlaştırma enerjisi verilirse gaz, gaz haline de iyonizasyon enerjisi verilirse madde plazma haline geçer. Verilen bu enerjiler geri alınırsa madde eski hallerine sırasıyla geri döner. Bu durumu şu şekilde formüle edebiliriz (Karadeniz, 1990).



Moleküller ve atomlar maddelerin farklı enerji konumlarına tekabül eden (karşılık gelen) halleridir. Dolayısıyla bunları da birinden diğerine geçirmek mümkündür. Yani bir moleküle, toplam olarak o moleküle özgü disosiyasyon enerjisi kadar bir enerji verilirse o molekül atomlarına ayrılır, verilen bu enerji geri alınırsa atomlar tekrar birleşip molekül oluştururlar. Yani olay tersinirdir (geri dönüşlüdür). Moleküllerin atomlarına ayrılmasına disosiyasyon adı verilirken, atomların birleşerek molekül oluşturmaya genel anlamda rekombinasyon (tekrar kombine olma= tekrar birleşme) denir (Karadeniz, 2008).

Azot gazı örnek olarak verilecek olursa, olayın formülasyonu şu şekilde verilebilir:



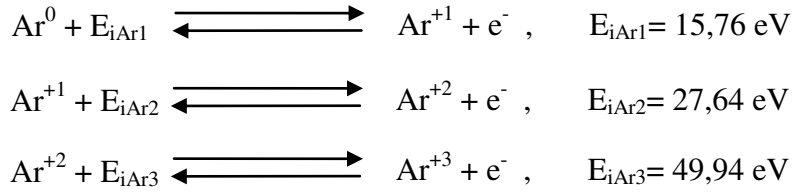
Buradaki sıfır üst indisleri molekül ve atomların nötral molekül ve nötral atom olduğunu belirtmektedir. Bir molekül veya bir atomda artı yük sayısı (proton sayısı) eksi yük sayısına (elektron sayısına) eşitse, o molekül veya atoma nötral molekül veya nötral atom adı verilir. Nötral atom veya moleküller dışa karşı elektriki olarak nötrdürler ve dışa karşı bir elektriki (elektrik ve manyetik) etki göstermezler (uygulamazlar).

Nötral bir atoma, dışardan o atoma özgü iyonizasyon enerjisi kadar bir enerji verilirse, o atomdan bir elektron (atomun en dışındaki elektron) atomu terk eder. Bu olaya iyonizasyon, bir elektronunu kaybetmiş atoma da iyon denir. Çünkü bir elektronunu kaybeden bir atom, içerde bir artı yük fazlasına sahip olur, yani bir pozitif yüklü hale gelir. Atoma dışarıdan enerji verilmeye devam edilip, yeterli enerji verilirse atomdan tüm elektronlar kopartılıp uzaklaştırılabilirler ve hatta daha ileri kademedede atomun çekirdeği parçalanabilir. Atomdan ne kadar adet elektron çıkarılırsa (kopartılırsa), atom (yani pozitif yüklü hale gelen atom = iyon) o kadar adet fazla pozitif yüke sahip olur ve o kadar adet pozitif yüklü hale gelir.

Bir atomun çekirdeği çevresindeki her elektron, toplam olarak (mevcut iç enerjisi + dıştan (elektrona=atoma) verilen enerji) o atoma özgü sabit bir eşik enerjisi (elektronun atomdan kopma enerjisi) kadar bir enerjiye sahip olunca atomu terk eder. Ancak iyonizasyon sırasında elektronların atomu terk etmesi, en dıştan içe doğru sırayla olur. Atomun çekirdeğinden daha uzak konumda bulunan elektronlarının atomdan kopartılması, çekirdeğe daha yakın olanlara göre daha kolaydır. Yani daha dıştaki (çekirdeğe daha uzak) elektronlar dışardan (atoma) daha az enerji verilerek atomdan daha kolay kopartılabilirler. Dıştan verilen en az enerjiyle atomun en dışındaki (çekirdeğinden en uzaktaki) elektron, en fazla enerji ile de atomun en içindeki (çekirdeğine en yakın) elektron atomdan kopartılabilir. Bu durumu kavrayabilmek için atom çekirdeği çevresinde bulunan elektronların buldukları

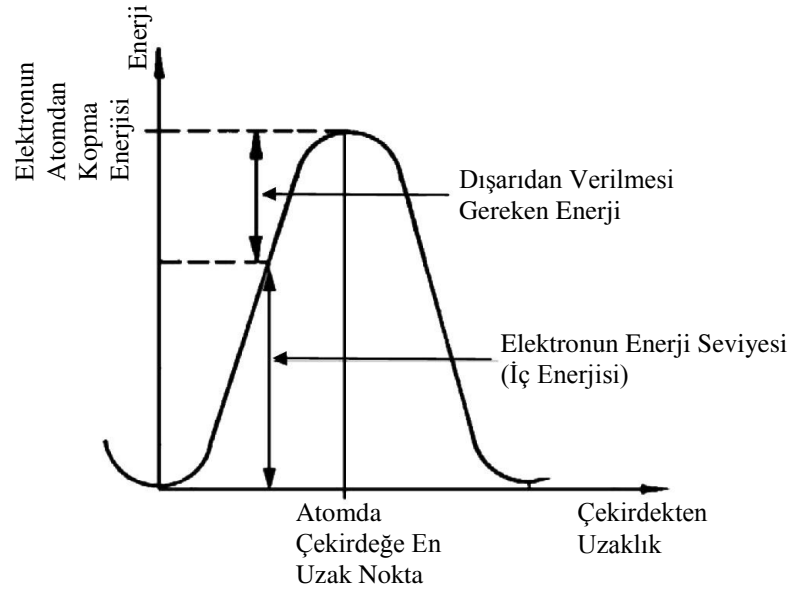
konumlarda sahip oldukları iç enerjilerin (enerji konumlarının) bilinmesi gerekmektedir.

Bir atomun çekirdeği çevresinde dönen elektronlar, çekirdekten farklı uzaklıklardaki yörüngeler üzerinde bulunmaktadır ve buldukları yörüngelere bağlı olarak elektronların sahip oldukları mevcut iç enerjileri farklıdır. Elektronların mevcut iç enerjileri çekirdekten uzaklaştıkça artar. Bir atomdan bir elektronun koparılabilmesi için o elektronun bulunduğu konum gereği sahip olduğu iç enerji ile dışarıdan verilecek enerjinin toplamı o atoma özgü sabit bir eşik enerjiye ulaşması gerekir. Bu nedenle atom çekirdeğine daha uzak olan elektronların iç enerjileri, çekirdeğe yakın olanlara göre daha fazla olduğundan, atomdaki her elektron için sabit olan eşik (kopma) enerjisine ulaşmak ve daha uzaktaki elektronu atomdan koparabilmek için dışarıdan daha az enerji vermek gerekmektedir ve bu nedenle bu elektronlar atomdan daha kolay koparılabilirler Şekil 2.1. Bu durum Argon atomu üzerinde şu şekilde formüle edilebilir (Karadeniz, 2008).



Burada $E_{i\text{Ar}1} < E_{i\text{Ar}2} < E_{i\text{Ar}3}$ tür ve $E_{i\text{Ar}1}$ nötral Argon atomunun en dışındaki elektronu atomdan koparmak için dışarıdan verilmesi gereken enerji olup, bu enerji argonun iyonizasyon enerjisi olarak adlandırılır. Atomun en dışındaki elektronun atomdan çıkarılması, atomun daha içerideki elektronlarının çıkarılmasına göre dışarıdan atoma daha az enerji verilerek gerçekleştirilebilir. Genel anlamda ifade edilecek olursa, atomun daha dışındaki elektronlar daha içinelere göre dışarıdan atoma daha az enerji verilerek çıkarılabilir. Bir atoma (elektrona) dışarıdan verilen enerji, o elektronu atomdan koparmaya yetmeyecek bir enerji ise, elektronlar atomu terk etmez, bir veya birkaç elektron bir iç yörüngeden (bir alt enerji seviyesinden) bir üst yörüngeye (bir üst enerji seviyesine) sıçrarlar. Bu durumdaki atoma uyarılmış atom denir. Uyarılmış atoma uyarılma için dışarıdan verilmiş olan enerji atomdan

geri alınırsa elektronlar tekrar eski alt yörüngelerine (alt enerji konumlarına) geri dönerler (Karadeniz, 2008).



Şekil 2.1 Bir elektronun atom çevresindeki bulunduğu yörüngedeki enerji seviyesi ve elektronun atomdan koparılması için dışarıdan verilmesi gerekli enerji (Karadeniz, 2008)

Maddenin dört halinden en yüksek enerjili konumu plazma halidir. Bir atoma iyonizasyon enerjisinden daha büyük bir enerji verilirse atom iyonize olur. Bu işlem eğer gaz kütlesi için gerçekleştirilirse plazma elde edilmiş olur. Plazma yapı (içerik) olarak bir karışımdır ve bu karışım içerisinde elektron, iyon, uyarılmış atom, nötral atom veya molekül ve fotonlar bulunur. Maddenin tüm hallerinde olduğu gibi, plazma halinin de kendine has özellikleri vardır (Mierdel, 1972).

a. Plazma dış ortama karşı elektriki olarak nötrdür. Yani plazma içerisindeki pozitif yüklerin sayısı, negatif yüklerin sayısına eşittir.

b. Plazma içerisinde disasyasyon, iyonizasyon ve bu olayların tersi olan rekombinasyon olayları sürekli meydana gelir. Bu olaylar kendi aralarında plazma içerisinde bir dinamik denge halinde bulunurlar.

c. Plazma iyi bir elektrik ve ısı iletkenidir. Plazma içerisindeki parçacıklar (iyon ve elektronlar) bir enerji taşıyıcısıdır. Dolayısıyla elektrik ve ısı enerjisini de taşırlar. Plazma içerisindeki hızlarının yüksek oluşu nedeniyle özellikle elektronlar elektrik ve ısı iletiminde esas rolü oynarlar.

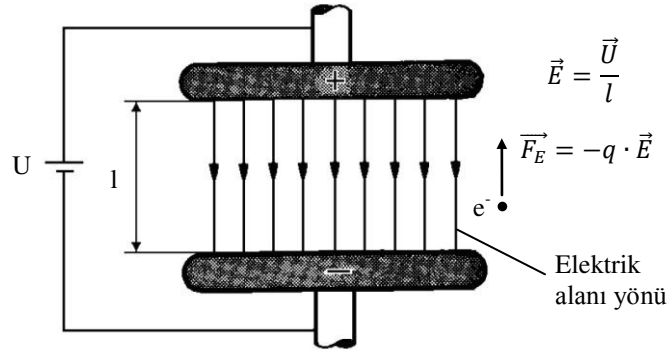
d. Plazmaya dışardan bir etki olmazsa, silindirsimetrik bir yapıya sahip olur. Buradaki silindir simetrisini sağlayan katoddan çıkıp anoda kadar kendini idame ettiren ve plazmayı çepeçevre saran plazma akışıdır.

e. Plazma yüksek sıcaklık ve enerji yoğunluğuna sahiptir. Plazmanın sıcaklığı, enerji yoğunluğu, iyonizasyon derecesi (iyonize olmuş atom sayısının toplam atom sayısına oranı) ve plazma çıkış hızı (elektron hızı) plazma ekseninde maksimum olup, radyal yönde dışa doğru bu değerler hızla azalır.

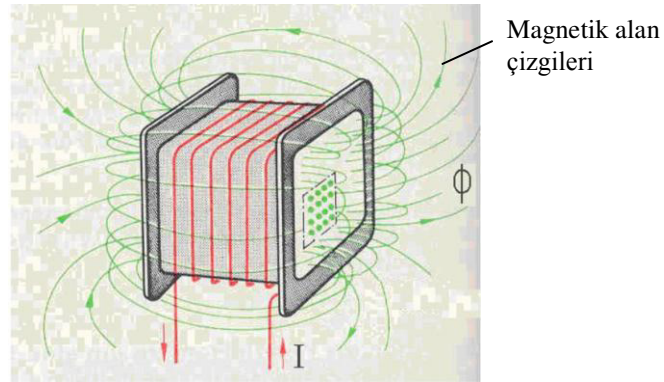
f. Plazmaya elektrik ve manyetik alanla etki edilebilir. Elektrik ve manyetik alan içerisindeki bir yüklü parçacığa etkiyen kuvvet

$$\vec{F} = q \cdot \vec{E} + q \cdot (\vec{V} \times \vec{B}) \text{ olarak verilir.}$$

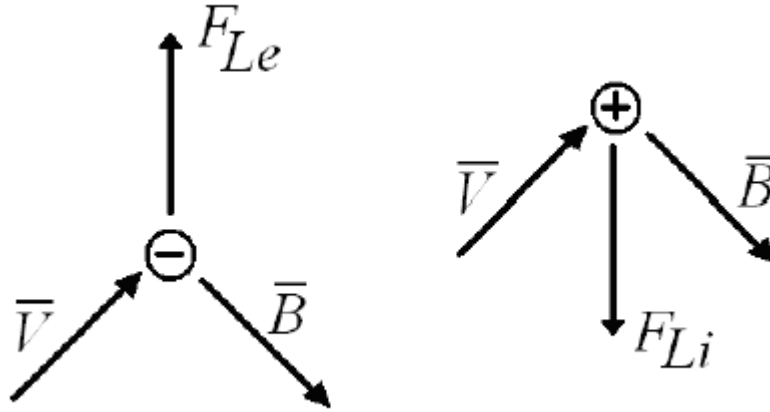
Burada q. E elektrik alanının yüklü parçacığa etki ettirdiği kuvvet olup, bu kuvvet, yüklü parçacıkları anod-katod arasında hareket ettiren kuvvettir. Bu kuvvet yüklü parçacık transportu olan elektrik akımını oluşturan (akıtan) kuvvet olup, E alanının pozitif yüklü parçacığa (iyona) etki ettirdiği kuvvet $F = +e.E$ olup E alanı yönünde, negatif yüklü parçacığa (elektron) etki ettirdiği kuvvet $F = -q.E$ 'dir ve E alanı yönünün tersi yöndedir. E alanının yönü pozitif kutuptan negatif kutba doğrudur Şekil 2.2, e ise bir elektronun yükü olan elementer yüküdür. $q.(V \times B)$ ise, B indüksiyonuna sahip bir manyetik alan içerisindeki V hızına sahip bir q yüküne etkiyen kuvvet olup, bu, Lorentz kuvveti olarak bilinir. Lorentz Kuvveti, daima hız yönüne diktir. Bu nedenle elektrik alanının aksine magnetik alan yüklü parçacığın enerjisine etki etmez. Sadece yüklü parçacığın hızının yönünü değiştirir. Hızın büyüklüğüne bir etkisi olmaz. Magnetik alanın iyona (+e yüküne) etki ettirdiği Lorentz kuvveti (F_i), elektrona (-e yüküne) etki ettirdiği kuvvetin (F_{el}) ters yönündedir. Elektrik alanı ve magnetik alan elektrik yüklü parçacıklara kuvvet etki ettirmektedir. Plazma da elektrik yüklü parçacıklardan oluştuğuna göre, plazmayı oluşturan yüklü parçacıkların hepsine etki eder, bu da plazmanın kendisine etki etmek demektir. Zira bir bütün oluşturan parçalara etki etmek demek bütününe kendine etki etmek demektir. Bu nedenle plazmaya dışardan (yabancı) elektrik ve magnetik alan etki ettirilerek, plazma istenilen şekle sokulabilir.



Şekil 2.2 İki iletken plaka arasındaki elektrik alanı (Karadeniz, 2008)



Şekil 2.3 Sağ el kaidesine göre bir bobindeki magnetik alan yönü (Karadeniz, 2008)



Şekil 2.4 Magnetik alanın, içindeki yüklü parçacığa etki ettirdiği kuvvet; (a) Magnetik alanın negatif yüke etki ettirdiği kuvvet (F_{Le}), (b) Magnetik alanın pozitif yüke etki ettirdiği kuvvet (F_{Li}) (Karadeniz,2008)

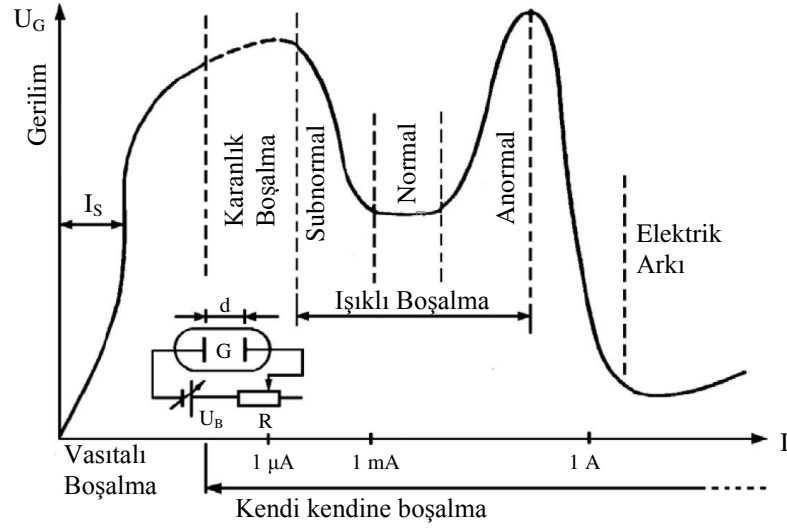
Maddenin plazma haline geçiş için gerekli olan enerjiyi gaz kütlesine mekanik, ısı, ışın, magnetik ve elektrik enerjisi şeklinde vermek mümkündür. Pratikte en çok kullanılan ve önemli olan elektrik enerjisi ile elde edilen plazmadır. Burada gaz kütlesine enerji bir elektrik boşalması aracılığı ile verilir. Bu nedenle plazmanın mekanizmasını kavrayabilmek için, bir elektrik boşalmasının mekanizmasını bilmek gerekir.

2.2 Plazmanın Elde Edilmesi

2.2.1 Elektrik Boşalma Mekanizması

Bir elektrik gerilim kaynağı gaz içinde bulunan iki iletken plaka arasında bağlanırsa, belirli şartlar gerçekleştirildiği takdirde (tatbik edilen gerilim plakalar arasındaki gazın delinme geriliminin üzerinde ise) bu iki plaka arasında bir elektrik boşalması olur ve bu iki iletken plaka arasında bir elektrik akımı akar. Burada akan akımın büyüklüğüne göre ortaya çıkan elektrik boşalması sistemleri sınıflandırılmıştır. Eğer akımın şiddeti 10 amperden büyük ise elde edilen sistem elektrik arkı adını alır.

Elektrik boşalmaları akım ve gerilimlerine, dolayısıyla özelliklerine bağlı olarak çeşitlere ayrılır. Tüm elektrik boşalmaları bölgeleri akım-gerilim karakteristiğine bağlı olarak Şekil 2.5'te görülmekte olup, iyon implantasyonu, iyonitürasyon ve plazma daldırma iyon implantasyonu (PIII) sistemleri için kullanılan boşalma şekli parlak (ışıklı) boşalma bölgesinin anormal boşalma şeklidir (Epik ve diğer, 2004).



Şekil 2.5 Tüm gaz boşalmaları bölgelerinin akım-gerilim karakteristiği (Karadeniz, 2008)

2.2.2 Parlak Boşalma (Glow Discharge)

Yüzey mühendisliği uygulamalarında parlak boşalma bir doğru akım kaynağından veya bir alternatif akım kaynağından oluşturulmaktadır. Yüzey sertleştirme işlemlerinde yalnız doğru akım parlak boşalması yaygın olarak kullanılmaktadır. Bir parlak boşalma plazması, iki elektrod arasında birkaç yüz voltluk potansiyel farkı uygulanmasıyla 10 mbar kadar düşük bir basınçta oluşturulabilir. İlave edilen gaz, meydana gelen elektrik alanı içerisinde iyonlaşır ve “glow discharge” ile beraber bir parlama olayı görülür. Bu bölge Şekil 2.5’de eğrinin anormal elektrik boşalması bölgesi olarak gösterilen instabil plazma bölgesidir. Nüfuziyetin yüksek olması ve işlemin kısa sürede yapılabilmesi için eğrinin F noktasına yakın çalışmak gerekir. Fakat plazma bu nokta civarında instabil olduğundan sık sık ark teşekkül edebilir. Ark oluşumu malzemenin yüzeyini bozar. Bu nedenle ark olaylarını önlemek ve stabilitenin temin edilebilmesi amacıyla güç kaynağında çeşitli kontrol sistemleri kullanmak gereklidir. Bu kontrol sistemleri; çıkış gerilimini, akımını, gerilim artış hızını, akım artış hızını ve sıcaklığı kontrol altında tutarlar. Bu ayar olanakları sayesinde nitrülenen tabaka kalınlığı ve yapısı istenen en iyi sonucu verecek şekilde değiştirilebilir (Eski, 2010).

2.2.3 Plazma Çeşitleri

En iyi sınıflandırma, plazma içindeki basınca göre yapılabilir. Buna göre plazma üç gruba ayrılır.

- a. Düşük basınç plazmaları $P < 1,3 \cdot 10^2$ Pa
- b. Orta basınç plazmaları $1,3 \cdot 10^2 < P < 1,33 \cdot 10^4$ Pa
- c. Yüksek basınç plazmaları $P > 1,33 \cdot 10^4$ Pa

Plazma içerisindeki yüksek basınç, yüksek elektrik alanı ve yüksek yüklü parçacık yoğunluğuna neden olur. Yüklü parçacık yoğunluğu, atomlarla elektronların elastik olmayan çarpışması neticesi ortaya çıkan iyonizasyon ihtimaline bağlıdır.

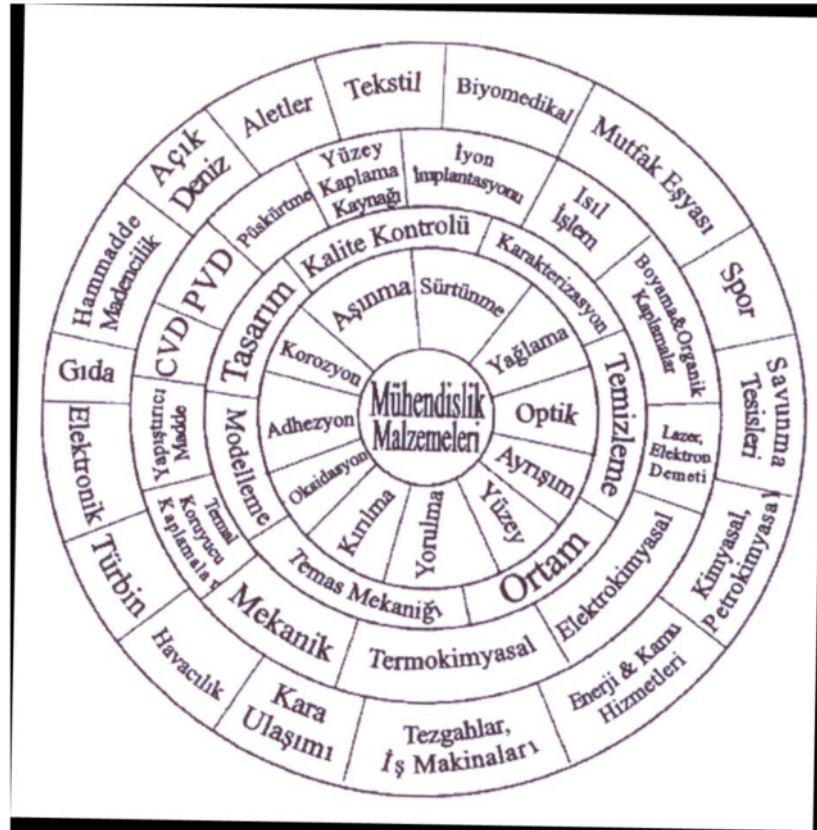
Basıncı 1 bar'dan küçük olan plazmaları, pozitif iyonlar, nötral atomlar ve elektronların oluşturduğu üç gazdan meydana gelmiş olarak düşünebiliriz. Bu durumda nötral atomlarla iyonların sıcaklığı, elektronların sıcaklığından küçüktür. Bu durumdaki plazmada termik denge yoktur. Plazmanın basıncı atmosfer basıncına yaklaştırılırsa, plazmanın sıcaklığı (ortalama sıcaklık) artar ve elektronların sıcaklığına yaklaşır. Eğer elektronların sıcaklığı, plazma sıcaklığına eşit ise plazmada termik denge vardır. Yüksek basınç plazmalarında termik denge vardır (Karadeniz, 1990).

BÖLÜM ÜÇ

PLAZMA İLE YÜZEY İŞLEMLERİ

3.1 Yüze Mühendisliği

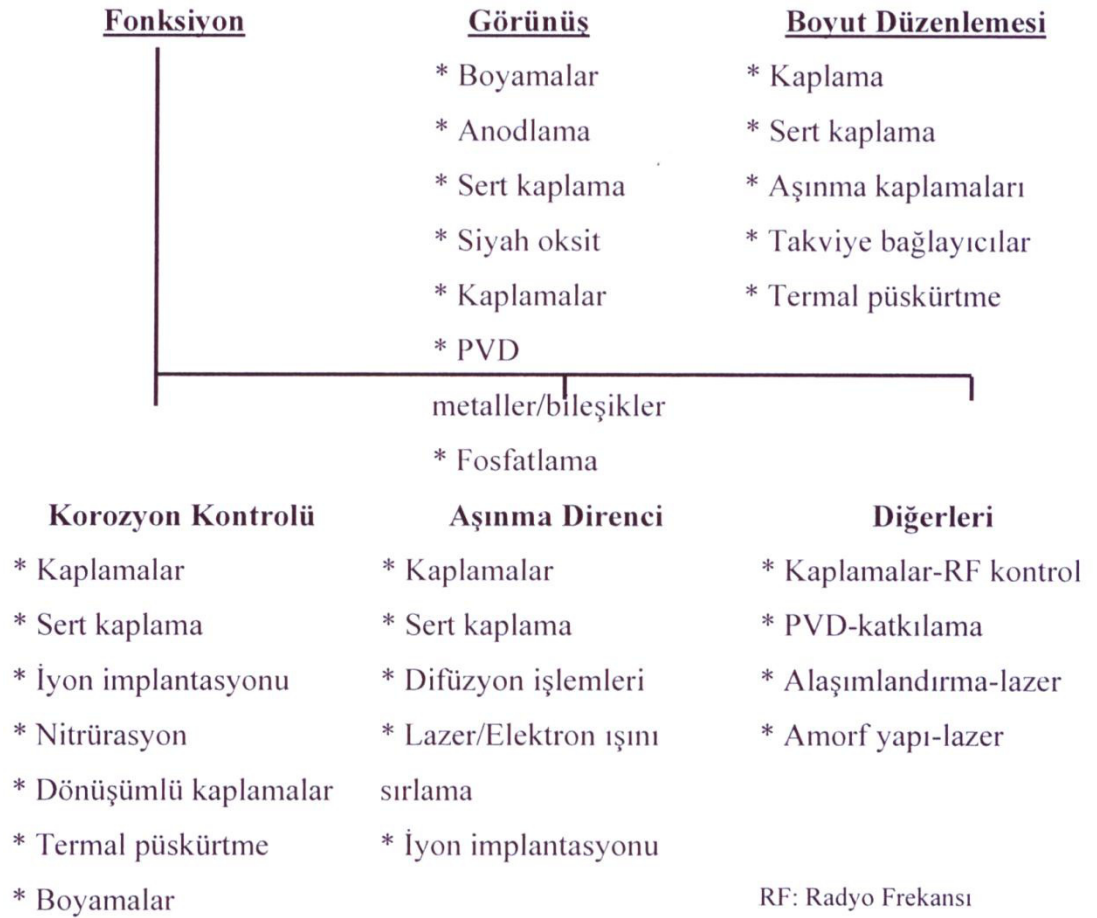
Yüze mühendisliği, fonksiyonlarını ve çalışma ömrünü arttırmak için mühendislik malzemelerinin özelliklerini uygun hale getirmeyi amaçlayan disiplinler arası mühendislik faaliyetidir. Bir başka deyişle yüze mühendisliği, kalite, performans, ömür ve maliyet açısından mühendislik ürünleri farklılaşmasının en önemli uygulamalarından biridir. Yüze mühendisliğinin bu başarılı uygulaması, tasarım aşamasında bütünleşmiş karma bir bilgiye ihtiyaç duyar, yani tasarım ve yüze mühendisleri arasındaki işbirliğini kapsar (Bell, 2000).



Şekil 3.1 Yüze mühendisliği yol haritası: disiplinler arası teknoloji (Bell, 2000).

Yüze mühendisliğindeki amaç, en uygun maliyetli yöntemde özel uygulamalar için tasarlanmış optimum yüze özelliği elde etmek için uygun teknolojileri

kullanmaktır. Yüzey mühendisliği bu sebeple köprü gibi davranma özelliğine sahiptir. Teknolojiyi ve belirli bir alandaki spesifik bilgileri normalde bunlardan yararlanamayacak son kullanıcı sektörlerine transfer eder. Tasarım, özellikler, yüzey mühendisliği teknolojileri ve endüstriyel sektörler arasındaki etkileşim yol haritası kullanılarak özetlenmiştir (Şekil 3.1).



Şekil 3.2 Yüzey mühendisliği işlemlerinin kullanılma sebepleri (Budinski, 1999).

Yüzey mühendisliğinde ilk adım amacı belirlemektir. “Bir malzemenin yüzeyine ne amaçla özel işlem uygulanıyor?” sorusuna cevap aramaktır. Şekil 3.2’de bir mühendislik malzemesinin yüzeyine uygulanan işlemler gösterilmektedir. Bir mühendislik malzemesinin yüzeyini geliştirmek, performansını ve kalitesini arttırmak için yüzey işlemi uygulanmasının en genel sebepleri ise;

- Korozyon direncini arttırmak,
- Sürtünme ve aşınmayı kontrol altına almak,

- Ölçüleri değiştirmek (boyutları düzenlemek),
- Fiziksel özellikleri (renk, iletkenlik, yansımaya vs.) değiştirmek veya görünümünü geliştirmek,
- Maliyeti azaltmak ve diğer amaçlardır.

Bir sonraki aşama ise uygulanacak olan kaplama ya da iyileştirmenin, boyutları değiştirip değiştirmeyeceğinin kararıdır. Kaplamalar, PVD ve CVD biriktirmeler, sert kaplamalar, boyamalar ve diğer yüzey işlemlerinin tümü yüzeye kalınlık kazandıran işlemlerdir. İyon aşılama, difüzyon işlemleri, lazer sırlama vb. gibi işlemler ise orijinal yüzeye herhangi bir malzemenin eklenmediği işlemlerdir. Bu işlemlerde orijinal yüzeyin altında malzeme değiştirilmiştir. Eğer amaç aşınmış bir malzemeyi onarmak ise seçilecek olan işlem, malzemeye boyut kazandıran bir işlem olmalıdır. Bu işlem için termal püskürtme, sert kaplama ve çeşitli kaplamalar düşünülebilir. Eğer aşınma 250 µm'den az ise kaplama ya da termal püskürtme, fazla ise sert kaplama ve tel püskürtme seçilmelidir. Boyutların düzenlenmesi için kalın kaplamaların kullanılmasında dikkat edilecek bir husus: kalın kaplamaların maliyeti arttıran ve temizlenmesi zor büyük partikülleri (nodülleri) oluşturduğudur. Bu partiküller, kaplamalar 250 µm'nin üzerine çıktıktan sonra sorun haline gelmeye başlarlar.

Eğer yüzey mühendisliği işleminin amacı iyi bir görünüm ise, dekoratif kaplamalar, PVD kaplamalar, siyah oksit, boyamalar ve diğerleri bu uygulamaya aday işlemlerdir.

Çoğu kaplama atmosferik korozyona karşı dirençlidir. Endüstriyel bir ortamda, çeliğin korozyonu bağıl nem %20'nin üzerinde olmadığı sürece gerçekleşmeyecektir. Çoğu fabrikada nem miktarı bu değerlerin önemli ölçüde üzerinde olduğu için, eğer korozyon makina elemanlarının işleyişine olumsuz etkiyebiliyorsa, bu parçalar korozyon korumasına ihtiyaç duyarlar. Açık havada çalışma için, koruyucu kaplamaların gerekliliği açıktır. Atmosfer korozyonu koruması için en önemli kaplamalar kadmiyum, krom, çinko, elektriksiz nikel, anodlama, siyah oksit, kromlama ve fosfatlama kaplamalarıdır. Kadmiyum ve çinko her ikisi de demir esaslı

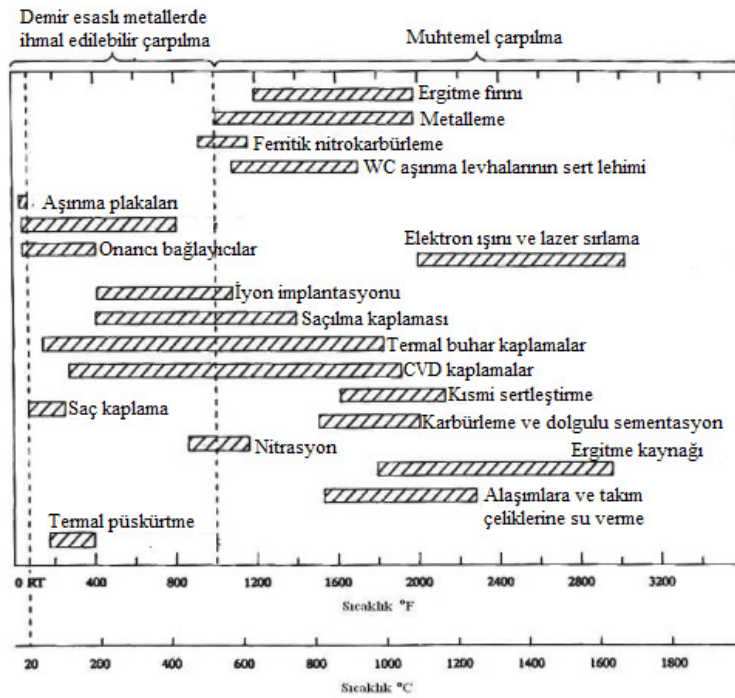
malzemeler için koruma olarak kullanılır. Çizikler ve bozukluklar kaplamanın anodik davranışı ile paslanmadan korunur. Eşit kalınlıklar ve kıyaslanabilir çevreler için, bu iki kaplamanın korozyon karakteristikleri yaklaşık aynıdır. Çinko endüstriyel ortamlar için biraz daha iyi olabilir ve kadmiyum sahil ortamlarında çinkodan daha iyi olabilir.

Kaplamaların en önemli uygulamalarından biri de hiç şüphesiz kayar sistemlerdeki aşınmayı azaltmaktır. Ömürlerini arttırmak için kesici takımlar üzerindeki kaplamalar yaygın hale gelmektedir. Çoğu el takımları abrazyonu azaltmak için kaplanmaktadır. Yüksek performanslı otomobil motorlarında motor silindirleri ve krank mili muylu çıkıntıları kaplanır. Aşınmayı azaltmak için yüzey mühendisliği işlemlerinin uygulamaları çok ve çeşitlidir.

Amaç, yüzeyin dayanıklılığını parça boyutlarını değiştirmeden geliştirmek olduğunda difüzyon işlemleri genellikle tercih edilen yüzey işlemleridir. Nitrürleme nitrür çeliğinin yüzeyini 70 HRC yapabilir. Karbürleme, uygun çeliklerde, 62 HRC'ye kadar yüzey sertliği oluşturabilir ve özel vanadyum ve titanyum karbür difüzyon işlemleri 20.000 Mpa'dan fazla yüzey sertlikleri üretebilirler (sementit, yani demir karbürden sert). Neden bu işlemler arttırılmış aşınma direncine ihtiyaç duyan tüm yüzeyler için kullanılmıyor? Tüm yüzey mühendisliği işlemleri gibi bu işlemler için de önemli olan tasarım hususu uygulama sıcaklığıdır. Şekil 3.3'te gösterildiği üzere difüzyon işlemleri için 870-1100 °C aralığında işlem sıcaklıkları gereklidir. Bu sıcaklık aralığı çoğu çeliğin rekristalizasyon sıcaklığı ve gerilim giderme sıcaklığının üzerindedir. Bu durum, işlemin malzemede çarpılmaya (distorsiyona) neden olabileceği anlamına gelmektedir.

Eğer yüzey mühendisliği işlemi numuneyi malzemenin gerilim giderme sıcaklığına yakın ya da üzerinde bir sıcaklığa ısıtılmasına ihtiyaç duyarsa parçanın çarpılma olasılığı bulunmaktadır. Bu durum bazı plastikler için 65 °C, bazı alüminyum alaşımları için 150 °C civarında, bakır alaşımları için yaklaşık 260 °C ve çoğu çelik için 650 °C civarı anlamına gelmektedir.

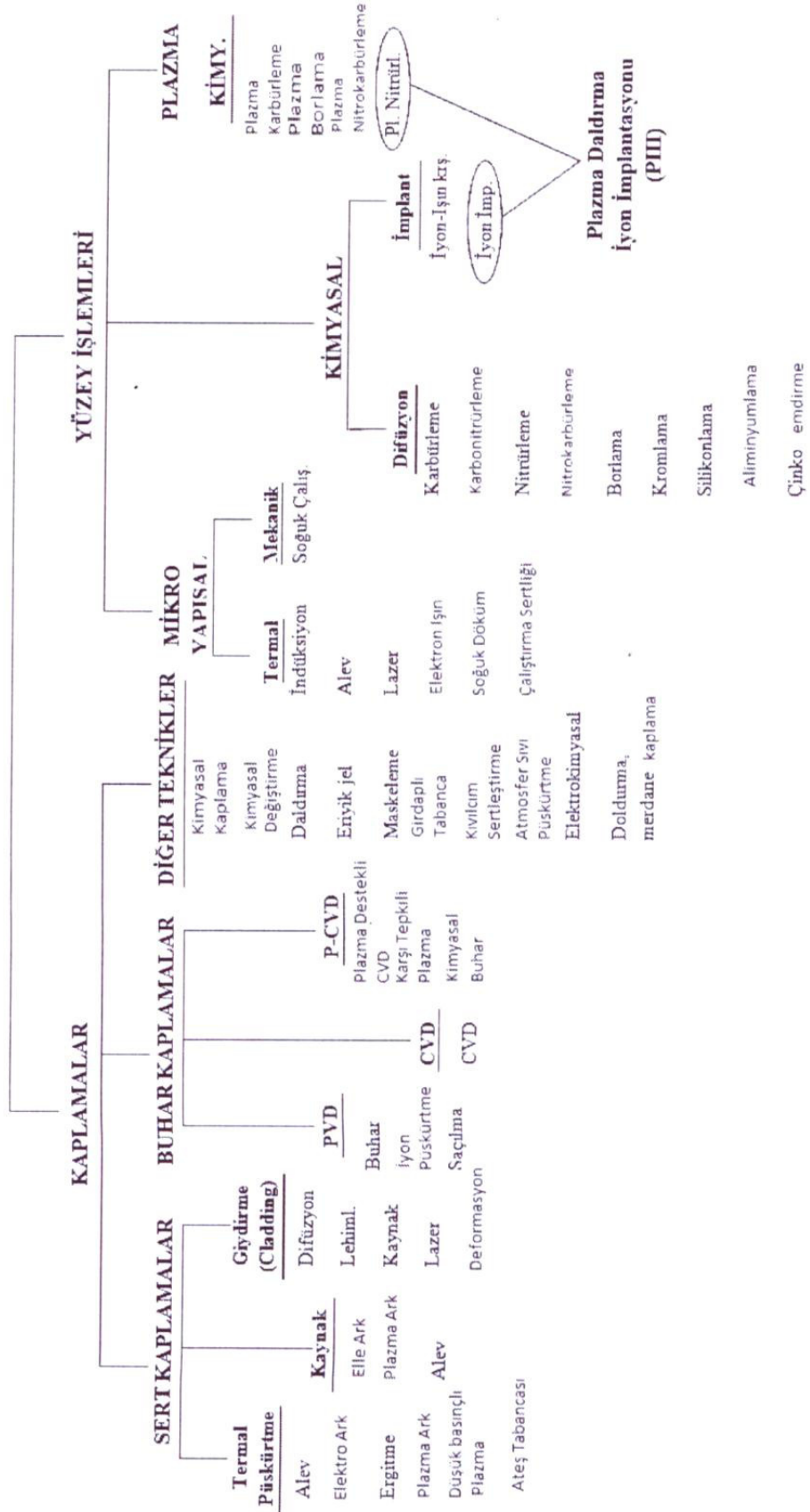
Seçme işlemi özetlenecek olursa, tasarımcı yüzey işleminin amacı hakkında karar vermek zorundadır. Yüzey işleminin tolere edilip edilemeyeceği, hangi özelliklerin gerekli olduğu ve hangi işlem sıcaklığının uygun olabileceği gibi hususlar belirlenmelidir. Belirli bir parçanın belirli bir işleme uygun olduğunun kararı da aynı zamanda tasarımcının sorumluluğudur. Kaplamalar çoğu metale uygulanabilir ancak titanyum gibi bazı metallerin kaplanması zordur. PVD kaplamalar işlem sıcaklığına dayanabilen her hangi bir malzemeye uygulanabilir. Aynı durum termal püskürtme içinde geçerlidir. Sert tabakalar çoğu metal için uygundur fakat katı çözünürlülük hususlarının dikkate alınması şarttır. Difüzyon işlemleri demir esaslı malzemelere uygulanır. Önemli nokta, tartışılan işlemin seçilen malzemeye uygulanabileceği, yani ona uygun olup olmadığıdır (Budinski, 1999).



Şekil 3.3 Çeşitli yüzey mühendisliği işlemlerindeki işlem sıcaklıkları (Budinski, 1999).

Şekil 3.4'te yaygın bir şekilde kullanılan kaplama ve yüzey işlem teknikleri görülmektedir.

KAPLAMA VE YÜZEY İŞLEM TEKNİKLERİ



Şekil 3.4 Kaplama ve yüzey işlem tekniklerinin sınıflandırılması (Karakan, 1998).

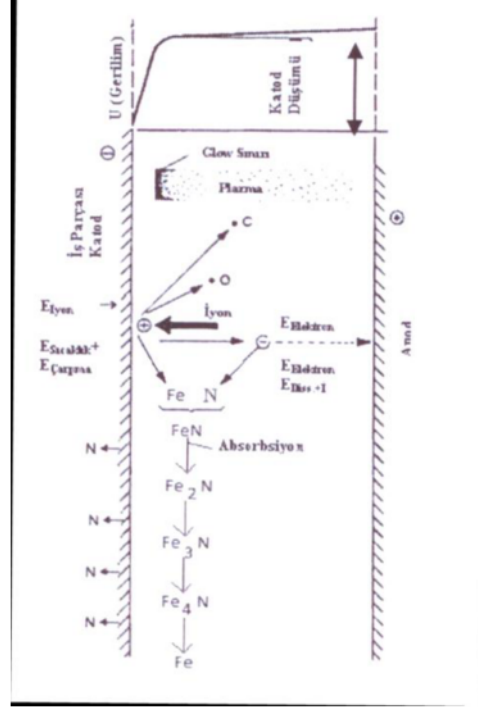
3.2 Yüzey İşlemleri

Tez kapsamında plazma ile yüzey sertleştirme işlemlerinden plazma ile borlama, plazma ile nitrokarbürleme, plazma ile karbürleme ve plazma ile nitrürleme gibi başlıca yüzey modifikasyonu yöntemlerinden plazma ile nitrürleme ile yüzey sertleştirme işlemi üzerinde durulmuştur.

3.2.1 Plazma Nitrürleme (İyonitürasyon)

3.2.1.1 Plazma Nitrürlemenin Mekanizması

Plazma nitrürlemenin mekanizması ile ilgili henüz kesin bir model mevcut değildir. Ancak plazma nitrürleme olayını en iyi açıklayan modellerin başında Edenhofer'in modeli gelmektedir (Edenhofer, 1974). Bu modele göre anod-katod arasına tatbik edilen gerilim(u) nedeni ile anod-katod (iş parçası) arasında (l uzunluğunda) oluşan elektrik alan şiddetinin (plazma içindeki elektrik yüklü parçacıklara (q) etki ettirdiği kuvvet sonucu hızlanan yüklü parçacıklar, özellikle katod (iş parçası) çevresinde çarpışma ile gaz atomlarını (N ve H) iyonize ederler. Bu sayede oluşan azot ve hidrojen iyonları da mevcut elektrik alanı etkisiyle gidip metal (iş parçası) yüzeyine çarparlar.



Şekil 3.5 Plazma nitrüleme işlemi süresince yüzey reaksiyonları (Karadeniz, 1990).

Anormal boşalma şeklinde, anod-katod arasında tatbik edilen gerilimin anod-katod arasındaki dağılımı lineer olmayıp, gerilim düşümünün hemen hemen tamamı katodun (iş parçası) birkaç mm çevresinde (önünde) gerçekleştiğinden bütün çarpışma ve iyonizasyonun tamamına yakını bu bölgede gerçekleşir Şekil 3.5 Bu olay iş parçasının tüm dış yüzeyine yayılır ve sonuçta iş parçasının dış yüzeyi ne şekilde (delikli, düz, karmaşık, pürüzlü v.s.) olursa olsun iş parçasının tüm dış yüzeyine homojen bir iyon bombardımanı, dolayısıyla iş parçası yüzeyinde homojen bir sertlik ve sertlik derinliği elde edilir.

Metal yüzeyine iyon bombardımanı sonucunda üç olay gerçekleşir (Karadeniz, 1990).

- a) Saçılma olayı: Yüze çarpan iyonlar yüzeyde yüksek sıcaklıklar oluşturarak buharlaşmaya yol açarlar. Bunun sonucunda iş parçası yüzeyindeki demir ve diğer alaşım elemanları atomları ve diğer metalik olmayan element atomları (C, O, N) ile elektronlar yüzeyden uzaklaştırılır. Malzeme yüzeyinde saçılma işlemi uygulanarak yüzey sertleştirmeye elverişli temiz bir yüzey tabakasının elde edilmesi sağlanır.

- b) Isınma: Yüzeye çarpan iyonların kinetik enerjilerinin bir kısmı ısı enerjisine dönüşür ve bir kısmını iş parçasının içine doğru nüfuz ettirir. Bu ısı enerjisi parçanın istenilen sıcaklığa kadar ısınmasını sağlar.
- c) Birikme: Yüzeye çarpan iyonların bir kısmı iş parçasına yayılırken, bir kısmı saçılma olayını sağlar. Saçılan demir atomları ile yüksek enerjili azot atomları yüzey civarında FeN şeklinde birleşip metal yüzeyinde birikebilirler. FeN bileşikleri sıcak metal yüzeyinde kararsızdır, bundan dolayı kararlı diğer nitrürlere dönüşürler (Fe₂-3N, Fe₄N). Dönüşme sırasında serbest kalan azot atomları metal içine veya yüzeye yayılır veya plazmaya döner.

3.2.1.2 Plazma Nitrürlemenin Avantajları

Son yıllarda dünyada endüstriyel olarak kullanımı yaygınlaşan ve ülkemizde de yeni yeni uygulama alanı bulan plazma nitrürleme sistemleri endüstriyel açıdan birçok avantaja sahiptir. Bu avantajları özetleyecek olursak,

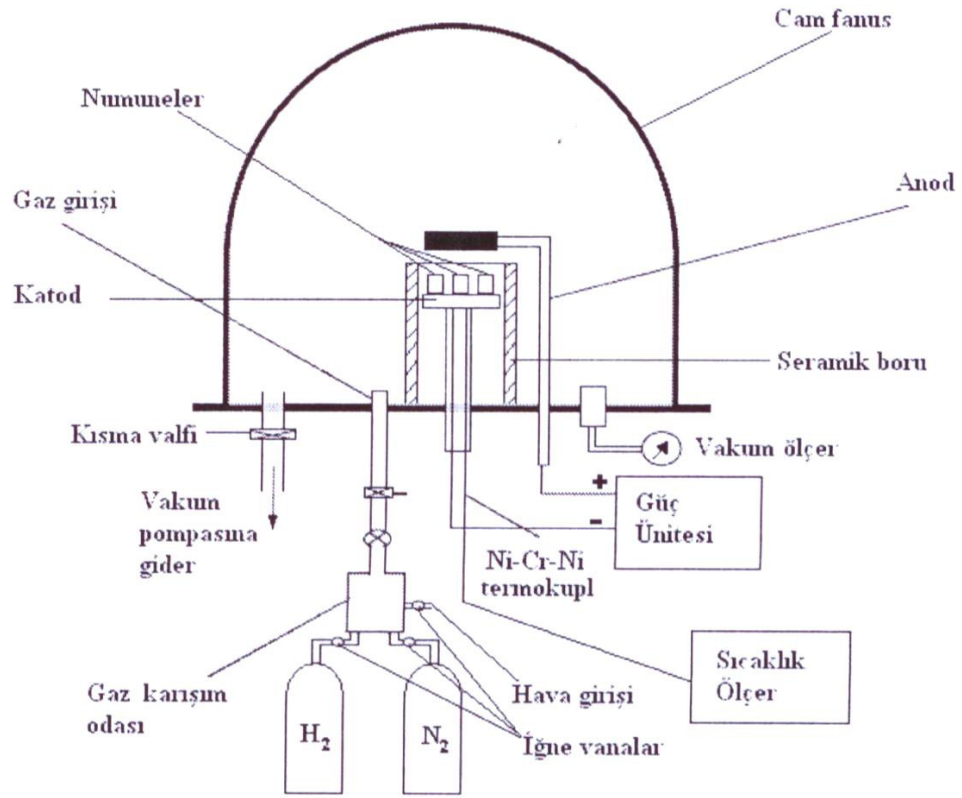
- 1) İyon nitrürleme termokimyasal bir yöntemdir, plazma işleminde zehirli olmayan maddeler kullanılır, böylece işletme ortamı çok temizdir ve çevre kirliliği yaratacak etmenlere sahip değildir.
- 2) Geleneksel metodlarla karşılaştırıldığında, iyonize olan gazın saçılma davranışından yararlanıldığından işlem zamanı daha kısadır. İşlem zamanı plazma nitrürlemede 15-20 dk'dan 48 saate kadar değişirken, gaz nitrürlemede 80 ila 100 saat arasında değişmektedir.
- 3) Parlak boşalma ile iş parçası direkt ısıtıldığından, iş parçasını ısıtmak ve sıcaklığını korumak için ilave ekipmanlara gereksinim yoktur. Elektrikli ısıtıcıların kullanımı ile kıyaslandığında ekipmanın enerji tüketiminin yarısı kullanılmaktadır.
- 4) İşlem düşük gaz basınçlarında gerçekleştirildiğinden gaz sarfiyatı düşük olmaktadır. Gaz tüketiminin düşük olması nedeniyle işletme maliyeti oldukça düşüktür.

- 5) Malzemeye bağlı olarak nitrüleme sıcaklığını (380 °C den 860 °C ye kadar) ayarlamak mümkündür. Normal yüzey sertleştirme işlemlerine göre daha düşük sıcaklıklarda işlem yapılabilir.
- 6) İşlem vakum ortamında yapıldığından, yüzeyde oksitlenme olmaz ve yüzey pürüzlülüğü çok azdır. Böylece nitrüleme sonrası ilave bir işlem gerekmez. Ayrıca boyutsal Şekil değişimi hemen hemen hiç yoktur ve metalurjik fazların oluşumuna daha fazla kontrol olanağı sağlar.
- 7) Gaz oranının ayarlanması ile beyaz tabakanın kompozisyonunu ayarlamak mümkündür. Böylece uygulama için uygun mekanik özellikler elde edilebilir.
- 8) Değişik Őekillere sahip parçalar nitrüleme işlemine uygun olup, bu parçaların her yerinde homojen nitr tabakası elde etmek mümkündür.
- 9) Yüzey sertleştirme işlemi istenmeyen yerleri maskeleye kolaylığı vardır.
- 10) Otomasyona uygundur.

İyonitrrasyon yöntemi diğer nitrüleme yöntemlerine göre hemen hemen her konuda üstünlük sağlamaktadır. Ancak sistemin kurulması aşamasında bazı maddi zorluklarla karşılaşılmasına rağmen işletmede ekonomiklik açısından hiçbir problem yaratmamaktadır.

3.2.1.3 Plazma Nitrüleme Yöntemi Ekipmanları

Genel olarak plazma nitrüleme düzeneği vakum kabı, vakum pompası, azot ve hidrojen gazı vericileri (tüpler) ve ayar sistemleri ile yüksek gerilim çıkışına sahip doğru akım kaynağından oluşmuştur. Plazma nitrüleme sistemi elemanları Şekil 3.6'da görülmektedir.



Şekil 3.6 Plazma nitrüleme sistemi şematik resmi.

- Vakum pompası: Plazma nitrüleme düzeneğinin temel elemanlarından birisi olan vakum pompası istenen vakumu kısa bir sürede sağlayacak şekilde seçilir. Vakum pompaları $1,013 - 1,013 \cdot 10^{-3}$ bar (760-1 Torr) kaba vakum, $1,013 \cdot 10^{-3} - 1,013 \cdot 10^{-6}$ bar ($1 - 10^{-3}$ Torr) ince vakum, $1,013 \cdot 10^{-6} - 1,013 \cdot 10^{-9}$ bar ($10^{-3} - 10^{-6}$ Torr) yüksek vakum ve $1,013 \cdot 10^{-9} - 1,013 \cdot 10^{-16}$ bar ($10^{-6} - 10^{-13}$ Torr) çok yüksek (ultra) vakum olarak tanımlanır (Bengisu, 1983).
- Vakum kabı: Vakum kabı, içerisine işlevi olan elemanları alabilecek minimum büyüklükte olmalıdır. Bunun nedeni, vakuma alınacak hacmin mümkün olduğunca küçük tutulmasıdır. Vakum kabı, birbirleriyle sızdırmazlık elemanı ile birleştirilen biri sabit, diğeri hareketli (hareketli kısım fanustur) iki temel kısımdan ibarettir. Hareketli kısım işlem esnasındaki olayları izleyebilmek için vakuma dayanıklı camdan olabileceği gibi, üzerine cam pencere takılmış metal bir silindir de olabilir. Bu durumda, fanus anod (+ uç) olarak kullanılabilir. Vakum kabının en önemli elemanı sabit kısım olan

ve üzerine bağlantıların yapıldığı kısımdır. Bu sabit kısım tabla olarak adlandırılır. Tabla, paslanmayı önlemek açısından paslanmaz çelikten imal edilebileceği gibi karbonlu çelikten de olabilir. Bir tabla üzerinde şu elemanlar bulunmalıdır.

- Vakum girişi
- Elektriki bağlantılar
- Gaz girişleri ve hava girişi
- Basınç ölçme bağlantısı
- Sıcaklık ölçme bağlantısı

Sistemde istenilen vakum değerine ulaşılması sistemi oluşturan elemanların birbirlerine bağlantılarının sızdırmaz olması ile mümkündür.

Vakum girişi, pompa ile vakum kabını birleştiren bir borudan ibarettir. Azot, hidrojen ve hava girişleri tablaya tek bir bağlantıyla yapılmış ve gaz karışımı daha önceden sağlanarak vakuma verilmiştir. Gaz girişlerinin vakum girişinden gazların kısadevre şeklinde görevini yapmadan atılmaması için mümkün olduğunca uzak tutulması gerekir. Parlak boşalmanın iş parçası ile anod olarak kullanılan çubuğun ucu arasında oluşmasını sağlamak için anod ve katodun kap içerisindeki kısımlarının (gövdelerinin) üzeri seramik ile izole edilmelidir. Kullanılan seramik malzeme mevcut sıcaktan etkilenmemektedir.

- Güç kaynağı: Plazma nitrürleme düzeneğinin sağlıklı çalışmasını sağlayan en önemli kısımlardan birisidir. Yüzey mühendisliğinde doğru akım güç kaynakları kullanılmaktadır, fakat günümüzde darbeli doğru akım (pulsed DC) veren güç kaynakları da kullanılmaktadır.
- Gaz vericileri: Plazma nitrürlemede kullanılan gazlar N_2+H_2 , N_2+H_2+Ar karışımları olabildiği gibi, amaca göre bunlara hidrokarbon gazı ilave edilmiş karışımlarda kullanılabilir. Azot gazı nitrürlemeyi sağlarken, hidrojen gazı da azottan daha düşük disasyasyon ve iyonizasyon enerjisine sahip olduğundan

dolayı parlak boşalma olayını başlatabilmek ve malzeme yüzeyinin temizlenmesi açısından gereklidir.

3.2.2 İyon İmplantasyonu (İyon Aşılama)

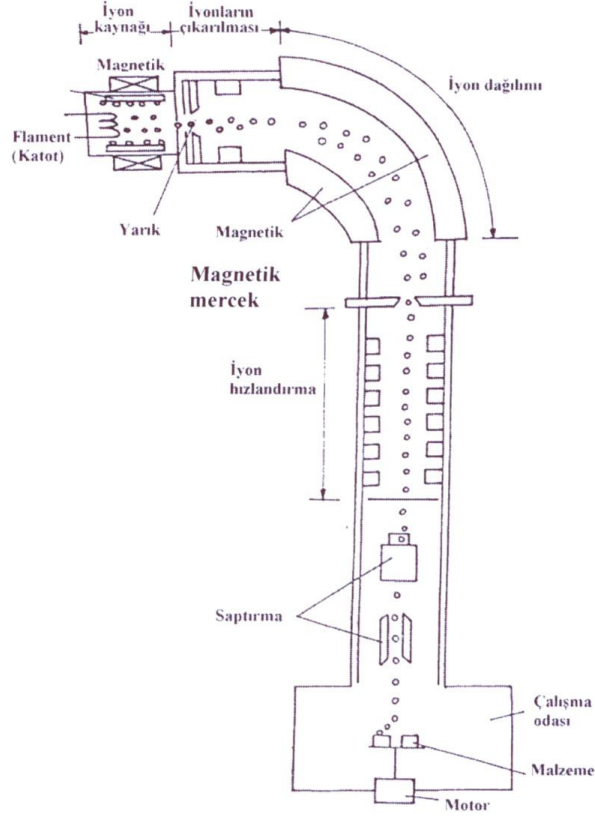
İyon implantasyonu bir elementin iyonize edilmiş atomlarının, diğer malzemenin yüzeysel bölgelerinin içine sokulması olup, malzemenin en dış tabakalarının bileşimi ve özelliklerini değiştirmek amacıyla uygulanan bir yöntemdir. İyon implantasyonu, seçilmiş atomların iyonize olmuş partiküllerinin katıların yüzey tabakasına girmesi ile yakın-yüzey bölgelerinin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin değiştirilmesi esasına dayanır.

Çeşitli amaçlara yönelik, çeşitli iyon implantasyon yöntemleri mevcuttur. Bunlar içerisinde yüzey ıslahında pratik değeri olan ve uygulama alanı bulan tek yöntem ışıklı boşalma bölgesinin üst normal (instabil) boşalma bölümü içinde oluşan plazma ortamında yapılan iyon implantasyonudur.

Günümüzde, iyon implantasyonu malzemelerin mekanik ve kimyasal özelliklerinin iyileştirilmesinde güçlü bir metot olarak tanımlanmaktadır. Bir veya birden fazla elementin atomları iyon haline (pozitif yüklü atomlar) getirilerek ortamında (havasız alınmış, çok düşük basınçlı ortamda) yüksek gerilim altında (10.000 ile 150.000 Volt) hızlandırılarak bir malzeme yüzeyine büyük kinetik enerjilerle bombardıman edilerek yüzeyden içeri doğru (0,1- 3 mikron) derinliğe nüfuz ettirilir.

Pratikte çeşitli iyon implantasyon yöntemleri mevcut olup, bunların hepsinde atomlara dışardan enerji vererek, onları iyonize etmek suretiyle oluşturulan iyonlar elektrik ve magnetik alan kuvvetleri ile yönlendirilip, hızlandırılarak, katı metaller üzerine bombardıman edilir. Buradaki iyonizasyon işlemi genellikle plazma ortamında, plazma enerjisi sayesinde gerçekleştirilmekte ve metale çarpan iyonların meydana getirdiği atomik yer değişim, kafes hasarına yol açmaktadır. İyon

implantasyonu malzeme yüzeyinde basma gerilimleri oluşturur. Bu gerilimler var olan çatlakları kapatır ve yeni çatlak oluşumunu engeller.



Şekil 3.7 İyon implantasyonu sisteminin şematik şekli.

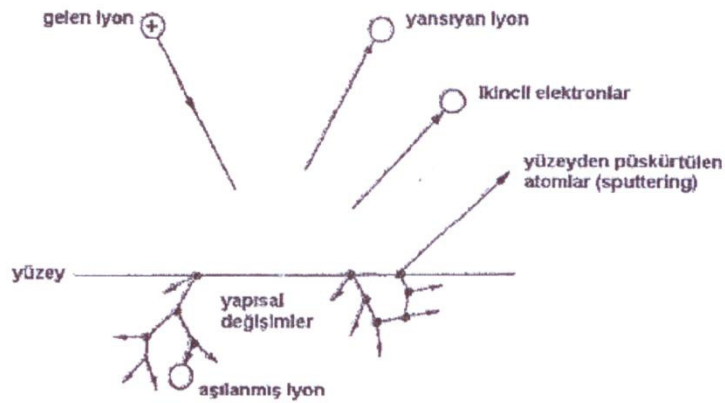
Gelen iyonun malzemede oluşturacağı yeni yüzey, işlem sırasında iyonlarla gelen enerjinin miktarına büyük oranda bağlıdır. Her bir etki, farklı enerji aralığında oluşur. Nüfuz eden iyonlar yüzey malzemesiyle etkileşerek, yakın yüzey bölgesinin bileşim ve yapısının değişimine neden olur. Gelen iyonlarca oluşturulan çarpışma şelalesi, atomların kafes konumlarının değişmesine neden olurlar.

İyon implantasyon işlemi kaplama işleminden farklıdır, meydana getirilen tabaka malzemenin iç kısımlarında difüzyonla tabaka oluşturma esasına dayanmaktadır.

3.2.2.1 İyon İmplantasyonunun Metalurjik Etkileri

Şekil 3.8’de şematik olarak görüldüğü gibi, bir elementin iyonu aynı cinsten veya farklı cinsten bir malzemenin yüzeyine çarptığında şu olaylar olabilir;

- İyon geriye yansıyabilir, bu sırada muhtemelen nötrleşebilir,
- İyonun çarpması ile numuneden elektron fırlayabilir (ikincil emisyon),
- İyonun çarpması, numune atomlarının kendi aralarında çarpışarak yüzeyden dışarı bir atom fırlamasına neden olabilir (iyon emisyon),
- İyon numune içine girebilir (iyon aşılama),
- İyon çarpması numunenin yapısal düzenlenmelerine neden olabilir. Bunlar; boşluk oluşumu, atomların yerinden oynaması ve kafes kusurları oluşumu şeklinde sıralanabilir.



Şekil 3.8 Metal yüzeye çarpan yüksek enerjili iyonun davranışı.

İmplant edilmiş malzemedeki değişimler;

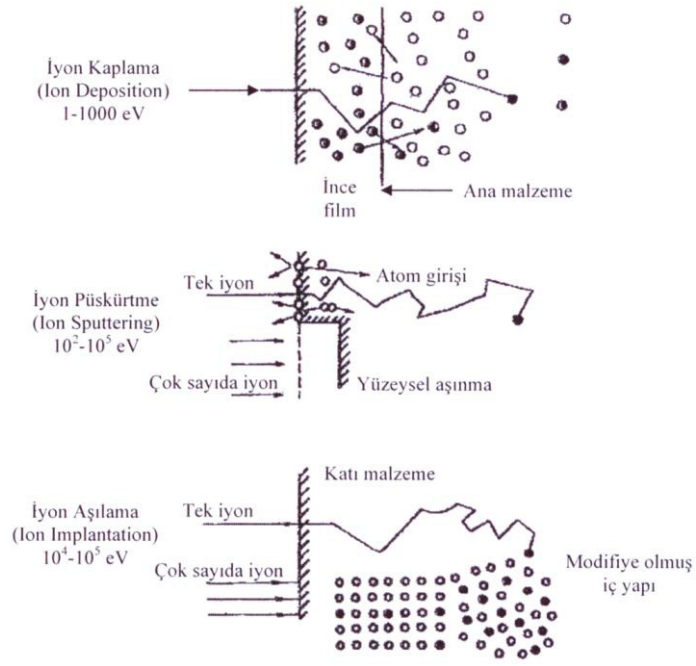
- İmplant edilmiş iyonlar dislokasyonlar gibi yapı hatalarıyla etkileşerek bunların hareketini zorlaştırır ve önler,
- Yüzeye yakın bölgeye zorla enjekte edilen atomlar kalıcı basma gerilmeleri oluşturur. Bu da, yüzey çatlaklarının aşınma koşullarında açılma eğilimini azaltır,
- İşlem esnasında azot iyonlarının krom ve vanadyum gibi alaşım elementleriyle birleşmesi sonucu yüksek sertliğe sahip nitürler oluştururlar,

- İyon implantasyonu metallerin en üst yüzey bölgelerinin kimyasal afinitelerini azaltır, normal oksit gelişmesini teşvik eder, şeklinde sıralanabilir.

3.2.2.2 İyon İmplantasyonunun Diğer Yöntemlerden Farkları

İyon implantasyonu ile alaşım oluşumunu, nitrürasyon ve geleneksel ermokimyasal işlemlerden ayıran çeşitli özellikler mevcuttur. Bu özellikler şöyle sıralanabilir;

- Yüksek enerjiye sahip (> 10 keV) iyon implantasyonu bileşiminde termodinamik bir sınırlama olmadan yüzeye yakın bir bölgede özel bir atomik karışım oluşturur.
- Elde edilen derinlik ve yoğunluk profilleri, iyon akışı ve kinetik enerjinin optimize edilmesi ile kontrol edilebilir.
- Çarpan iyonlarının neden olduğu atomik yer değişimi ve atomik taşınımını teşvik eden büyük kafes hasarları ortaya çıkabilir.
- İşlem, kafes yapısı içinden önemli derecede atom çıkarma işlemidir.
- İyon implantasyonu atermal (ısıl olmayan) bir prosestir.
- İyon implantasyon işleminin en önemli özelliği malzeme sınırlaması olmamasıdır, tüm metalik malzemelere uygulanabilir olmasıdır.



Şekil 3.9 Enerjilerine göre iyon bombardımanı etkileri.

3.2.2.3 İyon İmplantasyonunun Avantaj ve Dezavantajları

İyon aşılama işleminin avantajlarını şu şekilde belirtmek mümkündür;

- Hemen hemen her elementin malzeme içerisine aşılması mümkündür.
- Malzeme sınırlaması yoktur, tüm metalik malzemelere uygundur.
- Herhangi bir termodinamik sınırlama olmadığından, difüzyon için yüksek sıcaklıklara ve kimyasal reaksiyonlara ihtiyaç yoktur.
- İşlem sıcaklığı düşük olduğundan (150 °C' nin altında) malzemede herhangi bir çarpılma ve kırılma meydana gelmez.
- Son yapılan işlemdir, yüzeylerin parlaklığı işlem sırasında bozulmadığından tekrar parlatma gerektirmez.
- İyon aşılama bir kaplama yöntemi olmadığından yapışma, sıyırılma, dökülme gibi problemleri yoktur.
- Malzeme boyutlarında herhangi bir değişiklik meydana getirmediğinden, hassas toleranslara sahip parçalara uygulanabilir.
- Malzeme boyutunda büyüme ve yüzeyde aşınma işlemleri yoktur.

- İşlem vakum altında uygulandığından, malzemenin oksitlenme tehlikesi yoktur.
- Vakum işlemi temizdir, çevreye karşı zararlı değildir.
- Bu yöntemle katı çözünebilirlik sınırı aşılabılır.
- Difüzyon tabakası yüzeyi ve iyon türlerine göre değişkendir.
- Alaşımlama difüzyon sabitinden bağımsızdır.
- Keskin ara yüzey olmaması nedeniyle adhezyon sorunu yoktur.
- Otomasyona elverişli olduğundan yüksek kontrol özelliği vardır.
- İşletme maliyeti düşüktür.

İyon aşılama işleminin dezavantajlarını şu şekilde belirtmek mümkündür;

- Yöntem bir vakum sistemi gerektirir.
- İyon aşılama sisteminin ilk kurulum maliyeti oldukça yüksektir.
- İyon aşılama oldukça sığ bir bölgede gerçekleşir.
- İşlem ışık hattı boyunca doğrusal gerçekleştiğinden karmaşık geometrili parçaların aşılması mümkün değildir. Bu nedenle sadece görünen düzlemsel ışına dik yüzeyler işlem görebilir. Bu problemin giderilmesine yönelik çalışmalar plazma ortamında iyon aşılama (PIII) tekniğinin gelişmesini sağlamıştır.

3.2.3 Plazma Daldırma İyon İmplantasyonu (Plazma Daldırma İyon Aşılama)

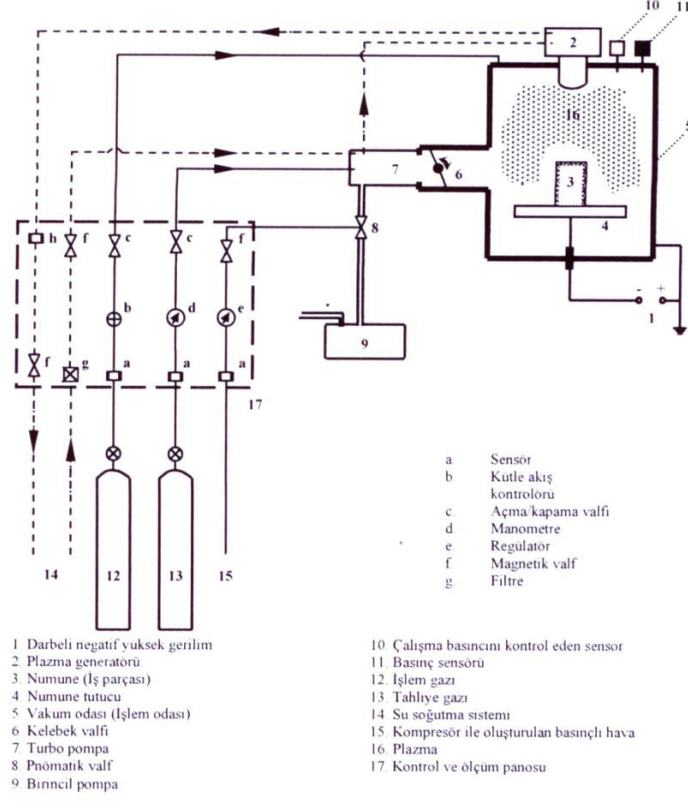
Plazma daldırma iyon implantasyonu (PIII) yöntemi, yüksek enerjiye sahip iyonların yüzeye bombardmanı ile iyi bir yüzey modifikasyonu sağlar. PIII yüksek enerjili iyon destekli biriktirmede de (deposition) kullanılmaktadır. PIII tekniği üzerine çalışmalar ilk olarak metal yüzeylerin paslanma ve aşınmaya karşı dayanıklılıklarının artırılması ve iletkenlerin elektriksel iletkenliklerinin artırılması ile başlamıştır. PIII yönteminin en önemli avantajı karmaşık geometrili parçaların yüzeylerinin iyileştirilebilmesidir. PIII, iyon implantasyonu ile plazma nitrüleme yöntemlerinin karma bir tekniği olarak ortaya çıkmıştır. PIII tekniği, iyon implantasyonu yönteminin çok sığ işlem tabakası oluşturması, karmaşık parçalarda işlemin uygulanmasının zorluğu gibi dezavantajları ortadan kaldırmak ve aynı

zamanda plazma nitrürlemeden daha düşük sıcaklıklarda uygulanabilen bir yöntem geliştirme çalışmaları sonucu ortaya çıkmıştır.

PIII ile metal yüzeylerin ıslahında azot, karbon ve bor gibi elementlerin iyonları metal yüzeylerine enjekte edilmektedir (aşılansmaktadır). PIII işleminde vakum ortamında bir darbeli doğru akım kaynağının negatif kutbu (katot) işlem göreceğ parçaya bağlanır ve bir plazma üretici aracılığıyla plazma oluşturulur. Plazmanın oluşturduğ işlem odasına işlem gazı verilir. İşlem gazı olarak genellikle N₂ (azot) kullanılmaktadır. Plazma içine giren N₂ molekülleri öncelikle plazma içindeki hareketli parçacıklara (örneğin elektron ve iyonlara) çarparak disose olup atomlarına ve akabinde de iyonize olup iyon ve elektronlarına ayrılmaktadırlar. Oluşan işlem gazının iyonları (N⁺¹) anod-katod (iş parçası arasına) tatbik edilen gerilim (u) sonucu oluşan elektrik alan şiddeti etkisinde kalarak $F=q \cdot E$ kuvveti (yükü parçacığı hareket ettiren kuvvet) ile katoda (iş parçasına) yönelerek, belirli bir hız ve kinetik enerji ile iş parçasına (katoda) çarparlar. Pozitif iyonlar negatif kutup olan iş parçasına çarparak parça yüzeyinden içeriye doğru difüze olurken, bir kısım enerji ısı enerjisine dönüşür ve iş parçasını ısıtır.

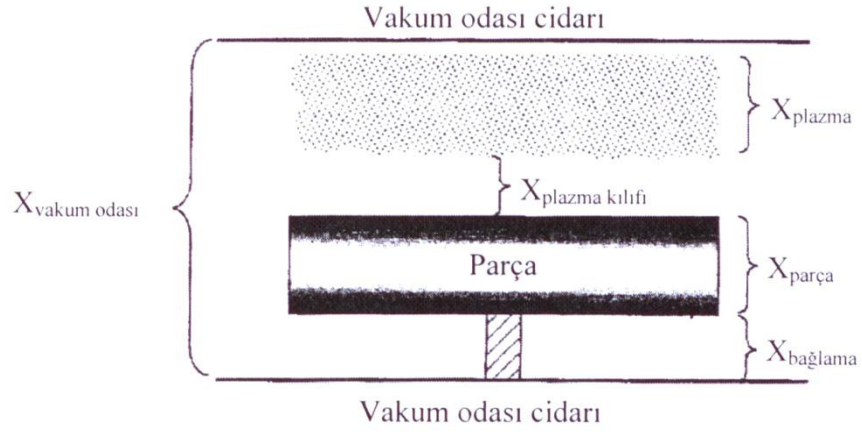
Plazma daldırma iyon implantasyonu (PIII), karmaşık geometrili nesnelere geleneksel ışık-hattı yöntemi ile doğrusal iyon implantasyonu yapılamadığı için geliştirilmiştir. İyon implantasyonunda, üreteçten çıkan iyonlar bir ışık hattı (görüş hattı) boyunca doğrusal bir yol izleyerek implantasyonu yapılacak parçaya ulaşırlar. Bu durumda arzu edilen implantasyon gerçekleştirilebilmesi, parçanın ve iyon ışınının uygun şekilde yönlendirilmesine bağlıdır ve ışının işlem göreceğ yüzeye dik olması gerekir. Eğer parça yüzeyi düz değil de ayrıntılı bir geometriye sahip ise, iyonlar doğrusal yol izledikleri için yönlendirmeler yeterli olmaz ve yüzeyin her yerinde istenilen implantasyon sağlanamaz. Plazma daldırma iyon implantasyonunda ise işlem göreceğ parça ne kadar karmaşık geometride olursa olsun, parça plazma halindeki iyon bulutu içerisine daldırıldığı için parçanın yüzeyine veya yüzeylerine istenildiği gibi implantasyon işlemi yapılabilir.

Şekil 3.10'da PIII sisteminin şeması görülmektedir. Burada vakum odası, gaz besleme ünitesi ve vakum oluşturma sistemi, plazma üretici, elektriki izoleli numune tutucu ve yüksek gerilimli darbe (darbe gönderme) generatörü vardır.



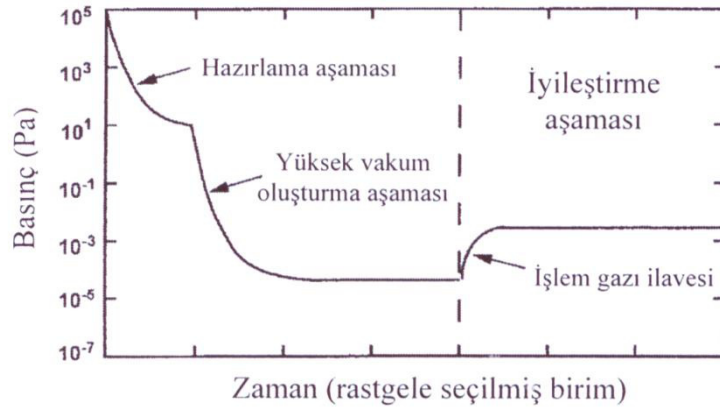
Şekil 3.10 Plazma daldırma iyon implantasyonu sistemi şeması. (Gençer, 2010)

- Vakum odası: Vakum odası ölçüleri, plazmayı, plazma kılıfını, parçayı ve bağlama elemanı ölçülerini içerecek şekilde dizayn edilir. Vakum odası geometrisi silindir, dikdörtgen, kare veya zil formunda olabilir ve yere düşey veya yatay olarak yerleştirilerek dizayn edilir. Vakum odası paslanmaz çelik, karbonlu çelik ve alüminyum malzemeden yapılmaktadır.



Şekil 3.11 Vakum odası ölçülerinin şematik gösterimi (X: mesafe) (Anders, 2000)

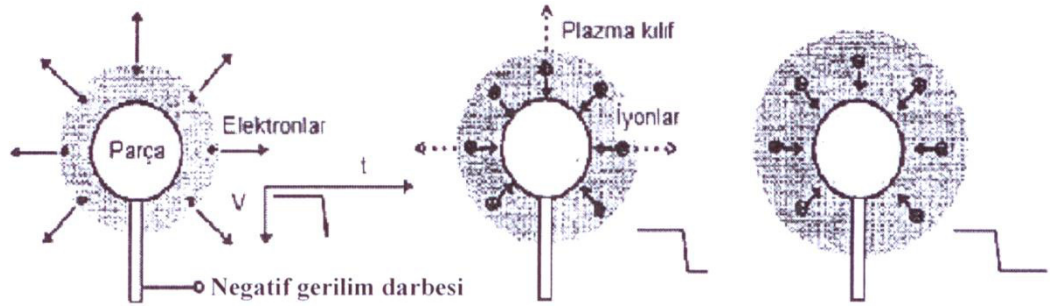
- Vakum oluşturma sistemi: Vakum odası (işlem odası) içindeki basıncı 10^{-5} – 10^{-3} mbar (10^{-3} - 10^{-1} Pa) değerlere kadar düşürmeyi sağlar.
- Gaz besleme sistemi: İyonizasyonu sağlanacak gazı vakum odası içine vermeye yarar.



Şekil 3.12 PIII vakum ortamı oluşturmada yapılan pompalama işleminin üç aşaması (Anders, 2000).

- Yüksek gerilimli darbe (şok gönderme) generatörü: İş parçasına bu generatör ile birkaç kilovolttan 100kV'a kadar değişen negatif darbeli yüksek gerilimli uygulanır. Uygulanan negatif gerilimin oluşturduğu elektrik alan şiddeti elektronları, iş parçasından uzaklaştırırken, artı iyonları plazmadan iş parçasına doğru hızlandırır. Literatürde darbe süresi birkaç saniyeden 150

μs 'ye kadar verilmiştir. Bu darbe tekrarlaması frekansları birkaç Hertz'den 3kHz'e kadar değişmektedir. Plazma içindeki iyonlar ışık parçasına doğru hızlandırılırlar ve numuneye implante edilirler. Bu işlem numune yüzeyinin her tarafına aynı zamanda yapılır. Işık parçasının yalnızca numune tutucuya temas eden kısmı korunmuş olur. Şekil 3.13'te yüksek gerilim darbeleri esnasındaki işlem gösterilmiştir. Darbe esnasında meydana gelen elektrik alanında, iyonlardan daha hızlı hareket eden elektronlar negatif ön gerilim ile kutuplanmış numuneden uzağa hızlandırılmaktadır.



Şekil 3.13 Plazma kılıfı oluşturma sürecinin (Yüksek gerilim darbesi sırasında süreç) gösterim şeması; yüksek gerilim darbeleri numuneye uygulanıp; elektronlar geri püskürtülerek; iyonlar numuneye doğru hızlandırılmış ve plazma kılıfı genişlemiştir (Ensinger, 1998).

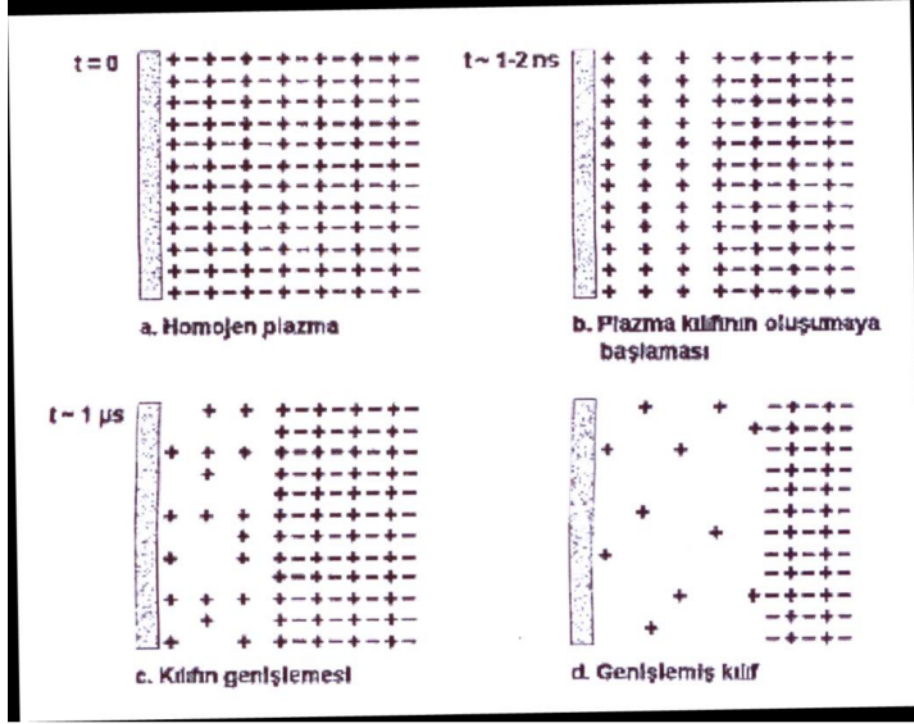
- Plazma üretici: Plazma birkaç teknik ile elde edilmektedir. En önemlileri ön gerilim ince talle d.c. parlak boşalma, mikrodalga uygulama, çoğunlukla elektron atom savurucu rezonans biçimi ve kapasiteli veya indüktiveli bağlantılı radyo frekanslıdır. En basit ve pahalı olmayan yöntem d.c. parlak boşalma metodudur. Ön gerilim ince talle d.c. parlak boşalmalı yöntem, ilk plazma kaynaklı iyon implantasyonu (PSII) deneyleri için kullanılmıştır. Tipik olarak oldukça düşük iyon yoğunluğu sağlar. İnce tel plazma içerisinde metal kirlenmesi oluşturabilir. Bu tez çalışmasında kullanılan PIII sistemi bir mikrodalga üreteciye sahiptir. Mikrodalga plazma üretici ile plazma elde edildikten sonra deney parametreleri girilerek işleme başlanmaktadır.

İyon implantasyon tekniklerinin tipik özellikleri temel olarak düşük işlem sıcaklıklı teknikler olmalarıdır. Bununla birlikte, işlenmiş bölge çok derin değildir.

PIII aracılığıyla iyon implantasyonu çok düşük sıcaklıkta iyi şekilde gerçekleştirilebilir, fakat bu durumda iyon enerjisi, iyon akım yoğunluğu ve güç girişi düşük tutulmalıdır. Ayırıcı mıknatıslı doğrusal ışın-hattı iyon implantasyonu ile kıyasla PIII 'nin tipik özelliği, iyon kütle ayrımının olmamasıdır. PIII temel olarak, görünüşü doğrusal olmayan bir tekniktir. Kompleks şekilli iş parçaları işlenebilir. Üç boyutlu numune işleme, iyon ışın demeti kullanma, ayırıcı mıknatıslı ışın-hattı gerektirmez. PIII ekipmanı geleneksel iyon implantasyon ekipmanından böylece daha basittir ve daha ucuzdur. Büyük ve ağır nesnelere kontrol altında tutmak oldukça kolaydır. Sadece iş parçalarının, parça tablası üzerine yerleştirilmeleri zorunludur.

PIII işleminde yarı iletken eldesi için düşük gerilim değerleri kullanılırken, metalürjik (biyoyumluluk, korozyon direnci vb...) uygulamalar için yüksek değerler kullanılır. Fiziksel açıdan bakıldığında iş parçasına uygulanan gerilimin bir alt sınırı olmamakla birlikte, ark oluşumu gibi nedenlerle üst sınırı vardır. Gerilimin puls şeklinde uygulanmasının temel sebebi, yüzeydeki ark oluşumunun önlenmesidir. Bu nedenle puls süresi, ark oluşumu için gerekenden kısa olmalıdır. Diğer bir sebep ise plazmanın yeniden toparlanmasına izin vermek yani iş parçası etrafındaki plazma kılıfını taze iyonlarla doldurarak, işlemin sürekliliğini sağlamaktır. Şekil 3.14'te plazma kılıfı içindeki iyon ve elektronların zamana bağlı davranışları şematik olarak gösterilmiştir.

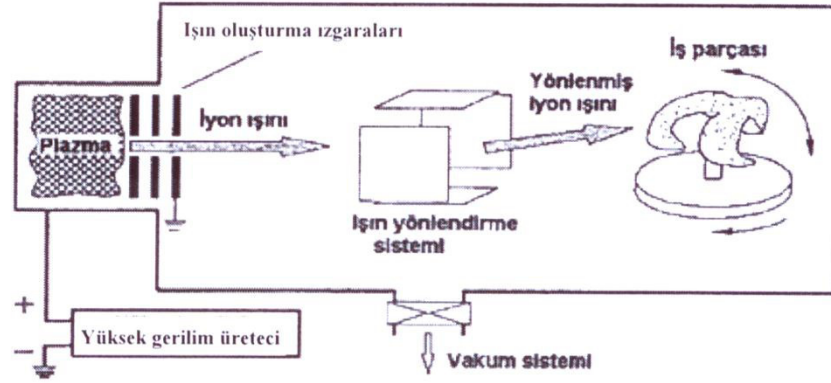
Şekil 3.14 (a)'da homojen bir plazmaya daldırılmış iş parçası görülmektedir. PIII işleminde, iş parçası plazmaya daldırılır ve plazma potansiyeline göre daha yüksek negatif gerilim darbesine bağlanır. Uygulanan yüksek negatif gerilim elektronları iş parçasından uzaklaştırırken, pozitif iyonları plazma üreticisinden iş parçasına doğru yönlendirir, bu sayede iş parçası etrafında plazma kılıfı oluşturularak implantasyon gerçekleştirilir (Şekil 3.14 b). Zaman geçtikçe Şekil 3.14(c) ve Şekil 3.14 (d)'de görüldüğü gibi iyonlar implante edilir ve plazma homojenliğini yitirir. Plazmanın yeniden homojen hale gelmesi, gerilimin kesilip tekrar yüklenmesi (puls edilmesi) ile mümkündür ve PIII işlemi bu şekilde devam eder.



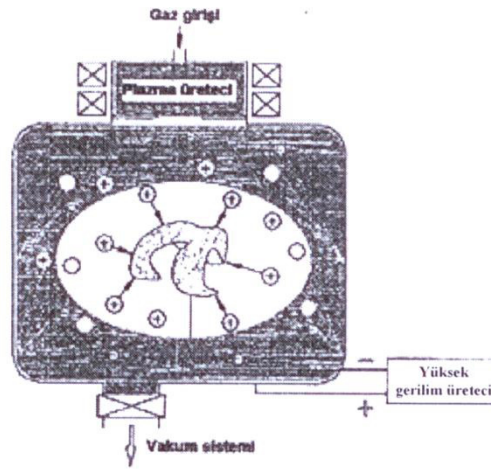
Şekil 3.14 Plazma kılıfı içindeki iyon ve elektronların zamana bağlı davranışları (Anders, 2000).

3.2.3.1 Geleneksel İyon İmplantasyonu İle Plazma Daldırma İyon İmplantasyonunun Karşılaştırılması

Geleneksel iyon implantasyonu yöntemi, plazmadaki iyonların hızlandırma ızgaralarından geçirilerek hızlandırılması ve iyon ışını demeti halinde bir ışık hattı boyunca iş parçası yüzeyine bombardıman edilmesi esasına dayanır. Bir başka deyişle; iyonlar malzeme yüzeyine dik gelirler ve görüş hattı boyunca yüzeyden içeriye girerler. Eğer iş parçası düzlemsel değilse, yani karmaşık bir geometriye sahipse, bütün yüzeylerinin aşılabilmesi için iş parçasının implantasyonu sırasında parça geometrisine uygun olarak döndürülmesi gerekir. Bu da yönteme karmaşıklık katar ve işlem maliyetini yükseltir (Şekil 3.15 a). Plazma daldırma iyon implantasyonu, geleneksel iyon implantasyonu teknolojisinden farklı bir sistemdir. P^{III} yöntemi, geleneksel iyon ışını implantasyonu yönteminde bulunan görüş hattı kısıtlamasını giderir. P^{III} tekniğinde, yüzeyi implantasyona tabi tutulacak iş parçası plazma ortamına daldırılır. Parçaya darbeler (puls) halinde uygulanan yüksek negatif gerilimin oluşturduğu elektrik alan şiddeti ile, artı yüklü numune yüzeyine çarptırılarak implantasyon gerçekleştirilir (Şekil 3.15 b).



(a) Geleneksel iyon aşılama sisteminin şematik gösterimi

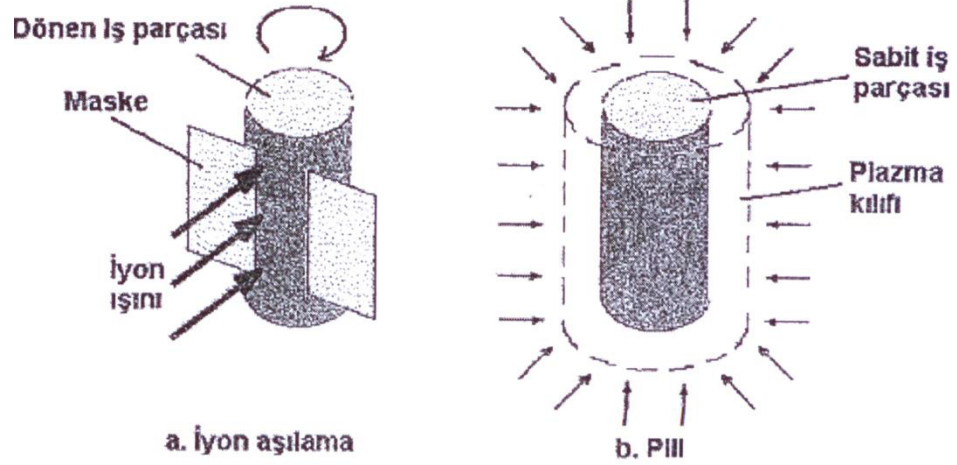


(b) Plazma ortamında iyon aşılama sisteminin şematik gösterimi

Şekil 3.15 Geleneksel iyon implantasyonu ve PIII sistemlerinin şematik olarak karşılaştırılması (Saklakoğlu, 2004).

Geleneksel iyon implantasyonunda gelen iyon ışını yüzeye dik çarptığı zaman implantasyon en iyi seviyede gerçekleşir. İyon ışınının gelme açısının iyon ışınının çarptığı düzlemsel yüzeye göre en fazla 20° ile 30° lik sapma yapmasına izin verilebilir ve bunun için iş parçasında maskeleme kullanılmalıdır. Geleneksel iyon implantasyonunda, yüzeydeki iyon dozunun homojenliğini sağlamak için maskeleme yapmak gerekir (Şekil 3.16 a). Aksi halde implantasyon sırasında implantasyondan ziyade yüzeyden saçılma meydana gelir. İş parçası maske kullanımı için yeterince simetrik bir yapıya sahip olsa bile, maskeleme işlemi sistem performansını düşürür, çünkü maskenin üstünden ayrılan ışın parçası üretim veriminde bir kayıp oluşturur. Bunun yanında, maskenin malzemesi iş parçası malzemesinin aynısından yapılmadığı takdirde maskenin saçılması iş parçasını kirletebilir. PIII sisteminde

iyonlar, yüzeye dik gelir. Dolayısıyla PIII sistemi, geleneksel ışık hattı sisteminin ışık hattı sorununu giderdiği gibi doz sorununu da çözmüş olur (Şekil 3.16 b) (Anders, 2000).

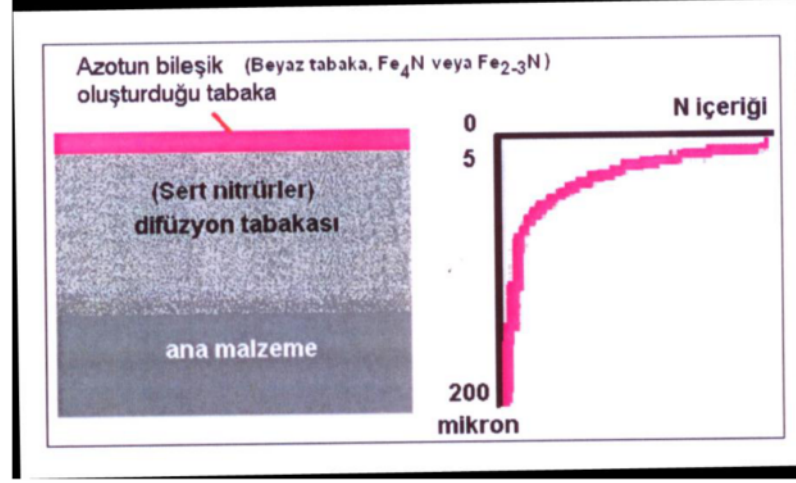


Şekil 3.16 İyon implantasyonu ve PIII'nın şematik olarak karşılaştırılması (Anders, 2000).

3.2.3.2 Plazma Nitrürleme İle Plazma Daldırma İyon İmplantasyonunun Karşılaştırılması

Plazma daldırma iyon implantasyonu, ilk olarak büyük parçaların azot iyon implantasyonu için geliştirilmiştir. İlk bakışta bir azot PIII sistemi, metal parçaların yüzey sertleştirilmesinde yaygın olarak kullanılan plazma nitrürleme sisteminden farksızmış gibi görünebilir. İki yöntem arasındaki fark, iş parçası yüzeyine gelen gerilim ve ortalama güç yoğunluğudur. Plazma nitrürlemede nispeten düşük gerilim ve çok yüksek akım gücüne sahip DC üretici kullanılır. Bu durum, iş parçası üzerinde oldukça büyük bir ortalama güç yoğunluğu oluşturarak iş parçasını 500°C'tan daha yüksek sıcaklıklara ulaştırır. Bu yüksek sıcaklık, azotun iş parçası yüzeyinden içeriye birkaç milimetreden daha fazla difüzyonla girmesine neden olur. PIII'da çok yüksek bir gerilim üretici kullanılır, tepe akımı yeterince büyük olmasına rağmen pulsmonitörünün (darbeli akımın ayarlanabileceği makine üzerindeki ekran) DC (Doğru Akım) şarj ünitesi zaman ortalamalı akımı sınırlandırır ve böylece iş parçası üzerindeki ortalama güç yoğunluğunu azaltır. Nitrürleme yöntemiyle yüzey sertleştirilmenin getirileri tartışılmazdır. İşlem teorik olarak 400-

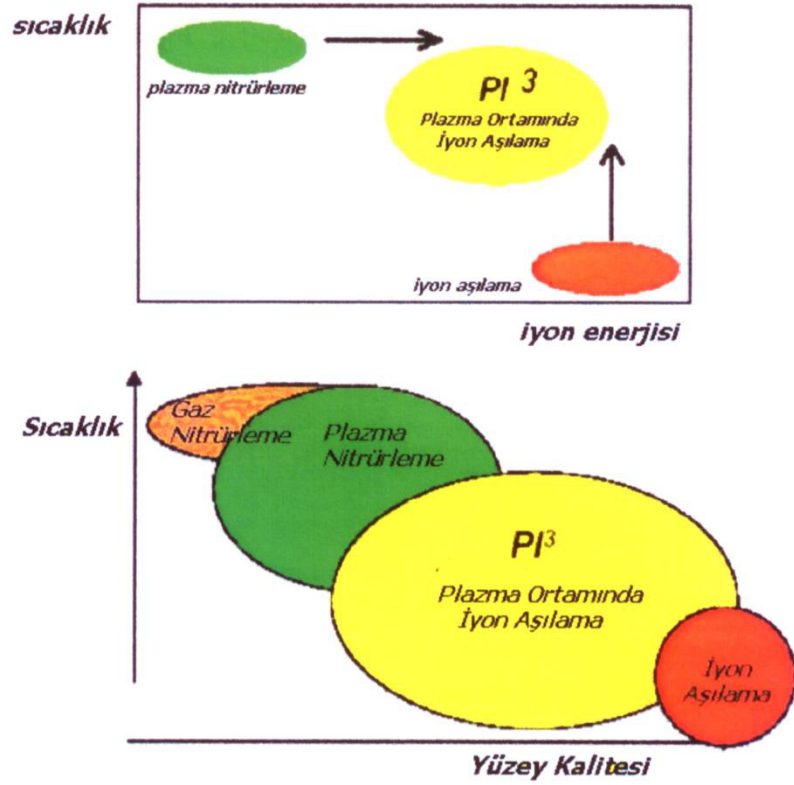
600°C sıcaklıklarda gerçekleştirilen, elektriksel olarak iletken malzeme yüzeyine azot ara yer atomunun yayınma işlemidir.



Şekil 3.17 Nitrürlemenin şematik tanımı (Saklakoğlu, 2004)

PIII yöntemi, plazma nitrürlemeye göre daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilir. Bu ise ana malzemenin yapısını değiştirmeden ve hemen hemen hiç çarpılma gerçekleşmeden işlemin tamamlanması anlamına gelir. Yani, son işlem olarak uygulanabilir. PIII yönteminde genellikle saf azot kullanılır ve işlem plazma nitrürlemeden yaklaşık üç kat daha düşük basınçta gerçekleştirilir. İyonlar yüksek gerilim darbeleri ve düşük basınç ortamında iş parçası yüzeyine hızla çarparak yüzeyden içeriye girerler. Şekil 3.18 (a)' da iyon enerjileri ve işlem sıcaklığı açısından plazma nitrürleme, geleneksel iyon implantasyonu ve PIII yöntemi karşılaştırmalı olarak gösterilmektedir.

Şekil 3.18 (b)' de PIII' de işlem sıcaklığına bağlı olarak yüzey kalitesi değişimi diğer yöntemlerle karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Yüzey kalitesinin oda sıcaklığı yöntemi olan iyon implantasyonuna (aşılama) çok yakın olması, yöntemin büyük bir avantajını oluşturmaktadır.



Şekil 3.18 PIII sıcaklığına göre (a) iyon enerjisi ve (b) yüzey kalitesinin karşılaştırılması (Saklakoğlu, 2004).

3.2.3.3 Plazma Daldırma İyon İmplantasyonu'nun Avantajları

Plazma daldırma iyon implantasyonu'nun avantajları şu şekilde sıralanabilir:

- Düşük sıcaklıkta uygulanabildiğinden malzemenin şekil değişikliği (deformasyonu) söz konusu değildir. İhmal edilebilir düzeyde distorsiyona sebep olur.
- Vakumda uygulandığı için malzemenin oksitlenme tehlikesi yoktur. İşlemden sonra mikro çatlaklar kapandığından malzemenin korozyon direnci yükselir.
- İşlem sıcaklıkları ayarlanabilir ve kontrol edilebilir.
- 150 – 500 °C arasında işlem gerçekleştirilebilir.
- Bu bir katmanlama ve kaplama yöntemi değildir. Katmanlama ve kaplama yöntemlerindeki yapışma sorunu ve kullanım sırasında kaplanan malzemenin dökülmesi problemi implantasyon tekniğinde yaşanmaz. Çünkü plazma daldırma iyon implantasyonunda yapışma söz konusu değildir. İyon

implantasyonunda yüzeyde meydana gelen yapısal değişiklik ile implante edilen malzeme ana malzemenin bir parçası durumunu alır.

- Cilalanmış yüzeylerin parlaklığı bozulmaz, işlemten sonra tekrar parlatmak gerekmez.
- Malzeme boyutlarında hiçbir şekilde değişikliğe neden olmadığı için çok sıkı toleranslara sahip hassas aletlere, makine parçalarına da uygulanabilir. Son işlem olarak uygulanabilir.
- İmplant edilen malzemelerin çalışma ömürleri fevkalade artar (Ortalama olarak 6-20 kat artar).
- Temiz ve çevreci bir işlemdir, siyanürlü kimyasallar ve amonyak gazı kullanılmaz.

3.2.3.4 Plazma Daldırma İyon İmplantasyonunun Dezavantajları

Plazma Daldırma İyon İmplantasyonu'nun dezavantajları ise şunlardır:

- Termomekanik işlemlerde değişime uğramış bölgenin derinliğinin 20-3000 μm olduğu düşünülürse, plazma daldırma iyon implantasyonu'nda değişime uğramış bölgenin derinliği çok sığdır (0.1-2 μm).
- Yüksek yatırım maliyetinden dolayı belirli ürünlerin imalat süreçlerinde kullanılabilir. kullanılabilmektedir.
- Geleneksel iyon aşılama yarı iletken uygulamalarda kullanılan kütle ayırıcı sistem PIII'de yoktur.
- Pratik uygulamalarda gerilim belirli sınırlar içerisinde uygulanabilmektedir.
- Aşılama iyon dozunun işlem sırasında tam olarak tespiti zordur.

3.2.3.5 Plazma Daldırma İyon İmplantasyonunun Uygulama Alanları

Tüm dünyada ileri araştırma laboratuvarlarında plazma daldırma iyon implantasyonu tekniği üzerinde araştırmalar sürdürülmektedir. Günümüzde, iyon aşılama malzemelerin mekanik ve kimyasal özelliklerinin iyileştirilmesinde güçlü bir metot olarak tanımlanmaktadır. Yarı iletken endüstrisinde iyon aşılama uygulaması transistörlerin, metal oksit yarı iletkenlerin, diyodların ve kapasitörlerin imalinden

bugünün mikroişlemci cihazlarının üretimine kadar yaygın şekilde uygulanmaktadır. Yeni aşılama tekniklerinin geliştirilmesi ile iyon aşılamanın kullanım maliyetleri daha ekonomik hale getirilmiş ve endüstriyel uygulamaları artmıştır.

Aşınma dayanımı, sertlik, sürünme, yorulma ömrü, kırılma gevrekliği, oksidasyon (korozyon) dayanımı, hidrojen kırılma direncine karşı dayanım ve optik özellik gibi bazı yüzey karakteristiklerinin iyileştirilmesi için başta metal malzemeler olmak üzere daha çok çelik, seramik, titanyum ve cam malzemelere uygulanan PIII yöntemi oldukça iyi yüzey özellikleri sağlamıştır.

PIII yöntemi, ticari alanda varlığını sürdürebilir uygulamaların başında gelen bir yöntemdir. PIII sistemiyle özellikle mekanik uygulamalarda geniş ölçekli boyutlarda ve karmaşık yapılarda yüksek verim elde edilebilmektedir. Yani büyük, ağır, geniş ve karmaşık iş parçalarının yüzey özelliklerinin iyileştirilmesinde PIII yöntemi geleneksel iyon ışını implantasyonu yöntemine nazaran daha avantajlıdır. Aynı zamanda mikro elektronik uygulamalarda da isteğe göre düşük iyon bombardıman enerjileri ile yüksek verim elde edilebilmektedir. PIII'nın kullanım alanları şu şekilde özetlenebilir:

- Medikal alanda; kalça, diz protezlerinde, total eklem implantlarında (bilek, omuz, parmak) 316L paslanmaz çelikten yapılan kırık kalça ve uzun kemiklerde kullanılan sıkıştırma protezlerinin bio-uyumlulukları iyileştirilir. Bu uygulamalarda 10–20 kat ömür artışı sağlanır.
- Plastik sanayinde, ekstrüzyon kalıplarında, vida ve kovanların korozif aşınmaya maruz kalan kısımlarında, plastik ürünlerin kesilmesinde kullanılan kesicilerdeki uygulamalarda 5 ila 10 kat ömür artışı sağlanır.
- Tekstil sanayinde kullanılan kılavuz ve kesici bıçaklardaki uygulamalarda 3 ila 6 ömür artışı sağlanır.
- Hassas rulman ve rulman yataklarında, dişlilerde (helikopter, uçak, roket) uygulamalarda 10 kat ömür artışı sağlanır.
- Cerrahi bıçaklarda, protezlerdeki uygulamalarda implantların (parçaların) verimleri, biyouyumlulukları artar ve dokuların enfeksiyon kapma riski azalır.

- Elektronikte kullanılan çeşitli metallere elde edilen tellerin tungsten karbürden yapılmış tel çekme kalıpları implantasyon yapılarak ömürlerinde 4-5 kat iyileşme sağlanabilir.

Kaplama teknikleri ile PIII'nın kombinasyonu bugünkü endüstriyel uygulamalarda kullanılmaktadır. Son zamanlarda, bir krom kaplama şirketi gerçek bir uygulamada nitrojen-PIII'sı geliştirmiştir. Kalın elektrot kaplanmış sert kromun ömrü yeteri kadar çok arttırılabilir. Şu anda değerlendirme safhasında olan diğer başarılı örnek, otomotiv endüstrisinde alüminyum alaşım motor parçalarının sert karbon filmlerinin kimyasal buhar prosesi ile PIII'nın kombinasyonu olan işlemdir. Fiziksel buhar biriktirme (PVD) ve kimyasal buhar biriktirme (CVD) teknikleri ile PIII'ün kombinasyonu PIII için beklenilebilir en iyi olanaktır.

PIII ile malzemenin iç kısmına difüzyon belli bir yere kadar ulaşır. Kaplama teknikleri ile PIII'ün kombinasyonunda hem implantasyon, hem de metal buharlaşmayla film oluşturma işlemleri beraber kullanılır. Kaplama teknikleri ile PIII'ün kombinasyonunda, ince bir tabakanın işlenmiş bir yüzey üzerinde birikmesiyle, tabaka ve parçanın iç karışımını sağlamak amacıyla iyon bombardımanına maruz bırakılması işlemi gerçekleştirilir.

3.2.4 Plazma Daldırma İyon İmplantasyonu ve Biriktirmesi (PIII&D)

Plazma daldırma iyon implantasyonu ve biriktirmesi (PIII&D) yöntemi ile yüzeylerde farklı amaç ve ihtiyaca göre istenen kalınlıkta implantasyon ve biriktirme tabakası oluşturulur. Plazma daldırma iyon implantasyonunun (PIII) en büyük dezavantajı olan değişime uğramış bölge derinliğini arttırmak amacı ile PIII&D kullanılır.

Plazma daldırma iyon implantasyonu (PIII) malzeme yüzeylerinin modifikasyonu için geliştirilmiş en son tekniklerden birisidir. PIII'de, negatif gerilim düşümü sayesinde (iş parçasına uygulanan negatif gerilim) hızlandırılmış iyonlar işlenecek olan yüzey üzerine implante edilerek, yüzey modifiye edilir, diğer bir deyişle yüzey

implantasyon malzemesi iyonlarının bulunduğu plazma içerisine daldırılarak depozisyon malzemesi yüzeye implante edilir. Yöntemde yoğunlaştırılmış bir plazma kullanıldığı için modifiye edilen yüzeyin özelliklerinin kontrolü ve istenilen sıcaklıklarda implante edilecek iyonların difüzyonu bilinen ve uygulanan diğer yüzey işlemleri yöntemlerine göre çok daha kolaydır. PIII'ün geniş bir kullanım alanı mevcuttur. Bunlardan bazıları: çelik, titanyum ve alüminyum gibi metalik malzemelerin mekanik özelliklerinin artırılması için yapılacak yüzey modifikasyonları, yarı iletkenlerin elde edilmesi ve yüzeylerin biyouyumluluğunun artırılması örnek olarak verilebilir. PIII ayrıca, alüminyum üzerine karbon benzeri elmasların depozisyonunda ara kademe olarak da kullanılmaktadır.

Plazma daldırma iyon implantasyonu yönteminde (PIII) metal (ve karbon) plazmaları kullanılarak plazmanın özellikleri değiştirilebilir ve böylece farklı şekillerde yüzey modifikasyonları gerçekleştirilebilir. Bu yöntemde plazma daldırma iyon implantasyonu ve depozisyonu (PIII&D) denir. Burada depozisyon yüksek gerilim darbeleri altında ve yüzey üzerinde bir film tabakası şeklinde oluşur, metal iyonları negatif darbeler oluştuğunda malzeme yüzeyine implante edilirler. Yani metale, plazma daldırma tekniğinde hem implantasyon ve hem de depozisyon ikisi bir arada yapılabilir.

Plazma daldırma iyon implantasyonu yöntemi metallerin korozyon direncinin artırılması, sertliğinin artırılarak aşınmanın azaltılması gibi yüzey özelliklerinin değiştirilmesinde kullanılmaktadır. Ayrıca vücut implantları üzerinde oluşturulan pek çok metal oksit seramikler bu yöntemle (PIII&D) parça üzerinde oluşturulabilir. Gümüş gibi metaller ile titanyum oksit ve zirkonyum oksit gibi metal oksit seramikler çok iyi biyouyumluluk özelliklerinden dolayı özellikle ortopedik uygulamalarda kullanılmaktadır.

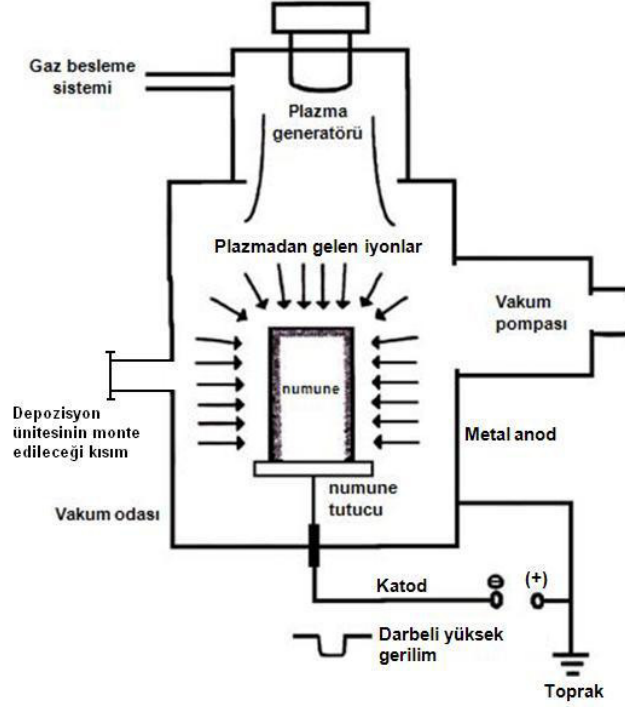
Titanyum ve alaşımlarının mükemmel korozyon dirençleri, ve güçlü yapıya izin veren düşük yoğunluğun verdiği yüksek kendine özgü mukavemet-ağırlık oranları, yüksek sıcaklık dayanım kabiliyetleri ve bazı koşullar altında sıfır altı sıcaklık uygulamalarında çalışabilme gibi iyi özelliklerinin yanında mekanik aşınma

direncinin düşük oluşu kullanım yerlerindeki tek dezavantajıdır. Bu dezavantajı ortadan kaldırmak için titanyum, çeşitli sertleştirme yöntemleri ile özellikle yüzeyleri sertleştirilerek kullanılmaktadır. Bu sertleştirme yöntemlerinin en yeni ve modern olanları iyonitasyon, plazma daldırma iyon implantasyonu ve plazma daldırma iyon implantasyonu ve depozisyonu (PIII&D) yöntemidir. İnsan vücudunda kullanılan yüzey modifikasyonu yapılmış titanyum alaşımı malzemeler yüzeyi sertleştirilmiş parçalardır.

Plazma daldırma iyon implantasyonu (PIII) yöntemine ek olarak numune yüzeyine birikmesi istenen kaplama malzemesinin negatif kutuplandığı biriktirme ünitesi mevcuttur. İşlem sırasında negatif kutuplanmış malzemeye elektrik alan kuvveti ile çarpan plazma içerisindeki iyonlar, bu negatif kutuplanmış kaplama malzemesinden partikül koparır. Kopan partiküller plazma içerisine geçer ve kaplama malzemesi iyonları elektrik alan kuvveti ile yine negatif kutuplanmış iş parçası üzerine gidip çarparak, iş parasını implante olurlar ve yüzeyde birikirler.

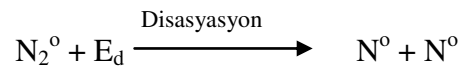
Bu alanda üç yöntem ön plana çıkmaktadır. Bunlardan birincisi plazma ile iyon nitrürasyonudur. Bu yöntem, parça yüzey şeklinden bağımsız olarak, yüzeyin istenilen her noktasına aynı anda, aynı miktarda ıslah olanağı sağlaması sayesinde yöntemin sanayide uygulanışı fevkalade kolaydır. İkinci yöntem mutad iyon implantasyonudur. Bu yöntemde, sabit iş parçası yüzeyinde küçük düzlemsel bir yüzey parçası ıslah edilebilir. Yani yöntem, malzeme yüzey şekline bağlı bir yöntemdir ve bu yöntemle yüzeyin farklı noktalarında eşit (homojen) bir ıslah gerçekleştirmek olanaksızdır. Sonuçta bu yöntemin pratiğe uygulanışı oldukça zordur (çok çok sınırlıdır), üniversal bir yöntem olmaktan uzaktır, laboratuvar ortamında kalmak zorundadır ve sanayiye uygulanma olanağı yoktur. Üçüncü yöntem olan plazma daldırma iyon implantasyonu ve depozisyonu (PIII&D) ise prensipte plazma daldırma iyon implantasyonu (PIII) yönteminin aynıdır. PIII yöntemi teknoloji ve pratiği bakımından yukarıda verilen iki yöntemin (iyon nitrürasyonu ve mutad iyon implantasyonu) arasında, iki yöntemi birleştiren bir yöntemdir. PIII yöntemi uygulama sıcaklığı, uygulama zamanı ve iyonların malzeme (numune) üzerine bombardıman enerjileri iki yöntemin değerleri arasındaki değerlerdir, elde edilen

yüzey kalitesi (ıslah kalitesi) yüzeyin şeklinden bağımsız, yüzeyin tüm istenen noktalarında eşit (homojen) şekilde uygulanabilen, tüm yüzeyde aynı kalitede ıslahın gerçekleştirilebildiği ve dolayısıyla pratiğe uygulanabilir universal bir yöntemdir.



Şekil 3.19 Laboratuvarımızda mevcut PIII yönteminin prensip şeması

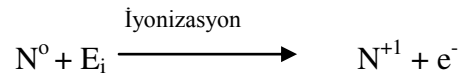
Şekil 3.19’da prensip şekli verilen PIII yöntemi içerisinde düşük basınçlı azot gazı bulunan bir kapalı kap, cidarı toprak potansiyelinde olan ve metal anod görevi gören vakum kabı (işlem odası) ile katod görevi gören ve işlem görmesi gereken parça arasında plazma generatörü tarafından bir plazma oluşturulmaktadır. Bu plazma ortamındaki azot molekül veya atomları plazmadan aldıkları enerji ile iyon haline gelmektedir.



N_2^0 : Nötral azot molekülü

N^0 : Nötral azot atomu

E_d : Azot molekülünün disasyasyon enerjisi



E_i : Azot molekülünün iyonizasyon enerjisi

N^{+1} : Azot iyonu

e^- : Elektron

İyon haline gelen (elektron kaybedip artı yüklü hale gelen) azot atomları (azot iyonları) anod ile katod arasındaki elektrik alan kuvveti etkisinde kalarak, iş parçasına (katod) doğru hız ve kinetik enerjileri artarak gitmekte ve sonuçta büyük bir kinetik enerji ile iş parçasına çarpmaktadırlar. Yani iyonlar iş parçası üzerine bombardıman edilmektedir.

$$E=U/l$$

E: Anod – katod arasında (plazma içinde) oluşan elektrik alan şiddeti

(Mevcut sistemimizde $U=40000$ Volta kadar çıkılabilmektedir)

U: Anod (vakum odası çeperi, pozitif kutup) – katod (numune, negatif kutup) arasına tatbik edilen gerilim

l : Anod – katod arası uzaklık

$$F=q \cdot E$$

q : Azot iyonunun elektrik yükü

F : E alanının azot iyonuna etki ettirdiği kuvvet

$$E_k=1/2m \cdot V^2$$

m : Azot iyonu kütlesi

v : Azot iyonu hızı

E_k : Azot iyonu kinetik enerjisi

İş parçasına çarpan iyonlar özellikle mekanik olarak ve difüzyonla yüzeyden içeri girip, yüzeyin belirli bir kabuğunda ıslah işlemini gerçekleştirmektedirler.

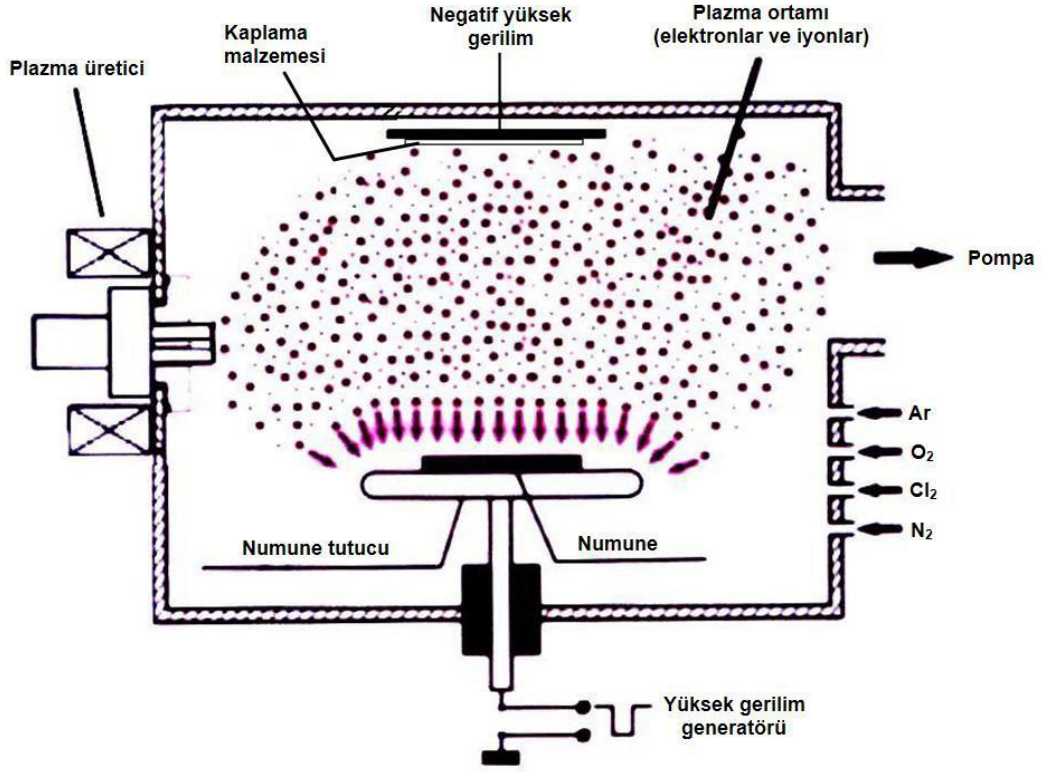
Bu tezde yapılması öngörülen araştırma (Plazma daldırma iyon implantasyonu ve biriktirmesi ile metal yüzeylerinin ıslahı) mevcut PIII sistemine (Şekil 3.19. ve Şekil 3.20'de görülen sisteme) bağlanacak biriktirme ünitesi ile PIII&D sisteminde gerçekleştirilecektir (Şekil 3.21). Gerçekleştirilecek plazma daldırma iyon implantasyonu ve biriktirmesi işleminde (PIII&D) vakum odası içinde metal

plazması oluşturularak yüzeyler farklı amaçlar ve ihtiyaçlara göre (korozyon, aşınma, biyoyuyum, yarı iletken eldesi) modifiye edilmesi planlanmaktadır.



Şekil 3.20 Laboratuvarımızda mevcut PIII sistemi

PIII&D yöntemi PIII yöntemi ile biriktirme yöntemlerinin bir karışımıdır. diğer bir deyişle süperpozisyonudur. Dolayısıyla PIII&D sisteminde PIII sistemine ek olarak test parçası yüzeyine implante ve depozite edilen iyonların oluşturulduğu negatif kutuplanmış malzemeyi (bu tez için zirkonyum plaka) içeren bir biriktirme ünitesi mevcuttur (Şekil 3.21). İşlem sırasında negatif kutuplanmış bu malzemeye elektrik alan kuvveti ile gidip çarpan plazma içindeki iyonlar, bu malzemeden (zirkonyum) partikül (atom, iyon, elektron) koparmaktadırlar, koparılan bu partiküller plazma içine geçmekte ve kaplama malzemesi iyonları (zirkonyum iyonları) elektrik alan kuvveti ile yine negatif kutuplanmış test parçası üzerine gidip çarparak, test parçasına implante olurlar ve birikirler.



Şekil 3.21 PIII&D sisteminin prensip şeması

3.2.4.1 Plazma Daldırma İyon İmplantasyonu ve Biriktirmesinin Uygulama Alanları

Ülkemizde bugün uygulanan su verme, karbürasyon, gaz ve tuz nitrasyonu gibi alışılmış yüzey kalitesi artırma yöntemlerinin hepsi sadece parça yüzeyi sertliğinin artırılıp, parçanın aşınma ve yorulma mukavemetleri artırılarak, kullanım ömrü uzatılmaktadır. Ancak alışılmış bu klasik yöntemler bugünkü teknolojinin gerektirdiği yüzey kalitesine cevap verememektedir. Ayrıca bu yöntemler ile, yüzey sertlik derinliği ve derecesi hassas olarak kontrol edilememekte, işlem sırasında malzeme yüzey pürüzlülüğüne, malzeme iç yapısına olumsuz etki yapılmakta, parçanın tüm yüzeyi işlem görmek zorunda kalmakta (tercihen bir bölgede işlem yapılamaz) ve işlem gören parçanın çarpılmasına neden olmaktadır. Bütün bunların yanında bu klasik yöntemlerde kullanılan malzemelerin (örneğin tuz ve gazların) zehirli etkileri nedeniyle bu yöntemlerde sağlık açısından dezavantajlı durumları vardır. Halbuki ileri ülkelerde uygulanan plazma içinde gerçekleştirilen iyon karbürasyon, iyon nitrasyon, iyon karbonitrasyon ve iyon

implantasyonu gibi iyon bombardımanı ile yapılan yüzey ıslahında çeşitli parametreler (gaz basıncı, gaz miktarı, gaz karışım oranları, uygulanan elektrik gerilimi, işlem sıcaklığı ve süresi) değiştirilerek ıslah edilen yüzey kabuğu kalınlığını, elde edilen sertlik derecesini, yüzey pürüzlülüğünü ve parçanın kullanımı sırasında parça yüzeyinde, parçanın kullanıldığı sisteme zararlı yabancı madde toplama (canlı vücudunda canlıya zararlı bakteri toplama) gibi özelliklerini hassas bir şekilde kontrol etmek mümkündür. Ayrıca yukarıda verilen, klasik yöntemlerdeki diğer dezavantajlar da bu modern yöntemlerde oluşmamaktadır. Bütün bunlar plazma içinde iyon bombardımanı ile yapılan yüzey ıslahını hem daha kaliteli ve hem de ekonomik hale getirmektedir. Bu ise ülkemizdeki endüstrinin gelişmesi için zorunlu olarak ülkemize gelen ileri teknoloji için gerekli ve kaçınılmazdır. PIII yöntemi fevkalade kolay bir şekilde pratiğe uygulanabilen bir yöntem olup, bazı uygulama alanları şu şekilde verilebilir: Dişli çark üretimi, millerin, şaftların, kalıpların üretimi, silah sistemlerinin üretimi (örneğin ateşli silahların namlu iç cidarlarının ıslahı, silahların bu tür çalışan parçaları alışılmış yöntemlerle üretildiklerinde yüz atışta ömürleri biterken PIII ile üretilirse iki bin atışa dayanmaktadır, vücuda takılan protezlerin üretimi (burada protezin yüzey pürüzlülüğü azaltılarak, yüzey sertliği artırılarak ve bakteri toplama özelliği azaltılarak protez ömrü uzatılmakta ve kullanımı süresince kullanım kalitesi (sorunsuz kullanma) artırılmaktadır, kesme ve işleme takımlarının üretimi, dişlere takılan köprülerin mekanik mukavemet değerlerinin artırılması yanında, bakteri toplama özelliklerinin ortadan kaldırılmasının sağlanmasıdır.

Zira PIII&D yöntemi PIII yöntemi ile depozisyon yöntemlerinin bir karışımıdır (süperpozisyonudur). Dolayısıyla PIII&D yöntemi PIII yöntemi ile depozisyon yöntemlerinin iyi özelliklerini bir araya getiren bir yöntemdir. Bu nedenle PIII&D yöntemi ile ıslah edilen yüzeylerin yapısal, mekanik (sertlik, aşınma, yorulma, yüzeye tutunması), korozif, ısıl ve biyoyumluluk gibi implantlarda gereksinim duyulan özellikler çok daha iyidir ve buna bağlı olarak da getirisi yüksektir.

BÖLÜM DÖRT

TİTANYUM VE ZİRKONYUMUN ÖZELLİKLERİ

4.1 Titanyumun Özellikleri

Saf olmayan titanyum dioksit ilk kez 1791 yılında William Gregor tarafından Devon, İngiltere’de siyah kumlardan beyaz metal oksit olarak ayrıştırılmıştır. Gregor’un analizlerine göre siyah kumlar %51 demir dioksit, %45,25 titanyum oksit içermekteydi. O an için bu beyaz oksitin keşfi fazla bir heyecan yaratmamıştı, fakat 1795 yılında Martin Klaproth’un bu materyalin Macar ve Çek rutil rezervlerinden alınan örneklerle benzer özellikler taşımasını açıklamasıyla önem kazanmaya başlamıştır (İçdem, 2007).

Oksijen ve azota olan ilgisinden dolayı titanyumun saf olarak elde edilmesi yüksek bir teknoloji gerektirmiştir ve bu sorun 1938–1940 yılları arasında Dr. Kroll’un geliştirdiği ve Kroll yöntemi adı verilen işlemle çözülebilmıştır. Bu işlem, titanyum tetra klorürün koruyucu atmosfer ortamında magnezyum ile indirgemesine dayanır. Bu yöntemle elde edilen titanyumun yapısı sünger gibi gözenekli olduğundan metale “titanyum süngeri” de denilmektedir (İçdem, 2007).

Titanyum, yer kabuğunda bulunma miktarına göre metaller arasında demir, alüminyum, magnezyumdan sonra 4. sırada elementler, sırasında ise 9. sırada yer almaktadır. Titanyum element olarak yer kabuğunun % 0,6’sını oluşturmaktadır. En önemli mineral kaynakları İlmenit (FeTiO_3) ve Rutil (TiO_2) dir (İçdem, 2007).

Titanyumun diğer metalik malzemelerle karşılaştırıldığında onun mükemmel özelliklerinden dolayı ticari önemi bugün de devam etmektedir. Titanyum ve alaşımlarının maliyeti yaygın olarak kullanılan metallerden daha fazladır, çünkü bunların cevherlerinden elde edilmeleri zordur ve üretimlerinde çok gelişmiş ergitme ve üretim tekniklerinin kullanılması gerekmektedir. Titanyum alaşım üretiminin yüksek maliyeti, prensip olarak bu metalin yüksek reaktifliği ve oksijen, azot, hidrojen ve karbona duyarlılığının bir sonucudur. Titanyum alaşımlarının yüksek

mekanik dayanımın ağırlığa oranı ve yüksek sıcaklık özellikleri uçak endüstrisinde çok büyük öneme sahiptir. Titanyumun mükemmel korozyon direnci bu metali kimya ve yiyecek endüstrilerinde kullanışlı hale getirmiştir. Titanyum ve alaşımları için yeni kullanımlar sürekli araştırılmakta ve keşfedilmektedir (Smith, 1993).

Son yıllarda ise titanyum ve alaşımlarının, medikal ve dental alanlardaki kullanımında ciddi bir artış görülmektedir. Genel olarak titanyum kullanımı uzay uçak ve deniz sanayi alanlarında yoğunlaşmıştır. Son otuz yılda metalin yeni işleme yöntemlerindeki gelişmesine paralel olarak biyomedikal aparatlardaki ve dental implantlardaki kullanımı artmaktadır (İçdem, 2007).

Günümüzde biyomalzeme olarak en yaygın kullanılan titanyum alaşımı Ti6Al4V'dur. 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 (Park ve Lakes 1992).

4.1.1 Titanyumun Genel Özellikleri

Mendelef'in periyodik cetvelinin 4. periyodun 4 grubunda olan Titanyum 22 atom numarasına ve 47,9 atom ağırlığına sahip olan bir geçiş elementidir. Titanyumun elementel halde bazı temel fiziksel özellikleri Tablo 4.1'te özetlenmiştir (Lütjering ve Williams, 2007).

Tablo 4.1 Elementel titanyumun fiziksel özellikleri (Zhecheva Shaa, Malinov, Long, 2005).

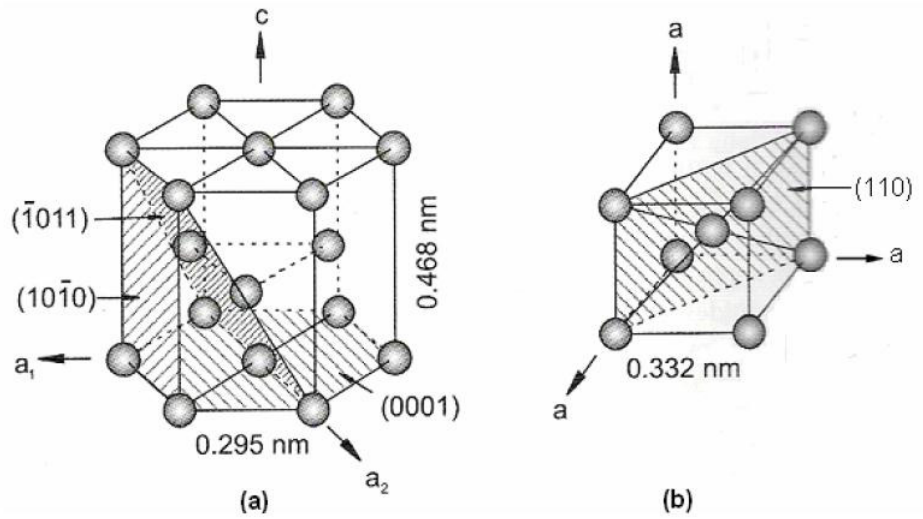
Element	Sembolü	Atom Numarası	Atom Ağırlığı (g)	Yoğunluk (g/cm ³)	Kaynama Noktası (°C)	Ergime Noktası (°C)
Titanyum	Ti	22	47,9	4,5	3130	1668

Titanyum oldukça hafif bir metal (yoğunluğu = 4,51 g/cm³) olmasına karşın oldukça yüksek mukavemet değerlerine sahiptir. Titanyumun sahip olduğu bazı temel özellikler diğer metaller ile karşılaştırılmalı olarak Tablo 4.2'de verilmiştir.

Isıl genleşme katsayısı diğer metallere nazaran düşük olduğu görülmektedir. Titanyum ve alaşımlarının düşük yoğunluklarına oranla yüksek mukavemete ve düşük ısıl genleşme katsayısına sahip olmaları uçak-uzay mühendisliği ve otomotiv mühendisliğinde cazip malzeme seçeneği olmalarını sağlamaktadır (Lutjering ve diğerleri, 2007).

Titanyum ve alaşımlarının özgül mukavemet değerleri çelik ile karşılaştırıldığında yüksektir. Al ve V gibi alaşım elementleri ile alaşımlandırılarak mukavemeti artırılabilir (Lutjering ve diğerleri, 2007).

Titanyum iki allotropik forma sahip bir malzeme olup 882 °C ve erime noktası olan 1668 °C arasında hacim merkezli kübik (HMK) yapıdaki β fazı kararlı olup, 882 °C altındaki sıcaklıklarda sıkı paket hekzagonal (SPH) yapıdaki α fazındadır (Brown ve diğerleri, 1996). Şekil 4.1.,de α ve β fazlarının kristal yapıları ve kafes parametreleri verilmiştir. Saf titanyum için α fazından β fazına geçiş sıcaklığına “ β dönüşüm sıcaklığı” adı verilir”.



Şekil 4.1 a) α titanyumun b) β titanyumun kristal yapıları ve kafes parametreleri (Brown ve Lemons, 1996).

4.1.2 Titanyumun Yüzey Özellikleri

Titanyumun özellikle korozyon uygulamaları ve biyomedikal uygulamalarda ortam ile birebir temas halinde olmasından ötürü titanyumun yüzey özellikleri çok önem kazanmaktadır. Branemark ve arkadaşlarının yaptığı çalışmalarda tavşana yerleştirilmiş olan saf titanyum üzerinde 20 gün sonunda kemik oluşumu gözlenmiştir. Titanyumun biyouyumluluk özelliği 50 yıldır üzerinde yapılan çalışmalarda kemik dokusu ile titanyum arasındaki iyileşmeye ve doku oluşumuna (osseointegration) ilişkin verilerle ortaya konulmuştur (Esposito ve diğerleri, 1999). Yüzeyinde bulunan ve hasar görmesi sonucu kendi kendini yenileme özelliğine sahip olan ince ve kararlı TiO_2 tabakası korozyon uygulamalarında kendini kanıtlamıştır. Ancak titanyum ve alaşımlarının sahip olduğu zayıf abrasif direnç, kazımalı aşınma (fretting) davranışı ve yüksek sürtünme katsayısı gibi kötü tribolojik özellikler titanyumun uygulama alanlarında kayıp olarak karşımıza çıkmaktadır. Uygulama alanları göz önünde bulundurularak bu özellikler yüzey işlemleri ve kaplamalarla istenilen seviyelere getirilebilmektedir.

Titanyumun sürtünme katsayısının yüksek olması titanyumun reaktifliği ve kristal yapısı ile ilişkili olup bu problem termokimyasal yüzey işlemleri gibi mühendislik yüzey işlemleri ile parçanın boyutları değiştirilmeden yüzey sertleştirilerek düzeltilebilir. Bunun yanı sıra bu durum yüzey pürüzlülüğü istenen bir özellik olarak karşımıza çıktığı durumlarda söz konusudur. Örneğin bazı implant uygulamalarda titanyumun üzerinde osseointegrasyonun kaba yüzeyde daha iyi geliştiği gözlenmiştir. Hidroksil apatit (HA) kaplanmak istenen implantlarda titanyum yüzeyi ara yüzey görevi görmektedir. Pürüzsüz yüzeylere oranla kaba yüzeyde HA daha iyi tutunmaktadır. (Esposito, Lausmaa, Hirsch ve Thomsen, 1999).

4.1.3 Titanyum Alaşımlarının Özellikleri

Titanyum alaşımlarının birbirinden farklı özellikler göstermesi, ana olarak α ve β fazlarının kendi özelliklerinden ve yapı içerisindeki hacim miktarlarından kaynaklanmaktadır. Ayrıca fazların kristal yapıları da alaşımların fiziksel ve

mekaniksel özelliklerini etkiler. Tablo 4.3'te farklı fazlardaki titanyum alaşımlarının fiziksel ve mekanik özellikleri verilmiştir (Leyens ve diğerleri, 2003).

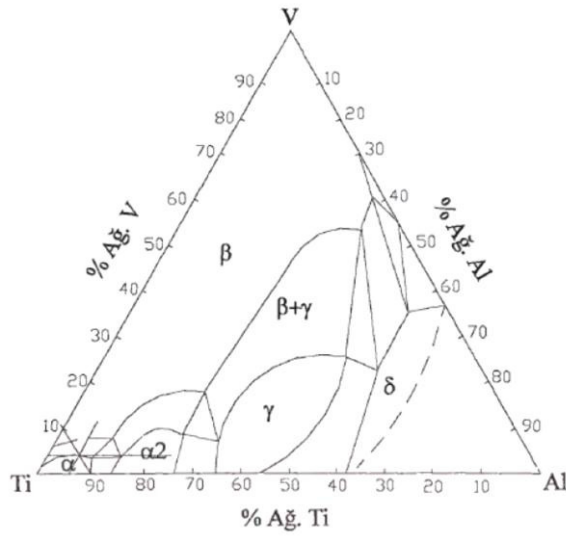
α fazını kararlı hale getiren en önemli element alüminyumun atom ağırlığının titanyum yaklaşık yarısı kadar olmasından dolayı α alaşımları β alaşımlarına göre daha düşük yoğunluğa sahiptirler. α alaşımları tek fazlı yapıya sahip olmalarından dolayı ortalama bir mukavemet değerlerine sahipken iki fazlı yapıya sahip $\alpha + \beta$ alaşımları ile yarı kararlı β alaşımları çok yüksek değerlere kadar sertleştirilebilirler. Bu yüksek sertlik değerlerinden dolayı yarı kararlı yapıya sahip β alaşımları düşük süneklik özellikleri gösterirler. Eğer yaşlandırma sertleştirilmesi yapılmazsa β alaşımları da α ve $\alpha + \beta$ alaşımları kadar iyi bir süneklik gösterebilirler. Yorulma tokluğu ise titanyum alaşımlarının sınıfından çok alaşımların mikro yapılarıyla alakalıdır. Kaba ve lamelli mikro yapıya sahip alaşımlar yüksek yorulma tokluğu gösterirler. Alaşımların korozyona olan dirençleri, alaşımların oksijene olan eğilimiyle alakalıdır. Oksijene eğilimi yüksek olan alaşımlar metal yüzeyinde ince ve yoğun bir oksijen tabakası oluşturur ve bu tabaka korozyona olan direnci artırır (Leyens ve diğerleri, 2003).

4.1.3.1 *Ti6Al4V Alaşımı*

Günümüzde endüstri uygulamalarında kullanılan titanyum ve alaşımlarının % 45'ini özel bir alaşım olan Ti6Al4V alaşımı oluşturmaktadır. Alaşımlandırılmamış titanyum % 30, diğer alaşımların kullanımı ise % 25'dir. Endüstride bu denli kullanım alanı bulan Ti6Al4V yüksek mekanik mukavemet, korozyon direnci ve işlenebilirlik özelliğine sahiptir. Ti6Al4V, hekzagonal kristal yapısına sahip olan diğer metal ve alaşımlar gibi özelliklerinde anizotropi gösterir (Lowden ve Hutchinson, 1975).

$\alpha+\beta$ alaşım gurubundan olan Ti6Al4V, daha fazla α stabilizörü (Al) içerdiğinden üçlü faz diyagramında α 'ya yakın bölgede bulunur (Şekil 4.2). Bu alaşımda, α stabilizörü olan alüminyum katı çözelti mukavemetleşmesi sağlar. Alüminyum konsantrasyonu genelde % 6 'da tutulur ve α_2 fazının oluşumundan kaçınmak için

daha da azaltılabilir. Bu faz alaşımının süneklik, gerilmeli korozyon direnci ve tokluğunda azalmaya neden olur. Titanyumda her zaman mevcut olan oksijen, α fazı katı çözeltili mukavemetlendiricisi olarak görev yapar. Modern ticari üretimlerde, oksijen konsantrasyonu kontrol edilir ve mukavemetlendirici katkı olarak kullanılır. Alaşımsız titanyumda mukavemet, arayer katı-çözeltilisi olarak mevcut oksijenden sağlanır.



Şekil 4.2 Ti - Al-V üçlü faz diyagramı

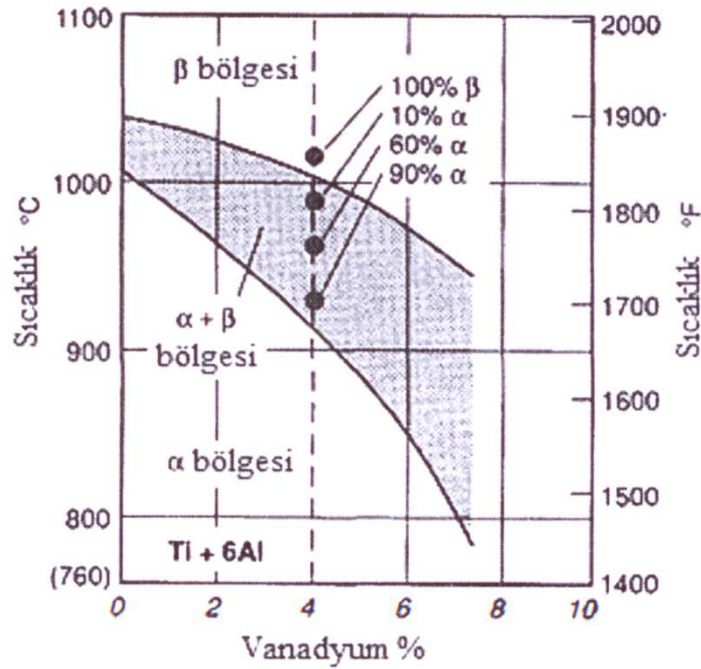
Ti6Al4V içerisinde β stabilizörü olan vanadyum (V), α fazında çözünmez ve bu fazdan dışarı atılır. Bu yüzden vanadyum, β fazının küçük bölgelerinde konsantre olur. β fazı, α matris içerisinde uniform olarak dağılmıştır, α ve β fazlarının kompozisyon olarak birbirinden farklı olmasından dolayı, bu iki faz karışımı tane irileşmesine karşı kararlıdır. Yani, tane irileşmesi için gerekli olan difüzyon büyüktür. Sonuç olarak, Ti6Al4V gibi alaşımlar nispeten ince bir mikro yapıya sahiptir. Ti6Al4V gibi çoğu $\alpha+\beta$ alaşımları mukavemeti, tane sınırı mukavemetlenmesini sağlarlar. Vanadyum gibi elementler, β fazını stabilize eder ve mikro yapıda tane küçülmesine neden olarak bütün alaşımı mukavemetlendirirler. Bu mikro yapıdaki tane küçülmesi bu alaşımların oda sıcaklığındaki sünekliğini geliştirir ve artan sıcaklıklarda (950 °C) onlara süper plastiklik kazandırır.

Vanadyum gibi β stabilizörleri, titanyum alaşımlarının ısı işlemini etkileyen β fazı ayrışma kinetiğini değiştirirler, $\beta \leftrightarrow \alpha$ dönüşümü, soğuma esnasında soğuma hızına bağlı olarak ya çekirdekleşme ve büyümeyle ya da martenzitik dönüşüm sonucu oluşur, β stabilizör elementlerin konsantrasyonu arttıkça, α fazının çekirdekleşmesi ve büyümesi daha zorlaşır ve martenzitik dönüşümün başlangıç sıcaklığı düşer (Sridhar ve diğerleri, 1987).

Tablo 4.2 Ti-6Al-4V alaşımının tipik mekanik özellikleri (Bloor, Merton, ve Brooke, 1992).

Çekme Muk. (N/mm ²)	Akma Muk. (N/mm ²)	Young Modulu (kN/mm ²)	Uzama (%)	10 ⁷ de Yorulma Dayanım Limiti (N/mm ²)
965	895	110	12	515

Alaşım elementlerinin ilavesi ayrıca dönüşüm dengesi için tek sıcaklığı iki sıcaklığa böler, alfa dönüşüm, alfa fazının betaya dönüşmeye başladığının üstü ve beta dönüşüm, alaşımın hepsinin beta olduğu sıcaklığın üst değerleridir (Şekil 4.3). Bu sıcaklıklar arasında, alfa ve beta ikisi de mevcuttur. Dönüşüm sıcaklığı, alaşımlanma seviyesi ve farklı alaşım ilaveleriyle değişmektedir (ASM, 1990).



Şekil 4.3 Ti6Al4V titanyum alaşımında alfa fazının beta fazına dönüşüm sıcaklıkları (Koyuncu, 2008)

4.2 Zirkonyumun Özellikleri

Zirkonyum metali ilk olarak 1789 yılında Martin Heinrich Klaproth tarafından keşfedilmiştir. 1824 yılında ise Jons Jakob Berzelius tarafından izole edilmiştir (Wikipedia, b.t).

Bilinen mineralleri zirkon ($ZrSiO_4$) ve baddeleyit (ZrO_2) tir. Baddeleyit'in (1892'de Sri Lanka'da keşfeden Joseph Baddeley'in isminden) eşanlamlıları zirkonyum oksit, zirkonyum dioksit ve zirkonya'dır. Zirkonyumun başlıca elde edildiği kaynak zirkon ($ZrSiO_4$) madenleri olup, bunlar Avustralya, Brezilya, Hindistan, Rusya ve ABD'dedir. Zirkon içerisinde her zaman 50/1 oranında hafnium (Hf) elementi de bulunur. Zirkonyum heksagonal kristal formunda bir yapı gösterir. Sıcaklığa ve korozyona karşı çok dirençlidir. Birçok farklı bileşik halinde bulunabilir. Bunların en önemlisi zirkonya (ZrO_2) bileşiğidir (Wikipedia, b.t).

4.2.1 Zirkonyumun Genel Özellikleri

Zirkonyum (Zr) elementi periyodik cetvelin 4. grubunda olup, atom numarası 40, atom ağırlığı 91.22 dir. Yoğunluğu 6.5 gr/cm^3 , ergime sıcaklığı $2430 \text{ }^\circ\text{C}$, kaynama sıcaklığı $> 2900 \text{ }^\circ\text{C}$ 'dir. Yüzey merkezli kübik yapıdadır. Zirkonyum aynı grupta bulunan Hf ile benzer kimyasal özelliklere sahiptir ve bu yüzden minerallerde belli oranlarda birlikte bulunurlar. (Yılmaz, İpekoğlu, Boztuğ, Pehlivan, Güreli, Birdane, 1995).

Metalik Zr kimyasal bakımdan çok aktiftir. Özelliklerini farkedilir derecede bozan N, O, H ve diğer elementler ile çok kolay reaksiyona girer. Bu yüzden metalik Zr üretimi, özel metal kaplar içerisinde inert gaz ortamında gerçekleşir (Tulgar, 1968)

Dağınık durumda çok rastlanmakla beraber bazı mineraller meydana getirdiği de görülmektedir. En çok bulunan minerali silikat yapısında olan zirkondur. Ergime noktası 2700 C 'ye yaklaştığı için ateşe çok dayanıklıdır. Bu yüzden pota yapımında kullanılır. Bazılarla birleşerek zirkonatlar, asitlerle birleşerek zirkonyum tuzları verir.

Zirkonyum bazı çeliklerin bileşimine girer. Zirkonyumun, ısıya ve kimyasal etkenlere dayanıklı bir madde olarak, çeşitli uygulama alanları vardır. Parlatma maddesi olarak da kullanılır. (Gönen, 2004)

4.2.2 Zirkonyum ve Alaşımları

Zirkonyum ve alaşımlarının pek çok endüstri dalında seramikten döküm kalıplarına, tekstilden çelik endüstrisine, uzay güç sistemlerinden, reaktör uygulamalarına kadar kullanım alanı her geçen gün artmaktadır.

Zirkonyum yüksek sıcaklık derecelerine tabi tutulan ve ısı değişikliklerine sık maruz kalan tuğlalar, potalar ve fırın içi astarlarında, laboratuvar kaplarında, yağlı boyalarda, X-Ray' de soğutucu olarak vs. kullanılır. Zirkonyum potaları 2300 °C'a dayanabilmekte ve platini 1755 °C'de eritmede rahatlıkla kullanılabilir (Aygün, 2015).

Aşınmaya dayanıklı yüksek erime noktası ve ağır nötronları absorbe etmeye az da olsa yatkınlığından dolayı zirkonyum nükleer reaktör tasarımlarında en çok aranan malzeme durumundadır. Bir diğer kullanım alanı ise kaplama malzemesi olarak kullanıldığı su soğutmalı reaktörlerdir. Zirkonyum hemen hemen bütün metaller ile alaşım yapmaktadır. Alüminyum ve magnezyumun tane yapısını incelttiğinden bu metaller ve alaşımlara ilave edilmektedir. %12'den daha az zirkonyum ilavesi magnezyum alaşımlarda dayanım ve şekil verilebilirlik özelliğini arttırmaktadır. Kalambium bazlı alaşımlara %1'den daha fazla zirkonyum ilavesi yüksek sıcaklıklarda metallerin korozyon direncini sağlamak için büyük önem taşımaktadır (Aygün, 2015).

Küçük miktarlardaki zirkonyum çelikte kullanıldığında çeliğe deoksidant, denitrifikatör ve şekil verilebilirlik özelliği vermektedir. Az miktarda zirkonyum içeren çelikler ince taneli iyi derecede yorulma direncine sahiptir (Aygün, 2015).

Zirkonyum grubu alaşımlar A.B.D.' de su soğutmalı nükleer reaktörlerin çekirdeğinde kullanım için geliştirilmiştir. Bu alaşımlar saf zirkonyuma göre daha yüksek dayanıma, su veya buhar korozyonuna karşı daha iyi dirence sahiptirler (İpekoğlu, bt).

4.2.2.1 Zirkonyum Oksit

Zirkonyumoksit diğer oksitler gibi iyonik bağlı olup, saydamlık, ısı ve elektrik iletimine direnç, diamanyetizma, kimyasal kararlılık ve yüksek sıcaklıklarda iyonik iletkenlik gibi üstün özelliklere sahiptir. Ayrıca yüksek elastisite modül ve sertlik, gevreklik, refrakterlik, düşük termal genleşme katsayısı, korozyona direnç ve yüksek sıcaklıklarda düşük buhar basıncına sahip olması gibi avantajları da mevcuttur (Toptan, 2001).

Saf ZrO_2 farklı sıcaklıklarda 3 farklı kristal yapısında bulunur. ZrO_1 oda sıcaklığından $1170\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar monoklinik, $1170-2370^\circ\text{C}$ arasında tetragonal ve $2370\text{ }^\circ\text{C}$ nin üzerinde ise kübik biçimlerde bulunur. Sıcaklıkların arttırılması ile bir üst kristal biçimine geçiş olur ve bu arada % 5 hacim artışı meydana gelir. Bunu engellemek ve ZrO_1 'i kararlı hale getirmek için CaO , MgO ve Y_2O_3 ilave edilir (Toptan, 2001).

Zirkon ve zirkonyum türevleri demir-elik, refrakter malzeme, seramik, boya, kağıt, tekstil, gübre, nükleer santraller, makina, uçak, elektrik-elektronik, makyaj malzemesi, kimya ve deri endüstrilerinde gittikçe artan miktarlarda kullanılmaktadır (Kırıkğlu, 1990). Seramik sanayide zirkon, hem bünyede hem de suda kullanılmaktadır. Bünyede kullanıldığında çatlamaları engeller ve dayanımı arttırır. Yüksek sıcaklık ve aşınmaya karşı dirençli seramikler için (zellikle uçak motorlarında) nemli hammaddelerden birisi de zirkondur. Refrakter malzeme endüstrisinde zirkon, refrakter malzernede meydana gelen çatlakları gidermede kullanılır (Tulgar, 1968). Zirkonyum kimyasalları çok çeşitli kullanım alanlarına sahiptirler. Kişisel bakım malzemesi olarak ter önleyici, oje ve çeşitli kremlerin bileşiminde kullanılır. Mürekkep, boya, zehir, yapıştırıcı, gıda ambalaj, deri

tabaklama, kumaş işleme gibi endüstri dallarında ve böbrek diyaliz makinalarının filtrelerinde yaygın olarak zirkonyum kimyasalları kullanılmaktadır. Yüksek fiziksel ve kimyasal dayanımı sebebi ile zirkon, nükleer santrallerin yakıt çubuklarında da kullanılmakta ve bu özelliğinden dolayı ayrı bir önemi bulunmaktadır. Ayrıca iri ve öz şekilli zirkon kristalleri yarı değerli mücevher olarak kullanılmaktadır (Ramazanoğlu, 2002).

4.2.2.2 Zirkonyum Nitrür

Geçiş metal nitrür kaplamalar; yüksek sertlik, iyi aşınma direnci, kimyasal kararlılığı, korozyon direnci ve renkleri nedeniyle mükemmel özelliklere sahiptirler (Chou,2001). Bu nedenle endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır. Son yıllarda çok iyi korozyon direnci mekanik özellikleri ve altın rengi nedeniyle ZrN kaplamalar TiN kaplamalara karşı alternatif bir kaplama olarak ortaya çıkmaya başlamıştır (Gündüz, 2004). Yüksek mukavemetli ve estetik olarak altın rengi verme özelliği bulunan zirkonyum nitrür (ZrN) çeşitli endüstriyel ve tüketici uygulamaları bakımından memnuniyet verici özellikler gösterir. Parlak altın rengi ve aşınmaya dayanıklılığı ZrN'nin dekoratif kaplama konusunda yüksek oranda tercih edilmesine sebep olmaktadır ve cerrahi uygulamalar ile gıda sektörlerinde kullanılmaya başlanmıştır. Özellikle demir dışı metallerin talaş kaldırma işlemlerinde kesici takım yüzeylerine uygulanan ZrN ince film kaplamalar üst seviyede aşınma dayanımı sağlamaktadır. Genellikle Ti-Alaşımları, Al-Alaşımları, Cu-alaşımlarına ZrN kaplamalar yaygın olarak kaplanmaktadır. Uygulama alanları olarak daha çok delme takımlarında, torna kalemlerinde, frezelemelerde, vida dişi çekme takımlarında, raybalama işlerinde, oluk açma takımlarında, zımbalama takımlarında derin çekme takımlarında ve kalıp preslerinde ZrN kaplamalar kullanılmaktadır (Huang, 2002; Gündüz 2004; Nose, Zhou, Honbo, Yokota ve Saji, 2001).

Saat ve mücevher endüstrisi ZrN'ü altın görünümü kazandırmak ve aşınmaya karşı dayanıklılığı artırmak için kullanılmaktadır. Hırdavat ve boya endüstrisi bu kaplamaları aletlerin aşınmasını önlemede kullanılmaktadır. Tablo 4.3'te ZrN 'ün özellikleri görülmektedir.

Tablo 4.3 ZrN'ün özellikleri

Sertlik (Knopp)	4510 kg/mm ²
Erime noktası	2950 °C
Yoğunluk	7,09g/cm ³
Dayanıklılık	13,6μΩ-cm
Süper iletkenlik sıcaklığı	10K

Kaplama malzemeleri arasında geçiş metallere nitrürleri, özellikle titanyum nitrür (TiN) kaplamalar üzerine son on yılda oldukça geniş çaplı araştırmalar yapılmıştır. Son zamanlarda zirkonyum nitrür (ZrN) kaplamalar üzerinde de artan bir ilgi mevcuttur. ZrN filmlerin, TiN filmlere kıyasla daha düşük elektrik direncine ve daha yüksek korozyon direncine sahip olması, ayrıca bazı mekanik özelliklerinin TiN filmlerden daha iyi olması, ZrN filmlerin kullanımını arttırmaktadır. Özellikle metal bazlı transistörlerde, üç boyutlu entegre devrelerde ve aşınmaya dayanıklı kaplama uygulamalarında ZrN filmler başarıyla uygulanabilmektedir (Huang ve diğer, 2002).

Bununla beraber zirkonyum metalinin yüksek ergime sıcaklığı, düşük buhar basıncı, yüksek atomik kütlesi, yüksek bağ entalpisi ve düşük iyon enerjisi sebebiyle ZrN filmleri biriktirmek, endüstriyel açıdan yaygın uygulama alanına sahip TiN ve krom nitrür (CrN) filmlere kıyasla daha zordur (Chou ve diğer, 2002). Buna karşılık ZrN filmlerin yapışma (adhezyon) mukavemeti TiN ve CrN kaplamalardan daha düşük olduğu için uygulama alanı daha kısıtlıdır ve ZrN üzerine diğer geçiş metal nitrürlerinden daha az çalışma yapılmıştır (Huang ve diğer, 2002; Glocker ve Shah, 1997).

Sanayide, özellikle yaygın kullanım alanına sahip 2 tür kaplamanın (CrN ve TiN) fiziksel ve mekanik özellikleri incelendiğinde, her ikisinin de yüksek yapışma mukavemetine sahip olmasına ek olarak, TiN kaplamada yüksek sertlik (3100 HV) ve yüksek sürtünme katsayısı (alümina bilyaya karşı $f=0.65$), CrN kaplamada ise görece düşük sertlik (2400 HV) ve görece düşük sürtünme katsayısı (alümina bilyaya karşı $f=0.40-0.45$) gözlenmektedir. Düşük sürtünme katsayısı sebebiyle CrN kaplamalar sıvama, derin çekme kalıpları, plastik ve metal enjeksiyon kalıpları,

alüminyum ve paslanmaz çelik talaşlı işleme takımları gibi aşınmanın temel aşınma mekanizması olduğu uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. TiN kaplamalar ise yüksek sertliği sebebiyle kesme kalıpları ve zımbaları, dişli üretici çakılar, torna plakeleri ve demir-çelik parça işleyen tüm talaşlı imalat kesici takımları gibi aşınma mekanizmalarının etkin olduğu uygulamalarda kullanılmaktadır (Tokmanoğlu, 1992). Ancak genel olarak bir takım veya kalıp yüzeyinin aşınması tek bir aşınma mekanizmasına bağlı gerçekleşmemektedir. Aşınma kombine olarak gerçekleşen bir olaydır ve toplam aşınmada, tüm aşınma mekanizmalarının az veya çok katkısı mevcuttur. Dolayısıyla, bir şekil verme kalıbı yüzeyine uygulanan CrN kaplama, düşük sertliği sebebiyle kazımalı aşınma etkilerine; bir talaş kaldırma kesici takımı yüzeyine uygulanan TiN kaplama da yüksek sürtünme katsayısı sebebiyle aşınma etkilerine nispeten dayanıksızdır (Türküz ve Kayalı, 2006).

Zirkonyum metalinin ergime sıcaklığının ve buhar basıncının diğer katot metallere (Ti, Al, Cr) daha yüksek olması ZrN kaplama sırasında katot metalinden kaplama yapısına damlacık (droplet) taşınımının en az seviyede olmasını sağlamaktadır. Bu nedenle ZrN kaplamalar çok daha az sayıda ve küçük boyutta damlacık içermektedir. Bunun anlamı, sertliği düşük olan metalik damlacıkların azalması sonucu kaplamanın homojenliğinin ve dayanıklılığının artması ve büyük boyutta damlacıkların oluşmaması sonucu kaplama yüzey pürüzlülüğünün azalmasıdır (Türküz ve Kayalı, 2006).

Genel olarak tıbbi cihaz, sanayi parçaları (özellikle matkap), otomotiv ve havacılık bileşenleri ve yüksek aşınma ve korozyona ihtiyacı duyan alanlarda kullanılmaktadır. Ayrıca Zirkonyum Nitrid roket ve uçaklar için bir astar olarak önerilir (Dehghanpour, b.t).

BÖLÜM BEŞ DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1 Çalışmada Kullanılan Malzeme Özellikleri

Bu deneysel çalışma sırasında deney numunesi olarak Ti6Al4V titanyum alaşımı kullanılmıştır. Ti6Al4V alaşımının kimyasal bileşimi Tablo 5.1’de gösterilmiştir. Hedef malzeme olarak saf zirkonyum kullanılmıştır. Tablo 5.2’de kimyasal kompozisyonu görülmektedir.

Tablo 5.1 Ti6Al4V alaşımının kimyasal bileşimi

	%Ti	%Al	%V	%C	%Fe	%O	%N	%H
<i>Değerler</i>	Geri kalan	6,3	3,99	0,003	0,17	0,108	0,004	0,01

Tablo 5.2 Saf zirkonyumun (Zr) kimyasal bileşimi

	%Zr	%Hf	%Fe+Cr	%O	%N	%C	%H
<i>Değerler</i>	Geri kalan	4,5	0,2	0,16	0,025	0,05	0,005

5.2 Numunelerin Hazırlanması

Ti6Al4V alaşımı, Ø10 mm çapında üçer metrelik silindirik çubuklar şeklinde alınmıştır. Bu çubuklardan 10 mm boyunda numuneler kesilerek hazırlanmıştır. Hazırlanan numuneler, yüzeyleri ayna parlaklığında olacak şekilde zımparalama ve parlatma işlemlerine tabii tutulmuşlardır. Daha sonra hazırlanan bu numuneler ultrasonik banyo kullanılarak aseton ile 30 dakika boyunca temizlik işlemine tabii tutulmuş (ultrasonik temizleme) ve deneye hazır hale getirilmiştir.

5.3 Deney Parametreleri

PIII&D işlemine tabii tutulan numunelerin her birine birer grup ismi verilmiş ve bu gruplar ile değişen PIII&D işlem parametreleri Tablo 5.3’te gösterilmiştir. PIII&D işleminde sabit tutulan işlem parametreleri ise;

- Mikrodalga plazma üreticisi gücü: 100 W
- İşlem gazı: Azot
- Hedef Malzeme: Saf zirkonyum
- Akım çeşidi: Darbeli doğru akım (Darbeli DC)

Tablo 5.3 Deney Parametreleri

Deney No	Negatif Darbeli Yüksek Gerilim (kV)	Darbe Süresi (μ s)	Frekans (Hz)	Biriktirme Gerilimi (V)	İşlem Basıncı (mbar)	Biriktirme Akımı (mA)	Süre (dk)
1	-3	136.5	1100	550	$3,2 \times 10^{-6}$	126	40
2	-8	136.5	1100	550	$3,2 \times 10^{-6}$	144	40
3	-3	136.5	1100	650	$3,2 \times 10^{-6}$	212	40
4	-8	136.5	1100	650	$3,2 \times 10^{-6}$	205	20
5	-3	136.5	1100	650	$3,2 \times 10^{-6}$	201	60
6	-5	136.5	1100	550	$3,4 \times 10^{-6}$	129	40

5.4 Plazma Daldırma İyon İmplantasyonu ve Biriktirmesi İşleminin Uygulanışı

Plazma daldırma iyon implantasyonu ve biriktirmesi (PIII&D) işleminin gerçekleştirildiği düzenek PIII&D sistemidir ve Şekil 5.1'de gösterilmektedir. PIII&D işlemi aşağıda belirtilen sıra ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.1 Plazma daldırma iyon implantasyonu ve biriktirmesi (PIII&D) sistemi

1. Ultrasonik temizleme ile temizlenen numuneler vakum odası içerisindeki numune tutucu üzerine yerleştirilir. Pirometrenin konumu kontrol edilir ve vakum odasının kapağı kapatılır. Pirometreye bağlı olan bilgisayar açılır ve

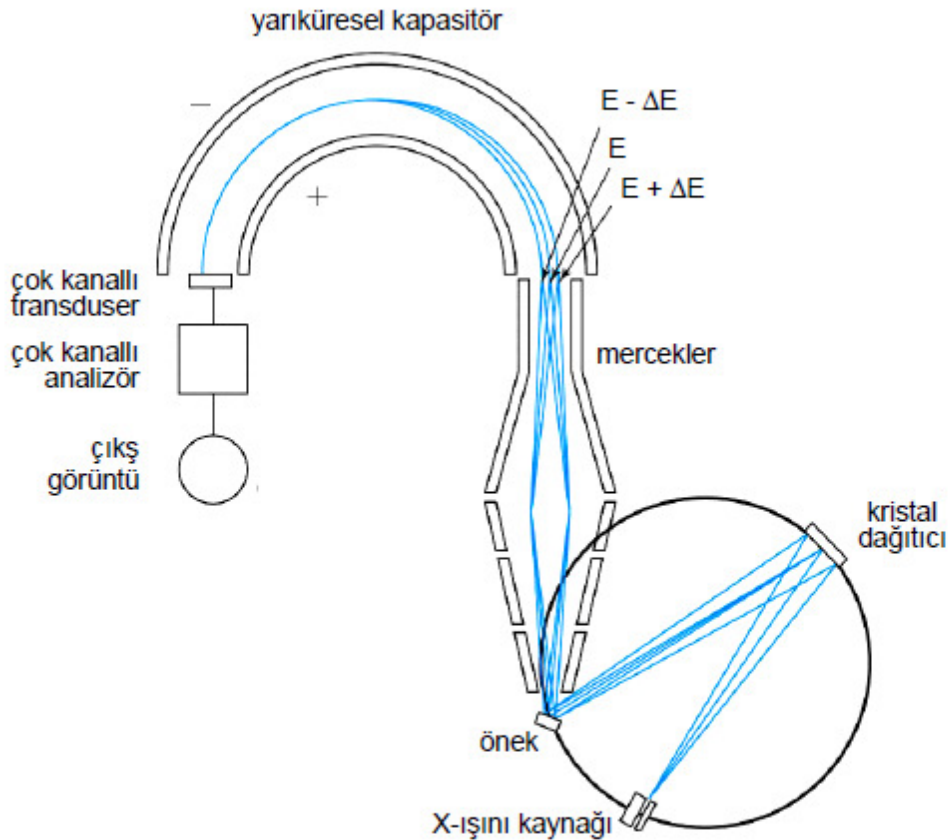
vakum odası pirometre aracılığıyla sıcaklığın zamana bağlı olarak grafiğini çizdiren MICRON/IMPAC programı hazır hale getirilir.

2. Sistem için gerekli soğutma suyu (şebekeden) ve basınçlı hava (kompresör ile) temin edildikten sonra hava basıncının 4 bar'dan az olmaması gerektiği kontrol edilir. Daha sonra gaz tüpü (bu çalışma için N₂) açılır.
3. Sistemin ana elektrik şalteri açılır. Sistemin PLC kontrol ünitesi üzerindeki ekranlar aktif ve çalışır duruma gelmiştir.
4. Sistem herhangi bir uyarı vermiyorsa (soğutma suyu, hava, işlem gazı veya tahliye gazı eksikliği) kontrol ünitesi üzerindeki birincil pompa düğmesine basılarak birincil pompa çalıştırılır ve vakum odasındaki basınç 1,3 mbar seviyesine ulaşmaya kadar beklenir.
5. Daha sonra turbo pompa aktif hale getirilir ve vakum odasındaki basınç $2,2 \cdot 10^{-6}$ mbar mertebesine ulaşmaya kadar beklenir.
6. İstenilen vakum ortamı sağlanınca işlem gazı düğmesine basılarak vakum odası içerisine işlem gazı gönderilmeye başlanır. İçerideki basınç $3,2 \cdot 10^{-6}$ mbar seviyesine ulaşmaya dek gaz akış ayarı yapılır. Basınç istenen değere ulaşınca gaz akış seviyesi o konumda bırakılır ve implantasyon işlemine geçilir.
7. Vakum odasında plazma ortamının oluşturulması için mikrodalga güç kaynağı açılır ve plazma ortamı oluşturulur. Oluşan plazma vakum odası arkasındaki gözetleme penceresinden kontrol edilerek stabil hale gelinceye kadar mikrodalga kaynağının gücü ayarlanır.
8. Sonrasında yüksek gerilim darbe jeneratörü'nün şalteri açılır. Gerilim deney parametrelerine göre ayarlanır. Filament düğmesine basılarak yüksek gerilim aktif hale getirilir. Numune yüzeyinde oluşmuş olabilecek oksit tabakalarını temizlemek amacıyla 5 dakika süre ile düşük bir gerilim değerinde beklenilmesi ve daha sonra asıl gerilim parametresine geçilmesi uygundur.
9. Biriktirme güç kaynağı açılır. Gerilim, frekans ve darbe süresi ayarlanır ve deposition ile yüksek darbeli gerilim kaynağı birbirine bağlanarak, eş zamanlı PIII&D işlemi yapılmaya başlanır.
10. Deney süresi tamamlandıktan sonra cihaz yukarıda anlatılan sıranın tam tersi uygulanarak kapatılır. Kapatma işlemi bittikten sonra vakum odasındaki

basıncı atmosfer basıncına eşitlemek için Ar tahliye gazı kullanılır. Basıncı eşitlendiğinde numuneler vakum odasından çıkartılır.

5.5 X Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) Çalışması

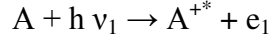
X-ışını fotoelektron spektroskopisi çeşitli "elektron spektroskopisi" yöntemlerinden biridir. X-ışını fotoelektron spektroskopisi, elektronları enerjilere göre sınıflandırır; diğerlerinde X-ışını hem enerjiye ve hem de dalga boyuna göre incelenir. Şekil 5.2'de bir ESCA cihazının şematik görünümü verilmiş olup, sistemde bir monokromatik X-ışını kaynağı ve bir yarıküresel alan spektrometre bulunmaktadır (Skoog ve West, 1981).



Şekil 5.2 Modern bir ESCA cihazının şematik görünümü (Skoog ve West, 1981)

Şekil 5.3'te ESCA işleminin şematik anlatımı verilmiştir. Burada E_b , E_b' , E_b'' , ile gösterilen üç düşük seviye, içteki K veya L elektronlarının enerjilerini gösterir.

Üstteki üç seviye ise dıştaki veya değerlik elektronlarının enerjileridir. Bir monokromatik X-ışını demetinin bir fotonu ($h \nu$ enerjili) K orbitalinden bir elektron çıkarır. Yani, bir X-ışını fotonunun bir atom tarafından absorblanmasıyla uyarılmış bir iyon ile bir elektron meydana gelir. İşlem aşağıdaki eşitlikle gösterilebilir (Skoog ve West, 1981).

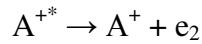


A^{+*} , A elementinin X-ışını fotonu $h \nu_1$ ile etkileşimi sonucunda oluşan uyarılmış iyonu gösterir. Emitlenen elektronun kinetik enerjisi E_k bir elektron spektrometresinde ölçülür. Elektronun bağlanma enerjisi E_b aşağıdaki denklemden hesaplanır.

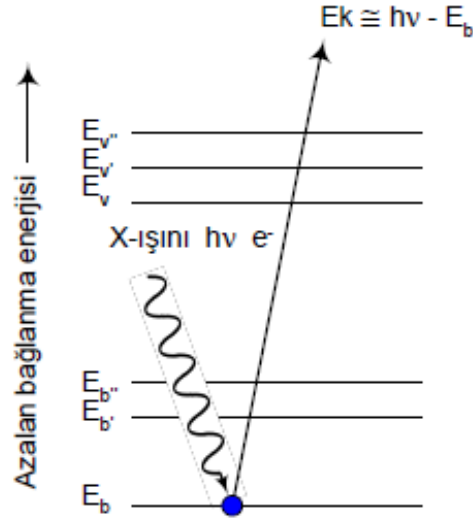
$$E_b = h \nu - E_k - w$$

w , spektrometrenin "iş fonksiyonu"dur; elektronun oluştuğu ve ölçüldüğü elektrostatik ortamı düzeltten bir faktördür (Skoog ve West, 1981).

Uyarılmış iyon enerjisini iki yoldan kaybedebilir, buna relaksasyon (gevşeme) işlemi denir. Bunlar, aşağıdaki reaksiyonlardan biri olabilir:



Birinci relaksasyon işlemi ($A^{+*} \rightarrow A^+ + h \nu_2$) X-ışını fluoresans yöntemin temelini oluşturur (Skoog ve West, 1981).



Şekil 5.3 X-ışını fotoelektron spektroskopisinin şematik görünümü (Skoog ve West, 1981).

Burada kaynak bir monokromatik ışındır ve çıkan elektronun enerjisi bir elektron spektrometresi ile ölçülür (Şekil 5.3). Çıkan elektronun kinetik enerjisi E_k , elektronun bağlanma enerjisinin hesaplanmasında kullanılır:

$$E_b = h \nu - E_k$$

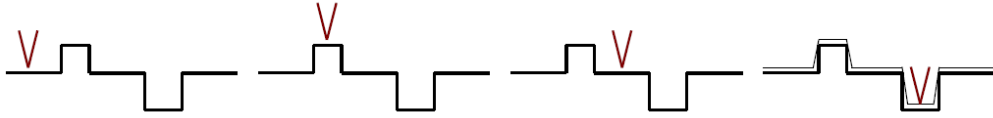
Bağlanma enerjisi her elementin her elektronu için özeldir ve bu nedenle de elementi tanımlamada kullanılan bir parametredir (Skoog ve West, 1981).

X-ışını fotoelektron spektrometreler büyük ve pahalı cihazlardır. Kaynak bir Coolidge tüpüdür. Monokromatik ışın filtrelerle veya bir kristal monokromatörle elde edilir (Skoog ve West, 1981).

XPS yönteminin uygulama alanları arasında katalitik yüzeylerdeki aktif uçların ve konumlarının belirlenmesi, yarı iletkenlerdeki yüzey kirlerinin saptanması, insan cildinin bileşiminin incelenmesi ve metaller ve alaşımlardaki oksit yüzey tabakalar üzerindeki çalışmalar sayılabilir. Ayrıca ESCA ile bir bileşikteki element tayinleri de yapılabilir (Skoog ve West, 1981).

5.6 Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) Çalışması

Kontak modunda, gezici uç ile numune arasındaki itme kuvveti (nanonewton büyüklüğünde) sabit kalacak şekilde gezici uç numune üzerinde gezdirilir. Şekil 5.4'te gezici ucun yüzey pürüzleri üzerindeki hareketinin prensip şeması verilmiştir. Eğer gezici uç bir çıkıntı ile karşılaşırsa gezici uç ile numune arasındaki itme kuvveti artar. Aradaki itme kuvvetini sabit hale getirmek için gezici uç bir miktar yukarıya hareket eder ve bu sayede gezici uç ile numune arasındaki itme kuvveti sabit kalır. Yukarıya doğru olan bu hareket miktarı söz konusu çıkıntının nisbi yüksekliğini verir. Eğer gezici uç bir girinti ile karşılaşırsa gezici uç ile numune arasındaki itme kuvveti azalır. Aradaki itme kuvvetini sabit hale getirmek için gezici uç bir miktar aşağıya hareket eder ve bu sayede gezici uç ile numune arasındaki itme kuvveti sabit kalır. Aşağıya doğru olan bu hareket miktarı söz konusu girintinin nisbi derinliğini verir. Gezici uç ile numune arasındaki çekme-itme kuvvetleri piezoelektrik malzeme kullanılarak ölçülür.



Şekil 5.4 Atomik kuvvet mikroskobundaki gezici ucun yüzey pürüzlülüklerindeki hareketinin şematik gösterimi (Afyon Kocatepe Üniversitesi, b.t)

Gezici uç numune üzerinde gezdirilirken düşey doğrultuda meydana gelen hareketler gezici ucun bağlı olduğu desteğin ters yüzüne gönderilen bir lazer ışını yardımıyla ölçülür. Destekten yansıyan lazer ışını, desteğin yaptığı düşey doğrultudaki hareket nedeniyle detektörde farklı noktalara düşer. Detektör pozisyona duyarlı olduğu için elde edilen şiddet bilgisi desteğin düşey doğrultudaki hareketini dolayısıyla da numune yüzeyinin topoğrafyasını gösterir. Düşey doğrultudaki çözünürlük (10^{-10} m) mertebesindedir.

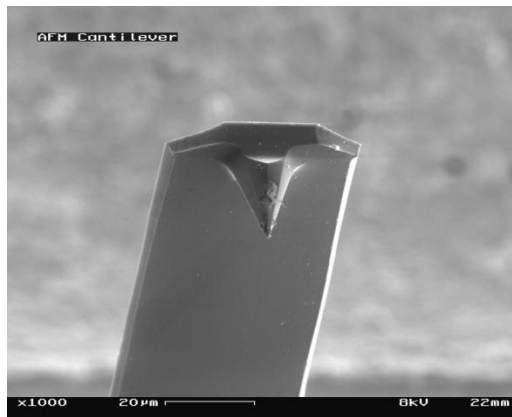
Gezici uç ile numune arasındaki itme kuvvetini sabit tutmak yerine gezici uç yüksekliği sabit tutulursa numune ile uç arasındaki itme-çekme kuvvetlerinin haritası elde edilir.

Manivela ucunda bulunan ve neredeyse bir atoma kadar sivriltilmiş uç ile malzeme yüzeydeki atomlara dokunulduğunda oluşan kuvvetlere dayanarak yüzeyin şeklini bulmak, yalnızca atomik kuvvet mikroskobu ile sağlanabilir.

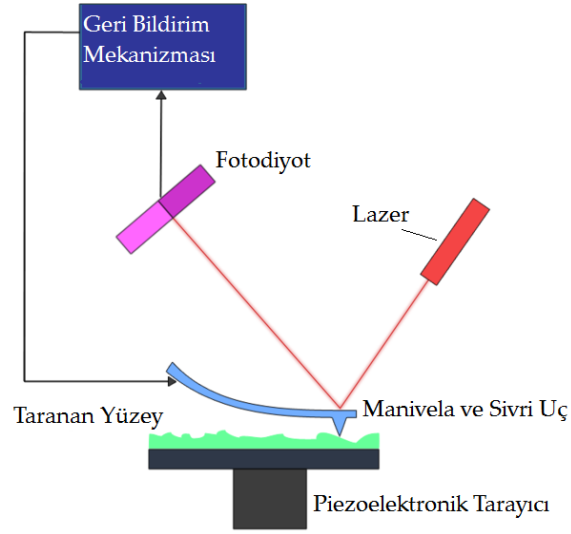
AFM esnek bir maniveladan ve (yüzeyi taramak için kullanılan) buna bağlı sivri bir uçtan oluşur. Manivela genellikle silikon ya da silikon nitrürdür. Nanometre ölçeğinde eğrilik yarıçapı olan bir uç taşır (Şekil 5.5). Uç, numune yüzeyine yakın bir mesafeye getirilince, uç ile yüzey arasındaki kuvvetler Hooke kanunu uyarınca manivelanın bükülmesine yol açar.

AFM’de manivela bir yay gibi görevi görmektedir. Yay sabiti ne kadar düşükse yay o kadar hassastır dolayısıyla manivela o kadar hassastır. Bu yüzden AFM’de kullanılan manivelalar da düşük yay sabitine sahiptir.

Günümüzde AFM’de optik metodlar kullanılmaktadır. (Şekil 5.6). Bu yöntemde manivelanın üstü bir metalle kaplanır ve ayna haline getirilir. Daha sonra lazerden demetler gönderilir. Yansıyan demetler iki fotodiyottan oluşan bir sisteme çarpar. Eğer manivelanın konumu değişmiş ise bir diyot daha fazla akım üretir, akımdaki bu değişime göre manivelanın sapma değeri belirlenir.



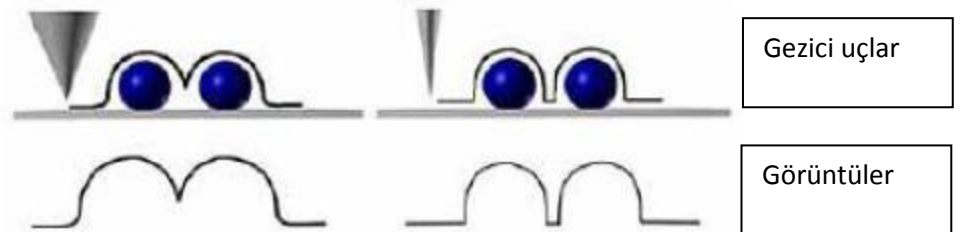
Şekil 5.5 Bir AFM manivelası ucu



Şekil 5.6 AFM'nin temel çalışma mekanizması

AFM'de eğer uç sabit bir yükseklikte tarama yaparsa, yüzeye çarpıp hasar oluşturma riski doğar. Bu nedenle genellikle uç ile yüzey arasındaki kuvveti sabit tutmak ve mesafeyi ayarlamak amacıyla bir negatif geri besleme mekanizması kullanılır. Tipik olarak numune, "z" yönünde hareket edip yüksekliği ayarlayan, "x" ve "y" yönünde hareket edip taramayı sağlayan bir dizi piezoelektrik düzenek aracılığıyla taranır.

AFM uygulamaya bağlı olarak çeşitli modlarda kullanılabilir. Bu görüntüleme modları "statik" (temas) ya da "dinamik" (temassız) olabilir. Dinamik modlar manivelanın akustik ya da manyetik yollarla titreştirilmesini gerektirir ve yumuşak yüzeyler için daha yaygın olarak kullanılır.



Şekil 5.7 Atomik kuvvet mikroskobunun gezici uç keskinliğinin çözünürlüğe etkisi

AFM tarafından sağlanan kontrast doğrudan yapılan yükseklik ölçümlerinin sonucudur. Numune iletkenlik sağlamak için kaplanmak zorunda değildir ki bu iletken olmayan numunelerin yüzeylerinden de doğrudan gözlemlenmesine olanak sağlar. SEM ya da TEM gibi yöntemlerde numune vakum ortamında olmak zorunda iken AFM için bu gerekli değildir. AFM için numune hazırlamak diğer yöntemlere göre daha kolay ve ucuzdur.

5.7 Korozyon

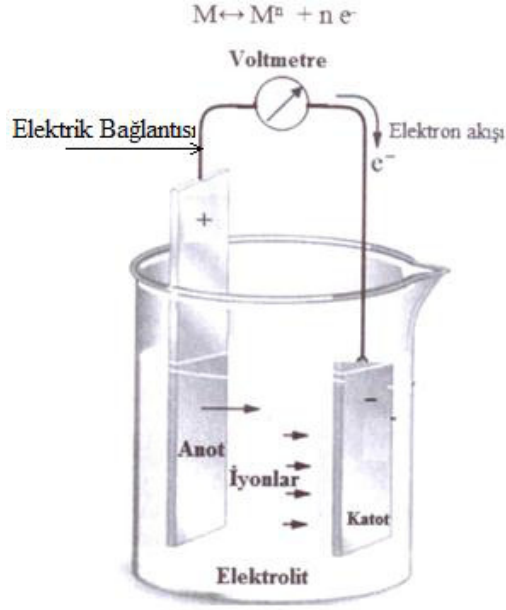
5.7.1 Galvanik Korozyon (Elektrokimyasal Korozyon)

Değişik türde iki metal bir çözelti (elektrolit) içerisinde bir iletken ile birleştirilirse, aralarındaki potansiyel farkı nedeniyle birinden diğerine doğru bir elektron akışı meydana gelir. Elektron veren metal anot, elektron alan metal ise katot olur. Buna elektrokimyasal pil veya galvanik pili adı verilir. Şekil 5.8’de gösterildiği gibi galvanik pili, iki farklı türde metal (biri anot ve diğeri katot), bir elektrolit ve bir de elektriksel bağlantı olmak üzere dört öğeden meydana gelir. Galvanik pilinde elektron veren metalin iyonları çözeltiliye geçerek metalin korozyona uğramasına sebep olur. Bu tarzdaki korozyon türüne elektrokimyasal veya galvanik korozyon denir. Örneğin, deniz suyu içerisinde bulunan pirinç malzeme ile birlikte kullanılan çelik vidalar, galvanik korozyona uğrarlar. Burada deniz suyu elektrolit, pirinç ve çelik iki farklı türdeki metali ve her iki metalin birbirine teması da elektriksel bağlantıyı ifade etmektedir.

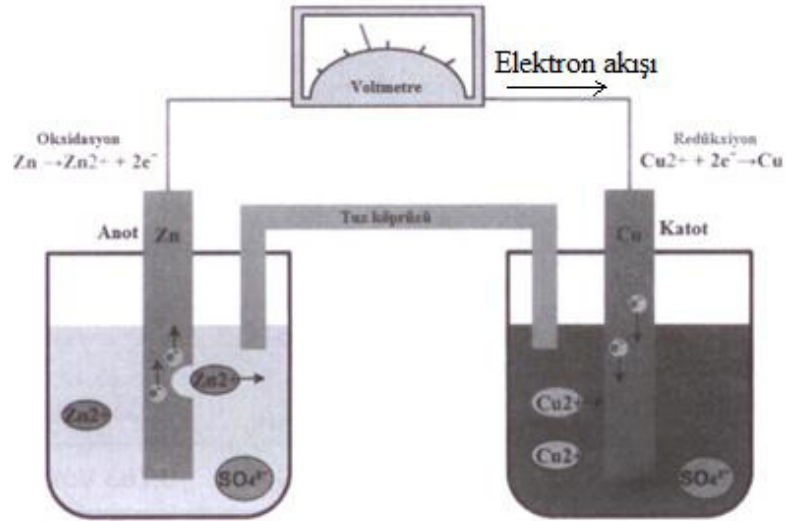
Elektrokimyasal reaksiyonlarda bir metalden diğer metale doğru elektron akışının meydana gelebilmesi için bu iki metal arasında bir potansiyel farkının olması gerekir. Buna elektrokimyasal potansiyel adı verilir. İki metal arasındaki potansiyel fark ne kadar büyük ise o iki metal arasında anot-katot hücrelerinin oluşması o kadar kolay olur. Potansiyeli daha negatif olan metal anodu oluşturur ve korozyona uğrar. Şekil 5.9’da bakır (Cu) ile çinko (Zn) arasındaki galvanik hücre şematik olarak gösterilmektedir.

Her metalin hidrojen elektrotuna göre ölçülen bir elektrot potansiyeli vardır. Bu nedenle elektrot potansiyelleri, standart hidrojen elektrot içeren yarı pil yardımı ile ölçülür. Referans olarak hidrojen elektrot kullanılır ve bu referans elektrotun potansiyeli sıfır olarak kabul edilir. Standart elektrot potansiyeli, metalin kendi iyonlarını içeren ve 25°C sıcaklıkta bulunan 1 molar çözeltisi içerisinde denge halinde ölçülen potansiyeldir. Elektron akımı metalden hidrojen elektrotuna doğru ise metal daha aktiftir yani anot sayılır ve ölçülen gerilim farkı eksi işaretlidir.

Ölçülen değişik metallere ait potansiyel farklar galvanik seri tablosunda gösterilir. Aynı elektrolitik ortamda beraberce bulunan metallerin hangisinin korozyona uğrayacağını bu galvanik seri tablosuna bakarak öğrenebiliriz. Tablo 5.3'te metallere ait galvanik seri tablosu verilmiştir. Bu tabloda anot tarafındaki metal (yani potansiyel değeri daha negatif olan metal) katot tarafındakine göre elektron vererek korozyona uğrar. Zira anot atomu elektron vererek iyon (+yük) haline gelir ve anottan koparak çözeltilmeye geçer. Katot tarafındaki metal ise korunur. Galvanik seri tablosunda daha yukarıda (potansiyel değeri daha negatif olan) bulunan bir metal, kendinden daha aşağıdaki metalin anodu olur. Örneğin, demirden (-0,44 V) daha yukarıda bulunan magnezyum (- 2,371 V), alüminyum (-1,66 V) ve çinko (-0,763 V) metalleri demiri katodik olarak korumak üzere anot olarak kullanılabilir. Böylece katot olarak görev yapan demir metalinin korozyona uğramaması sağlanmış olur. Ancak anot olarak görev yapan magnezyum veya çinko hasara uğrar.



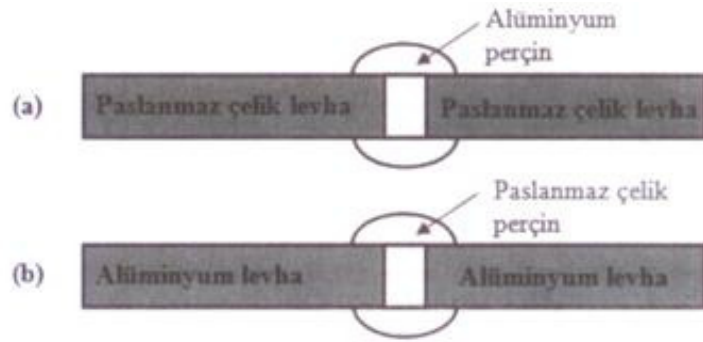
Şekil 5.8 Elektrokimyasal pil veya galvani pil oluşum mekanizması (Uzun, 2012)



Şekil 5.9 Bakır (Cu) ile çinko (Zn) arasındaki galvanik hücrenin şematik olarak gösterilmesi (Uzun, 2012)

İki farklı metal çiftinin bulunduğu bir galvanik korozyon sisteminde katot/anot (K/A) oranı, hangi metalin daha yavaş veya hızlı korozyona uğrayacağı hakkında bizlere bilgi verir. Örneğin, Şekil 5.10'da gösterilen paslanmaz çelik ile temas eden alüminyum metallerini ele alalım. Galvanik seri tablosuna göre paslanmaz çelik katot olarak ve alüminyum ise anot olarak davranır. Şekil 5.10 (a)'da gösterildiği gibi paslanmaz çelik levhalar alüminyum perçinle birleştirilirse, alüminyum perçin

oldukça küçük dolayısıyla K/A oranı büyüktür. Şekil 5.10 (b)'de gösterildiği gibi alüminyum levhalar paslanmaz çelik perçinle birleştirilirse, paslanmaz çelik perçin küçüktür ve dolayısıyla K/A oranı da küçüktür. Şekil 5.10 (a)'daki alüminyum perçin şiddetli korozyona uğrarken Şekil 5.10 (b)'deki alüminyum levha ise çok daha yavaş korozyona uğrar. Zira galvanik korozyonu elektrod potansiyeli dışında korozyona uğrayan kütlenin büyüklüğü de (yüzeyi de) tayin eder ve kütle küçükse daha fazla korozyonu olur (Faraday Kanunu).



Şekil 5.10 (a) Paslanmaz çelik levhaların alüminyum perçinle birleştirilmesi, (b) Alüminyum levhaların paslanmaz çelik perçinle birleştirilmesi (Uzun, 2012)

Şekil 5.11'de bakır ve çelik borular arasında meydana gelen galvanik korozyon görülmektedir.

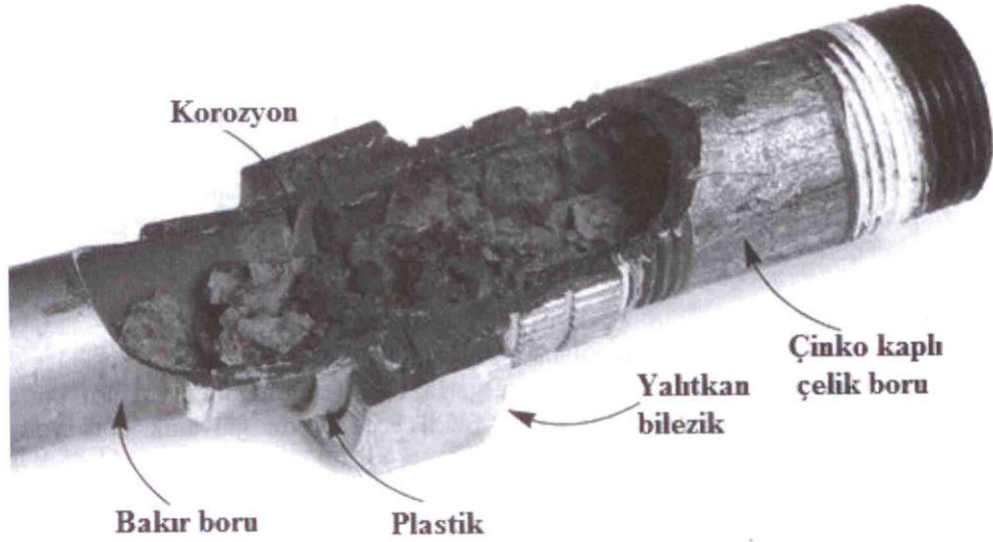
Tablo 5.4 Bazı metallerin galvanik serisi (Uzun, 2012)

Metaller	Reaksiyonlar	Standart elektrod potansiyeli (redüksiyon)
Lityum	$\rightleftharpoons_{\text{Li}} \text{Li}^{+1} + e^{-}$	-3,03 Volt
Potasyum	$\rightleftharpoons_{\text{K}} \text{K}^{+1} + e^{-}$	-2,925 Volt
Sodyum	$\rightleftharpoons_{\text{Na}} \text{Na}^{+1} + e^{-}$	-2,713 Volt
Magnezyum	$\rightleftharpoons_{\text{Mg}} \text{Mg}^{+2} + 2e^{-}$	-2,371 Volt
Alüminyum	$\rightleftharpoons_{\text{Al}} \text{Al}^{+3} + 3e^{-}$	-1,66 Volt
Çinko	$\rightleftharpoons_{\text{Zn}} \text{Zn}^{+2} + 2e^{-}$	-0,763 Volt
Krom	$\rightleftharpoons_{\text{Cr}} \text{Cr}^{+2} + 2e^{-}$	-0,74 Volt
Demir	$\rightleftharpoons_{\text{Fe}} \text{Fe}^{+2} + 2e^{-}$	-0,44 Volt
Kadmiyum	$\rightleftharpoons_{\text{Cd}} \text{Cd}^{+2} + 2e^{-}$	-0,402 Volt
Nikel	$\rightleftharpoons_{\text{Ni}} \text{Ni}^{+2} + 2e^{-}$	-0,23 Volt
Kalay	$\rightleftharpoons_{\text{Sn}} \text{Sn}^{+2} + 2e^{-}$	-0,14 Volt
Kurşun	$\rightleftharpoons_{\text{Pb}} \text{Pb}^{+2} + 2e^{-}$	-0,126 Volt
Hidrojen	$\rightleftharpoons_{\text{H}_2} 2\text{H}^{+1} + 2e^{-}$	0 Volt
Bakır	$\rightleftharpoons_{\text{Cu}} \text{Cu}^{+2} + 2e^{-}$	+0,33 Volt
Civa	$\rightleftharpoons_{\text{Hg}} \text{Hg}^{+2} + 2e^{-}$	+0,792 Volt
Gümüş	$\rightleftharpoons_{\text{Ag}} \text{Ag}^{+1} + e^{-}$	+0,799 Volt
Platin	$\rightleftharpoons_{\text{Pt}} \text{Pt}^{+3} + 3e^{-}$	+1,2 Volt
Altın	$\rightleftharpoons_{\text{Au}} \text{Au}^{+3} + 3e^{-}$	+1,45 Volt

Anot



Katot



Şekil 5.11 Bakır ile çelik borular arasında meydana gelen galvanik korozyon (Uzun, 2012)

Burada pratikte geniş bir şekilde kullanılan elektrokimyasal (galvanik) korozyon ölçümü üzerinde durulacaktır (Uzun, 2012).

5.7.2 Elektrokimyasal (Galvanik) Korozyon Ölçümü

5.7.2.1 Faraday Kanunu

1. Faraday Kanunu: Prensipte elektrometrik indirgemedede kullanılan formülün esasıdır: Bir elektrotta deşarj olan elementin m kütlesi elektrottan geçen elektrik şarj miktarı ile doğru orantılıdır.

2. Faraday Kanunu: Birçok elektrottan eşit miktarda Q elektrik şarjı geçerse, her birinde deşarj olan m element miktarı elementin atom ağırlığı ve elektrotta şarj olan hangi metal olursa olsun bir mol elementi deşarj etmek için gereken elektron mol sayısı ile doğru orantılıdır. Bir başka ifade ile elektrotta reaksiyona giren maddelerin kütlesi onların eşdeğer kütlesi ile doğru orantılıdır. Bu açıdan devreden geçen akım ne kadar fazla ise reaksiyona giren veya korozyona uğrayan madde de o kadar fazladır. Sonuç olarak metalle çözelti arasında yük taşınması söz konusu olduğundan, reaksiyona giren metal miktarını yük, akımı da reaksiyon hızı ile ilişkilendirebiliriz. $Me \rightarrow Me^{z+} + ze^{-}$ gibi bir metal oksitlenme reaksiyonu göz

önüne alınsın. Oksitlenme sırasında bir metal atomu z tane elektron verdiği için, bir molekül metalin oksitlenmesi sırasında üretilen şarj miktarı, bir elektron şarjının 1.6×10^{-19} C olduğu ve bir molekül metalde Avogadro sayısı kadar ($6,02 \times 10^{23}$) atom bulunduğu hatırlanarak, $z \times 1.6 \times 10^{-19} \times 6 \times 10^{23}$ veya $z \times 96500$ olur. Bu şartlarda Faraday kanunu;

$$Q = \frac{zFm}{M}$$

eşitliği ile ifade edilir. Burada F = Faraday sabiti (96500 C/mole) , z =

taşınan elektron sayısı, m = oksitlenen metalin gram olarak kütlesi ve M = Metalin atom ağırlığıdır (g/mol), t zamanı içinde devreden geçen korozyon akım değeri (I_{kor}) ise, toplam şarj miktarı $Q = I_{kor} \cdot t$ olacaktır. Buradan hareket edilerek

$$Q = \frac{zFm}{M} = I_{kor} \cdot t$$

eşitliğinden yararlanarak

$$I_{kor} = \frac{zF}{M} \cdot \frac{m}{t} = \frac{zF}{M} \cdot K$$

olarak hesaplanabilir. Bu eşitlikte I_{kor} = korozyon akımı

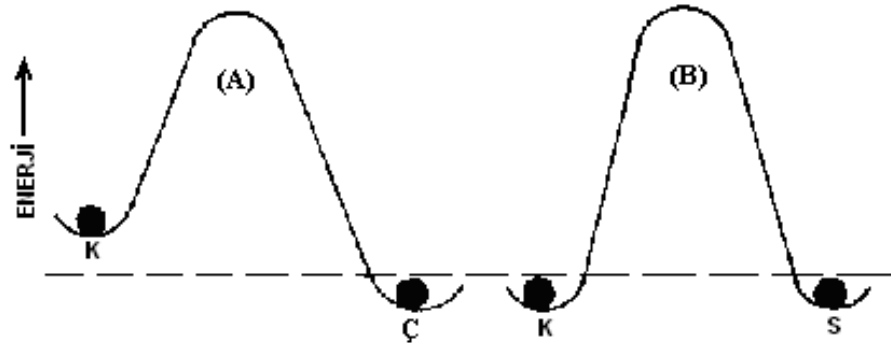
(Amper), $K = m/t$ değeri (g/s) olarak korozyon hızını verir. Bu değer aynı zamanda (mm/yıl) olarak reaksiyon hızına dönüştürülebilir. Alan A (cm^2) olarak alınırsa, korozyon akım yoğunluğu (A/cm^2) birimi cinsinden $i_{kor} = I_{kor}/A$ olur.

5.7.2.2 Anodik Çözünme

Sulu ortamlardaki korozyonlarda metal çözünmesinin kinetik işlemlerdeki rolü oldukça önemlidir. Oksit tabakası ile kaplı metallerin korozyon özellikleri sulu ortamlardaki çıplak metallere oldukça farklıdır. Bu fark nedeniyledir ki, saf ve üzerinde sadece metal çözünmesinin olduğu çıplak bir metal elektrot göz önüne almak, çözünmenin kinetiğini en iyi şekilde incelemek için ideal bir yoldur.

Yüzeydeki metal atomları (K) kafes yapısıyla ilgili belli bir enerji düzeyinde bulunurlar. Metal atomlarının (Ç) çözeltisi içine geçebilmesi için belli miktarda bir enerjiye sahip olmaları gerekir ki, buna aktivasyon enerjisi denir. Metal atomlarının kafes yapısından ayrılıp, metalle en yakın temasta olan hidrojen moleküllerinin meydana getirdiği tabaka içine geçerek, hidrolize olduğu karmaşık bir işlemin gerçekleşmesinde aktivasyon enerjisinin önemli rolü vardır. Metal atomlarının

başlangıç ve son enerji seviyeleri Şekil 5.12A da görüldüğü gibidir. Son enerji seviyesi düşük olduğu için reaksiyon soldan sağa doğrudur. Reaksiyon dengeye ulaştığı zaman enerji seviyeleri Şekil 5.12B de görüldüğü gibi aynıdır ve soldan sağa (anodik çözünme) ve sağdan sola (katodik çökeltme veya indirgenme) cereyan eden reaksiyonlar eşit hızdadır. Bu hız mübadele veya dönüşüm (exchange) akım yoğunluğu olarak adlandırılıp, (i_0) ile gösterilir. Geçiş (transition) metalleri dışında birçok metal için bunun değeri 10^{-1} - 10^{-5} A/cm² arasındadır. Metal katyonları (Me^{z+}) kristalografik ve metalürjik yönden düzensiz, yüksek enerji seviyesinde olan yüzeyden daha kolay çözünürler, çünkü buradaki atomlar daha az sayıda atomik bağlarla kütleyle bağlıdır. Diğer bir deyişle yüzeydeki ve tane sınırlarındaki atomların sahip oldukları iç enerji daha yüksektir, dolayısıyla buralardaki atomların toplamının enerjisinin aktivasyon enerjisine ulaşip kütleden ayrılması için dışardan daha az enerji verilmesi gerekir. Bu nedenle çözünme tane sınırlarında ve yüzeye kadar ulaşan dislokasyonlarda başlar.



Şekil 5.12 Kafes (K) ve çözelti (Ç) içindeki metal katyonlarının enerji durumu. (A) Anodik çözünme işlemi hakimdir. (B) Denge durumu: ileri ve geri reaksiyonlar aynı hızlarda oluşur (Çakır, 1994)

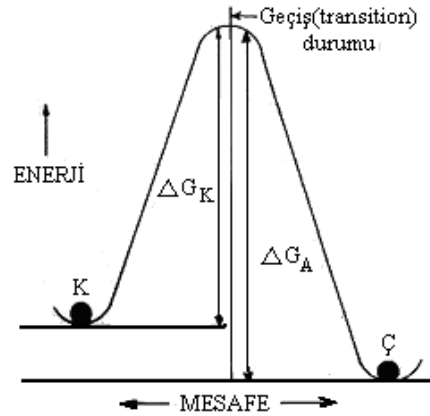
5.7.2.3 Tafel Denklemi

Anodik ve katodik reaksiyonların eşit hızlarda cereyan ettiği denge halindeki bir metal elektrodunda ($Me \rightleftharpoons Me^{z+} + ze^{-}$) net bir reaksiyon yoktur. Soldan sağa veya sağdan sola giden reaksiyonların şiddeti birbirine eşittir. Bu şartlarda çift tabaka kesitinden geçen iyon akımı miktarına i_0 mübadele akım yoğunluğu denir. Metallerin çoğu için bu değer 10^{-1} - 10^{-5} A/cm² arasındadır. Ancak Fe, Cr gibi geçiş

elementlerinin değeri daha da küçüktür. Denge halindeki bu elektrotun potansiyeline ise E_0 denge elektrot potansiyeli adı verilir.

Eğer denge halindeki bir elektroda dışarıdan potansiyel uygulanacak olursa, uygulanan potansiyelle denge potansiyeli arasındaki farkın durumuna göre (pozitif veya negatif olabilir) devreden anodik veya katodik akım geçişi olacaktır. Böyle bir elektrotun anot olacak biçimde bir dış potansiyelle maruz kaldığı düşünülün.

Denge haline ulaşmış metal/elektrolit ara yüzeyinde kafes yapısı içinde barınan K metal atomlarıyla elektrolit içindeki S atomları arasında denge meydana gelir. Bu atomların göreceli enerji seviyeleri, tersinir bir çözünme reaksiyonunda enerji mesafe ilişkisi Şekil 5.13'te gösterilmiştir.



Şekil 5.13 Denge şartlarında metal/elektrolit ara yüzeyinde enerji mesafe ilişkisi (Çakır, 1994)

Metal katyonları atomların daha az bağlarla bağlı olduğu yüzey düzensizliklerinin bulunduğu yerlerde iç enerjinin büyük olduğu yerlerde düz yüzeye göre daha kolay çözünürler. Bu bakımdan çözünme reaksiyonu tane sınırı, yüzeye erişen dislokasyon ve benzeri hata bölgelerinde daha kolay meydana gelir. Zira hata bölgelerindeki atomların iç enerjileri büyüktür. Atomlardaki iç enerji büyük olursa kütleden daha kolay (dışarıdan daha az enerji alarak) koparlar.

2.7.3 Korozyon Deneylerinde Kullanılan Düzenekler

Bir metal elektrodun η üst potansiyeli ile buna bağılı olarak üretilen korozyon akımı arasındaki bağıntı yukarıda Tafel denklemi adı altında verilmişti.

$$\eta_A = b_A \log i_a + a_A$$

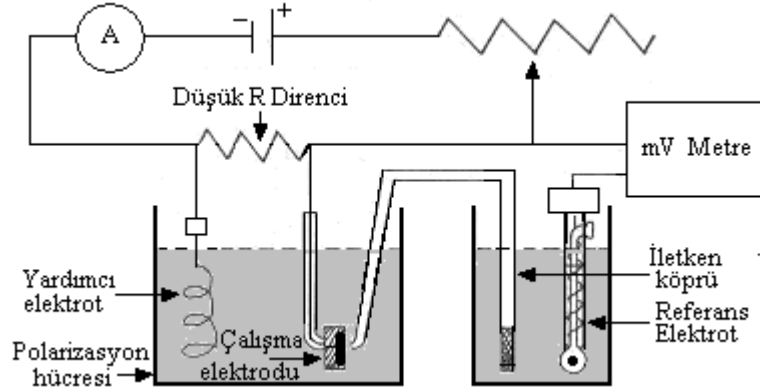
$\eta_K = b_K \log i_k + a_K$; Buradaki b_A, a_A, b_K, a_K değerleri anodik ve katodik reaksiyonlar için Tafel sabitleridir.

Yukarıdaki eşitliklerden anlaşılacağı gibi potansiyel-akım yoğunluğu ilişkisini bir eğri ile ifade etmek mümkündür. İki değişkenli bu eşitliklerden yararlanıp, değişkenlerden birisini değiştirerek diğerini birinci değişken cinsinden ifade etmek mümkündür. Bu açıdan ele alındığında polarizasyon eğrilerini potansiyel – akım yoğunluğu ilişkisini inceleyen eğriler olarak değerlendirmek mümkündür. Bu eğrilerin elde edilmesinde kullanılan iki farklı düzenek (yöntem) aşağıda ele alınmaktadır. Elektromagnetik korozyon mekanizması prensip olarak bir pil (akü) mekanizmasıdır, yani enerji kaynağı içindedir. Ancak elektromagnetik korozyon ölçümü korozyonun parametrelere göre değişimini elde edebilmek ve hızlı bir şekilde elde edebilmek için numune açık devre potansiyelinin ölçümünden sonra test elektroliz mekanizması ile yapılır, yani enerji kaynağı (DA kaynağı) dışarıdadır ve korozyon için enerji (gerilim) dışardan, gerilim kaynağından verilmektedir.

Potansiyostatik Usul: $i = f(E)$

Burada akım yoğunluğu, potansiyelin bir fonksiyonu olarak incelenir. Bir elektrodun potansiyeli istenilen yönde (anodik veya katodik) değiştirilir ve buna bağılı olarak devreden geçen akım yoğunluğu kaydedilir. Potansiyel değişimini kontrol eden düzeneğin adı potansiyostattır. Tipik bir potansiyostat devresi Şekil 5.14'te görülmektedir. Şekilden görüldüğü gibi sistemde üç ayrı elektrot vardır. Numune ve referans elektrotlar arasında uygulanmak istenen potansiyel fark tüm hücre devresinin toplam direncinden geçen ve numune elektrotla yardımcı elektrot arasında akan bir akım tarafından sağlanır. Polarizasyon hücresinin kesiti boyunca potansiyelin sabit kalmasını temin etmenin en basit yolu elektrotlar arasındaki

hücrenin direncinden çok daha küçük bir direnci yardımcı ve numune (çalışma) elektrotları arasında bağlamaktır.

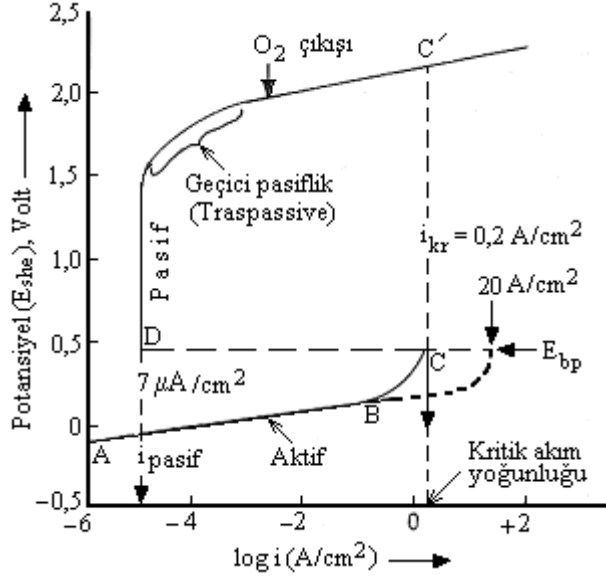


Şekil 5.14 Klasik bir potansiyostatın şematik düzenlemesi (Çakır, 1994)

Korozyon deneyleri esnasında kullanılan yardımcı elektrot korozyon hücreni içine alan elektriksel devreyi tamamlamak içindir. Devreden akım geçtiği zaman bu elektrot aşırı bir polarizasyona uğramamalı ve elektrolitin saflığını bozmamalıdır. Bu şartlara uygun olması nedeniyle yardımcı elektrot olarak platin elektrot kullanılır. Referans elektrot olarak ise cıva ile temasta olan Hg_2Cl_2 ile doymuş KCl çözeltisinden ibaret olan kalomel elektrot kullanılır. Bir normallik KCl çözeltisi kullanıldığı zaman bu elektrodun standart hidrojen elektroduna göre değeri 280 mV dur. Deney düzeneğinde tuz köprüsünün (iletken köprü) kullanılmasının nedeni referans elektrodun Cl_2 iyonlarını aşındırıcı, yakıcı çözeltiler içerisinde zarar görmesini engellemektir. Eğer referans elektroda zarar verebilecek bir çözelti kullanılmıyorsa ve çok yüksek sıcaklıklarda çalışılmıyorsa deney düzeneği tek hücre içerisinde uygulanabilir.

Bir elektrodun anodik polarizasyon eğrisi çıkarılmak istendiğinde yapılması gereken yol basit olarak şöyledir: Polarizasyon eğrisinin başlangıç potansiyeli olarak seçilen potansiyel potansiyostat yardımıyla seçilerek sabitlenir. Bunun arkasından elektrot potansiyeli önceden belirlenen bir potansiyel artış hızı ile artırılır. Uygulanan her yeni potansiyele karşılık devreden geçen akım kaydedilir. Elde edilen potansiyel – akım değerleriyle (E-i) diyagramlarının çizimine geçilir. Pasiflik gösteren bir metalin potansiyeli, örneğin 1N H_2SO_4 içindeki demir, korozyon potansiyeli

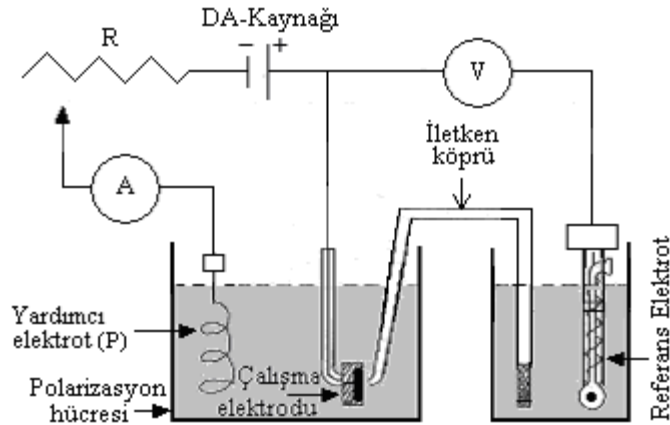
üzerinde artırılacak olursa, meydana gelen değişiklikler şematik olarak Şekil 5.15'deki polarizasyon eğrisi ile gösterilebilir. Akım yoğunluğunun C den D ye ani olarak düşüş göstermesi yüzeyde oluşan oksit filminin tesiriyle pasifliğin oluştuğunu gösterir. C noktasına karşılık olan potansiyele başlangıç pasif potansiyeli (E_{bp}) denir.



Şekil 5.15 1N H_2SO_4 içindeki demirin potansiyostatik anodik polarizasyon eğrisi (Çakır, 1994)

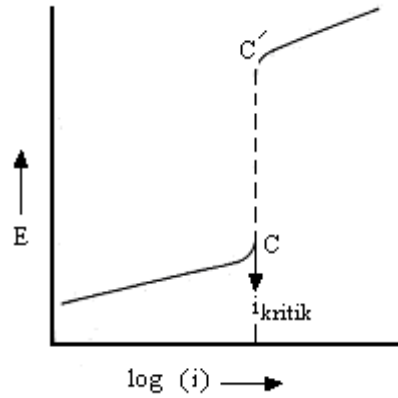
Galvanostatik Usul: $E = f(i)$

Bu yöntemde serbest değişken akım yoğunluğudur. Akım belli zaman aralıklarında, belirli miktarlarda artırılır. Bu usulle polarizasyon eğrisi elde etmek için kullanılan devre şematığı Şekil 5.16'da görülmektedir.



Şekil 5.16 Klasik bir galvanostatik polarizasyon (Çakır, 1994)

Numune ve yardımcı elektrotlar arasına bir doğru akım kaynağı ile dışarıdan uygulanan akım artışı numune elektrodun potansiyelini artıracaktır. Akım kritik akım yoğunluğuna ulaştığı zaman numune elektrodunun potansiyelinde pozitif yönde bir sıçrama meydana gelecek, bu potansiyel artışı ile birlikte numune elektrot yüzeyinde O_2 çıkışı başlayacaktır. Dikkat edilecek olursa akımın kritik değere erişmesi ile birlikte potansiyelin C den C'ye sıçradığı görülecektir. Bu durumda C ve C' noktaları arasında kalan potansiyel bölgesini incelemek, bu potansiyel bölgesinde numune elektrodun nasıl davrandığını görmek mümkün değildir. Bunu yapabilmek için numune elektrodun çektiği akımı kontrol etmek yerine, potansiyel kontrolü altında polarizasyon eğrisinin çıkarılması (Potansiyostatik usul) gerekir. Şekil 5.17'deki DA (doğru akım) kaynağının (+) ucu numune elektrota bağlıysa numune anodik olarak polarize edilir, (-) uç numuneye bağlıysa polarizasyon katodik olacaktır (Çakır, 1994).



Şekil 5.17 Pasifleşebilen bir numunenin galvanostatik usulle elde edilmiş deneysel polarizasyon eğrisi (Çakır, 1994)

5.7.4 Kaplamasız ve Kaplamalı İmplant Malzemesi Ti6Al4V Üzerinde Yapılan Çalışmalar

Yapılan çalışmada herhangi bir kaplama işlemine tabii tutulmamış Ti6Al4V ve kaplanmış numunelerin elektrokimyasal korozyon testleri, vücut sıvısına benzediği için (biyoyumluluk açısından) vücut sıcaklığında (310°K) Ringer çözeltisi içinde çevrimsel polarizasyon modülü kullanılarak yapılmıştır. Ringer çözeltisi

konsantrasyonu tablo 5.5'te verilmiştir. Yapılan testlerdeki korozyon hücresi Şekil 5.18'de verilmiş olup buradaki deney standı tek hücreli bir deney standıdır ve bu korozyon hücresi 1000 ml'lik hacme sahiptir.

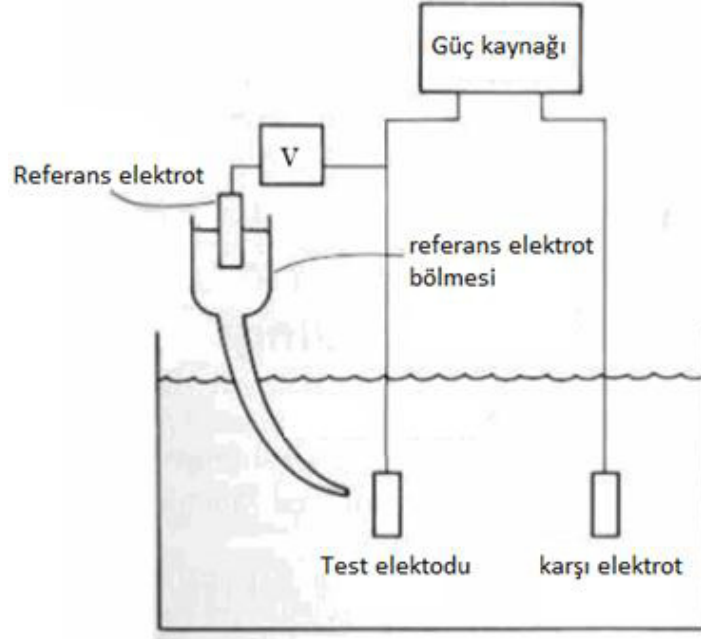
Tablo 5.5 1000 ml'deki Ringer çözeltisi konsantrasyonu

Bileşenler	Bileşen konsantrasyonu (g/dm ³)
NaCl	8,6
KCl	0,3
CaCl ₂	0,243
NaHCO ₃	0,0125

Referans elektrot olarak doymuş kalomel elektrot (Hg/Hg₂Cl₂), karşı elektrot olarak grafit çubuk kullanılmış olup deney düzeneği prensip şekli Şekil 5.46'da verilmiştir. Korozyon deneyleri, Gamry Reference 600 marka potentiostat kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.18 Korozyon hücresi

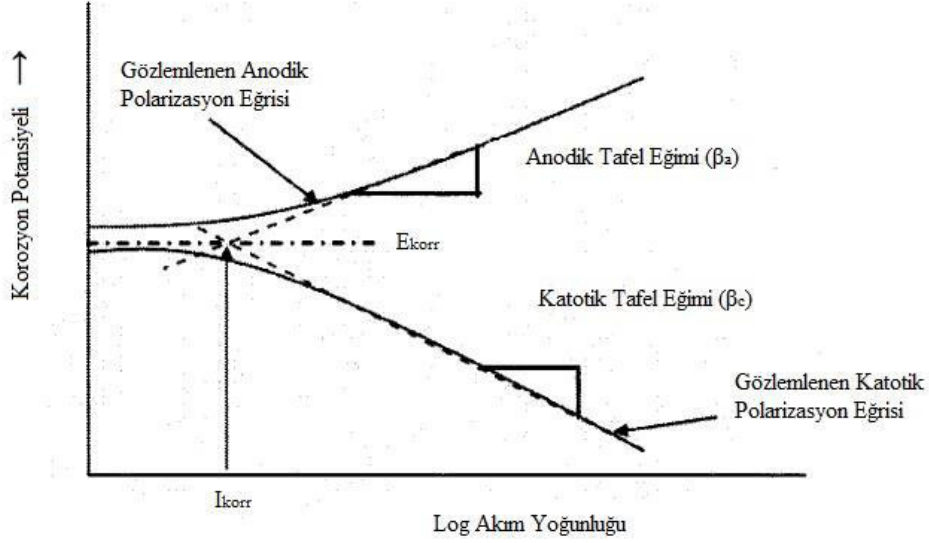


Şekil 5.19 Deney düzeneği prensip şekli

Çevrimsel polarizasyona başlamadan önce numunenin açık devre potansiyelini (OCP) saptamak adına stabilize olması için DA gerilim kaynağı bağlanmadan 60 dakika boyunca işlem sürdürülmüştür. Bu süre sonunda OCP'nin sabit değere geldiği değer tespit edilmiştir. Açık devre potansiyelinin ölçümü referans elektrotla çalışma elektrodu (test malzemesi) arasında olur ve bu süre içerisinde sistemden herhangi bir akım geçişi olmaz. Açık devre potansiyeli ölçüldükten sonra anodik ve katodik kolların oluşması için enerji kaynağı devreye alınıp bu gerilim değiştirilerek sistemden değişik akımlar geçirilir ve potansiyodinamik ölçüm başlatılır. Önce katodik eğri oluşur, bu eğri oluşurken malzeme (test numunesi) negatif uca bağlıdır ve bu bölgede test malzemesi korozyona uğramaz. Katodik eğrinin bittiği anodik eğrinin başladığı yerde cihaz negatif uca bağlı test malzemesini pozitif uca geçirir ve anodik eğrinin oluşmasını sağlar. Anodik bölge test malzemesinin korozyona uğradığı bölgedir (Şekil 5.20).

Çevrimsel polarizasyonunu takiben polarizasyon eğrilerinin lineer tafel ekstrapolarizasyon yöntemi ile korozyon akım yoğunlukları, anodik ve katodik tafel sabitleri yaklaşık olarak belirlenmiştir. Karşılaştırmak maksadı ile numunelerin polarizasyon dayanımları hesaplanmıştır. Daha sonra ise elde edilen sonuçlar Gamry Instrument'in sağladığı Echem Analyst yazılımı ile incelenmiştir.

Şekil 5.19’da gösterildiği üzere I_{kor} ve E_{kor} belirlenmiştir. Bu bölge tafel bölgesi olarak adlandırılır. Yani burada E_{kor} ve I_{kor} değerleri, anodik ve katodik polarizasyon eğrileri eğimlerinin sabit olduğu tespit edilen noktalarından çizilen teğetlerin kesim noktasındaki değerler olarak bulunur. Kesişme noktası E_{kor} ve I_{kor} değerlerini verir.



Şekil 5.20 Tafel eğrisi (Tait, 1997)

Diğer bir anlatımla potansiyodinamik deney sonunda oluşan grafiğin katodik tafel eğimi ve anodik tafel eğiminin sabitleştiği bölgelerden çizilen teğet doğruların kesişim noktası alınır ve bu kesişim noktasının apsise denk gelen noktası I_{kor} 'u verirken ordinata denk gelen noktası E_{kor} 'u verecektir. Bulunan bu değerler ASTM G102’de bulunan formüllerde kullanılarak korozyon hızı (oranı) hesabı yapıldı. Kullandığımız program I_{kor} ve E_{kor} değerlerini bulurken bir takım hesaplamalar yaparak korozyon hızını (oranını) yıl cinsinden bize verebilmekte, ancak daha hassas ve doğru sonuçlar elde edebilmek için korozyon hızını ASTM G102’de bulunan formüller yardımıyla bizim bulmamız daha makul olacaktır. Aşağıda verilen pitting korozyonundaki (MR) korozyon kütle kaybı oranı ve yüzeysel korozyondaki (CR) korozyon penetrasyon (korozyon derinliği) oranı korozyon akımı ile doğru orantılıdır. Zira Faraday Kanunu’na göre korozyondaki kütle kaybı veya korozyonda

reaksiyona giren madde miktarı korozyona uğrayan parçadan (elektrodtan) geçen akımla (korozyon akımıyla) doğru orantılıdır.

$$\text{Korozyon Oranı} = a \cdot I_{\text{korr}} / n \cdot F$$

Korozyon oranı hesaplamalarında ise şu formül kullanılmıştır. Burada n, F ve a sırası ile elektron sayısı, Faraday sabiti ve atomik ağırlıktır.

Ancak pratik olarak korozyon dayanımı hakkında bilgi sahibi olmak için bu eşitlikteki bazı parametreler değiştirilir ve pitting korozyonu ve yüzeysel korozyon için aşağıdaki formüller elde edilir.

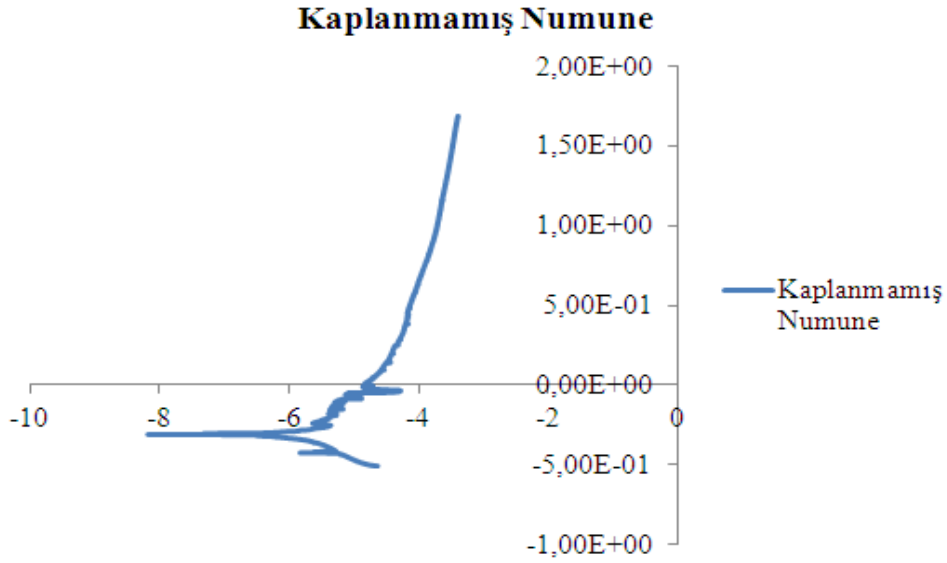
Pitting korozyonu için;

Korozyon Oranı (MR) = $K \cdot i_{\text{korr}} \cdot EW$ = korozyon kütle kaybı oranı elde edilir. Eğer oyuk (pitting) korozyonu varsa bu verilen formül kullanılacaktır. Burada $i_{\text{korr}} = I_{\text{korr}}/A$ (A = test malzemesinin yüzey alanı, i_{korr} = akım yoğunluğu), EW = test malzemenin eşdeğer ağırlığı (Ti6Al4V için 11,9), $K = 8,954 \times 10^{-3} \text{ g cm}^2/\mu\text{A m}^2\text{d}$, MR = $\text{g/m}^2\text{d}$ korozyon oranı (hızı) başka bir deyişle kütle kaybını gün (d) cinsinden verecektir.

Yüzeysel korozyon için;

$$\text{Korozyon Oranı (CR)} = K \frac{i_{\text{korr}}}{\rho} EW = \text{korozyon penetrasyon oranı elde edilir.}$$

Eğer yüzeysel bir korozyon varsa bu verilen formül kullanılacaktır. Burada $i_{\text{korr}} = I_{\text{korr}}/A$ (A = test malzemesinin yüzey alanı, i_{korr} = akım yoğunluğu) $K = 3,27 \times 10^{-3} \text{ mm g}/\mu\text{A cm yr}$, EW = test malzemenin eşdeğer ağırlığı, CR = mm/yr korozyon oranını (hızı) yıl cinsinden verecektir. Bu hesaplamalar için sayısal bir örnek verecek olursak;



Şekil 5.21 Kaplanmamış Ti6Al4V nin Gamry Reference 600 ile alınan ekran görüntüsü,

Şekil 5.21’de kaplanmamış Ti6Al4V test malzemesinin korozyon işlemi sonunda oluşmuş katodik ve anodik kolları ve değerleri görülmektedir. İşlem sonunda Gamry Echem Analyst programıyla bu eğrinin anodik ve katodik kolların lineer olduğu bölgelere bir nokta koyularak işaretlenir. Bu noktalar belirlendikten sonra programa bu noktaların kesişim noktasını bulması için bazı komutlar verilir. Aşağıdaki tabloda bu komutlar sonunda cihazın bize verdiği bazı değerler görülmektedir.

Tablo 5.6 Gamry Echem Analyst’ten alınan Ti6Al4V değerleri

Kaplanmamış	I _{kor} (μ A)	E _{kor} (mV)	BetaA(V/Decade)	BetaC(V/Decade)
Ti6Al4V	2,49E-03	-309,00	0,4202	0,2662

Kullandığımız test malzemesinin çapı 10 mm yüzey alanı 0,785 cm², Ti6Al4V için WE değeri 11,9 bilinen bu değerler formüllerde yerine konulursa;

$$\text{Akım yoğunluğu (i}_{\text{kor}}) = \frac{I_{\text{kor}}}{A} = \frac{2,49 \text{ E} - 03}{0,785} = 3,17\text{E} - 02 \mu\text{A}/\text{cm}^2$$

Korozyon Oranı (MR) = K.i_{kor}.EW = 8,954 x 10⁻³ .3,17E-02.11,9 = 3,38E-03 g/m²d cinsinden bulunur.

BÖLÜM ALTI

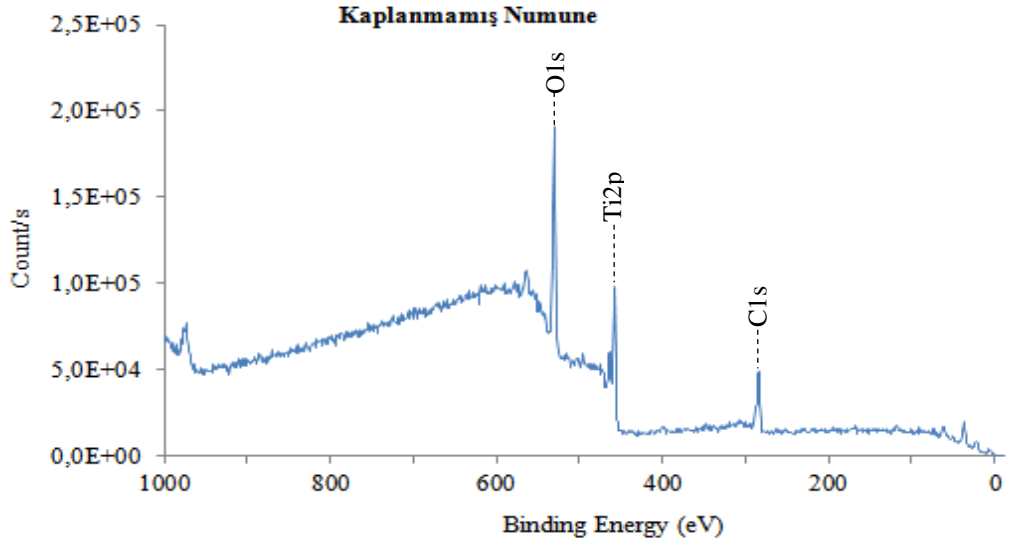
DENEY SONUÇLARI VE DEĞERLENDİRME

6.1 XPS Analizi

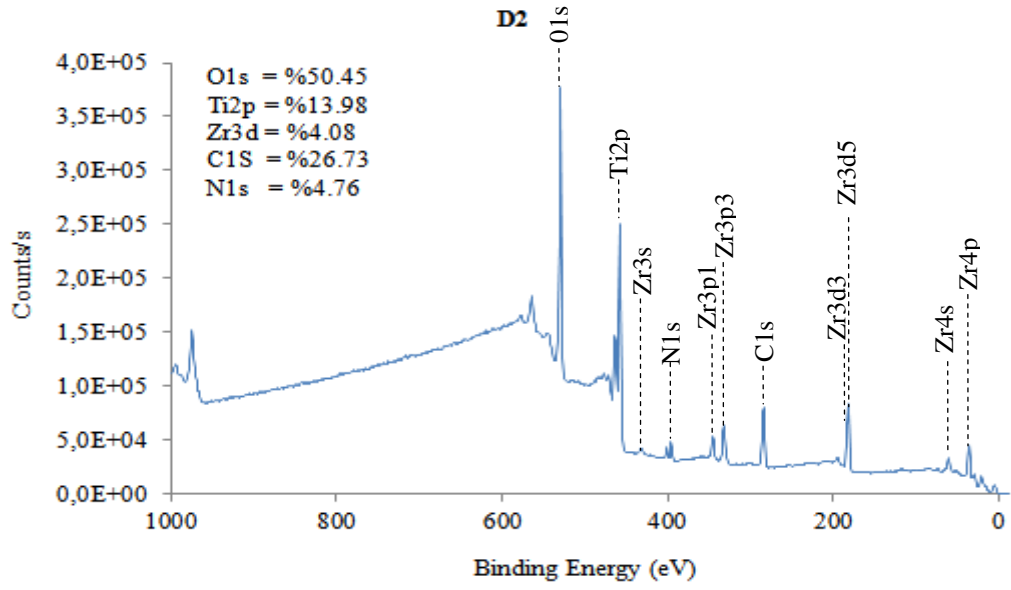
PIII&D uygulanmış numune yüzeylerindeki tabaka yapılarını ve fazlarını tespit etmek amacıyla XPS çalışması yapılmıştır. Bu çalışma Dokuz Eylül Üniversitesi EMUM laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

6.1.1 XPS Analizi Sonuçları

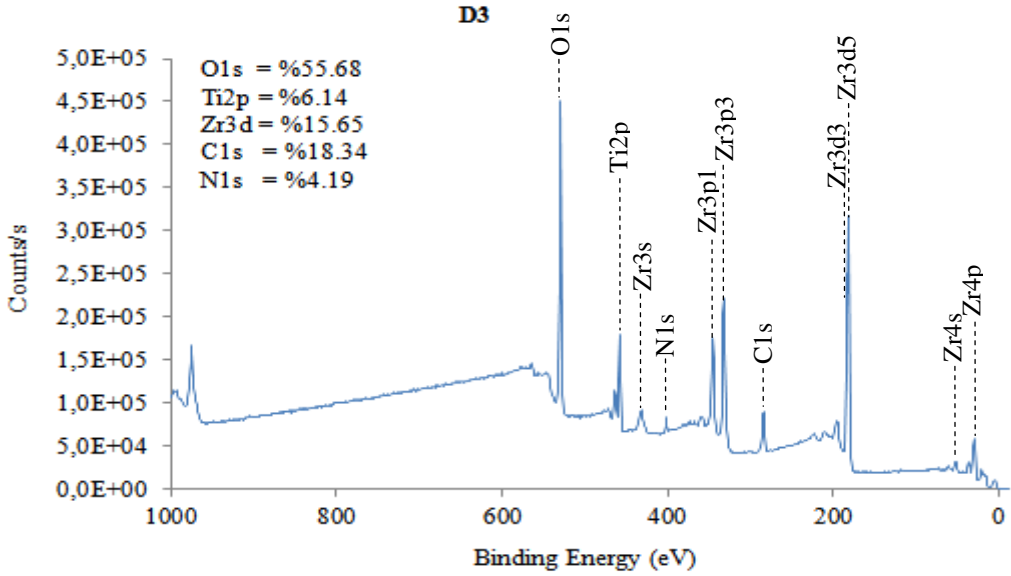
Şekil 6.1 - 6.6 arasında Tablo 5.2’de değerleri verilen deney 2, deney 3, deney 4, deney 5, deney 6 ve kaplanmamış numuneye ait XPS sonuçları verilmiştir.



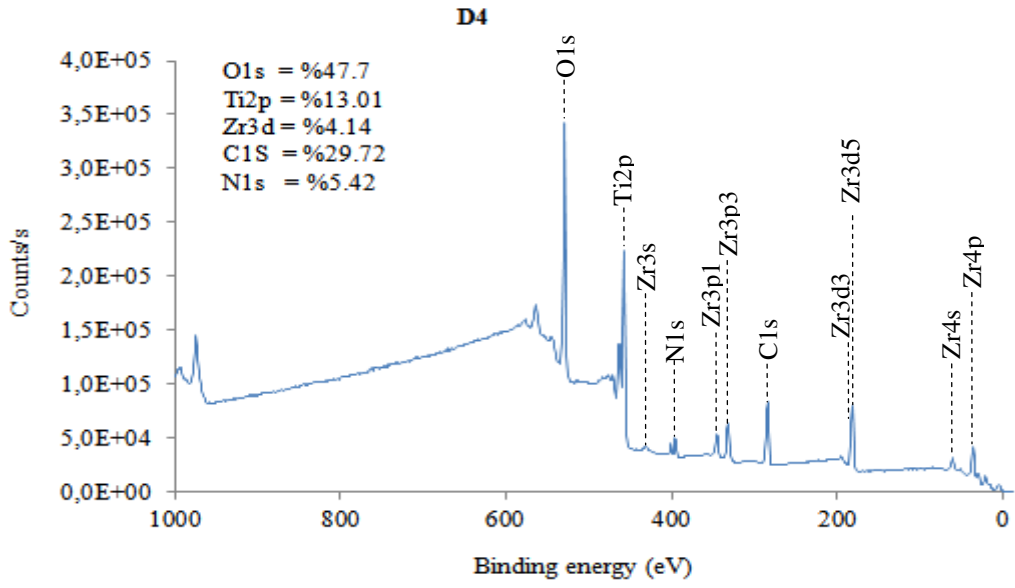
Şekil 6.1 Kaplanmamış Ti6Al4V numunesine ait XPS spektrumu



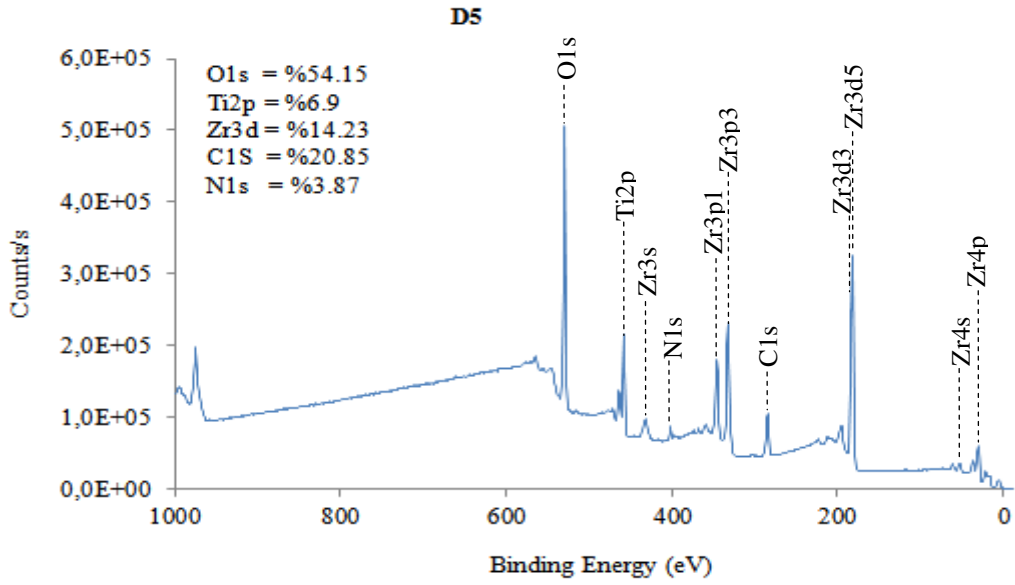
Şekil 6.2 PIII&D işlemi uygulanmış D2 numaralı Ti6Al4V numunesine ait XPS spektrumu



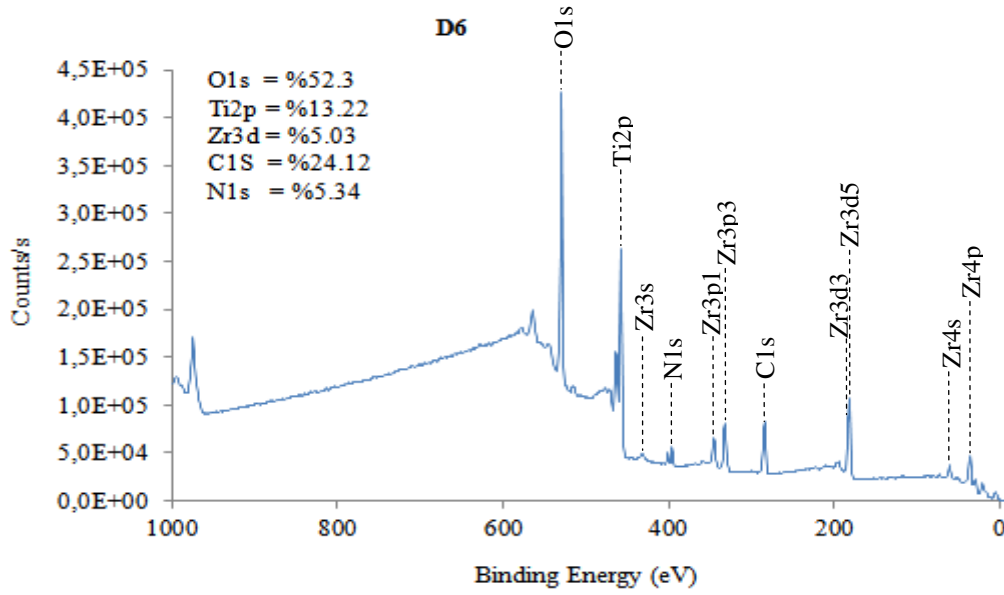
Şekil 6.3 PIII&D işlemi uygulanmış D3 numaralı Ti6Al4V numunesine ait XPS spektrumu



Şekil 6.4 PIII&D işlemi uygulanmış D4 numaralı Ti6Al4V numunesine ait XPS spektrumu



Şekil 6.5 PIII&D işlemi uygulanmış D5 numaralı Ti6Al4V numunesine ait XPS spektrumu

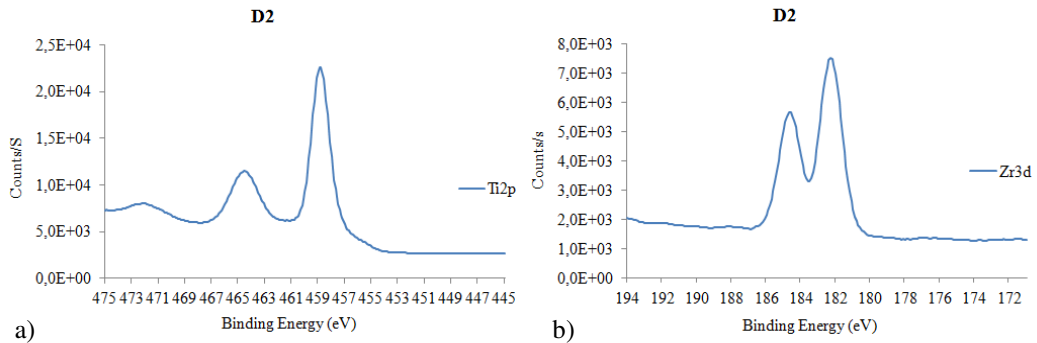


Şekil 6.6 PIII&D işlemi uygulanmış D6 numaralı Ti6Al4V numunesine ait XPS spektrumu

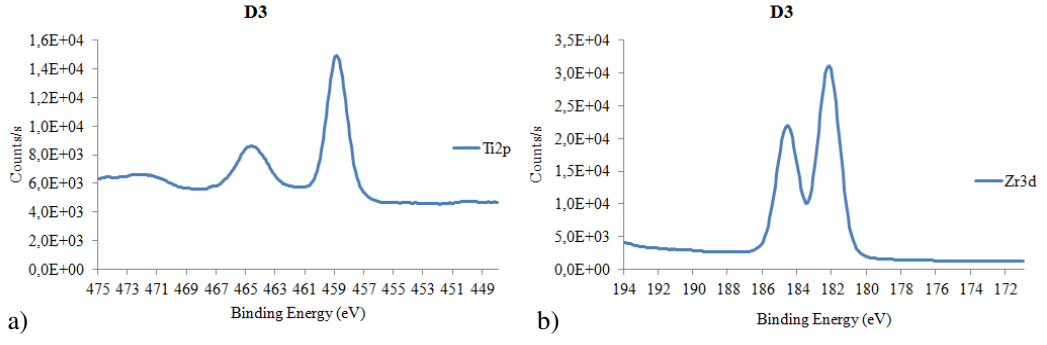
XPS analizi ile kontrol edilen hiçbir numunede yüzeyde vanadyuma rastlanmamıştır.

6.1.2 Dar Taramalı XPS Sonuçları

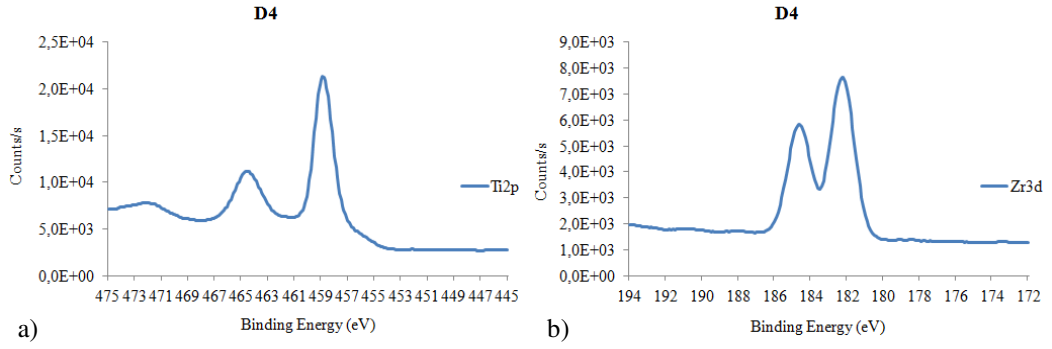
Şekil 6.7 - 6.1'de D2, D3, D4, D5 ve D6 numunelerinin yüzeylerinde elde edilen kaplamalarda titanyum ve zirkonyumun yaptığı bileşikler gösterilmiştir. Buna göre D2, D3, D4, D5 ve D6 numaralı numunelerin yüzeylerinde elde edilen kaplamalarda zirkonyum oksijen ile bileşik oluşturarak kaplama içinde zirkonyumoksit (ZrO₂) bulunmaktadır (xpssimplified, b.t).



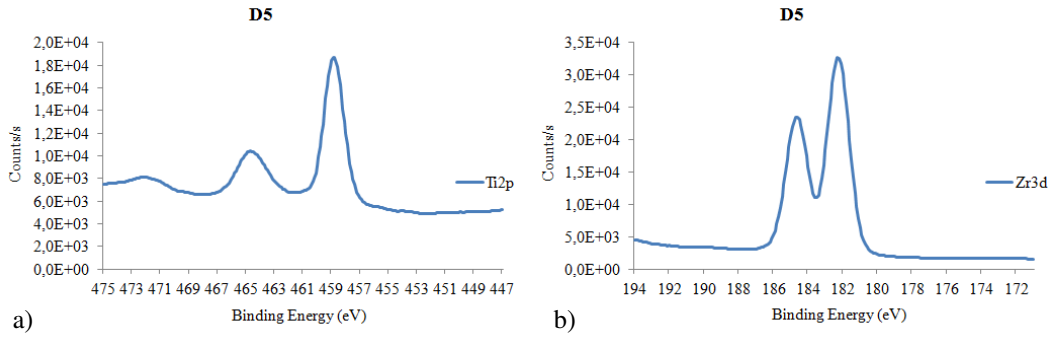
Şekil 6.7 PIII&D işlemi uygulanmış D2 numaralı numuneye ait a)Ti2p b)Zr3d dar taramalı XPS spektrumu



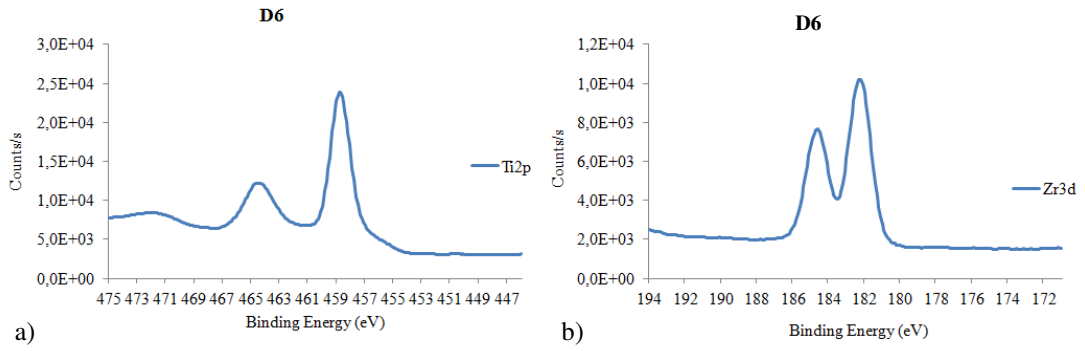
Şekil 6.8 PIII&D işlemi uygulanmış D3 numaralı numuneye ait a)Ti2p b)Zr3d dar taramalı XPS spektrumu



Şekil 6.9 PIII&D işlemi uygulanmış D4 numaralı numuneye ait a)Ti2p b)Zr3d dar taramalı XPS spektrumu



Şekil 6.10 PIII&D işlemi uygulanmış D5 numaralı numuneye ait a)Ti2p b)Zr3d dar taramalı XPS spektrumu

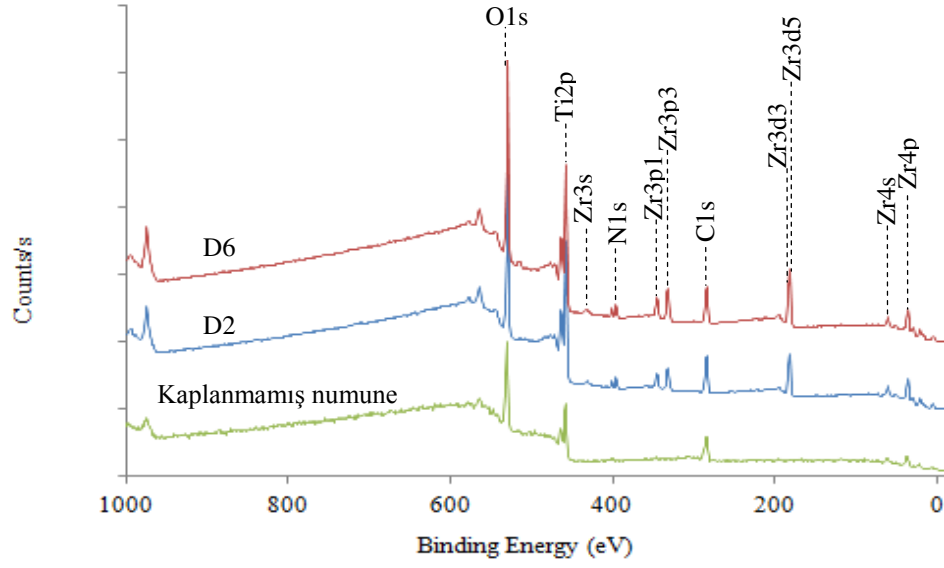


Şekil 6.11 PIII&D işlemi uygulanmış D6 numaralı numuneye ait a)Ti2p b)Zr3d dar taramalı XPS spektrumu

6.1.3 Karşılaştırmalı XPS Sonuçları

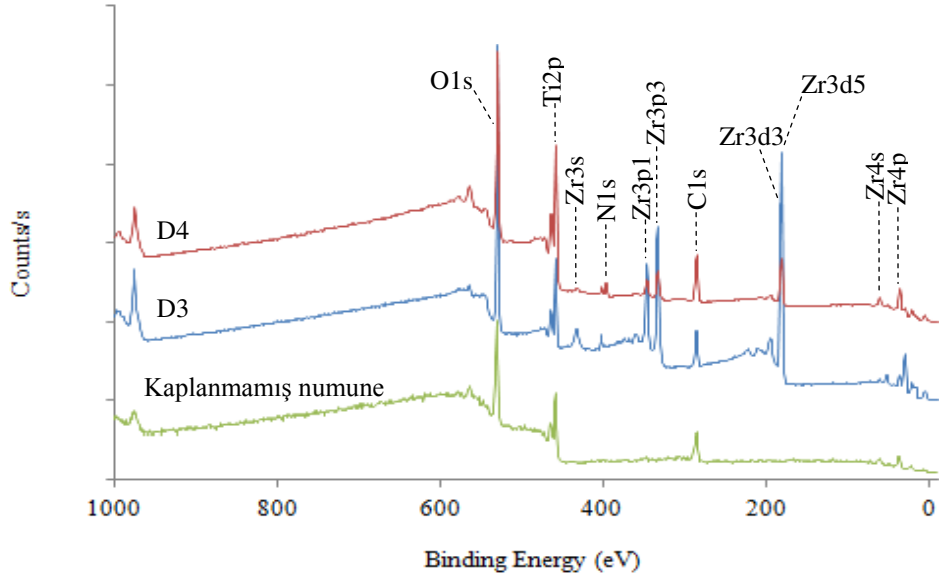
Şekil 6.12 – 6.17 kaplanmamış numune, deney 2, deney 3, deney 4, deney 5 ve deney 6 ya ait karşılaştırmalı XPS sonuçları verilmiştir.

Şekil 6.12’de kaplanmamış numune, deney 2 ve deney 6 ya ait XPS sonuçları verilmiştir. Deney 2 ve deney 6 da Ti6Al4V numunelerine uygulanan biriktirme gerilimleri aynı (550V) olup, bu numunelere uygulanan implantasyon gerilimleri (deney 2 için 8kV, deney 6 için 5kV) farklıdır. Şekil 6.12’de görüldüğü gibi düşük implantason geriliminde (Deney 6) yüzeyde daha fazla zirkonyum tespit edilmiştir. Yüksek implantason geriliminde yüzeyde zirkonyum birikmesine rağmen aynı negatif gerilime tabi tutulan plazma içerisindeki azot iyonlarının yüzeye çarparak, yüzeyde saçılma yolu ile temizleme yaptığı ve bu yüzden düşük implantasyon geriliminde yüzeyde daha fazla zirkonyum tespit edildiği düşünülmektedir.



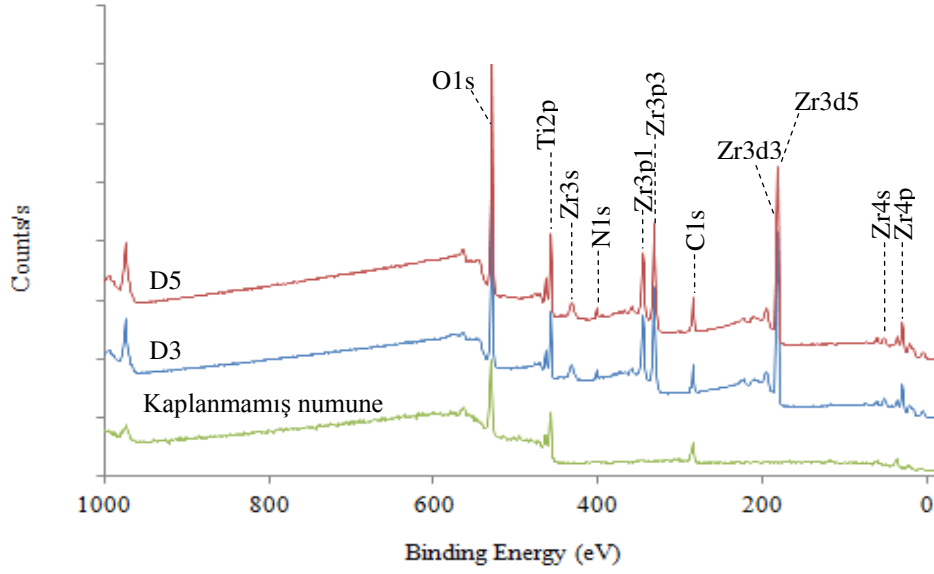
Şekil 6.12 Kaplanmamış numune, 550V'luk biriktirme gerilimi ve %15'lik darbe geriliminde biriktirilen D2 (implantasyon gerilimi 8kV) ve D6(implantasyon gerilimi 5kV) numunelerine ait XPS spektrumu

Şekil 6.13'te kaplanmamış numune, deney 3 ve deney 4 e ait XPS sonuçları verilmiştir. Deney 3 ve deney 4 da Ti6Al4V numunelerine uygulanan biriktirme gerilimleri aynı (650V) olup, bu numunelere uygulanan implantasyon gerilimleri (deney 3 için 3kV, deney 4 için 8kV) ve işlem süreleri (Deney 3 için 40 dakika, deney 4 için 20 dakika) farklıdır. Şekil 6.13'te görüldüğü gibi düşük implantason geriliminde (Deney 3) yüzeyde daha fazla zirkonyum tespit edilmiştir. Tıpkı Şekil 6.12'de gösterildiği gibi yüksek implantasyon geriliminde yüzeyde zirkonyum birikmesine rağmen aynı negatif gerilime tabi tutulan plazma içerisindeki azot iyonlarının yüzeye çarparak, yüzeyde saçılma yolu ile temizleme yaptığı ve bu yüzden düşük implantasyon geriliminde yüzeyde daha fazla zirkonyum tespit edildiği düşünülmektedir. Ayrıca işlem süresi arttıkça (deney 3 için 40 dakika iken deney 4 için 20 dakika) yüzeyde biriken zirkonyumun da arttığı tespit edilmiştir.



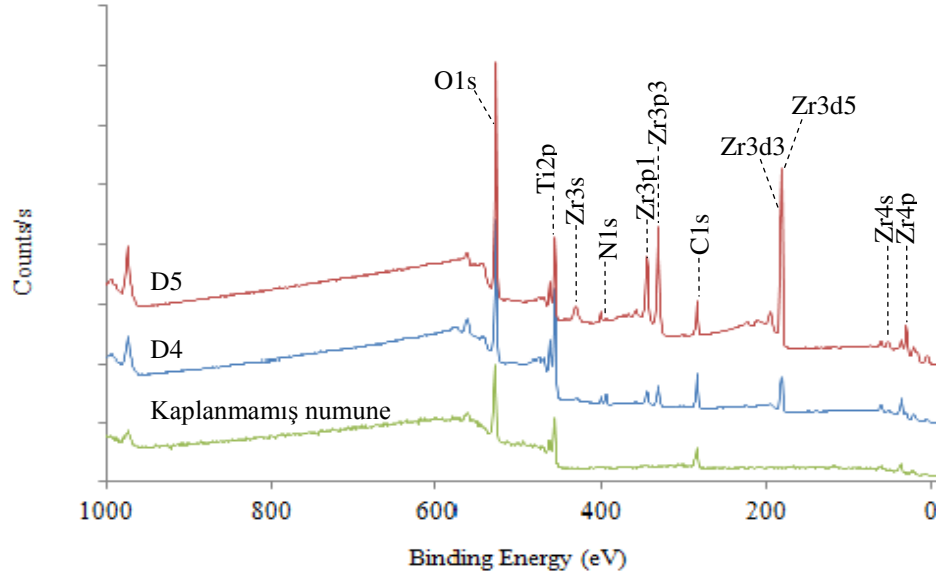
Şekil 6.13 Kaplanmamış numune, 650V'luk biriktirme gerilimi ve %15'lik darbe geriliminde biriktirilen D3 (implantasyon gerilimi 3kV, işlem süresi 40 dakika) ve D4 (implantasyon gerilimi 8kV, işlem 20 dakika) numunelerine ait XPS spektrumu

Şekil 6.14'te kaplanmamış numune, deney 3 ve deney 5 e ait XPS sonuçları verilmiştir. Deney 3 ve deney 5te Ti6Al4V numunelerine uygulanan biriktirme gerilimleri (650V) ve bu numunelere uygulanan implantasyon gerilimleri (3kV) aynı olup, işlem süreleri (Deney 5 için 60 dakika, deney 3 için 40 dakika) farklıdır. Şekil 6.14'te görüldüğü gibi işlem süresi arttıkça (deney 3 için 40 dakika iken deney 5 için 60 dakika) yüzeyde daha fazla zirkonyum tespit edilmiştir.



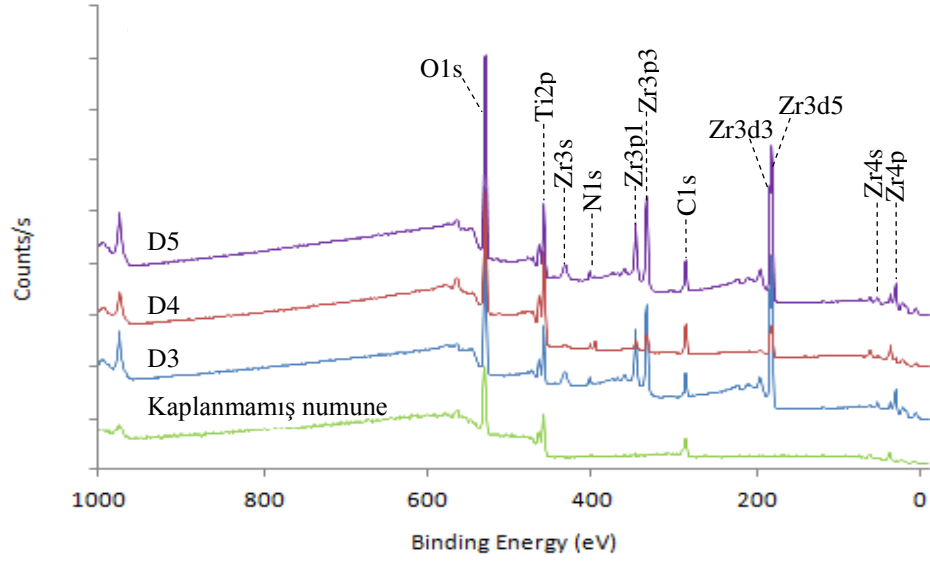
Şekil 6.14 Kaplanmamış numune, 650V'luk biriktirme gerilimi, 3kV'luk implantasyon gerilimi ve %15'lik darbe geriliminde biriktirilen D3 (işlem süresi 40 dakika) ve D5 (işlem 20 dakika) numunelerine ait XPS spektrumu

Şekil 6.15'te kaplanmamış numune, deney 4 ve deney 5 e ait XPS sonuçları verilmiştir. Deney 4 ve deney 5'te Ti6Al4V numunelerine uygulanan biriktirme gerilimleri aynı (650V) olup, bu numunelere uygulanan implantasyon gerilimleri (deney 4 için 8kV, deney 5 için 3kV) ve işlem süreleri (Deney 4 için 20 dakika, deney 5 için 60 dakika) farklıdır. Şekil 6.15'te görüldüğü gibi düşük implantasyon geriliminde (Deney 5) yüzeyde daha fazla zirkonyum tespit edilmiştir. Tıpkı Şekil 6.12 ve 6.13'te olduğu gibi yüksek implantasyon geriliminde yüzeyde zirkonyum birikmesine rağmen aynı negatif gerilime tabi tutulan plazma içerisindeki azot iyonlarının yüzeye çarparak, yüzeyde saçılma yolu ile temizleme yaptığı ve bu yüzden düşük implantasyon geriliminde yüzeyde daha fazla zirkonyum tespit edildiği düşünülmektedir. Ayrıca işlem süresi arttıkça (deney 5 için 60 dakika iken deney 4 için 20 dakika) yüzeyde biriken zirkonyumun da arttığı tespit edilmiştir.



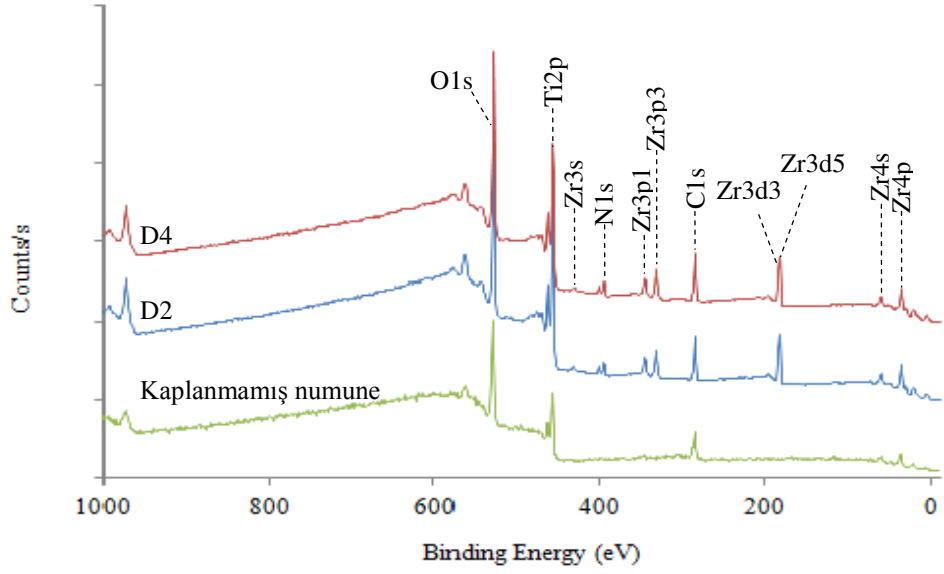
Şekil 6.15 Kaplanmamış numune, 650V'luk biriktirme gerilimi ve %15'lik darbe geriliminde biriktirilen D4 (implantasyon gerilimi 8kV, işlem süresi 20 dakika) ve D5 (implantasyon gerilimi 3kV, işlem 60 dakika) numunelerine ait XPS spektrumu

Şekil 6.16'da kaplanmamış numune, deney 3, deney 4 ve deney 5 e ait XPS sonuçları verilmiştir. Deney 3, deney 4 ve deney 5te Ti6Al4V numunelerine uygulanan biriktirme gerilimleri aynı (650V) olup, bu numunelere uygulanan implantasyon gerilimleri (deney 3 için 3kV, deney 4 için 8kV, deney 5 için 3kV) ve işlem süreleri (deney 3 için 40 dakika, deney 4 için 20 dakika, deney 5 için 60 dakika) farklıdır. Şekil 6.16'da görüldüğü gibi yüksek implantasyon geriliminde (Deney 4) yüzeyde diğerlerine oranla çok daha az zirkonyum tespit edilmiştir. Tıpkı Şekil 6.12, 6.13 ve 6.15'te gösterildiği gibi yüksek implantasyon geriliminde yüzeyde zirkonyum birikmesine rağmen aynı negatif gerilime tabi tutulan plazma içerisindeki azot iyonlarının yüzeye çarparak, yüzeyde saçılma yolu ile temizleme yaptığı ve bu yüzden düşük implantasyon geriliminde yüzeyde daha fazla zirkonyum tespit edildiği düşünülmektedir. Ayrıca işlem süresi arttıkça (deney 5 için 60 dakika iken deney 3 için 40 dakika ve deney 4 için 20 dakika) yüzeyde biriken zirkonyumun da arttığı tespit edilmiştir.



Şekil 6.16 Kaplanmamış numune, 650V'luk biriktirme gerilimi ve %15'lik darbe geriliminde biriktirilen D3 (implantasyon gerilimi 3kV, işlem süresi 40 dakika), D4 (implantasyon gerilimi 8kV, işlem 20 dakika) ve D5 (implantasyon gerilimi 3kV, işlem süresi 60 dakika) numunelerine ait XPS spektrumu

Şekil 6.17'de kaplanmamış numune, deney 2 ve deney 4'e ait XPS sonuçları verilmiştir. Deney 2 ve deney 4'te Ti6Al4V numunelerine uygulanan implantasyon gerilimleri aynı (8kV) olup, biriktirme gerilimleri (deney 2 için 550V, deney 4 için 650V) ve işlem süreleri (Deney 2 için 40 dakika, deney 4 için 20 dakika) farklıdır. Biriktirme gerilimi arttıkça yüzeyde biriken zirkonyum miktarının da arttığı tespit edilmiştir.



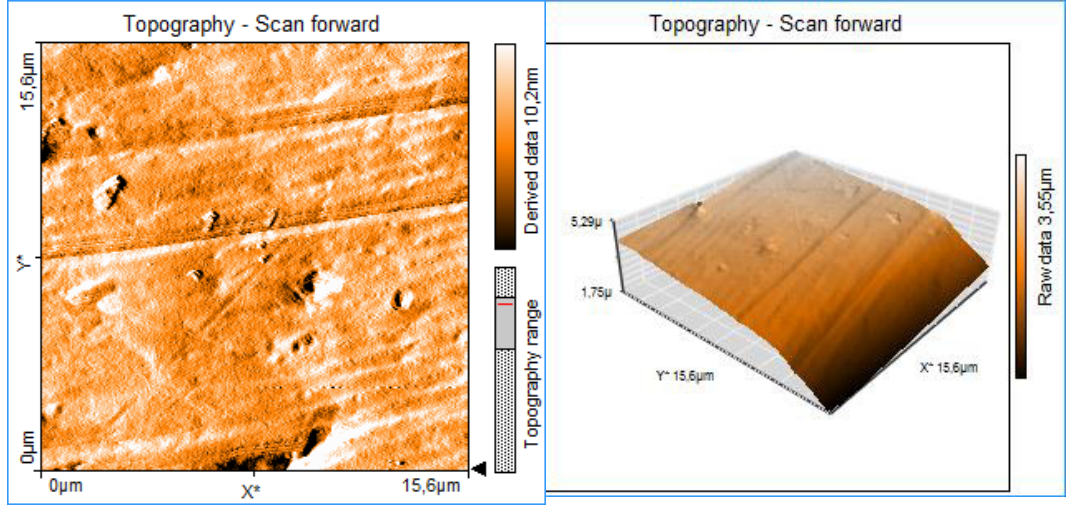
Şekil 6.17 Kaplanmamış numune, 8kV'luk implantasyon gerilimi ve %15'lik darbe geriliminde biriktirilen D2 (biriktirme gerilimi 550V, işlem süresi 40 dakika) ve D4 (biriktirme gerilimi 650V, işlem 20 dakika) numunelerine ait XPS spektrumu

6.2 Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) Analizi

PIII&D uygulanmış numunelerde yüzey görüntüleme çalışması AFM ile yapılmıştır. Bu çalışma Dokuz Eylül Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir. Her bir numune için yüzeylerden üçer rastgele bölgeden ölçüm yapılmıştır.

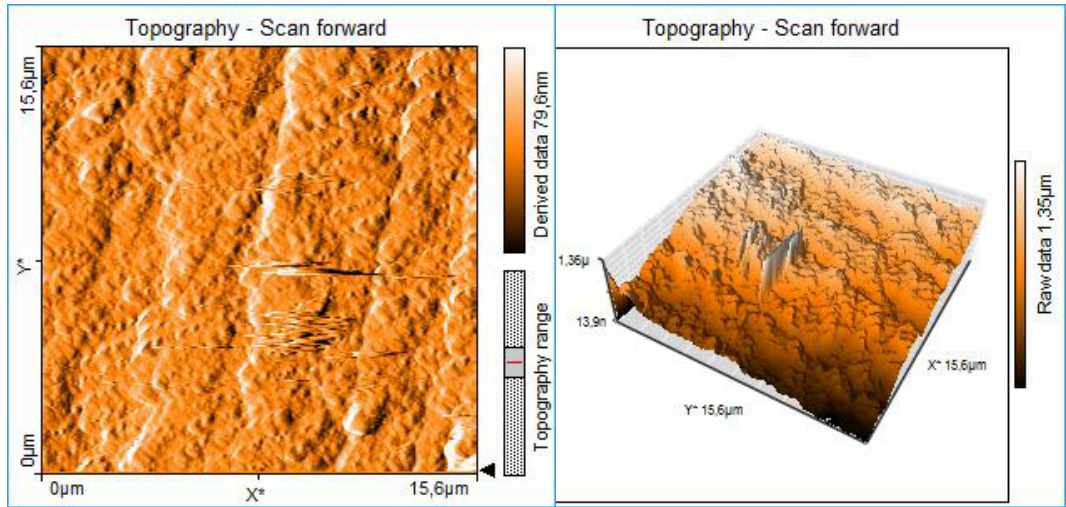
Deneyler sonucunda elde edilen 3, 4, 5 ve 6 nolu numunelere uygulanan AFM analizleri sonucunda elde edilen yüzey morfoloji görüntüleri Şekil 6.18 – 6.21'de ve yüzey pürüzlülük değerleri Tablo 6.1'de verilmiştir.

Şekil 6.18'de görüleceği gibi malzeme üzerinde belirgin zımpara izi vardır ve PIII&D işlemi ile kaplama bu zımpara yüzeyini istenen düzeyde kapatamamıştır.



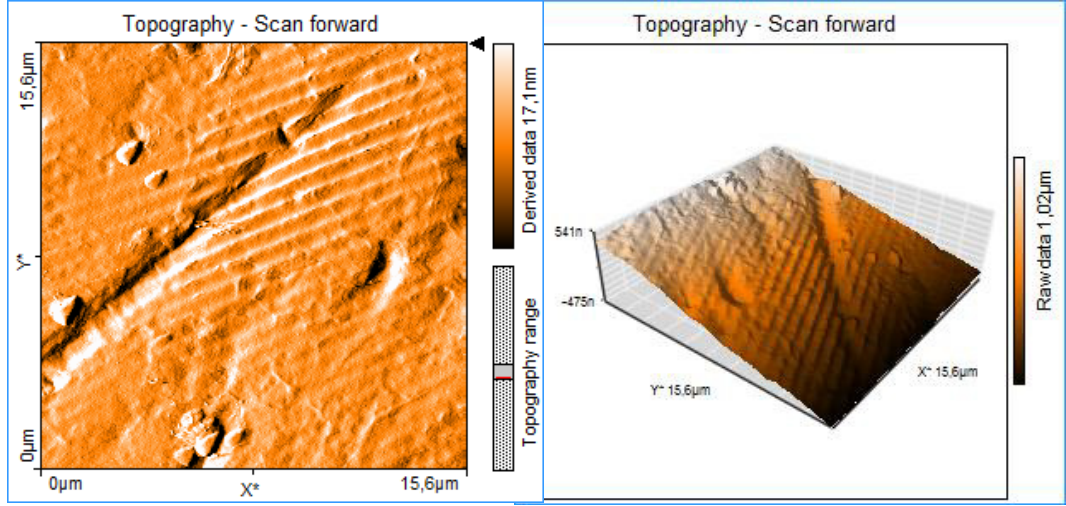
Şekil 6.18 D3 numunesine ait AFM yüzey morfolojisi görüntüsü

Şekil 6.19’da görüleceği gibi malzeme üzerinde belirgin tabaka farklılıkları tespit edilmiştir.



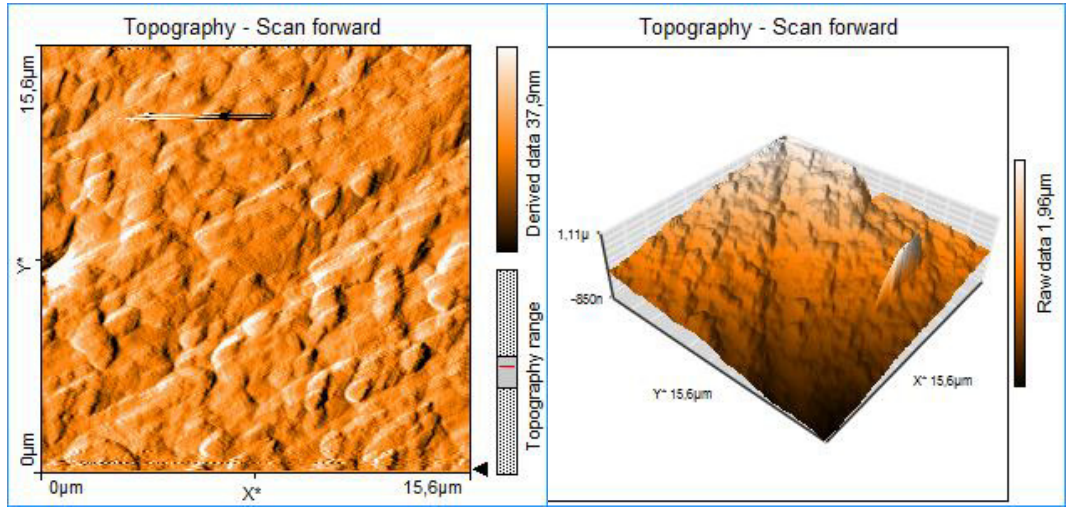
Şekil 6.19 D4 numunesine ait AFM yüzey morfolojisi görüntüsü

Şekil 6.20’de görüleceği gibi malzeme üzerinde belirgin zımpara izi vardır ve PIII&D işlemi ile kaplama bu zımpara yüzeyini istenen düzeyde kapatamamıştır.



Şekil 6.20 D5 numunesine ait AFM yüzey morfolojisi görüntüsü

Şekil 6.21’de görüleceği gibi malzeme üzerinde belirgin tabaka farklılıkları tespit edilmiştir. Malzeme yüzeyindeki zımpara izi Şekil 6.18 ve 6.20’ye göre daha az belirgin olsa da yine yüzeyde tespit edilmiştir.



Şekil 6.21 D6 numunesine ait AFM yüzey morfolojisi görüntüsü

Tablo 6.1. AFM ile ölçülen yüzey pürüzlülük değerleri

	Deney 3	Deney 4	Deney 5	Deney 6
Ra (nm)	3,6844	10,634	2,2125	6,0005

Ra: Ortalama pürüzlülük değeridir.

6.3 Elektrokimyasal Korozyon Deney Sonuçları

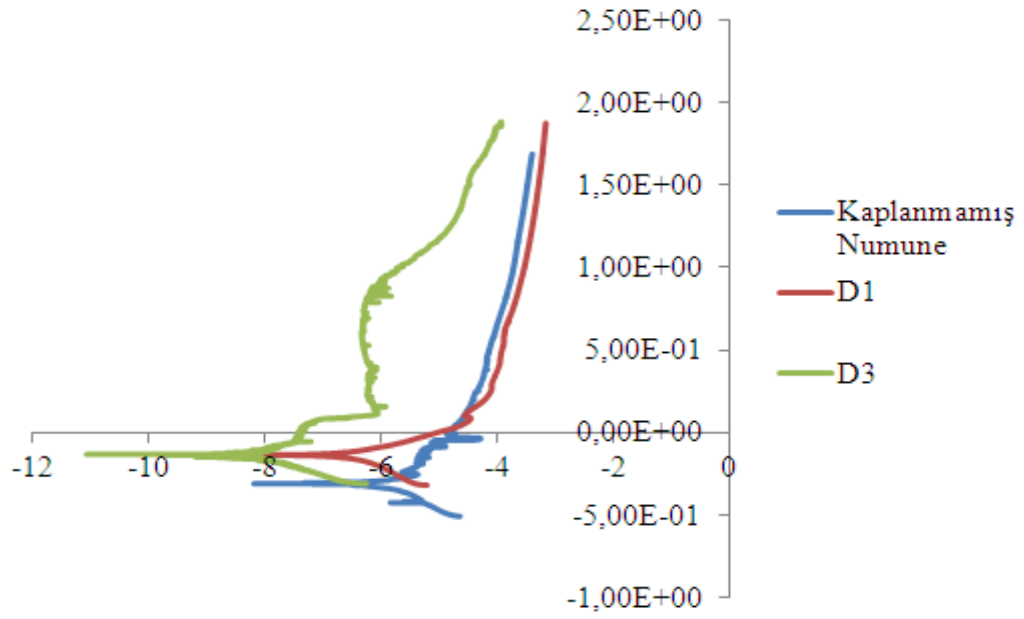
PIII&D uygulanmış numune yüzeylerindeki tabaka oluşumunun korozyona etkisini araştırabilmek adına korozyon deneyleri yapılmıştır. Bu çalışma Dokuz Eylül Üniversitesi Malzeme Mühendisliği laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

Tablo 6.2 Ti6Al4V Korozyon Deneyi Sonuçları

VERİLER	Ti6Al4V Korozyon Sonuçları			
	S. Ti6Al4V	D1 (550V / 3kV)	D3(650V / 3kV)	D6(550V / 5kV)
β_a	0,4202	0,0971	0,153	0,9031
β_c	0,2662	0,1664	0,1125	0,1786
E _{cor}	-309	-136	-138	91
I _{corr}	2,49E+00	3,92E-01	8,86E-03	1,35E-02
R _p	0,033339	0,001849	0,001984	0,075758
K.Hızı	3,38E-01	5,32E-02	1,20E-03	1,08E-03

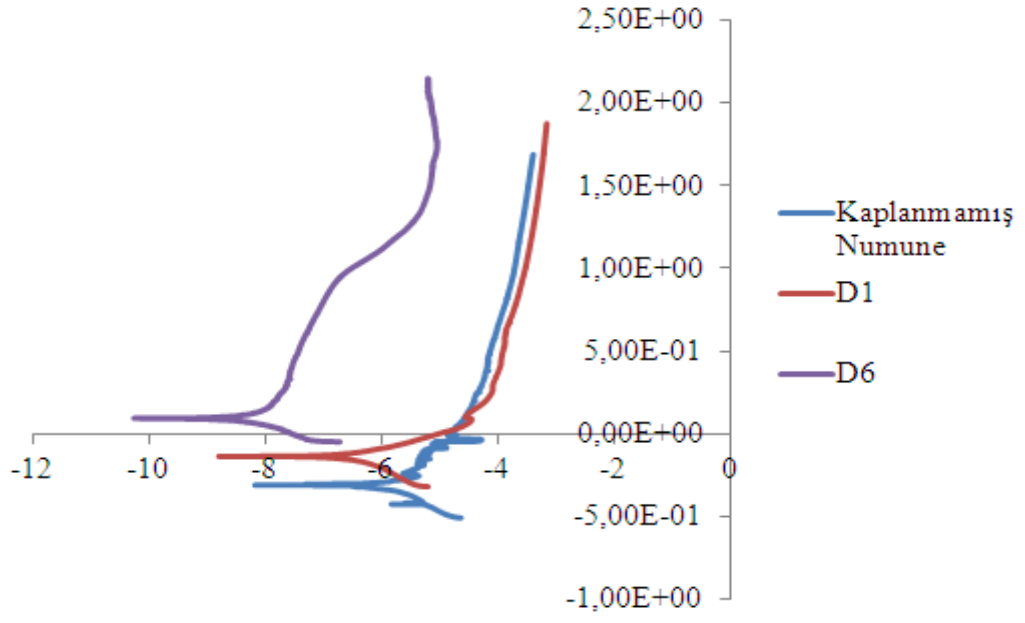
Şekil 6.22-6.23 arasında korozyon grafikleri verilmiştir.

Şekil 6.22’de kaplanmamış numune, deney 1 ve deney 3 e ait korozyon grafikleri verilmiştir. Burada implantasyon gerilimleri aynı (3kV) olup, biriktirme gerilimleri (deney 1 için 550V, deney 3 için 650 V) farklıdır. Şekil x de görüldüğü gibi biriktirme gerilimi arttıkça korozyon hızı düşmektedir.



Şekil 6.22 Kaplanmamış numune, 3kV'luk implantasyon gerilimi ve %15'lik darbe geriliminde biriktirilen D1 (biriktirme gerilimi 550V, işlem süresi 40 dakika) ve D3 (biriktirme gerilimi 650V, işlem 20 dakika) numunelerine ait korozyon grafikleri

Şekil 6.23'te kaplanmamış numune, deney 1 ve deney 6ya ait korozyon grafikleri verilmiştir. Burada biriktirme gerilimleri (550V) aynı olup, implantasyon gerilimleri (deney 1 için 3kV, deney 6 için 5kV) farklıdır. Şekil 6.23'te görüldüğü gibi implantasyon gerilimi arttıkça korozyon hızı düşmektedir. korozyona direnci artmaktadır.



Şekil 6.23 Kaplanmamış numune, 550V'luk biriktirme gerilimi ve %15'lik darbe geriliminde biriktirilen D1 (implantasyon gerilimi 3kV, işlem süresi 40 dakika) ve D6 (implantasyon gerilimi 5kV, işlem 40 dakika) numunelerine ait korozyon grafikleri

BÖLÜM YEDİ

SONUÇLAR

Bu çalışmada implant malzeme olarak kullanılan Ti6Al4V titanyum alaşımı numunelerinin çeşitli plazma daldırma iyon implantasyonu ve biriktirmesi parametreleri ile elde edilen kaplamaların yüzey morfolojileri, yüzey kimyasal kompozisyonları ve elektrokimyasal korozyon dirençleri incelenmiş ve değerlendirilmiştir. PIII&D işlemi sonunda seçilmiş numunelerin yüzeyinde gelişen tabakaların özellikleri, XRD analizleri, AFM analizleri ve elektrokimyasal korozyon deneyleri ile aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:

- PIII&D işleminde numunenin değişen yüzey özellikleri üzerine işlem süresinin etkisinin olduğu saptanmıştır. Kaplama oluşumu ve yüzeyde zirkonyum miktarının artması işlem süresinin artmasıyla doğru orantılı olarak arttığı gözlemlenmiştir.
- XPS analizleri sonucunda PIII&D ile işlem gören Ti6Al4V alaşımı numunelerinde zirkonyum kaplamanın elde edildiği gözlemlenmiştir.
- Ayrıca XPS analizleri sonucunda PIII&D ile elde edilen kaplamalarda TiO₂ ve ZrO₂ tabakalarının elde edildiği gözlemlenmiştir. Bunun sebebinin titanyumun ve zirkonyumun oksijen ile yüksek bağ kurma isteği olduğu düşünülmektedir.
- PIII&D ile zirkonyum biriktirme işleminde düşük implantasyon geriliminde yüzeyde daha fazla zirkonyum biriktiği XPS analizleri ile tespit edilmiştir. Yüksek implantasyon geriliminde yüzeyde zirkonyum birikmesine rağmen aynı implantasyon gerilimine tabi tutulan plazma içerisindeki azot iyonlarının yüzeye çarparak, yüzeyde saçılma yolu ile yüzeyde biriken zirkonyum atomlarını yüzeyden uzaklaştırdığı ve bu yüzden düşük implantasyon geriliminde yüzeyde daha fazla zirkonyum tespit edildiği düşünülmektedir.

- Biriktirme gerilimi arttıkça yüzeyde biriken zirkonyum miktarının da arttığı XPS analizleri ile tespit edilmiştir.
- PIII&D ile zirkonyum biriktirme işleminde yüzeydeki zirkonyum miktarı işlem süresi ve biriktirme gerilimi ile doğru orantılı; implantasyon gerilimi ile ters orantılı olarak artmış ve elektrokimyasal test sonuçlarında artan bu kaplama kalınlığının korozyon direncini de arttırdığı gözlemlenmiştir.
- Yüzeylerinde zirkonyum biriktirilen numunelerin atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile yüzey pürüzlülükleri ölçülmüş ve numunelerin yüzeylerinde kaplamaların homojen şekilde oluştuğu ve fakat bazı yüzeylerin tamamen kaplanmadığı tespit edilmiştir.

KAYNAKLAR

Afyon Kocatepe Üniversitesi, (b.t). Malzeme karakterizasyon teknikleri. 20 Ocak 2015, [http://www2.aku.edu.tr/~hitit/DERSLER/BAHAR/MALZEME%20KARAKTERIZASYON%20TEKNIKLERI/ATOMIK%20KUVVET%20MIKROSKOBU%20\[9\].pdf](http://www2.aku.edu.tr/~hitit/DERSLER/BAHAR/MALZEME%20KARAKTERIZASYON%20TEKNIKLERI/ATOMIK%20KUVVET%20MIKROSKOBU%20[9].pdf)

Allen, P. (1996). Titanium alloy development. *Advanced Materials and Process*, 154, 35–37.

Anders, A. (2000). *Handbook of plasma immersion ion implantation and deposition*. Lawrence Berkeley National Laboratory, A Wiley – Interscience Publication, John Wiley & Sons, Inc.

Askeland, D.R., (1994). *The science and engineering of materials*. USA: VNR International,

Aygün, A. (2015). *Zirkonyum alaşımlarının sert seramik kaplama ile yüzey modifikasyonu ve elektrokimyasal davranışının incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi Dokuz Eylül Üniversitesi

Bacci, T., Borgioli, F., Galvanetto, E., Galliano, F. ve Tesi, B., (2000). Wear resistance of Ti6Al4V alloy treated by means of glow discharge and furnace treatments. *Wear*, 240, 199–206

Bayça, S. U. ve Şahin S. (2004). Borlama. *Mühendis ve Makina*, 532, 51-59

Bell, T. (2000). Towards a universal surface engineering road map. *Surface Engineering*, 16, 89-90.

Bengisu, Ö. (1983). *Vakum mühendisliği*. İzmir, Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Yayını

- Bilgili, H., (2002) Kedi ve köpeklerin ekleme yakın ekstremite kemikleri kırıklarında osteosentez amacıyla mini-titanyum plakların kullanımı, Türk J. Vet Anim.
- Blawert C., Mordike B.L., Huchel U., Strämke S., Collins G.A., Short K.T. ve diğer, (1998). Surface Treatment Of Nitriding Steels 34cralni7: A comparison between pulsed plasma nitriding and plasma immersion ion implantation. Surface Coating Technology, 98, 1181-1186,
- Brown, S.A. ve Lemons, J.E., (1996). Medical applications of titanium and its alloys. ASTM STP 1272, 96-116
- Brunette, D. M., Tengvall, P., Textor, M. ve Thomsen, P., (2001). Titanium in medicine. New York: Springer-Verlag Berlin Heidelberg
- Budinski, K. G. ve Budinski, M. K. (1999). Engineering materials properties and selection (6th ed.). Ohio: Prentice Hall Inc.
- Callister, W. D., (1997). Materials science and engineering (4th ed.). United States of America: John Wiley & Sons Inc.,
- Chen, K. C., Jaung, G. J., (1997). DC diode ion nitriding behavior of titanium and Ti6Al4V. Thin Solid Films, 303, 226 – 231
- Chou Wen-jun., Yu Ge-Ping. ve Huang Jia-Hong. (2001). Corrosion resistance of zrn films on aırsı 304, srainless steel substrate, Surface CoatingTechnology, 211-217.
- Chunxiang, C., BaoMin, H., Lichen, Z. ve Shuangjin, L. (2011). Titanium alloy production technology, market prospects and industry development. Materials and Design, 32, 1684–1691.
- Collins, G.A, Hutchings. R. ve Tendys J. (1991). Plasma immersion ion implantation of steels. Materials. Science. Engineering, 139, 171.

- Collins, G.A., Hutchings, R. ve Tendys J. (1993). Plasma immersion ion implantation the role of diffusion. *Surface Coating Technology*, 59, 267.
- Collins, G.A., Hutchings, R., Short, K.T. ve Tendys, J. (1995). PIII-A New nitriding process. *Heat Treatment of Metals*, 4, 91.
- Çakır, A. (1994). *MaMa mühendisliği el kitabı cilt 1 üretim ve tasarım*. TMMOB Makine Mühendisleri Odası, Yayın No 169.
- Deligianni, D. D., Katsala, N., Ladas, S., Sotiropoulou, D., Amedee, J. ve Missirlis, Y. F., (2001). Effect of surface roughness of the titanium alloy Ti-6Al-4V on human bone marrow cell response and on protein adsorption. *Biomaterials*, 22 (11), 1241-1251
- Ensinger, W. (1998). Modification of mechanical and chemical surface properties of metals by plasma immersion ion implantation. *Surface and Coatings Technology*, 100-101, 341-352.
- Eski, S. (2010). *Plazma daldırma iyon implantasyonu uygulanmış AISI 4140 çeliğinin yüzey özelliklerinin incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir.
- Epik, Ö., Epik, H., Sever, K. ve Karadeniz, S. (2004). İyon implantasyonu ile metal yüzeyi ıslahı. *II. Ulusal Parçacık Hızlandırıcıları ve Uygulamaları Kongresi*, Ankara.
- Gençer, M. (2010). *Plazma daldırma iyon implantasyonu (PIII) yöntemi ile demir dışı metallerin nitrürlenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir.
- Glocker, D.A. ve Shah, S.I., (1997). *Handbook of thin film process technology*, Institute of Physics Publishing, X1.5:1-X1.5:4, Philadelphia.

- Gönen, E. (2004). *Kaplamalı malzemelerde sıcaklığa bağlı gerilme analizi*. Bitirme Projesi. Dokuz Eylül Üniversitesi,.
- Gökdemir, Y., (2006). Saf titanyum ve Ti6Al4. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
- Gündüz, O., Oktar F. ve Salman, S. (2005). Effect of pulse bias voltage on zrn coatings by cathodic vacuum arc. *Journal of Engineering and Natural Sciences Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, 59-61
- Gündüz, O. (2004). *Ark fiziksel buhar biriktirme yöntemiyle zrn kaplamaların farklı bias voltajlarında üretimi ve karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, M.Ü.,
- İçdem, C., (2007). *Saf titanyum ve Ti6Al4V, Ti6Al7Nb alaşımlarının akışkan yatak ortamında termal oksidasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul
- Hrabe, N.W. (2010). Characterization of cellular titanium for biomedical applications. Doktora Tezi, Washington Üniversitesi, A.B.D
- Huang, J.H., Hsu, C.Y., Chen, S.S. ve Yu, G.P. (2002). Effect of substrate bias on the structure and properties of Ion-plated ZrN on Si and stainless steel substrates, *Materials Chemistry and Physics*, **77**, 14-21.
- Ivashyyn, O.M. ve Aleksandrov, A.V. (2008). Status of the titanium production, research, and applications in the CIS. *Material Science*, 44(3), 311–327.
- Kapczinska, M. P., Gil, C., Kinast, E. J. ve Santos, C. A., (2003). Surface modification of titanium by plasma nitriding. *Materials Research*, 6, 265-271

- Karadeniz, S. (2008). *Kaynak makinaları* (1. Baskı). İstanbul: Gedik Eğitim Vakfı.
- Karadeniz, S. (1990). *Plazma tekniği*. Ankara: TMMOB Makina Mühendisleri Odası
Yayın No:137.
- Karakan, M. (1998). *Gaz karışımlarının iyon nitrürasyon işlemi üzerine etkisinin incelenmesi*. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Erzurum
- Karakan, M., Alsarar, A., Çelik, A. ve Yetim, F. (2004). Plazma nitrokarbürleme. *Makine Tekniği*. 84, 138-142
- Kırkoğlu, S. (1990). Endüstriyel hammaddeler. *İstanbul Teknik Üniversitesi Yayınları*
No.1418.
- Koyuncu, E., (2008). *Titanyumun yüksek sıcaklıklarda iyon nitrürasyonda sertleştirilip yüzey özelliklerinin incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir
- Lakshmi, S. G., Arivuoli, D. ve Ganguli, B., (2002). Surface modification and characterisation of Ti–Al–V alloys. *Materials Chemistry and Physics*, 76, 187–190
- Leyens, C. ve Peters, M. (2003). Non-Aerospace applications of titanium and titanium alloys. German Aerospace Center, Cologne, Germany.
- Leyens, C. ve Peters, M. (2003). Titanium and titanium alloys. Wiley-VCH.
- Lim, Y. J., Oshida, Y., Andres, C. J. ve Barco, M. T., (2001). Surface characterizations of variously treated titanium materials. *International Journal Oral Maxillofac Implants*, 16 (3): 333-342

- Lowden, M. A. W. ve Hutchinson, W. B., (1975). Texture strengthening and strength differential in Ti6Al4V. Metallurgical Transactions A, 6A, 441-448
- Lutjering, G. ve Williams, J. C., (2007). Titanium. (Ed. B. Derby).Berlin: Springer Verlag
- Mahboubi, F., Samandi, M., Dunne, D., Bloyce, A. ve Bell, T. (1995). Plasma nitriding of microalloyed steel. Surface Coating Technology, 71, 135.
- Mahboubi, F., Samandi, M. ve Dunne, D. (1996). Plasma ion implantation (PI³) and R.F. plasma nitriding of microalloyed steel. Surface Coating Technology, 85, 44.
- Mantese, J.V., Brown I.G., Cheung, N.W ve Collins, G.A. (1996). Plasma-immersion ion implantation, MRS Bulletin 21, 8,52.
- Mändl, S., Krause, D., Thorward, G., Sader, R., Zeilhofer, H. F., Horch, H. ve diğer. (2001). Plasma immersion ion implantation treatment of medical implants, Surface and Coating Technology, 142-144, 1046-1050.
- Massaro, C., Rotolo, C., Riccardis, F. De, Milella, E., Napoli, A., Wieland, M., ve diğer. (2002). Comparative investigation of the surface properties of commercial titanium dental implants. Part 1: chemical composition. Journal of Materials Science, 13, 535–548
- Mehmet S. ve Çetin K. (2012). Titanyum ve titanyum alaşımlarından yapılan implantlar üzerine inceleme. Politeknik, (15), (2), 87-103.
- Mierdel, G. (1972). Was ist plasma. Berlin: Verlag Technik.
- Molinari, A., Straffelini, G., Tesi, B., Bacci, T. ve Pradelli, G. (1997). Effects of load and sliding speed on the tribological behaviour of Ti6Al4V plasma nitrided at different temperatures. Wear, 203-204, 447-454.

- Niinomi, M. (2008). Mechanical biocompatibilities of titanium alloys for biomedical applications. *Journal of Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2, 167-174.
- Niinomi, M., Hattori, T. ve Niwa, S. (2004). Material characteristics and biocompatibility of low rigidity titanium alloys for biomedical applications, *biomaterials in orthopedics*, Edit by, Yaszemski, M. J., Trantolo, D. J., Lewandrowski, K., Hasirci V., Altobelli, D. E., Wise, D. L., (chapter 2), Marcel Dekker.
- Nose M., Zhou M., Honbo E., Yokota M. ve Saji S. (2001). Colorimetric properties of ZrN and TiN coatings prepared by DC reactive sputtering. *Surface Coating Technology* 142-144.
- Oshida, Y. (2007). *Bioscience and bioengineering of titanium materials*, Elsevier.
- Park, J.B. ve Lakes, R.S., (1992). *Biomaterials an introduction* (2nd ed.). USA: Plenum Press
- Piattelli, A., Manzon, L., Scarano, A., Paolantonio, M. ve Piattelli, M., (1998). Histologic and histomorphometric analysis of the bone response to machined and sandblasted titanium implants: an experimental study in rabbits. *International Journal Oral Maxillofac Implants*; 13 (6): 805-810
- Rinner, M., Volz, K., Ensinger, W., Assmann, W. ve Rauschenbach, B., (1998). Composition and microstructure of titanium nitride formed on Ti6Al4V by nitrogen plasma immersion ion implantation. *Surface and Coatings Technology*, 100-101, 366-371
- Saklakoğlu, İ. E. ve Saklakoğlu, N. (2004). Plazma ortamında iyon aşılama yöntemi, genel prensipleri ve uygulama alanları. *Mühendis ve Makina*, 528, 17-21.

- Samandi, M., Shedden, B. A., Bell, T., Collins, G. A., Hutchings, V., Tendys, J. ve diğ er. (1994). Significance of nitrogen mass transfer mechanism on the nitriding behaviour of austenitic stainless steel. *Science Technology*, B12, 935.
- Sever, K. (2003). *Demir dış ı metal ve alaşımlarda iyonit rasyon ile sertleştirme ve sertleştirme sonucu oluş an malzeme özelliklerinin tesbiti*. Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir
- Silva, M. M., Ueda, M., Pichon, L., Reuther, H., Lepienski, C. M., (2007). Surface modification of Ti6Al4V alloy by PIII at high temperatures: Effects of plasma potential. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 257, 722-726
- Smith, W.F., (1993). *Principles of materials science and engineering* (2nd ed.). McGraw-Hill
- Sridhar, G., Kutumbarao, V.V., Sarma, D.S., (1987). The influence of heat treatment on the structure and properties of a near alfa titanium alloy. *Metallurgical Transactions A*, 18A, 877-891
- Tapash, R. R., Narayanan, R. ve Kim, K.H. (2011). Ion implantation of titanium based biomaterials. *Progress in Materials Science*, 56, 1137–1177.
- Titanium (b.t). 23.02.2015. <http://xpssimplified.com/elements/zirconium.php>
- Tokmanoğlu, K. (1992). FBB-ARK Teknik ile yapılan kaplamaların özellikleri ve üretim üzerindeki katkıları. *Makina ve Metal Teknolojisi*, 36-39.
- Toplaç, N. (2001). *Plazma püskürtine kaplama tekniği ile seramik esaslı şekilli parça (zirkonya esaslı tüp) üretimi*. Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi.

Tulgar, H.E. (1968). Ferroalaşımın istihali, elektrometalürji. *İstanbul Teknik Üniversitesi Yayın No:724*.

Türküz, M.C. ve Kayalı, E.S. (2006). FBB ZrN kaplamaların mekanik özelliklerine bias voltaj modlarının etkisi. *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Programı, 34469*

Ueda, M., Silva, M. M., Otani, C., Reuther, H., Yatsuzuka, M., Lepienski, C. M. ve Berni, L. A., (2003). Improvement of tribological properties of Ti6Al4V by nitrogen plasma immersion ion implantation. *Surface and Coatings Technology*, 169-170, 408-410

Ueda, M. Silva, M. M., Lepienski, C. M., Soares Jr., P. C., Gonçalves, J. A. N. ve Reuther, H., (2007). High temperature plasma immersion ion implantation of Ti6Al4V. *Surface and Coatings Technology*, 201, 4953-4956

Uzun, H. (2012). *Mühendisler için malzeme biliminin temel ilkeleri*. Değişim Yayınları.

Vinogradov, A.P. (1959). *The geochemistry of rare and dispersed*. London. Chemical Elements,

Wikipedia (2015). Atomik kuvvet mikroskobu. 30 Ocak 2015, http://tr.wikipedia.org/wiki/Atomik_kuvvet_mikroskobu

Xin, Y., Liu, C., Huo, K., Tang, G., Tian, X. ve Chu, P. (2009). Corrosion behavior of ZrN/Zr coated biomedical AZ91 magnesium alloy. *Advanced Materials Institute, Tsinghua University, Shenzhen Graduate School, Shenzhen 518055*.

Yılbaş, B.S., Şahin, A. Z., Al-Garni, A. Z., Said, S. A. M., Ahmed, Z., Abdulaleem, ve diğerleri, (1996). Plazma nitriding of Ti6Al4V alloy to improve some tribological properties. *Surface and Coatings Technology*, 80, 287-292

Yılmaz, O., İpekoğlu, B., Boztuğ, D., Pehlivan, R., Sezer, H.,Gürel, L. ve diğer (1995). Karadeniz bölgesi granitoid kuşaklarına bağlı zirkon oluşumlarının belirlenmesi. *DPT 90 K 120570 Nolu Teknolojik Araştırma Projesi, İstanbul Üniversitesi. Jeoloji Mühendisliği Bölümü*, 249.

Zhecheva, A., Shaa, W., Malinov, S. ve Long, A., (2005). Enhancing the microstructure and properties of titanium alloys through nitriding and other surface engineering methods. *Surface & Coatings Technology*, 200, 2192–2207

Zhecheva, A., Malinov, S. ve Sha, W., (2006). Titanium alloys after surface gas nitriding. *Surface & Coatings Technology*, 201, 2467– 2474

Zheng, Y.F., Liu, D., Liu, X.L. ve Li, L. (2008). Enhanced corrosion resistance of Zr coating on biomedical TiNi alloy prepared by plasma immersion ion implantation and deposition. Harbin Engineering University, Harbin 150001

Zirconium (b.t). 23.02.2015. <http://xpssimplified.com/elements/zirconium.php>