

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TİTANYUM ve TİTANYUM ALAŞIMLARININ
YÜZEY ÖZELLİKLERİNİN PLAZMA (İYON)
NİTRÜRLEME İLE GELİŞTİRİLMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Müh. Hakan YILMAZER**

**Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ**

**Programı : ÜRETİM METALURJİSİ VE
TEKNOLOJİLERİ MÜHENDİSLİĞİ**

TEMMUZ 2008

**TİTANYUM ve TİTANYUM ALAŞIMLARININ
YÜZEY ÖZELLİKLERİNİN PLAZMA (İYON)
NİTRÜRLEME İLE GELİŞTİRİLMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Müh. Hakan YILMAZER
(506061208)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 24 Temmuz 2008
Tezin Savunulduğu Tarih : 24 Temmuz 2008**

Tez Danışmanı: Prof.Dr. M. Ercan AÇMA

Doç.Dr. Şafak YILMAZ

Diğer Jüri Üyeleri Prof.Dr. Okan ADDEMİR

Prof.Dr. Kelami ŞEŞEN

Yard.Doç.Dr. Celalettin ERGUN

TEMMUZ 2008

ÖNSÖZ

Tez çalışmamın her safhasında bana zaman ayıran, öneri ve yardımlarını esirgemeyen değerli hocalarım Prof. Dr. M. Ercan AÇMA ve Doç. Dr. Şafak YILMAZ'a, hem deneysel çalışmalarımda bana büyük yardımda bulunan hem de değerli katkılarıyla beni aydınlatan Yrd. Doç. Dr. Celalettin Ergun, Yrd. Doç. Dr. Turgut GÜLMEZ, ve Ar.Gör. Hasan Gökçe'ye teşekkür ederim.

Maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen aileme teşekkür ederim.

Temmuz, 2008

Hakan YILMAZER

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR	v
TABLO LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	vii
SEMBOL LİSTESİ	viii
ÖZET	x
SUMMARY	xi
1. GİRİŞ	1
2. YÜZEY İŞLEMLERİ VE NİTRÜRLEME	4
2.1. Giriş	4
2.2. Nitrürleme	5
2.3. Nitrürleme Yöntemleri	5
2.3.1. Katı Nitrürleme	5
2.3.2. Tuz Banyosunda (Sıvı) Nitrürleme	6
2.3.3. Gaz Nitrürleme	6
2.3.4. Plazma (İyon) Nitrürleme	7
2.4. Nitrürlemelerde Karşılaşılan Zorluklar ve Kısıtlamalar	8
3. TİTANYUM ve PLAZMA (İYON) NİTRÜRLLENMESİ	10
3.1. Giriş	10
3.2. Titanyum ve Titanyum Alaşımları	11
3.2.1. Titanyumun Bulunuşu ve Üretimi	11
3.2.2. Genel Özellikleri	11
3.2.3. Ticari Saffiyette Titanyum	16
3.2.4. $\alpha+\beta$ Alaşımları ve Ti-6Al-4V	17
3.2.5. Titanyumun Yüzey Özellikleri	18
3.3. Titanyumun Plazma İyon Nitrürlenmesi	19
3.3.1. Giriş	19
3.3.2. Plazma İyon Nitrürlemenin Temel Nitelikleri	21
3.3.2.1. Plazma ortam	21
3.3.2.2. Elektrik Boşalma mekanizması	23
3.3.2.3. Parlak Boşalma (Glow Discharge)	23
3.3.3. Nitrürleme Sonucu Oluşan Tabakalar	27
3.3.3.1. Yayınım (Difüzyon)	28
3.3.3.2. Bileşik (Compound) Tabakası	28
3.3.4. Alaşım Elementlerinin Etkisi	29

3.3.5. Plazma İyon Nitrülenmenin Avantajları	31
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	33
4.1. Malzemeler	33
4.2. Numunelerin Metalografik Hazırlanması	33
4.3. Plazma (İyon) Nitrüleme İşlemi	34
4.4. X Işınları Difraktometresi ile Faz Analizi	36
4.5. Vickers Sertlik Ölçümü	37
4.6. Atomik Kuvvet Mikroskobu	37
5. DENEYSEL ÇALIŞMALARIN SONUÇLARI ve İRDELENMESİ	39
5.1. X-Işınları ile Faz Analizi	39
5.2. Sertlik Ölçümü ve Yayınım Tabakası	43
5.2.1. Sertlik Profilleri	43
5.2.2. Yüzey Sertliği	53
5.2.3. Yüzeyden Yayınım Tabakası	55
5.3. Atomik Kuvvet Mikroskobu ve Yüzey Pürüzlülüğü	57
6. SONUÇLAR	62
KAYNAKLAR	64
ÖZGEÇMİŞ	68

KISALTMALAR

AFM	:Atomic Force Microscope
AKM	:Atomik Kuvvet Mikroskobu
C.p. Ti	:Commercially Pure Titanium
CVD	:Kimyasal Buhar Biriktirme
DC	:Doğru akım
HSP	:Hegzagonal Sıkı Paket
HV	:Hardness Vickers
kgf	:kilogram kuvvet
PVD	:Fiziksel Buhar Biriktirme
YMK	:Yüzey Merkezli Kübik
HMK	:Hacim Merkezli Kübik
XRD	:X-ray Difraktometre

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 3.1	Titanyum alaşımları ve kullanım Alanları.....10
Tablo 3.2	Elementel titanyumun fiziksel özellikleri.....12
Tablo 3.3	Titanyumun diğer metallerle karşılaştırmalı bazı özellikleri.....13
Tablo 3.4	Titanyumun alaşım elementleri ve titanyumun yapısına etkileri.....14
Tablo 3.5	C. P.Ti ve Ti-6Al-4V alaşımın kimyasal kompozisyonu.....17
Tablo 3.6	C. P.Ti ve Ti-6Al-4V alaşımın bazı mekanik özellikleri.....17
Tablo 3.7	TiN ve Ti özellikleri.....29
Tablo 4.1	Ticari safiyetteTi ve Ti-6Al-4V alaşımın kimyasal kompozisyonu.....33
Tablo 4.2	%80N ₂ +% 20H ₂ sabit gaz atmosferinde yapılan nitrürleme işlemlerinin parametreleri.....36
Tablo 5.1	Yüzey Sertlik Değerleri.....43
Tablo 5.2	Yüzeyden Yayınım Derinlikleri.....54
Tablo 5.3	Yüzeyden Yayınım Derinlikleri.....56

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>.Sayfa No</u>
Şekil 3.1	: Ti-Sn, Ti-Al, Ti-Mo ve Ti-Mn için faz diyagramları.....14
Şekil 3.2	: α (HSP) faz biri hücresi.....15
Şekil 3.3	: β (HMK) faz birim hücresi.....15
Şekil 3.4	: Plazma iyon nitrürleme mekanizması.....19
Şekil 3.5a	: Titanyumun nitrürlenmesinde sadece H ₂ verildiği zaman parıltılı boşalma.....20
Şekil 3.5b	: Titanyumun nitrürlenmesinde H ₂ ve N ₂ aynı anda verildiği zaman parıltılı boşalma.....20
Şekil 3.6	: Doğru akımda elektrik boşalması çeşitleri ve bu boşalmalardaki gerilim-akım ilişkileri.....24
Şekil 3.7	: Ti-N ikili denge diyagramı.....26
Şekil 3.8	: Ti-6Al-4V alaşımının nitrürlenmesi oluşan fazlar.....27
Şekil 3.9	: Ti ₂ AlN tabakası.....30
Şekil 4.1	: Metkon Parlatma cihazı34
Şekil 4.2	: Plazma İyon Nitrürleme Düzeneci.....35
Şekil 4.3	: Bruker X-Ray Işınları Difraktometresi.....36
Şekil 4.4	: Vickers sertlik cihazı.....37
Şekil 4.5	: Atomik Kuvvet Mikroskobu.....38
Şekil 5.1	: Farklı sıcaklıklarda 2 saat nitrürlenmiş ticari safiyette titanyum numunelerin XRD diyagramı.....39
Şekil 5.2	: Farklı sıcaklıklarda 2 saatte nitrürlenmiş Ti-6Al-4V numunelerin XRD diyagramı.....40
Şekil 5.3	: 800 °C'de farklı sürelerde nitrürlenmiş c .p. titanyum numunelerin XRD diyagramı.....41
Şekil 5.4	: 800 °C'de farklı sürelerde nitrürlenmiş Ti-6Al-4V numunelerin XRD diyagramı.....42
Şekil 5.5	: Nitrürlenmemiş ve 2 saatte nitrürlenmiş numunelerin yüzeyden derinliğe bağlı vickers sertliği değerleri.....43
Şekil 5.6	: Nitrürlenmemiş ve 2 saatte nitrürlenmiş numunelerin derinliğe bağlı vickers sertliği değerleri.....44
Şekil 5.7	: Nitrürlenmemiş ve 4 saatte nitrürlenmiş numunelerin derinliğe bağlı vickers sertliği değerleri.....45
Şekil 5.8	: Nitrürlenmemiş ve 4 saatte nitrürlenmiş numunelerin derinliğe bağlı Vickers sertliği değerleri.....46
Şekil 5.9	: Nitrürlenmemiş ve 9 saatte nitrürlenmiş numunelerin derinliğe bağlı vickers sertliği değerleri.....47
Şekil 5.10	: Nitrürlenmemiş ve 9 saatte nitrürlenmiş numunelerin derinliğe bağlı Vickers sertlik değerleri.....47
Şekil 5.11	: Nitrürlenmemiş ve 600 °C nitrürlenmiş numunelerin derinliğe bağlı Vickers sertliği değerleri.....48

Şekil 5.12	: Nitrülenmemiş ve 600 °C nitrülenmiş numunelerin derinliğe bağlı Vickers sertliği değerleri.....	50
Şekil 5.13	: Nitrülenmemiş ve 700 °C nitrülenmiş numunelerin derinliğe bağlı Vickers sertliği değerleri.....	50
Şekil 5.14	: Nitrülenmemiş ve 700 °C saatte nitrülenmiş numunelerin derinliğe bağlı Vickers sertliği değerleri.....	51
Şekil 5.15	: Nitrülenmemiş ve 800 °C saatte nitrülenmiş numunelerin derinliğe bağlı Vickers sertliği değerleri.....	52
Şekil 5.16	: Nitrülenmemiş ve 800 °C saatte nitrülenmiş numunelerin derinliğe bağlı Vickers sertliği değerleri.....	53
Şekil 5.17	: Ticari safiyette Titanyumun Yüzey sertliğinin zamana ve sıcaklığa göre değişimi.....	54
Şekil 5.18	: Ti-6Al-4V alaşımının yüzey sertliğinin zamana ve sıcaklığa göre değişimi.....	55
Şekil 5.19	: Nitrülenmiş ticari safiyette titanyumun tabaka kalınlığının zaman ve sıcaklığa göre değişimi.....	56
Şekil 5.20	: Nitrülenmiş Ti-6Al-4V alaşımının tabaka kalınlığının zaman ve sıcaklığa göre değişimi.....	57
Şekil 5.21	: 600 °C'de 2 ve 9 saat nitrülenmiş numunelerin pürüzlülük-zaman diyagramı: X) Ticari safiyette titanyum +) Ti-6Al-4V	58
Şekil 5.22	: 800 °C'de 2 ve 9 saat nitrülenmiş numunelerin pürüzlülük-zaman diyagramı: *) Ticari safiyette titanyum X) Ti-6Al-4V.....	59
Şekil 5.23	: 2 ve 9 saat nitrülenmiş ticari safiyette titanyum numunelerin pürüzlülük-zaman diyagramı: *) 600 °C X) 800 °C.....	60
Şekil 5.24	: 2 ve 9 saatte nitrülenmiş Ti-6Al-4V numunelerin pürüzlülük-zaman diyagramı: X) 600 °C +) 800 °C	60
Şekil 5.25	: 600 °C'de 2 saatte nitrülenmiş numunelerinin AKM fotoğrafı a) Ticari safiyette titanyum b) Ti-6Al-4V.....	61
Şekil 5.26	: 800 °C'de 9 saatte nitrülenmiş numunelerinin AKM fotoğrafı a) Ticari safiyette titanyum b) Ti-6Al-4V.....	61

SEMBOL LİSTESİ

A	: Alanı
a	: Kafes sabiti
c	: Geometrik faktör
d	: Düzlemler arası uzaklık
F	: Uygulanan kuvvet
h, k, l	: İndis
HV	: Vickers Sertlik,
N	: Sabit
α	: Ti
δ	: TiN
γ_n	: Nitrülenmiş kristal yapısı
ϵ	: Ti ₂ N
λ	: Dalga boyu
θ_i, θ_f	: Işının yatayla yaptığı açılar
$\sigma_{0,2}$	: Akma dayanımı
$\sigma_{\text{Ç}}$	: Çekme dayanımı
AFM	: Atomic Force Microscope
AKM	: Atomik Kuvvet Mikroskobu
Ra	: Pürüzlülük

TİTANYUM VE TİTANYUM ALAŞIMLARININ YÜZEY ÖZELLİKLERİNİN PLAZMA (İYON) NİTRÜRLEME İLE İYİLEŞTİRİLMESİ

ÖZET

Titanyum ve titanyum alaşımları sahip olduğu üstün korozyon direnci, düşük elastiklik modülü ve yoğunluk ve yüksek mukavemet ve biyouygunluk gibi özelliklerinin iyi bir kombinasyonunu sergiler. Bu kombinasyon neticesinde biyomalzeme, uçak ve uzay sanayi ve kimya sanayi gibi alanlarda kullanılır. Ancak titanyum ve alaşımlarının bu üstün özelliklerine karşın zayıf, yetersiz yüzey özellikleri ve yüksek sürtünme katsayısına sahiptirler.

Titanyumun bu zayıf yüzey özellikleri yüzey geliştirme yöntemlerinden biri olan plazma iyon nitrürleme ile iyileştirilmektedir. Bu çalışmada Çalışma sırasında 600, 700, 800 °C gibi yüksek sıcaklık değerlerinde yapılmıştır. Nitrürleme sırasında %80 N₂-%20 H₂ oranında gaz karışımı kullanıldı. Nitrürleme süresi olarak, yapılan literatür çalışmaları göz önüne alınarak 2, 4 ve 9 saat gibi değişik sürelerde nitrürleme gerçekleştirildi. Nitrürlemeler ticari saflıkta titanyum (C. p. Ti) ve Ti-6Al-4V titanyum alaşımı malzemelerden yapılmış numunelere uygulandı. Nitrürleme sonrasında nitrürlenmiş numunelere Vickers sertlik ölçümü, X-ışınları difraktometresi ile faz analizi ve atomik kuvvet mikroskobu (AKM) ile yüzey topografyası çıkarılarak yüzey pürüzlülüğü incelenmiştir.

TREATMENT OF THE SURFACE PROPERTIES OF TITANIUM AND TITANIUM ALLOYS WITH PLASMA (ION) NITRIDING

SUMMARY

Titanium alloys exhibit an excellent combination of properties including, greater corrosion resistance, greater strength, lower modulus of elasticity and excellent biocompatibility in comparison to other metallic materials. As result of this combination titanium and its alloys are used in biomedical, aerospace and air craft industry, chemical industry. Nonetheless in comparison to the excellent combination of titanium, titanium and its alloys have poor wear resistance and high friction coefficient. These poor properties of titanium and its alloys can be treated by plasma ion nitriding which is one of the methods to treat surface properties of titanium alloys. Increase at surface hardness and so the wear resistance of nitrided titanium alloys has been provided by means of compound layer ($\text{TiN}+\text{Ti}_2\text{N}$) and diffusion zone ($\alpha\text{-Ti}$) occurred by plasma ion nitriding.

The goal of the present paper is to investigate effects of nitriding temperature and nitriding time and on microstructures, hardnesses and thicknesses of nitrided layer on surface of titanium and its alloys. A systematic study was undertaken with specimens of commercial pure Ti and Ti-6Al-4V alloy. As treatment parameters, we have used: nitriding time (from 2 to 9 hours); nitriding atmosphere ($\text{H}_2\text{-}80\%\text{N}_2$), total pressure (1 kPa) and cathode temperature (from 600 to 800 °C). The Vickers indenter, was used for analysis of the microhardness measurements. The thin hardened layer at the nitrided surface was characterized by glancing-angle X-ray diffractometer and scanning electron microscopy. X-ray diffraction analysis has confirmed the formation of $\epsilon\text{-Ti}_2\text{N}$ and $\delta\text{-TiN}$ phases on the nitrided specimens. Atomic Force Microscope (AFM) is used for analysis of changing of roughness on the titanium surface. Experimental details and characterization of plasma (ion) nitrided titanium have reported and discussed.

1. GİRİŞ

Yüzey işlemleri, malzemelerin yüzey özelliklerinin iyileştirilmesi ve geliştirilmesi için uzun süredir uygulanan yöntemlerdir. Nitrürleme işlemi yüzey sertliği veya diğer özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla azot iyonlarının malzeme içerisine yayılımı sonucu azot yoğunluğuna paralel olarak oluşturulan nitrür fazlarıyla yüzeyin geliştirilmesine dayanan termokimyasal bir yüzey işlemidir.

Malzemenin yüzeyinde azot iyonlarının yayılımına bağlı olarak nitrür tabakaları oluşturulur. Bu işlemin neticesinde malzemenin iç yapısı ile dış yapısı arasında fiziksel ve kimyasal olarak farklılık oluşur. Oluşturulan nitrür tabakaları ile uygulamalar için malzeme yüzeyinin sertlik, aşınma direnci, korozyona karşı dayanımı gibi özellikleri geliştirilip kullanım ömrü uzatılabilmektedir. Nitrürleme çeliklerin yanı sıra alüminyum (Al), titanyum (Ti) ve alaşımları ile WC-Co kesme malzemeleri gibi sinter malzemelerde uygulanabilir.

Plazma (iyon) nitrürleme teknolojisi B. Berghaus tarafından 1932 yılında Almanya'da keşfedildi, ancak endüstriyel uygulaması Almanya ve İsviçre'de bu konudaki çalışmaların gelişmesiyle 1967 yılında gerçekleşti. Yöntemin farkına varılarak, değişik uygulamaları için geliştirme çalışmalarına başlandı ve Japonya'da 1973 yılında başarıya ulaşıldı.

Bilinen nitrürleme yöntemlerine göre, plazma iyon nitrürleme işleminin; üniform sıcaklık dağılımının oluşması, düşük sıcaklıklarda ve geniş sıcaklık aralıklarında nitrürleme yapılmasına imkân vermesi, enerji ve gaz tüketiminin az olması, işlem süresinin kısa olması, nitrürleme sonrası oluşan bileşik tabaka ve yayılım tabakası kalınlıklarının kontrol edilebilmesi, yayılım olayının hızlı olması ve çevre dostu olması nedeniyle günümüzde endüstride oldukça geniş kullanım alanı bulmuştur.

Titanyum sergilediği; nontoksik yapısı, anti magnetik özelliği, hafif olması, mekanik özelliklerinin iyi oluşu, rahatlıkla küçük boyutlu ürünlerin üretilebilir olması, biyouygunluğunun yüksek olması, korozyona karşı direncinin yüksek olması ve elastiklik modülünün özellikle implant uygulamaları için kemiğinkine çok yakın olması gibi sebeplerle biyomedikal uygulamalarda, uçak-uzay sanayinde, kimya sanayi gibi birçok korozif çevrede kullanılmaktadır. Özellikle ticari safiyette titanyum ve Ti-6Al-4V alaşımı mühendislik uygulamalarında tercih edilen kullanılan en yaygın malzemelerdir.

Titanyum ve alaşımlarının sergiledikleri bu üstün özelliklerine karşı zayıf aşınma direnci, yüksek sürtünme katsayısı gibi yetersiz yüzey özellikleri mühendislik uygulamalarında kullanım alanlarını daraltmaktadır. Titanyum ve alaşımlarının bu zayıf yüzey özelliklerini gaz nitrürleme, plazma nitrürleme, yüzey lazer işlemleri, iyon implantasyonu gibi değişik yüzey mühendisliği yöntemleri kullanılarak geliştirmek mümkündür.

Titanyum esaslı malzemelere yapılan nitrürleme işlemleri genellikle 700 °C ve üzerindeki sıcaklıklarda yapılmaktadır. Yapılan nitrürleme işleminin süresi, elde edilmek istenen nitrür tabakası kalınlığı, kullanılan nitrürleme yöntemi ve nitrürlenecek malzemenin özellikleri gibi bir takım faktöre bağlıdır.

Titanyum ve titanyum alaşımlarına plazma nitrürleme işlemi uygulanarak yüzeyde bileşik tabaka (TiN+Ti₂N) ve yayılım (difüzyon) tabakası oluşması sağlanır. Plazma nitrürleme işlemi uygulanan titanyum ve alaşımlarının aşınma direnci ve yüzey sertliklerindeki artışın yüzeyde oluşturulan bileşik (TiN + Ti₂N) ve difüzyon tabakaları ile sağlandığı bu konuda yapılan çalışmalardan görölmektedir.

H₂+N₂ gaz karışımında oluşan plazma atmosferindeki azot gazının hacimsel oranı, sıcaklık, zaman işlem parametreleri olarak seçilerek plazma nitrürleme işlemini titanyum ve alaşımlarına uygulamak mümkündür. Bileşik (TiN + Ti₂N) ve difüzyon tabakalarını malzeme yüzeyinde ve yüzey altında oluşturabilmek için yüksek işlem sıcaklıklarında (800 °C'nin üzerinde) iyon nitrürleme işleminin yapılması gerekeceği bu konuda yapılan çalışmalardan çıkan sonuçlardan görölmektedir.

Yapılan çalışma, klasik yöntemlerin dezavantajlarının yanı sıra plazma nitrürleme yönteminin araştırmaya daha açık olması nedeniyle plazma nitrürleme yöntemiyle yapılmıştır. Bu çalışmada, ticari safiyette titanyum ve Ti-6Al-4V alaşımının zayıf yüzey özelliklerinin çeşitli süre ve sıcaklıklarda uygulanan plazma (iyon) nitrürleme ile geliştirilmesi ve yüzeyde oluşan değişimi inceleyerek endüstriyel alanlarda uygulanabilirliğini araştırılması amaçlandı. Çalışma sırasında 600, 700, 800 °C gibi yüksek sıcaklık değerlerinde yapılmıştır. Nitrürleme sırasında %80 N₂-%20 H₂ oranında gaz karışımı kullanıldı. Nitrürleme süresi olarak, yapılan literatür çalışmaları göz önüne alınarak 2, 4 ve 9 saat gibi değişik sürelerde nitrürleme gerçekleştirildi. Nitrürlemeler ticari safiyette titanyum ve Ti-6Al-4V titanyum alaşımı malzemelerden yapılmış numunelere uygulandı. Nitrürleme sonrasında nitrürlenmiş numunelere vickers sertlik ölçümü, X-ışınları difraktometresi ile faz analizi, Atomik Kuvvet Mikroskobu (AKM) ile yüzey topoğrafyası çıkarılarak yüzey pürüzlülüğü incelendi.

2. YÜZEY İŞLEMLERİ VE NİTRÜRLEME

2.1 Giriş

Metalden üretilmiş malzemelerin yüzeyleri, iç kısımlarına oranla daha büyük gerilmelere ve aşınmaya maruz kalabilmesinin yanısıra çevrenin doğrudan etkilerine de maruz kalabilirler. Bu nedenle metal malzeme yüzey özelliklerini iyileştirmeye yönelik değişik yöntemler geliştirilmiştir. Yüzey özelliklerinin geliştirilmesinde uygulanan geleneksel yüzey işlemleri, ısıl ve termokimyasal yüzey işlemleri olmak üzere iki ana grupta toplanmaktadır. Isıl yüzey işlemleriyle malzemenin yüzeyinin fiziksel yapısı değiştirilerek, kimyasal yapısını değiştirmeden istenilen özellikler malzemeye kazandırılır. Isıl işlemlere, alev ve indüksiyonla sertleştirme örnek verilebilir. Termokimyasal işlemler ise malzemenin yüzeyinin hem fiziksel hem de kimyasal yapısı değiştirilerek malzemeye istenilen özelliklerin kazandırılmasını sağlar. Nitürleme, karbonitürleme ve borürleme termokimyasal yöntemlere örnek gösterilebilir [1,2].

Termokimyasal yüzey işlemlerinin amacını; uygun atomların yüzeyden yayılımının sağlanması ile malzemenin yüzeydeki yapısını değiştirmek ve bu suretle malzemelere amaca uygun özellikler kazandırmak olarak tanımlayabiliriz.

Yüzeyin performansının artırılmasında işlemin sıcaklık, süre, basınç gibi işlem şartlarının daha uygun düzeylere getirilmesi amacıyla değişik teknolojiler geliştirilmiştir. Bu teknolojilerde, yüksek enerjili ışınlar, plazmalar, magnetik ve elektrik alanlar ile yüksek vakum sistemleri birlikte kullanılmaktadır [1,2].

Uygun yüzey işleminin seçimi için en önemli nokta işlem yapılacak malzemedan istenen özelliklerin iyi bir şekilde belirlenmesidir. Burada yüzeyin özelliklerinin yanı sıra oluşan tabaka altındaki tabaka ile çekirdek yüzey arasındaki ara bölgenin durumunun da göz önünde bulundurulması gerekmektedir. Nitürleme gibi bazı işlemlerde ara yüzey nispeten geniştir ve yüzey ile iç

kısımların özellikleri gradyansel bir geçiş varken şekilde değişim gösterirken fiziksel (PVD) ve kimyasal buhar biriktirme (CVD) gibi işlemlerde ise ara bölge dardır ve özellikler ani olarak değişmektedir [1-3].

2.2 Nitürleme

Nitürleme işlemi yüzey sertliği veya diğer özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla azot iyonlarının malzeme içerisine yayılımı sonucu yüzeyde azot yoğunluğuna paralel olarak oluşturulan nitür fazlarıyla yüzeyin iyileştirilmesine dayanan termokimyasal bir yüzey işlemidir. Nitürleme işlemi, endüstride kullanılan çeşitli parçaların aşınma, yorulma ve belirli durumlarda korozyon davranışını iyileştirmek için son 50 yıldır kullanılmaktadır [1]. Nitürleme, çeliklerin yanı sıra alüminyum(Al), titanyum(Ti) ve alaşımları ile WC-Co kesme malzemeleri gibi sinter malzemelerde uygulanabilir.

Nitürleme işleminde malzeme yüzeyinde oluşturulmak istenen tabakaya ve tabaka kalınlığına göre malzemenin azot ile denge diyagramına bağlı kalarak belirlenen nitürleme sıcaklıklarında malzemeye amonyak (NH_3), Argon(Ar) + N_2 , H_2 + N_2 gaz karışımı veya sodyum siyanür (NaCN), potasyum siyanür (KCN) tuzları uygulanarak, malzeme içerisine azotun yayılımı (difüzyonu) sağlanır [4-5]. Azot iyonlarının yayılımına bağlı olarak yüzeyden itibaren nitür tabakaları oluşturulur. Bu işlemin neticesinde malzemenin içyapısı ile dış yapısı arasında fiziksel ve kimyasal olarak farklılık oluşur. Bu farklılık malzeme yüzeyinin sertlik, aşınma direnci, korozyona karşı dayanımı gibi özelliklerini geliştirilmekte ve malzemenin kullanım ömrünü uzatabilmektedir [4].

2.3 Nitürleme Yöntemleri

Nitürleme yöntemleri, temel olarak nitürleme tozları ile katı nitürleme, siyanür gibi azot ihtiva eden çözeltilerle sıvı nitürleme, azot içeren gaz atmosferde yapılan gaz nitürleme ve plazma ortamda azot iyonlarının yayılımına dayanan plazma iyon nitürleme olmak üzere 4'e ayrılır.

2.3.1 Katı (Toz) Nitrürleme

Katı nitrürlemede, parçalar nitrürleme tozlarıyla birlikte fırına yerleştirilerek uygun sıcaklıkta malzeme yüzeyine azotun yayındırma sağlayacak kadar beklenmesi prensibine dayanmaktadır. Bu yöntemde uzun nitrürleme süreleri seçilmesi durumunda parça yüzeylerinde kabarma ve kopmalar şeklinde deformasyonlar görülmektedir. Bu yüzeyden nitrürleme süreleri 12 saatin altına tutulur [5].

2.3.2 Tuz Banyosunda (Sıvı) Nitrürleme

Tuz banyosunda (sıvı) nitrürleme, yüksek miktarda erimiş potasyum (K) ve sodyum (Na) siyanür tuzları (siyanatlar) içeren siyanürlü tuz banyolarında yapılır. Bu ortamda, yüksek sıcaklıklarda siyanürden (CN) karbon ayrışmasına benzer olarak, düşük sıcaklıklarda azot ayrıştırılarak malzemeye verilir. Siyanür banyosunda 500-600 °C sıcaklık aralığında siyanür tuzlarındaki karbon (C) ve azot (N) çeliğe difüze olur. Sıvı nitrürlemenin gaz nitrürlemeye göre üstün tarafı, sıvı nitrürlemede düşük sıcaklıklarda daha yüksek sertliğe ulaşılabilmesi ve küçük nüfuz derinliklerinde, eşit derinliğe daha kısa sürede ulaşılabilmesidir. Parçaların tuz banyolarına daldırılıp alınması da, gaz fırınlarındaki nitrürlemeye nazaran daha kolaydır. Ayrıca koruyucu kaplama yapılmaksızın, bölgesel olarak kısmi daldırma yapılarak, bölgesel nitrürleme yapılabilir. Ancak dezavantajı, hızlı ısınma nedeniyle daha çok deformasyon tehlikesi oluşma ihtimalinin olmasıdır. Hız çeliklerinin dışında, sıvı nitrürleme daha az kullanılır. Daha çok yüksek aşınma dayanımlı yüzey elde etmek veya değişken zorlanma hallerinde yüksek sürekli dayanım oluşturmak için tercih edilir. Bazı durumlarda havada soğutma da uygulanabilir. Bu nitrürleme yöntemi özellikle aşınmaya karşı dayanımın yüksek olması istenilen yerlerde tercih edilen bir yöntemdir [5].

2.3.3 Gaz Nitrürleme

Gaz nitrürleme, malzeme yüzeyinde oldukça sert tabaka oluşturulmasına olanak verdiği için mühendislik uygulamaları için umut verici bir yöntemdir. Çok sert nitrür tabakası; alüminyum, titanyum, molibden, vanadyum ve kromla elde edilebilir. Gaz nitrürlemede azot içeren gaz olarak genellikle amonyak (NH_3) kullanılır. Fırında 500-550 °C sıcaklık aralığına getirilen parça, amonyakın



şeklinde ayrışması ile oluşan azot malzemeye yayınır. Ayrışan amonyağın oranı % 15-30 arasındadır. Yayınan azot dışında kalan gaz karışımı ortamdan uzaklaştırılırken, bir yandan da ortama sürekli olarak amonyak takviyesi yapılır. Burada unutulmaması gerekenlerden biri de amonyağın, hava ile karışımının patlayıcı özellikte olduğudur. Bundan dolayı fırın 150 °C'nin üzerinde açılması gerekirse azotla süpürme yapılmalıdır. [5]

Numuneler, kontrollü atmosfer altında gaz sızdırmaz fırın içerisinde çok yavaş ısıtılarak nitrürleme gerçekleştirilir. Gerekli işlem süresi sonunda parça tekrar çok yavaş soğutulur. Nitrürlemeden önce yüzey tabakasında oksitlenmiş, karbonu azalmış ve yağlı bir durum olmamalıdır.

Gaz nitrürlemenin en büyük kazanımları malzeme geometrisinden bağımsız olması ve özel bir donanım gerektirmemesidir. Nitrürleme sıcaklığının çok yüksek olması ve nitrürleme sürecinin uzun olması olarak söyleyebiliriz. Bu dezavantajlar da maliyeti artırır.

Literatüre göre gaz nitrürlemenin titanyum alaşımlarının yorulma dayanımlarını düşürdüğü bilinmektedir. Gaz nitrürleme gereken derinliğe ulaşmak için sıvı nitrürlemeye ve iyon nitrürlemeye göre daha çok zaman alır [6].

2.3.4 Plazma İyon Nitrürleme

İyon nitrürleme teknolojisi B.Berghaus tarafından 1932 yılında Almanya'da keşfedildi, ancak endüstriyel uygulaması Almanya ve İsviçre'de bu konudaki çalışmaların gelişmesiyle 1967 yılında gerçekleşti [1,5]. Yöntemin farkına varılarak, değişik uygulamaları için geliştirme çalışmalarına başlandı ve Japonya'da 1973 yılında başarıya ulaşıldı.

Azot içeren gaza elektrik enerjisi verilerek, azotun iyonlaştırılması ile bir plazma atmosfer oluşturarak ve daha sonra azot iyonların malzeme üzerine manyetik olarak çarptırılması şeklinde gerçekleşen plazma (iyon) nitrürleme geleneksel gaz nitrürleme işleminden geliştirilmiş bir termokimyasal yüzey işlemidir [2,3]. Endüstriyel anlamda daha çok çelik malzemelerin aşınmaya ve sürtünmeye karşı dayanımının artırılmasında kullanılmasına rağmen

alüminyum (Al), titanyum (Ti) ve Ti alaşımları ile WC-Co sinter malzemelerde uygulanmaktadır.

2.4 Nitrürlemelerde Karşılaşılan Zorluklar ve Kısıtlamalar

Klasik nitrürleme dediğimiz katı, banyo (sıvı)ve gaz nitrürleme işlemlerinde, yöntemin uygulama şeklinden doğan bazı kısıtlamalar vardır. Bu durumlara dikkat edilmemesi halinde işlem sırasında veya sonunda istenmeyen bazı durumlarla karşılaşılır.

Bunlar;

1. Klasik nitrürlemelerde, nitrürleme sırasında sıcaklığın yüksek tutulması, parçalarda çarpılma riskini ortaya çıkarmakta. Parça şekline bağlı olarak bu riskin önemli oranda olabileceğine dikkat edilmeli, özellikle boyutsal kararlılık istenen parçalarda nitrürlemenin sorun olabileceği göz ardı edilmemelidir [4].
2. Nitrürleme sonrasında iki nitrür tabakası oluşur. Yüzeye daha yakın olan ve bileşik tabaka olarak adlandırılan kısım, nitrürlenmiş parçanın çalışma ortamına bağlı olarak istenmiyor olabilir. Klasik nitrürleme yöntemlerinde, bileşik tabaka oluşumunun veya oluşan bileşik tabakanın kalınlığının tam olarak kontrol edilememesi sorunlara yol açmaktadır. Oluşan bileşik tabakanın sonradan giderilmesi ise hem maliyetin hem de üretim zamanının artmasına neden olmaktadır [4].
3. Nitrür tabakasının kalın tutulmak istenmesi durumunda, nitrürleme süresinin artması, klasik nitrürlemelerin herbiri için ayrı sorunlara neden olmaktadır. Katı nitrürlemede 12 saatin üzerinde yapılan deneylerde, parça yüzeyinde pul pul dökülmeler olabilir, yüzey deformasyona uğrayabilir. Nitrürleme süresinin uzaması, sıvı nitrürleme yöntemi ile yapılan nitrürleme sonucu, parça yüzeyinde boşluk oluşumuna neden olmaktadır [3]. Sıvı nitrürlemeyle 0,5 mm'lik nitrür tabakasını oluşması için 10 saatlik bir nitrürleme süresine ihtiyaç duyulmakta iken, gaz nitrürleme ile 50 saatlik bir nitrürleme ile aynı kalınlık elde edilebilmektedir [4].
4. Klasik nitrürlemelerde, nitrürlenecek parçanın sıcaklığının arttırılması için fırın kullanılmaktadır. Kullanılan fırının boyutlarının nitrürlenecek parça boyut

ve sayısı üzerinde sınırlayıcı bir etki göstermesi, ayrıca fırının ısıtılması ve soğutulması sırasında gereken enerji ve geçen süre, maliyeti ve işlem süresini arttırmaktadır.

5. Gaz ve sıvı nitrürleme sonucunda oluşan atıklar zehirli olduğundan çevre açısından sorun yaratabilmektedir. Bunun gibi atıkların saklanması, taşınması durumları için özel teçhizat kullanılması maliyeti de arttırmaktadır.

3. TİTANYUM ve PLAZMA (İYON) NİTRÜLENMESİ

3.1 Giriş

Titanyum sergilediği; nontoksik yapısı, anti magnetik özelliği, hafif olması, mekanik özelliklerinin iyi oluşu, rahatlıkla küçük boyutlu ürünlerin üretilebilir olması, biyouygunluğunun yüksek olması, korozyona karşı direncinin yüksek olması ve elastiklik modülünün özellikle implant uygulamaları için kemiğinkine çok yakın olması gibi sebeplerle biyomedikal uygulamalarda, uçak-uzay sanayinde, kimya sanayi gibi birçok korozif çevrede kullanılmaktadır [6-9]. Özellikle ticari safiyette titanyum ve Ti-6Al-4V alaşımı mühendislik uygulamalarında tercih edilen en yaygın türlerdir [6-17]. Bunun yanı sıra Tablo 3.1’de özetlenen titanyum türlerde kullanılmaktadır.

Tablo 3.1: Titanyum Alaşımları ve Kullanım Alanları [6-17].

Alaşımlar	Kullanım Alanları
Ticari safiyette titanyum	Uçak ve tekne gövdesi, korozyon uygulamaları, diş implantı
Ti-6Al-4V	Uçak uzay sanayi, türbin kanatçığı, ortopedik implant
Ti-5Al-2,5Sn	Uçak uzay sanayi, türbin kanatçığı,
Ti-3Th-0,6Zr	Yüksek dayanım (315 °C)
Ti-5,5Zn-0,45Zr	Savaş Uçakları
Ti-9Al-0,15Mn-0,7Zn	Otomotiv, elektronik sanayi, uygulamalarında döküm yapılar,

Titanyum ve alaşımlarının sergiledikleri bu üstün özelliklerine karşın zayıf aşınma direnci, yüksek sürtünme katsayısı gibi yetersiz yüzey özellikleri mühendislik uygulamalarında kullanım alanlarını daraltmaktadır [6-9,14-17].

Titanyum ve alaşımlarının yüzey özelliklerini gaz nitrürleme, plazma nitrürleme, yüzey lazer işlemleri, iyon implantasyonu gibi değişik yüzey mühendisliği yöntemleri ile geliştirmek mümkündür [6, 14-17].

Titanyum ve titanyum alaşımlarına plazma nitrürleme işlemi uygulanarak yüzeyde sert nitrür fazları (TiN+Ti₂N) bulunan bileşik tabaka ve yayılım (difüzyon) tabakası oluşması sağlanır. Yüzeyde oluşturulan bileşik tabaka

(TiN+Ti₂N) malzemenin farklı uygulama alanlarında yüzeyi iyileştirip istenilen özelliklerin kazandırılmasını sağlayan bir tabakadır[6-9,14-17].

3.2 Titanyum ve Titanyum Alaşımları

3.2.1 Titanyumun Bulunuşu ve Üretimi

Titanyum yer kabuğunda %0,6 oranında bulunmaktadır ve bu durumu ile dünyadaki alüminyum (Al), demir (Fe) ve magnezyum (Mg) dan sonra 4. en bol bulunan metaldir. En önemli mineral kaynakları İlmenit (FeTiO₃) ve Rutil (TiO₂) dir. Titanyum (Ti), amatör bir mineralog olan William Gregor tarafından 1791’de İngiltere’nin Cornwall bölgesinde bulunmuştur. Alman kimyacı Martin Klaproth 1795’te Macaristan’da rutili analiz ederek Gregor tarafında rapor edilen oksite benzer bilinmeyen bir element buldu. Bu element daha sonra Yunan mitolojisindeki Titan’lardan etkilenecek şekilde Titanyum olarak adlandırıldı, Amerikalı kimyacı M.A. Hunter sodyum (Na) kullanarak titanyum tetra klorürü (TiCl₄) indirgeyerek saf Ti üretimini gerçekleştirdi. Dr. Wilhelm Kroll 1937-1940 yıllarında TiCl₄’u magnezyum (Mg) ile indirgeyerek bu günde hala kullanılmakta olan Kroll Prosesini geliştirdi [7].

3.2.2 Genel Özellikleri

Mendeleev’in periyodik cetvelinin 4. periyodun 4 grubunda olan Titanyum 22 atom numarasına ve 47,9 atom ağırlığına sahip olan bir geçiş elementidir. Titanyumun elementel halde bazı temel fiziksel özellikleri Tablo 3.2’de özetlenmiştir [7].

Tablo 3.2: Elementel titanyumun fiziksel özellikleri [6,7,13]

Element	Sembolü	Atom Numarası	Atom Ağırlığı (gr)	Yoğunluk (g/cm ³)	Kaynama noktası (°C)	Ergime Noktası (°C)
Titanyum	Ti	22	47,9	4,5	3130	1812

Titanyum oldukça hafif bir metal (yoğunluğu = 4,51 g/cm³) olmasına karşın oldukça yüksek mukavemet değerlerine sahiptir. Titanyumun sahip olduğu bazı temel özellikler diğer metallerle karşılaştırılmalı olarak Tablo 3.3’ de verilmiştir.

Isıl genleşme katsayısı diğer metallere nazaran düşük olduğu görülmektedir. Titanyum ve alaşımlarının düşük yoğunluklarına oranla yüksek mukavemete ve düşük ısı genleşme katsayısına sahip olmaları uçak-uzay mühendisliği ve otomobil mühendisliğinde cazip malzeme seçeneği olalarını sağlamaktadır [7].

Tablo 3.3: Titanyumun diğer metallerle karşılaştırmalı bazı özellikleri [7]

Özellikler	Ti	Fe	Ni	Al
Ergime Noktası (°C)	1670	1538	1455	660
Allotropik dönüşüm Sıcaklığı (°C)	$\beta \xrightarrow{882} \alpha$	$\gamma \xrightarrow{912} \alpha$	-	-
Kaynama Noktası	3130			
Kristal Yapısı	<i>HMK</i> → <i>HSP</i>	<i>YMK</i> → <i>HMK</i>	<i>YMK</i>	<i>YMK</i>
Elastiklik Modülü	115	215	200	72
Akma Dayanımı (MPa)	1000	1000	1000	500
Yoğunluk (g/cm ³)	4,5	7,9	8,9	2,7
Korozyona direnç	Çok yüksek	Düşük	Orta	Yüksek
Oksijenle reaktifliği	Çok yüksek	Düşük	Düşük	Yüksek
Fiyat	Çok yüksek	Düşük	Yüksek	Orta

Titanyum ve alaşımlarının özgül mukavemet değerleri çelik ile karşılaştırıldığında yüksektir. Yoğunluğu yaklaşık olarak çeliklerin % 55'idir ve alüminyum alaşımlarının yoğunluğundan % 60 daha fazladır. Al ve V gibi alaşım elementleri ile alaşımlandırılarak mukavemeti arttırılabilir [7].

Titanyum şu yüzey özelliklerinden dolayı çok iyi bir biyouygunluğa sahiptir [18].

- ✓ Oksidasyon ve korozyona karşı yüksek dirence sahip ince ve yoğun oksit filmine sahip olması
- ✓ Bu yüzey oksit filminin hava veya nem ile metal yüzeyi korunmasız bırakıldığında doğal olarak oluşuyor olması. Zarar görmüş oksit filmi eğer oksijen veya su çevresi içinde olursa genel olarak bir anda iyileşebilmesi
- ✓ Yüzeyinin kimyasal ve topografik özelliklerinden dolayı su protein veya hücre ile etkileşimlerinde kabuledilebilir biyolojik tepki vermesi
- ✓ Titanyum implantın kemik çimento dolgusu olmadan doğrudan kemikle temasında titanyum üzerinde yüksek oranda osseointegrasyon denen kemik hücresi büyümesi görülmektedir.

Titanyum alaşımlarının korozyon direnci; kararlı ve sürekli koruyucu oksit filmlerinin metal yüzeyinde oluşmasından dolayıdır. Koruyucu TiO₂ filmi elektrokimyasal pasif bir film olup alaşımın matrisine saldırıda negatif iyonları

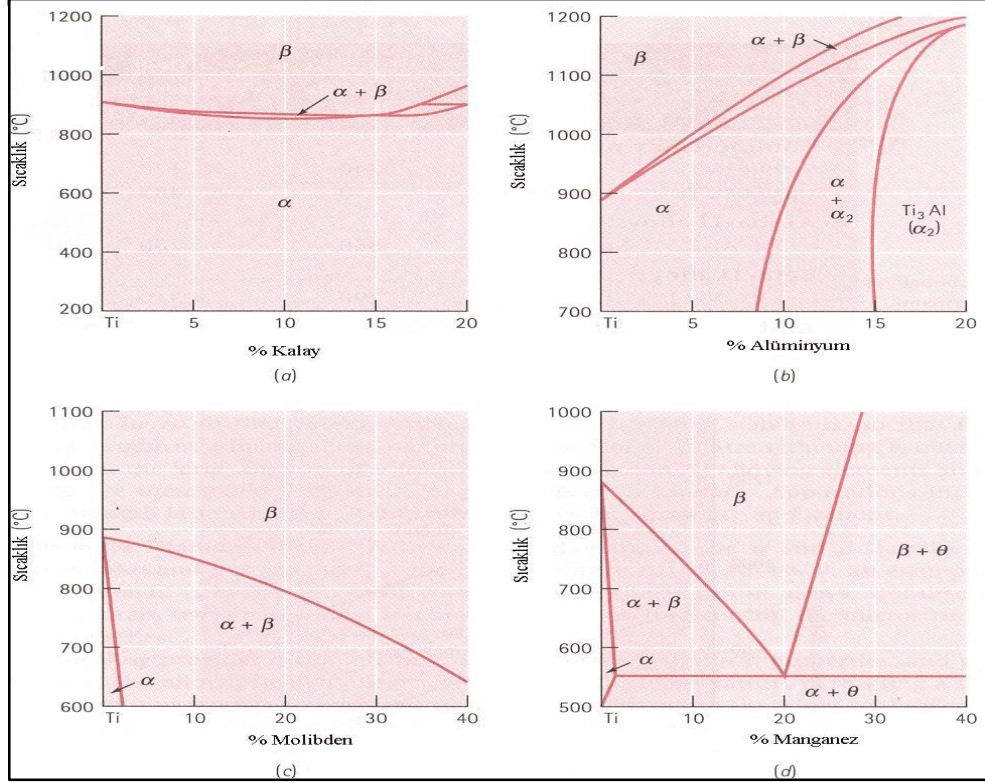
yavaşlatarak malzemede korozyona karşı çok iyi direnç sağlar [18-19]. 535°C'den düşük sıcaklıklarda görülür. 535°C'nin üstündeki sıcaklıklarda oksit filmi parçalanır. Titanyum son derece reaktiftir ve oksijene karşı son derece yüksek afiniteye sahiptir. Hasar gören koruyucu filmin tekrar oluşmaması durumu, yani titanyumun korozyona uğraması oksijenin olmadığı susuz şartlarda gerçekleşebilir. Titanyum alaşımları üzerinde oluşan koruyucu yüzey oksit tabakaların kalınlığı ve kompozisyonu çevresel şartlara bağlıdır. Sulu ortamlardaki en yaygın oksiti TiO_2 dir, fakat TiO_2 , Ti_2O_3 ve TiO dâhil diğer titanyum oksitlerinin karışımları da oluşabilir. Bunun yanı sıra alaşım elementleride titanyumun korozyon dayanımına etkileri vardır. Titanyumun korozyon direnci Mo, Nb, Zr, Ta ve Pd tarafından artarlar [6, 7,13,16].

Titanyum, özellikle karbon ve oksijene olmak üzere, birçok elemente karşı yüksek afinitesi, yani yüksek reaksiyon eğilimi olan bir malzemedir. Bu sebeple, karbona maruz kalması sonucu titanyumun kolayca gevrekleşeceği; sıcaklığın yükseldiği oksijence zengin bir ortamda titanyum talaşlarının kolayca tutuşabileceği ve iş parçasının hemen hemen tüm takım malzemeleriyle reaksiyona girerek kimyasal esaslı aşınmalara yol açacağı söylenebilir. Titanyumun ergitme ve döküm gibi işlemleri sırasında inert bir atmosfer gerekmektedir. Titanyumun içine yayılmaya hazır olan oksijen, karbon ve azot malzemeyi gevrekleştirir ve malzemenin düktil yapısını zayıflatır. Bu elementler ile yüzeyin temas halinde olmasını engellemek gereklidir. Bunun için özel donanımlar kullanılır. Sıcak işlemler ve dövme 925 °C nin üzerinde gerçekleştirilmelilerdir [6, 7, 13, 16].

Titanyum allotropik bir yapıya sahiptir, düşük sıcaklıklarda hekzagonal sıkı paket (HSP) kristal yapısındaki alfa (α) faz yapısında sahip iken, 882 °C'nin yukarısında sıcaklıklarda hacim merkezli kübik (HMK) kristal yapısındaki (β) yapısına sahiptir. Kalay (Sn), alüminyum (Al), molibden (Mo), zirkonyum (Zr) ve mangan (Mn) gibi alaşım elementleri katı çözelti sertleştirmesi sağlar ve allotropik dönüşüm sıcaklığını değiştirir (Şekil 3.1). Sn ve Zr dönüşüm sıcaklığına tesir etmeden katı çözelti sertleştirmesini sağlar [6,7,13,16].

Tablo 3.4: Titanyumun alaşım elementleri ve titanyumun yapısına etkileri [6]

Alaşım elementi	Oranı %	Yapıdaki etkisi
Alüminyum	2 - 7	α -dengeleyici
Kalay	2 - 6	α -dengeleyici
Vanadyum	2 - 20	β -dengeleyici
Molibdenyum	2 - 20	β -dengeleyici
Krom	2 - 12	β -dengeleyici
Bakır	2 - 6	β -dengeleyici
Zirconyum	2 - 8	Nötr
Silisyum	0.2 - 1	Sürünme dayanımını artırır

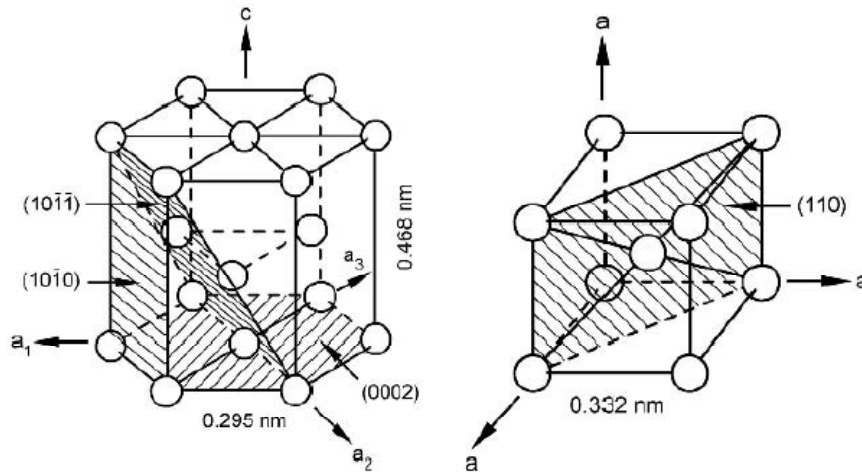


Şekil 3.1: Ti-Sn, Ti-Al, Ti-Mo ve Ti-Mn için faz diyagramları [20]

Alaşım elementleri Ti'nin mikro yapısında farklı fazlarda alaşım oluştururlar Tablo 3.4. Al ve Sn gibi metaller, oksijen (O), hidrojen (H) ametaller α fazı düzenleyici elementleri olarak α 'nın β 'ya dönüşümündeki sıcaklığı artırır. β fazı düzenleyicileri vanadyum (V), tantal (Ta), molibden (Mo) ve niyobyum (Nb) dönüşüm sıcaklığını azaltır ve hatta β 'nın oda sıcaklığında kararlı olmasına neden olur. Mn, Cr ve Fe ötektik reaksiyona sebep olur, böylece α - β dönüşümün meydana geldiğı sıcaklık azalır ve oda sıcaklığında iki fazlı yapı gelişir [20]. Faz sabitleyici olarak Al, oda sıcaklığından 550 °C'ye kadar geniş bir aralıkta etkin olarak kullanılabilmesi ve düşük yoğunluğu ile dikkat çeker. Oksijen ise, ticari

safiyette titanyum malzemelerde mukavemet ve imalat kolaylığı özelliklerinin elde edilmesinde kullanılmaktadır [2,11,15,16].

HSP α fazının oda sıcaklığındaki birim kafas yapısı ve değişkenleri Şekil 3.2’de gösterilmiştir. HSP birim kafes değişkenlerinden a ölçüsü “0.295” nm ve c ölçüsü “0.468 nm” dir. Normal HSP sistemlerde c/a oranı 1,633 iken saf α titanyumun c/a oranı 1,587 dir. Şekil 3.2’deki Titanyumun HSP yapısının en yoğun 3 düzlem grubundan (0002) düzlemi taban düzlemi, {1010} düzlem ailesinin düzlemleri prizmatik düzlemler olarak adlandırılırken {1011} düzlemleri ise piramidal düzlemler olarak adlandırılır. HSP kafes yapısının a_1 , a_2 ve a_3 eksenleri $\langle 1120 \rangle$ sıkı paket doğrultulardır. Şekil 3.3’de ise β titanyumum HMK birim hücresinin yapısı ve kafes değişkenleri gösterilmiştir. Burada en yoğun 6 düzlemler {110} düzlem ailesinin düzlemleri olup β titanyumun 900°C daki a değeri 0.332 nm. 4 adet olan sıkı paket doğrultu ailesi $\langle 111 \rangle$ dir [7].



Şekil 3.2: α (HSP) faz birim hücresi **Şekil 3.3:** β (HMK) faz birim hücresi

Titanyumun özellikleri üzerine alaşım elementlerin etkileri farklı olmaktadır. Örneğin; Al, V, Fe, Cr, Sn ve Si, elementleri titanyumun çekme dayanımını artırırken, tokluğunu ve sünekliğini düşürürler. Titanyumun korozyon direnci Mo, Nb, Zr, Ta ve Pd tarafından artarken Al, Zr, Mo ile de sıcaklığa olan direnci artar.

Oda sıcaklığında alaşımsız Ti’nin mikro yapısı %100 α fazındadır. Katkı elementlerinin özellikle Fe arttıkça, mikroyapıda tane sınırlarında küçük fakat artan oranlarda β fazına rastlanır. Tavlanmış durumda ticari safiyette titanyumun mikroyapısı, eşksenli veya iğnesel olabilmektedir. İğnesel α fazın

oluşumu, β fazından α fazına dönüşüm sırasında uygulanan soğuma hızına bağlıdır [18].

Ti ve Se alaşımlarının mikro yapılarının eşeksenli ve iğnesel olması durumunda farklı özellikler sergilerler. Bu yapıdaki alaşımlar yüksek süneklik ve mukavemet, yüksek şekillendirme kabiliyeti ve gerilme korozyon çatlamasına karşı yüksek direnç gösterirken; iğnesel tane yapısına sahip alaşımlar; mükemmel bir sürünme direnci ve iyi kırılma tokluğu özelliklerine sahiptir [18].

3.2.3 Ticari Safiyette Titanyum

Ticari safiyette titanyum, 98,4-99,6 oranında Ti içermektedir. Genellikle korozyonun söz konusu olduğu uygulamalarda kullanılır. Bu tip alaşımlar düşük mukavemetinin yanında yüksek süneklığe sahiptir. Ticari safiyette titanyum oda sıcaklığında hegzagonal sıkı paket (HSP) yapıdaki alfa (α) fazında bulunmakta olup bu faz 882 °C de hacim merkezli kübik (HMK) yapıya yani beta (β) fazına polimorfik dönüşüm gerçekleştirir. Alaşım elementlerinin miktarına ve türüne göre, $\alpha \rightarrow \beta$ dönüşüm sıcaklığı yükseltilebilir veya düşürülebilir. Örneğin %0.25 oksijen (O) içeren alaşımsız titanyum için dönüşüm sıcaklığı 910 ± 15 °C iken bu değer ağırlıkça %0.40 oksijen (O) içeren ticari safiyette titanyum için 945 ± 15 °C'dir. Ayrıca bu dönüşüm sırasında iki fazı bir arada bulunduğu bir sıcaklık aralığında vardır [18]. Oksijen ticari safiyette titanyum malzemelerde mukavemet ve imalat kolaylığı özelliklerinin elde edilmesinde kullanılmaktadır [2,11,15,16]. Uygulamada ısı değiştirgeçlerinde, kimyasal ve petrokimyasal endüstride reaktörlerde, pompalarda, valflerde ve diş implantı uygulamalarında kullanılır. Ticari safiyette titanyum korozyon dirençleri yüksektir, ancak, mukavemetleri alaşımlı olanlara göre düşüktür. Soğuk çalışma ortamlarında tercih edilirler.

Ticari safiyette titanyum bünyesinde bulunan oksijen (O) ve demir (Fe) içeriğine göre 4 kaliteye sahiptir. O ve Fe içeriği en önemli katkı elementleri olup, bunlar arttıkça Ticari safiyette titanyumun çekme ve akma mukavemeti artmaktadır [18].

3.2.4 $\alpha+\beta$ Alaşımları ve Ti-6Al-4V

α ve β fazlarını stabilize eden elementlerin uygun miktarlarda sağlanması sonucu oda sıcaklığında α - β karışımı bir yapı elde edilir. Ti-6Al-4V bu alaşıma bir örnek olarak verilebilir. Bu alaşımlar iki faz içerirler. Mikroyapısı ve özellikleri ısı işlemlerle kontrol edilebilir [19].

Çoğu $\alpha+\beta$ alaşımı gibi Ti-6Al-4V alaşımı da mükemmel mekanik özelliklere, iyi koruyon direncine, yüksek plastisiteye yani iyi derecede şekillendirilebilme özelliğine sahiptir ve bu nedenle medikal alanda en fazla kullanılan alaşımlardan birisidir [14,16,21]. Ti-6Al-4V nin kimyasal kompozisyonu Tablo 3.5’de özetlenmiştir.

Ti-6Al-4V alaşımı içerisindeki Al yoğunluğu düşürürken, α fazın kararlılığını ve dayanımını artırır. Bununla birlikte β fazın miktarını artırır. Ti-6Al-4V alaşımı yüksek mukavemete, 300 °C de iyi bir sürünme dayanımına, yorulma dayanımına ve dökülebilirliğe sahiptir. Ti-6Al-4V nin bazı mekanik özellikleri Tablo 3.6’de özetlenmiştir [13, 19].

Tablo 3.5: Ticari safiyette titanyum ve Ti-6Al-4V alaşımın kimyasal kompozisyonu [6,13]

Malzeme	ASTM	Yaygın İsim	Kompozisyon (%ağ)	Not
Ticari Safiyette Titanyum	F67	C.P Ti	98,4- 99,6 Ti Max 0,1 C Max 0,5 Fe Max 0,0125-0,015 H Max 0,05 N Max 0,4 O	C.P Ti’un O içeriğine göre 4 kalitesi vardır. Kalite 1 Max %0,18 O Kalite 2 Max % 0,25 O Kalite 3 Max % 0,35 O Kalite 4 Max % 0,4 O
Ti-6Al-4V	F136	Ti-6Al-4V	88,3-90,8 Ti 5,5-6,5 Al 3,5-4,5 V Max 0,08 C Max 0,25 Fe Max 0,0125 H Max 0,13 O	

Tablo 3.6: Ticari safiyette titanyum ve Ti-6Al-4V alaşımlarının bazı mekanik özellikleri [6,12,13]

Malzeme		AST M	Yoğunluğu g/cm ³	Young Modülü (GPa)	Akma Dayanımı (MPa)	Çekme Dayanımı (MPa)	Alaşım Tipi
Ticari safiyette titanyum	1	F67	4,5	103	170	240	α
	2	F67	4,5	103	280	345	α
	3	F67	4,5	107	380	450	α
	4	F67	4,5	107	480	550	α
Ti-6Al-4V		F136	4,43	101-110 110-114	795-875 825-869	860-965 895-930	$\alpha+\beta$ $\alpha+\beta$

3.2.5 Titanyumun Yüzey Özellikleri

Titanyumun özellikle korozyon uygulamaları ve biyomedikal uygulamalarda ortam ile birebir temas halinde olmasından ötürü titanyumun yüzey özellikleri çok önem kazanmaktadır. Branemark ve arkadaşlarının [22] yaptığı çalışmalarda tavşana yerleştirilmiş olan saf titanyum üzerinde 20 gün sonunda kemik oluşumu gözlenmiştir. Titanyumun biyouygunluk özelliği 50 yıldır üzerinde yapılan çalışmalarda kemik dokusu ile titanyum arasındaki iyileşmeye ve doku oluşumuna (osseointegration) ilişkin verilerle ortaya konulmuştur [22]. Yüzeyinde bulunan ve hasar görmesi sonucu kendi kendini yenileme özelliğine sahip olan ince ve kararlı TiO₂ tabakası korozyon uygulamalarında kendini kanıtlamıştır. Ancak titanyum ve alaşımlarının sahip olduğu zayıf abrasif direnç, fretting aşınma davranışı ve yüksek sürtünme katsayısı gibi kötü tribolojik özellikler titanyumun uygulama alanlarında kayıp olarak karşımıza çıkmaktadır. Uygulama alanları göz önünde bulundurularak bu özellikler yüzey işlemleri ve kaplamalarla istenilen seviyelere getirilebilmektedir.

Titanyumun sürtünme katsayısının yüksek olması titanyumun reaktifliği ve kristal yapısı ile ilişkili olup bu problem termokimyasal yüzey işlemleri gibi mühendislik yüzey işlemleri ile parçanın bütünlüğü değiştirilmeden yüzey serleştirilerek düzeltilebilir. Bunun yanı sıra yüzey pürüzlülüğü istenen bir özellik olarak karşımıza çıktığı durumlarda söz konusudur. Örneğin bazı implant uygulamalarda titanyumu üzerinde osseointegrasyonun kaba yüzeyde daha iyi geliştiği gözlenmiştir. Hidroksil apatit (HA) kaplanmak istenen implantlarda titanyum yüzeyi ara yüzey görevi görmektedir. Pürüzsüz yüzeylere oranla kaba yüzeyde HA daha iyi tutunmaktadır. Bir diğer çalışmada ise nitrürleme ile yüzey sertliği artırılan Ti implantlar üzerine yapılan HA kaplamada, nitrürlemenin

sağladığı poroz yapı hem yüzey sertliğini artırdığı hem de HA in seramik yapı üzerine ve poroz yüzeye daha iyi kaplandığı gözlenmiştir [22-24].

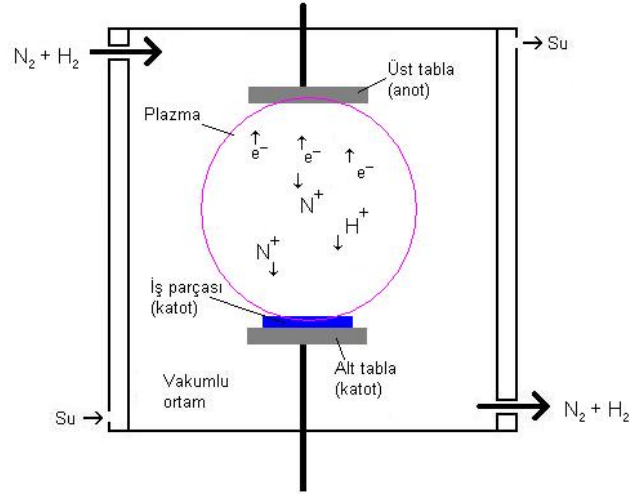
3.3 Titanyumun Plazma (İyon) Nitrürlenmesi

3.3.1 Giriş

Plazma iyon nitrürleme son 20-30 yılda geliştirilmiş olup diğer klasik nitrürleme yöntemlerine göre birçok kazanımlara sahip olup oluşturulan tabakanın derinliğinin ve fazlarının kontrol edilebildiği bir termokimyasal iyileştirme işlemidir [26]. Adını işlem sırasında kullanılan azot veya gaz karışımının oluşturduğu plazmadan alan yöntemde temel prensip, vakumlu bir ortamda azot atomlarının elektrik verilerek iyonlaştırılması ve katot (negatif kutup) olarak yerleştirilen parça yüzeyine çarptırılarak azot iyonlarının sıcaklığın da etkin rolü ile parça içerisine yayınının sağlanarak yüzeyde istenen nitrür fazlarının oluşturulmasına dayanmaktadır. Bu yöntem, azot içeren karışım gazın yaklaşık 1-10 mbar basınç (vakum) altında, 400-2000 V uygulanan gerilim altında iki kutup arasında Eşitlik 3.1'te belirtildiği şekli ile iyonize edilmesiyle gerçekleştirilmektedir.



İyonlarına ayrılması sonucunda iyon halinde olan pozitif yüklü azot atomlarının katotta bulunan malzeme yüzeyine manyetik alanın etkisi ile hızla çarparak difüze olmaları ile gerçekleştirilir. Doğru akımın kullanılması plazma ortamının sürekliliğini sağlamak içindir.

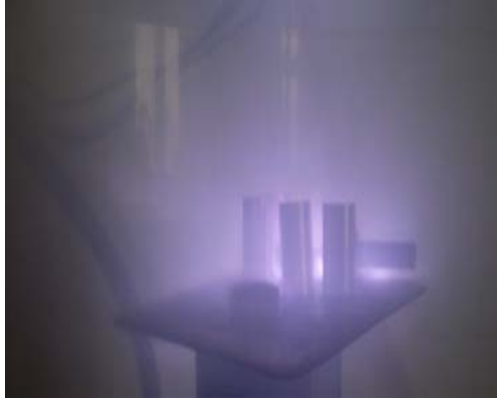


Şekil 3.4: Plazma iyon nitrürleme mekanizması [25]

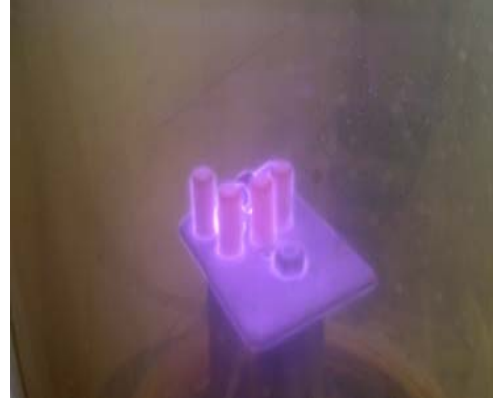
Şekil 3.4’de, nitrürleme mekanizmasını temel alarak, nitrürlemek istenilen parçalar, vakumlu ortamı oluşturabilmek için, kapalı bir kap içine yerleştirildikten sonra kap içindeki hava dışarıya atılır. Kap içindeki vakumun sağlanmasından sonra ortama verilen azot, elektrik enerjisi yardımıyla iyonlaştırılır ve plazma oluşması sağlanır. Plazma içindeki pozitif yüklü azot iyonları negatif kutup (katot) halindeki parça yüzeyine çarpar. Bu çarpma sırasında azot, iyonlaşırken aldığı fazla enerjisini parçaya geçirirken, hem bu enerji hem de çarpmanın etkisi ile malzeme yüzeyine yayınır. Kullanılan gaz N_2 , $N_2 + H_2$ gaz karışımı veya amonyak (NH_3) olabilir [3,].

Nitrürlemede amonyak (NH_3) kullanılabileceği gibi, işlem sırasında sadece azot gazı (N_2) veya azotun (N_2) yanında hidrojen (H_2), argon (Ar) gibi malzeme ile etkileşime girmeyecek gazlar da kullanılabilir. Hidrojen (H_2) gazı kullanılarak yapılan nitrürlemede, vakumlu ortama yerleştirilmiş parçalar ilk olarak, sadece hidrojen gazının ortama verilmesi ve enerji uygulanması sonucunda akım boşalımı (glow discharge) denilen ve parça yüzeyinin hidrojen bombardımanına tutulması olarak tanımlayabileceğimiz işleme maruz kalırlar. Akım boşalımı sırasında serbest kalan fazla enerjinin bir kısmı elektron saçılması şeklinde parça yüzeylerinde ışıma meydana getirmektedir. Oluşan bu ışığın rengi kullanılan gaza göre değişmektedir. Şekil 3.5’de de görüleceği gibi parça yüzeyinin temizlenmesi aşamasında kullanılan hidrojen (H_2) gazı açık mavi bir renkte ışık görülmesine(Şekil 3.5(a)) sebep olurken, nitrürleme aşamasına geçildiğinde ortama giren azot (N_2) atomlarının etkisiyle (Şekil 3.5(a)) ışığın

rengi mor renge dönüşür. Bu renk farkının nedeni ise, her gazın fazla enerjisini verirken açığa çıkan enerjinin farklı olması ve bunun da ışımının dalga boyunun farklı değerler almasına sebep olmasıdır.



a



b

Şekil 3.5: Titanyumun nitrülenmesinde parıltılı boşalma **a)**Yalnızca H_2 verildiği durum **b)** H_2 ve N_2 beraber verildiği zaman

Kullanılan gazın, ısıma sırasında oluşan ışığın rengini değiştirmesinden başka nitrülemeyi etkileyici özelliklerinin de bulunduğu bilinmektedir. Hidrojen (H_2) atomlarının parça yüzeyine çarpmaları sırasında parça yüzeyindeki yağ, oksit tabakası gibi nitrülemeyi olumsuz etkileyebilecek katmanların malzeme yüzeyinden uzaklaştırılmasını sağlar [2-7].

İşlem sırasında kap içindeki gaz, 1 ila 10 Torr arasındaki düşük basınç altında tutularak plazma oluşumunun kolaylaştırılması sağlanır. Basınç değerinin iyi ayarlanması gerekir. Basıncın çok düşük tutulması, ortamdaki gaz miktarında çok az olması anlamına gelmesinden dolayı hem plazma sürekliliği hem de nitrüleme oranı olumsuz etkilenebilir. Yeterli vakumun sağlanamaması durumunda ise oluşması istenilen plazma ortamı için gereken enerji miktarı artacaktır.

3.3.2 Plazma İyon Nitrürlenmenin Temel İlkeleri

3.3.2.1 Plazma Ortamı

Malzemeler sahip oldukları enerjilerine göre katı, sıvı, gaz, plazma gibi fiziksel hallerde olabilirler. Maddenin herhangi bir haldeki enerjisini değiştirmek suretiyle maddeyi diğer bir hale geçirmek mümkündür. Örneğin, katı haldeki bir maddeyi o maddeye has özel bir sıvılaştırma (ergitme) enerjisi vermek suretiyle sıvı, sıvı hale de belirli bir buharlaştırma enerjisi vererek gaz ve gaz hale de

belirli bir iyonizasyon enerjisi vererek plazma haline geçirmek mümkündür [26-28].

Maddenin en büyük enerjiye sahip olduğu hal plazma halidir. Plazma haldeki malzemelerin kendine has özellikleri vardır. Plazma, yapı olarak içerisinde iyon, elektron, uyarılmış atom, foton ve nötral atom veya molekül içeren bir karışımdır [26-28].

Plazmanın sahip olduğu bu özellikleri sıralayacak olursak [26-28];

a) Plazmanın içindeki negatif yüklü parçacıkların sayısı (genelde elektronlar) pozitif yüklü parçacık sayısına yaklaşık olarak eşit olduğundan, plazma dış ortama karşı elektriksel olarak yüksüzdür.

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

c) Plazma halindeki ortam iyi bir elektrik ve ısı iletkenliğine sahiptir. Plazma içerisindeki parçacıklar (iyon ve elektronlar) bir enerji taşıyıcısıdır. Dolayısıyla elektrik ve ısı enerjisini de taşırlar. Plazma içerisindeki hızlarının yüksek oluşu nedeniyle elektrik ve ısı iletiminde ana görev özellikle elektronlar sırtındadır.

d) Plazmada katodan çıkıp, anoda kadar kendini idame ettiren plazma akımıdır. Buradaki silindirik simetrisini sağlayan plazma ortamı simetrik bir yapıya sahiptir.

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

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

$$F=q.E+(V \times B) \quad (3.2)$$

olarak verilir.

Burada $q.E$ elektrik alanının yüklü parçacığa etki ettirdiği kuvvet olup, bu kuvvetin oluşması yüklü parçacığın hareketli olmasını gerektirmeyip, bu kuvvet yüklü parçacıkların anod-katod doğrultusunda hareketini (enerjisini), dolayısıyla plazma akış hızını meydana getirir. $q(V \times B)$ ise, B indüksiyonuna sahip bir manyetik alan içerisindeki V hızına sahip bir q yüküne B magnetik alanından etkiyen kuvvet olup, bu Lorentz kuvveti olarak bilinir. Lorentz kuvveti daima hız yönüne diktir. Bu nedenle elektrik alanının aksine manyetik alan, yüklü parçacığın enerjisine tesir etmez. Sadece yüklü parçacığın hızının yönünü değiştirir. Hızın büyüklüğüne bir tesiri olmaz [26-28].

Bir atoma iyonizasyon enerjisinden daha büyük bir enerji verilirse atom iyonize olur. Bu işlem eğer gaz kütlesi için gerçekleştirilirse plazma elde edilmiş olur. Plazmaya geçiş için gerekli olan enerjiyi gaz kütlesine mekanik, ısı, ışın, magnetik ve elektrik enerjisi şeklinde vermek mümkündür. Pratikte en çok kullanılan ve önemli olan elektrik enerjisi ile elde edilen plazmadır. Burada gaz kütlesine enerji bir elektrik boşalması aracılığı ile verilir. Bu nedenle plazmanın mekanizmasını kavrayabilmek için, bir elektrik boşalmasının mekanizmasını bilmek gerekir [26-28].

3.3.2.2 Elektrik Boşalması Mekanizması

Bir elektrik gerilim kaynağının kutupları gaz içinde bulunan iki iletken plakaya bağlanırsa, uygulanan gerilim plakalar arasındaki gazın delinme geriliminin üzerinde ise, bu iki plaka arasında bir elektrik boşalması olur ve plaka arasında elektrik akımı akar. Eğer akımın şiddeti 10 amperden büyük ise elde edilen sistem elektrik arkı adını alır [26, 27].

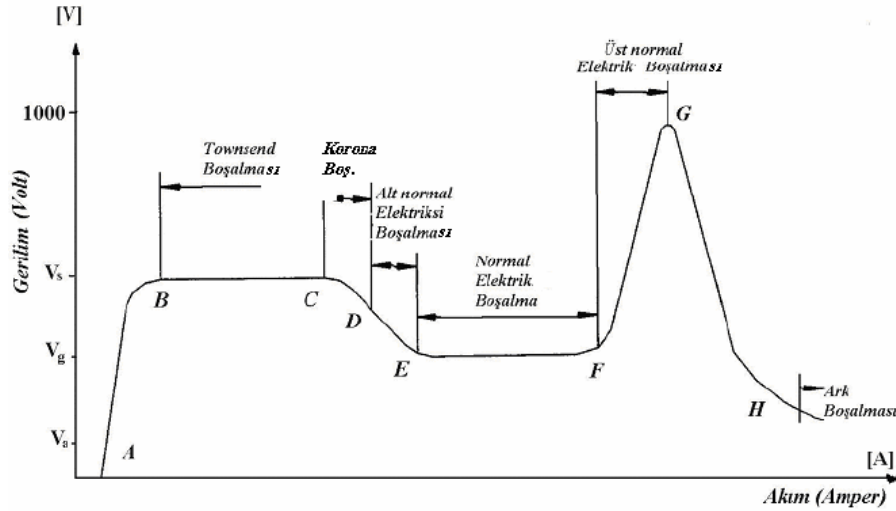
Normal halde gazlar yalıtkandır. Ancak gaz iyonize edilirse (plazma) iletken olur. Bir atomun iyonize olması demek, çekirdeğin etrafındaki elektronlardan en az birini kaybedip pozitif yüklü hale gelmesi demektir. Bunun için atoma o atomun iyonizasyon enerjisinden daha büyük bir enerji vermek gerekir [26,27].

3.3.2.3 Parıltılı Boşalma (Glow Discharge)

Yüzey mühendisliği uygulamalarında parıltılı boşalma (glow discharge) bir doğru akım kaynağı veya bir alternatif akım kaynağı ile sağlanır. Plazma iyon

nitrürleme doğru akım parıltılı boşalması (glow discharge) yaygın olarak kullanılmaktadır.

Parıltılı boşalma iki elektrod arasına birkaç yüz voltluk potansiyel fark uygulanmasıyla ve 10 mbar kadar düşük bir basınçta oluşturulabilir. Ortamdaki gaz, meydana gelen elektrik alanı içerisinde iyonlaşır ve elektrik boşalması ile beraber bir parlama görülür. Şekil 3.5’da titanyumun plazma nitrürlenmesi sırasında oluşan parıltılı boşalmalar görülmektedir.



Şekil 3.6: Doğru akımda elektrik boşalması çeşitleri ve bu boşalmalardaki gerilim-akım ilişkileri

Bir iyon nitrürleme sisteminde akım ve gerilim arasındaki bağıntı Şekil 3.6’de gösterilmiştir. Bu şekilde eğrinin F-G arasındaki kararsız plazma bölgesinde yapılır. Nüfuziyetin yüksek olması ve işlemin kısa sürede yapılabilmesi için eğrinin G noktasına yakın çalışmak gerekir. Fakat plazma bu nokta civarında kararsız olduğundan sık sık ark teşekkül edebilir. Ark olayı malzemenin yüzeyini bozar. Bu nedenle ark olaylarını önlemek ve stabilitenin temin edilebilmesi amacıyla güç kaynağında çeşitli kontrol sistemleri kullanmak gereklidir. Bu kontrol sistemleri çıkış gerilimini, akımını, gerilim artış hızını, akım artış hızını ve sıcaklığı kontrol altında tutarlar. Bu ayar olanakları sayesinde nitrürlenmiş tabaka kalınlığı ve yapısı istenen en iyi sonucu verecek şekilde değiştirilebilir.

Nitrürleme sıcaklığı 600 ila 900 °C arasında değişebilmektedir. Diğer nitrürleme yöntemlerinde nitrürleme, 900-950 °C sıcaklığın altında pek yapılmazken, plazma nitrürlemeyle çok daha düşük sıcaklıklarda da başarılı nitrürleme

işlemleri yapılabilmektedir [6, 14-17]. Sıcaklığın arttırılması diğer nitrürleme yöntemlerindeki gibi fırın yardımıyla değil, akım boşalımıyla parçaya geçirilen enerjiyle olmaktadır. Ortama verilen akım arttırılarak nitrürlenene parçaların sıcaklığı arttırılır. İşlem sırasında uygulanan gerilim, nitrürleme sıcaklığına bağlı olarak 600–2000 V arasında değişmektedir. Sıcaklık artışının yavaş olması istendiğinden plazma oluşumu için eşik bir değer diyebileceğimiz 600 V'luk gerilim verildikten sonra parçaların sıcaklığının artışının azalmasıyla akım yükseltilerek sıcaklık artışı bir değerde tutulmaya çalışılır. Nitrürleme için kullanılan gazın azot (N_2) veya amonyak (NH_3) olması durumunda sıcaklık artışı sırasında azot difüzyonu meydana gelirken, N_2+H_2 gaz karışımı kullanılması durumunda, sıcaklık artışı sırasında sadece hidrojen (H_2) ortama verileceğinden, azot (N_2) difüzyonu oluşmaz. Böylelikle sadece istenilen sıcaklıkta nitrürleme yapılmış olunur.

Plazma nitrürleme ile istenilen yüzey özelliklerinin elde edilmesinde sıcaklık, hidrojen ve azot gazlarının gaz karışım oranı başlıca işlem değişkenleri olmaktadır. Bu değişkenler sayesinde gelişen tabakanın mikroyapısı, kimyasal kompozisyonu ve yüzey bölgesinin topografyası kontrol edilebilir [31].

Farklı sıcaklık durumlarında farklı aktivasyon enerjilerinin var olmasından dolayı, difüzyon mekanizması veya difüzyon basamakları nitrürleme sıcaklığının bir fonksiyonu olarak değişmektedir [31].

D.c. parıltılı boşalma (glow discharge) ile Ti-6Al-4V alaşımına nitrürleme işlemi uygulandığında zaman ve sıcaklığın çok etkin rollerinin olduğu görülür. 500 °C da yapılan deneylerde 90 dakikanın altındaki sürelerde bileşik tabaka fazlarına raslanamazken 240 dakikadan daha fazla nitrürleme işleminden sonra, yüzeyde oluşan tabakaların faz analizi değerlendirmelerinde Ti_2N ve TiN tabakaları açık bir biçimde görülür. 700 °C gibi yüksek sıcaklıkta nitrürleme işlemine tabi tutulursa 15 dakika gibi kısa nitrürleme işleminden sonra bile Ti_2N ve TiN fazları XRD analizinde daha kararlı görülür [32].

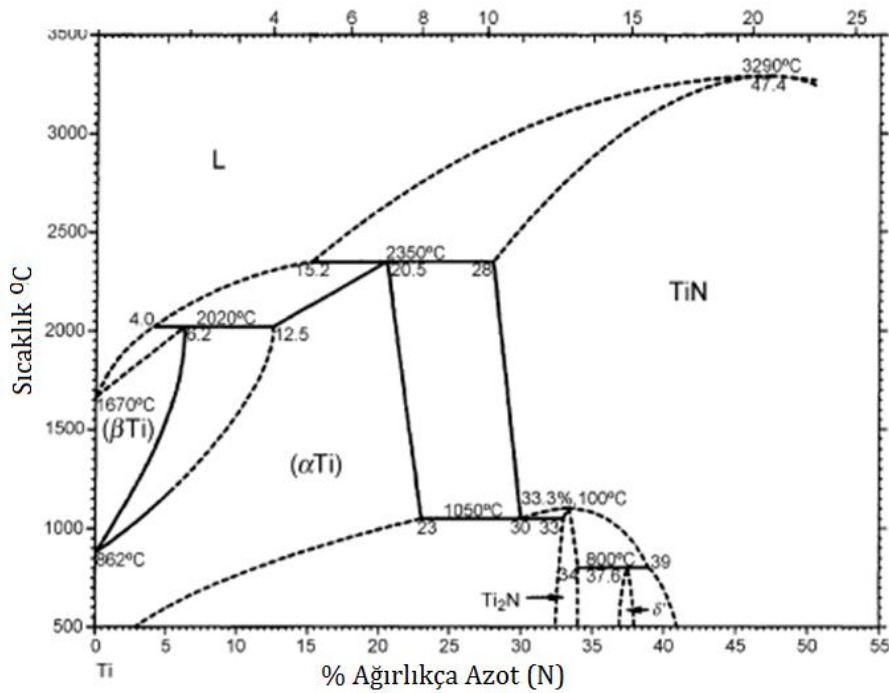
Ticari safiyette titanyumun ve Ti6-Al-4V alaşımının plazma nitrürlenmesi sırasında başlangıç nitrürleme sıcaklığı olarak 500 °C'de α -Ti tabakasının geliştiği, 600 °C'de Ti_2N tabakası ve 700 °C'de ise TiN tabakası oluşmaya başladığı bu konuda yapılan XRD (X-Ray Diffraction) faz analizi sonucu

görülmektedir. Nitrürleme sonrası oluşan tabakaların TiN, Ti₂N ve α (N)-Ti yayılım tabakalarından oluştuğu görülmektedir. Yüksek sıcaklıklarda bileşik tabakanın (TiN ve Ti₂N tabakalarının) oluştuğu ve 600 °C den daha düşük sıcaklıklarda numunelerde TiN ve Ti₂N fazlarının gelişemediği görülmektedir ve bu da bize sıcaklığın titanyumun nitrürlemesinde etkin bir role sahip olduğunu göstermektedir [33].

Gerek plazma nitrürleme gerekse diğer yöntemler ile yapılan nitrürleme sonrasında parça yüzeyinde oluşan nitrür, iki tabakadan oluşmaktadır. Yüzeyde beyaz tabaka adı verilen gevrek, sert ve nispeten ince olan kısım bulunurken, yüzeyden derine inildikçe görülmeye başlanılan kısım yayılım tabakasıdır.

3.3.3 Nitrürleme Sonucu Oluşan Tabakalar

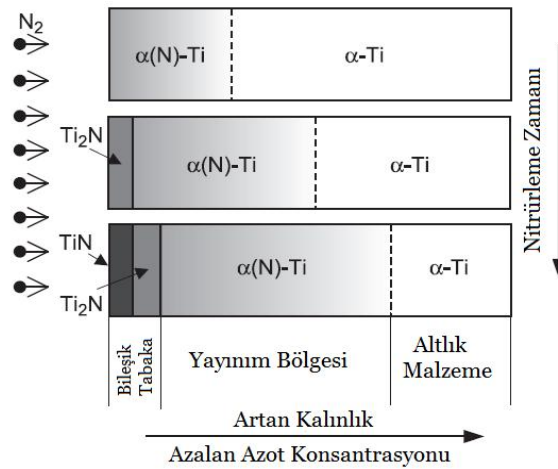
Titanyum ve alaşımlarının nitrürlenmesi sonucu oluşacak yapılar Ti-N ikili denge diyagramı çerçevesince daha kolay anlaşılacaktır. (Şekil3.7)



Şekil 3.7: Ti-N ikili denge diyagramı[6]

Şekil 3. 8' de şematik olarak gösterildiği gibi plazma iyon nitrürleme işlemi sonucunda titanyum ve alaşımlarının yüzeyinde iki tabakanın oluştuğu görülür. Bunlardan malzemenin çekirdeğinden yüzeye doğru ilk oluşan tabaka α (N)-Ti

yayınım (difüzyon) tabakası olup onun üzerine azot konsantrasyonunun artışı ile gelişen TiN ve Ti₂N fazlarından oluşan bileşik tabaka (compound layer)dır.



Şekil 3.8: Titanyumun nitrürlenmesi sürecinde yüzeyde tabakaların oluşumunun şematik gösterimi [6]

3.3.3.1 Yayınım Tabakası

Şekil 3. 8' de gösterildiği gibi plazma iyon nitrüleme işlemi sonucunda titanyum ve alaşımlarının yüzeyinde malzemenin çekirdeğine doğru nitrüleme ile ilk oluşan tabaka yayınım (difüzyon) tabakasıdır.

Azot iyonları sıcaklık, zaman ve vakum baasıncı etkisi ile HSP α -titanyum faz içerisine azotun arayer çökmesi şeklinde olarak difüze olur. Malzemenin çekirdeğine doğru nitrüleme ile gerçekleşen bu yayınım ile ilk oluşan tabaka yayınım (difüzyon) tabakası olarak adlandırılır. Bu tabaka azotça zengin $\alpha(N)$ -Ti kristalleri içermektedir. Bu katı çözelti içerisinde çekirdeğe doğru azot konsantrasyonunun azalmasıyla birlikte sertlik değerlerinin yavaş yavaş azaldığı ve titanyumun nitrülsüz haldeki ana fazı (matris) sertlik değerine ulaştığı görülmektedir.

3.3.3.2 Bileşik Tabaka

Malzeme içerisinde azot konsantrasyonunun artması ve sıcaklığının etkisi ile difüzyon tabakasının üzerinde oluşan tabaka bileşik tabaka olarak adlandırılmaktadır. Eğer gaz/metal arayüzeyinde azot konsantrasyonu arayer çökelti fazının muhafaza edebileceğinden daha fazla olursa bu durum yeni bir

faz oluşumunu gerektirir. Bu durumda oluşan yeni faz Ti_2N fazıdır. Aynı kuralı takiben artan azot iyon konsantrasyonu sonucu Ti_2N fazı üzerinde TiN_x fazlarının oluşumuna neden olur. Bu TiN ve Ti_2N nitrür tabakalarından meydana gelen bileşik tabaka çok yüksek sertlik değerlerine sahiptir [34-36].

Bileşik ($TiN+Ti_2N$) ve difüzyon tabakalarını malzeme yüzeyinde ve yüzey altında oluşturabilmek için yüksek işlem sıcaklıklarında (800 °C'nin üzerinde) iyonitasyon işleminin yapılması gerekeceği bu konuda yapılan çalışmalardan çıkan sonuçlardan görülmektedir. Yine literatür çalışmalarında görüldüğü üzere 1100 °C sıcaklığın üzerinde tetragonal kafes yapısında olan Ti_2N tabakası stabil değildir. Böyle yüksek bir sıcaklıkta titanyum alaşımları nitrürlendiklerinde Ti_2N tabakası oluşmaz [37].

$H_2/(H_2+N_2)$ gaz oranları TiN ve Ti_2N tabaka kalınlıkları üzerinde etkili iken, difüzyon tabakası kalınlığında $H_2/(H_2+N_2)$ oranlarından etkilenemez. Gaz konsantrasyonundaki değişim yalnızca yüzey tabakaları üstünde bir etkiye sahiptir [33].

Molinari ve arkadaşları yaptıkları çalışmalarda nitrürlenme sonrası bileşik tabakanın ($TiN+Ti_2N$) kalınlığı ortalama olarak 1-6 μm ve difüzyon tabakasının kalınlığı ise ortalama 40-70 μm olarak bulunmuştur. Bileşik tabakayı meydana getiren TiN tabakası yüzey merkezli kübik (YMK) kafes yapısında ve Ti_2N tabakası da tetragonal kafes yapısındadır. TiN tabakası en sert tabaka olup sertlik değerleri farklı TiN_x fazları olduğu için sertlik değerleri 1500 den 3000 HV farklı değerlere sahip olmaktadır. $TiN_{0.6}$ sertlik değeri 1200 HV iken $TiN_{0.97}$ için bu değer 1900 HV dir. Yaklaşık olarak TiN 'ün sertlik değeri 2400 HV dir. Ti_2N tabakasının sertlik değeri ise yaklaşık olarak 1600 HV'dir [37].

Nitrürlenmiş parçalarının aşınma direncini geliştirmek üzere yapılan çalışmalarda uygun netice verecek şekilde değerler sağlanmıştır. Bu çalışmalarda aşınmaya karşı esas görevi sert nitrür tabakaların sağladığı ortaya konmuştur. TiN tabakası çok sert olmasına rağmen, çok ince bir tabakadır. Eğer hem yüksek yük hem de yüksek hız bulunan sürtünmelerde nitrür tabakasında mikro parçalanmalar meydana gelebilir [34].

Altın sarısı renge sahip olan TiN tabakasının fiziksel ve oda sıcaklığındaki mekaniksel özellikleri Tablo 3.7'de Ti ve TiN ile karşılaştırmalı olarak

özetlenmiştir. TiN tabakasının temel karakteristiklerini şöyle sıralayabiliriz [38].

- ✓ Yüksek sertlik (2400 HV)
- ✓ Yüksek aşınma direnci
- ✓ Yüksek kimyasal kararlılık
- ✓ Korozyona direnç
- ✓ Yüksek ergime noktası
- ✓ Düşük elektrik iletkenliği
- ✓ Düşük sürtünme katsayısı

TiN fazının mikroyapısı NaCl tuz yapısında yani yüzey merkezli kübik (YMK) yapıdadır. Kafes değişkensi 4.238Å'dır. TiN (111) olarak genelde bulunur fakat (200) ve (220) da rapor edilmiştir. (111) düzlemi en düşük yüzey enerjili sıkı paket yapıdır.

Tablo 3.7: TiN ve Ti özellikleri

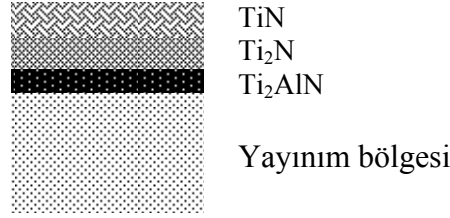
Özellikler	TiN	Ti
Mikro yapı	YMK(NaCl)	HSP
Kompazisyon	TiN _{0,6-1,1}	N/A
Renk	Altın sarısı	Gri
Yoğunluk	5.40 g/cm ³	4.54 g/cm ³
Ergime noktası	2950 °C	1940 °C
Isıl İletkenlik	30 Watt/m.K	13 Watt/m.K
Isıl Genleşme	9.36x10 ⁻⁶ /K	11x10 ⁻⁶ /K
Elektrik öz direnç (bulk)	20 ± 10µΩ.cm	39 µΩ.cm
Vickers Sertlik	2400 HV	300 HV
Elastiklik Modülü	612 a	110 Pa

3.3.4 Alaşım Elementlerinin Etkisi

İçindeki alaşım elementlerinden dolayı titanyum plazma nitrüleme yöntemleri için uygun malzemelerdir. Titanyum ve alaşımlarının yüzeyine birçok yüzey mühendisliği yöntemi (plazma nitrüleme, iyon implantasyonu, lazer işlemi vb.) uygulanabilir. İçerisinde alüminyum, krom, molibden, vanadyum ve tungsten gibi alaşım elementleri bulunduran titanyum alaşımları plazma nitrüleme işlemleri için uygundur. Yüzey sertleştirmede önemli rol oynayan bu elementler azota karşı yüksek bir afiniteye sahiptir [39].

Nitrüleme sonucu ticari safiyette titanyumun ve Ti-6Al-4V alaşımının yüzeylerinde oluşan tabaka kompozisyonu bazı farklılıklar göstermektedir.

Nitrürleme sonucunda Ti-6Al-4V alaşımında alaşım elementi olarak bulunan alüminyum Ti_2N ve difüzyon tabakası arasında ayrım tabakası Ti_2AlN olarak nitelendirilen bir tabaka oluşturmaktadır [40].



Şekil 3.9: Ti_2AlN tabakası

Şekil 3.9’de sematik olarak gösterilen bu tabaka Ti-6Al-4V alaşımı içene doğru azotun difüzyonunu engeller ve yayılım tabakasının kalınlığına tesir etmeden bileşik tabakanın gelişme oranını azaltır. Yüksek sıcaklıkta yapılan nitrürlemede, saf titanyumun yüzey sertliği, oluşacak daha geniş bileşik tabakadan dolayı Ti-6Al-4V alaşımına göre daha yüksek olacaktır [33].

Birleşik tabakanın kalınlığının gelişmesi alüminyum ayrım tabakası ile engellenmektedir. Ticari safiyette titanyumda gaz konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak birleşik tabaka Ti-6Al-4V alaşımına göre daha derindir, fakat difüzyon tabakası kalınlığı Ticari safiyette titanyumda daha yüzeyseldir. Ayrıca Ti-6Al-4V alaşımında, β fazı içine daha yüksek azot yayılımından dolayı daha geniş difüzyon tabakasının gelişimine sebep olduğu görülmektedir [33].

Alaşım elementleri bileşik tabakanın gelişmesini azaltır, Ti_2N tabakasının azalması TiN tabakasının azalmasından daha büyüktür. Alaşım elementleri difüzyon tabakasının gelişmesine ise pozitif etki sağlarlar [33].

Titanyumun yüzey pürüzlülüğü nitrürleme sıcaklığının bir fonksiyonu olarak değişmektedir. Nitrürlenmiş numunelerde, 850 °C ve 900 °C sıcaklıkta işlem görenlerin yüzey pürüzlülükleri 800 °C sıcaklığın aşağısında nitrürlenmiş numunelere göre daha fazla olduğu görülmektedir. Bu durum 850 °C ve 900 °C’de işlem gören numuneler β faza geçiş sıcaklığına yakın olmasından kaynaklanır. β fazı sıcaklığında gerçekleştirilen nitrürleme işleminde plazma ile etkileşim yüzeyde daha aktiftir. Ti-6Al-4V alaşımının daha düşük pürüzlülüğe sahip olması da bileşik tabaka gelişimini engelleyen alüminyum ayrım tabakasına bağlanmaktadır [33].

3.3.5 Plazma İyon Nitrürlemenin Avantajları

İyon nitrürlemenin diğer nitrürleme yöntemlerinden farklarını ortaya çıkaran temel etken, nitrürleme sırasında ortamdaki azot miktarının oranının ve miktarının kontrol altında tutulabilmesi ve azotun malzeme yüzeyine adeta bombardıman edilmesine gönderilmesinden kaynaklanmaktadır. Uygulamadaki bu fark sonucu;

- a) Nitrürleme sonucu oluşacak nitrür tabakalar ve onların bileşenleri kontrol altına alınabilmektedir. Örneğin malzemenin uygulama alanına göre bileşik tabaka çok az olacak veya hiç olmayacak şekilde ayarlanabilmekte, böylelikle malzeme yüzeyindeki mekanik özellikler belirlenebilmektedir.
- b) Plazma nitrürlemede uygulanan gerilim işlem sıcaklığını belirlediği için gerilim ayarlanarak işlem sıcaklığı kontrol edilebilmektedir.
- c) Ayrıca plazma nitrürlemenin bombardıman etkisi ile azot difüzyonu yapılması nedeniyle parça yüzeyindeki sıcaklık, parçanın diğer kısımlarından farklı değerlere sahip olabilmekte, bu da parçanın heterojen sıcaklık dağılımına sahip olmasına sebep olmakta. Böylece parçanın bütünü düşünüldüğünde malzemede sıcaklıktan dolayı bir değişimin olmaması sağlanabilmektedir.
- d) Diğer yöntemlere göre daha kısa sürede aynı nitrür derinliğine ulaşılabilmekte. 0.5 mm kalınlığında nitrür tabakası oluşturmak için iyon nitrürleme ile yaklaşık olarak 10 saatlik işlem süresi gerekirken, iki kademeli gaz nitrürleme ile 25 saatlik, sıvı nitrürleme ile 30 saatlik, tek kademeli gaz nitrürleme ile 50 saatlik işlem süresi gerekmekte.
- e) Nitrürleme sonrasında karşılaşılabilecek çarpılma olayları minimuma inmekte, hatta ihmal edilebilir düzeyde kalmaktadır.
- f) Karmaşık geometrili parçalar daha kolay nitrürlenebilmektedir. Ayrıca parçanın tamamının yerine bir kısmının nitrürlenmesi mekanik maskelemeyle yapılabilmektedir.
- g) Yorulma dayanımında diğer yöntemlere göre %25-40'lara varan artışlar elde edilebilmektedir.

h) İşlem sonrası parçanın boyut değişimi 8-10 µm mertebelerini pek geçmemektedir.

i) Nitrürleme sırasında plazma oluşumu için kullanılan güç kaynağı dışında, ısı üretimi sağlayacak bir sistem gerekmemesi, kullanılan enerjinin doğrudan olarak azot atomlarının difüzyonunda kullanılması nedeniyle harcanan enerji miktarı daha düşük olmakta, enerji gereksinimi elektrik enerjisinden sağlandığından, fosil atıkların yakılması sonucu oluşabilecek atıklar gibi çevreye zararlı çıktıların olmaması sebebiyle çevre kirlenmesine neden olmamaktadır.

j) Nitrürleme sıcaklığı çok düşük seviyelerde bile başarılı nitrürlemeler yapılabilmektedir [6, 7, 9-14].

Bu üstün yanlarının yanı sıra plazma nitrürlemenin bazı zayıflıkları da bulunmaktadır.

a) Plazma nitrürleme sisteminin kurulumunun pahalı olması ilk yatırım giderlerinin yüksek olmasına sebep olmakta.

b) İşlem sonrası su verme imkanı olmaması dezavantajlarından biridir. Su verme işlemi bazı durumlarda yorulma dayanımını arttırmada kullanılmaktadır [1].

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1 Malzemeler

Deneylerde, Bağsan Titanyum şirketinden alınan Kalite 2 ticari safiyette titanyum ve Ti-6Al-4V alaşımından yapılmış 8 mm çap ve 15 mm uzunluğundaki çubuklar deney malzemesi olarak kullanılmıştır. Bu malzemelerin kimyasal bileşimi aşağıdaki Tablo 4.1’de gösterilmiştir.

Tablo 4.1: Ticari safiyette titanyum ve Ti-6Al-4V alaşımın kimyasal kompozisyonu

Malzeme	ASTM	Yaygın isim	ASTM Standardı Kompozisyonu (%ağ)	Kullanılan Malzeme Kompozisyonu (%ağ)
Saf Ti (kalite 2)	F67	C.p Ti	98,4- 99,6 Ti Max 0,1 C Max 0,5 Fe Max 0,0125-0,015 H Max 0,05 N Max 0,25 O	99,3 Ti 0,1 C 0,3 Fe 0,012 H 0,05 N 0,24 O
Ti-6Al-4V	F136	Ti-6Al-4V	88,3-90,8 Ti 5,5-6,5 Al 3,5-4,5 V Max 0,08 C Max 0,25 Fe Max 0,0125 H Max 0,05 N Max 0,13 O	90,2 Ti 5,1Al 4,2 V 0,07 C 0,15 Fe 0,02 H 0,04 N 0,12 O

Parçaların parlatılması işleminden önce, piyasadan alınan 3’er metrelik ticari safiyette titanyum ve Ti-6Al-4V çubuklardan 1,5 cm uzunluğunda ve 0,8 cm çapında silindirik parçalar halinde malzemeler hazırlanmak üzere kesildi ve özel hazırlanmış bir aparat ile yüzeyleri düzelecek şekilde ince sulu taşlama yapıldı.

4.2 Numunelerin Metalografik Hazırlanması

Parçalar üzerinde uygulanması düşünülen sertlik ölçme deneyleri nedeniyle nitrürleşmiş parçaların yüzeyi mümkün olduğunca düz ve parlak olmalıdır. Bu nedenle parçaların parlatılması gerekir. Parlatma işlemi nitrürlemeden sonra

yapıldığı zaman hem parlatmanın güçleşmesi hem de oluşturulan nitrür tabakasının bir kısmının kaldırılması söz konusudur. Bu yüzden parçaların parlatılması işlemi, parçaların nitrürlenmesinden önce gerçekleştirildi. Nitrürlenme sonrasında yüzeyde oluşan tortuları almak için kısa süreli cuhaya tutuldu.

Parlatma işlemi, ince sulu taşlamadan geçmiş parçaların yüzeyleri 1000 ve 1200 numaralı zımparalarla zımparalandı. Daha sonra 1 µm elmas pasta ile çuhada parlatıldı. Parlatma için kullanılan Metkom marka parlatma cihazı Şekil 4.2’de gösterilmiştir.



Şekil 4.1: Metkon Parlatma cihazı

4.3 Plazma (İyon) Nitrürlenme İşlemi

Plazma nitrürlenme yöntemi için kullanılan düzenek Şekil 4.3’ de gösterilmiştir. Deney düzeneği, parçaların nitrürlenmesi için gerekli vakumlu ortamı sağlayan çift cidarlı su soğutmalı iç cidarı yüksek silika olan şeffaf silindirik oda, gerekli elektrik enerjisini sağlamakta kullanılan güç kaynağı (DC 1 amper, 2 kV), vakum pompası (8 L/dak), gaz oranını ayarlama da kullanılan debimetre düzeneği, H₂ ve N₂ gazlarının bulunduğu tüpler, sıcaklığı ölçmekte kullanılan termokupl ve basıncı ölçmekte kullanılan “U” civa sütunlu manometreden oluşmaktadır.



Şekil 4.2: Plazma İyon Nitrürleme Düzeneği

Parçalar nitrürlenmeden önce üzerinde bulunan yağ, toz gibi pislik maddelerden dolayı trikloretilen (trichloroethylene)'de bir süre bekletilerek temizlenmesi sağlanmıştır. İlk temizlikleri trikloretilen (trichloroethylene) ile yapılan parçaların, nitrürleme aşamasında, vakumlu ortamda, sadece H_2 gazının ortama 20 dk verilip akım uygulanması sonucu, iyonize olan hidrojen atomlarının parça yüzeylerini bombardıman edip, temizlenmeleri sağlanmıştır. Bu işlemin iki amacı vardır. Birincisi parçaların sıcaklığını nitrürleme yapılacak sıcaklığa çıkarmak diğeri ise parça yüzeyindeki oksitlerin temizlenmesini sağlamaktır. Nitrürleme işlemleri sırasında hazırlanan silindir parçalar bir taban yüzeyi üzerinde duracak şekilde katot levha üzerine yerleştirilerek, diğer bütün bölgelerin ve özellikle parlatılmış diğer taban yüzeyin nitrürlenmesi sağlanmıştır.

Nitrürleme sırasında gaz akışı %20 H_2 -% 80 N_2 gazı olacak şekilde düşünüldü. Bu oranla vakum basıncı 10 torr olacak şekilde hidrojen gaz akış hızı $60 \text{ cm}^3/\text{dak.}$ civarında tutulurken, azot gazının akış hızı ise, $240 \text{ cm}^3/\text{dak.}$ olarak karışımın oranına göre ayarlandı. Deney sırasındaki sıcaklık ölçümlerini

sağlamak için kullanılan Ni-Cr-Ni termokupl, parça sıcaklıklarını ölçmek amacıyla, parçaların deney sırasında üzerine konuldukları katot diske bağlandı. Ortalama 600-2000 V'luk bir gerilim altında gerçekleştirilen nitrürleme, doğru akım güç kaynağı aracılığı ile sıcaklıklar, sürekli kontrol edilerek ayarlandı.

Yapılan iyon nitrürleme işleminde gaz oranı sabit tutularak sıcaklık ve süre parametreleri değiştirilerek deneyler gerçekleştirildi. Tablo 4.2'de özetlenen deney parametreleri hem ticari safiyette titanyum için hem de Ti-6Al-4V alaşımı için uygulandı.

Tablo 4.2: Uygulanan plazma nitrürleme parametreleri

Gaz oranı	Nitrürleme sıcaklıkları		
	600 °C	700 °C	800 °C
%80 N ₂ + % 20H ₂	2 saat	2 saat	2 saat
	4 saat	4 saat	4 saat
	9 saat	9 saat	9 saat

4.4 X-Işınları Difraktometresi ile Faz Analizi

Bruker X-Işınları Difraktometresi (Şekil 4.4) ile nitrürlenmiş parçaların faz analizini gerçekleştirildi. Cihaz 40 V voltaj ve 40 mA akıma ayarlandı. Oluşan Cu-K α X-ışınları 1,54 Å dalga boyunda ($\lambda=1,54$ Å) olup numunelerimizin yüzeyine değişik açılarda gönderildi. Ölçümlerde tarama alanı olarak 20-70° ve tarama hızı olarak 1°/dak. seçildi.



Şekil 4.3: Bruker X-Ray Işınları Difraktometresi

4.5 Vickers Sertlik Ölçümü

Mikro sertlik ölçümlerinde Şekil 4.6' de gösterilen Shimadzu marka vikers cihazı kullanılmıştır.



Şekil 4.4: Vickers sertlik cihazı

Vickers sertlik ölçüm cihazı 0,01 kgf (98,07 mN)-2 kgf (19,614 mN) kuvvet aralığına sahiptir. Vickers sertlik ölçme cihazıyla nitrürlenmiş parçaların hem yüzey sertlikleri hem de numunelerin kesitinden malzeme yüzeyinden çekirdeğe doğru sertlik ölçümleri alındı. Ölçümler, nitrürlenmiş numunelerin taban yüzeyine paralel olarak kesilip bu kesitin tekrar metalografik olarak parlatmasından sonra yapılmıştır. Bu şekilde nitrürlenmiş yüzeyden merkeze doğru ölçümler alınmıştır. Ayrıca çok küçük yüklerle yüzeyden sertlik ölçümleride yapılmıştır.

4.6 Atomik Kuvvet Mikroskobu

Bu çalışmada C.p Ti ve Ti-6Al-4V malzemelerin yüzey topoğrafyası Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsünde (GYTE) Atomik Kuvvet Mikroskobu (AKM) (Şekil 4.5) ile incelendi. Analizler 3 mm boyutunda kesiti alınan malzemelerin yüzeyinden belirlenen 10x10 µm'luk birkaç farklı noktadan olmak üzere karşılaştırmalı olarak yapıldı. Yüzeyin topoğrafik görüntüleri ve ortalama yüzey pürüzlülük değerleri (Ra) çıkarıldı.



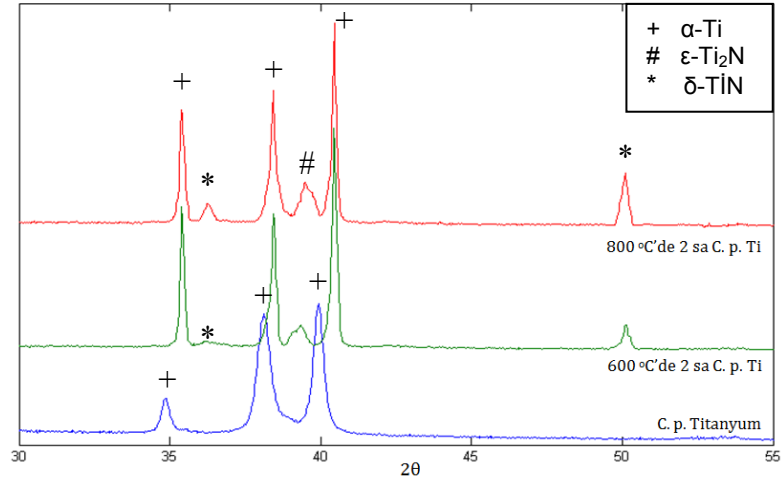
Şekil 4.5: Atomik Kuvvet Mikroskobu

5. DENEYSEL ÇALIŞMALARIN SONUÇLAR VE İRDELENMESİ

5.1 X-ışınları Difraktometresi ile Faz Analizi

Şekil 5.1-Şekil 5.4 aralığındaki diyagramlarda işlem görmemiş ve farklı işlem parametrelerinde nitrürlenmiş ticari safiyette titanyum ve Ti-6Al-4V numunelerinin X-ışınları difraktometresi ile yapılan faz analiz diyagramları gösterilmiştir.

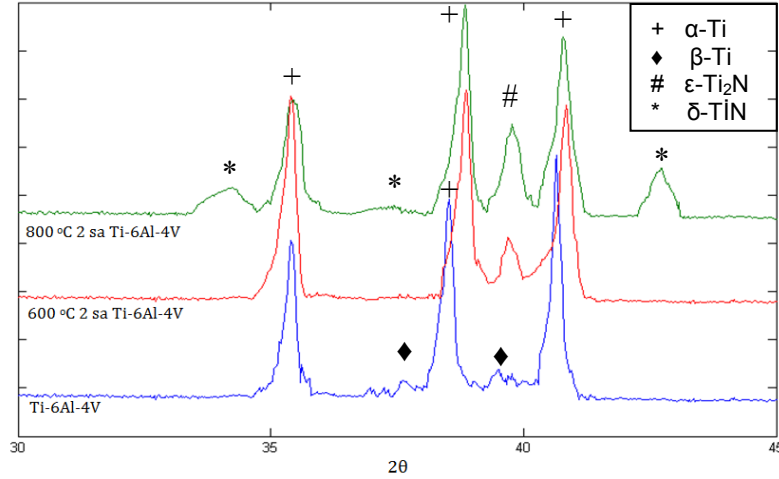
Şekil 5.1 ve Şekil 5. 2’de işlem görmemiş ticari safiyette titanyum ve Ti-6Al-V numuneleri ile farklı sıcaklıklarda 2 saat nitrürlenmiş numunelerin faz analizleri karşılaştırılmıştır. Fazlar JCPDGS standardına göre kimliklendirilmiştir.



Şekil 5.1: Farklı sıcaklıklarda 2 saat nitrürlenmiş ticari safiyette titanyum numunelerin XRD diyagramı

Şekil 5.1’deki diyagramlara baktığımızda nitrülenmemiş ticari safiyette titanyum XRD diyagramındaki ana fazlar hegzagonal α-Ti (JCPDGS 44-1294) fazı ile uyushmaktadır. α-Ti (JCPDGS 44-1294) fazları nitrürsüz halindeki ile karşılaştırıldığında nitrürleme sonrası daha fazla görülmemektedir. Nitrürleme sonrası ana fazlar bileşik tabakayı oluşturan ε-Ti₂N (JCPDGS 76-0198) ve δ-TiN (JCPDGS 6-642) fazları olarak görülmektedir [42]. 600 °C gibi düşük nitrürleme sıcaklıklarında azotca zenginleşmiş α-Ti ve yeni yeni oluşan ε-Ti₂N (JCPDGS 76-0198) fazlarının yapıya hâkim olduğu diyagramdan

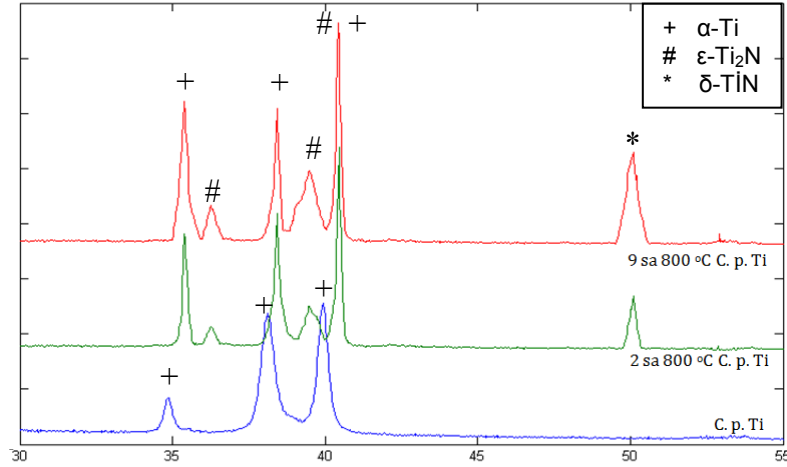
anlaşılmaktadır. Ticari safiyette titanyum numunelerinin 600 °C'deki nitrürlemelerinde ise ϵ -Ti₂N (JCPDGS 76-0198) fazının yoğunluğu daha yüksek olmak üzere δ -TiN (JCPDGS 6-642) fazıda az miktarda oluştuğu gözlenmektedir. 600 °C 'de oluşan bazı piklerin 800 °C'ye çıkıldığında pik şiddetlerinin arttığı gözlenmektedir. Ayrıca bu durum nitrürleme için 600 °C'nin uygun bir sıcaklık olmadığını göstermektedir.



Şekil 5.2: Farklı sıcaklıklarda 2 saatte nitrürlenmiş Ti-6Al-4V numunelerin XRD diyagramı

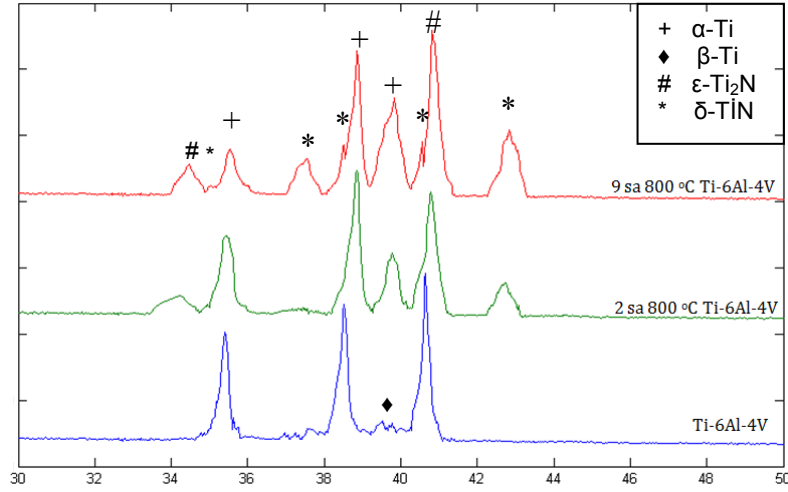
Şekil 5. 2'deki XRD paternlerine baktığımızda; nitrülenmemiş Ti-6Al-4V'nin XRD diyagramındaki pikler α -Ti (JCPDGS 44-1294) fazı ve kübik β -Ti (JCPDGS 44-1288) fazları ile uyushmaktadır [42]. β -Ti (JCPDGS 44-1288) fazı 500 °C'de yok olduğu için 600 °C ve üzeri sıcaklıklarda β -Ti (JCPDGS 44-1288) fazına rastlanmamaktadır [42]. Yukarda da bahsettiğimiz gibi Ti-6Al-4V'de de nitrürleme sonrası ana fazlar bileşik tabakayı oluşturan ϵ -Ti₂N (JCPDGS 76-0198) ve δ -TiN (JCPDGS 6-642) fazları olarak görülmektedir. Ti-6Al-4V alaşımında 600 °C'da nitrürleme sonucu ϵ -Ti₂N (JCPDGS 76-0198) oluşumu gözlenirken kısmen TiN_x fazlarına rastlansa da δ -TiN (JCPDGS 6-642) fazının tam olarak oluştuğunu söyleyemeyiz. 800 °C'de 2 saat nitrürleme sonucu δ -TiN (JCPDGS 6-642) fazlarının yoğunluğundaki artış Şekil 5.2'de görülmektedir. 600 °C'de oluşmayan bazı pikler 800 °C'ye çıkıldığında oluştuğu 33° ve 43 ° 2 θ açılarında açıkça görülmektedir. 600 °C 'de oluşan bazı piklerin de yüksek sıcaklıklarda şiddetleri artmaktadır. Bu durum nitrürlemede sıcaklığın etkin rolünü ispatlamaktadır.

Şekil 5.3 ve Şekil 5.3’de işlem görmemiş ticari safiyette titanyum ve Ti-6Al-V numuneleri ile 800 °C’de farklı sürelerde nitrürlenmiş numunelerin faz analizleri karşılaştırılmıştır.



Şekil 5.3: 800 °C’de farklı sürelerde nitrürlenmiş c .p. titanyum numunelerin XRD diyagramı

Şekil 5.3’ye bakıldığında ticari safiyette titanyumunda 800 °C deki bütün deney sürelerinde ϵ -Ti₂N (JCPDGS 76-0198) ve δ -TiN(JCPDGS 6-642) fazlarının malzeme yüzeyinde gayet kararlı ve homojen bir şekilde oluştuğu XRD sonuçlarından anlaşılmaktadır. 800 °C’de yapılan nitrürlemelerde ana fazı olarak δ -TiN (JCPDGS 6-642) fazını Şekil 5.3’te görmekteyiz. 2 saat gibi kısa nitrürleme süresinde bile δ -TiN (JCPDGS 6-642) fazının oluştuğunu 36° ve 50° 2θ açısı civarındaki piklerden görebiliriz. Nitrürleme süresinin artması ile yeni oluşan δ -TiN (JCPDGS 6-642) fazının yoğunluğu da 9 saatteki XRD diyagramındaki piklerin şiddet artışlarından anlaşılmaktadır. Bunun yanı sıra sürecin artması ile ticari safiyette titanyum numunelerde 37-38° 2θ açısında 2 saatlik deneyde belirgin olarak görülmeyen δ -TiN (JCPDGS 6-642) fazı 9 saatlik nitrürleme sonucu görülmektedir.



Şekil 5.4: 800 °C’de farklı sürelerde nitrülenmiş Ti-6Al-4V numunelerin XRD diyagramı

Şekil 5.4’de 800 °C’de Ti-6Al-4V alaşımının nitrülenmesinde bütün süreçlerde ϵ -TiN (JCPDGS 76-0198) ve δ -TiN (JCPDGS 6-642) fazları görülmektedir. δ -TiN (JCPDGS 6-642) fazı uzun süreçlerde daha hâkimdir. Deneylerden 2 saatte yapılan nitrülemde δ -TiN (JCPDGS 6-642) fazı 43° ve 34-35° gibi bazı açılarda görünürken, azotça zengin α -Ti (JCPDGS 44-1294) ve ϵ -TiN (JCPDGS 76-0198) fazları daha hâkimdir. 9 saate çıktığımızda yüzeydeki temel faz δ -TiN (JCPDGS 6-642) fazı olmaktadır. 9 saate çıktığımızda oluşan yeni piklerden ve artan pik şiddetlerinden anlaşılmaktadır ki ϵ -TiN (JCPDGS 76-0198) ve δ -TiN (JCPDGS 6-642) fazlarının artışı ile bileşik tabakanın daha kararlı geliştiğini ve kalınlaştığını söyleyebiliriz.

Genel anlamda bütün XRD grafiklerini değerlendirecek olursak. Sıcaklığın ve sürenin artışı ile her iki malzemede de bileşik tabakayı meydana getiren ϵ -Ti₂N (JCPDGS 76-0198) ve δ -TiN (JCPDGS 6-642) fazlarının arttığı gözlenmektedir. Her iki malzeme içinde 600 °C sıcaklık ve 2 saat deney süresi ideal bir nitrüleme parametreleri değildir. Oluşturulmak istenen δ -TiN (JCPDGS 6-642) fazı 800 °C sıcaklıkta 9 saatte yapılan nitrülemde yüzeyde kararlı bir şekilde bulunmaktadır.

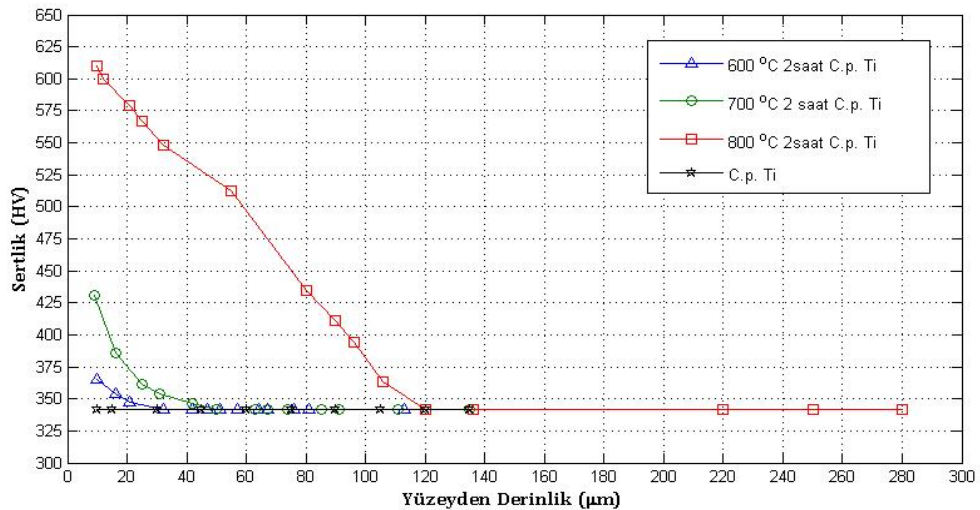
5.2 Sertlik Ölçümü ve Yayınım Tabakası

5.2.1 Sertlik Profilleri

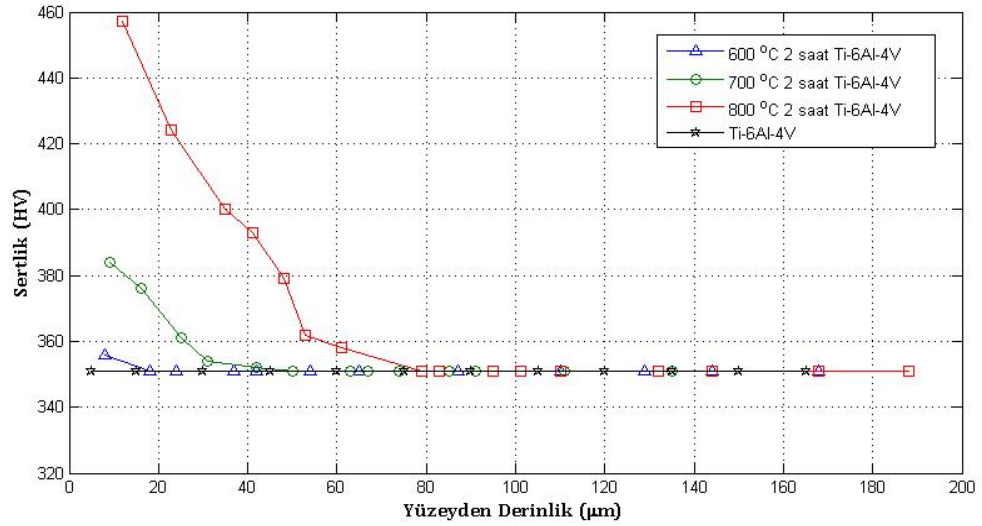
Nitrürlenmiş ticari safiyette titanyum ve Ti-6Al-4V numunelerin Vickers sertlik ölçümleri nitrürlenmiş yüzeye paralel olarak kesilerek çıkarılan kesitten yüzeyden merkeze doğru yapılarak sertlik profili çıkarılmıştır. Aynı zamanda 25 gr gibi düşük yüklerle nitrürlü yüzeyden sertlik değerleri alınarak yüzey sertliği de ölçülmüştür. Nitrülenmemiş halde ölçümleri yapılan ticari safiyette titanyum ve Ti-6Al-4V malzemelerin sertliği sırasıyla 342 HV ve 351 HV sertlik değerlerine yakın ölçümler alınana kadar merkeze doğru sertlik değerleri ölçüldü.

Sıcaklık ve zaman değişkenlerine bağlı olarak değişen sertliklerin yüzeyden çekirdeğe olan mesafeye göre değişimlerini gösteren sertlik profilleri Şekil 5.5-Şekil 5.16 aralığındaki şekillerde gösterilmektedir. Ayrıca yüzey sertliğinin ve tabaka kalınlığının zaman ve sıcaklığa göre değişimide Şekil 5. 17-Şekil 5.21 aralığında belirtilmiştir.

Şekil 5.5 ve Şekil 5.6'deki sertlik profilleri ticari safiyette titanyum ve Ti-6Al-4V numunelere uygulanan değişik deney sıcaklıklarındaki 2 saatlik nitrüleme sonuçları gösterilmektedir.



Şekil 5.5: Nitrülenmemiş ve 2 saatte nitrürlenmiş numunelerin yüzeyden derinliğe bağlı Vickers sertliği değerleri

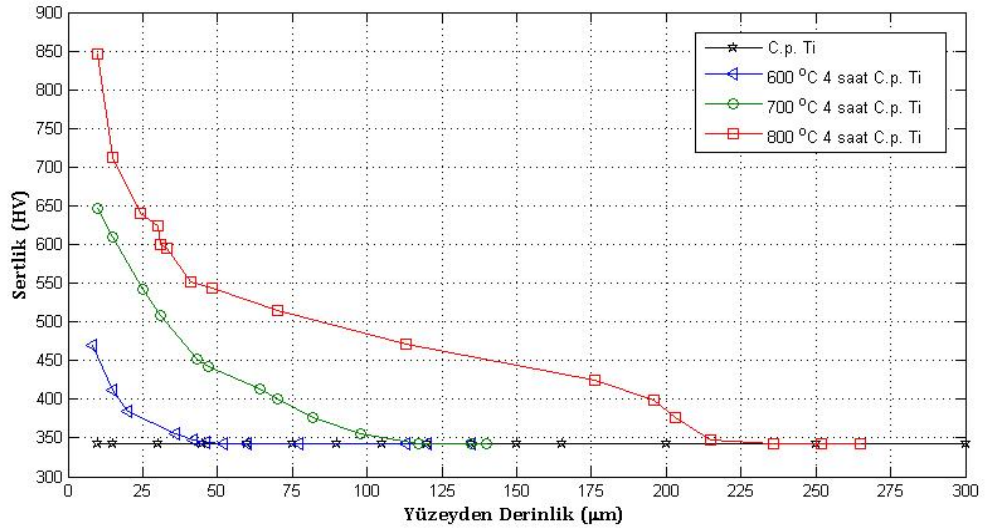


Şekil 5.6: Nitrülenmemiş ve 2 saatte nitrülenmiş numunelerin derinliğe bağlı Vickers sertliği değerleri

Ticari safiyette titanyum için Şekil 5.5’de 2 saat gibi kısa nitrüleme süresinde nitrülenmiş numunelerde sıcaklık artışıyla birlikte sertlik değerlerinde önemli miktarda artış olduğu görülmektedir. 2 saatlik nitrüleme sonucu 800°C’de geniş sertleşen bir bölge oluşmuştur. Derinliğe oranla elde edilen sertlik değerleri göz önüne alınırsa 600 °C ve 700 °C ticari safiyette titanyum numuneler içerisine nüfuziyet düşük iken 800 °C çıkıldığında yaklaşık 2 katı değere çıkmaktadır.

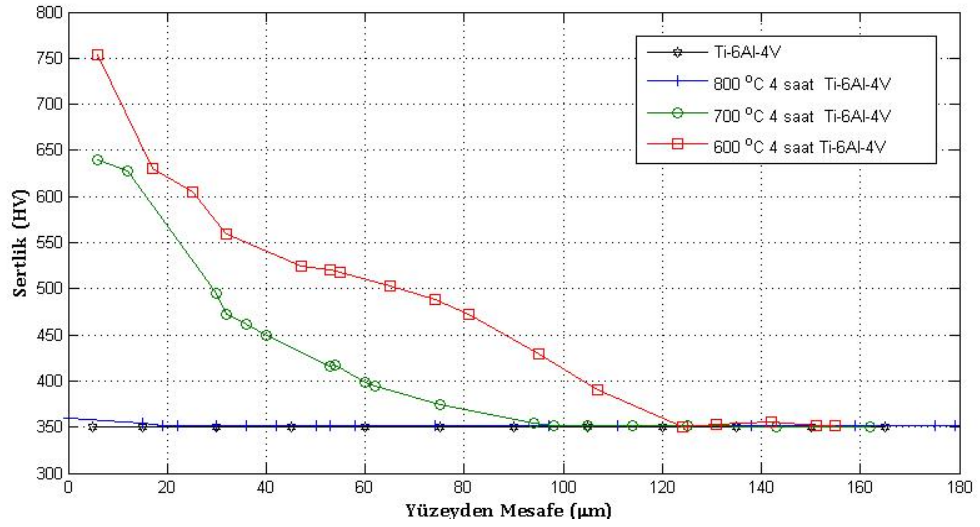
Şekil 5.6’de Ti-6Al-4V için 2 saatlik deney süresinde nitrülenmiş numunelerde sıcaklığın artmasıyla pek yüksek sertlik ve yayılım değerleri elde edilememiştir. Derinliğe oranla elde edilen sertlik değerleri göz önüne alınırsa 600 °C ve 700°C numuneler içerisine yayılım ve bundan dolayı da sertlik artışı çok düşük olmaktadır. 800 °C çıkıldığında gözle görülür sonuçlar elde edilmiştir. Ancak bu değerler yeterli değildir.

Şekil 5.7 ve Şekil 5.8’deki sertlik profilleri ticari safiyette titanyum ve Ti-6Al-4V numunelere uygulanan farklı nitrüleme sıcaklıklarındaki 4 saatlik nitrüleme sonuçları gösterilmektedir.



Şekil 5.7: Nitrülenmemiş ve 4 saatte nitrülenmiş numunelerin derinliğe bağlı Vickers sertliği değerleri

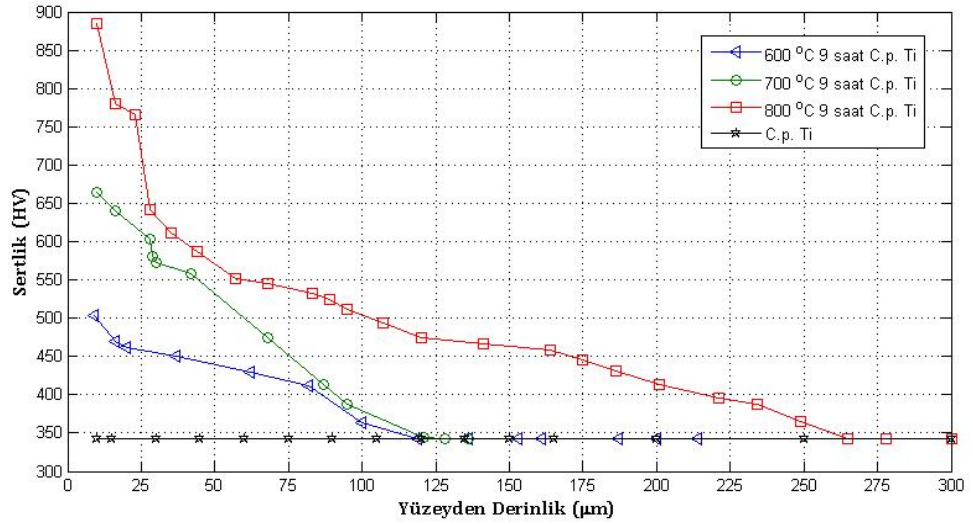
Şekil 5.7’de 4 saatlik deney süresinde nitrülenmiş numunelerde sıcaklığın artmasıyla birlikte ticari safiyette titanyum içine yayılımının en düşük değeri 600 °C de 46 μm iken en yüksek değer 800 °C’de 210 μm üzerine çıkmaktadır. Derinliğe oranla elde edilen sertlik değerleri göz önüne alınırsa 600 °C ve 700 °C ticari safiyette titanyum numuneler içerisine nüfuziyetin 800 °C’ye göre düşük olmasından dolayı sertlik artışıda düşük olmaktadır. Sıcaklığın etkisi ile geniş bir yayılım bölgesi oluşmuş olduğu görülmektedir. Yayılım derinliğine oranla elde edilen sertlik değerleri göz önüne alınırsa 4 saatte yapılan deneylerde sıcaklığın artışı sertlik değerlerinde belirgin bir artış oluşturmıştır. 600 °C ye göre sertlik değerleri 700 °C ve 800 °C de daha yüksek olmaktadır. Ancak nitrülsüz Ti-6Al-4V alaşımına göre sertlik değerleri 600 °C de biraz daha yüksektir.



Şekil 5.8: Nitrülenmemiş ve 4 saatte nitrülenmiş numunelerin derinliğe bağlı Vickers sertliği değerleri

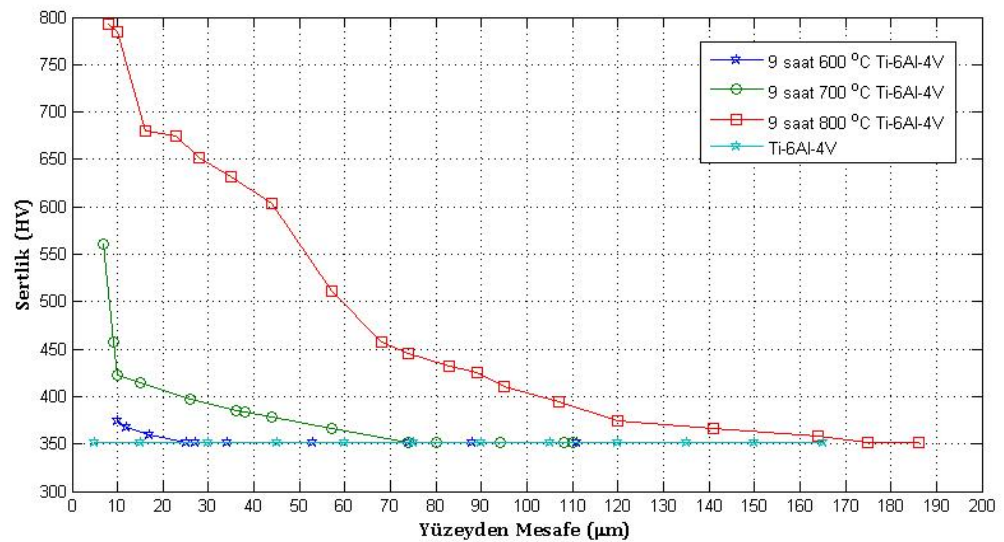
Şekil 5.8’de 4 saatlik deney süresinde nitrülenmiş numunelerin sertlik eğrileri incelendiğinde sıcaklığın artmasıyla birlikte Ti-6Al-4V numune içine yayınının en düşük değeri 600 °C de 110 μm iken en yüksek değer 800 °C’de 155 μm üzerine çıkmaktadır. Derinliğe oranla elde edilen sertlik değerleri göz önüne alınırsa 600 °C ve 700 °C ticari safiyette titanyum numuneler içerisine nüfuziyetin 800 °C’ye göre düşük olmasından dolayı sertlik artışıda düşük olduğu görülecektir. Yayınım derinliğine oranla elde edilen sertlik değerleri göz önüne alınırsa 4 saatte yapılan deneylerde sıcaklığın artışı sertlik değerlerinde belirgin bir artış oluşturmuştur. 600 °C ye göre sertlik değerleri 700 °C ve 800 °C de belirgin bir şekilde yüksek olmaktadır. Ancak Ti-6Al-4V alaşımının 600 °C deki sertlik değeri çok düşüktür.

Şekil 5.9 ve Şekil 5.10’deki sertlik profilleri, ticari safiyette titanyum ve Ti-6Al-4V numunelere uygulanan farklı deney sıcaklıklarındaki 9 saatlik nitrüleme sonuçları gösterilmektedir.



Şekil 5.9: Nitrülenmemiş ve 9 saatte nitrülenmiş numunelerin derinliğe bağlı Vickers sertliği değerleri

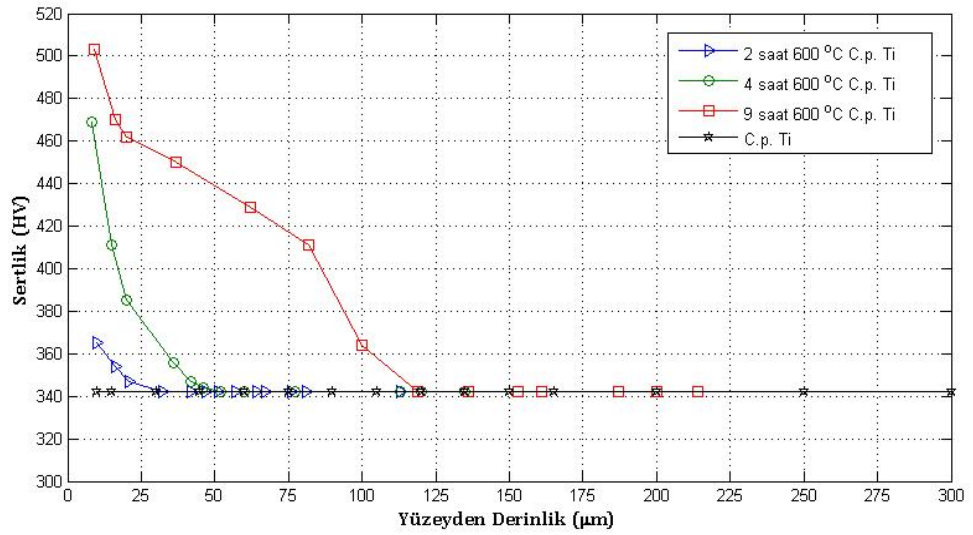
Şekil 5.9'de 9 saatlik deney süresinde sıcaklığın etkisi ile geniş bir yayılım bölgesi oluşmuş olduğu görülmektedir. Nitrülenmiş numunelerde sıcaklığın artmasıyla birlikte ticari safiyette titanyum içine yayılımın en düşük değeri 600 °C 119 µm iken bu değer 800 °C'de yaklaşık 250 µm civarında olduğu tahmin edilmektedir. Ticari safiyette titanyumun yayılım derinliğine oranla elde edilen sertlik değerleri göz önüne alınırsa 9 saatte yapılan deneylerde sıcaklığın artışı sertlik değerlerinde belirgin bir artış oluşturmuştur.



Şekil 5.10: Nitrülenmemiş ve 9 saatte nitrülenmiş numunelerin derinliğe bağlı Vickers sertlik değerleri

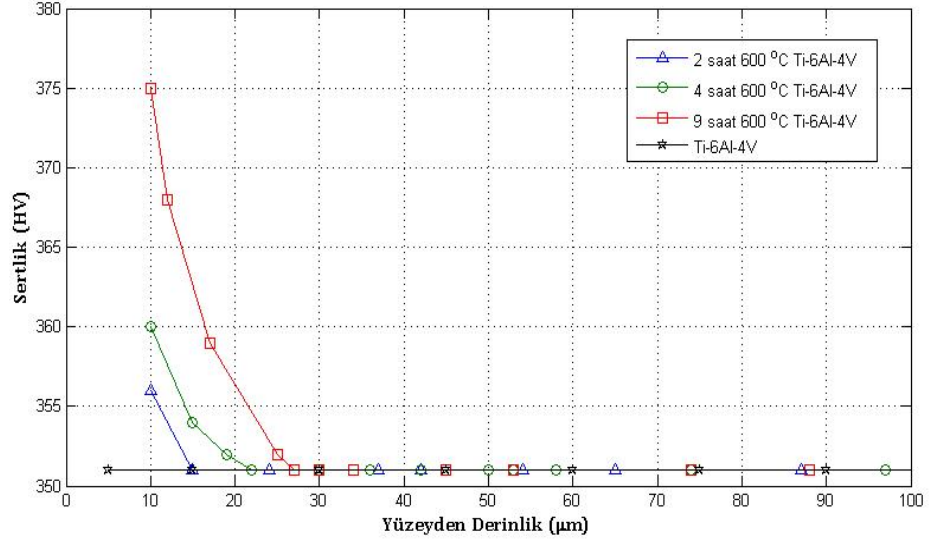
Şekil 5.10'de 9 saatlik deney süresinde nitrürlenmiş numunelerin sertlik eğrileri incelendiğinde sıcaklığın artmasıyla birlikte Ti-6Al-4V numune içine yayılım derinliğinin en düşük değeri 600 °C de 25 µm iken en yüksek değeri 800 °C'de 164 µm üzerine çıkmaktadır. Derinliğe oranla elde edilen sertlik değerleri göz önüne alınırsa 600 °C ve 700 °C Ti-6Al-4V numuneler içerisine nüfuziyetin 800 °C'ye göre düşük olmasından dolayı sertlik artışıda düşük olup; en yüksek sertlik değeri 800 °C'dedir. Derinliğe oranla elde edilen sertlik değerleri göz önüne alınırsa 9 saatte yapılan deneylerde sıcaklığın artışı sertlik değerlerinde belirgin bir artış oluşturmıştır.

Şekil 5.11 ve Şekil 5.12'deki sertlik profilleri ticari safiyette titanyum ve Ti-6Al-4V titanyum numunelere farklı deney sürelerinde uygulanan 600 °C'deki nitrürlenme sonuçları gösterilmektedir.



Şekil 5.11: Nitrürlenmemiş ve 600 °C nitrürlenmiş numunelerin derinliğe bağlı Vickers sertliği değerleri

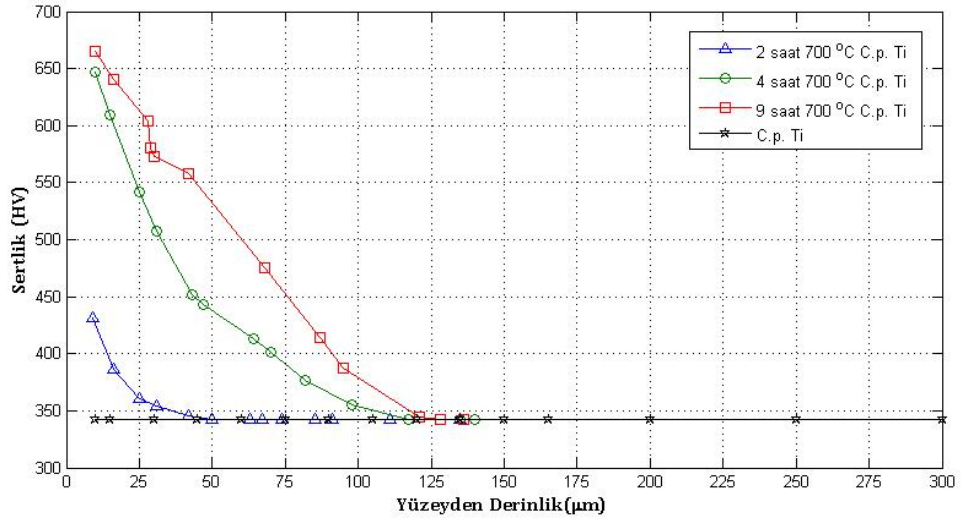
Şekil 5.11'da 600 °C nitrürlenmiş numunelerin sertlik eğrileri incelendiğinde deney süresinin artmasıyla birlikte dar bir yayılım bölgesi oluşmaktadır. ticari safiyette titanyum numunelerinin deney süresinin artmasıyla birlikte sertlik değerinde çok az bir artış görülmektedir. 600 °C nitrürlenmiş numunelerde sürenin artmasıyla birlikte ticari safiyette titanyum içine yayılımının 2 saatteki en yüksek değeri 25 µm iken bu değer 9 saatte yaklaşık 119 µm civarında olduğu tahmin edilmektedir.



Şekil 5.12: Nitrülenmemiş ve 600 °C nitrülenmiş numunelerin derinliğe bağlı Vickers sertliği değerleri

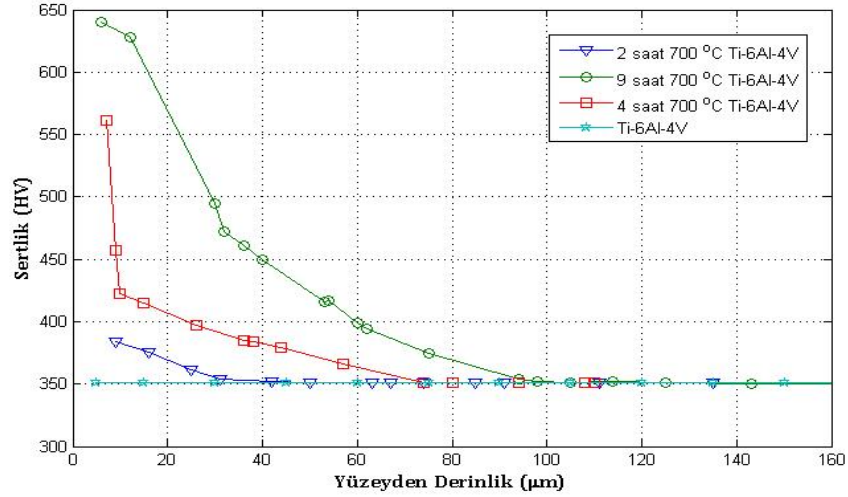
Şekil 5.12’de 600 °C nitrülenmiş Ti-6Al-4V numunelerin sertlik profil eğrileri incelendiğinde deney süresinin artmasıyla birlikte oluşan yayılım bölgesi oldukça dardır. 600 °C nitrülenmiş numunelerde sürenin artmasıyla birlikte Ti-6Al-4V alaşımı içine yayılımın 2 saatteki en yüksek değeri 10-12 μm olarak tahmin edilirken iken bu değer 9 saatte yaklaşık 27 μm civarındır. Bu düşük yayılım derinliğine oranla elde edilen sertlik değerleri göz önüne alınırsa 600 °C de sürecin artmasıyla sertlik değeri belirgin bir artış görülmemektedir. 9 saatte yapılan deneyde elde edilen sertlik değeri 2 ve 4 saatteki deneylerine göre daha yüksektir. Ticari safiyette titanyum numunelerin sertlik değerlerindeki artış Ti-6Al-4V numunelerinkine göre daha belirgindir.

Şekil 5.13 ve Şekil 5.14’deki sertlik profillerinde, ticari safiyette titanyum ve Ti-6Al-4V numunelerin farklı deney sürelerinde 700 °C ‘deki nitrülemelerden elde edilen sonuçlar gösterilmektedir.



Şekil 5.13: Nitrülenmemiş ve 700 °C saatte nitrülenmiş numunelerin derinliğe bağlı Vickers sertliği değerleri

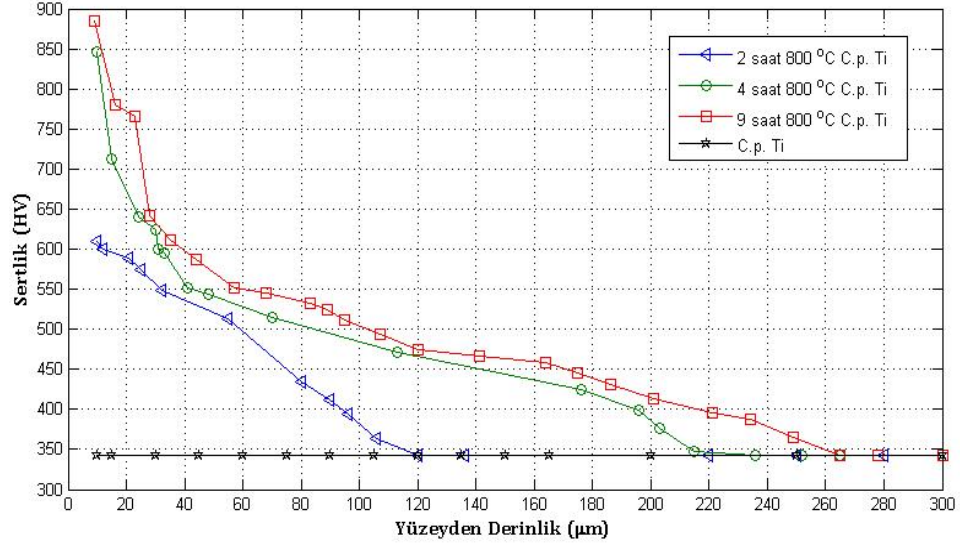
Şekil 5.13'da 700 °C nitrülenmiş ticari safiyette titanyum numunelerin sertlik eğrileri incelendiğinde deney süresinin artmasıyla birlikte geniş bir yayınım bölgesi oluşmaktadır. Ticari safiyette titanyumun 2 saatteki deneyinden elde edilen sertlik değeri ve yayınım derinliği çok düşük iken deney süresinin artmasıyla birlikte özellikle 9 saatlik sertlik değerinde belirgin bir artış görülmektedir. 700 °C nitrülenmiş numunelerde sürenin artmasıyla birlikte ticari safiyette titanyum içine yayınımın 2 saatteki en yüksek değeri 50 μm iken bu değer 9 saatte yaklaşık 121 μm civarında olduğu tahmin edilmektedir. Ticari safiyette titanyumun yayınım derinliğine oranla elde edilen sertlik değerleri göz önüne alınırsa 4 ve 9 saatte yapılan deneylerde sıcaklığın artışı sertlik değerlerinde belirgin bir artış oluşturmıştır.



Şekil 5.14: Nitrürlenmemiş ve 700 °C saatte nitrürlenmiş numunelerin derinliğe bağlı Vickers sertliği değerleri

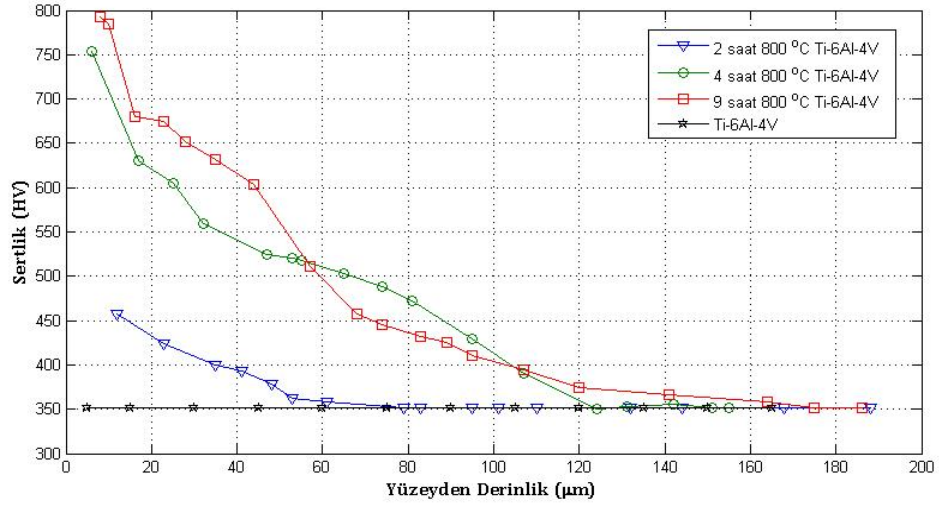
Şekil 5.14'da 700 °C nitrürlenmiş Ti-6Al-4V numunelerin sertlik eğrileri incelendiğinde deney süresinin artmasıyla birlikte geniş bir yayılım bölgesi oluşmaktadır. 700 °C nitrürlenmiş numunelerde sürenin artmasıyla birlikte Ti-6Al-4V alaşımı içine yayılımın 2 saatteki en yüksek değeri 42 µm iken bu değer 9 saatte yaklaşık 75 µm civarında olduğu tahmin edilmektedir. Ti-6Al-4V numunelerinin nitrürlenme süresinin artmasıyla birlikte sertlik değerinde ticari safiyette titanyum numunelere nazaran çok az bir artış görülmektedir. Bu yayılım bölgesine oranla elde edilen sertlik değerleri göz önüne alınırsa 2 saatte oldukça düşük olan sertlik değeri 9 saatteki belirgin artışı görülmektedir.

Şekil 5.15 ve Şekil 5.16'deki sertlik profilleri, ticari safiyette titanyum ve Ti-6Al-4V titanyum numunelere 800 °C'deki farklı nitrürlenme sürelerinde uygulanan nitrürlenme sonuçlarını göstermektedir.



Şekil 5.15: Nitrülenmemiş ve 800 °C saatte nitrülenmiş numunelerin derinliğe bağlı Vickers sertliği değerleri

Şekil 5.15’de 800 °C nitrülenmiş ticari safiyette titanyum numunelerin sertlik eğrileri incelendiğinde nitrüleme süresinin artmasıyla birlikte geniş bir yayılım bölgesi oluşmaktadır. Ticari safiyette titanyum numunelerinin nitrüleme süresinin artmasıyla birlikte özellikle 4 ve 9 saatlik sertlik değerinde belirgin bir artış görülmektedir. 800 °C nitrülenmiş numunelerde sürenin artmasıyla birlikte ticari safiyette titanyum içine yayılımın 2 saatteki en yüksek değeri 120 μm iken bu değer 9 saatte yaklaşık 265 μm civarında olduğu tahmin edilmektedir. Ticari safiyette titanyumun yayılım derinliğine oranla elde edilen sertlik değerlerine baktığımızda 800 °C de sürecin artmasıyla sertlik değerinde belirgin bir artış görülmektedir. 9 saatte yapılan deneylerde elde edilen sertlik değerleri 2 saate nazaran oldukça yüksektir. Ticari safiyette titanyumun 800 °C de 2 saat gibi kısa sürede bile sertlik değeri oldukça yüksektir. 800 °C nitrüleme sıcaklığı olarak en ideal sıcaklık diyebiliriz. Bu sıcaklık değerinde atom yayılımı daha kolay gerçekleşmektedir.



Şekil 5.16: Nitrülenmemiş ve 800 °C saatte nitrülenmiş numunelerin derinliğe bağlı Vickers sertliği değerleri

Şekil 5.16'da 800 °C nitrülenmiş Ti-6Al-4V numunelerin sertlik eğrileri incelendiğinde nitrürlenme süresinin artmasıyla birlikte geniş bir yayılım bölgesi oluşmaktadır. 800 °C nitrülenmiş numunelerde sürenin artmasıyla birlikte Ti-6Al-4V alaşımı içine yayılımın 2 saatteki en yüksek değeri 79 µm iken bu değer 9 saatte yaklaşık 164 µm civarında olduğu tahmin edilmektedir. Ti-6Al-4V numunelerinin nitrürlenme süresinin artmasıyla birlikte sertlik değerindeki artış oranı ticari safiyette titanyuma göre düşük görülmektedir. İyi bir artış oranına sahip olduğunu söyleyebiliriz.

Bütün sertlik profil eğrileri göstermektedir ki; 2 saatte yapılan deneyler tatmin edici değerlerden çok uzaktır. Sertlik değerleri ve tabaka derinlikleri, süre ve sıcaklık artışı ile artmaktadır. Sıcaklığın sürece göre daha belirleyici olduğu görülmektedir. 800 °C nitrürlenme sıcaklığı olarak ideal bir sıcaklık olup, deneylerdeki en iyi sonuçlar 800 °C ve 9 saatteki deneylerde elde edilmiştir. Ayrıca Ti-6Al-4V alaşımında yayılım derinliği ve sertlik artışı ticari safiyette titanyuma göre daha düşüktür. Literatürde bu durum alaşım elementlerinin etkisi ile açıklanmaktadır [40].

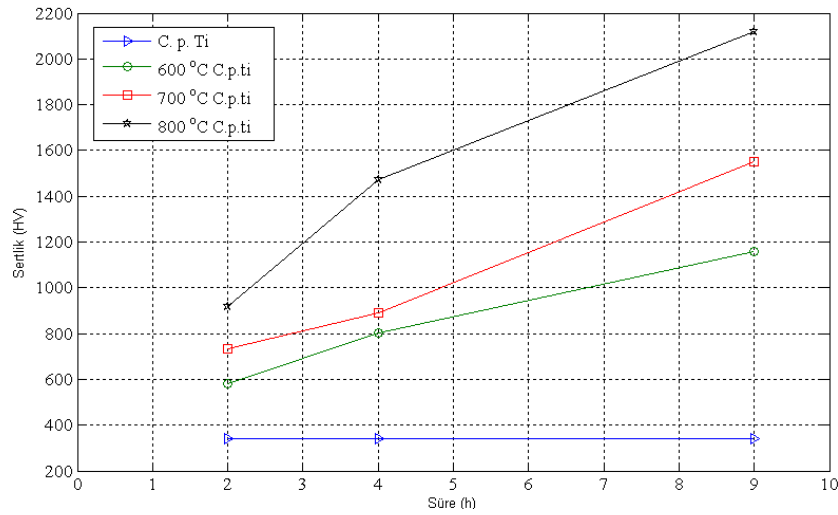
5.2.2 Yüzey Sertliği

Ölçülen bütün yüzey sertlik değerleri Tablo 5.1'de belirtilmiştir

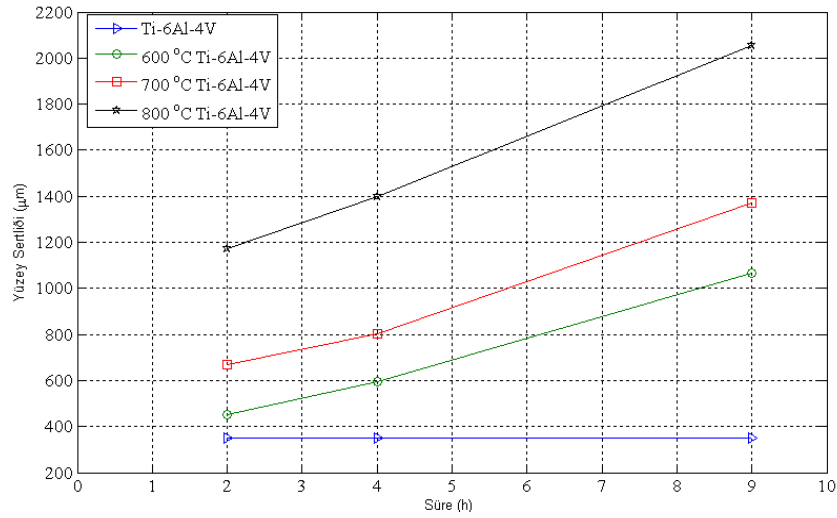
Tablo 5.1: Yüzey Sertlik Değerleri

Numuneler	Sertlik Değerleri (HV)	
	Ticari Safiyette Titanyum	Ti-6Al-4V
Nitrülenmemiş	341	352
2 saat 600	581	450
2 saat 700	732	671
2 saat 800	919	1173
4 saat 600	802	595
4 saat 700	892	801
4 saat 800	1472	1400
9 saat 600	1158	1066
9 saat 700	1551	1372
9 saat 800	2121	2055

Şekil 5.17 ve Şekil 5.18 da farklı sıcaklıklarda nitrülen ticari safiyette titanyum ve Ti-6Al-4V alaşımının yüzey sertliğinin zamana göre değişimi belirtilmektedir..

**Şekil 5.17:** Ticari safiyette titanyumun Yüzey sertliğinin zamana ve sıcaklığa göre değişimi

Nitrürsüz C. p titanyumun yüzey sertliğinin 341 HV olarak ölçüldüğümüzü daha önce belirtmiştik. 2 saat nitrüleme sonucu sertlik değeri 800 °C'de 3 katına yakın bir değere çıkarken 800 °C 9 saatte bu değer 2121HV ile neredeyse 7 katına çıkmaktadır. 600 °C 2 saatte sertlik değeri 2 katına yakınken bu değer 9 saatte 1158 HV'le 3 katına çıkmaktadır. Bu durum göstermektedir ki yüksek sıcaklıklarda sürenin etkisi daha etkin iken düşük sıcaklıklarda daha düşüktür. Elde edilen maksimum yüzey sertlik değeri 800 °C 9 saatte 2150 HV'dir.



Şekil 5.18: Ti-6Al-4V alaşımasının yüzey sertliğinin zamana ve sıcaklığa göre değişimi

Nitrürsüz Ti-6Al-4V yüzey sertliği 352 HV olarak ölçülmüştür. 2 saat nitrürleme sonucu sertlik değeri 800 °C'de 1173 HV ile 3 katına yakın bir değere çıkarken 800 °C 9 saatte bu değer 2055 HV çıkmıştır. Elde edilen en düşük yüzey sertlik değeri 600 °C 2 saatte 450 HV'dir.

Yüzey sertliği-süre diyagramlarında görüldüğü gibi zaman ve sıcaklığın sertlik artışında çok önemli bir rolü vardır. Yüksek sıcaklıklarda zamanın etkisi daha fazladır. Her iki malzeme içinde 800 °C 9 saat en fazla yüzey sertliği sağlayan nitrürleme şartlarıdır.

5.2.3 Yüzeyden Yayınım Mesafesi

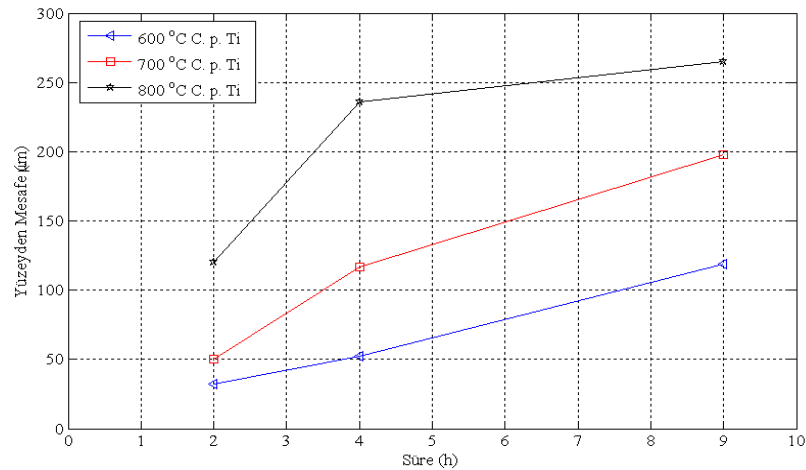
Deneylerde elde edilen yayınım tabaka kalınlıkları Tablo 5.2 belirtmiştir.

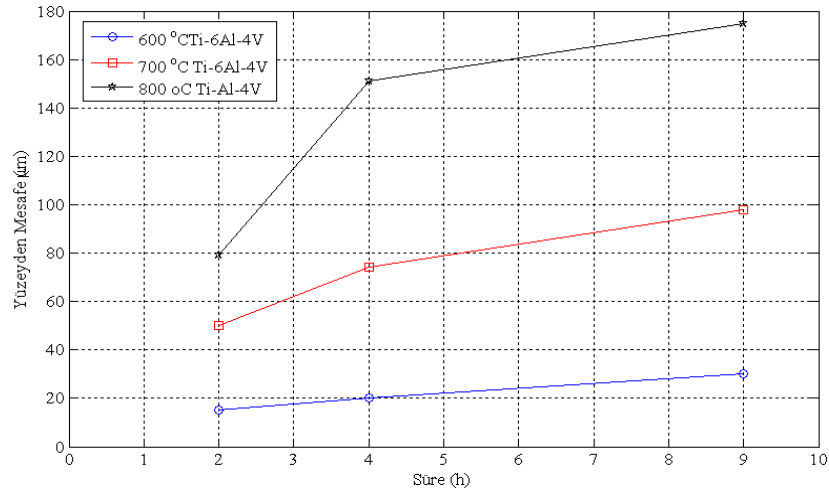
Şekil 5.19 ve Şekil 5.20'de farklı sıcaklıklarda nitrürlenmiş ticari safiyette titanyum ve Ti-6Al-4V alaşımasının yüzeyden yayınım derinliğini zamana göre değişimi gösterilmektedir.

Tablo 5.2: Yüzeyden Yayınım Derinlikleri

Numuneler	Yüzeyden Maksimum Yayınım Derinliği (μm)	
	Ticari Safiyette Titanyum	Ti-6Al-4V
2 saat 600	32	15
2 saat 700	50	50
2 saat 800	120	79
4 saat 600	52	20
4 saat 700	117	74
4 saat 800	236	151
9 saat 600	119	30
9 saat 700	198	98
9 saat 800	265	175

Nitrülenme sonucu elde edilen en düşük yayılım tabaka kalınlıkları 600 °C'de 2 saat nitrülenmede ticari safiyette titanyum için 32 μm iken, Ti-6Al-4V alaşımı için 15 μm 'dir. Bu tabaka muhtemel sertlik ve XRD sonuçlarının da göz önüne alırsak azotça zengin difüzyon tabakasından oluşturmaktadır. Nitrür tabaka kalınlığı üzerine sıcaklığın ve sürenin etkin rolü Şekil 5.19 ve Şekil 5.20 grafiklerinde açıkça görülmektedir. Yüksek sıcaklık ve sürelerde yayılım daha hızlı gerçekleşirken düşük sıcaklıklarda çok uzun sürelerde bile tabaka kalınlığı fazla artmamaktadır. Ti-6Al-4V'da tabaka kalınlığı artışı ticari safiyette titanyuma göre daha düşüktür.

**Şekil 5.19: Nitrülenmiş ticari safiyette titanyumun yüzeyinde oluşan tabaka kalınlığının zaman ve sıcaklığa göre değişimi**



Şekil 5.20: Nitrürlenmiş Ti-6Al-4V alaşımında oluşan tabakanın kalınlığının zaman ve sıcaklığa göre değişimi

5.3 Atomik Kuvvet Mikroskobu (AKM) ve Yüzey Pürüzlülüğü

Nitrürlenme deneyleri yapılırken, nitrürlenmiş malzemenin kullanım alanları, kullanıldığı yerlerde dikkat edilen şartlar gibi, bazı noktalara dikkat edilir. Nitrürlenmiş ticari safiyette titanyum ve Ti-6Al-4V malzemelerinin kullanım alanlarına göre yüzeylerinin pürüzlülük değerlerinden beklentiler farklılık göstermektedir. Örneğin titanyumun kullanıldığı yerlerden biri implant olarak insan vücuduna yerleştirilen çeşitli parçaların üretimidir. İnsan vücuduna yerleştirildiğinde, üzerine binebilecek yükler sonucu hareket etmesi ile vücutta yaralanmalara sebep olmaması için mümkün olduğunca yuvarlak hatlara ve düşük yüzey pürüzlülüğüne sahip olması gerekmektedir. Bunun yanı sıra yüzeye nitürleme sonrası kaplama yapılması düşünüldüğünde pürüzlü yüzeyin kaplamanın daha iyi tutunması bakımında daha yüzey pürüzlülüğünün belli ölçüde istendiği durumlar da vardır. Nitrürlenme sonrasında yüzey pürüzlülüğünde oluşabilecek değişimin baştan tahmin edilebilmesi önceden yapılacak deneyler örnek alınarak yapılabilir. Bu yüzden nitrürlenmiş ticari safiyette titanyum ve Ti-6Al-4V malzemelerin yüzey pürüzlülüğü AFM ile incelenmiştir.

Tablo 5.3'te nitrürlenme sonucu ticari safiyette titanyum ve Ti-6Al-4V alaşımının ortalama yüzey pürüzlülüğü olarak adlandırılan R_a değerleri verilmiştir.

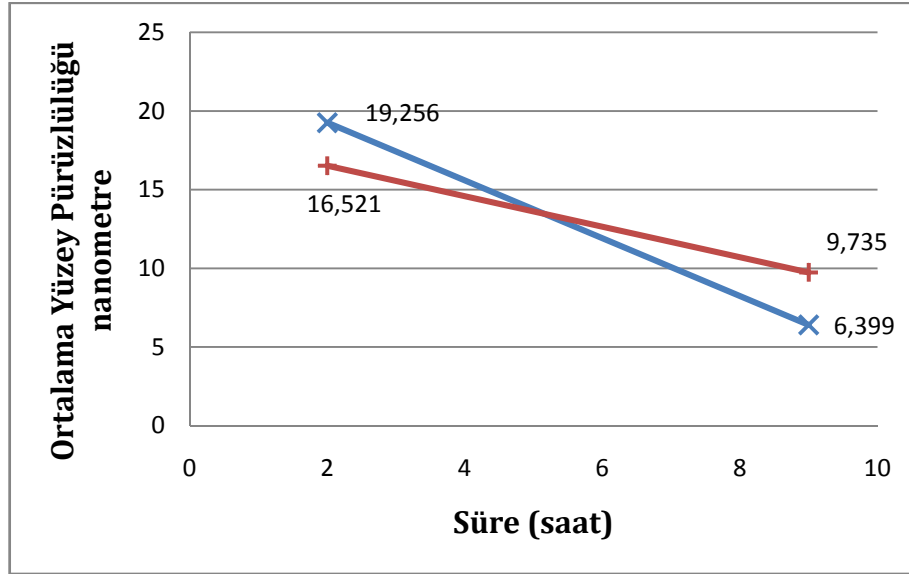
Bütün verilere Tablo 5.3 de baktığımızda düşük sıcaklıklarda sıcaklık artışı ile birlikte c. p titanyumun yüzey pürüzlülüğü düşerken, Ti-6Al-4V'un yüzey

pürüzlülüğü artmaktadır. Yüksek sıcaklıklara ise Ti-6Al-4V'un yüzey pürüzlülüğü artarken, c.p titanyumun yüzey pürüzlülüğüne azalmaktadır.

Tablo 5.3: Yüzeyden Yayınım Derinlikleri

Numuneler	Ortalama Yüzey Pürüzlülüğü (nanometre)	
	Ticari Safiyette Titanyum	Ti-6Al-4V
2 saat 600	19,256	19,521
2 saat 800	16,022	22,902
9 saat 600	6,735	9,735
9 saat 800	17332	12,863

Ticari safiyete titanyum ve Ti-6Al-4V alaşımının nitrürleme sonrası pürüzlülük değerlerinin sıcaklık ve zamana göre değişimi Şekil 5. 21 ve Şekil 5.22'de verilmiştir. Bu değerler 600 ve 800 °C'lerindeki 2 ve 9 saatlik deney numunelere uygulanan AKM incelemelerinden elde edilmiştir. Ayrıca nitrürlenmiş numunenin yüzeylerin topografik görüntüsü Şekil 5.23-Şekil 5.26 aralığındaki şekillerde gösterilmiştir.

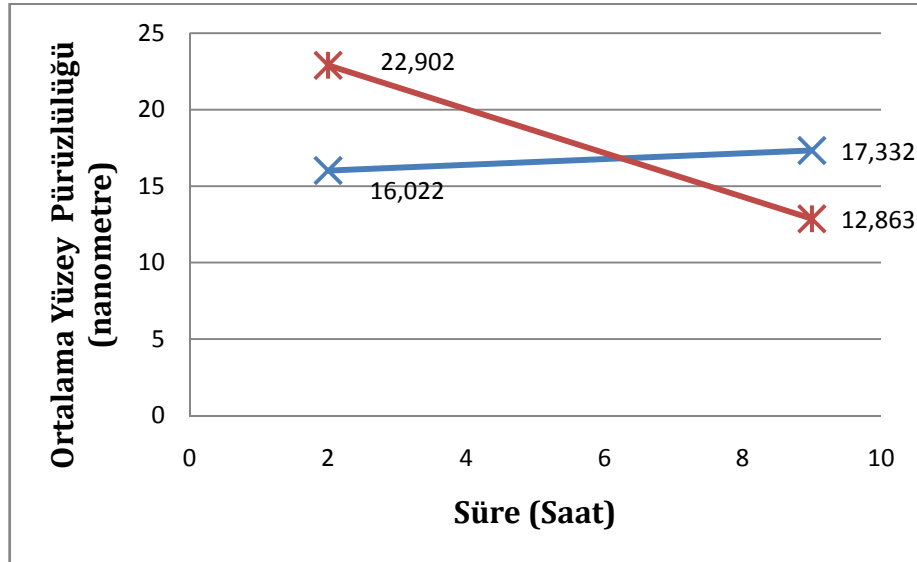


Şekil 5.21: 600 °C'de 2 ve 9 saat nitrürlenmiş numunelerin pürüzlülük-zaman diyagramı: **X)** Ticari Safiyette Titanyum **+**) Ti-6Al-4V

Şekil 5.21 de görüldüğü gibi her iki malzemenin yüzey pürüzlülüğü süre artışı ile azalmaktadır. 600 °C'de 2 saat yapılan deneylerde elde edilen yüzey pürüzlülüğü ticari safiyette titanyumunda Ti-6Al-4V alaşımınıninkine nazaran daha düşüktür. Ancak alaşımın yüzey pürüzlülüğündeki düşüş daha yüksektir ve 9 saat nitrürleme sonrası yüzey pürüzlülüğü ticari safiyette titanyumunkinin

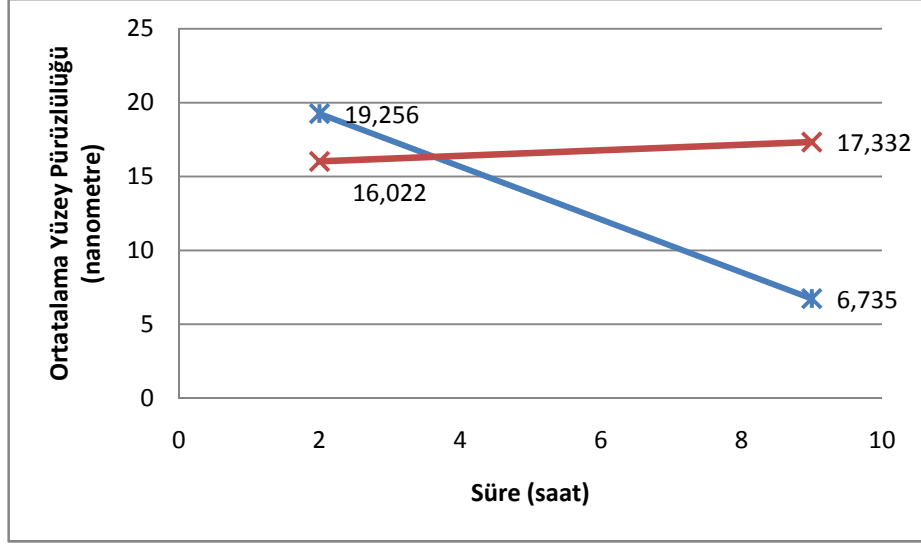
altında kalmaktadır. Ticari safiyette titanyumun 2 saat nitrürleme sonrası pürüzlülüğü 19 μm civarından 9 saatte 6 μm 'a düşerken, Ti-6Al-4V'un pürüzlülüğü ise 17 μm 'den 10 μm 'e düşmektedir.

Şekil 5.22'ye baktığımızda ticari safiyette titanyumun yüzey pürüzlülüğü 800 °C' yapılan deneylerde sürenin artışı ile hemen hemen hiç değişmemektedir. Alaşımın 800 °C'deki Ra'sı yine ticari safiyette titanyumun yüzey pürüzlülüğünden zaman artışı ile arttığı görülürken Ti-6Al-4V'nin Ra'sndan yüksektir ve nitrürleme sonrası zamanla azalarak yine ticari safiyette titanyumun altına düşmektedir. Elde edilen verilere baktığımızda ticari safiyette titanyumun 2 saat itrürleme sonrası pürüzlülüğü 16 μm civarından 9 saatte 17 μm 'a yükselirken, Ti-6Al-4V'un pürüzlülüğü ise 23 μm 'den 12 μm 'e düşmektedir.



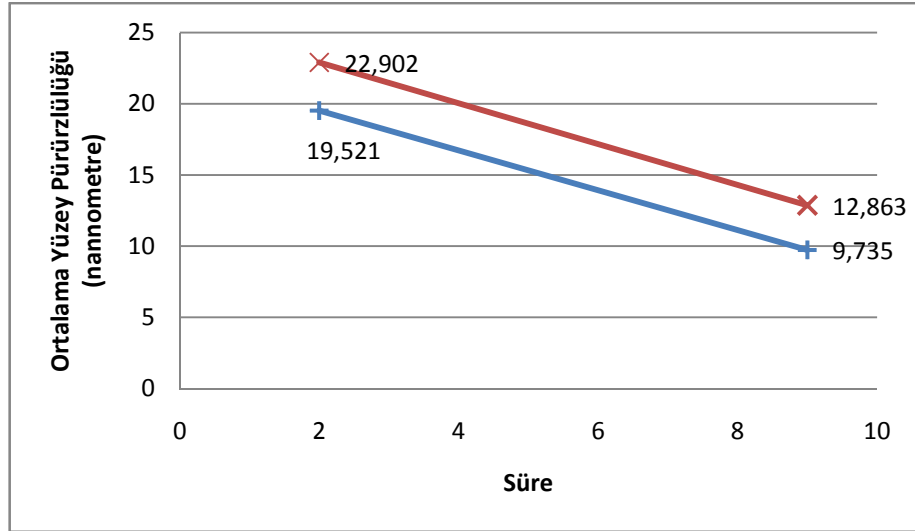
Şekil 5.22: 800 °C'de 2 ve 9 saat nitrürlenmiş numunelerin pürüzlülük-zaman diyagramı: *) Ticari safiyette titanyum X) Ti-6Al-4V

Şekil 5.23'ye baktığımızda ticari safiyette titanyumun yüzey pürüzlülüğü 600 °C' yapılan deneylerde sürenin artışı düşerken 800 °C ile yapılan nitrürleme sonrası pürüzlülük hemen hemen hiç değişmemektedir. Ayrıca ticari safiyette titanyumun 2 saatte yapılan deneylerde 800 °C'deki pürüzlülük değeri 600 °C'dekinden yüksek iken, 9 saat nitrürleme sonrası 600 °C'de yapılan pürüzlülük değeri 800 °C'nin üzerine çıkmaktadır.



Şekil 5.23: 2 ve 9 saat nitrülenmiş ticari safiyette titanyum numunelerin pürüzlülük-zaman diyagramı: *) 600 °C X) 800 °C

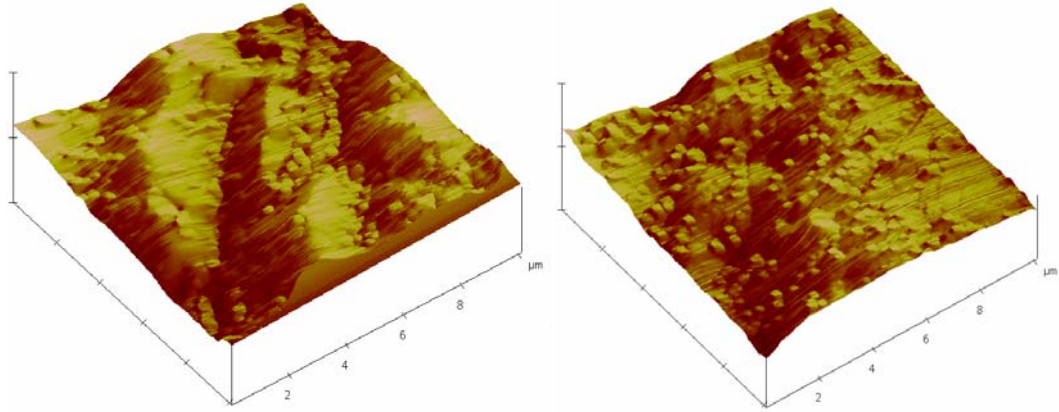
Şekil 5.24'ye baktığımızda Ti-6Al-4V alaşımın yüzey pürüzlülüğü 600 °C ve 800 °C'de yapılan deneylerde sürenin artışı düşermektedir. Hemen hemen hiç değişmemektedir. Ayrıca ticari safiyette titanyumun 2 saatte yapılan deneylerde 800 °C'deki pürüzlülük değeri 600 °C'dekinden yüksek iken, 9 saat nitrüleme sonrası 600 °C'de yapılan pürüzlülük değeri 800 °C'nin üzerine çıkmaktadır.



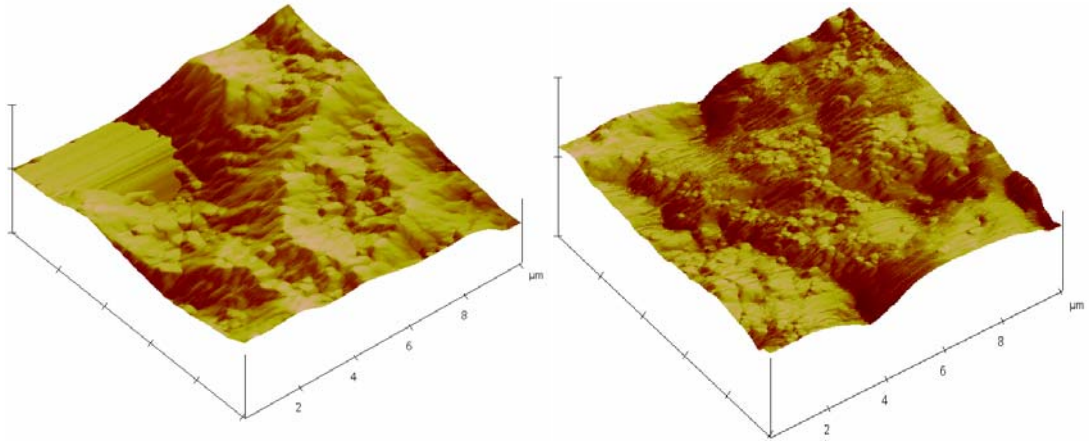
Şekil 5.24: 2 ve 9 saatte nitrülenmiş Ti-6Al-4V nummunelerin pürüzlülük zaman diyagramı: X) 600 °C +) 800 °C

Test sonuçlarında görülmektedir ki; süreç parametreleri titanyum yüzeylerinin pürüzlülüğünde hem artışa hem de azalışa neden olmaktadır. Farklı nitrüleme parametrelerine göre de yüzey pürüzlülüğü değişmektedir. Numunelerin

nütrüleme sonrası yüzey topoğrafik görüntüsü Şekil 5.25 ve Şekil 5.26'da belirtilmiştir.



Şekil 5.25: 600 °C'de 2 saatte nitrülenmiş numunelerinin AKM fotoğrafı
a) Ticari safiyette titanyum **b)** T-6Al-4V



Şekil 5.26: 800 °C'de 9 saatte nitrülenmiş numunelerinin AKM fotoğrafı
a) Ticari safiyette titanyum **b)** T-6Al-4V

6. SONUÇLAR

Bu çalışmada, ticari safiyette titanyum ve Ti-6Al-4V titanyum alaşımı numunelerine gaz karışım oranı %80 N₂+ %20 H₂'de sabit olacak şekilde, sıcaklık ve zaman deney değişkenleri değiştirilerek plazma iyon nitrürleme gerçekleştirilmiştir. İyon nitrürleme sonucunda numunelerin yüzeyinde gelişen tabakaların faz yapıları ve mikrosertlikleri incelenmiş ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:

- ✓ Yüzeyde çekirdekten yüzeye doğru 3 tabaka halinde azotça zengin yayınım tabakası, ϵ -Ti₂N ve δ -TiN tabakaları oluşmuş olduğu XRD sonuçlarından anlaşılmaktadır.
- ✓ Nitrürleme sürecinde fazların oluşumunu:
 $\alpha\text{Ti} \rightarrow \alpha(\text{N})\text{-Ti} \rightarrow \text{Ti}_2\text{N} \rightarrow \text{TiN}$ şeklinde yazabiliriz
- ✓ 2 saatlik nitrürlemelerde 600 °C gibi düşük sıcaklıklarda bile ϵ -Ti₂N ve δ -TiN fazlarının oluşabildiği gözlenmektedir. Ancak her iki malzeme içinde kararlı ve homojen dağılmış bileşik tabakanın oluşturulması için 600 °C yeterli değildir.
- ✓ ϵ -Ti₂N ve δ -TiN fazlarının oluşması ve büyümesi nitrürleme sıcaklığının ve süresini artışı ile doğru orantılı olarak değiştiği hem XRD sonuçlarından hem de alınan sertlik sonuçlarından anlaşılmaktadır.
- ✓ Malzeme sertliğinin yüzeyden azotça doymamış çekirdeğe doğru düştüğü gözlenmiştir.
- ✓ Numunelerin incelenmesi sonucunda tabakaların gelişiminde en önemli nitrürleme parametresinin sıcaklık olduğu anlaşılmıştır. Sıcaklığın arttırılması ile birlikte yayınım tabakası kalınlığı artmıştır. 800 °C nitrürleme sıcaklığında nitrürlenen numunelerde bileşik tabaka olarak nitelendirilen δ -TiN ve ϵ -Ti₂N tabakalarının ticari safiyette titanyum ve Ti-6Al-4V titanyum alaşımının ikisi için de kısa sürede geliştiği görülmüştür.

- ✓ Tabaka gelişiminin nitrürleme süresinin değişiminden de etkilendiği görülmüştür. Yayınım tabakası ve bileşik tabaka kalınlığı iyon nitrürleme nitrürleme süresinin artmasıyla birlikte artmıştır.
- ✓ 800 °C sıcaklıkta 9 saat nitrürlenmiş ticari safiyette titanyum ve Ti-6Al-4V titanyum numunelerde maksimum yayınım derinliği ticari safiyette Titanyum için 265 µm iken Ti-6Al-4V titanyum alaşımı için 175 µm'dur. Bu durum alaşım elementlerin yayınımı engellediğini göstermektedir.
- ✓ 800 °C sıcaklıkta nitrürlenmiş numunelerin yüzey sertliği matris (malzemenin ana fazı) sertlik değerlerine göre ticari safiyette titanyum için en az 2,5, en çok 7 kat Ti-6Al-4V titanyum alaşımı için en az 3, en çok 6,5 kat artmıştır. En yüksek yüzey sertliği 800 °C sıcaklıkta 9 saat nitrürlenmiş numunelerde görülmüştür. En yüksek sertlik değerleri ticari safiyette titanyum için 2121 HV ve Ti-6Al-4V alaşımı için 2055 HV'dir.
- ✓ Ticari safiyette titanyum ve Ti-6Al-4V titanyum alaşımı 600-800 °C sıcaklık limitleri arasında iyon nitrürlemeye tabi tutulan numuneler incelendiğinde, nitrürleme için seçilebilecek en uygun sıcaklık değeri 800 °C olmaktadır. 800 °C nitrürleme sıcaklığı seçildiği takdirde başarılı bir iyon nitrürleme için uzun bir nitrürleme süresi gerekmektedir.
- ✓ Yüzey pürüzlülüğü malzemelerin nitrürlenmesinden etkilenmektedir. 2 saat nitrürlemede her iki malzeme için 19-22 nm Ra civarında pürüzlülük elde edilmektedir. Yüzey pürüzlülüğü sürenin artışı ile çoğunlukla azalmakta ya da değişmemektedir. Yüzey pürüzlülüğü en çok ticari safiyette titanyum için 6,7 nm Ra Ti-6Al-4V alaşımı içinse 9,7 nm Ra değerine kadar düşmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] **Gülmez, T.**, 1998. Ostenitk paslanmaz çelik ortopedik implantların iyon nitrürlemeyle yorulma dayanımlarının arttırılması, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [2] **Metals Handbook**, 1991. Heat Treating, *10th Ed.*, **4**, ASM Pub., Ohio, USA.
- [3] **Metin, E. and İnal, O.**, 1989. Kinetics of layer growth and Multiphase diffusion in İon-Nitrided Titanium, *Metallurgical Transactions*, **20A**, pp 1819.
- [4] **Genel, K.**, 2000. İyon nitrürlenmiş AISI 4140 çeliğin yorulma ve krozyonlu yorulma davranışı, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [5] **Baycık, H.**, 1999. İyon nitrürlenmiş H13 sıcak iş çeliğinin sıcaklık ve zaman ile sertlik değerlerinin değişimi, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [6] **Zhecheva, A., Shaa, W., Malinov, S. and Long, A.**, 2005. Enhancing the microstructure and properties of titanium alloys through nitriding and other surface engineering methods, *Surface & Coatings Technology*, **200**, pp 2192– 2207.
- [7] **G. Lutjering and J. C. Williams**, 2007. Titanium, **10**, pp 399, *Ed. B. Derby*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- [8] **Niinomi, M.**, 1998. Mechanical properties of biomedical titanium alloys, *Materials Science and Engineering*, **A243**, pp 231–236.
- [9] **Niinomi, M.**, 2008. Mechanical biocompatibilities of titanium alloys for biomedical applications, *Journal of Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, **2**, pp 167–S174.
- [10] **Ratner, B. D., Hoffman, A. S., Schoen, F. J. and Lemons, J. E.**, 2004. Biomaterials Science, **2**, pp 37-50, Academic Press, USA
- [11] **Jonn, B.P. and Young K.K.**, 2000. Biomaterials Science and Engineering, **2**, pp 40-50, Plenum Press New York,
- [12] **Ayhan, H.**, 2002. Biyomalzemeler, *Bilim ve Teknik*, **513**, pp 2-11.
- [13] **ASM Metals Handbook**, 1990. *Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials*, **2**, ASM Pub., Ohio, USA
- [14] **Sonoda, T., Watazu A., Katou K. and Asahina T.**, 2006. AES Studies on the Ti/N Compositionally Gradient Film Deposited onto Ti-6Al-4V Alloy by Reactive DC Sputtering, *Microsc., Microanal.*, **12**, pp 356–361.

- [15] **Kapczinska, M. P., Gil, C., Kinast, E. J. and Santos, C. A.,** 2003. Surface Modification of Titanium by Plasma Nitriding, *Materials Research*, **6**, pp 265-271.
- [16] **Silva, L. L. G., Ueda, M., Silva, M. M. and Codaro, E. N.,** 2006. Effects of the High-Temperature Plasma Immersion Ion-Implantation Treatment on Corrosion Behavior of Ti-6Al-4V, *IEEE Transactions on Plasma Science*, **34**, pp 1-8.
- [17] **Zhecheva, A., Malinov, S. and Sha, W.,** 2006. Titanium alloys after surface gas nitriding, *Surface & Coatings Technology*, **201**, pp 2467– 2474.
- [18] **Massaro, C. and et. all,** 2002. Comparative investigation of the surface propertis of commercial titanium dental implants. Part 1: chemical composition, *Journal of Materials Science*, **13**, pp 535 – 548.
- [18] **Gökdemir, Y.,** 2006. Saf Titanyum ve Ti-6Al-4V Alaşımının Yüksek Sıcaklıkta Oksidasyon Davranışı, *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi.
- [19] **ASM Metals Handbook,** 1990. *Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials*, 2, ASM Pub., Ohio, USA.
- [20] **Callister, W. D.,** 1997. *Materials Science and Engineering (4th ed.)*. United States of America, John Wiley & Sons Inc., **13**, pp 410-425
- [21] **Le Gu'éhennec, L., Soueidan, A., Layrolle, P. and Amouriq, Y.,** 2007. Surface treatments of titanium dental implants for rapid osseointegration, *Dental Materials.*, **23**, pp 844-854
- [22] **Esposito, M., Lausmaa, J., Hirsch, J. M. and Thomsen, P.,** 1999. Surface Analysis of Failed Oral Titanium Implants, *Journal of Biomed. Mater. Res.*, **48**, pp 559–568
- [23] **Cook, S. D., Kay, J. F., Thomas, K. A. and Jarcho, M.,** 1987. Interface mechanics and histology of titanium and hydroxylapatite coated metal implants J. Biomed. Mater. Res. **23**, pp 183-199.
- [24] **Kay, J.F.,** 1988. Bioactive surface coatings: Cause for encouragement and caution. *The Journal Of Oral Implantology*, **14-1**, pp 43-54.
- [25] **İğdil, M. C.,** 2005. Düşük Sıcaklıkta Yapılan Plazma Nitrürleme İşleminin 316L Ostenitik Paslanmaz Çeliğinin Malzeme Özelliklerine Etkisinin İncelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi.
- [26] **Karadeniz, S.,** 1984. Plazma ve Endüstrideki Yeri, *ODTÜ*, Ankara
- [27] **Karadeniz, S.,** 1990. Plazma Tekniği, *TMMOB Makine Mühendisleri Odası Yayınları*, Yayın, No: 137
- [28] **Kutlay, S.,** 2003. Demir dışı metal ve alaşımlarda iyonitrasyon ile sertleştirme ve sertleştirme sonucu oluşan malzeme özelliklerinin tesbiti, *Yüksek Lisans Tezi*, , Dokuz Eylül Üniversitesi.

- [29] **Alves Jr., C., Rodrigues, J. A. and Martinelli, A. E.,** 1999. The effect of pulse width On the microstructure of dc plasma nitrided layers, *Surface and Coatings Technology*, **122**, pp 112-117.
- [30] **Mishra, S. C., Nayak, B. B., Mohanty, B. C. and Mills, B.,** 2003 Surface nitriding of titanium in arc plasma, *Journal of Materials Processing Technology*, **132**, pp 143-148
- [31] **Wierzchon, T. and Fleszar, A.,** 1997. Properties of surface layers on titanium alloy produced by thermochemical treatments under glow discharge conditions, *Surface and Coatings Technology*, **96**, pp 205-209
- [32] **Silva, S. L. R. da, Kerber, L. O., Amaral, L. and Santos, C. A.** 1999. X-ray diffraction measurements of plasma-nitrided Ti-6Al-4V, *Surface and Coatings Technology*, **116-119**, pp 342-346
- [33] **Chen, K. C. and Jaung, G. J.,** 1997. D.C. diode ion nitriding behavior of titanium and Ti-6Al-4V, *Thin Solid Films*, **303**, pp 226 - 231
- [34] **Bacci T., Borgioli, F., Galvanetto, E., Galliano, F. and Tesi, B.,** 2000. Wear resistance of Ti-6Al-4V alloy treated by means of glow-discharge and furnace treatments, *Wear*, **240**, pp 199-206
- [35] **Galliano, F., Galvanetto, E., Mischler, S. and Landolt, D.,** 2001. Tribocorrosion behavior of plasma nitrided Ti-6Al-4V alloy in neutral NaCl solution, *Surface and Coatings Technology*, **145**, pp 121-131
- [36] **Fleszar, A., Wierzchon, U. T., Kim, S.K. and Sobiecki, J.R.,** 2000. Properties of surface layers produced on the Ti-6Al-3Mo-2Cr titanium alloy under glow discharge conditions, *Surface and Coatings Technology*, **131**, pp 62-65
- [37] **Molinari, A., Straffelini, G., Tesi, B., Bacci, T. And Pradelli, G.,** 1997. Effects of load and sliding speed on the tribological behaviour of Ti6Al4V plasma nitrided at different tempratures, *Wear*, **203-204**, pp 447-454
- [38] **LeClair, P. R.,** 1998. Titanium Nitride Thin Films by the Electron Shower Process, *Lisans Tezi, Massachusetts Institute Of Technology*
- [39] **Yılbaş, B.S. ve arkadaşları,** 1996. Plazma nitriding of Ti-6Al-4V alloy to improve some tribological properties, *Surface and Coatings Technology*. **80**, pp 287-292.
- [40] **Lakshmi, S. G., Arivuoli, D. and Ganguli, B.,** 2002. Surface modification and characterisation of Ti-Al-V alloys, *Materials Chemistry and Physics*, **76**, pp 187-190.
- [41] **Marot, L., Le Bourhis, E. and Straboni, A.,** 2002. Improved nitridation efficiency and mechanical property of stainless steel surface after N₂-H₂ plasma nitridation at low temperature, *Materials letters*, **56**, pp 76-79.

- [42] **Fouquet, V., Pichon, L., Drouet, M. and Straboni, A.**, 2004. Plasma assisted nitridation of Ti-6Al-4V, *Applied Surface Science*, **221**, pp 248–258

ÖZGEÇMİŞ

Hakan YILMAZER, 1983 yılında Kırıkkale’de doğdu. Kırıkkale Anadolu Öğretmen Lisesinden 2001’de mezun oldu. İstanbul Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği lisans programını 2006’da tamamladıktan sonra İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Metalurjisi Fakültesi, Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği programında yüksek lisans yapmaya hak kazandı.