

**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TİTANYUM VE ALAŞIMLARININ TERMAL OKSİDASYON  
ÖZELLİKLERİNE TİN KAPLAMANIN ETKİLERİNİN  
İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
Met. Müh. Baran PİŞKEN  
(506031101)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 25 Aralık 2006  
Tezin Savunulduğu Tarih : 29 Ocak 2007**

**Tez Danışmanı : Prof.Dr. Eyüp Sabri KAYALI**  
**Diğer Jüri Üyeleri : Prof.Dr. Hüseyin ÇİMENÖĞLU (İ.T.Ü.)**  
**Prof.Dr. Mehmet KOZ (M.Ü.)**

**OCAK 2007**

## ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim boyunca yaptığım bu tez sayesinde temel mühendislik bilgilerime daha yenilerini katmama yardımcı olan, tez çalışmamda bana yol gösteren, hoşgörüsünü ve anlayışını hiçbir zaman eksiltmeyen, bilgi ve deneyimlerini esirgemeyen tez danışmanı hocalarım Prof. Dr. E.Sabri KAYALI'ya ve Prof. Dr. Hüseyin ÇİMENOĞLU'na, çalışmalarım sırasında yardım ve desteklerini esirgemeyen Sn. Araş. Gör. Yük. Müh. Hasan GÜLERYÜZ'e, Sn. Araş. Gör. Yük. Müh. Özgür ÇELİK'e, Sn. Araş. Gör. Yük. Müh. Harun MİNDİVAN'a, Sn. Araş. Gör. Yük. Müh. M.Ali AKSOY'a, ve Sn. Araş. Gör. Dr. Erdem ATAR'a teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca bana her türlü maddi ve manevi desteği veren, beni cesaretlendiren aileme teşekkürü bir borç bilirim.

Baran PİŞKEN

## İÇİNDEKİLER

<b>KISALTMALAR</b>	<b>v</b>
<b>TABLO LİSTESİ</b>	<b>vi</b>
<b>ŞEKİL LİSTESİ</b>	<b>viii</b>
<b>SEMBOL LİSTESİ</b>	<b>x</b>
<b>ÖZET</b>	<b>xi</b>
<b>SUMMARY</b>	<b>xiii</b>
<b>1. GİRİŞ</b>	<b>1</b>
<b>2. TİTANYUM VE ALAŞIMLARININ YÜZEY MODİFİKASYONU</b>	<b>3</b>
2.1. Elektrokimyasal Metotlar	5
2.1. Anodik Oksidasyon	5
2.2. Difüzyonlu Kaplama	10
2.2.1. Termal Oksidasyon	11
2.2.2. Nitrasyon	15
2.3. FBB Kaplama Tekniği	17
2.3.1. Buharlaştırma Yöntemi	18
2.3.2. Sıçratma Yöntemi	21
2.4. KBB Kaplama Yöntemi	26
2.5. Titanyum Nitrür Kaplamalar ve Özellikleri	27
2.5.1. Titanyum Nitrür Kaplama Yöntemleri	27
2.5.2. Titanyum Nitrür Kullanım Alanları	29
2.5.3. Titanyum Nitrür Kaplamaların Oksidasyonu	33
<b>3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR</b>	<b>35</b>
3.1. Deney Numunelerinin Hazırlanması	35
3.1.1. Titanyum Nitrür Kaplama	35
3.1.2. Termal Oksidasyon İşlemleri	35
3.2. Karakterizasyon Çalışmaları	36
3.2.1. Mikroskopik İncelemeler	36
3.2.2. Yüzey Pürüzlülüğü İncelemeleri	36
3.2.3. X-Işınları Difraksiyon Analizleri (XRD)	36
3.2.4. Sertlik Ölçümleri	37
3.2.5. Çizik Testi	37
3.2.6. Rockwell C Testi	37
<b>4. DENEY SONUÇLARI VE İRDELENMESİ</b>	<b>38</b>
4.1. Deney Numunelerinin Karakterizasyonu	38
4.2. Termal Oksidasyon Kinetiği	41
4.3. Oksitlenmiş Numunelerin Karakterizasyonu	45
4.4. Termal Oksidasyon İşleminin Yüzey Pürüzlülüğüne Etkisi	54

4.5. Termal Oksidasyon İşleminin Sertliğe Etkisi	55
4.5.1. Yüzey Sertliği	55
4.5.2. Kesit Sertliği	58
4.6. Termal Oksidasyon İşleminin Çizik Direncine Etkisi	61
4.7. Termal Oksidasyon İşleminin Rockwel C Testi Sonuçlarına Etkisi	67
<b>5. GENEL SONUÇLAR</b>	<b>69</b>
<b>KAYNAKLAR</b>	<b>71</b>
<b>EKLER</b>	<b>76</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ</b>	<b>78</b>

## KISALTMALAR

<b>CP-Ti</b>	: Ticari Saflıkta Titanyum
<b>ELI</b>	: Düşük Ara Yer Atomu İçeriği
<b>TiO<sub>2</sub></b>	: Titanyum Dioksit
<b>ODZ</b>	: Oksijen Difüzyon Bölgesi
<b>TiN</b>	: Titanyum Nitür
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	: Sülfürik Asit
<b>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></b>	: Fosforik Asit
<b>XRD</b>	: X-Işınları Difraksiyonu
<b>SPH</b>	: Sıkı Paket Hekzagonal
<b>HMK</b>	: Hacim Merkezli Kübik
<b>YMK</b>	: Yüzey Merkezli Kübik
<b>FBB</b>	: Fiziksel Buhar Biriktirme
<b>KBB</b>	: Kimyasal Buhar Biriktirme

## TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
<b>Tablo 2.1.</b> Titanyum ve alaşımlarına uygulanan bazı yüzey işlemleri.....	4
<b>Tablo 2.2.</b> Farklı işlemlerle titanyum ve alaşımlarının yüzeyinde üretilen anodik oksit filmlerin özellikleri .....	7
<b>Tablo 3.1.</b> Kaplama Parametreleri.....	35
<b>Tablo 4.1.</b> Oksidasyon hızları.....	43
<b>Tablo 4.2.</b> Hesaplanan aktivasyon enerjileri değerleri.....	44
<b>Tablo 4.3.</b> Farklı sıcaklıklarda oksitlenmiş Cp Ti ve TiN kaplı CP Ti'un yüzey görüntüleri.....	46
<b>Tablo 4.4.</b> Farklı sıcaklıklarda oksitlenmiş orijinal Ti-6Al-4V ve TiN kaplı Ti-6Al-4V'un yüzey görüntüleri .....	47
<b>Tablo 4.5.</b> Farklı sıcaklıklarda oksitlenmiş Cp Ti ve TiN kaplı Cp Ti'un mikroyapı görüntüleri.....	51
<b>Tablo 4.6.</b> Farklı sıcaklıklarda oksitlenmiş Orijinal ve TiN kaplı Ti-6Al-4V'un mikroyapı görüntüleri .....	52
<b>Tablo 4.7.</b> Oksitlenmemiş ve 600 °C, 650 °C sıcaklıklarında oksitlenmiş orijinal Cp Ti, Ti-6Al-4V alaşımı ve bunların TiN kaplı olanlarının 25gr, 50gr, 100 gr, 200 gr ve 300 gr yük altında ölçülen yüzey sertlik değerleri.....	56
<b>Tablo 4.8.</b> Oksitlenmemiş ve 700 °C, 750 °C sıcaklıklarında oksitlenmiş orijinal Cp Ti, Ti-6Al-4V alaşımı ve bunların TiN kaplı olanlarının 25gr, 50 gr, 100 gr, 200 gr ve 300 gr yük altında ölçülen yüzey sertlik değerleri.....	57
<b>Tablo 4.9.</b> 600 °C ve 650 °C'de farklı sürelerde oksitlenmiş Orijinal Cp Ti, Ti-6Al-4V alaşımı ve bunların TiN kaplı olanlarının yüzeyden itibaren sertlik değişimi .....	59
<b>Tablo 4.10.</b> 700 °C ve 750 °C'de farklı sürelerde oksitlenmiş Cp Ti, Ti6Al4V alaşımı ve bunların TiN kaplı olanlarının yüzeyden itibaren sertlik değişimi .....	60
<b>Tablo 4.11.</b> 600 ve 650 °C'de 48 saat süreyle oksidasyon uygulanmış Orijinal Cp Ti numunesinin çizik testleri sonucu yüzey görünümü ve sürtünme katsayısının artan yüklerle değişimini gösteren grafikler.....	62
<b>Tablo 4.12.</b> 600 ve 650 °C'de 48 saat süreyle oksidasyon uygulanmış TiN Kaplı Cp Ti numunesinin çizik testleri sonucu yüzey görünümü ve sürtünme katsayısının artan yüklerle değişimini gösteren grafikler .....	63
<b>Tablo 4.13.</b> 600 ve 650 °C'de 48 saat süreyle oksidasyon uygulanmış Ti-6Al-4V numunesinin çizik testleri sonucu yüzey görünümü ve sürtünme katsayısının artan yüklerle değişimini gösteren grafikler.....	65

<b>Tablo 4.14.</b>	600 ve 650 °C’de 48 saat süreyle oksidasyon uygulanmış TiN Kaplı Ti-6Al-4V numunesinin çizik testleri sonucu yüzey görünümü ve sürtünme katsayısının artan yüklerle değişimini gösteren grafikler .....	66
<b>Tablo 4.15.</b>	600 ve 650 °C’de 48 saat süreyle oksidasyon uygulanmış Orijinal Cp Ti, Ti-6Al-4V alaşımı ve bunların TiN kaplı olanlarının Rockwell C izleri yüzey görünümü.....	68
<b>Tablo A.1.</b>	Termal oksidasyon işlemi sonrasında1600x büyütmede optik mikroskopta belirlenen oksijen difüzyon zonu kalınlıkları açısından orijinal numunelerle TiN kaplı numunelerin karşılaştırılması.....	76
<b>Tablo A.2.</b>	Termal oksidasyon işlemi sonrasında1600x büyütmede optik mikroskopta belirlenen oksit tabakası kalınlıkları açısından orijinal numunelerle TiN kaplı numunelerin karşılaştırılması	76

## ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
<b>Şekil 2.1</b> : Anodik oksidasyon teçhizatı.....	6
<b>Şekil 2.2</b> : Titanyum anodik oksit filminin 70 V/m <sup>2</sup> , 348 V/ m <sup>2</sup> potansiyelde a)0,02 M Ca-GP(gliser fosfat) ve 0,15 M CA (kalsiyum asetat) b)0,03 M Ca-GP ve 0,15 M CA morfolojisi..	9
<b>Şekil 2.3</b> : Titanyum anodik oksit filminin 50 V/m <sup>2</sup> ,340 V/ m <sup>2</sup> potansiyelde 0,02 M Ca-GP ve CA çözeltisinde a)0,1 M CA b) 0,1 M CA deki morfolojisi.....	9
<b>Şekil 2.4</b> : a)FBB yöntemiyle kaplanmış sert kaplama ve b)difüzyon sertleştirme işlemi uygulanmış bileşik tabakaların görünümü...	11
<b>Şekil 2.5</b> : Cp Ti yüzeyinde oluşan oksit filmin görünümü.....	11
<b>Şekil 2.6</b> : Sağda oktahedral ara yer boşluklara istif düzenleri ile Rutil ve Anataz yapıları.....	12
<b>Şekil 2.7</b> : Ti-O ikili faz diyagramı.....	13
<b>Şekil 2.8</b> : Logaritmik oksidasyona göre X'in süreyle değişimi.....	14
<b>Şekil 2.9</b> : Parabolik ve lineer oksidasyona göre X'in süreyle değişimi.....	14
<b>Şekil 2.10.</b> : a)800 °C'de 1 saatte b) 900 °C'de 1 saatte temel oksidasyona işlemi uygulanan numunelerin 50 gr. yükte kesit sertlik dağılımları, 700 °C'de c)1 saatte d)4 saatte temel oksidasyona işlemi uygulanan numunelerin kesit SEM resimleri.....	15
<b>Şekil 2.11.</b> : Şematik olarak a)Ti6Al4V alaşımı ve b) Cp Ti üzerinde oluşan kaplamalar(T≤1000 °C).....	16
<b>Şekil 2.12.</b> : Buharın Oluşturulma Şekline Göre FBB Yöntemleri.....	17
<b>Şekil 2.13.</b> : Triyot Sıçratma.....	23
<b>Şekil 2.14.</b> : Şematik olarak magnetron sıçratma.....	23
<b>Şekil 2.15.</b> : Dengesiz Magnetron.....	24
<b>Şekil 2.16.</b> : Kapalı alan dengeli magnetron sıçratma.....	24
<b>Şekil 2.17.</b> : KBB ile üretilen filmlerin oluşumunda gaz transferi ve reaksiyonların meydana gelme aşamaları.....	26
<b>Şekil 2.18.</b> : TiN kaplı çeşitli kesici takımlar.....	31
<b>Şekil 2.19.</b> : Şematik olarak kalça protezinin görünümü.....	32
<b>Şekil 2.20.</b> : TiN kaplı implantın a,b)yüzeyinde oluşan TiN ve mineral adacıkları c,d)daha yüksek büyütmelerde yüzeyinde oluşan minerallerin görünümüleri.....	32
<b>Şekil 2.21.</b> : Dekoratif amaçlı TiN kaplanmış çeşitli aksesuarlar.....	33
<b>Şekil 2.22.</b> : Oksitlenmiş TiN filmi şematik görünümü.....	34
<b>Şekil 4.1.</b> : Bu çalışmada kullanılan a)Cp Ti ve b)Ti-6Al-4V alaşımının kesit mikroyapı görüntüleri.....	38
<b>Şekil 4.2.</b> : Bu çalışmada kullanılan TiN kaplı a)Cp Ti b)Ti-6Al-4V alaşımının kesit mikroyapı görüntüleri.....	38



<b>Şekil 4.3.</b>	: a)Orijinal Cp Ti ve b) Orijinal Ti-6Al-4V alaşımının oksidasyon işlemi öncesi XRD patternleri.....	39
<b>Şekil 4.4.</b>	: a)TiN Kaplı Cp Ti ve b)TiN Kaplı Ti-6Al-4V alaşımının oksidasyon işlemi öncesi XRD patternleri .....	40
<b>Şekil 4.5.</b>	: Farklı yüklerde oksidasyon işlemi öncesi Cp Ti, TiN kaplı Cp Ti, Ti-6Al-4V ve TiN kaplı Ti-6Al-4V numunelerinin mikro sertlik değişimleri.....	41
<b>Şekil 4.6.</b>	: 600, 650, 700, 750 °C'de termal oksidasyon işlemleri sonrası elde edilen zamana karşı ağırlık artışı grafikleri; (a) Orijinal Cp Ti ve (b) TiN Kaplı Cp Ti.....	41
<b>Şekil 4.7.</b>	: 600, 650, 700, 750 °C'de termal oksidasyon işlemleri sonrası elde edilen zamana karşı ağırlık artışı grafikleri; (a) Orijinal Ti-6Al-4V ve (b) TiN Kaplı Ti-6Al-4V alaşımı.....	42
<b>Şekil 4.8.</b>	: Şekil 4.6'da verilen grafiklerin ekstra çizimleriyle elde edilen oksidasyon hızı grafiği a) Orijinal b) TiN kaplı Cp Ti...	42
<b>Şekil 4.9.</b>	: Şekil 4.7'de verilen grafiklerin ekstra çizimleri ile elde edilen oksidasyon hızları grafiği a) Orijinal b) TiN kaplı Ti-6Al-4V alaşımı .....	43
<b>Şekil 4.10.</b>	: a)Cp Ti b)TiN Kaplı Cp Ti c)Ti-6Al-4V alaşımı d)TiN Kaplı Ti-6Al-4V numunelerine ait $\ln k - 1/T$ (°K) grafikleri.....	44
<b>Şekil 4.11.</b>	: 650 °C'de 48 saat süreyle oksidasyon işlemi sonrası XRD paternleri a) Cp Ti b) Ti-6Al-4V alaşımı.....	49
<b>Şekil 4.12.</b>	: 650 °C'de 48 saat süreyle oksidasyon işlemi sonrası XRD paternleri a) TiN Kaplı Cp Ti b) TiN Kaplı Ti-6Al-4V alaşımı.	50
<b>Şekil 4.13.</b>	: Farklı sıcaklıklarda ölçülen a)Oksijen difüzyon bölgesi (ODZ) b)Oksit tabakasının kalınlıkları.....	53
<b>Şekil 4.14.</b>	: Oksidasyon sıcaklığının oksitlenmiş yüzeylerin ortalama yüzey pürüzlülüğüne etkisi a)Orijinal Cp Ti b) TiN kaplı Cp Ti c)Orijinal Ti-6Al-4V alaşımı d)TiN kaplı kaplı Ti-6Al-4V alaşımı.....	55
<b>Şekil A.1.</b>	: Rockwell indentasyon testinde kaplama yüzeyinde oluşabilecek hasar türlerinin şematik gösterimi.....	77

## SEMBOL LİSTESİ

<b>k</b>	: Okidasyon sabiti
<b>T</b>	: Mutlak sıcaklık
<b>R<sub>a</sub></b>	: Ortalama yüzey pürüzlülüğü
<b>R</b>	: Gaz sabiti
<b>Q<sub>o</sub></b>	: Oksidasyon aktivasyon enerjisi
<b>t</b>	: Zaman
<b>T</b>	: Sıcaklık
<b>H</b>	: Sertlik
<b>d</b>	: Oksit tabaksı kalınlığı
<b>V</b>	: Voltaj

# **TİTANYUM VE ALAŞIMLARININ TERMAL OKSİDASYON ÖZELLİKLERİNE TİN KAPLAMANIN ETKİLERİNİN İNCELENMESİ**

## **ÖZET**

Üstün mekanik özellikleri ile hafifliğinin mükemmel uyumu; titanyum ve alaşımlarının bir çok uygulamada tercih edilmesine neden olmuştur. Bu alaşımlar; çelikle kıyaslandıklarında düşük yoğunluklarından ötürü ağırlıktan kazanç sağlaması nedeniyle uzay ve uçak sanayinde yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Titanyum ve alaşımları geleneksel alüminyumunun çalışma sıcaklığı olan 130<sup>0</sup>C'yi geçen uygulamalarda da alüminyumun yerini alabilmektedirler. Tıbbi mühendislik de titanyum alaşımlarının geniş uygulama alanlarında biridir.

Mekanik ve korozyon özelliklerinin iyi olmasına karşın düşük sürtünme ve aşınma özellikleri nedeniyle titanyum ve alaşımlarının bir çok uygulamada kullanımı sınırlıdır. Titanyum alaşımlarının yüzey sertliğini atırıp aşınma miktarını azaltabilecek yüzey işlemlerinin kullanılması ile aşınma dayanımları geliştirilebilir. Bu tür yüzey işlemleri 3 gruba ayrılabilir. Birinci grup öncelikli olarak yüksek sıcaklık, farklı ısıtma ve soğutma hızları kullanarak yüzey tabakasının (kimyasal bileşimini değiştirmeden) mikroyapısını değiştirmeyi amaçlar. İkinci grup metal matriksinin üzerinde bir kaplama oluşturma metotlarını içerir. Üçüncü grup nitrasyon, oksidasyon, karbonitrasyon, nitrooksidasyon gibi titanyum alaşımlarının termokimyasal işlemlerinin çeşitli türlerini içerir. Karbon, oksijen, azot gibi elementlere olan yüksek afinitesi kullanılarak difüzyon esaslı işlemlerle titanyum alaşımlarının yüzey karakteristiklerini geliştirmek mümkündür. Titanyum yüksek sıcaklıklarda havayla temas ettiği zaman hızlı bir şekilde oksidasyona uğrar ve iç sert difüzyon tabakasının üstünde genellikle zayıf yapışkanlıkta ince bir yüzey oksit tabakası oluşur. Bu işlemin sertleştirme etkisi titanyum alaşımlarının aşınma dayanımını geliştirmek için uygun olduğunu göstermiştir. Nitrasyon; titanyum alaşımlarının termokimyasal işlemlerinden en yaygın olarak kullanılanlarından biridir. Titanyum nitrür mükemmel korozyon ve aşınma dayanım özelliklerine sahiptir ve titanyumun yüzeyinde sert bir kaplama malzemesi olarak kullanılır. Titanyum nitrür gibi sert seramik esaslı ince tabakaların yüzeyde oluşturulmasında

kullanılan en bilinen yöntem fiziksel veya kimyasal buhar biriktirme yöntemidir. Bu işlemler titanyum nitür veya azot iyonlarının yüzeye eklendiği özel kapalı odacıklarda gerçekleştirilir. Bu oluşturulan kaplamaların performansı sadece mekanik özelliklerine bağlı değildir aynı zamanda yüksek sıcaklıklarda yüzey oksidasyonuna karşı kimyasal dayanımlarına da bağlıdır.

Bu tez çalışmasında yüksek sıcaklık termal oksidasyonunun TiN kaplı olan ve olamayan Cp-Ti ve Ti6Al4V alaşımının yüzey özelliklerine etkisi incelenmiştir. Termal oksidasyon işlemleri fırın ortamında farklı sıcaklıklarda ve 48 saatlik sürelerde yapılmıştır. Termal oksidasyon sonucunda oksitlenen numuneler ve işlemsiz orijinal numunelerin karakterizasyonu optik mikroskop incelemeleri, sertlik ve yüzey pürüzlülüğü ölçümleri, X-ışınları difraksiyonu analizleri, çizik testleri ve Rockwell C testleri ile gerçekleştirilmiştir.

# **THE INVESTIGATION OF EFFECT OF TiN COATING TO THE THERMAL OXIDATION PROPERTIES OF TITANIUM AND ITS ALLOYS**

## **SUMMARY**

The excellent combination of lightweight and good mechanical properties makes the titanium alloys more attractive for many applications. These alloys have been extensively used in aerospace applications as their low density compared to steel permits weight savings. Titanium and titanium alloys could also replace aluminium when the operating temperature exceeds 130<sup>0</sup>C, which is the maximum operating temperature for conventional aluminium. Medical engineering is also a major field of application for titanium alloys.

Although titanium exhibits excellent mechanical and corrosion properties, insufficient friction and wear performance especially in high temperatures limits its use in many applications. The wear resistance of these materials alloys can be improved by using surface treatments, which are able to increase the surface hardness of titanium alloys decreasing the wear rate. All these kinds of surface treatments can be divided into three groups. The first group is aimed primarily at changing the microstructure of the surface layer (without changing the chemical composition) by using high temperatures and heating and cooling rates. The second group includes methods of creating a coating on the matrix material. The third group includes various kinds of thermochemical treatment of titanium alloys such as nitriding, carbonitriding, oxidizing, and nitrooxidizing. In particular, by taking advantage of the high reactivity of titanium with respect of carbon, nitrogen or oxygen it is possible to modify the surface characteristics of titanium alloys by means of diffusion-based treatments. When titanium is exposed to air at high temperatures, it rapidly oxidises and a thick, usually poorly adherent, surface oxide scale on an inner hard diffusion layer is produced. The hardening effect of this process was shown to be suitable to improve the wear resistance of titanium alloy components. Nitriding is one of most widely used kinds of thermochemical treatment of titanium alloys. Titanium nitride has excellent corrosion and wear resistance properties, and has been used as a hard coating material on titanium. The most

recognized method consists of formation of a thin layer of a hard ceramic phase, such as titanium nitride (TiN), at surface is physical or chemical vapour deposition (PVD or CVD). These processes are carried out in a special chamber where atomic nitrogen or TiN ions are added to the surface. The performance of these coating films depends not only on the mechanical properties but also on the chemical resistance against surface oxidation at high temperatures.

In this study, the effect of high temperature thermal oxidation on surface properties of uncoated and TiN coated CP titanium and Ti-6Al-4V alloy was investigated. Thermal oxidation was carried out at different temperatures for durations up to 48 hours in furnace atmosphere. Oxidised and untreated specimens were characterised by means of optical microscopic examinations, hardness and roughness measurements, scratch tests, Rockwell C tests and X-ray diffraction analysis.

## 1. GİRİŞ

Titanyum ve titanyum alaşımları yüksek mukavemet, yüksek korozyon dayanımı ve biyolojik uyumluluğu nedeniyle endüstride ve tıp sektöründe yaygın olarak kullanılmaktadır. Fakat zayıf tribolojik özellikleri, yüksek ve değişken sürtünme katsayıları titanyum ve alaşımlarının kullanımını sınırlamaktadır. Bu nedenle daha çok titanyum ve alaşımları aşınmanın kritik olmadığı uygulamalarda tercih edilmektedir. Titanyum ve alaşımları düşük yoğunluk mukavemet oranı ve özellikle uçak ve uzay sanayinde çeliğin ve daha yüksek çalışma sıcaklıkları nedeniyle alüminyumun yerini almaya adaydırlar [1].

Titanyum ve alaşımlarının zayıf tribolojik özelliklerini geliştirmek amacıyla nitrasyon gibi yüzey işlemleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Titanyum nitrür malzemelerin aşınma direncini arttırmak için kullanılan popüler bir sert kaplamadır. Titanyum nitrür kaplamalar endüstriyel olarak genellikle Fiziksel Buhar Biriktirme (FBB) yöntemi ile üretilmektedirler. Titanyum nitrür kimyasal olarak stabildir, güçlü asitlere karşı korozyona yüksek dirençlidir ve düşük aşınma ve sürtünme gösterir. Bu özellikleri nedeniyle makine parçaları ve kesme takımlarının koruyucu kaplamalarından yarı iletken teknolojisinde difüzyon bariyeri olarak kullanımına kadar geniş bir alanda kullanım alanı bulur. Titanyum nitrür kaplamaların yüksek sertlik yanında biyolojik uyumluluğa sahip olması implant malzeme olarak da kullanılmasını sağlamaktadır. Ayrıca metalik altın rengine sahip olmasından dolayı kapı kolları, saat kordonları, gözlük çerçeveleri gibi dekoratif uygulamalarda da kullanılırlar [2].

Bir çok uygulamada titanyum nitrür (TiN) kaplamalar yüksek sıcaklıkta korozif ortamlarda veya gerilmeli korozyon altında çalışırlar. Bu nedenle üretilen bu kaplamaların performansı mekanik özellikleri kadar oksidasyon mekanizmalarına da bağlıdır. Ayrıca aşınmaya ve korozyona maruz kalan makine parçalarının ve kesici takımların oksidasyon mekanizmalarının belirlenmesi ve kontrol edilebilmesi hem teknolojik hem de ekonomik açıdan önem arz etmektedir. Şimdiye kadar yapılan çalışmalarda Titanyum ve alaşımlarının 600<sup>0</sup>C ve üstü sıcaklıklarda bünyelerine oksijen atomu alarak aktif olarak oksidasyona uğradıkları tespit edilmiştir. Bu oluşan oksit yapısı sünekliğin azalmasına ve yorulma dayanımının büyük ölçüde düşmesine neden olmuştur. Ayrıca literatürde yapılan araştırmalarda Titanyum nitrür

kaplı Saf Titanyum(CP, Grade 2) ve Ti-6Al-4V (Grade 23) alaşımlarında farklı sıcaklıklarda titanyum nitrür kaplamanın oksidasyon ilerleyişini azalttığı tesbit edilmiştir [2,3].

Bu çalışmada termal oksidasyon işlemleri 600,650,700,750<sup>0</sup>C sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Saf titanyum(CP, Grade 2), Ti-6Al-4V (Grade 23) alaşımı ve bunların titanyum nitrür kaplı olanlarının yüksek sıcaklık oksidasyon kinetiği incelenmiş ve karşılaştırılmıştır. Cp Ti ve Ti-6Al-4V alaşımının termal oksidasyon sonrası yüzey özelliklerinde meydana gelebilecek değişiklikler belirlenerek titanyum nitrür kaplamaların bu mekanizmalara etkisi hakkında detaylı bilgi edinilmiştir.



## 2. TİTANYUM VE ALAŞIMLARININ YÜZEY MODİFİKASYONU

Malzeme yüzeyleri çalıştıkları ortamlara verdikleri cevap nedeniyle malzemelerin servis koşullarındaki performansında çok önemli rol oynarlar. Titanyum ve alaşımlarının istenilen amaçlar doğrultusunda kullanılırken yüzeyleri gerilme altında plastik deformasyona maruz kalır. Ayrıca yüzeylerinde zayıf ve üniform olmayan kirlenmiş bir oksit tabakası oluşur. Bu tip yüzeyler kullanım için uygun olmadığından bazı yüzey işlemlerinin titanyum ve alaşımlarına uygulanması zorunludur. Bununla beraber yüzey işlemlerinin uygulanmasının diğer bir nedeni ise yüzeyde istenen bazı özelliklerin malzemenin iç kısımlarından farklı olması gerekliliğidir. Örneğin kesici takımlarda kullanılacak titanyum esaslı kaplamaların yüksek sertlik, aşınma ve korozyon direnci göstermesi istenirken implant malzeme olarak kullanılan titanyum ve alaşımlarının yüzeylerinin vücutla uyumlu olması istenir. Bu amaçla titanyum ve alaşımlarına uygulanan önemli bazı yüzey geliştirme işlemleri Tablo 2.1’de verilmiştir [4].

Titanyum ve alaşımlarının zayıf tribolojik özellikleri nedeniyle endüstride kullanım alanları sınırlıdır. Bu malzemelerin aşınma direncini artırmak için yüzey sertliğini arttıran, aşınma miktarını azaltan ve korozyon dayanımını arttıran çeşitli yüzey modifikasyonları uygulanabilmektedir. Titanyum literatüründe kimyasal modifikasyonlar ve tekstürler olmak üzere iki grup yüzey işlemi görülmektedir [5]. Titanyumun karbon, oksijen, bor ve azot gibi bazı elementlere olan yüksek afinitesi nedeniyle difüzyon mekanizmasına dayalı yüzey işlemleri titanyum ve alaşımlarını yüzeylerine uygulanabilmektedir. Bunun yanında titanyum ve alaşımlarının aşınma dayanımları termal oksidasyon teknikleri kullanılarak da artırılabilir.

**Tablo 2.1:** Titanyum ve alaşımlarına uygulanan bazı yüzey işlemleri [13].

<b>Yüzey Modifikasyon Metotları</b>	<b>Değiştirilen Yüzey Tabakası</b>	<b>Amaç</b>
<u>Mekanik Metotlar</u> İşleme Parlatma Öğütme Yakma	Pürüzlü veya düz yüzeyler elde etmek.	Bağlarda adhezyonu geliştirmek için pürüzlü temiz yüzeyler üretmek.
<u>Kimyasal Metotlar</u> Asidik İşlem	<10 µm yüzey oksit tabakası.	Oksit tabakasının ve kirliliğin yok edilmesi.
Alkali İşlem	~1 µm sodyum titanat jel.	Bio uyumluluğu ve bio aktiviteyi geliştirmek.
Hidrojen Peroksit İşlemi	~5 µm yoğun ve poröz dış oksit tabakası.	Bio uyumluluğu ve bio aktiviteyi geliştirmek.
Sol-Jel	~10 µm kalınlığında TiO <sub>2</sub> , kalsiyum fosfat, silika gibi ince filmler.	Bio uyumluluğu ve bio aktiviteyi geliştirmek.
Anodik Oksidasyon	~10 µm dan 40 µm kalınlığa kadar TiO <sub>2</sub> filmler	Korozyon dayanımını ile beraber bio uyumluluğu ve bio aktiviteyi geliştirmek.
Kimyasal Buhar Biriktirme (KBB)	~1 µm TiN, TiC, TiCN elmas ve karbon elmas ince filmler.	Aşınma dayanımı, korozyon dayanımı ve kan uyumluluğunu geliştirmek.
<u>Fiziksel Metotlar</u> Termal Sprey Alev Sprey Plazma Sprey HVOF DGUN	~30 µm dan ~200 µm na kadar Ti, TiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub> benzeri kaplamalar.	Aşınma dayanımı, korozyon dayanımı ve biyolojik özellikleri geliştirmek.
<u>Fiziksel Buhar Biiktirme (FBB)</u> Buharlaştırma İyon İmplantasyonu Sıçratma	~1 µm TiN, TiC, TiCN elmas ve karbon elmas ince filmler.	Aşınma dayanımı, korozyon dayanımı ve kan uyumluluğunu geliştirmek.
Glow Deşarj Plazma	~1 µm dan 100 nm ye kadar değiştirilmiş yüzey.	Temiz, steril, oksit, nitrat yüzeyler oluşturmak.

Titanyum yüksek sıcaklıkta havayla temas ettiğinde hızlı bir şekilde oksidasyona uğrar ve yüzeyinde sert yapışkan olmayan bir oksit tabakası oluşur. Termal oksidasyon, titanyum ve alaşımlarının yüzeyinde oksijence zengin katı eriyik bölgesi ve kalın oksit tabakası oluşturan yüksek sıcaklık oksidasyon işlemidir. Termal oksidasyon işlemi sonrasında oksidasyon konsantrasyonuna bağlı olarak, sertlik yüzeyden metalin daha iç bölgelerine kadar kademeli olarak azalır. Bu yöntem kolaylığı nedeniyle titanyumun yüzey sertliğinin artırılmasında yaygın olarak kullanılır. Titanyum ve alaşımlarının yüzeylerinde koruyucu ve aşınma özelliklerini geliştirici bir oksit filminin oluşturulması genellikle termal oksidasyon veya elektro kimyasal yöntemler kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Termal oksidasyon veya nitrasyon gibi işlemler sonucunda titanyum yüzeylerinde sert ve aşınmaya dirençli sertlikleri 1000 ila 3000 HV arasında değişen kaplamalar elde edilebilir [6].

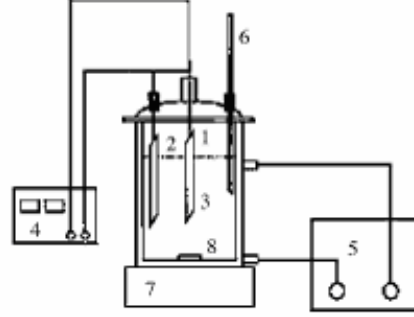
## **2.1. Elektro Kimyasal Metotlar**

Elektro kimyasal yüzey işlemleri, bir elektrolit içine yerleştirilmiş elektrik yüklü elektrot yüzeylerinde farklı kimyasal reaksiyonların oluşması esasına dayanır. Elektro kimyasal yüzey işlemleri tekniklerinden en fazla kullanılanları elektrolitik parlatma ve anodizasyon olarak da adlandırılan anodik oksidasyondur. Her iki yöntemde de işlem görecektür numune elektro kimyasal devreye anot olarak bağlanır. Bu devreye elektrik verildiğinde devreden akım geçer ve elektrotlarda redüksiyon, oksidasyon reaksiyonları ve elektrotlar arasında iyon iletimi gerçekleşir. Seçilen elektrolit ve elektrot potansiyeli, sıcaklık, akım miktarı gibi işlem parametrelerine bağlı olarak anot yüzeyinde farklı değişimler gerçekleşebilir [7,8].

### **2.1.1. Anodik Oksidasyon**

Anodik oksidasyonda metalin elektriksel alanı ve oksijen difüzyonu etkisiyle anot yüzeyinde bir oksit filminin oluşmasına neden olur. Anodik oksidasyon metallerin özellikle alüminyumun, yüzeyinde farklı tipte koruyucu oksit filmler üretmek için kullanılan iyi bilinen bir yöntemdir. Titanyumun anodizasyonun yapılmasının esas teknolojik amacı özellikle uzay ve uçak endüstrisinde çok iyi yapışma özelliği gösteren bir yüzey geliştirmektir. Ayrıca bu yöntem korozyon dayanımını arttırmak için oksit tabakalarının oluşturulmasında, renklendirmede ve gözenekli kaplamaların üretimin de kullanılabilir. Titanyumun anodik oksidasyonu için genellikle  $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$ , asetik asit ve benzeri seyreltik asitler kullanılmaktadır. Anodik oksidasyon aparatları Şekil 2.1'de gösterilmiştir [8].

- 1 Ti anot
- 2 Pt katot
- 3 Elektrolit
- 4 Güç Kaynağı
- 5 Soğutma Sistemi
- 6 Termomatre
- 7 Karıştırıcı
- 8 Karıştırıcı Çubuğu

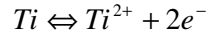


**Şekil 2.1:** Anodik oksidasyon teçhizatı [8].

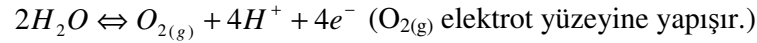
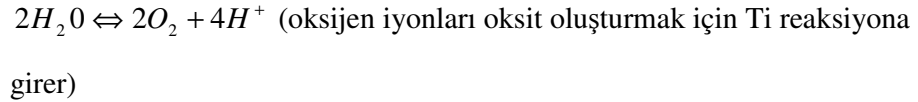
### **Anodizasyon Prosesi**

Anodik oksidasyon işlemi sırasında anotta (titanyum yüzeyinde) oksidasyona neden olan reaksiyonlar şunlardır [7]:

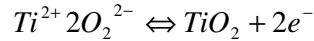
Ti/Ti oksit ara yüzeyinde;



Ti oksit/elektrolit ara yüzeyinde;



Her iki ara yüzeyde;



Yukarıda verilen redoks reaksiyonlarıyla oluşan titanyum ve oksijen iyonları oluşan elektrik alanın etkisiyle oksit tabakasına doğru itilerek oksit filminin büyümesi sağlanır. Oluşan elektrik alanı güçlü olduğu sürece iyonlar okside doğru hareket edecek, akım akışı sürece ve oksit tabakası büyümeye devam edecektir. Bu yüzden anodik oksidasyonda oluşan oksit tabakasının kalınlığı,  $d$ , genellikle lineer olarak uygulanan voltaj,  $V$ 'a bağlıdır [7].

$$d = \alpha \times V \quad (2.1)$$

$\alpha$ ,  $1,5 - 3 \text{ nmV}^{-1}$  aralığında değişen bir değere sahiptir. Bu lineer ilişki elektrolit ve işlem koşullarına bağlı olarak genellikle sistemi 100 V civarında olan oksijen dielektrik kırılma limitinin altında tutmaktadır [7].

Anodizasyon işlemi sabit akımda (galvanostatik işlem) veya sabit voltaj kontrolüyle de yapılabilir [7].

Anodizasyon işleminde uygulanan voltaj değeri kırılma voltajının üstüne çıktığında oksit tabakası daha fazla büyüyemez. Böyle yüksek voltajlar, sistemde gaz oluşumunun artmasına ve çoğunlukla kıvılcım oluşumuna neden olur. Bu tip anodizasyon plazma anodizasyonu veya mikro ark anodizasyonu olarak tanımlanır. Bu işlemde daha gözenekli ve daha az üniform oksit filmler oluşur [9].

Günümüzde daha çok titanyum üzerinde kırılma limitinin altında galvanostatik oksidasyonla oluşturulan anodik oksit filmler üzerinde çalışılmaktadır. Sülfürik asit ortamında oluşturulan bazı filmlerin mikro yapı ve özellikleri Tablo 2.2’de verilmiştir [7].

**Tablo 2.2:** Farklı işlemlerle titanyum ve alaşımlarının yüzeyinde üretilen anodik oksit filmlerin özellikleri [7,8].

İşlem	Ana oksit Kompozisyonu	Oksit Kalınlığı	Morfoloji ve Yapı
100 V altında H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> veya asetik asitte anodizasyon	TiO <sub>2</sub> ve alaşım elementleri oksitleri	~10–200 nm	Alt metal yapısına bağlı olarak kısmi kristalin (anataz ve/veya rutil)
Kromik asit anadizasyonu (10 – 40 V)	TiO <sub>2</sub> ve Cr izleri	<100 nm	Nanoporoz (~ 10 – 100 nm)
Plazma anadizasyon (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> veya karışımlarında)	TiO <sub>2</sub> ve alaşım elementleri oksitleri	<20 µm.	Pürüzlü ve mikro poroz (~0,1-1µm) kısmi kristalin anataz veya rutil.
Plazma anadizasyon (Ca ve P içeren elektrolitlerde)	TiO <sub>2</sub> ve belirgin miktarda P ve Ca (genellikle CaTiO <sub>3</sub> )	<20 µm	Pürüzlü ve mikro poroz (~0,1-1µm) amorf.
Metanolik elektrolitte (alkol türevi kaplamalar) anodik oksidasyon	TiO <sub>2</sub> ve alaşımdan Al.	<40 µm	Yoğun ve uniform amorf.

Anodik oksidasyonla H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ortamında oluşturulan oksit filmlerinin kalınlığı anodizasyon voltajına bağlı olarak genellikle 2 nmV<sup>-1</sup> civarındadır, fakat bu değer

işlem parametrelerine ve kullanılan oksit tabakası ölçüm yöntemlerine bağlı olarak  $1,9 \text{ nmV}^{-1}$  den  $6 \text{ nmV}^{-1}$  ye kadar değişir [9].

Anodik oksidasyon sonrası yapılan X-ışınları analizlerinde genellikle oluşan filmin kompozisyonun  $\text{TiO}_2$  olduğu belirlenmiştir. Fakat yapılan farklı çalışmalar daha kompleks yapıda oksijence zengin yüzey tabakalarının oluşabileceğini göstermiştir. Elektrolitten gelen iyonlar oksidin içinde ve yüzeyde çoğunlukla tespit edilmiştir. Yapılan nükleer ilişkili incelemeler oksidin dış bölgesinde belirgin miktarda hidrojen olabileceğini göstermiştir.  $\text{Ti6Al4V}$  alaşımının üzerinde oluşan filmlerde yapılan incelemelerde oksitlenmiş formda alaşım elementleri içerdikleri de görülmüştür. Ayrıca Al Ti'ye göre oksitteki konsantrasyonun metaldekinde daha fazla olduğu ve V'un yüzeyin dış bölgesine itildiği görülmüştür [18].

Titanyum ve titanyum alaşımlarının yüzeyinde oluşturulan anodik oksit filmler kompleks bir mikro yapı ve morfoloji gösterirler. Genellikle oksit kalınlığı arttıkça yüzey pürüzlülüğü de artmaktadır. Çeşitli yapısal hatalar (boşluk, çukurlar gibi) sıkça gözlenmiştir [7].

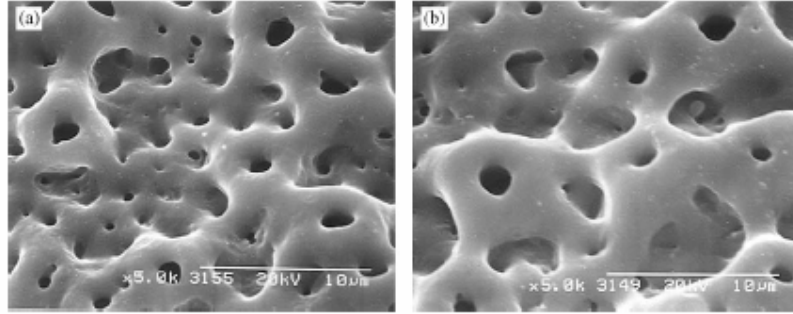
Yapılan difraksiyon çalışmaları filmlerin amorf veya kısmi kristalin yapıda olabileceğini göstermiştir. Anataz ve rutile en çok gözlenen fazlardır, fakat brokitte bazı filmlerde tespit edilmiştir [7].

### **Plazma Anodizasyonla Üretilen Titanyum Yüzeyleri**

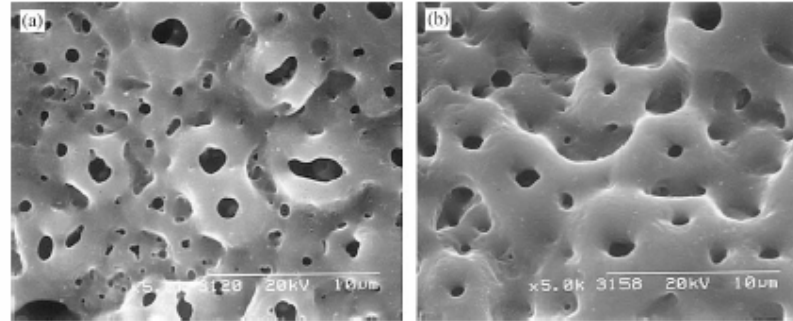
Titanyum ve alaşımlarının yüzeyinde kırılma limit voltajının altında hazırlanan oksit filmlerinin özellikleri işlem parametrelerine ve farklı oluşum mekanizmalarından dolayı çok farklı karakteristikler gösterirler. 150–200 V ve üstü voltajlarda üç boyutlu çok sayıda açık boşluk içeren oksit filmi oluşturan ve yüzey pürüzlülüğünü arttıran, gaz ve kıvılcım çıkışı meydana gelir. Bu yöntemle oluşturulan oksit film morfolojisi elektrolit kompozisyonuna ve diğer işlem koşullarına bağlıdır. Plazma anodizasyon 20  $\mu\text{m}$  kalınlığa kadar yapışkan oksit filmler oluşturmak için kullanılabilir [7].

Kırılma voltajının altında oluşturulan filmler elektrolitten gelen iyonları içerirler. Bu şekilde oluşturulan filmlerin kompozisyonu kalsiyum fosfat/sodyum karbonat/ HF karışımı gibi Ca ve P iyonları içeren elektrolitler kullanılarak belirgin şekilde değiştirilebilir. Bu tip elektrolitlerle oluşturulan filmler titanyumdaki konsantrasyonuna yakın Ca ve P içerirler. Daha sonraki yüzey modifikasyonlarında örneğin hidrotermal işlem ( $300^\circ\text{C}$  de yüksek basınçlı buhar) uygulanarak Ca ve P un  $\text{TiO}_2$  yüzeyine difüzyonu sağlanarak hidroksiapatit kristalleri şeklinde çökmesi sağlanabilir [7,8].

Xiaolong Zhu [9] ve arkadaşları yaptıkları çalışmada saf titanyum (CP, Grade 2) numunelerinin yüzeyinde elektrolit olarak kalsiyum gliser fosfat ve kalsiyum asetat kullanarak 30 – 100 V arasında voltaj uygulayıp anodik oksit film üretmişlerdir. Bu çalışmada gliser fosfat ve kalsiyum asetat elektrolitinde ürettikleri oksit filminin açık gri renkte, gözenekli, üst üste birikmiş tabaklar halinde Şekil 2.2’de görüldüğü gibi olduğunu tespit etmişlerdir. Ayrıca aynı son voltaj uygulandığında artan gliser fosfat ve kalsiyum asetat molaritesiyle mikro porların ebatlarının büyüdüğünü ve artan kalsiyum asetat molaritesiyle mikro porların boyutlarının azaldığını belirlemişlerdir. Bunu da oksit filminin büyümesinde Ca ve P etkisine bağlamışlardır [9].



**Şekil 2.2:** Titanyum anodik oksit filminin 70 V/m<sup>2</sup>, 348 V/ m<sup>2</sup> potansiyelde a)0,02 M Ca-GP (gliser fosfat) ve 0,15 M CA (kalsiyum asetat) b)0,03 M Ca-GP ve 0,15 M CA morfolojisi [9].



**Şekil 2.3:** Titanyum anodik oksit filminin 50 V/m<sup>2</sup>, 340 V/ m<sup>2</sup> potansiyelde 0,02 M Ca-GP ve CA çözeltisinde a)0,1 M CA b) 0,1 M CA’deki morfolojisi [9].

Plazma andizasyonla oluşturulan filmler ilginç özellikler gösterirler. Örneğin yüzey topografyaları hem gözenekli hem de pürüzlü olmasına rağmen abrazyon yüzeylerde olduğu gibi keskin köşeler içermezler. Bu filmlerin açık gözenekleri titanyum implantlarda ilaçla birleşmeyi sağlayarak implantın kullanımını kolaylaştırır. Ayrıca hidrotermal işleme yüzeyde çöktürülen hidroksiapatit sayesinde biyolojik olarak aktif yüzeyler hazırlamak mümkündür [9].

### **Alkol Türevi Kaplamalar**

Sadyum nitrat ile saf metanol ortamında Ti-6Al-4V alaşımının anodik oksidasyonu daha sonra hidrolizle TiO<sub>2</sub> dönüştürülebilen titanyum metoksite (Ti(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>) oluşumuna neden olur. Bu işlemle 40 µm kalınlığa kadar oksitlenmiş formda Al ile beraber amorf veya nano kristalin TiO<sub>2</sub> kaplamalar oluşturulabilir. Bununla beraber kaplamanın 550 °C ye ısıtılması anataz fazının kristalizasyonunu sağlar. Ayrıca alkol türevi kaplamalar alaşımdan iyon çıkışını engelleyerek sulu çözeltilerde apatit oluşumunu da sağlamaktadır [8,9].

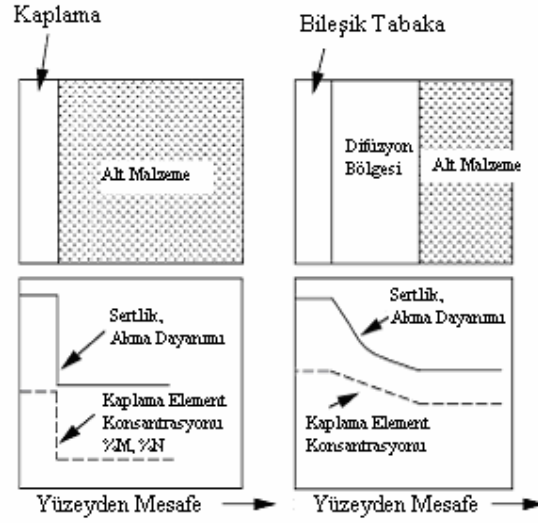
### **Kromik Asit Anadizasyonu**

Kromik asit anadizasyonu alüminyumun yapışkan bağını arttırmak için kullanılan bir yüzey hazırlama yöntemidir. Ti-6Al-4V alaşımında da bu amaçla kullanılır. Bu proses su içinde % 5 kromik asit (CrO<sub>3</sub>) (bazen HF de eklenir) içeren bir elektrolitte 10 ila 40 V arasında bir voltajda gerçekleştirilir. Bu yöntemle 10 – 100 nm arasında değişen boyutlarda büyük gözenekler içeren TiO<sub>2</sub> filmler oluşturulur. İşlemden sonra Cr ve F izleri yüzeyde kalır [7,9].

## **2.2. Difüzyonla Kaplama**

Metalik malzemelerin, aşınma direncini, yüzey ve tokluk özelliklerini geliştirmek için FBB ve KBB gibi kaplama yöntemleri ile termal oksidasyon veya nitrasyon gibi difüzyon sertleştirme metotları günümüzde yaygın olarak incelenmektedir. Bu iki farklı yöntem şematik olarak Şekil 2.4'de gösterilmiştir. Diğer yüzey işlemlerinden farklı olarak difüzyon sertleştirme işlemi, kaplama yapılan malzemenin alt yüzeyinin sertliğinde ve akma mukavemetinde de artış sağlamaktadır. Bu değişim Şekil 2.4.b'de gösterilmiştir. Böylece oluşan alt yüzey üst kaplamaya mekanik destek sağlamakta ve olası hataları minimize etmektedir. FBB ve benzeri kaplama yöntemlerinde ise bu şekilde alt yüzey özelliklerinde bir değişiklik olmadığından metal ile kaplama ara yüzeyinde sertlik ve akma mukavemetinde ani bir düşüş olmaktadır [10].

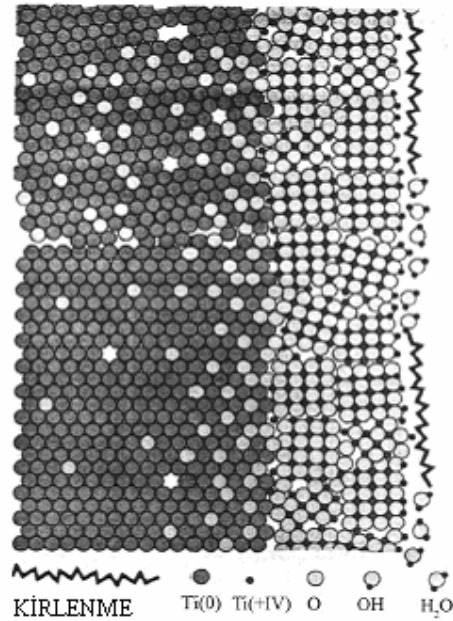




**Şekil 2.4:** a) FBB yöntemiyle kaplanmış sert kaplama ve b) difüzyon sertleştirme işlemi uygulanmış bileşik tabakaların şematik görünümü [10].

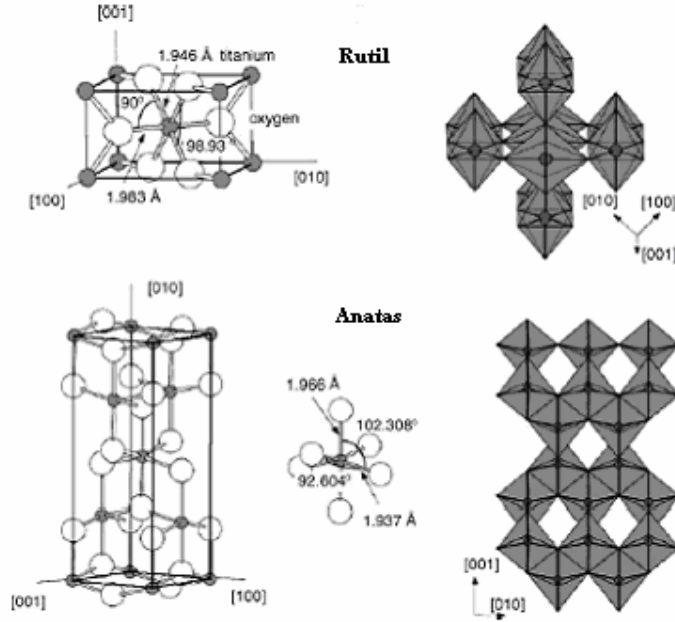
### 2.2.1. Termal Oksidasyon

Titanyum reaktif bir metal olması nedeniyle, normal atmosferik koşullarda oda sıcaklığında yüzeyinde Şekil 2.5'de görüldüğü gibi ince bir oksit filmi oluşur. Genellikle birkaç nanometre kalınlığında olan bu oksit filmi, yüzeyde gelişecek reaksiyonlara karşı titanyum metalini korur [11].



**Şekil 2.5:** Cp Ti yüzeyinde oluşan oksit filmin görünümü [13].

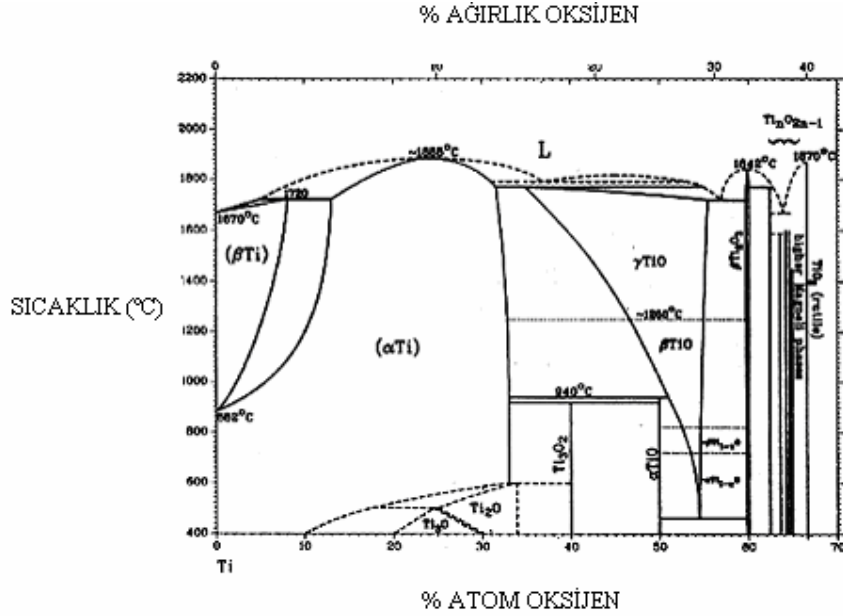
Titanyumun  $TiO$ ,  $TiO_2$ ,  $Ti_2O$ ,  $Ti_2O_3$ ,  $Ti_3O_2$ ,  $Ti_3O$ ,  $Ti_3O_5$  şeklinde farklı stokimetryelerde oksitleri bulunur. Bu oksitler içinde en karalı olanı  $TiO_2$  dir ve 3 farklı formu vardır. Bunlar tetragonal Şekil 2.6'da verildiği yapılar sahip rutil ve anataz ile ortorombik yapıya sahip brokittir. Bunlar içinde kristallin yapıda olan rutildir diğerleri ise daha çok amorf özellik gösterirler [12].



**Şekil 2.6:** Sağda oktahedral ara yer boşluklara istif düzenleri ile Rutil ve Anataz yapıları [13].

200  $^{\circ}C$ 'nin üstü yüksek sıcaklıklara çıkıldıkça yüzeyde bulunan oksit tabakasının kalınlığı birkaç nanometreden onlarca nanometreye kadar çıkar ve oksit filmi amorf yapıdan kristalin yapıya dönüşür. Yüksek sıcaklıklarda, yüzeyde kalın oksit tabakası oluşmasına ara yüzey bölgesinde oksijenin çözünmesi eşlik eder. Titanyum % 30 (at.)'lara kadar oksijen çözebilir [14,15]. Şekil 2.7'de Ti-O ikili faz diyagramında oksijenin  $\alpha$  fazında,  $\beta$  fazından daha fazla çözünmekte olduğu görülmektedir.  $\beta$  fazında oksijenin çözünmesi,  $\alpha$  fazını dengeler ve  $\alpha+\beta$  geçiş sıcaklığını daha yüksek değerlere çeker. Çözünen atomlar, birim hücrenin oktahedral ve oktahedral ara yer boşluklarını işgal ederler. Oktahedral boşluklar daha büyük olduğundan buraları atom çapları görece büyük olan karbon, oksijen ve azot gibi atomlar doldurmaktadır. Wiesmann ve Shrier [16] 825  $^{\circ}C$ 'de gerçekleştirilen oksidasyon sonrasında yüksek saflıktaki titanyum üzerinde x-ray tekniği ile elastik şekil değişimi analizi yapmışlardır. Bu çalışmada, titanyum kafesindeki oktahedral boşlukları dolduran oksijen atomlarının "c" ve "a" latis parametrelerinde simetrik olmayan elastik şekil

değişimine yol açtığı belirtilmiştir. Oksitlenme öncesi titanyumun c/a oranının ideal SPH kafesteki orandan %3 daha küçük olduğu göz önünde bulundurularak oktahedral boşluklara oksijen atomlarının neden olduğu elastik şekil değişiminin “c” parametresi üzerinde daha etkili olacağını söylemektedirler. Böylece oksidasyon sırasında çözünen oksijen c/a oranının artmasına, prizmatik ve pirimadial kaymanın zorlaşmasına ve dolayısıyla titanyumun sertleşmesine neden olurlar [16].



Şekil 2.7: Ti-O ikili faz diyagramı [16].

Wiesmann ve Shrier [16] özellikle yüksek sıcaklıklarda ve daha uzun zamanlardaki oksidasyonlardan sonra titanyum piklerindeki difraksiyon açılarının değiştiğini belirtmişlerdir ve bu değişimin latis parametrelerindeki artıştan kaynaklandığına bağlamışlardır [16].

Titanyum alaşımlarını oksidasyon mekanizması hem zaman hem de sıcaklığa bağlı olarak değiştiğinde, oksidasyon kinetiği farklı denklemlerle izlenir [14]:

- I. Logaritmik oksidasyon : 400 °C'nin altındaki sıcaklıklarda oksidasyon başlangıçta hızla gelişirken zamanla önemsiz bir seviyeye düşer.

$$X=k.\log(t+t_0)+C \quad (2.2)$$

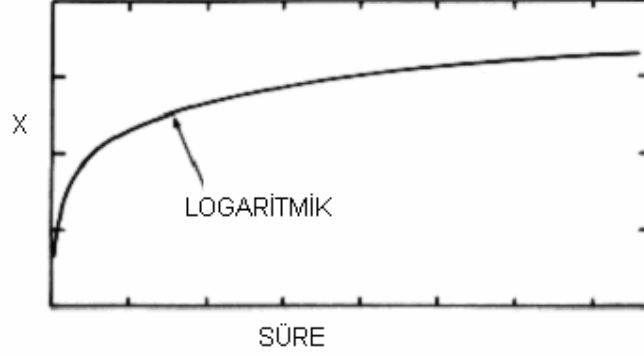
- II. Parabolik oksidasyon : 600 – 700 °C'nin üstündeki sıcaklıklarda zamanla oksidasyon hızla azalır.

$$X^2=kt+C \quad (2.3)$$

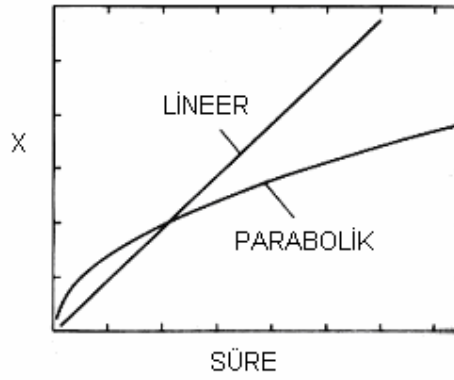
- III. Lineer oksidasyon : 900 – 1000 °C'nin üstündeki sıcaklıklarda oksidasyon hızı zaman göre sabit olacak şekilde gelişir.

$$X=kt+C \quad (2.4)$$

Burada X, oksidasyon yüzeyinden ölçülen miktar, k oksidasyon sabiti, C integrasyon sabiti ve t ise oksidasyon süresidir. Logaritmik, parabolik ve lineer oksidasyona göre X'in değişimi Şekil 2.8 ve Şekil 2.9'da gösterilmiştir [16].



Şekil 2.8: Logaritmik oksidasyona göre X'in süreyle değişimi [16].

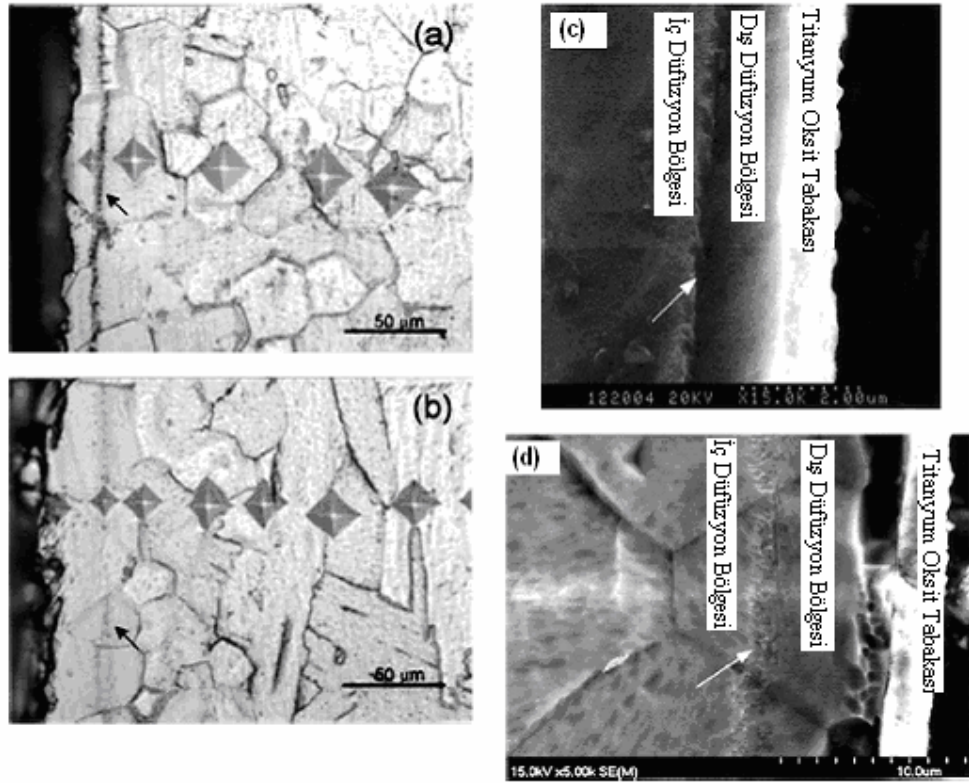


Şekil 2.9: Parabolik ve lineer oksidasyona göre X'in süreyle değişimi [16].

Titanyumun parabolik oksidasyonu sırasında oksijen, yoğun oksit içindeden geçerek içeriye doğru yayılır ve oksijen, metal-oksit ara yüzeyinde çözünme ve oksidin büyümesi ile tüketilir[16]. Oksijen, oksit-metal ara yüzeyinden metal içine doğru yayılır. Bu nüfuz etme titanyum içinde oksijenin yüksek çözünürlüğünün ve ara yer difüzyonunun kolay olmasının sonucudur. Azot ve karbon atomları gibi oksijenin difüzyonu da, çözünen atomların bir ara yer boşluğundan diğer ara yer boşluğuna başarılı bir şekilde atlaması ile olur. [17,18]

W. Yan ve X. X. Wang [19] yaptıkları çalışmada saf Ti (CP, Grade 2) numunelerin çeşitli sıcaklıklarda termal oksidasyon sonucu oluşan yüzey özelliklerini incelemiştir. 800 °C'de 1 saat ve 900 °C'de 1 saat süreyle yaptıkları termal oksidasyon işlemi sonrasında kesit sertlik (50 gr. yük ile) analizlerinde Şekil 2.10'da okla gösterilen siyah çizginin metal ile difüzyon tabakası arayüzeyini göstermediğini

çünkü ölçülen sertliklerde bu siyah çizgiden içeride yapılan ölçümlerde sertlik değerlerinin ana metalden daha yüksek çıktığından bu siyah bölgenin üst tarafını dış oksijen difüzyon zonu ve siyah çizginin altı ile metal alt malzeme arasındaki bölgeyi ise iç oksijen difüzyon zonu olarak tanımlamışlardır. Ayrıca Şekil 2.10c'de görüldüğü gibi 700<sup>0</sup>C'de 1 saat süreyle yaptıkları termal oksidasyon işlemi sonrasında aldıkları SEM görüntülerinde iç ve dış oksijen difüzyon zonu arasında kalan okla gösterilen siyah çizginin daha ince olduğunu; 700<sup>0</sup>C'de 4 saat süreyle yaptıkları termal oksidasyon işlemi sonrasında Şekil 2.10d'de görüldüğü gibi aldıkları SEM görüntülerinde ise iç ve dış oksijen difüzyon zonu arasında kalan okla gösterilen siyah çizginin daha kalın olduğunu belirlemişlerdir [19].



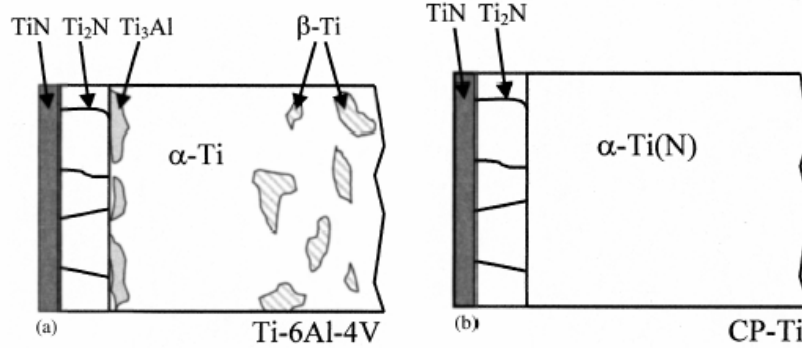
**Şekil 2.10:** a)800 <sup>0</sup>C'de 1 saatte b) 900 <sup>0</sup>C'de 1 saatte termal oksidasyona işlemi uygulanan numunelerin 50 gr. yükte kesit sertlik dağılımları, 700 <sup>0</sup>C'de c)1 saatte d)4 saatte termal oksidasyona işlemi uygulanan numunelerin kesit SEM resimleri [19].

### 2.2.2. Nitrasyon

Titanyum ve alaşımlarının nitrasyon işlemi azot gazı veya azot bileşikleri bulunan ortamlarda yüksek sıcaklıklarda difüzyon mekanizmasına dayalı olarak gerçekleştirilmektedir. İstenilen kaplama özelliklerine göre nitrasyon işlemlerinin parametreleri farklılık göstermektedir [21].

P.Perez [20], Cp Ti ve Ti6Al4V alaşımının nitrasyon işlemine kapalı ortamda; ortamdaki 2 atm. basınçta azot gazı geçirerek 600 °C’de 50 saatte ve 800 °C 10 saatte gerçekleştirmiştir. Nitrasyon işlemi sonrası yaptığı incelemede 600 °C’de 50 saatte hazırlanan yzeylerinin malzeme bileşimine bağlı olarak mavi tonlarda olduğunu ve 800 °C 10 saatte hazırlanan yzeylerin ise tipik sarı rengine olduğunu gormuştur. Ayrıca yapılan XRD analizlerinde daha çok TiN<sub>2</sub> ve TiN pikleri gormuştur [20].

A.Shenhar [22] ve arkadaşları yaptıkları çalışmada nitrasyon işlemine toz daldırma reaksiyonu destekli kaplama (PIRAC, powder immersion reaction asisted coating) adı verdikleri teknikle gerçekleştirmişlerdir. Bu yntemde Cp Ti ve Ti6Al4V alaşımından hazırladıkları numuneleri stabil olmayan ve yksek sıcaklıkta parçalanarak dűk oranda nitrojen basıncı oluşturabilecek nitrat bileşiğinden (Cr<sub>2</sub>N, Mo<sub>2</sub>N, Cu<sub>3</sub>N gibi.) oluşan toz içine daldırarak seramik ve metal yzeyleri arasında difzyon oluşması sağlanarak nitrasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Ayrıca % 26 oranında Cr içeren çelikten yapılış bir fırın içinde atmosfer koşullarında yapılan ısıl işlem ile azot seğici difzyonu ve oksit difzyonu sağlanarak oluşan Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ile oksit basıncının çok yksek değerlere çıkması engellenmiştir. Bylece aynı zamanda ortamda bulunan Cr elementinin azota afinitesinin dűk olması nedeniyle hem atmosferden gelen hem de tozlardan parçalanan azot atomları yksek basınç oluşturarak titanyum yzeyi izerinde aktif bir TiN filmi oluşturmuştur. Őekil 2.11’de Őematik olarak kaplama sonrası oluşan yapı gormektedir [22].



**Şekil 2.11:** Şematik olarak a)Ti6Al4V alaşımı ve b) Cp Ti izerinde oluşan kaplamalar. (T≤1000 °C) [22].

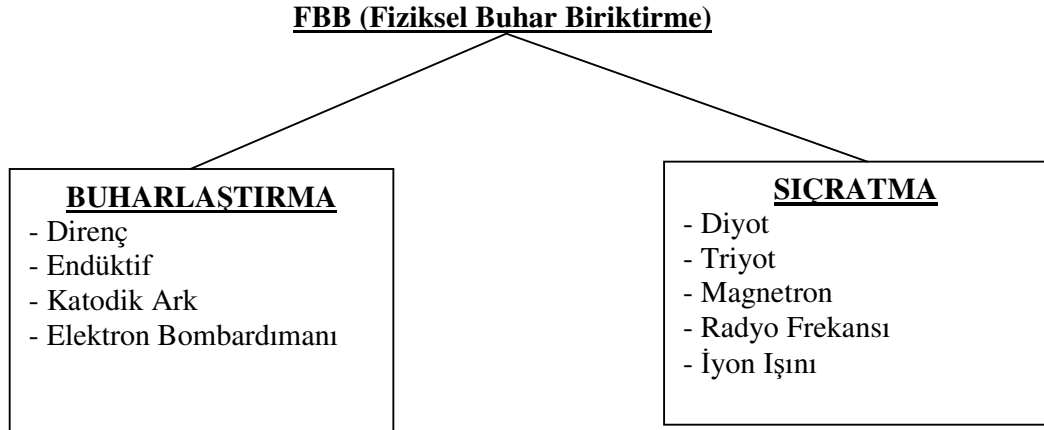
Titanyum ve alaşımlarının aşınma ömrünü ve korozyon direncini arttırmak için uygulanan diğer bir yntem ise yzeyinin nitrür tabakasıyla kaplamaktır. Titanyum nitrür kaplamalar sahip oldukları yksek sertlik, yksek korozyon ve aşınma direnci, termal stabiliteleri ve elektriksel özellikleri nedeniyle ticari olarak da kullanılmaktadır [23]. Ayrıca TiN kaplamaların anodik potansiyellerinin termodinamik oksidasyon potansiyelinden fazla olması nedeniyle vücut sıvısı gibi özellilerde stabildirler bu yüzden implant malzemelerde de yzey koruyucu olarak

çalışma ömrünü arttırmak için yaygın şekilde kullanılırlar. Bu kaplamalar Fiziksel Buhar Biriktirme (FBB) veya Kimyasal Buhar Biriktirme (KBB) vb. kaplama teknikleriyle üretilmektedir [24].

### 2.3. Fiziksel Buhar Biriktirme Tekniği

Fiziksel buhar biriktirme (FBB) yönteminin temeli vakum altında fiziksel olarak buharlaştıran bir metalin kaplanacak parça üzerinde biriktirilmesine dayanmaktadır. Kaplama malzemesinin buharlaştırılması ısı enerjisi veya iyon bombardımanı ile gerçekleştirilir. En basit FBB cihazı kaplanacak malzemeyi buharlaştıran kaynak, kaplanacak parçayı ve buharlaştırıcıyı içine alan vakum odasından oluşmaktadır [25].

FBB yöntemini Kimyasal Buhar Biriktirme (KBB), elektrolitik kaplama gibi atom transferlerinin söz konusu olduğu yöntemlerden ayıran en önemli faktör, FBB yönteminde kaplanacak malzemenin sıvı veya katı halden buhar fazına geçirilmesi, oluşturulan buhar fazının kaplanacak parçaya taşınımı ve yüzeyde yoğunlaşması kademeleri birbirinden bağımsız olarak kontrol edilebilmesidir. KBB ve elektrolitik kaplamalarda bu aşamalar birbirine sıkı sıkıya bağlıdır ve bağımsız olarak kontrol edilemez [26].



**Şekil 2.12:** Buharın Oluşturulma Şekline Göre FBB Yöntemleri

FBB teknikleri Şekil 2.12’de görüldüğü gibi **Buharlaştırma** ve **Sıçratma** olmak üzere iki ana grup altında incelenebilir. Bu iki teknikte de sisteme reaktif gaz verilmesi yöntem isminin başına reaktif tanımlanmasının gelmesine, atomların iyonize edilmesi ve kaplanan kütleye negatif potansiyel (Bias) uygulanmasında ise yöntem isminin iyon kaplama olarak değişmesine yol açmaktadır [22].

### **2.3.1. Buharlaştırma Yöntemi**

FBB yöntemleri içerisinde en eski ve en kolay uygulananıdır. Yöntemin ısı olarak veya elektron demeti ile ergitilen metalin buharlaşarak kaplanacak parça üzerine birikmesidir. Sistem vakum altında olduğundan buharlaşan atomlar kaplanacak parçaya doğru enerjilerini kaybetmeden ilerleyebilirler ve parça üzerinde önce çekirdek oluşumu daha sonra çekirdeğin gelişimi şeklinde birikirler. Bu olaylar sırasında parça vakum odası 0 Volt potansiyelindedir. Buharlaşan malzemenin buhar fazındaki atomlarının enerjileri 0,2-0,6 eV civarındadır. Bu nedenle kaplama yoğunluğu ve kaplamanın alt metale yapışması zayıftır. Buharlaştırma yöntemi, yapışma ve mikroyapı özelliklerinin kritik olmadığı dekoratif ve optik uygulamalarda oldukça başarılıdır. Reaktif gaz veya gazlar kullanımı ile çok daha kompleks kaplama yapıları elde etmek mümkündür [25,26].

Buharlaştırıcı kaynaklar olarak geleneksel katı ve sıvı yakıtların kullanılması teknik olarak mümkün değildir. Bu donanımlarda genellikle elektrik enerjisi kullanılmaktadır. Rezistanlı ısıtıcı kaynaklar, radyasyonlu ısıtıcı kaynaklar, indüksiyon ısıtıcı kaynaklar, elektron tabancası, geniş ışın iyon kaynakları, ark kaynakları buharlaştırıcı kaynaklar olarak kullanılırlar [25,26].

Bu yöntemde buharlaştırılacak malzeme (katot) ile anot arasına uygulanan potansiyel ile oluşturulan ark ile buharlaştırma işlemi gerçekleştirilir. İlk tetikleme (başlangıç arkının oluşması için gerekli kısa devre) işleminden sonra oluşan ark spotu çizgisel olarak ilerler ve bölgesel ergime ve buharlaşma işlemini gerçekleştirir. Uygulanan potansiyel 10-40 V, geçen akım ise 30-100 A arasında değişmektedir. Arkın oluşması ve devam edebilmesi için anot ve katodun yerleri ve sıcaklıkları önemlidir. Katodun arkasına elektromanyetik bir alan oluşturabilecek bobin yerleştirilerek ark spotunu daha çizgisel olması sağlanabilir. Bu işlem sayesinde damlacık oluşumuna sebep olan bölgesel ergimeler önlenir ve ark spotu yönlendirilerek çok katlı kaplamalar yapılabilir [25].

#### **Rezistans ve Endüktif Buharlaştırma**

Buharlaştırma için gerekli ısı yüksek sıcaklığa dayanıklı potanın etrafına sarılmış rezistanslarla ya da potalara r.f. (radyo frekansı) akımı uygulayarak indüksiyon ile gerçekleştirilir. Kaplama kalınlığının homojenliği pota önünde oluşan buhar bulutuna ve buhar akışına bağlıdır [27].

Bu yöntem diğer yöntemlere göre daha ucuz olmasına rağmen yüksek buharlaşma sıcaklığına sahip malzemelerde, bileşik yapıli malzemelerde, büyük çaplı üretimlerde kullanılmazlar [27].



## **Elektron Bombardımanı ile Buharlaştırma**

Bu yöntemde malzeme bir elektron kaynağı tarafından sağlanan elektronlar vasıtasıyla bombardımana tutularak buharlaştırılır. Yüksek ergime sıcaklığına (>3500 °C) sahip malzemeler rahatlıkla buharlaştırılır [27].

Bu yöntemde kaplanacak malzeme buharlaştırmaya benzer bir yöntemle buharlaştırılır, oluşan buhar, kaplanacak parçaya negatif potansiyelle bias uygulanarak oluşturulan deşarj ile taban malzemeye ulaşırken buhar fazındaki atomların enerjileri yükseltilir ve iyonizasyon sağlanır. Böylece parçaya uygulanan negatif potansiyel (bias) sayesinde ortamdaki iyonlar parçaya doğru yönlendirilir ve hızlandırılır. Kaplama öncesi uygulanan yüksek bias voltajı ile hem kaplanacak parçanın yüzeyi temizlenir hem de parça ısıtılmış olur [28].

Bu yöntemle düşük sıcaklıklarda daha iyi bir yapışma sağlanarak uniform kalınlıkta daha iyi bir kaplama yapısı elde edilir. Ayrıca bu yöntemde ilave bir ısıtıcı kaynak ile bütün olarak ısıtılmasına gerek yoktur. Bu avantajlarının yanında yüksek gaz basınçlarda çalışılması gerekliliği en önemli dezavantajdır [28,29].

Elektronların odaklanması ve yönlendirilmeleri kolaylıkla sağlandığından, yüksek ergime sıcaklığına sahip malzemelerin bile homojen bir şekilde buharlaşması gerçekleştirilebilir. Yüksek kinetik enerjiye sahip elektronlar, elektron tabancası ile ya da oyuk katot kullanımı ile üretilebilir [29].

## **Katodik Ark Kaplama Yöntemi**

Bu yöntem TiN, CrN, ZrN, MoN gibi geçiş elementlerinden oluşan koruyucu kaplamaların üretilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Katodik ark FBB tekniğinde vakum odasının anot, kaplama malzemesi katod olarak düşük gerilim, yüksek akım sağlayan (20-50 V, 200-200 A) bir DC güç kaynağına bağlanırlar. Katod üstüne gönderilen elektrik arkı küçük bir noktaya odaklanarak bu bölgelerde metal buharlaştırılır ve aynı anda iyonize edilir. Alt malzemeye hızlandırma voltajı uygulanması durumunda alt malzeme üzerinde uniform kaplama yapmak mümkündür. Ayrıca sistemde reaktif gazlar verilerek bileşik kaplamalar yapılabilir. İletken olmak şartıyla alaşım katod malzemeleri kullanılarak çok bileşenli kaplamalar yapılabilir [30].

Katodik ark yönteminde en büyük sorun buharlaştırma sırasında bir kısım katod malzemenin sıvı faza geçmesi ve alt malzeme üzerine taşınarak yüzey kalitesini bozmasıdır. Droplet adı verilen bu damlacıklar kaplama sırasında perdeleme etkisi yaparak altlarında kaplanmamış bölgelerin oluşmasına neden olurlar. Bu olayı

önlemek için çeşitli magnetik filtre ve perde uygulamaları yapılmakta ancak bu yöntemler film birikme hızını belirgin oranda düşürmektedir [31].

Buharlaştırma ve ark oluşumunu kontrol ederek damlacık oluşumunu düşürmek mümkündür. Arkın olduğu spot tabir edilen noktanın kontrollü hareketini sağlayarak katod malzemedeki hem homojen buharlaşma sağlamak, hem de soğutma verimliliğini arttırmak kontrollü ark tekniğiyle mümkün olmaktadır. Katod malzemesinin arkasında hareket ettirilen mıknatıslar yardımı ile spot kontrollü olarak hareket ettirilebilmektedir. Ancak yöntemin etkin biçimde kullanılabilmesi için katod malzemenin yüzey alanı büyük olmalıdır. Diğer bir yaklaşım ise spotun mümkün olduğunca küçük bir noktada oluşturulması ve yüzey üzerinde yüksek hızla hareket edebilmesidir [31].

Katodik ark FBB yönteminin avantajları şöyle sıralanabilir [31]:

- İletken malzemeler yüksek verimle buharlaştırılabilir.
- Biriktirme hızı sıçratma yöntemine göre daha yüksektir.
- Ark FBB plazmasında gerek buharlaştırılan metal gerekse reaktif gazlar yüksek iyonizasyon mertebelerine ulaşabilmektedir.
- Sert ve aşınmaya dayanıklı kaplamalarda sıçratma yöntemine göre daha düşük alt malzeme sıcaklıklarında daha iyi mekanik özellikte kaplamalar biriktirilebilir.
- Sıçratma yönteminde olduğu gibi katod zehirlenme yaşansa da bu problem sıçratma yöntemlerine göre daha az sorun teşkil eder.
- Özellikle yönlendirilmiş ark ve magnetik odaklı ark tekniklerinde katod kullanım verimi sıçratma tekniğine göre çok daha yüksektir. Katod yüksek oranlarda kullanılır.
- Büyük kaplama hacimlerinde uygulama şansı yüksektir.
- Yatırım maliyeti özellikle sıçratma tekniklerine göre çok daha düşüktür.
- Arzu edilen bileşimde alaşımlar ve bileşik filmler biriktirilebilir.
- Karmaşık şekilli parçaların üniform kaplanması mümkündür.

Ark FBB yönteminin dezavantajları ise;

- Yalnızca iletken malzemeler buharlaştırılabilir.
- Oluşan droplet adı verilen damlacıklar yada makro partiküller kaplamada süreksizlikler oluşturduğu gibi yüzey kalitesini de bozarlar.

- Kaplama hızı yüksek olduğundan optik amaçlı uygulamalarda kalınlık kontrolü zordur. Ayrıca yapıdaki süreksizlikler film optik özelliklerini olumsuz etkiler.

Katodik ark yönteminde en yaygın kullanım alanı aşınmaya dayanıklı ve yüksek sertlikte nitrür, karbür, karbonitrür vb. kaplamalar üretimidir. Bu kaplamalar özellikle kesici ve şekillendirici takımlara, aşınma dayanımı istenen makine parçalarına ve biyomedikal implantlara uygulanmaktadır [31].

### **2.3.2. Sıçratma Yöntemi**

Yöntemin esas hedef malzemenin enerji yüklü parçacıklarla bombardımanı sonucu sıçratılan atomların kaplanacak alt malzeme üzerine birikmesidir. İnert gaz iyonları hedef malzeme yüzeyine çarparak ilerler ve bu arada sahip oldukları enerjiyi de malzemeye verirler ve yüzeyden bir atom dışarı fırlar. İşlem düşük basınçlarda (0,13-13 Pa) inert gaz ortamında gerçekleştirilir. Enerji yüklü parçacıklar genellikle inert gazların iyonlarıdır. İnert gaz olarak çoğunlukla argon gazı kullanılmaktadır. Argon gazının ağırlığı yüksek olduğundan sıçratma ortamının artmasına yol açar. Oksijen veya azot gibi gazlarda kullanılabilir fakat bunlar hedef metalle reaksiyona girmektedirler [25,32].

Enerji tüketimi buharlaştırma yönteminden 3 ila 10 kat arasında daha fazladır. Sıçratma yönteminde, buharlaştırma yöntemine göre basınç yüksek olmasına rağmen çekirdeklenme ve çekirdek gelişimi hemen hemen aynıdır [32].

Sıçratma teknikleri ise şöyle sıralanabilir; diyot sıçratma, triyod sıçratma, magnetron sıçratma radyo frekansı sıçratma, iyon demeti ile sıçratma. Sıçratma yöntemlerinde kaplama filmini oluşturacak bileşenlerden en az biri ortama gaz halinde verilirse yöntem reaktif sıçratma olarak adlandırılır [32].

#### **Diyot Sıçratma**

Bu yöntem kullanılan hedef düz yüzeilidir ve vakum odası arasına 1-5 kV'luk bir potansiyel uygulanmıştır. Kaplama hızı diğer yöntemlere göre düşüktür. İnce kompleks kaplamalar ve küçük laboratuvar tipi uygulamalar için uygundur. Çok basit bir sistem olması en büyük avantajdır [21].

Katot taşıyıcı genellikle bakırdan olup su dolaşımı ile soğutulmaktadır. Katot taşıyıcı katodu, yani hedefi tutmaktadır ki bu malzemenin doğru akımla çalışıldığında metalik olma zorunluluğu vardır. Hedef terimi argon iyonlarının bu malzeme üzerine doğru çekilmesinde ve alt malzeme üzerinde biriktirilmek istenen malzemenin bu iyonlar tarafından bombardıman edilerek koparılmasından ileri gelmektedir. Bu hedef gümüş tozu ile kaplanmış bir iletken laka ile katot taşıyıcıya yapılandırılmış

vaziyette olabileceği gibi lehimlenmiş de olabilmektedir. Katoda yakın bir ekran katodun etrafındaki ve arkasındaki parazit iyonizasyonları ortadan kaldırmak için kullanılmaktadır. Çünkü bu iyonizasyonlar başka malzemelerin de sıçratılmasına neden olarak biriktirilen katmanın bozulmasına sebep olmaktadır [25,31].

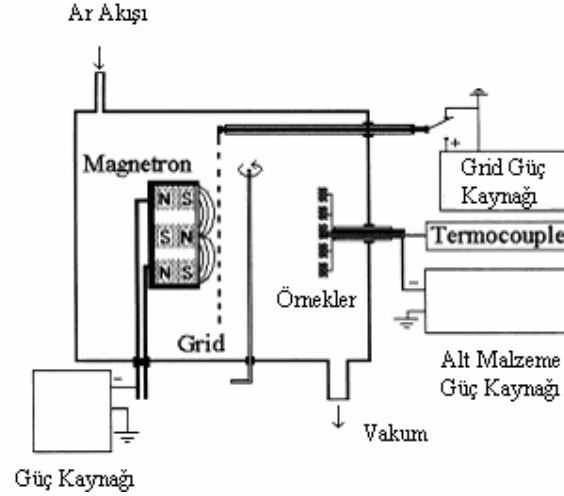
Bu sistemde vakum yapıldıktan ve argon gazı girdikten sonra doğru akım uygulanır. Dolayısıyla bir elektrik deşarjı meydana gelir ve argon plazması oluşur. Katoda uygulanan negatif doğru akım sonucunda bu plazmadan çıkan pozitif iyonlar hedefi bombardıman ederler, bu zaman zarfında elektronlar anoda doğru hareket ederler ve plazmanın devamlılığını sağlarlar. Katodun etrafında, iyonlar ile elektronlar arasındaki hız farklılığından kaynaklanan ve “gain” adı verilen karanlık bir alan oluşur. Bu alan katoda yönelen iyonları hızlandıran önemli bir elektrik alan oluşturmaktadır. Bu iyonlar hedefi bombardıman ettiklerinde, yüzeyden atomlar fırlatacak ve ikincil elektronlar oluşturacaklardır. Bu elektronlar; karanlık bölgenin elektriksel alanı tarafından hızlandırılacak ve plazmaya girerek argon atomları ile çarpışmaları sonucunda plazmanın devamlılığın katkıda bulunacaklardır [25,32].

Doğru akım ile diyot sıçratma yapan bir cihazın rejimi çarpışmalardan kaynaklanan yavaş biriktirme hızlarından, enerjili partiküller (elektronlar, atomlar, negatif iyonlar) tarafından bombardıman edilen alt malzemenin ısınmasından etkilenir. Ayrıca biriktirme yüzeyinin bağıl olarak zayıf olması en önemli dezavantajdır. Bunun yanında bu teknik basit olup bütün metalleri biriktirmek amacıyla kullanılabilir [25,32].

### **Triyot Sıçratma**

Bu sistem diyot sıçratma tekniğine ilave olarak ısıtıcı flaman ve (+) potansiyeli (100 V) bir elektrot içermektedir. Isıtıcı flaman ve elektrot, gaz iyonizasyon derecesini arttırarak sıçratma verimini arttırmaktadır [31].

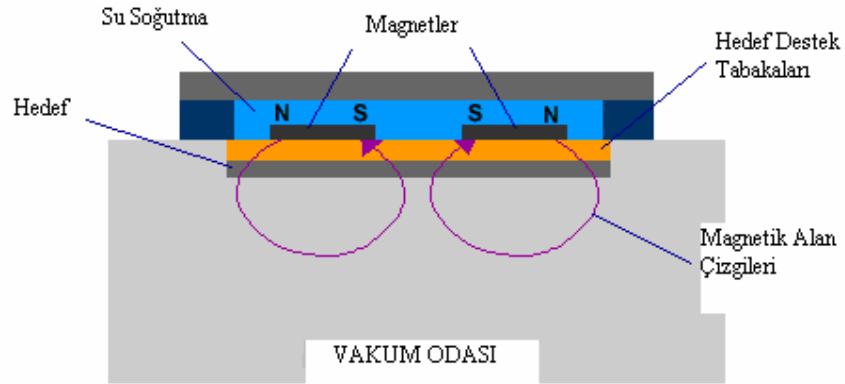
L.C.Fontana [33] ve arkadaşları yaptıkları çalışmada Ti biriktirme için triyot magnetron sıçratma yöntemini kullanmışlardır. Bu çalışmada Şekil 2.13’de görülebileceği gibi hedef önüne bir pozitif potansiyelle yüklenmiş bir grid yerleştirerek diyot sıçratmaya göre daha düşük basınçlarda daha fazla iyonizasyon elde etmişlerdir. Böylece daha yüksek biriktirme oranı ve daha yüksek deşarj stabilitesi sağlamışlardır. Bu da daha iyi, homojen ve yoğun bir film morfolojisinin elde edilmesini sağlamıştır. Ayrıca sıçratılan atomların daha yüksek enerjiye sahip olması daha kompakt bir filmin 400 °C civarı düşük alt malzeme sıcaklıklarında ve deşarjın daha düşük hedef malzeme voltajında oluşmasını sağladığından biriktirme işlemi daha esnek olarak gerçekleştirilmiştir [33].



Şekil 2.13: Triyot Sıçratma [33].

### Magnetron Sıçratma

Bu yöntemde diğer sıçratma yöntemlerinden farklı olarak; sıçratma verimini ve biriktirme hızını arttırmak için Şekil 2.14’de görüldüğü gibi hedef malzeme üzerinde ve vakum odası içinde manyetik alanlar oluşturulmuştur. Kullanılan elektrik ve manyetik alanlar flamandan çıkan elektronların düz olmayan bir yolda ilerlemelerini sağlamış bu da daha çok  $Ar^+$  iyonizasyonuna yol açmıştır. Vakum odasında oluşturulan manyetik alanlar sayesinde sıçrayan atomlar yönlendirilebilmektedir. Bu sayede düşük yüzey alanına sahip parçaların kaplanmasında uniform bir kaplama kalınlığı elde edilmesi sağlanmıştır [30,34].

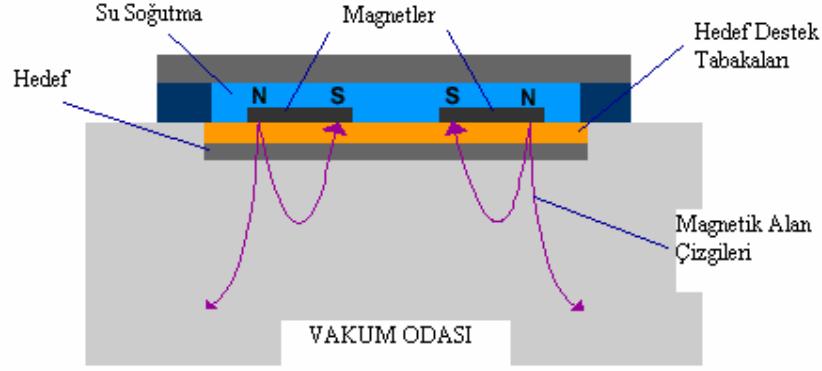


Şekil 2.14: Şematik olarak magnetron sıçratma [35].

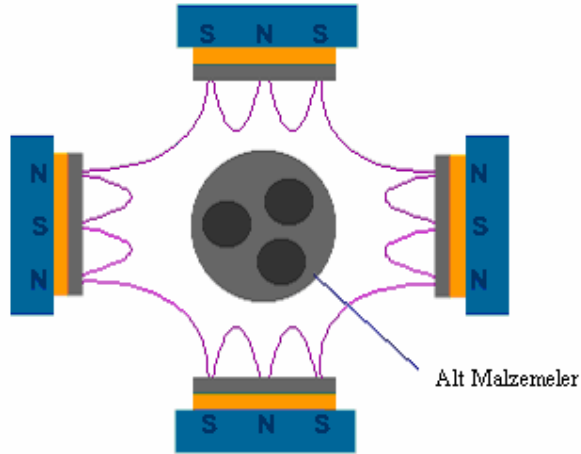
Manyetik alanda sıçratma yöntemi, farklı bileşimde sert kaplamalar biriktirmek için kullanılmasına rağmen, önceleri takım kaplama prosesi olarak başarılı olamamıştır. Ancak daha sonra manyetik alanda sıçratma sisteminde yapılan değişiklikler yöntemi gelişmiş bir sistem haline getirmiştir. Bu yöntemde hedef malzemesi, su soğutmalı

mıknatıs veya elektromıknatıslardan oluşan tutucunun üzerine yerleştirilmiştir. Hedefin merkez eksenini, mıknatısın bir kutbunu oluşturur. İkinci kutbu ise hedefin kenarına yerleştirilen mıknatıslar tarafından halka şeklinde oluşturulurlar. Mıknatısların bu şekilde düzenlenmesi, elektrik ve manyetik alanların hedef üzerinde birbirine dik olmasını sağlar. Manyetik alanlar dairesel veya dikdörtgen şeklinde düzenlenebilir [34].

Bu yöntemin kullanılması ile yüksek biriktirme hızları, geniş biriktirme yüzeyleri ve düşük değerlerde kalan alt malzeme sıcaklıkları elde edilir. Manyetik alanda sıçratma yöntemleri, Şekil2.15’de görüldüğü gibi dengeli ve dengesiz manyetik alanda sıçratma adı altında iki genek grupta toplanır. Yöntemler temelde aynı olmasına rağmen, hedef malzeme önünde oluşturulan plazmanın kapanma şeklindeki farklılık nedeniyle birbirlerinden ayrılmaktadır. Manyetik alanda sıçratma tekniklerinde yüksek sıçratma oranları ve enerjili parçacıkların düşük çarpma oranları gibi avantajları olmasına rağmen bu tekniklerin uygulanması sınırlı katot seçimi ve katot üretimindeki zorluk sebebiyle kısıtlandırılmıştır [25,34].



Şekil2.15: Dengesiz Magnetron [35].



Şekil 2.16: Kapalı alan dengeli magnetron sıçratma [35].

## **Radio Frekansı ile Sıçratma Tekniği**

Diğer yöntemlerle sıçratma uygulanamayan yalıtkan malzemelerin kaplanması mümkün olmaktadır. Bu yöntemde uygulanan akım doğru akım ve radyo frekansıdır (DC RF). Bu sayede yalıtkan olan hedef malzeme yüzeyinde kapasite oluşturulur ve Ar<sup>+</sup> iyonlarının yüzeye çarpması sağlanır [36].

Elektronların titreşimi ile ulaşılan yüksek iyonizasyon derecesi ve plazmadan daha az elektron kaybı sayesinde, plazma destekli diğer kaplamalara göre daha yüksek vakumlarda çalışılabilir. Gerekli düzenlemelerin yapılması ile RF sıçratmasından mıknatıs kullanılabilir [36].

## **İyon Işını Sıçratma Tekniği**

Bu yöntemde 10-100 mTorr gibi yüksek basınçlarda çalışmak mümkündür. Hedef, dolaylı olarak bağımlı bir iyon kaynağından bombardımına tutulur ve sıçratma işlemi gerçekleştirilir. Kaplamadan önce kaplanacak parça yüzeyi iyon bombardımını ile temizlenir [36].

Yukarıda verilen sıçratma yöntemleri dışında reaktif bir gaz ortamında yapılan sıçratma tekniği de reaktif sıçratma tekniğidir. Reaktif sıçratma tekniği aslında bir yöntem değildir. Bilinen sıçratma yöntemlerinde, eğer kaplanacak malzeme bileşenlerinden en az biri ortama gaz halinde verilirse (örneğin TiN kaplamada ortama reaktif gaz olarak N verilmesi) yöntem Reaktif Sıçratma olarak isimlendirilmektedir [25,36].

FBB tekniklerinin diğer biriktirme yöntemlerine göre avantajları şöyle özetlenebilir[25]:

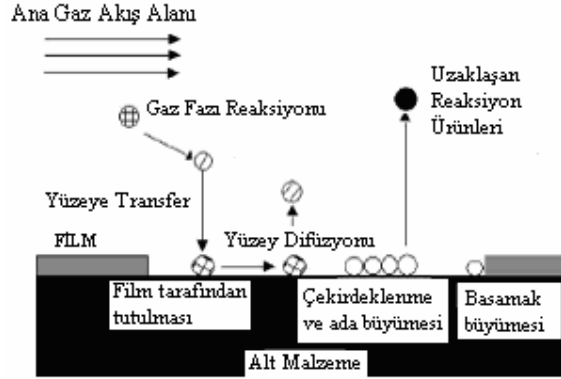
- Metaller, alaşımlar, intermetalik bileşikler, bazı polimer malzemeler, seramikler ve bunların karışımları kolayca biriktirilebilir
- Alt malzeme sıcaklığı sıfırın altından itibaren çok yüksek sıcaklıklara kadar değişebilir.
- Kaplama alt malzeme ile mükemmel bağ yapısı sağlar.
- Alt malzemeninkine eşit derecede yüzey mükemmelliği sağlar.
- Üretilen kaplamaların biriktirme hızı çok yüksektir ve büyük saflığa sahiptir.
- Bu uygulamalarda hiçbir zehirli malzeme kullanılmadığı ve üretilmediği için herhangi bir sağlık veya ekolojik problem meydana getirmez.
- Kaplama işlemi sonrasında başka bir yüzey işlemine gereksinim yoktur.

FBB tekniklerinin dezavantajları ise şunlardır [25]:

- Bazı istisnalar dışında polimer malzemelerin kaplanması mümkün değildir.
- Kompleks şekilli parçalar homojen kalınlıkta kaplanamamaktadır veya homojen kalınlıkta kaplanması zordur.
- Kullanılan teçhizat çok pahalıdır.

#### 2.4. Kimyasal Buhar Biriktirme Tekniği

Bu teknik isminden de anlaşılacağı gibi gaz fazında kimyasalların reaksiyonu ile kaplanacak malzeme yüzeyinde stabil bir film oluşturma esasına dayanır. Genellikle bu teknikte biriktirme oranını ve kaplama özelliklerini etkileyen değişkenler şunlardır; kimyasalların saflığı, uygulanan enerji miktarı, alt malzeme sıcaklığı, kimyasal oranları, gaz akış miktarı, sistem basıncı, biriktirme odasını geometrisi ve alt malzeme yüzey özellikleri ve kaplamaya hazırlanışıdır. Bu yöntemin en önemli avantajı ucuz ve basit bir şekilde vakum gerektirmeyen bir ortamda oldukça yüksek oranlarda hata ve empürite içermeyen uniform, bağ yapısı yüksek hemen hemen tüm malzemelerin kaplamalarının üretilebilmesidir. Bununla beraber diğer yöntemlere kıyasla daha yüksek sıcaklıklarda çalışılması ve kaplama işlemi sırasında oluşan toksik, patlayıcı veya korozif kimyasalların oluşması bu yöntemin en büyük dezavantajıdır. KBB yöntemi aktivasyon enerjisinin oluşturulmasına göre termal aktive edilmiş KBB, Plazma destekli KBB, Fotokimyasal KBB, lazer destekli KBB ve elektron bombardımanı destekli KBB olmak üzere sınıflandırılabilir [37].



**Şekil 2.17:** KBB ile üretilen filmlerin oluşumunda gaz transferi ve reaksiyonların meydana gelme aşamaları [13].

Tüm KBB tekniklerinde meydana gelen işlem adımları şunlardır [37];

- Reaksiyona girecek bileşiklerin gaz girişinde reaksiyonunu gerçekleştireceği zona ısısal ve difüzyonal transferi.



- Gaz fazında yeni reaktif bileşikler üretecek kimyasal reaksiyonların gerçekleşmesi.
- Reaksiyona giren malzemelerin; alt malzeme yüzeyine transferi.
- Malzeme yüzeyinde bileşiklerin difüzyonu ve kimyasal ve fiziksel olarak adsorbsiyonu.
- Film oluşumunu sağlayan heterojen reaksiyonların gerçekleşmesi.
- Yüzey reaksiyonları sonucunda uçucu ürünlerin yüzeyden uzaklaşması.
- Reaksiyon zonundan ürünlerin difüzyonal ve konveksiyonel olarak uzaklaşması.

KBB yöntemiyle oluşturulan ince filmlerin basamaklı yüzey örtüsü FBB ile üretilenlerden daha iyidir. Bu yüzden KBB işlemi kompleks parçaların kaplanmasında, mikro elektronik aygıtlarının kaplanmasında ve titanyum ve alaşımlarının mekanik ve biyolojik özelliklerini geliştirmek için yaygın olarak kullanılırlar [38].

## **2.5. Titanyum Nitrür Kaplamalar ve Özellikleri**

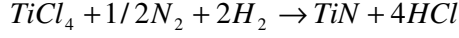
Titanyum ve alaşımlarının zayıf tribolojik özelliklerini geliştirmek amacıyla nitrasyon gibi yüzey işlemleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Titanyum nitrür malzemelerin aşınma direncini arttırmak için kullanılan popüler bir sert kaplamadır. Titanyum nitrür kimyasal olarak stabildir, güçlü asitlere karşı korozyona yüksek dirençlidir ve düşük aşınma ve sürtünme gösterir. Bu özellikleri nedeniyle makine parçaları ve kesme takımlarının koruyucu kaplamalarından yarı iletken teknolojisinde difüzyon bariyeri olarak kullanımına kadar geniş bir alanda kullanım alanı bulur. Titanyum nitrür kaplamaların yüksek sertlik yanında bio uyumluluğa sahip olması implant malzeme olarak da kullanılmasını sağlamaktadır. Ayrıca sahip olduğu altın renginden dolayı dekoratif uygulamalarda da sıkça kullanılmaktadır[39].

### **2.5.1. TiN Kaplama Yöntemleri**

TiN kaplamalar farklı mikro yapılarda ve fiziksel özelliklerde genellikle fiziksel buhar biriktirme yöntemleri, kimyasal buhar biriktirme yöntemleri, iyon aşılama, termo kimyasal nitrasyon ve reaktif termal spray yöntemleriyle üretilmektedirler. Fakat bu üretim yöntemlerinde hazırlanan TiN kaplamalar genellikle bulk TiN özelliklerinden sapmaktadır. Bunun nedeni kristal yapının, kimyasal kompozisyonun ve kimyasal bağlanma durumunun kaplama proses parametrelerine çok duyarlı olmasıdır. Bu üretilen kaplamalarda genellikle özellikleri olumsuz yönde etkileyen hatalar mevcuttur. Bu yüzden çeşitli proseslerle üretilen TiN kaplamaların

özelliklerini geliştirmek ve en uygun proses kontrol parametrelerini belirlemek için çalışmalar sürekli olarak devam etmektedir [40].

TiN kaplamalar KBB yöntemiyle  $TiCl_4$ ,  $NH_3$  ve  $H_2$  gazları içeren ortamlarda 650'den 1600 °C'ye kadar değişen sıcaklıklarda kesici takımların yüzeyini kaplamak için kullanılmaktadır. KBB yönteminde gerçekleşen tipik reaksiyonlar şunlardır [41]:



Yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen bu reaksiyonlar kesici takımlar gibi sert malzemeler üzerine uygulandığında sorun yaratmamaktadır. Fakat titanyum gibi bu sıcaklıklarda allotropik dönüşümlere uğrayan malzemelerin kaplanması zordur. Bu yüzden titanyum ve benzeri malzemelerin TiN kaplama işlemleri ticari olarak daha çok bölüm 2.3'de detaylı olarak işlem mekanizmaları hakkında bilgi verilen FBB teknikleriyle gerçekleştirilmektedir [41].

KBB yönteminde elde edilen uniform kaplama ve FBB yönteminde uygulanan düşük sıcaklık mekanizmaları birleştirilerek Plazma Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme (PDKBB) yöntemi geliştirilmiştir. Bu yöntemde TiN kaplama elde edebilmek için  $TiCl_4$ , Ar,  $H_2$ ,  $N_2$  ve  $CH_4$  gaz karışımları ve 250 – 600 °C arası sıcaklıklar kullanılmaktadır. Burada geleneksel KBB de kullanılan aynı gaz karışımları kullanılmaktadır fakat gerekli fazla enerji oluşturulan plazma ile sağlanmaktadır. Bu yüzden düşük işlem sıcaklıklarında çalışılabilmektedir [41].

İyon aşılama işlemi vakum ortamında iyonize edilmiş parçacıkların kaplanacak yüzeyde biriktirilmesi esasına dayanır. Filmle iyi yapışma olabilmesi için alt malzeme negatif potansiyelle yüklenir. Şimdiye kadar daha iyi bir yapışma sağlamak için iyonizasyon oranını arttıran bir çok yöntem üzerinde çalışılmıştır. Buharlaştırma kaynağına göre iyon aşılama işlemi sıvı veya katı olmak üzere iki gruba ayrılır. Sıvı kaynaklar kullanılarak iyon aşılama yapılan teknikler şunlardır [13]:

- Oyuk Katot
- Radyo Frekansı ile İyon Aşılma
- Ark Deşarjı ile İyon Aşılama

Katı kaynaklar kullanılarak iyon aşılama yapılan teknikler ise şunlardır:

- Dengesiz Magnetron Sıçratma
- Ark İyon Aşılama

Bu yöntemle oluşturulan filmlerin mikro yapıları  $T_d/T_m$  oranının bir fonksiyonu olarak ifade edilebilir. Burada  $T_d$  alt malzeme sıcaklığı,  $T_m$  ise filmin Kelvin cinsinden ergime sıcaklığıdır. Film oluşurken ilave atomlara yeterince yüksek termal

hareketliliği verebilmek için Td/Tm oranı 0,3 değerini geçmelidir. TiN kaplamalar için Td değeri 970 K'ini geçmelidir. Yapılan araştırmalara göre titanyum ve azot arasındaki çoğu reaksiyon alt malzeme yüzeyinde gerçekleşmektedir. M. Minato [42] yaptığı çalışmada iyon aşılama ile üretilen TiN filmlerde, uygulanan bias voltajına ve alt malzeme yüzey pürüzlülüğüne bağlı olarak çatlaklar oluşabileceğini tespit etmiştir. Çok pürüzlü yüzeylerde bu durumun ortadan kaldırılabilmesi için uygulanan bias voltajının olabildiğince düşük seçilmesi gerektiğini belirlemiştir [42].

TiN kaplamalar oluşturmak için kullanılan diğer bir yöntem olan termal sprej işlemi; malzemelerden termal olarak ergitilen sıvı damlacıkların malzeme yüzeyine itilerek partiküllerin yüzeye yapışarak yüzeye bağlanması esasına dayanır. Termal sprej işlemi için yüksek sıcaklık oluşturabilecek bir alev veya plazma jeti gereklidir. Bu yüzden bu işlem genel olarak alev sprejleme ve plazma püskürtme olmak üzere iki gruba ayrılır. Bu iki yöntem arasındaki farklılık ulaşılabilen yüksek sıcaklık değerleri arasındaki farklılıktır. Alev püskürtmede alev gaz yanması ile sağlanırken plazma püskürtmede elektrik akımı kullanılır. Alev püskürtmede ulaşılabilen sıcaklıklar sınırlıdır. Geleneksel bir oksitlen kaynakta ulaşılabilen sıcaklık 3000 K civarındadır. Termal püskürtme yöntemiyle üretilen TiN kaplamalar poröz bir yapıdadır. Özellikle implant malzeme olarak kemik yapısında kullanımında mekaniksel olarak kilitleme özelliği gösterirler. Fakat uzun süreli kullanımlarda bu kaplamaların yavaş yavaş yüzeyden ayrıldığı tespit edilmiştir. Bu olumsuzluğun önüne geçmek için daha gelişmiş termal püskürtme yöntemleri olan lazer püskürtme ve yüksek hızlı oksiyakıt püskürtme yöntemleri kullanılmaktadır [42,13].

### **2.5.2. TiN Kaplamaların Kullanım Alanları**

TiN kaplamalar sahip oldukları mekanik ve kimyasal özellikleri, yüksek sıcaklıklarda koruyabilmeleri nedeniyle makine parçaları ve kesme takımlarının koruyucu kaplamalarından yarı iletken teknolojisinde difüzyon bariyeri olarak kullanımına kadar geniş bir alanda kullanım alanı bulur. Titanyum nitrür kaplamaların yüksek sertlik yanında bio uyumluluğa sahip olması implant malzeme olarak da kullanılmasını sağlamaktadır. Ayrıca sahip olduğu altın renginden dolayı dekoratif uygulamalarda da sıkça kullanılmaktadır [43].

TiN kaplamaların kesici takımlar üzerine uygulanması ile talaşlı imalat sektöründe büyük oranlarda performans artışı sağlanmıştır. Talaşlı imalat sırasında kesici takım ile iş parçası arasında meydana gelen tribolojik, mekanik ve ısı etkileşim neticesinde kesici takım aşınarak, kırılarak veya plastik deformasyona uğrayarak kullanılmaz hale gelir. HSS ve karbür esaslı kesici takımları üzerine kaplanan TiN filmler, alt malzemelere nazaran sahip oldukları üstün mekanik ve kimyasal özellikleri nedeniyle kesici takımların ömürlerinde ve performanslarında büyük artışlar

sağlarlar. Kesici takımlar üzerine kaplanan TiN filmlerin, kesici takım performanslarında ve ömürlerinde artış sağlayan faktörler şöyle sıralanabilir [44];

- Yüksek sertlik
- Düşük çözünürlük ve düşük sürtünme katsayısı
- Yüksek kimyasal kararlılık
- Isıl yalıtkanlık etkisi
- Yüksek yük taşıma kapasitesi.

TiN kaplamalar sahip oldukları yüksek sertlik değerleri, tribolojik ortamda çalışan malzemelerin abrazyon aşınmalarını azaltarak ve engelleyerek kesici takımların aşınma dirençlerini artırır. Adhezif aşınmayı meydana getiren soğuk kaynak oluşumu, TiN kaplamaların iş parçası içerisindeki düşük çözünürlükleri nedeni ile engellenir. Bu sayede düşük kesme hızlarında meydana gelen adhezif aşınma, TiN kaplama kullanımı ile azalır [44].

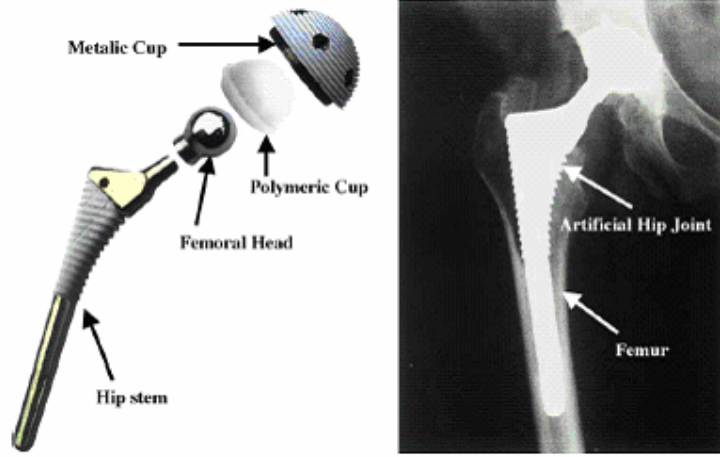
Kesici takımlar üzerine kaplanan TiN filmler, takım talaş yüzeyinde yüksek sıcaklık nedeniyle meydana gelen yayınma aşınmasına karşı, yayınma engelleme etkisi göstererek bu aşınma mekanizmasını kesici takımlar üzerine olan zararlı etkilerini minimuma indirir. Ayrıca bu filmler takım-talaş ara yüzeyinde metalurjik bağın oluşumunu engeller. Ara yüzeyde metalurjik bağın oluşmaması atomların kolaylıkla yayınmasına olanak vermez [44].

Metal kesme işlemleri sırasında verilen mekanik enerjinin % 90'ından fazlası takım kesici ucunda ısı enerjisine dönüşür. Bu noktada oluşan ısı yayınarak kesici takım bünyesine transfer olurlar. Özellikle HSS'den (yüksek hız çelikleri) yapılmış kesici takımların, ısıya karşı olan duyarlılıkları nedeniyle sahip oldukları yüksek sertliklerini kaybederler. Kesici takımlar üzerine kaplanan TiN ve benzeri kaplamalar, metal kesme işlemlerinde oluşan ısıya karşı ısı yayınma etkisi göstererek kesici takım bünyesine doğru ısı transferini azaltır. TiN kaplamaların ısı yayınma engelleme etkisiyle özellikle HSS kesici takımların ısı olarak yüklenmeleri azalır ve neticede takım ömürleri arttırılmış olur. Bu kaplamaların ısı yayınma engelleme etkisiyle kesme işlemi sırasında üretilen ısının büyük bir çoğunluğu talaşta kalır. Talaş sıcaklığının artmasıyla talaş deformasyonu artar, talaş şekilleri ve takım ile talaş arasındaki temas şekli değişir. Talaş deformasyonun artması, üretilen talaşın daha ince kalınlıklarda üretilmesine neden olur. İnce talaş üretilmesi neticesinde, metal kesme işlemleri sırasında iş parçası içerisinde meydana gelen kayma deformasyonunun açısı artar, talaş hızı artar ve bunlara bağlı olarak metal kesme kuvvetiyle takım talaş arasındaki sürtünme azalır [44].

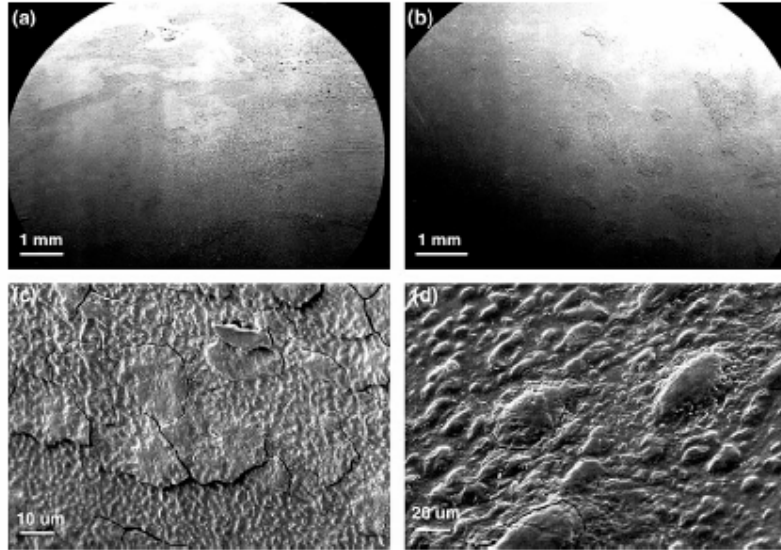


Şekil 2.18: TiN kaplı çeşitli kesici takımlar [46].

TiN kaplı implantlar tıpta da rahatlıkla kullanılabilir. Örneğin Stefano Piscanec [45] ve arkadaşları yaptıkları çalışmada Şekil 2.19’da görülen TiN kaplı titanyum kalça protez başının yüzeyinde kalsiyum fosfat çekirdeklenmesi ve büyümesi ile oksitlenmiş TiN yüzeyini karşılaştırmalı olarak moleküler dinamik ve spektroskopik analizlerle incelemişlerdir. Yaptıkları inceleme sonucunda kısmi oksidasyon koşullarında TiN yüzeyinde kalsiyum fosfatın çekirdeklenip büyüebildiğini görmüşlerdir ve nitrürlenmiş implant yüzeylerinin kemik benzeri yapının oluşumunu arttırdığını tespit etmişlerdir. Yüzeyde oluşan oksit nitrürlerin yüzeyi açıp (expose) yüzeyin merkezini negatife dönmesini sağlayarak vücut sıvısındaki  $Ca^{2+}$  iyonlarının çökerek kalsiyum fosfat oluşumunun ilk aşamaları için uygun yerler oluşturdukları belirlemişlerdir. Kemikle uyum sağlaması açısından kemik dokusu olan kalsiyum fosfatın implant yüzeyinde oluşması bio uyumluluk ve uzun ve sorunsuz kullanım ömrü açısından çok önemlidir. Şekil 2.20’de bu çalışmada elde edilen vücutta kullanılan TiN kaplı implantın SEM görüntüleri verilmiştir. Sonuç olarak TiN kaplı titanyum implantların yüzeyinde vücutla uyumlu bir yapı oluşması ve TiN’ün pH değerinin 4,5 civarı düşük değerlerde olması nedeniyle implant üretiminde rahatlıkla kullanılabilirliği belirtilmektedir [45].



Şekil 2.19: Şematik olarak kalça protezinin görünümü [13].



Şekil 2.20: TiN kaplı implantın a,b) yüzeyinde oluşan TiN ve mineral adacıkları c,d) daha yüksek büyütmelerde yüzeyinde oluşan minerallerin görünüşleri [45].

TiN kaplamalar kesici takımlar ve implant malzemesi üretiminin yanında sahip oldukları altın sarısı renkleri ve bu rengin tonlarının bazı alaşım elementleri ilavesi ile elde edilmesi nedeniyle dekoratif amaçlı olarak da yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Örneğin saatlerde altın rengi elde etmek için paslanmaz çelik üzerine TiN farklı yöntemlerle kaplanabilmektedir. Fakat bu şekilde üretilen saatlerin göreceli olarak pahalı olması nedeniyle TiN'a karbon ilave edilerek altın rengine çok yakın  $TiC_xN_y$  filmler elde edilmektedir [42].

Genellikle gözlük çerçevelerinde bakır esaslı alaşımlar yaygın olarak kullanılmaktaydı. Fakat titanyum ve alaşımları bunlara alternatif bir malzeme olarak ortaya çıkmıştır. Titanyumun hafif, korozyona dayanıklı olması ve insan vücuduna zararlı olmaması nedeniyle gözlük çerçeveleri için en uygun malzemedir. Ayrıca TiN kaplamalarla altın renginden koyu kahverengi, pembe gri ve mor renklerine kadar birçok renk tonu oluşturulabilmesi kullanımını kolaylaştırmıştır [42].

Kapı aksesuarlarında, anahtar sistemlerinde ve musluklarda genellikle pirinç malzemeler kullanılmaktadır. Fakat yapılan çalışmalarla pirinç ile çeşitli renkler elde edilebilen TiN veya  $TiC_xN_y$  filmler arasına 3 ila 5  $\mu m$  arasında nikel ve 1 ila 2  $\mu m$  arasında paladyum nikel difüzyon bariyeri oluşturan filmler biriktirilerek hem korozif anlamda bu pirinç malzemelerin özellikleri geliştirilmekte hem de dekoratif renkler elde edilebilmektedir. Özellikle altın sarısı renkler musluklarda kahverengi tonlar ise kapı parçalarında oldukça popülerdir [42].

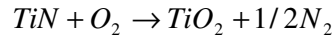
Ayrıca seramik ve polimer malzemelerin TiN ve benzeri kaplamalarla kaplanması ile metalik görünümlü dekoratif yüzeyler elde etmek mümkündür [42].



**Şekil 2.21:** Dekoratif amaçlı TiN kaplanmış çeşitli aksesuarlar [46].

### 2.5.3. Titanyum Nitrür Kaplamaların Oksidasyonu

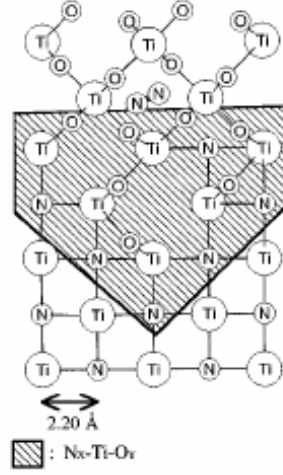
Titanyum nitrür termodinamik olarak stabil olmasına rağmen oksijenle veya havayla temas ettiğinde yüzeyinde bir oksit tabakası aşağıdaki reaksiyon sonucu oluşur [47].



Bu reaksiyon termodinamik olarak mümkündür ve oluşum serbest enerjisi,  $\Delta G$  -139 kcal/mol dur. Ayrıca  $TiO_2/TiN$  arayüzeyinde  $TiO_xN_y$  formunda geçiş tabakalarının oluştuğu da bilinmektedir [47].

F.Asaka [48] ve arkadaşları yaptıkları XPS analizleri ile TiN filmlerin yüzey oksidasyon mekanizmalarını incelemiştirler. Oksidasyonun başlangıç aşamasında O atomlarının TiN kafesine difüzyonu sonucu N atomlarının yerini alarak  $TiO_xN_y$  formunda yapılar oluştuğunu ve devam eden oksijen difüzyonu ile bu yapıların

TiO<sub>2</sub>'ye dönüştüğünü tespit etmişleridir. Oksijen atomları tarafında yeri alınan N atomlarının büyük bir bölümü bu aşamada film yüzeyinden serbest kalmıştır. Yapıda kalan N atomlarının bir kısmı yüzey oksit tabakalarının arayer pozisyonlarında moleküler azot halinde kaldığı belirlenmiştir. Şekil 2.22'de şematik olarak kısmi oksidasyona uğramış TiN filmi görülmektedir. İlerleyen oksidasyonla beraber arayerlerde bulunan azot atomlarının oksit tabakasının büyümesiyle yüzeyden serbest kaldığı görülmüştür [48].



Şekil 2.22: Oksitlenmiş TiN filmi şematik görünümü [48].



### 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada ticari saflıktaki titanyum (CP-Ti, Grade 2) ve Ti-6Al-4V ( ELI Grade 23) alaşımının yüzeylerinin titanyum nitrür kaplanmış ve kaplanmamış durumunda termal oksidasyon davranışlarının karşılaştırılması amaçlanmıştır.

#### 3.1. Deney Numunelerinin Hazırlanması

##### 3.1.1. Titanyum Nitrür Kaplama

Titanyum Nitrür kaplama işlemi fizksel buhar biriktirme yöntemiyle katodik ark kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kaplama işlemi öncesi ultrasonik ve alkolle temizleme işlemlerinden sonra -1000 V'da iyon bombardımanı uygulanmıştır. İyon bombardıman işlemi 5 dakikadan kısa bir sürede  $10^{-5}$  Torr basınçta vakum ortamında gerçekleştirilmiştir. Kaplama parametreleri Tablo 3.1'de detaylı olarak verilmiştir. Kaplama kalınlığı 1  $\mu\text{m}$  olarak ölçülmüştür.

**Tablo 3.1:** Kaplama Parametreleri.

Yöntem	PVD Katodik Ark
Katot Sayısı	3 Adet Titanyum (%99,6 Saf)
Bias	-200 V
Katot Akımı	55 A.
Kaplama Sıcaklığı	450-500 $^{\circ}\text{C}$
Azot Gazı Basıncı	$4 \times 10^{-3}$ Torr
Kaplama Süresi	90 dakika

##### 3.1.2. Termal Oksidasyon İşlemleri

30 mm çapındaki çubuklardan 3 ila 8 mm arasında değişen kalınlıklarda kesilen numuneler 240-1200 mesh arasındaki SiC abrazif kağıtlar üzerinde zımparalandıktan

sonra koloidal silikada parlatılmıştır. Parlatılan numunelerin yüzeyleri asetonla temizlenip kurutularak nitrasyon ve oksidasyon işlemine hazırlanmıştır.

Termal oksidasyon işlemleri numune hazırlama işlemlerinden sonra Cp Titanyum Ti-6Al-4V ve bunların titanyum nitrür kaplı olanları için fırın atmosferinde 600, 650, 700, 750 °C'lerde toplamda 48 saat olacak şekilde farklı sürelerde Nabertherm laboratuvar tipi fırında yapılmıştır. Bu çalışmada kullanılan numunelerde oksijenin difüzyonun hangi şartları sağladığını tespit edebilmek için termal oksidasyon işlemleri 12 saate kadar 2 saatlik periyotlarla, 12-24 saat arasında 4 saatlik periyotlarla, 24-48 saat arasında 8 saatlik periyotlar olmak üzere toplam 48 saatlik oksidasyon işlemi yapılmış ve her periyot sonunda numunelerin ağırlık artışı ölçülmüştür. Ağırlık ölçümleri 0,01 gr hassaslıktaki tartıda yapılmıştır.

### **3.2. Karakterizasyon Çalışmaları**

#### **3.2.1. Mikroskopik İncelemeler**

Mikroskopik çalışmalar Leica DM 6000 M marka optik mikroskopta numunelerin yüzeyleri ve kesitleri incelenerek yapılmıştır. Kesit incelemeleri, numuneler reçineye alındıktan sonra zımparalama koloidal silikada parlatma ve %2 HF çözeltisi ile dağlama işlemlerinden sonra yapılmıştır.

#### **3.2.2. Yüzey Pürüzlülük İncelemeler**

Numunelerin yüzey pürüzlülük ölçümleri Veeco Dektak 6M Stylus Profiler cihazında yapılmıştır. Oksidasyonun yüzey pürüzlülüğüne etkisi oksitlenmiş yüzeylerin ortalama pürüzlülük (Ra) değerleri ölçülerek değerlendirilmiştir.

#### **3.2.3. X-Işınları Difraksiyon Analizleri (XRD)**

XRD analizleri için Philips RV 3710 marka ince film tekniği ile analiz yapabilme yeteneğine sahip olan difraktometre cihazı kullanılmıştır. XRD analizi ile termal oksitlenmiş numunelerin yüzeyinde oluşan oksit fazlarının teşhisi  $\text{CuK}\alpha$  radyasyonu kullanılarak yapılmıştır. X ışınlarının geliş açısı  $2^\circ$ 'dir ve  $20-80^\circ$  açılar arasında  $0,02^\circ$ 'lik artışlarla numune taranmıştır.

#### **3.2.4. Sertlik Ölçümleri**

Yüzey sertlik ölçümleri, Shimadzu HMB-2 marka mikrosertlik cihazında Vickers ucu kullanılarak 25, 50, 100, 200, 300 gr yüklerle yapılmıştır. Kesitlerden yapılan sertlik ölçümleri ise, metalografik numune hazırlama işlemleri sonrasında CSM marka mikrosertlik cihazında Vickers ucu kullanılarak yüzeyden içeri doğru 100 mN

(10 gr) yükle llerek yüzeyden numunelerin merkeze doğru sertlik dağılımı belirlenmiştir.

### **3.2.5. Çizik Testi**

Çizik testleri CSM marka mikrosertlik cihazına adapte edilen çizik test aparatı monte edilerek 100 µm yarı çapındaki Rockwell elmas uç ile 30 mN başlangıç ve 15000 mN bitiş yükleri kullanılarak 10 mm/dak. hızla gerçekleştirilmiş ve deney süresince sürtünme katsayısındaki değişimler kaydedilerek kritik yükler tespit edilmiştir. Çizik testleri sonucunda elde edilen çizik izleri optik mikroskop yardımıyla incelenmiş, akustik emisyon sinyalleri ve sürtünme kuvvetindeki ani değişimler dikkate alınarak kritik yük ( $L_c$ ) belirlenmiştir. Kritik yüklerin belirlenmesinin yanı sıra çizik izleri optik mikroskopta incelenerek çatlak paternlerinin türü belirlenmiştir.

### **3.2.6. Rockwell C Testi**

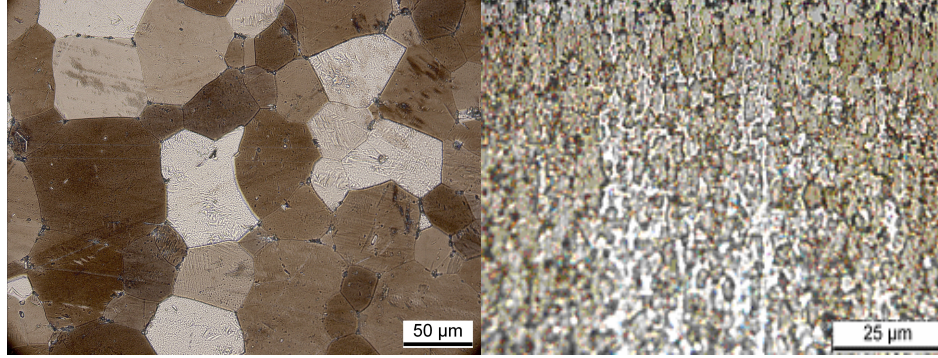
Termal oksitlenmiş yüzeylerin çatlamaya karşı dirençleri  $R_C$  indentasyon testleri ile belirlenmiştir. INDENTEC marka sertlik cihazında, standart  $R_C$  batıcı ucuna 150 kg yük uygulanarak numunelerin yüzeylerinde izler oluşturulmuştur. İzlerin evresi optik mikroskopta incelenerek çatlak durumu belirlenmiştir.

## 4. DENEY SONUÇLARI VE İRDELENMESİ

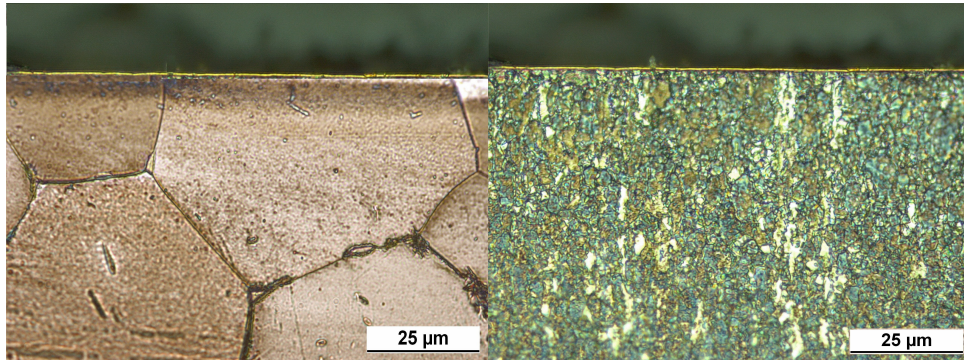
### 4.1. DeneY Numunelerinin Karakterizasyonu

Bu çalışmada kullanılan Cp Ti ve Ti-6Al-4V alaşımı numunelerin termal oksidasyon işlemleri öncesinde karakterizasyonu mikroskobik incelemeler, sertlik ölçümleri ve XRD analizleri ile gerçekleştirilmiştir.

Cp Ti ve Ti-6Al-4V alaşımının işlemler öncesi kesitlerinin mikro yapı görüntüleri Şekil 4.1 ve TiN kaplanmış numunelerinin kesit mikro yapı görüntüleri ise Şekil 4.2'de verilmiştir. TiN kaplama kalınlıkları her iki numunede de 1  $\mu\text{m}$  mertebesinde dir. Cp Ti eş ekenli  $\alpha$  tanelerine sahiptir. Ti-6Al-4V alaşımı ise deformasyon yönünde uzamış  $\alpha+\beta$  tane yapısına sahiptir.

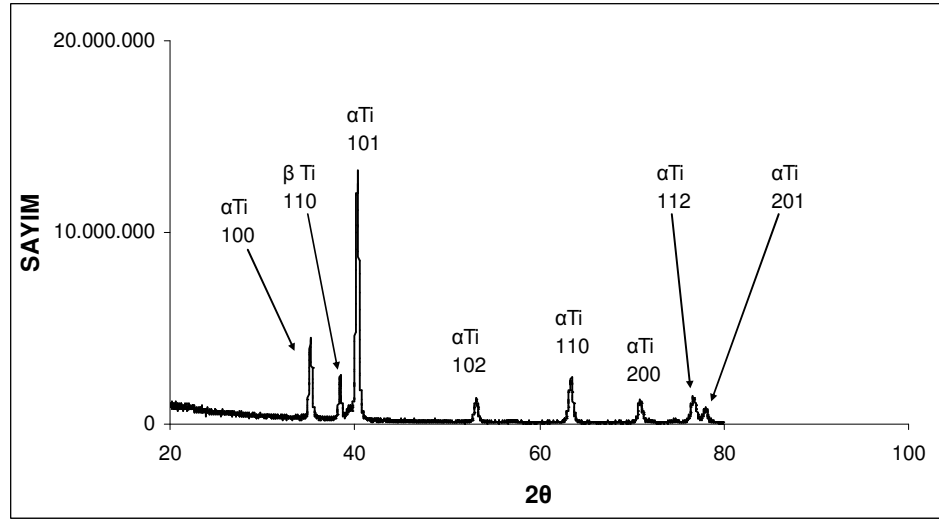
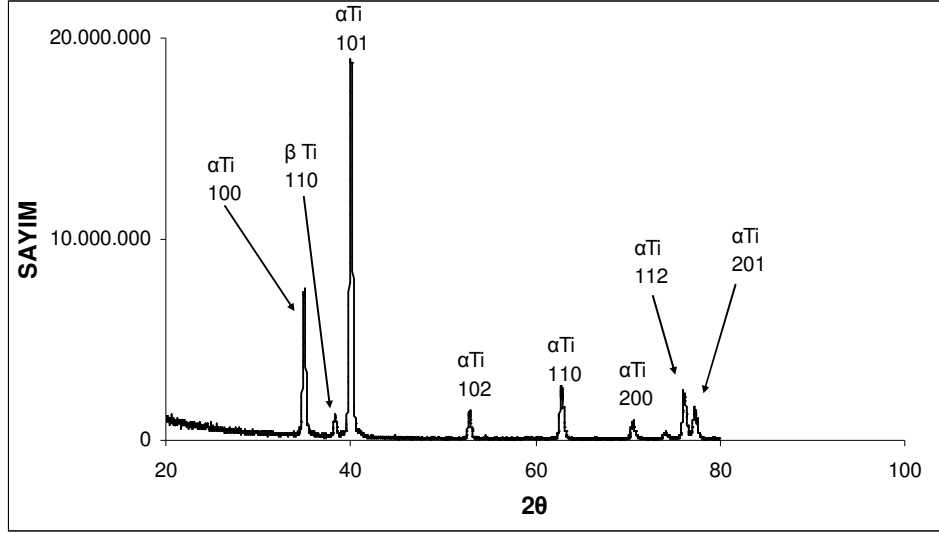


**Şekil 4.1:** Bu çalışmada kullanılan a)Cp Ti ve b)Ti-6Al-4V alaşımının kesit mikroyapı görüntüleri.

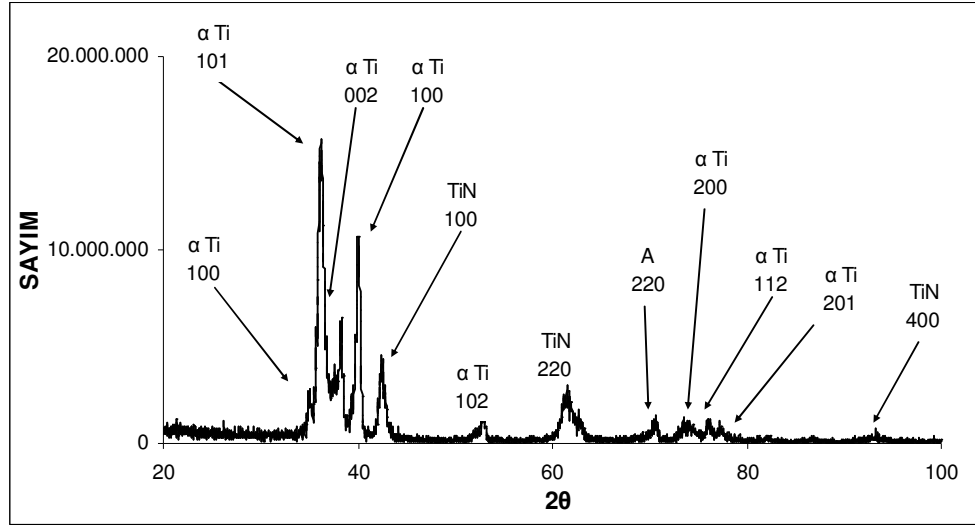


**Şekil 4.2:** Bu çalışmada kullanılan TiN kaplı a)Cp Ti b)Ti-6Al-4V alaşımının kesit mikroyapı görüntüleri.

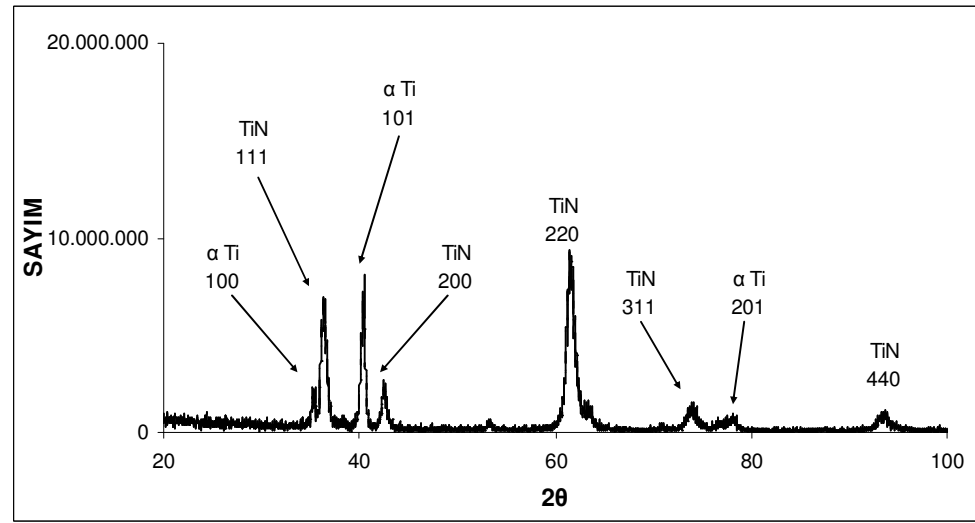
Okidasyon işlemleri öncesi numunelerden alınan XRD analizlerinin sonuçları Şekil 4.3 ve Şekil 4.4’de verilmiştir. İşlemsiz Cp Ti’un XRD paterninde  $\alpha$ -tityum fazının farklı düzlemlerinden gelen difraksiyon pikleri gözlenirken Ti-6Al-4V alaşımının XRD paterninde  $\alpha$  fazının yanı sıra  $\beta$  fazı da görülmektedir. TiN kaplı Cp Ti’un XRD paterninde TiN ve  $\alpha$ -tityum fazının farklı düzlemlerinden gelen difraksiyon pikleri ile beraber anataz fazının piki de görülmektedir.



Şekil 4.3: a) Orijinal Cp Ti ve b) Orijinal Ti-6Al-4V alaşımının oksidasyon işlemi öncesi XRD paternleri.



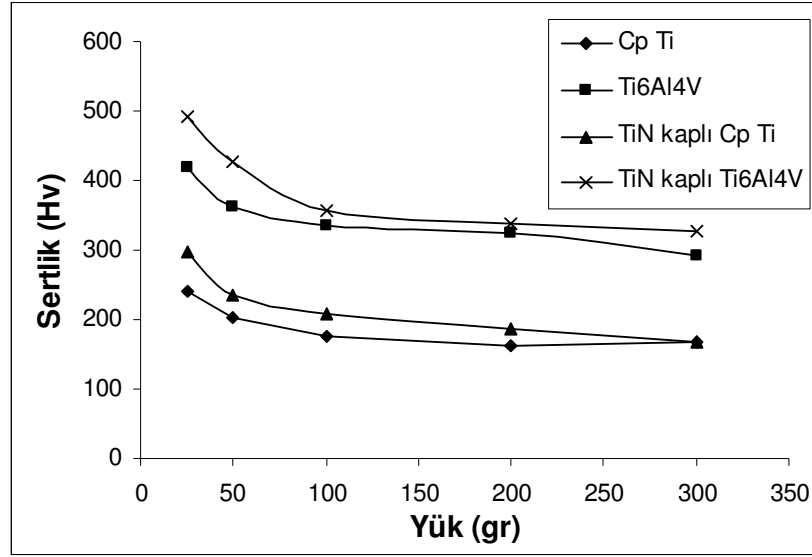
(a)



(b)

**Şekil 4.4:** a)TiN Kaplı Cp Ti ve b)TiN Kaplı Ti-6Al-4V alaşımının oksidasyon işlemi öncesi XRD patternleri.

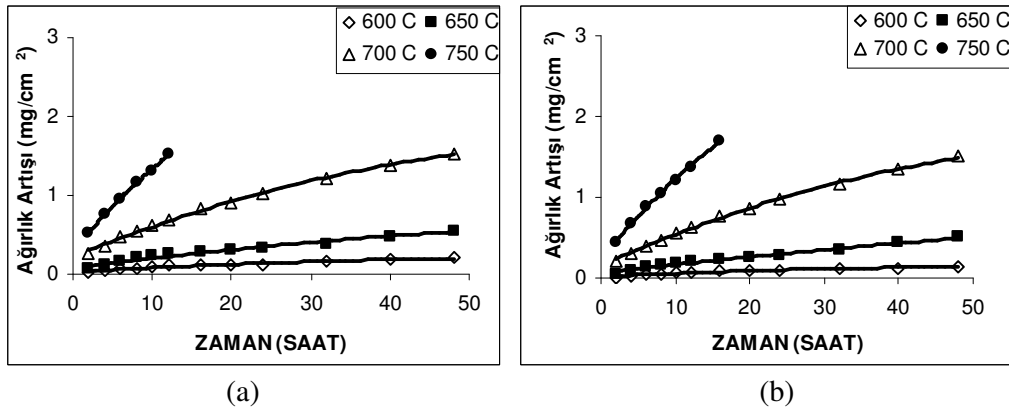
Sertlik açısından tutarlı bir karşılaştırma yapabilmek için oksidasyon işlemleri öncesi deney numunelerinin yüzey sertlikleri farklı yüklerde ölçülmüş olup sonuçlar Şekil 4.5’de verilmiştir. Deney numunelerinin yüzey sertlikleri düşük yüklerde daha yüksek iken artan yüklerle sertlik değerleri azalarak sabit değerler vermeye başlamıştır. Düşük yüklerde çok küçük temas alanlarının oluşması ve bu ölçümlerin malzemedeki homojensizliklerden çok fazla etkilenmesinden dolayı düşük yüklerde yüksek sertlikler tespit edilmiştir. Orijinal durumda Ti-6Al-4V alaşımı Cp Ti’den daha yüksek sertliğe sahip olup, bu malzemelere uygulanan TiN kaplama yüzey sertliğinin belirgin bir şekilde artmasına sebep olmuştur.



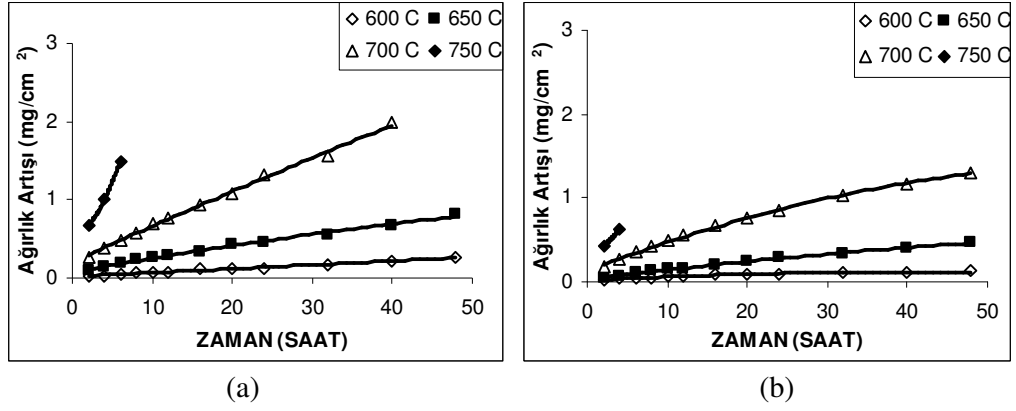
**Şekil 4.5:** Farklı yüklerde oksidasyon işlemi öncesi Cp Ti , TiN kaplı Cp Ti, Ti-6Al-4V ve TiN kaplı Ti-6Al-4V numunelerinin mikro sertlik değışimleri. (TiN kaplamaların kalınlıkları yaklaşık 1  $\mu\text{m}$ 'dir.)

#### 4.2. Termal Oksidasyon Kinetiği

Kullanılan numunelerin termal oksidasyon kinetiğini belirlemek için termal oksidasyon işlemi sonucu elde edilen Şekil 4.6'de verilen farklı sıcaklıklar için zamana bağlı olarak ağırlık artışı grafiklerinden yararlanılmıştır. Tüm numuneler için ağırlık artışının zamanla parabolik olarak değıştiği görülmektedir. 750  $^{\circ}\text{C}$ 'de yapılan oksidasyon işlemlerinde oksit tabakası numune yüzeylerinden ayrılmaya başladığından Şekil 4.6'de 16 saatten sonraki Şekil 4.7'da ise 6 saatten sonraki değerler verilmemiştir.

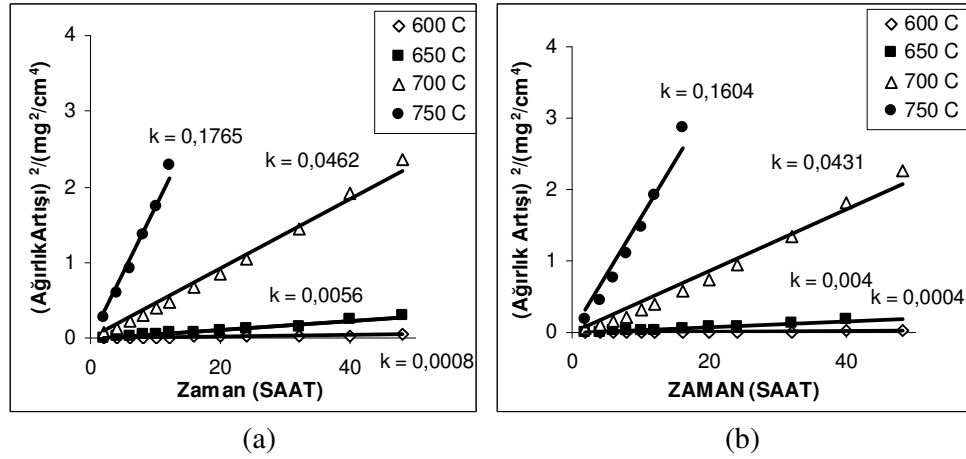


**Şekil 4.6:** 600, 650, 700, 750  $^{\circ}\text{C}$ 'de termal oksidasyon işlemleri sonrası elde edilen zamana karşı ağırlık artışı grafikleri; (a) Orijinal Cp Ti ve (b) TiN Kaplı Cp Ti.



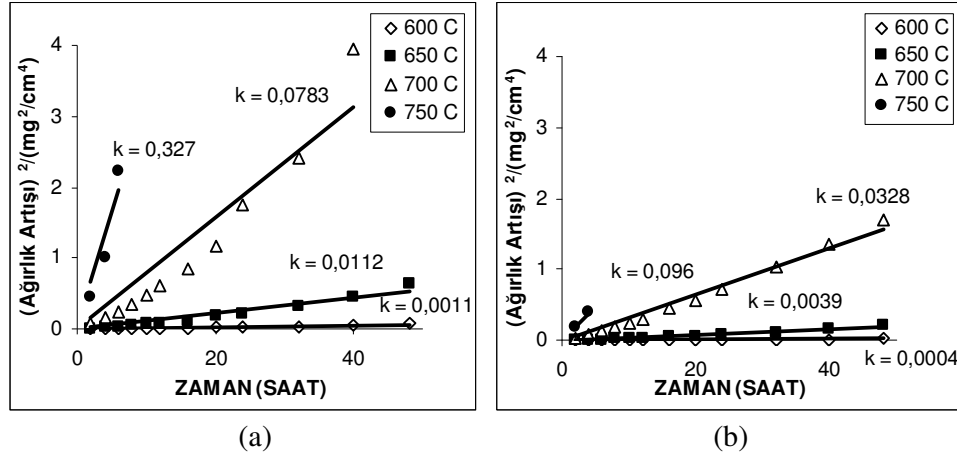
**Şekil 4.7:** 600, 650, 700, 750  $^{\circ}\text{C}$ 'de termal oksidasyon işlemleri sonrası elde edilen zamana karşı ağırlık artışı grafikleri; (a) Orijinal Ti-6Al-4V ve (b) TiN Kaplı Ti-6Al-4V alaşımı.

Oksijenin titanyum içerisindeki difüzyonunun parabolik kinetik şartları sağladığı ve termal oksidasyon parametrelerinin tahmin edilebilirliği daha önceki çalışmalarda deneysel olarak kanıtlanmıştır[52]. Termal oksidasyon işlemleri tamamlandıktan sonra parabolik olarak gelişen oksidasyonun kinetik analizini yapabilmek için ölçülen ağırlık artışı değerlerinin kareleri alınıp zamana bağlı olarak Şekil 4.8 ve Şekil 4.9'da verilen grafikler çizilmiştir.



**Şekil 4.8:** Şekil 4.6'da verilen grafiklerin ekstra çizimleri ile elde edilen oksidasyon hızları grafiği a) Orijinal b) TiN kaplı Cp Ti.





**Şekil 4.9:** Şekil 4.7’de verilen grafiklerin ekstra çizimleri ile elde edilen oksidasyon hızları grafiği a) Orijinal b) TiN kaplı Ti-6Al-4V alaşımı.

$$\Delta W^2 = kt \quad (4.1)$$

Yukarıdaki denkleme göre  $\Delta W^2 - t$  grafiğinin eğimi oksidasyon hızı olan  $k$  değerini vermektedir. 600, 650, 700 ve 750<sup>0</sup>C sıcaklıklarında gerçekleştirilen oksidasyon işlemleri sonucu hesaplanan oksidasyon hızları ( $k$ ) Tablo 4.1’de görülmektedir.

**Tablo 4.1:** Oksidasyon hızları

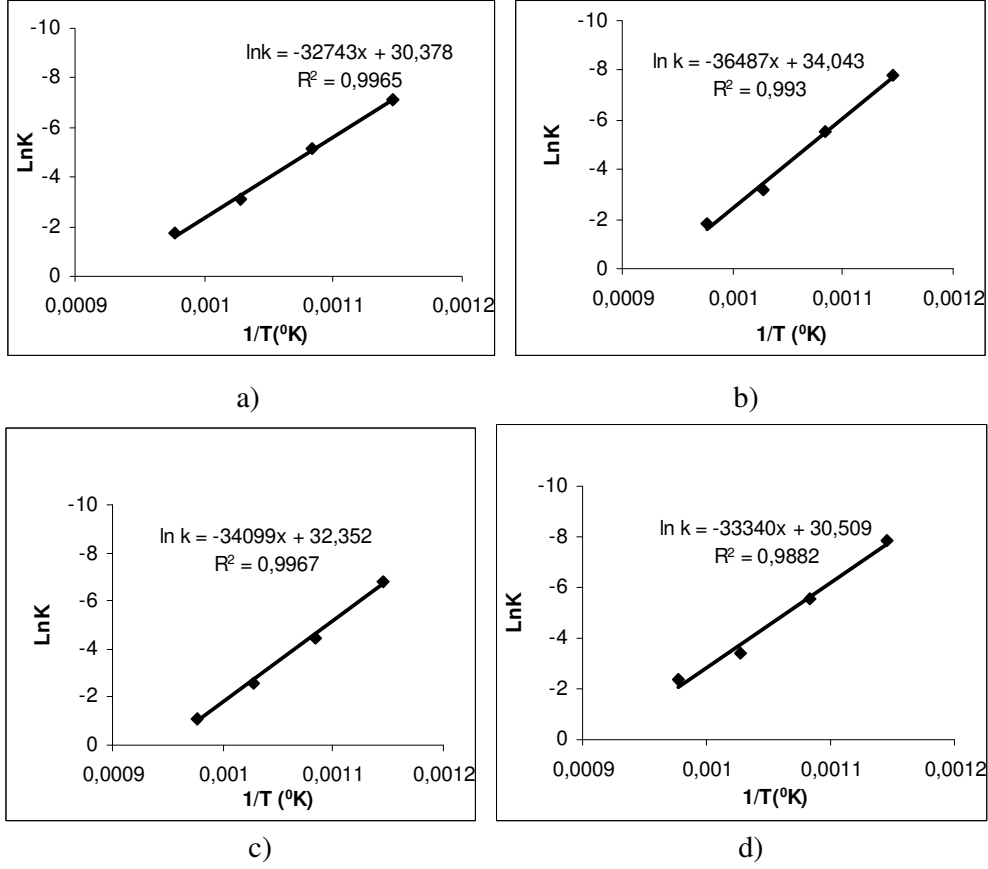
Numuneler	Yüzey Durumu	Hesaplanan Oksidasyon Hızları (k)			
		600 °C	650 °C	700 °C	750 °C
Cp Ti	Orijinal	0,0008	0,0056	0,0462	0,1765
	TiN Kaplı	0,0004	0,004	0,0431	0,1604
Ti6Al4V	Orijinal	0,0011	0,0112	0,0783	0,327
	TiN Kaplı	0,0004	0,0039	0,0328	0,096

Oksidasyon hızının sıcaklığa bağlı olarak artışı Arrhenius tipi denklem ile ifade edilmektedir [52].

$$k = Ae^{(-Q_o/RT)} \quad (4.2)$$

Bu denklemde  $k$  oksidasyon hız sabiti,  $Q$  aktivasyon enerjisi,  $R$  gaz sabiti (8,3143 J/mol °K) ve  $T$  mutlak oksidasyon sıcaklığıdır. Bu ifadeye göre oksidasyon hızlarının logaritması alınarak oksidasyonun mutlak sıcaklığın tersine bağlı olarak çizilmesi halinde bu grafiğin eğimi  $-Q/R$  oranını veririr. Şekil 4.10’da  $\ln k - 1/T$  grafiği

verilmektedir. Buna göre hesaplanan aktivasyon değerleri ise Tablo 4.2’de görülmektedir.



**Şekil 4.10:** a)Cp Ti b)TiN Kaplı Cp Ti c)Ti-6Al-4V alaşımı d)TiN Kaplı Ti-6Al-4V numunelerine ait  $\ln k - 1/T$  ( $^{\circ}\text{K}$ ) grafikleri.

**Tablo 4.2:** Hesaplanan aktivasyon enerjileri değerleri.

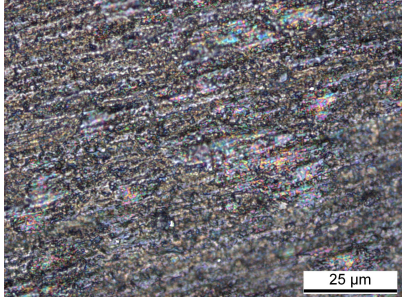
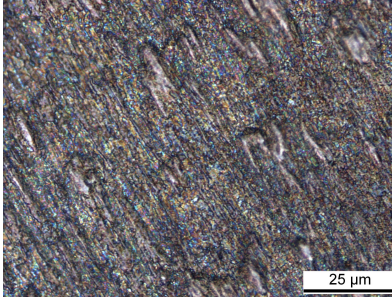
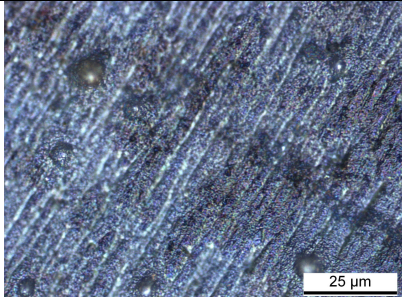
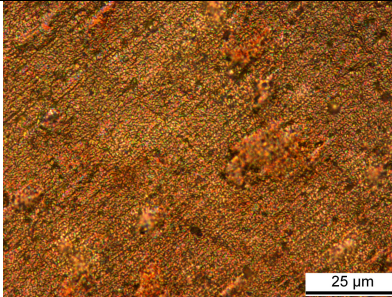
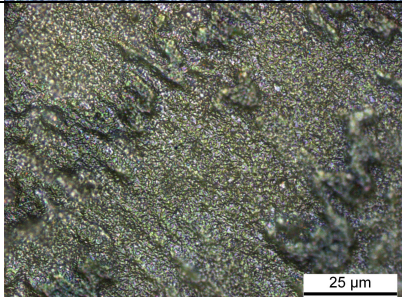
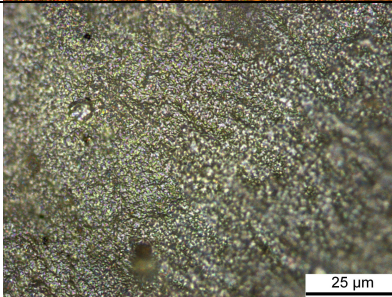
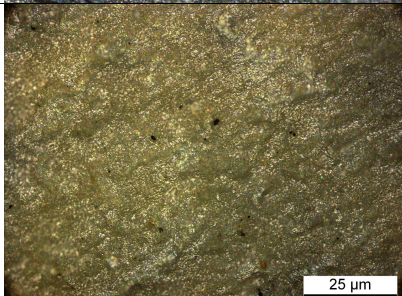
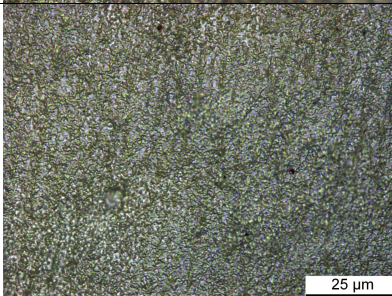
Numuneler	Yüzey Durumu	Hesaplanan Aktivasyon Enerjileri (kJ/mol)
Cp Ti	Orijinal	272,2
	TiN Kaplı	303,4
Ti6Al4V	Orijinal	277,2
	TiN Kaplı	283,5

Hesaplanan oksidasyon aktivasyon enerjileri değerlerinden anlaşılacağı gibi TiN kaplama yapılması Cp Ti ve Ti-6Al-4V alaşımının aktivasyon enerjisini arttırmış ve oksidasyon hızlarını ve miktarını azaltıcı bir etki yapmıştır. Bunun nedeni oksidasyon işlemi sırasında TiN yapısından N atomları uzaklaşırken, 1 N atomu yerine 2 O atomunun yapıya girmesi gerekliliğidir.

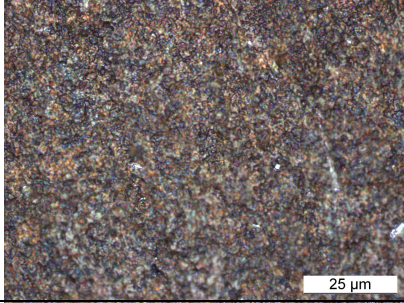
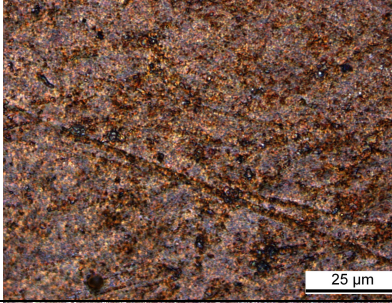
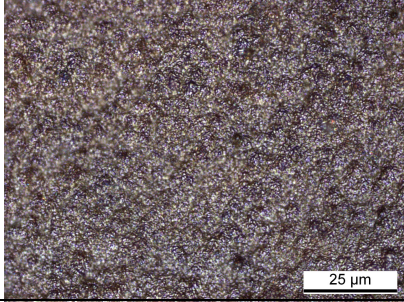
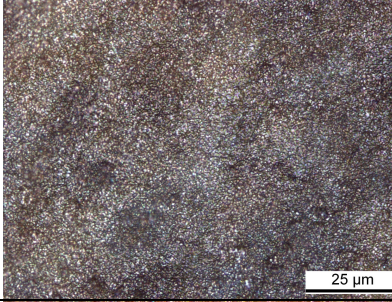
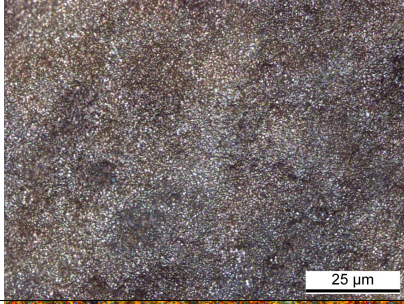
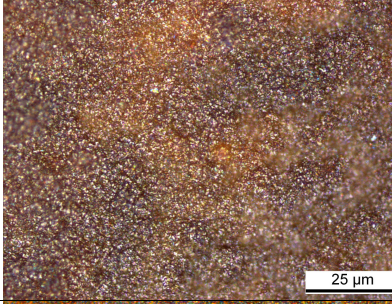
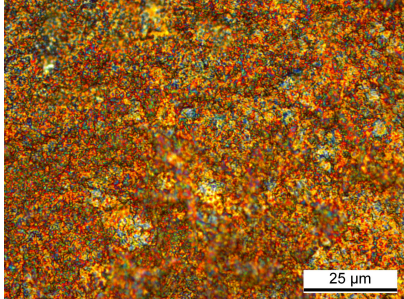
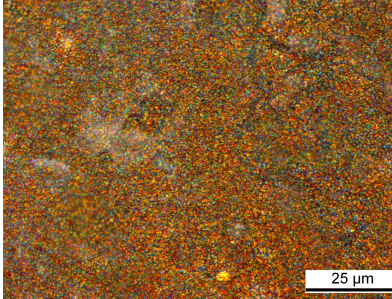
#### **4.3. Oksitlenmiş Numunelerin Karakterizasyonu**

Bu çalışmada kullanılan Cp Ti, Ti-6Al-4V alaşımı ve bunların TiN kaplı olanlarının termal oksidasyon işlemi sonrası yüzeylerinde oksit tabakası oluşmuştur. Sıcaklık ve süreye bağlı olarak oksit filminin rengi ve bileşimi değişmektedir. Termal oksidasyon işlemi sonucu numune yüzeylerinde gerçekleşen değişimler Cp Ti ve TiN kaplı Cp Ti için Tablo 4.3’de; Ti-6Al-4V ve TiN kaplı Ti-6Al-4V alaşımları için Tablo 4.4’de görölmektedir. Yüzey görüntülerinden anlaşılabilceği gibi termal oksidasyon işlemi sırasında Cp Ti’un yüzeyi gri rengini alırken TiN kaplı Cp Ti’un yüzeyi oksidasyon sıcaklığı ve süresi değişirken kahverengi tonlarından açık gri renge dönmüştür. Ti-6Al-4V alaşımı ve TiN kaplı Ti-6Al-4V alaşımının yüzeyleri oksidasyonun ilk aşamalarında başlayarak işlem bitene kadar kahverengi tonlarını korumuştur.

**Tablo 4.3:** Farklı sıcaklıklarda oksitlenmiş orijinal Cp Ti ve TiN kaplı Cp Ti'un yüzey görüntüleri. (Oksidasyon süresi 600, 650 ve 700 °C için 48 saat, 750 °C oksitlenen orijinal numune için 24 saat, TiN kaplı olan numune için 4 saattir.)

Sıcaklık (°C)	Cp Ti	
	Orijinal	TiN Kaplı
600°C		
650°C		
700°C		
750°C		

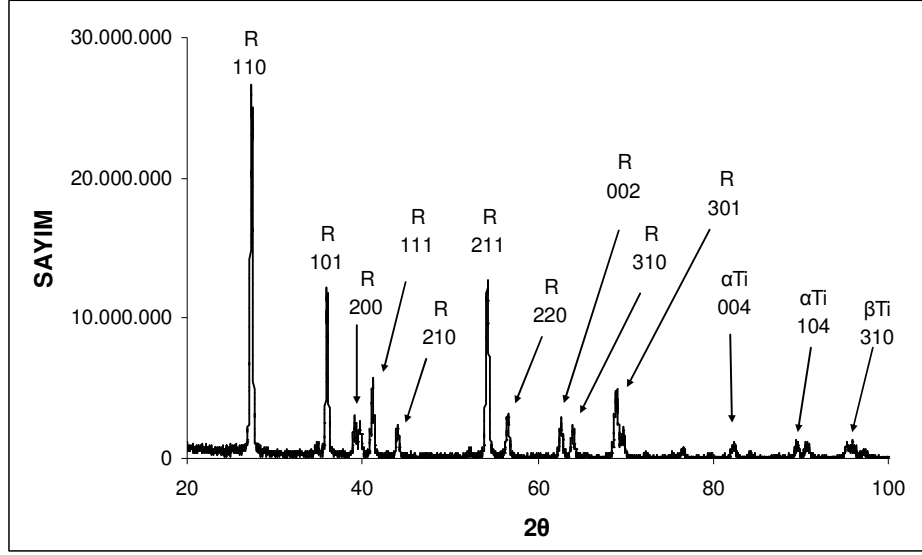
**Tablo 4.4:** Farklı sıcaklıklarda oksitlenmiş orijinal Ti-6Al-4V ve TiN kaplı Ti-6Al-4V'un yüzey görüntüleri. (Oksidasyon süresi 600, 650 ve 700 °C için 48 saat, 700 °C' de oksitlenen orijinal numune için 40 saat, 750 °C' de oksitlenen orijinal numune için 6 saat, TiN kaplı olan numune için 8 saattir.)

Sıcaklık (°C)	Ti6Al4V	
	Orijinal	TiN Kaplı
600°C		
650°C		
700°C		
750°C		

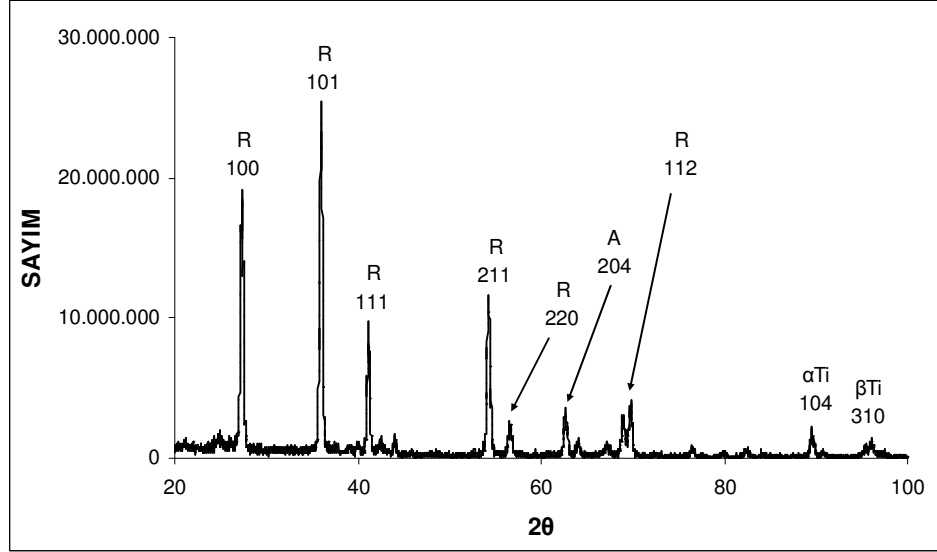
650 °C’de termal oksidasyon işlemine tabi tutulan numunelerin XRD paternleri Şekil 4.11 ve Şekil 4.12’de verilmiştir. Cp Ti’un oksidasyonu sonucu yüzeyde titanyum dioksitin rutil formu oluşmuştur. XRD paternlerinde X-ışınlarının oksit tabakasını geçerek daha derinlere nüfuz etmesi sonucu  $\alpha$ -titanyum ve  $\beta$ -titanyum difraksiyon pikleri de görülmektedir. Fakat  $\alpha$ -titanyum ve  $\beta$ -titanyum difraksiyon pik şiddetlerinin artan oksidasyon sıcaklığına bağlı olarak düştüğü belirlenmiştir. TiN kaplı Cp Ti’un XRD paterninde çoğunlukla rutil fazının pikleri görülmekle beraber anataz fazının piki de görülmektedir. TiN fazı ise görülmemektedir. TiN filminin kalınlığının çok az olması nedeniyle oksidasyon işlemi sırasında azot atomları rutil fazı oluşurken yapıdan uzaklaşmıştır. Bunun sonucu olarak rutil oksit fazının pik şiddetlerinin Cp Ti’un piklerine oranla daha düşük şiddette olduğu görülmektedir.

Ti-6Al-4V alaşımına ait XRD paternleri incelendiğinde yüzeyde titanyum dioksitin rutil formu oluşmuştur. XRD paternlerinde X-ışınlarının oksit tabakasını geçerek daha derinlere nüfuz etmesi sonucu  $\alpha$ -titanyum ve  $\beta$ -titanyum difraksiyon pikleri burada da görülmektedir TiN kaplı Ti-6Al-4V alaşımının XRD paterninde rutil fazının pikleriyle beraber anataz fazının piki de görülmektedir. TiN fazı oksidasyon işlemi sonucu ortadan kalkmıştır. Burada da tespit edilen fazların pik şiddetleri Ti-6Al-4V alaşımının piklerine oranla daha düşük şiddettedir.

Tüm XRD paternleri incelendiğinde  $\alpha$ -titanyum ve  $\beta$ -titanyum piklerinin orijinal difraksiyon açılarından daha küçük açılara ötelendiği görülmektedir. Bu durum  $\alpha$ -titanyum ve  $\beta$ -titanyum latisinde çözünen oksijene bağlı olarak latis parametrelerindeki artıştan kaynaklanmaktadır. Ayrıca TiN fazı oksidasyon işlemleri sonucu tamamen ortadan kalkmıştır Termal oksidasyon işleminin görece yüksek sıcaklıkta yapılması; oluşan oksidin rutil tipinde olmasını teşvik etmektedir. Oksit kalınlığındaki artış sonucu oksit altından elde edilen difraksiyon piklerinin şiddeti azalmaktadır.

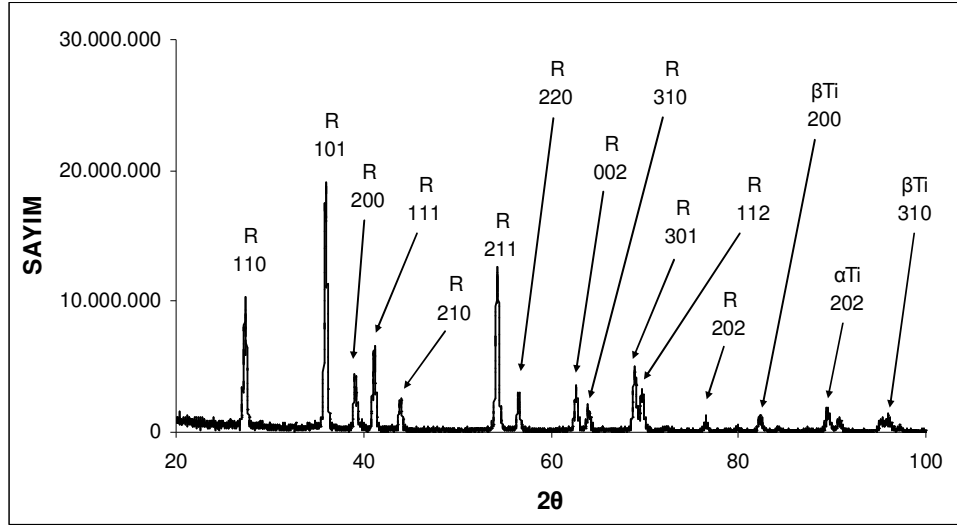


(a)

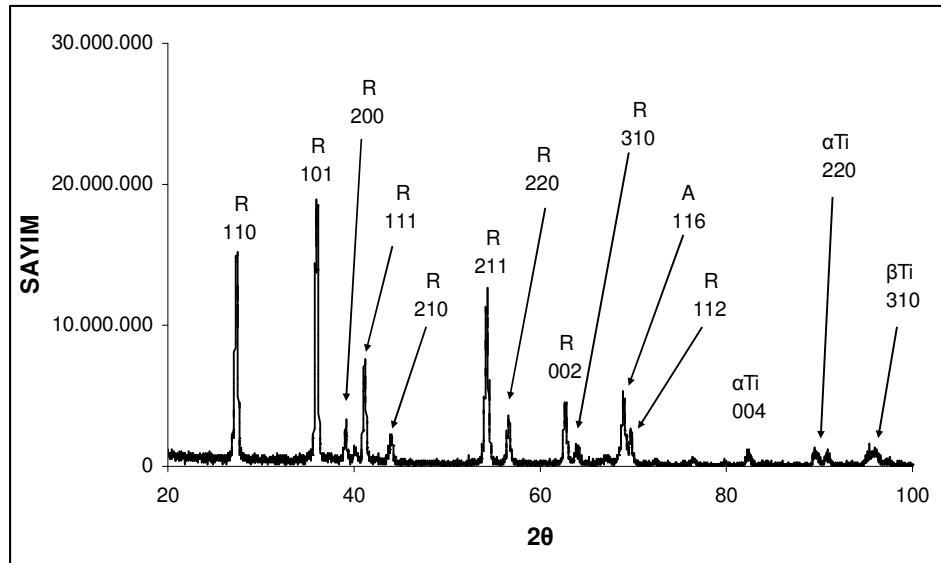


(b)

**Şekil 4.11:** 650 °C’de 48 saat süreyle oksidasyon işlemi sonrası XRD paternleri a) Cp Ti b) Ti-6Al-4V alaşımı.



(a)



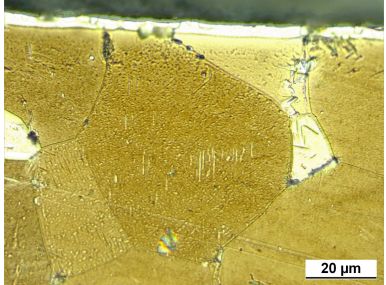
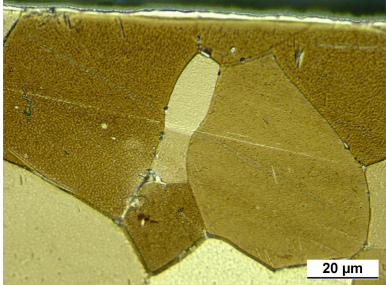
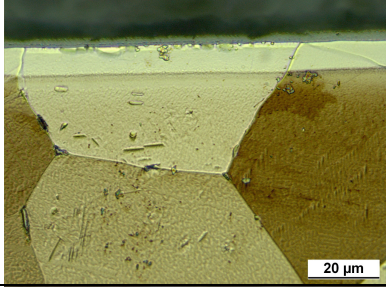
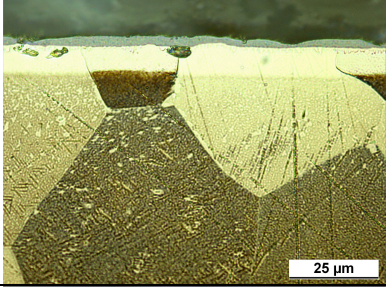
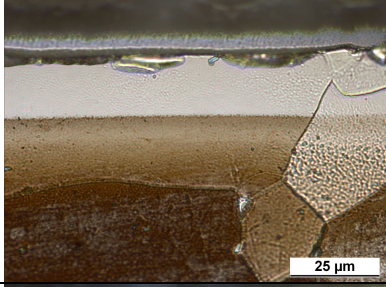
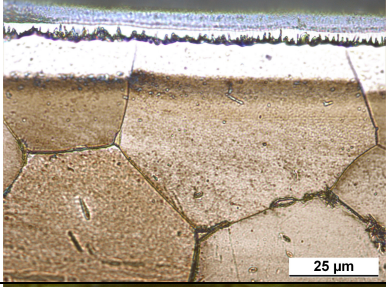
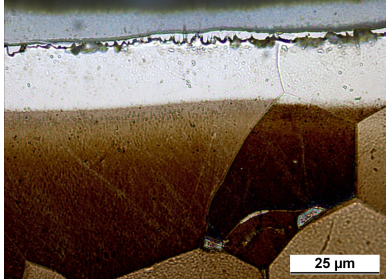
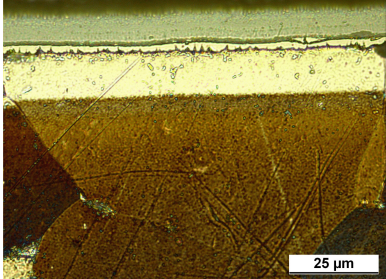
(b)

**Şekil 4.12:** 650 °C’de 48 saat süreyle oksidasyon işlemi sonrası XRD paternleri a) TiN Kaplı Cp Ti b) TiN Kaplı Ti-6Al-4V alaşımı.

Orijinal ve TiN kaplı Cp Ti’un farklı sıcaklık ve sürelerde oksidasyonu sonrası oluşan mikro yapılarının kesit görüntüleri Tablo 4.5’de verilmiştir. Dağlama işlemi sonrasında oksitlenmiş yüzeylerin hemen altında beyaz renkli bir bölge olduğu görülmektedir. Bu bölge oksijen difüzyon bölgesidir. Bu beyaz bölgenin hemen üstünde tam yüzeyde artan sıcaklıklarla kalınlığı artan oksit tabakası bulunmaktadır. Görüldüğü gibi düşük sıcaklıklarda oluşan oksit filmi daha ince ve oksijen difüzyon derinliği daha azdır. Artan sıcaklıklarla beraber oksijen atomlarının daha fazla yayılmasıyla oksijen difüzyon bölgesinin derinliği ve oksit tabakasının kalınlığı artmaktadır.

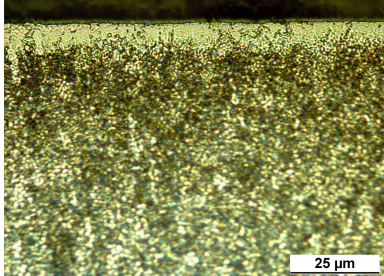
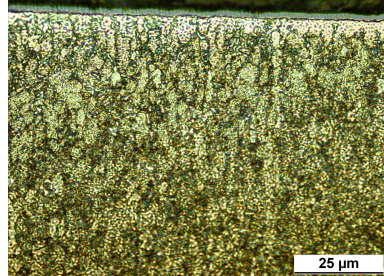
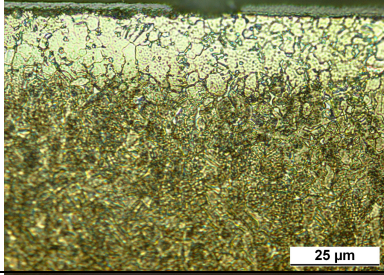
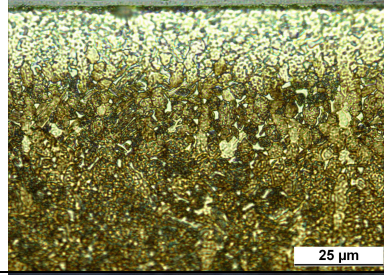
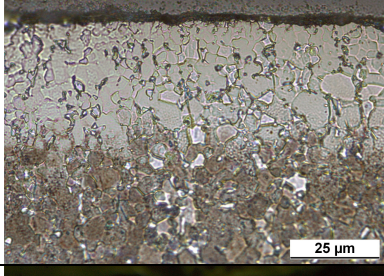
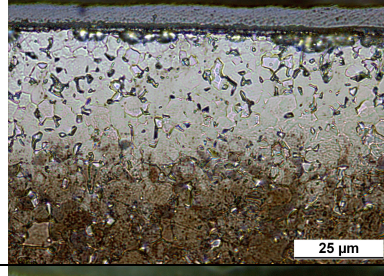
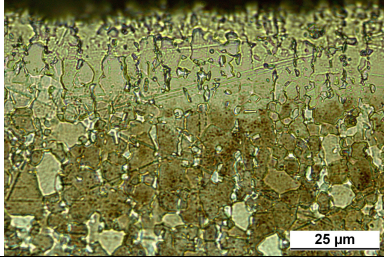
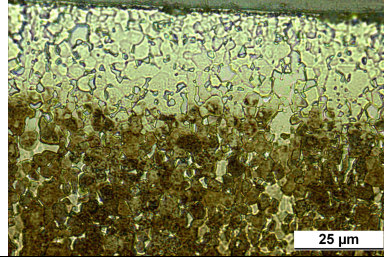


**Tablo 4.5:** Farklı sıcaklıklarda oksitlenmiş Cp Ti ve TiN kaplı Cp Ti'nin mikroyapı görüntüleri. (Oksidasyon süresi 600, 650 ve 700 °C için 48 saat, 750 °C'de oksitlenen orijinal numune için 24 saat, TiN kaplı olan numune için 4 saattir.)

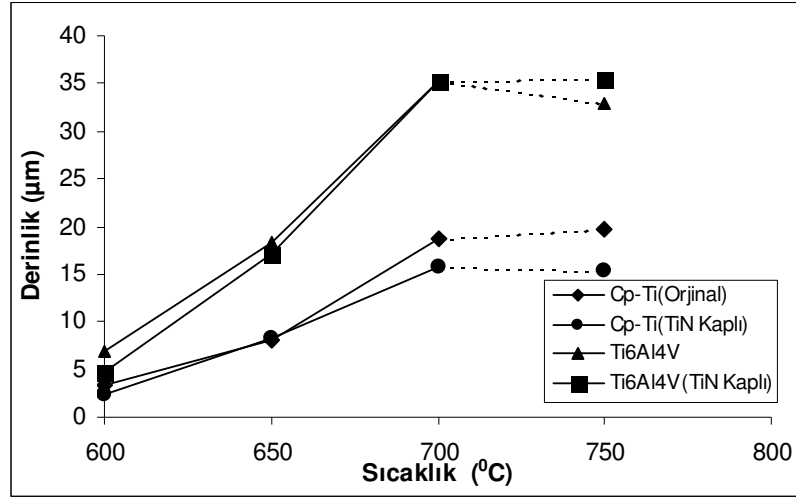
Sıcaklık (°C)	Cp Ti	
	Orijinal	TiN Kaplı
600°C		
650°C		
700°C		
750°C		

600 °C'de oksit tabakası çok ince olduğundan optik mikroskopta çok net görülememektedir. Diğer sıcaklıklarda ise oksit tabakası rahatlıkla görülmektedir. Fakat 750 °C yüksek bir sıcaklık olduğundan yüzeyde oksit tabakası oluşurken yüzey gerilmelerinin fazlaca artması sonucu oluşan oksit tabakası 4 saat sonunda kırılmaya başlamış ve oksit tabakasının altında beyaz renkli bölgeler olan oksijen difüzyon bölgesiyle arasında siyah renkte boşluklar oluşmuştur.

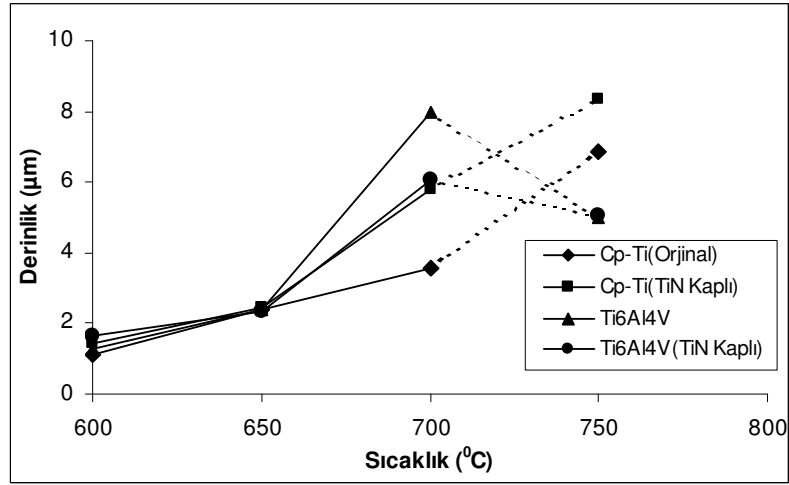
**Tablo 4.6:** Farklı sıcaklıklarda oksitlenmiş Orijinal ve TiN kaplı Ti-6Al-4V'un mikroyapı görüntüleri. (Oksidasyon süresi 600, 650 ve 700 °C için 48 saat, 700 °C' de oksitlenen orijinal numune için 40 saat ve 750 °C' de oksitlenen orijinal numune için 6 saat, TiN kaplı olan numune için 8 saattir.)

Sıcaklık (°C)	Ti6Al4V	
	Orijinal	TiN Kaplı
600°C		
650°C		
700°C		
750°C		

Oksidasyon işlemlerinden sonra oksijen difüzyon bölgesinin (ODZ) kalınlığının ve oluşan oksit tabakasının ne kadar olduğu optik mikroskopta yapılan ölçümlerle 1600x büyütmelerde belirlenmiş ve EK A'da Tablo A.1 ve Tablo A.2'de verilmiştir. Oksidasyon sıcaklığının oksit kalınlığı ve ODZ bölgesinin genişliği üzerindeki etkileri sıcaklığa karşı derinlik grafikleri ile Şekil 4.13'de verilmiştir.



(a)



(b)

**Şekil 4.13:** Farklı sıcaklıklarda ölçülen a)Oksijen difüzyon bölgesi (ODZ) b)Oksit tabakasının kalınlıkları. (Oksidasyon süresi 600, 650 ve 700 °C için 48 saat, kesikli çizgilerle belirtilen 750 °C’de oksitlenen orijinal Cp Ti numunesi için 24 saat, TiN kaplı olan Cp Ti numunesi için 4 saat, orijinal Ti6Al4V numunesi için 6 saat, TiN kaplı Ti6Al4V numunesi için 8 saattir.)

Şekil 4.13’de 750 °C’de oksijen difüzyon bölgesinin ve oksit tabakasının kalınlığının beklenenin aksine azalmasının nedeni oksidasyon işlemleri sırasında çıkılan 750 °C’nin yüksek bir sıcaklık olması ve oksit tabakasının dökülmeye başlamasına neden olmasıdır. Bu yüzden Şekil 4.13’deki grafikte 700 – 750 °C arası kesikli doğru ile belirtilmiş ve 750 °C de yapılan oksidasyon işlemleri Cp Ti için 4 saat sonunda, TiN kaplı Cp Ti için 24 saat sonunda, Ti-6Al-4V alaşımı için 6 saat sonunda, TiN kaplı Ti-6Al-4V alaşımı için 8 saat sonunda durdurulmuştur.

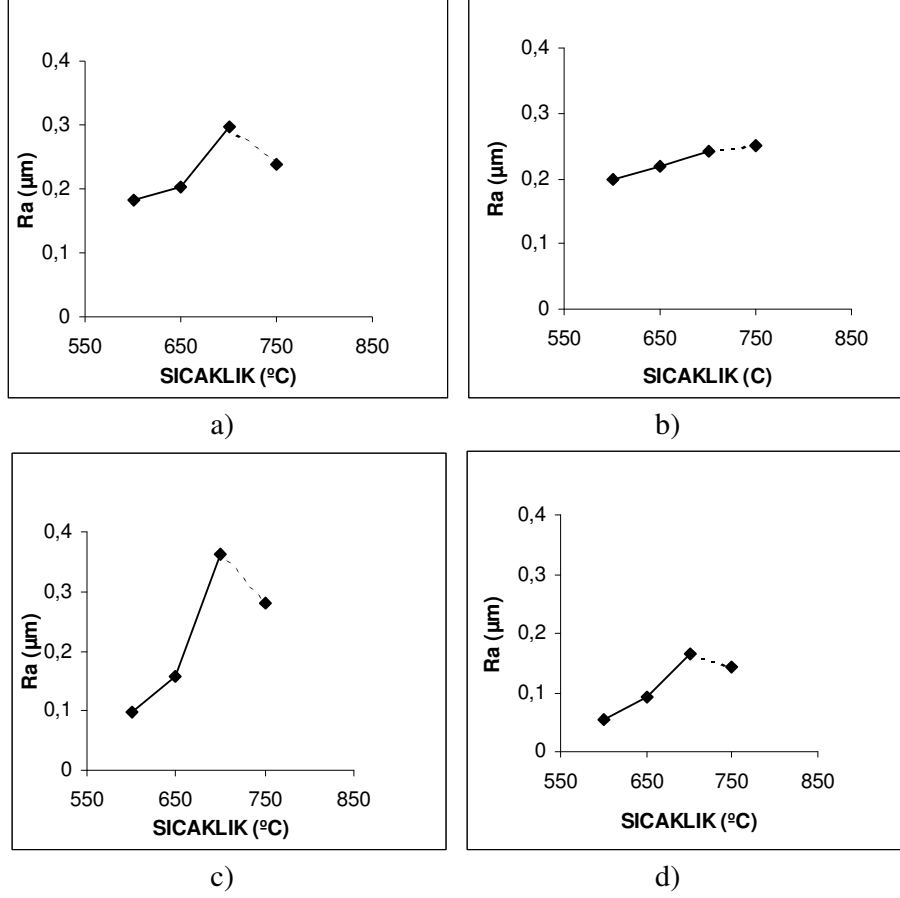
Tablo 4.5 ve Tablo 4.6'daki sarı renkli bölgelerin derinliği kıyaslanarak ve Şekil 4.13.a'da verilen değerler karşılaştırılarak TiN kaplamanın oksijen difüzyon bölgesi (ODZ – Oxygen Diffusion Zone) üzerindeki etkisi görülebilmektedir. Orijinal numunelerde, TiN kaplı olan numunelere oranla daha derin ODZ oluşmuştur. Bunun nedeni artan işlem sıcaklıklarıyla oksijen atomlarının önce TiN kaplama ile reaksiyona girerek N atomlarını ortadan kaldırması ve bu süreç içerisinde derinlere nüfuz edememeleridir. Sonuç olarak TiN kaplamanın ortandan kalkması oksidasyonu bir miktar yavaşlatmış ve oksijen difüzyonun daha derinlere ilerlemesini engelleyerek TiN kaplı numunelerde daha düşük derinlikte oksijen difüzyon bölgesinin oluşmasına neden olmuştur. Yüzeyden itibaren yapılan sertlik ölçümleri karşılaştırılmalarında da bu durumu desteklemiştir.

Tablo 4.5 ve Tablo 4.6'daki siyah renkli bölgelerin kalınlığı kıyaslanarak ve Şekil 4.13.b'de verilen değerler karşılaştırılarak oksit tabakasının kalınlığının artan sıcaklıklarla arttığı görülmektedir. 600 °C'de orijinal ve TiN kaplı numunelerin yüzeylerin oluşan oksit tabakalarının diğer sıcaklıklarda oluşanlara kıyasla daha ince, yoğun ve yapışkan olduğu görülmektedir. Artan sıcaklıklarla oksit tabakası kalınlığı artmakta fakat yapışkanlık özelliği azalarak tabakada ve ara yüzeyde çatlaklar oluşmaya başlamıştır. Özellikle 750 °C'de işlem süresinin kısa tutulmasına rağmen oksit tabakasında oluşan kırılmalar bariz bir şekilde görülmektedir. Bu nedenle 750 °C'de ölçülen oksit tabakası kalınlıkları beklenen değerlerden daha düşüktür. Oksidasyon işlemlerinin başlangıcında TiN kaplı numunelerin yüzeylerinde bulunan kaplamalardaki N atomlarının yapıdan uzaklaşıp, kaplamadan gelen Ti atomlarının 2 O atomu ile birleşerek daha yoğun bir TiO<sub>2</sub> yapısı oluşturması nedeniyle TiN kaplı numunelerde oluşan oksit tabakasının daha kalın olduğu görülmüştür. Orijinal Cp Ti ve TiN kaplı Cp Ti numuneleri için oksit tabakaları kalınlığı arasında oluşan bu farklılık Şekil 4.13.b'de net olarak görülmektedir. Ti-6Al-4V alaşımı için 600 ve 650 °C için aynı farklılık görülse de 700 ve 750 °C'de oksit tabakası kırılmaya başladığından kalınlık açısından net bir karşılaştırma yapılamamaktadır.

#### **4.4. Termal Oksidasyon İşleminin Yüzey Pürüzlülüğüne Etkisi**

İncelenen malzemelerin yüzey pürüzlülüğü, ortalama pürüzlülük değerini ifade eden Ra değerine göre değerlendirilmiştir. Şekil 4.14'de termal oksidasyon sıcaklığının yüzey pürüzlülüğüne etkisi görülmektedir. Şekillerde kesikli çizgilerle gösterimin amacı 700<sup>0</sup>C – 750 <sup>0</sup>C arası oksidasyon işleminin çok kısa sürede durdurulmuş olması ve oksit tabakasının belli bir kısmının dökülmüş olduğunu belirtmek içindir. Orijinal durumdaki Cp Ti ve Ti-6Al-4V numunelerinde artan oksidasyon sıcaklığı ile yüzey pürüzlülüğü de artmaktadır. Diğer bir deyişle oksit tabakasının kalınlaşması ile

yüzey pürüzlülüğü artmaktadır. TiN kaplı numunelerde ise yüzey pürüzlülüğündeki artış daha düşük düzeydedir.



**Şekil 4.14:** Oksidasyon sıcaklığının oksitlenmiş yüzeylerin ortalama yüzey pürüzlülüğüne etkisi a)Orijinal Cp Ti b) TiN kaplı Cp Ti c)Orijinal Ti-6Al-4V alaşımı d)TiN kaplı kaplı Ti-6Al-4V alaşımı. (Oksidasyon süresi 600, 650 ve 700 °C sıcaklıkları için 48 saat, 700 °C’de oksitlenen orijinal Ti6Al4V numunesi için 40 saat, kesikli çizgilerle belirtilen 750 °C’ de oksitlenen orijinal Cp numunesi için 24 saat, TiN kaplı olan Cp numunesi için 4 saat, orijinal Ti6Al4V numunesi için 6 saat, TiN kaplı Ti6Al4V numunesi için 8 saattir.)

#### 4.5. Termal Oksidasyon İşleminin Sertliğe Etkisi

##### 4.5.1. Yüzey Sertliği

Farklı sıcaklıklarda termal oksidasyon işlemi uygulanmış ve uygulanmamış numunelerin yüzey sertliklerinin artan yüklere bağlı olarak değişimi Tablo 4.7 ve Tablo 4.8’de verilmiştir.

**Tablo 4.7:** Oksitlenmemiş ve 600 °C, 650 °C sıcaklıklarında oksitlenmiş orijinal Cp Ti, Ti-6Al-4V alaşımı ve bunların TiN kaplı olanlarının 25 gr, 50 gr, 100 gr, 200 gr ve 300 gr yük altında ölçülen yüzey sertlik değerleri. (Oksidasyon süresi 600 ve 650 °C sıcaklıkları için 48 saattir.)

		600 °C	650 °C
Cp Ti	Orijinal		
	TiN Kaplı		
Ti6Al4V	Orijinal		
	TiN Kaplı		

**Tablo 4.8:** Oksitlenmemiş ve 700 °C, 750 °C sıcaklıklarında oksitlenmiş orijinal Cp Ti, Ti-6Al-4V alaşımı ve bunların TiN kaplı olanlarının 25gr, 50gr, 100 gr, 200 gr ve 300 gr yük altında ölçülen yüzey sertlik değerleri. (Oksidasyon süresi 700 °C’de oksitlenen orijinal Ti6Al4V numunesi için 40 saat, 750 °C’de oksitlenen orijinal Cp Ti numunesi için 24 saat, TiN kaplı olan Cp Ti numunesi için 4 saat, orijinal Ti6Al4V numunesi için 6 saat, TiN kaplı Ti6Al4V numunesi için 8 saattir.)

		700 °C	750 °C
Cp Ti	Orijinal		
	TiN Kaplı		
Ti6Al4V	Orijinal		
	TiN Kaplı		

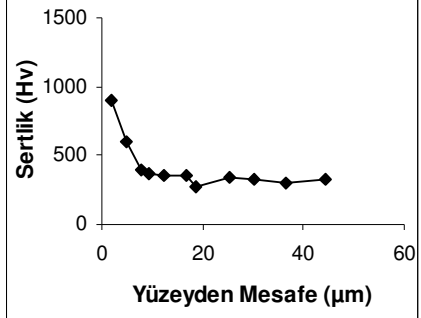
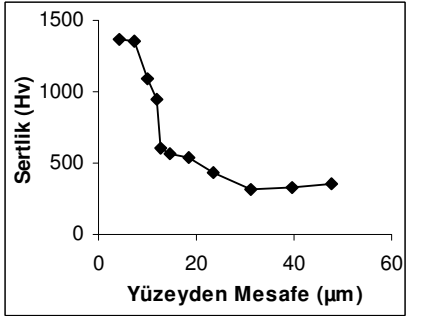
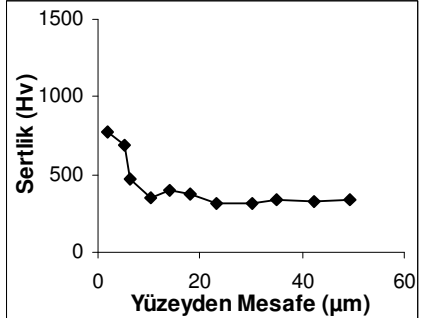
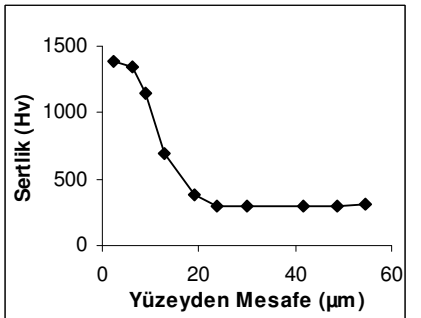
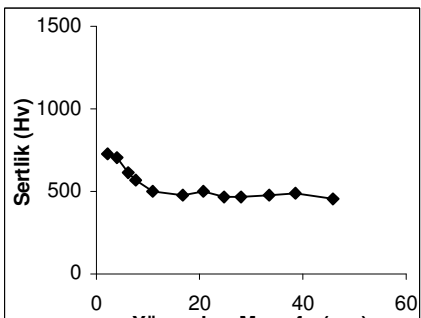
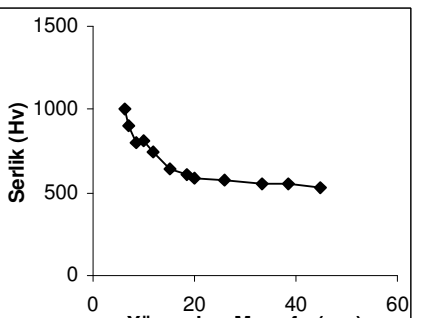
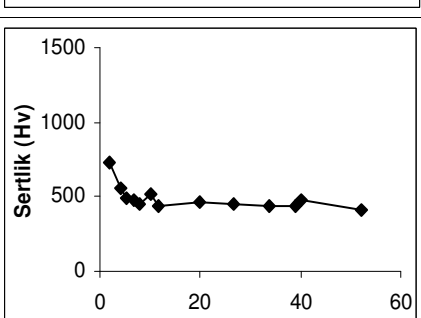
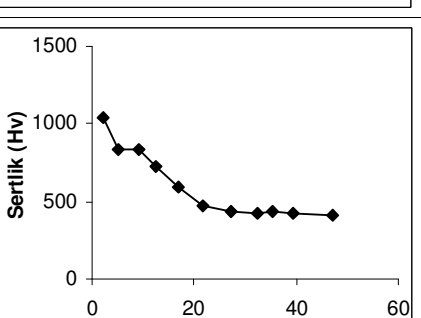
Belirli bir oksidasyon koşulu için tüm numunelerde sertlik değerleri yük arttıkça azalmaktadır. Bunun nedeni düşük yüklerde Vickers ucunun önce oksit tabakasının ve sonra da oksijen difüzyon bölgesinin içinde kalması, artan yüklerde ise batıcı ucun oksijen difüzyon bölgesini aşarak metal içinde daha yumuşak bölgelere ulaşmasıdır. Görüldüğü gibi oksidasyon işlemi yüzey sertliğini belirgin bir şekilde arttırmıştır. Bunun nedeni sıcaklık ve oksidasyon süresi arttıkça yüzeyden içeri giren oksijen miktarının da artması ve buna bağlı olarak daha derin bir oksijen difüzyon bölgesinin oluşmasıdır. TiN kaplama yapılması oksidasyon işlemleri öncesi sertliğin orijinal numunelerden daha fazla olmasını sağlamıştır. Oksidasyon işlemleri sonrası TiN kaplamanın yapısında bulunan Ti'un 2 O atomuyla birleşerek oksit tabakası oluşturması, oluşan oksit tabakasının kalınlığını az da olsa fazlalaştırdığından TiN kaplı numunelerden düşük yüklerde elde edilen sertlik değerleri daha yüksek çıkmaktadır. Yük arttıkça orijinal ve TiN kaplı numunelerin sertlikleri birbirine yakın değerlere ulaşmıştır.

#### **4.5.2. Kesit Sertliği**

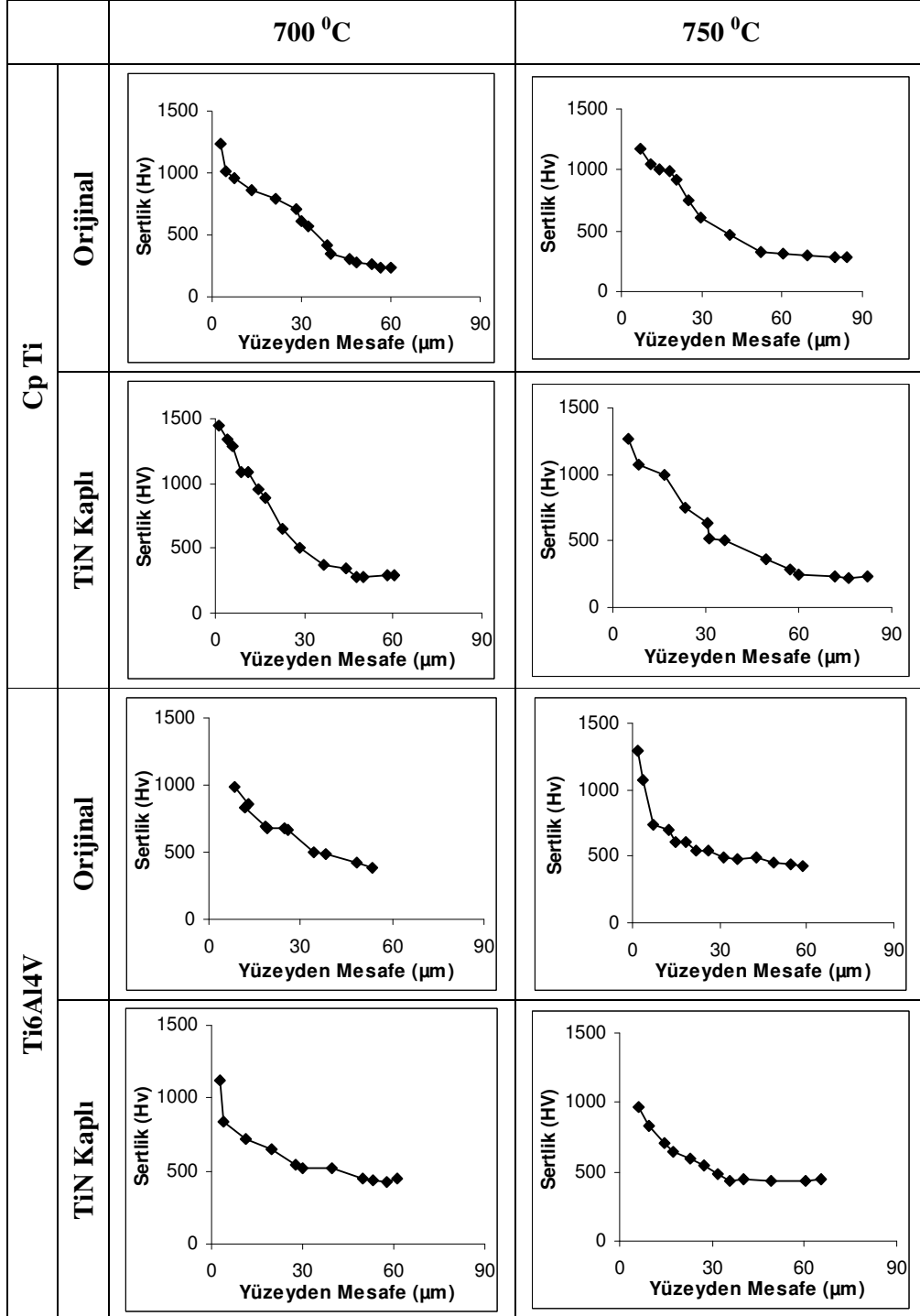
Termal oksidasyona uğramış numunelerin kesitlerinden yüzeyden merkeze doğru yapılan sertlik ölçümlerinden elde edilen sonuçlar Tablo 4.9 ve Tablo 4.10'da verilmiştir. Grafiklerden de anlaşıldığı gibi yüzeyden içeri doğru gidildikçe Bölüm 2.2.1. açıklama ve Şekil 2.10'da gösterildiği gibi sertlik izi büyümekte ve sertlik değeri düşük çıkmaktadır. Sıcaklığın ve sürenin artması oksijenin daha derinlere ve daha yoğun bir şekilde difüze olmasına neden olarak sertlik değerlerinin artan sıcaklıklarla artmasını sağlamıştır. Ayrıca yüzeye yakın yerlerden oksit tabasından alınan sertliklerde TiN kaplı numunelerin oksit tabakasının daha yoğun ve kalın olmasından orijinal numunelere göre sertlik daha fazla çıkmaktadır. Sertlik ölçüm derinlikleri oksijen difüzyon bölgesine doğru ilerledikçe orijinal numunelerin sertlik değerleri TiN kaplı numunelere göre daha fazla artarak daha yüksek değerlere ulaşmıştır. Sertlik değerlerinin sabitlenmeye başladığı derinlikler ODZ'nin dışına çıktığında göstermekte ve ODZ derinliği olarak kabul edilmektedir. Bu şekilde elde edilen ODZ derinliklerinin optik mikroskopla 1600x büyütmelemlerde yapılan ölçümlerinden daha fazla olduğunu göstermektedir.



**Tablo 4.9:** 600 °C ve 650 °C’de farklı sürelerde oksitlenmiş Orijinal Cp Ti, Ti-6Al-4V alaşımı ve bunların TiN kaplı olanlarının yüzeyden itibaren sertlik değişimi.  
(Oksidasyon süresi 600, 650 °C için 48 saattir.)

		600 °C	650 °C
Cp Ti	Orijinal		
	TiN Kaplı		
Ti6Al4V	Orijinal		
	TiN Kaplı		

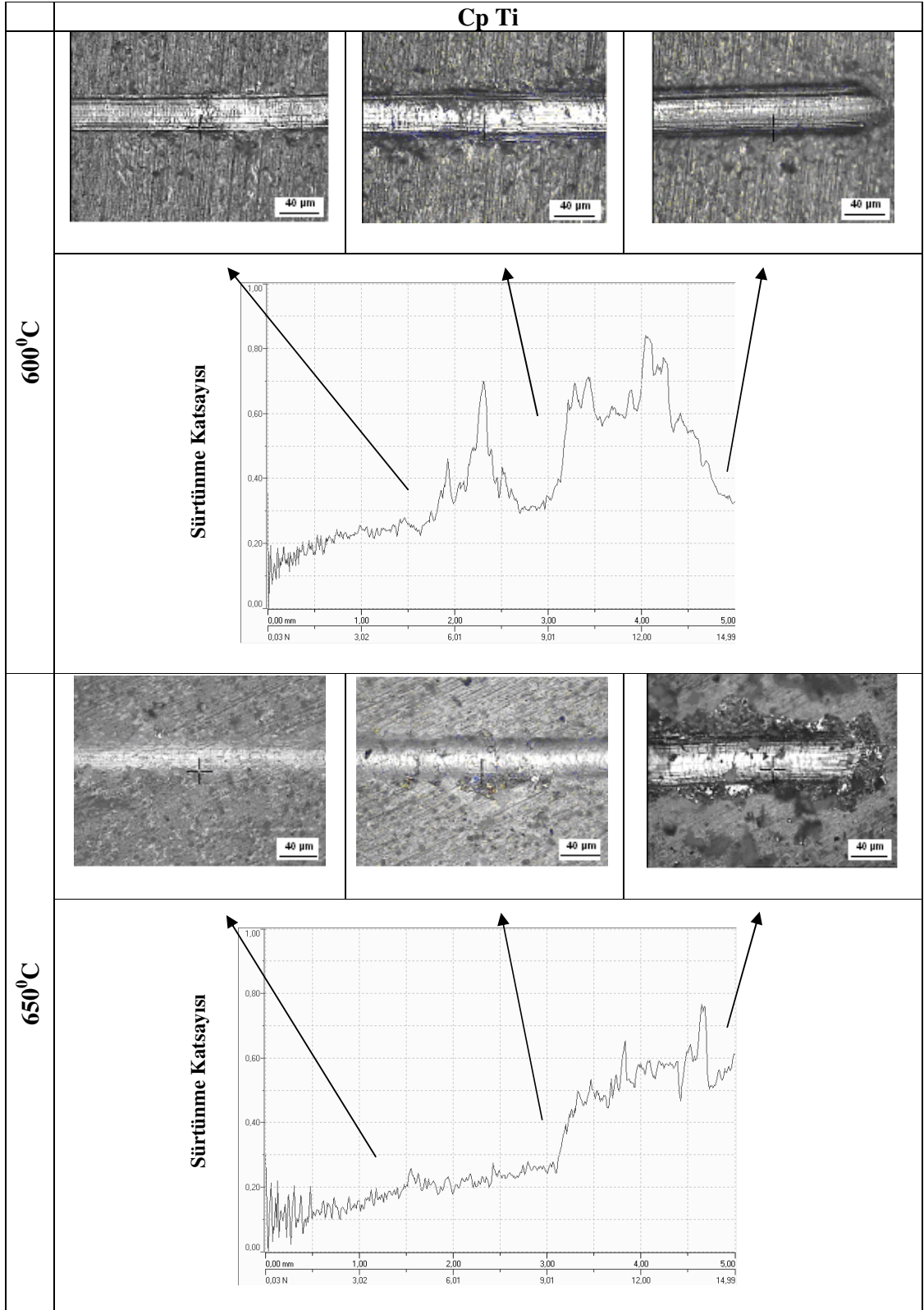
**Tablo 4.10:** 700 °C ve 750 °C’de farklı sürelerde oksitlenmiş Cp Ti, Ti6Al4V alaşımı ve bunların TiN kaplı olanlarının yüzeyden itibaren sertlik değişimi. (Oksidasyon süresi 700 °C’de oksitlenen orijinal Ti6Al4V numunesi için 40 saat, 750 °C’de oksitlenen orijinal Cp numunesi için 24 saat, TiN kaplı olan Cp numunesi için 4 saat, orijinal Ti6Al4V numunesi için 6 saat, TiN kaplı Ti6Al4V numunesi için 8 saattir.)



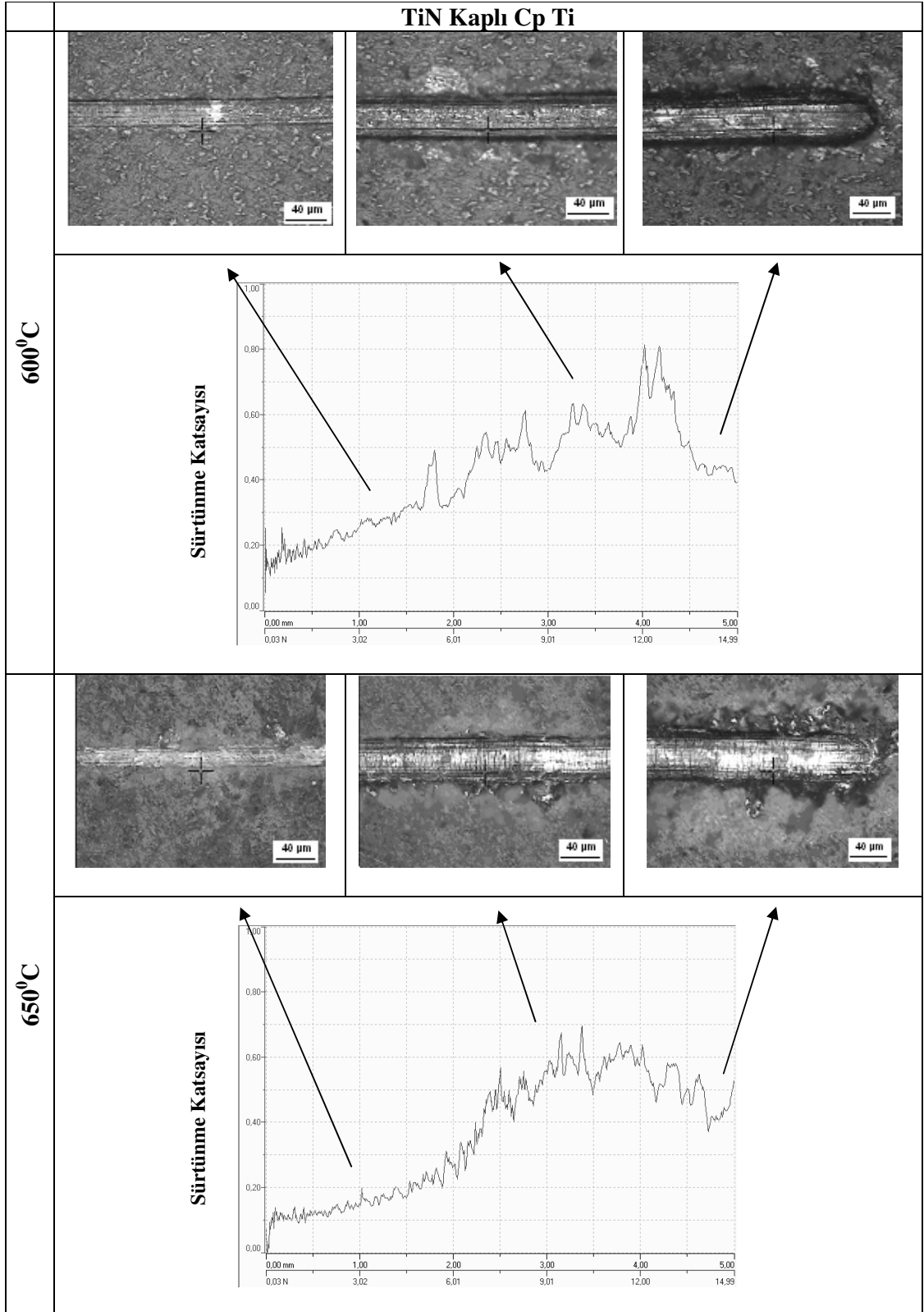
#### 4.6. Termal Oksidasyon İşleminin Çizik Direncine Etkisi

Orijinal Cp Ti ve Ti-6Al-4V alaşımı ve bunların TiN kaplanmış olanlarına 600 ve 650<sup>0</sup> C sıcaklıklarda 48 saat süreyle termal oksidasyon işlemi uygulandıktan sonra numunelerin yapışma özelliklerinin belirlenmesi için gerçekleştirilen çizik testlerinin sonuçları elde edilen izlerinin görünüşleri, sürtünme kuvvetinin normal yüke karşı değişimleri Tablo 4.11, 4.12, 4.13 ve 4.14' de sırası ile verilmiştir. Tablo 4.11 ve Tablo 4.12'de görüleceği gibi orijinal Cp Ti ve TiN kaplanmış Cp Ti numunelerde genel olarak sürekli olarak artan çizme yükü ile birlikte numunelerde oluşan çatlaklar artmakta ve maksimum çizme yüküne (15 N) yaklaştıkça yüzeylerde oluşan oksit tabakası tamamen ortadan kalkarak batıcı uç altlık malzemeye ulaşmaktadır. 600 °C'de 48saat süre ile oksidasyon işlemine tabi tutulmuş orijinal Cp Ti ve TiN kaplanmış Cp Ti numuneler benzer bir çizik davranışı göstermişlerdir. Çizik izi içinde oldukça çok sayıda ve ince çatlaklar oluşmuştur. Bu numunelerden elde edilen optik mikroskop görüntülerinin sürtünme katsayısı ve akustik emisyon sinyallerinin birlikte değerlendirilmesi sonucunda elde edilen 600 °C için kritik yük (Lc) değerleri orijinal Cp Ti için 4,2 N, TiN Kapılı için 4,3 N' dur. 650 °C' de 48 saat süre ile oksidasyon işlemine tabi tutulmuş orijinal Cp Ti ve TiN kaplanmış Cp Ti numunelerde ise çizik izinde oluşan çatlak sayısında azalmayla birlikte çizik izinde oluşan çatlaklar daha belirgin ve büyüktür. 600 °C' de 48 saat süre ile oksidasyon işlemine tabi tutulmuş orijinal Cp Ti ve TiN kaplanmış Cp Ti numunelerin aksine 650 °C' de aynı süre ile oksidasyon işlemine tabi tutulmuş orijinal Cp Ti ve TiN kaplanmış Cp Ti numunelerde maksimum çizme yüküne yaklaşıldığında oluşan oksit tabakasının çizik izinin etrafındaki yüzeyden büyük parçalar şeklinde attığı belirlenmiştir. 650 °C'de oksidasyon işlemine tabi tutulan TiN kaplanmış Cp Ti numunesinde, aynı oksidasyon işlem koşullarına sahip orijinal Cp Ti numunesine göre daha düşük çizme yüklerinde çizik izinde daha fazla sayıda belirgin çatlaklar oluşmakta ve yüzeyde oluşan oksit tabakasında atmalar görülmektedir. Bunlara bağlı olarak 650 °C'de 48 saat süre ile oksidasyon işlemine tabi tutulmuş orijinal Cp Ti ve TiN kaplanmış Cp Ti numunelerin Lc değerleri sırası ile orijinal Cp Ti için 9 N, TiN kapılı için 8 N olarak belirlenmiştir. Bütün bu ifade edilenlerin ışığında 600 °C'de 48 saat süre ile oksidasyon işlemine tabi tutulmuş orijinal Cp Ti ve TiN kaplanmış Cp Ti numunelerin yapışma özellikleri bir birine yakın iken 650 °C'de 48 saat süre ile oksidasyon işlemine tabi tutulmuş orijinal Cp Ti numune aynı koşullarda oksidasyon işlemine tabi tutulmuş TiN kaplı Cp Ti numuneye göre daha iyi yapışma özelliği göstermektedir.

**Tablo 4.11:** 600 ve 650 °C’de 48 saat süreyle oksidasyon uygulanmış Orijinal Cp Ti numunesinin çizik testleri sonucu yüzey görünümü ve sürtünme katsayısının artan yüklerle değişimini gösteren grafikler.



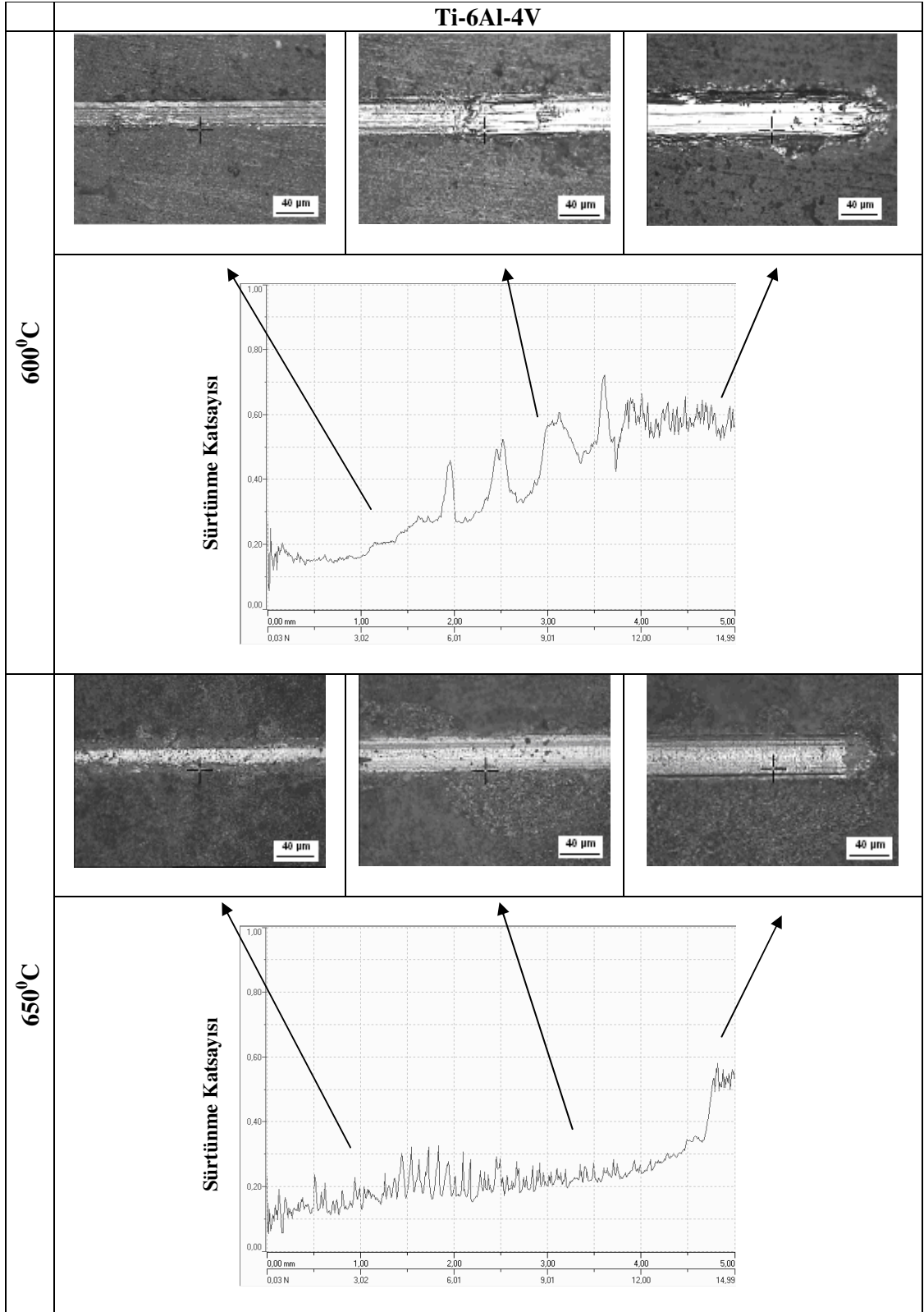
**Tablo 4.12:** 600 ve 650 °C’de 48 saat süreyle oksidasyon uygulanmış TiN Kaplı Cp Ti numunesinin çizik testleri sonucu yüzey görünümü ve sürtünme katsayısının artan yüklerle değişimini gösteren grafikler.



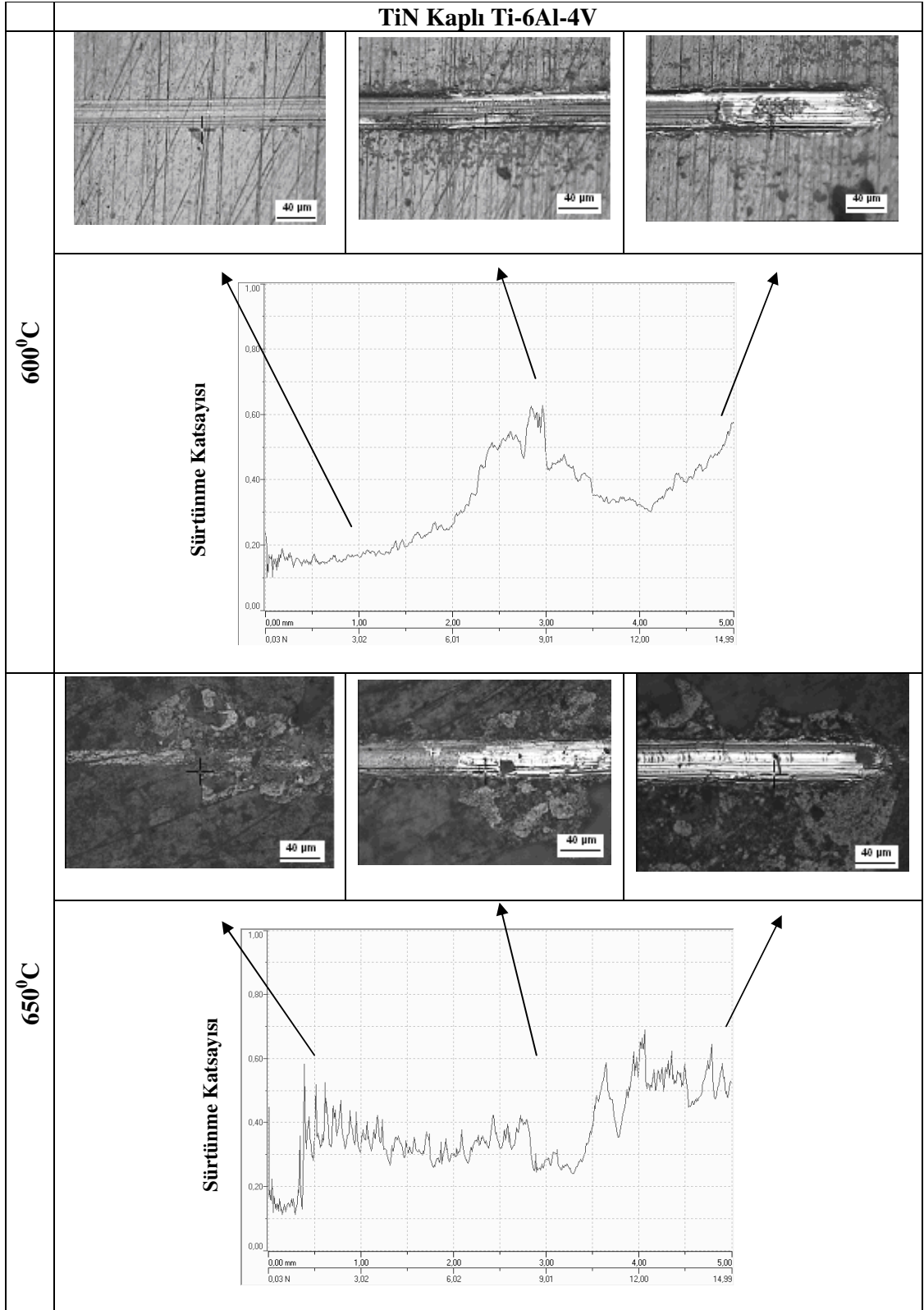
600<sup>0</sup>C'de 48 saat süreyle termal oksidasyon işlem tabi tutulmuş orijinal Ti-6Al-4V ve TiN kaplanmış Ti-6Al-4V numunelerinin çatlak morfolojisi tamamıyla benzer olup, maksimum çizik yüküne yaklaştıkça yüzeyden oksit tabakasının attığı görülmüştür. Bu numunelerden elde edilen optik mikroskop görüntülerinin sürtünme katsayısı ve akustik emisyon sinyallerinin birlikte değerlendirilmesi sonucunda elde edilen Lc değerleri orijinal Ti-6Al-4V alaşımı için 4,5 N ve TiN kaplı numune için 7,2 N' dur. 650<sup>0</sup> C sıcaklıkta 48 saat süreyle termal oksidasyon işlem tabi tutulmuş Ti-6Al-4V ve TiN kaplanmış Ti-6Al-4V numunelerinde ise oldukça bir birinden farklı çizik izine sahiptirler. 650<sup>0</sup> C'de 48 saat süreyle termal oksidasyon işlem tabi tutulmuş orijinal Ti-6Al-4V numunesinde çizik izinde çok sayıda çatlak bulunmasına rağmen maksimum çizik yükünde yüzeyden oksit tabakasının attığı belirlenmiştir. TiN kaplanmış Ti-6Al-4V numunesinde ise çizik testinin hemen başında, yüzeyde oluşan oksit tabakasında atmalar görülmüş ve sürekliliğini kaybetmiştir. 650<sup>0</sup> C sıcaklıkta 48 saat süreyle termal oksidasyon işlemi uygulanmış orijinal Ti-6Al-4V ve TiN kaplanmış Ti-6Al-4V numunelerinin Lc değerleri ise orijinal Ti-6Al-4V alaşımı için 7,2 N ve TiN kaplı numune için 1,9 N' dur. 600<sup>0</sup> C'de 48 saat süre ile oksidasyon işlemi uygulanmış TiN kaplanmış Ti-6Al-4V numunesinin yapışma özellikleri orijinal Ti-6Al-4V numunesinden daha iyi iken 650<sup>0</sup> C'de 48 saat süre ile oksidasyon işlemine tabi tutulmuş orijinal Ti-6Al-4V numune aynı koşullarda oksidasyon işlemine tabi tutulmuş TiN kaplı Ti-6Al-4V numuneye göre çok daha iyi yapışma özelliği göstermektedir.

Genel olarak 600 ve 650<sup>0</sup> C sıcaklıklarda 48 saat süreyle termal oksidasyon işlemine tabi tutulmuş orijinal Cp Ti ve TiN kaplı Cp Ti numuneler benzer yapışma özelliği gösterirken 600<sup>0</sup> C'de TiN kaplanmış Ti-6Al-4V alaşımı daha iyi yapışma özelliği göstermiştir. 650<sup>0</sup> C'de ise Ti-6Al-4V alaşımı daha iyi yapışma özelliği göstermektedir. 600<sup>0</sup> C'de yüzeyde oluşan oksit tabakasının çok ince olması nedeniyle çizik testi esnasında, artan çizme yüküne bağlı olarak oluşan oksit tabakası çizik deneyinin başlangıcında çatlama ve daha sonra batıcı uç oksijen difüzyonu ile sertleşmiş bölgeye girerek burada çatlaklar oluşturduğu düşünülmektedir. Bu nedenle 600<sup>0</sup> C'de oksidasyon işlemi uygulanmış numunelerde elde edilen Lc değerleri daha düşük çıkmaktadır. Fakat çizik izinde oluşan hasar karakteri açısından (sadece ince çatlaklar) 650<sup>0</sup> C'de oksidasyon işlemine tabi tutulmuş orijinal numuneler TiN kaplanmış Cp Ti ve Ti-6Al-4V numunelere göre daha karardır. 650<sup>0</sup> C'de numunelerin yüzeyinde oluşan oksit tabakasının kalınlığının artması oksit tabakasındaki gerilmenin artmasına neden olmaktadır. Çizik testleri sonrasında bu sıcaklıkta oksidasyon işlemi uygulanmış tüm numunelerde oluşan çizik izlerinde meydana gelen çatlakların 600<sup>0</sup> C'de oluşan çatlaklardan daha büyük ve daha belirgin olması bu durumu açıklamaktadır.

**Tablo 4.13:** 600 ve 650 °C’de 48 saat süreyle oksidasyon uygulanmış Ti-6Al-4V numunesinin çizik testleri sonucu yüzey görünümü ve sürtünme katsayısının artan yüklerle değişimini gösteren grafikler.



**Tablo 4.14:** 600 ve 650 °C’de 48 saat süreyle oksidasyon uygulanmış TiN Kaplı Ti-6Al-4V numunesinin çizik testleri sonucu yüzey görünümü ve sürtünme katsayısının artan yüklerle değişimini gösteren grafikler.





#### 4.7. Termal Oksidasyon İşleminin Rockwell C Testi Sonuçlarına Etkisi

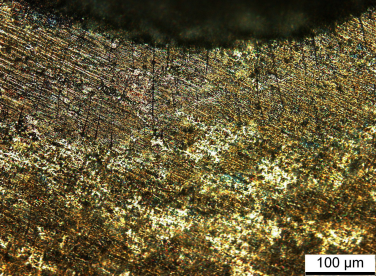
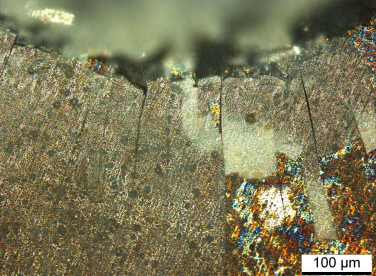
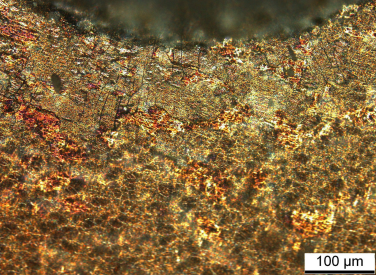
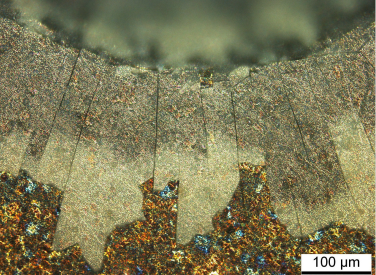
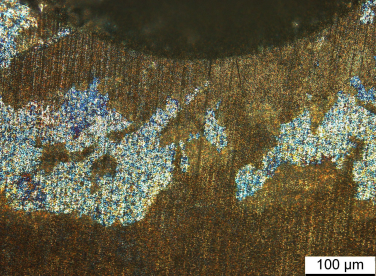
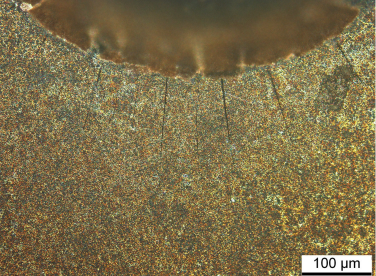
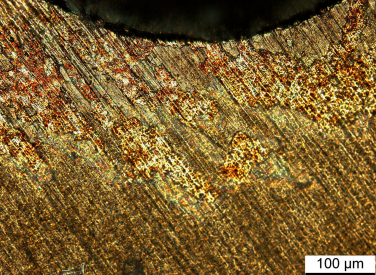
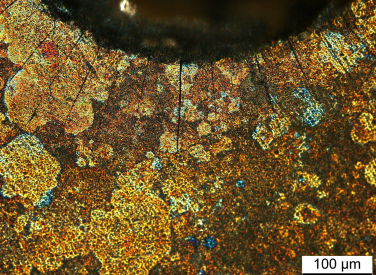
Rockwell C testi kaplamaların altlık malzemesine yapışma özelliğinin incelenmesi için en yaygın ve pratik olarak uygulama imkanı olan yöntemlerden birisidir. Kaplanmış numunelere 150 kg'lık normal yük kullanılarak standart Rockwell C testi Almanlar tarafından geliştirilmiş ve standartlaştırılmıştır[50,51]. Yapışmanın değerlendirilebilmesi için HF1 ile HF6 arasında değişen ve yapışmanın kalitesini belirten kalitatif bir sınıflandırma yapılmıştır. Rockwell C yöntemi ile kaplama ile altlık malzeme arasındaki yapışmanın değerlendirilmesi ile ilgili sınıflandırma Ek A Şekil A.1'de verilmiştir. İz bölgesinde yapılan optik mikroskop incelemeleri sonucunda kaplama malzemesinin altlık malzemesinden büyük tabakalar şeklinde ayrılması kaplamanın iyi yapışmadığının bir göstergesi olarak kabul edilmiştir. Diğer durumlarda ise yine kaplamada oluşturulan Rockwell C izi ve çevresinde yapılan optik mikroskop incelemesinde, iz etrafında oluşan çatlaklar, bu çatlakların miktarları ve büyüklükleri ve aynı zamanda kaplamanın altlık malzemesinden ayrılıp ayrılmadığı incelenerek kaplamaların altlık malzemesine yapışmalarının kabul edilebilir düzeylerde olup olmadığı karşılaştırılmalı olarak belirlenmiştir.

Orijinal ve TiN kaplı Cp Ti ve Ti-6Al-4V alaşımına ait Rockwell C testi sonuçları Talo 4.15'de verilmiştir. Tablo 4.15'de görüleceği gibi 600 °C'de 48 saat süreyle oksidasyon işlemine tabi tutulmuş orijinal Cp Ti ve TiN kaplı Cp Ti numunelerinin Rockwell C izleri etrafında çok az sayıda ve benzer karakterde çatlaklar oluştuğu ve plastik deformasyonun daha çok olduğu tespit edilmiştir. Orijinal ve TiN kaplı Ti-6Al-4V alaşımının Rockwell C izleri etrafında orijinal ve TiN kaplı Cp Ti numunelerinden farklı olarak daha çok plastik deformasyon oluşmuştur ve çatlaklar çok belirgin değildir. Orijinal Ti-6Al-4V numunesinin Rockwell C izleri etrafında az da olsa çatlaklar görülürken TiN kaplı Ti-6Al-4V numunesinde sadece plastik deformasyon oluştuğu belirlenmiştir. Orijinal ve TiN kaplı Ti-6Al-4V numuneler, orijinal ve TiN kaplı Cp Ti numunelerine göre bu sıcaklıkta çatlamaya daha fazla direnç göstermişlerdir.

650 °C'de 48 saat süreyle oksidasyon işlemine tabi tutulmuş orijinal Cp Ti ve TiN kaplı Cp Ti numunelerinin Rockwell C izleri etrafında benzer yapıda biri birine yakın sıklıkta, uzun radyal çatlaklar olmuştur. Orijinal ve TiN kaplı Ti-6Al-4V numunelerin ise etrafında kısa sık çatlaklar oluşurken TiN kaplı Ti-6Al-4V numunesinin Rockwell C izleri etrafında daha fazla sayıda radyal çatlaklar görülmüştür. 650 °C'de artan oksit tabakası kalınlığının yüzeydeki gerilmeleri arttırması nedeniyle bu sıcaklıkta oluşturulan oksit tabakalarının yapışma özellikleri 600 °C'ye nazaran daha kötüdür. 650 °C'de Rockwell C izleri etrafında daha fazla sayıda ve yoğun radyal çatlaklar oluşması bunu daha iyi açıklamaktadır.

Sonuç olarak 600 °C’de daha iyi bir yapışma özelliği olduğu görülmüştür. 600 °C’de TiN kaplı Ti-6Al-4V numunesinin 650 °C’de ise orijinal Ti-6Al-4V numunesinin diğer numunelere göre çatlak direncinin daha iyi olduğu tespit edilmiştir Bu durum çizik testinde elde edilen sonuçlarla da uyumluluk göstererek desteklemektedir.

**Tablo 4.15:** 600 ve 650 °C’de 48 saat süreyle oksidasyon uygulanmış Orijinal Cp Ti, Ti-6Al-4V alaşımı ve bunların TiN kaplı olanlarının Rockwell C izleri yüzey görünümü.

Numuneler		600 °C	650 °C
Cp Ti	Orijinal		
	TiN Kaplı		
Ti6Al4V	Orijinal		
	TiN Kaplı		

## 5. GENEL SONUÇLAR

600, 650, 700, ve 750 °C'de fırın atmosferinde yapılan termal oksidasyon işleminin orijinal durumdaki ve TiN kaplı Cp Ti ve Ti-6Al-4V numunelerinin özellikleri üzerindeki etkileri aşağıda sıralanmıştır.

1. Termal oksidasyon işlemi öncesi orijinal Cp Ti ve Ti-6Al-4V numunelerine uygulanan TiN kaplama işlemi yüzey sertliğini belirgin bir şekilde arttırmıştır.
2. Termal oksidasyon işlemi sonrasında tüm numune yüzeylerinde oksit tabakası oluşmuş ve metal içerisine oksijen difüzyonu gerçekleşmiştir. Oluşan oksit tabakası rutil formundaki TiO<sub>2</sub>'dir. Oksijen difüzyonu sonucu oksit tabakasının altında oksijen difüzyon bölgesi oluşmuştur. Oksijen difüzyon bölgesinin derinliği sıcaklığa bağlı olarak artmaktadır. Yapılan oksidasyon kinetiği analizlerinde oksidasyon aktivasyon enerjileri Cp Ti için 272,2 kJ., TiN kaplı Cp-Ti için 303,4 kJ., Ti6Al4V alaşımı için 277,2 kJ., TiN kaplı Ti6Al4V alaşımı için 283,5 kJ.olarak hesaplanmıştır. Bu değerlerden de anlaşılacağı gibi TiN kaplı numunelerin aktivasyon enerjileri bir miktar yüksek çıkmıştır. Bunun sonucu olarak TiN kaplama oksidasyonu sürecini yavaşlatıcı bir etki göstermiştir.
3. Oksidasyon işlemleri sonrası yapılan oksijen difüzyon bölgesi ve oksit tabakası kalınlık ölçümleri sonuçlarında TiN kaplı numunelerin TiN kaplı olmayanlara göre bir miktar daha yüksek kalınlıkta oksit tabakası ve daha düşük derinlikte oksijen difüzyon bölgesi içerdiği belirlenmiştir. Bu da TiN kaplamanın oksidasyon sürecini yavaşlattığını ispatlamaktadır.
4. Cp Ti ve Ti-6Al-4V numunelerinde artan oksidasyon sıcaklığı ile yüzey pürüzlülüğü de artmaktadır. Diğer bir deyişle oksit tabakasının kalınlaşması ile yüzey pürüzlülüğü artmaktadır. TiN kaplı numunelerde ise yüzey pürüzlülüğündeki artış daha düşük düzeydedir.
5. Sertlik değerleri tüm numuneler için artan sıcaklıklarla artış göstermiştir. Düşük yüklerde oksit tabakası içerisinde kalacak şekilde yapılan yüzey ve kesit sertlik ölçümlerinde TiN kaplı numunelerin yüzeyinde bulunan oksit tabakasının biraz daha kalın ve yüzey gerilmesinin daha fazla olması

nedeniyle orijinal numunelere göre sertlik daha yüksek çıkmaktadır. Fakat artan yüklerde batıcı ucun daha derinlere penetre etmesi ve oksijen difüzyon bölgesinin orijinal numunelerde bir miktar daha geniş olması nedeniyle orijinal numunelerin sertlikleri TiN kaplı olanlardan daha yüksek çıkmaktadır. Artan yüklerle birlikte sertlik değerleri tüm numuneler için sabit değerlere ulaşmaktadır.

6. Çizik testi ve Rockwell C sonuçlarına göre 600 °C'de oksidasyon işlemi uygulanan numuneler daha iyi yapışma özelliği göstermektedir. 650 °C'de ise daha yüksek çizik direnci elde edilmesine rağmen çatlak direnci azalmaktadır. Her iki sıcaklıkta da orijinal ve TiN kaplı Cp Ti numuneler benzer yapışma ve çatlama direnci gösterirken 600 °C'de TiN kaplı Ti-6Al-4V numunesi daha dirençliyken, 650 °C'de Ti-6Al-4V numunesi daha yüksek çatlama ve çizik direnci göstermektedir.

## KAYNAKLAR

- [1] **Dong, H., Li, X.Y.**, 1999. Oxygen boost diffusion for the deep-case hardening of titanium alloys, *Materials Science and Engineering*, **A280**,303-310.
- [2] **Vaz, F., Machado, P., Rebouta, L., Mendes, J.A., Lanceros-Mendes, S., Cunha, IL., Nascimento, S.M.C., Riviere, J.P., Alves, E., Sidor, A.**, 2002. Physical and morphological characterization of reactively magnetron sputtered TiN films,*Thin Solid Films*, **420**, 421-428.
- [3] **Milosev, I., Strehblow, H.-H., Navinsek, B.**, 1997. Comparison of TiN, ZrN and CrN hard nitride coatings: Electrochemical and thermal oxidation, *Thin Solid Film*, **303**, 246-254.
- [4] **Boylece, A., Qi, P.-Y., Dong, H., Bell, T.**, 1998.Surface modification of titanium alloys for combined improvements in corrosion and wear resistance, *Surface and Coating Technology*, **107**, 125-132.
- [5] **Güteryüz, H., Çimenoğlu, H.**, 2005. Surface modification of a Ti-6Al-4V alloy by thermal oxidation, *Surface & Coatings Technology*, **192**, 164-170.
- [6] **Borgioli, F., Galvanetto, E., Iozzelli, F., Pradeli, G.**, 2005. Improvement of wear resistance of Ti6Al4V aloy of thermal oxidation, *Materials Letters*, **25**, 247-252.
- [7] **Brunette, D.M., Tengwall, B., Terxtor, M. and Thomsen, P.**,2001. Titanium in medicine, Springer Verlag, Hidelberg.
- [8] **Young, L.**, 1961. Anodic Oxide Films, Academic Pres., New York.
- [9] **Xiaolong, Zhu, Kyo-Han, Kim**, 2001. Anodic oxide films containing Ca and P of titanium biomaterial, *Biomaterials*, **22**, 2199-2206.
- [10] **Dearnley, P.A.**, 2004. A brief review of test methodologies for surface-engineered biomedical implant alloys, *Surface & Coatings Technology*, **15**, 358-366.
- [11] **Massaro, C., Protolo, P., De Riccardis, M., Textor, M., Spencer, N.D.**, 2002. The surface properties of commercial titanium dental implants Part 1: Chemical composition, *Materials in Medicine*, **13**, 535-548.

- [12] **Boyer, R., Welsch, G. and Collings, E.W.**, 1994. Materials properties handbook: Titanium alloys, ASM International, Materials Park, Ohio.
- [13] **Xuanyong, Liu, Paul, Chu K., Chuanxian, Ding**, 2004. Surface modification of titanium, titanium alloys and related materials for biomedical applications, *Materials Science and Engineering*, **R47**, 49-121.
- [14] **Kofstad, P.**, 1988. High Temperature Corrosion, Elsevier Applied Science, Essex.
- [15] **Gobel, M., Haannappel, V.A.C. and Stroosnijder, M.F.**, 2001. On the determination of diffusion coefficients of oxygen in one-phase Ti ( $\alpha$ -Ti) and two-phase ( $\alpha$ -and  $\beta$ -Ti) by micro-hardness measurement, *Oxidation of Metals*, **55**, 137-151.
- [16] **Weissman, S. and Shrier, A.**, 1968. Strain distribution in oxidized alpha titanium crystals, The science, technology and application of titanium, 441-458, Jaffee, R.I., Promisel, N.E., Pergamon Press, London.
- [17] **Shamblen, J.E. and Redden, T.K.**, 1968. Air contamination and embrittlement of titanium alloys, in the science, technology and application of titanium, 199-208, Jaffee, R.I., Promisel, N.E., Pergamon Press, London.
- [18] **Unnam, J., Shenoy, R.N. and Clark, R.K.**, 1986. Oxidation of commercial purity titanium, *Oxidation of Metals*, **26**, 231-252.
- [19] **Yan, W., Wang, X.X.**, Surface hardening of titanium by thermal oxidation, 2004. *Journal of Materials Science*, **39**, 5583-5585.
- [20] **Perez, P.**, 2005. Influence of nitriding on the oxidation behaviour of titanium alloys at 700 °C, *Surface & Coatings Technology*, **191**, 293-302.
- [21] **Sonoda, T., Kato, M.**, 1997. Coating of Ti-6Al-4V alloy substrate with Ti/N compositional gradient film by reactive DC sputtering, *Materials Research Bulletin*, **32**, No. 7, 899-905.
- [22] **Shenhar, A., Gotman, I., Radin, S., Ducheyne, P., Gutmanas, E.Y.**, 2000. Titanium nitride coatings on surgical titanium alloys produced by a powder immersion reaction assisted coating method: residual stresses and fretting behavior, *Surface & Coatings Technology*, **126**, 210-218.
- [23] **Wen-Jen, Chou, Ge-Ping, Yu, Jia-Hong, Huang**, 2003. Effect of heat treatment on the structure and properties of ion-plated TiN films, *Surface & Coatings Technology*, **168**, 43-50.

- [24] **Her-Hsiung, Huang, Chu-Hui, Hsu, Szu-Jung, Pan, Ju-Liang, He, Chun-Cheng, Chen, Tien-Ling, Lee,**2005. Corrosion and cell adhesion behavior of TiN-coated and ion-nitrided titanium for dental applications, *Applied Surface Science*, **244**, 252-256.
- [25] **Pişken, B.**, 2003. Fiziksel buhar biriktirme yönteminde hedef malzemeyi sıçratma ve buharlaştırma yöntemleri, *Bitirme Tezi*, Y.T.Ü. Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, İstanbul.
- [26] **Bhusun, B.,Gupt, B. K.**, 1991. Handbook of tribology, 15.1-15.71, 9.1-9.60, Mc Graw-Hill Inc., London.
- [27] **Smith, D.L.**, 1995. Thin Film Deposition: Principles and Practices, Mc Graw-Hill Inc., USA.
- [28] **Gissler, W. and Jehn, H.A.**, 1992. Advanced techniques for surface engineering **1**, 20-29, 31-68, 181-197, 275-294, Mc Graw-Hill Inc., USA.
- [29] **Johson, P.C.**, 1989. Vapor deposition of thin films, *Plating and Surface Finishing*, **25**, 30-33.
- [30] **Hurkmans T., Hauzer F., Buil B., Engel K., Tietema R.**,1995. A New Large Volume PVD Coatings System Using Advanced Controlled rc and Combined Arc/Unbalanced Magnetron Deposition Techniques, *Surface&Coatings Technology*, **92**, 62-68.
- [31] **Vyskocil, J. and Musil, J.**, 1992. Cathodic arc Evaporation in Thin Film Technology, *J.Vac.Sci. Technol. A.*, **10**, No:4.
- [32] **Kesik, M**, 1997. Mo-N Esaslı PVD Kaplamaların Oksidasyon Davranışları, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [33] **Fontana, L.C., Muzart, J.L.R.**, 1998. Characteristics of triode magnetron sputtering: the morphology of deposited titanium films, *Surface&Coatings Technology*, **107**, 24-30.
- [34] **Cansever, N**, 2003. Manyetik Alanda Sıçratma Yöteminde Son Gelişmeler, Y.T.Ü. Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, İstanbul.
- [35] <http://www.pvd-coatings.co.uk>.
- [36] **Bunshata, R. F.**, 1980. High Rate Physical Vapor Deposition Processes, 21-26, Agard Lecture Series No:106, Materials Coating Techniques, Harford House, London.

- [37] **Morosanu, C.E.**, 1990. Thin films by CVD, *Thin Films Science and Technology*, **7**, 215-221.
- [38] **Kurtz, S.R. and Gordon, R.G.**, 1986. Chemical vapor deposition titanium nitride at low temperatures, *Thin Solid Films*, **140**, 277-290.
- [39] **Dong-Hau, K., Kwon-Wen H.**, 2001. Kinetics and microstructure of TiN coatings by CVD, *Surface&Coatings Technology*, **135**, 150-157.
- [40] **Li, J.F., Liao H., Normand, B., Cordier, C., Maurin, G., Foct, J., Coddet C.**, 2003. Uniform design method for optimization of process parameters of plasma sprayed TiN coatings, *Surface&Coatings Technology*, **176**, 1-13.
- [41] **Ohring, M.**, 1992. The Materials Science of Thin Films, pp. 110-123, Stevens Institute of Technology Department of Materials Science and Engineering Academic Press, New Jersey.
- [42] **Minato, M.**, 1997. Functional decorative film by ion plating , *Materials Science Forum*, **246**, 207-224.
- [43] **Kasukabe, Y., Wang, J.J., Yamamura T., Yamamoto S., Fujino Y.**, 2004. Nitriding transformation of titanium thin films by nitrogen implantation, *Thin Solid Films*, **464**, 180-184.
- [44] **Aydingüllü, M.**, 1998. Ti-N ve Cr-N Esaslı Kaplamaların Davranışları, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [45] **Piscanec, S., Ciacchi, L.C., Veselli, E., Comelli G., Meriani, S., De Vita, A.**, 2004. Bioactivity of TiN-coated titanium implants, *Acta Materialia*, **52**, 1237-1245.
- [46] <http://www.brycoat.com>
- [47] **Naresh, C., Tompkins, H.G.**, 1992. Titanium nitride oxidation chemistry: An X-ray photoelectron spectroscopy study, *J. Appl. Phys.*, **72**, 072-3079.
- [49] **Esaka, F., Furuya, K., Shimida H., Imamura, M., Matsubayashi, N., Sato, H., Nishijima, A., Kawana, A., Ichimura, H., Kikuchi, T.**, 1997. Comparison of surface oxidation of titanium nitride and chromium nitride films studied by x-ray absorption and photoelectron spectroscopy, *J. Vac.Sci. Technol.*, **A 15(5)**, 2521-2528.
- [50] **Heinke, W., Leyelnd, A., Matthews, A., Berg, G., Fresrich, C., Broszeit, E.**, 1995. Evaluation of PVD nitride coatings, using impact, scratch and Rockwell C adhesion tests, *Thin Solid Films*, **270**, 431-438.



- [51] **Su Y.L., Kao,W.H.**, 2003.Tribological behaviour and wear mechanism of MoS<sub>2</sub>-Cr coatings siliding against various counterbody,Tribol.Inter., **36**, 11-23.
- [52] **Güteryüz, H.**, 2003. Surface Treatment of Ti-6Al-4V Alloy by Thermal Oxidation, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

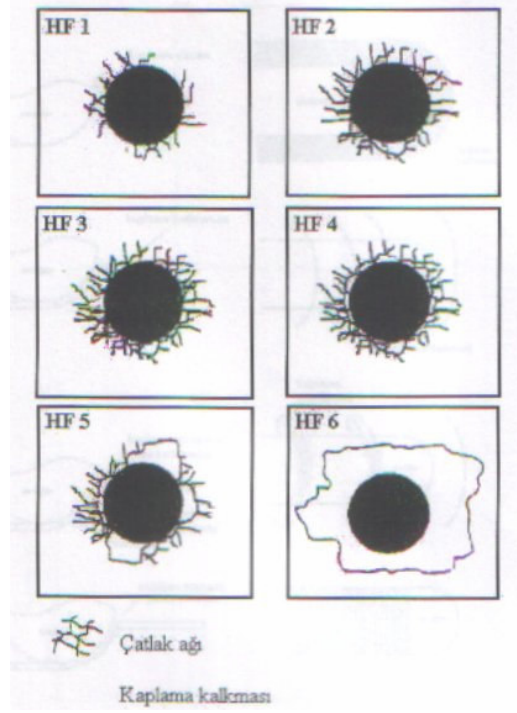
## EKLER

**Tablo A.1:** Termal oksidasyon işlemi sonrasında 1600x büyütmede optik mikroskopta belirlenen oksijen difüzyon zonu kalınlıkları açısından orijinal numunelerle TiN kaplı numunelerin karşılaştırılması.

Sıcaklık (°C)	Süre (Saat)	Cp Ti		Ti6Al4V	
		Orijinal	TiN Kaplı	Orijinal	TiN Kaplı
600 °C	48	3,34 µm	2,29 µm	6,98 µm	4,69 µm
650 °C	48	8,06 µm	8,2 µm	18,39 µm	17,15 µm
700 °C	40			35,26 µm	
	48	18,77 µm	15,72 µm		35,23 µm
750 °C	4				35,53µm
	6			32,91 µm	
	12	19,69 µm			
	16		15,38 µm		

**Tablo A.2:** Termal oksidasyon işlemi sonrasında 1600x büyütmede optik mikroskopta belirlenen oksit tabakası kalınlıkları açısından orijinal numunelerle TiN kaplı numunelerin karşılaştırılması.

Sıcaklık (°C)	Süre (Saat)	Cp Ti		Ti6Al4V	
		Orijinal	TiN Kaplı	Orijinal	TiN Kaplı
600 °C	48	1,12 µm	1,44 µm	1,26 µm	1,66 µm
650 °C	48	2,42 µm	2,46 µm	2,42 µm	2,32 µm
700 °C	40			7,96 µm	
	48	3,58 µm	5,82 µm		6,09 µm
750 °C	4				5,07 µm
	6			4,98 µm	
	12	6,84 µm			
	16		8,36 µm		



**Şekil A.1:**Rockwell indantasyon testinde kaplama yüzeyinde oluşabilecek hasar türlerinin şematik gösterimi [50].

## **ÖZGEÇMİŞ**

Baran PİŞKEN 1980 yılında Van'da doğdu. Ortaokul ve lise öğrenimini Vangözü Anadolu Lisesinde tamamlayarak 1998 yılında mezun oldu. Aynı yıl Yıldız Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünü kazandı. Bu bölümden 2003 yılında mezun olduktan sonra aynı yıl İstanbul Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Malzeme Mühendisliği Programında yüksek lisans öğrenimine başladı.