



**T.C.
BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ YÖNERGESİ
SONUÇ RAPORU FORMU**

**T.C.
BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJESİ SONUÇ RAPORU**

**PROJE ADI: BİYOMEDİKAL MALZEME OLARAK KULLANILAN
SAF TİTANYUMUN YÜZEY ÖZELLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ**

**PROJE YÜRÜTÜCÜSÜ: Pof. Dr. Harun MİNDİVAN
PROJE NOSU: 2017-02.BŞEÜ.03-01**

**ARAŞTIRMACILAR:
1-Osman ÖZKAN**

BAŞLAMA TARİHİ: 15-03-2018

BİTİŞ TARİHİ: 15-03-2019

**BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
BİLECİK, 2019**

BİYOMEDİKAL MALZEME OLARAK KULLANILAN SAF TİTANYUMUN YÜZEY ÖZELLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

ÖZET

Titanyum ve alaşımları, yüksek mukavemet/ağırlık oranı, düşük yoğunluk, iyi korozyon direnci ve biyouyumluluk özellikleri nedeniyle otomotiv, havacılık, denizcilik, biyomedikal, kimya vb. gibi sektörlerde kullanılmaktadır. Ancak, yüksek sürtünme katsayıları ile beraber düşük aşınma direnci sergilemeleri, titanyum ve alaşımlarının mühendislik uygulamalarını kısıtlamaktadır. Bu nedenle aşınma özelliklerinin iyileştirilmesi için titanyum ve alaşımlarına çeşitli yüzey modifikasyon işlemleri uygulanmaktadır.

Bu çalışmanın temel amacı, ticari saf titanyum (CP-Ti) yüzey özelliklerinin geliştirilmesidir. CP-Ti'un yüzeyi akımsız Ni-B ile kaplanmıştır. Yüzey morfolojisi, mikroyapı ve faz analizi sırasıyla Enerji Dağılımlı X-ışınları Spektrometresi (EDS) ile donatılmış Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Optik Metal Mikroskop (OM) ve X-Işını Kırınımı (XRD) ile analiz edilmiştir. Elde edilen Ni-B kaplama, işlem görmemiş CP-Ti'a kıyasla önemli ölçüde daha düşük aşınma hızı, kararlı sürtünme katsayısı ve yüksek sertlik sergilemiştir.

Anahtar Kelimeler: Akımsız Ni-B kaplama, Titanyum; Yüzey Modifikasyonu; Aşınma.

IMPROVEMENT OF SURFACE PROPERTIES OF PURE TITANIUM USED AS BIOMEDICAL MATERIAL

ABSTRACT

Titanium and its alloys, high strength / weight ratio, low density, good corrosion resistance and biocompatibility properties due to automotive, aerospace, marine, biomedical, chemistry and so on. used in such industries. However, their low wear resistance combined with high friction coefficients limit the engineering applications of titanium and its alloys. For this reason, various surface modification processes are applied to titanium and its alloys in order to improve the wear properties.

The main purpose of this study is to improve the surface properties of commercial pure titanium (CP-Ti). The surface of the CP-Ti is coated with a current-free Ni-B. Surface morphology, microstructure and phase analysis were analyzed by Scanning Electron Microscope (SEM), Optical Microscope (OM) and X-Ray Diffraction (XRD) equipped with Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS), respectively. The obtained Ni-B coating exhibited a significantly lower wear rate, stable coefficient of friction and high hardness compared to untreated CP-Ti.

Keywords: Electroless Ni-B Coating; Titanium; Surface Modification; Wear.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
TEŞEKKÜR
BEYANNAME
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ÇİZELGELER DİZİNİ	v
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR	vii
1.GİRİŞ	1
1.1. Titanyum ve Alaşımları, Temel Özellikleri.....	3
1.2. Titanyum Alaşımının Sınıflandırılması.....	6
1.2.1. Alfa (α) Alaşımları.....	7
1.2.2. Alfa+Beta ($\alpha+\beta$) Alaşımları.....	8
1.2.3. Beta (β) Alaşımları.....	8
1.3. Uygulama Alanları.....	9
2. TİTANYUM VE TİTANYUM ALAŞIMLARINA UYGULANAN YÜZEY İŞLEMLERİ.....	11
2.1. Isıl İşlemler.....	12
2.2. Termokimyasal İşlemler.....	15
2.2.1. Termal Oksidasyon İşlemi.....	15
2.2.2. Nitrüleme İşlemi.....	18
2.2.3. Borlama İşlemi.....	20
2.3. Yüzey Kaplama İşlemleri.....	22
2.3.1. Akımsız Kaplama	22
2.3.2. Elektrolitik Kaplama.....	25
3. METARYAL VE YÖNTEM.....	29
3.1. Deney Düzenegi ve Numune Hazırlanması	29
3.2. Kaplama Tabakasının Karakterizasyonu.....	30
3.2.1. Optik ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Çalışmaları	30
3.2.2. X-Işınları Difraktometresi (XRD) Çalışmaları.....	30

3.2.3. Mikrosertlik Ölçümleri	30
3.2.4. Yüzey Pürüzlüğü Ölçümleri	30
3.3. Aşınma Deneyleri	30
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	32
4.1. Yapısal Karakterizasyon Sonuçları	32
4.2. Sertlik ve Aşınma Deney Sonuçları	33
5. SONUÇLAR	37
KAYNAKLAR	38
EKLER.....	43

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa No
Çizelge 1.1. Titanyumun fiziksel özellikleri	4
Çizelge 1.2. Titanyumun temel özelliklerinin diğer metaller ile karşılaştırılması.....	5
Çizelge 1.3. Titanyum alaşımlarının genel özellikleri	7
Çizelge 1.4. Titanyum ve alaşımlarının uygulama alanları	10
Çizelge 2.1. Akımsız Ni-B ve Ni-P kaplama proseslerinin özellikleri	25
Çizelge 2.2. Elektrolitik ve akımsız Ni kaplamaların özellikleri	28
Çizelge 3.1. Akımsız Ni-B kaplama banyosunun bileşenleri ve kaplama parametreleri	29
Çizelge 3.2. Aşınma deney sistemine ait parametreler	31
Çizelge 4.1. İşlem görmemiş CP-Ti altlık ve akımsız Ni-B kaplamanın aşınma deney sonuçları.....	35

ŞEKİLLER DİZİNİ**Sayfa No**

Şekil 1.1.	Alaşım elementlerinin titanyumun faz diyagramına etkisi	7
Şekil 2.1.	Akımsız Ni kaplamaların genel kategorileri	23
Şekil 2.2.	Akımsız kaplamalarda kullanılan sistemin genel şematik görüntüsü	24
Şekil 2.3.	Elektrolitik kaplama hücresinin şematik görünümü.....	27
Şekil 3.1.	Kaplama deney düzeneği	39
Şekil 4.1.	Akımsız Ni-B kaplamanın (a) düşük büyütme SEM yüzey görüntüsü ve (b) OM kesit mikroyapısı.	32
Şekil 4.2.	Akımsız Ni-B kaplamaya ait XRD paterni	33
Şekil 4.3.	(a) Akımsız Ni-B kaplamaya ait yüksek büyütme SEM görüntüsü ve (b) EDS analiz sonucu.....	33
Şekil 4.4.	İşlem görmemiş CP-Ti altlık ve akımsız Ni-B kaplamanın ve karşı malzeme olarak kullanılan Al ₂ O ₃ bilyelerin aşınma yüzey görüntüleri	34
Şekil 4.5.	İşlem görmemiş CP-Ti altlık ve akımsız Ni-B kaplamanın sürtünme katsayısı grafikleri	35
Şekil 4.6.	İşlem görmemiş CP-Ti altlık ve akımsız Ni-B kaplamanın düşük ve yüksek büyütme SEM görüntüleri.....	36

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

Al	: Alüminyum
Al ₂ O ₃	: Alüminyum oksit (Alümina)
B	: Bor
BH ⁴⁻	: Borohidrid
CP-Ti	: Saf Titanyum
Cu	: Bakır
E _{corr}	: Korozyon potansiyeli
Fe	: Demir
GO	: Grafen Oksit
Gr	: Grafen
HA	: Hidroksiapatit
HF	: Hidrojen Florür
H ₃ BO ₃	: Borik Asit
I _{corr}	: Korozyon Akım Yoğunluğu
I _{pass}	: Pasif Akım Yoğunluğu
Mg	: Magnezyum
ml	: Mililitre
mm	: Milimetre
NaBH ₄	: Sodyum Borhidrür
Ni	: Nikel
Ni-B	: Nikel Bor
NiCl ₂ .6H ₂ O	: Nikel Klorür
Ni-P	: Nikel Fosfor
NiSO ₄ .6H ₂ O	: Nikel Sülfat
P	: Fosfor
PA6	: Polyamide 6
PTFE	: Politetrafloroetilen
SiC	: Silisyum Karbür
SiO ₂	: Silisyumdioksit

Ti	: Titanyum
TiC	: Titanyum Karbür
TiCl ₄	: Titanyum Tetra Klorür
TiN	: Titanyum Nitrit
TiO ₂	: Titanyum Dioksit
µm	: Mikronmetre

Kısaltmalar

CNT	: Karbon Nanotüp
COF	: Düşük Sürtünme Katsayısı
CVD	: Kimyasal Buhar Biriktirme
DC	: Doğru Akım
DZ	: Difüzyon Bölgesi
EDS	: X-ışınları Spektrometresi
GNP	: Grafen Nano Plaka
HMK	: Hacim Merkezli Kübik
HSP	: Sıkı Düzen Hegzagonal
HVOF	: Yüksek Hızlı Oksi-Yakıt
MAO	: Mikroark Oksidasyon
MMK	: Metal Matrisli Kompozitler
MMNK	: Metal matris nanokompozitlerin
OM	: Optik metal mikroskobu
PACVD	: Plazma Destekli CVD
PC	: Pulse Akım
PVD	: Fiziksel Buhar Biriktirme
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SWNT	: Tek duvarlı CNT
TO	: Termal Oksidasyon
YMK	: Yüzey Merkezli Kübik
XRD	: X-ışınları Kırınımı

1. GİRİŞ

Bilinen tüm metalik malzemeler arasında, titanyum ve alaşımları mükemmel mekanik davranışı, iyi korozyon direnci ve iyi biyouyumluluk gibi etkileyici özelliklerinden dolayı özellikle biyomedikal uygulamalarda başta olmak üzere birçok endüstride ve yapısal uygulamalarda dikkat çekmektedir. Titanyum malzemeler, biyomedikal uygulamalar dışında mühendislik alanlarında da yaygın olarak kullanılmaktadır. Son zamanlarda titanyum ve alaşımları, biyolojik kemik implantları ve metalürji endüstrisi gibi alanlarda ortaya çıkan talebi karşılama kabiliyetine sahip, malzemelerden biri olarak ortaya çıkmaktadır. Daha da önemlisi yapısal malzemelerin uzun ve güvenli bir şekilde kullanımı gerekli olan havacılık uygulamalarında titanyum ve alaşımları önemli bir yere sahiptir. Titanyum ve alaşımlarının yüzeyinde doğal olarak oluşan titanyum oksit filmi sayesinde, sulu klorür çözeltilerinde korozyona karşı direnci yüksektir (Zhou vd., 2017).

Titanyum ve alaşımlarının otomotiv, havacılık ve diş implantı olarak biyomedikal gibi bu kadar geniş bir uygulama alanının olması, yüksek spesifik mukavemeti, düşük yoğunluk ve korozyona karşı yüksek direnç göstermesidir (Roodposhti vd., 2015). Ancak aşınmaya karşı düşük direnç sergilemesi ve nispeten yüksek sürtünme katsayısı nedeniyle yaygın kullanımını sınırlamaktadır. Aynı zamanda titanyum alaşımları zayıf kaynaklanabilirlik, hidrojen içerikli çatlama ve yüksek sürtünme katsayısı nedeniyle kuru kayma aşınma ve serbest hidrojen koşullarına maruz kalan servis koşullarında hasara uğramaktadır. Titanyum alaşımlarının yukarıda bahsi geçen olumsuzlukları önlemek için mekanik alaşımlama, elektrokimyasal anodizasyon, iyon implantasyonu, çift glow püskürtme tekniği, lazer kaynaklı kaplama ve mikroarkoksidasyon gibi yüzey modifikasyon yöntemleri kullanılmaktadır (Zhou vd., 2017).

Titanyum esaslı alaşımları korumak için kullanılan yüzey mühendisliği yöntemleri arasında, akımsız kaplama ile özel ekipman kullanılmadan aşınmaya dayanıklı sert kaplamalar oluşturulabilir (Rao vd., 2005). Akım, karmaşık biçimli parçalarda düzgün kaplamalar sağlama yeteneğine sahiptir. Akımsız Ni biriktirme işlemleri Ni-P, Ni-B ve saf Ni kaplama olarak gruplandırılmıştır. Metalik ve metalik olmayan parçaların yüzeyinde kompozit oluşturmak için en etkili yöntemlerden birisi elektrolitik kaplama metodudur. SiC, SiO₂, Al₂O₃ ve elmas gibi nano boyutlu partiküller yüksek sertlik, aşınma direnci, kendiliğinden yağlama ve korozyon direnci

gibi iyileştirilmiş malzeme davranışı sergilediklerinden dolayı Ni matriste takviye malzemesi olarak kullanılmaktadır (Algul vd., 2015).

Grafen, güçlü kovalent bağların oluşturulduğu ve 1580 cm^{-1} ve 2700 cm^{-1} de Raman pikleri ile karakterize edilen sp^2 karbon altıgen ağlarından oluşmaktadır. Grafit malzemelerde 2700 cm^{-1} 'deki 2D grafit tepe noktası, $2D^1$ ve $2D^2$ olmak üzere iki ayrı bileşenden oluşurken, tek bir keskin 2D pik, grafenin ayırt edici özelliğidir (Ferrari, 2007). Grafenin olağanüstü elektrik ve mekanik özelliklerinden dolayı güneş hücreleri, piller, otomotiv parçaları, kimyasal ve biyolojik sensörler dahil olmak üzere çeşitli uygulamalarda dikkat çekmektedir (Algul vd., 2015). Öte yandan grafen ve karbon nanotüpler kullanılarak sürtünmenin azaltılabilmesi bu malzemelerin sıvı yağlayıcılara bir alternatif olabileceği düşüncesini de doğurmuştur. Grafitin düşük sürtünme katsayısı (COF), bazal düzlemlerin kolaylıkla kaymasına bağlıdır, fakat COF, ortamdaki ayrıışmış su ve / veya oksijen moleküllerinin varlığına bağlı olarak değişkenlik gösterdiğinden, içsel (özgün) bir özellik değildir. Bu nedenle, grafenin grafitten farklı olarak hem sulu hem de yağlı ortamlardaki düşük sürtünme göstermesi ilgi çekmiştir. Bu konudaki araştırmalar oldukça günceldir ve sürdürülmektedir. Bhowmick vd., (2016), çok katmanlı grafenin sürtünme davranışlarını inceledikleri çalışmanın sonucunda gözlenen kararlı sürtünme katsayısının karşı yüzeye grafen transferi ile açıklamışlardır. Yang vd., (2018), hataların ve su absorpsiyonunun grafenlerin tribo-kimyasal davranışı üzerindeki etkisini incelediği çalışmada ab-initio ve karşılıklı aşınma deneylerini kullanmışlardır. Bu deneylerin sonucunda elde edilen nemli ve inert atmosferde farklı sürtünme davranışlarını kayma sırasında oluşan hatalar ile ilgili olduğunu ve dolayısı ile grafenin sürtünme özelliklerini belirlemede önemli bir parametre olduğu sonucuna varmışlardır.

Son zamanlarda malzemelerin elektrik, mekanik ve fiziksel özelliklerini geliştirmek için grafen takviyeli Ni matrisli kompozitleri geliştirmek için bazı araştırmalar yapılmaktadır. Örneğin Kumar vd., (2010), Hummers yöntemi ile grafit oksitten sentezlenen grafen içerikli Ni kompozit kaplamaların korozyon özelliklerini incelemiş ve kompozitin, takviyesiz kaplamaya nazaran daha iyi korozyon direnci sergilediği sonucuna varmıştır. Kuang vd., (2013), ağırlıkça % 0.12 grafen içeren Ni matrisli kompozitin termal iletkenliğini incelediler ve Ni esaslı grafen kompozitin saf Ni elektrolitik kaplamaya nazaran % 15 iletkenliğin daha yüksek olduğunu tespit ettiler. Ren vd., (2015), Elektrolitik kaplama yöntemiyle üretilen saf Ni ve Ni-grafen

kompozitleri karşılaştırmıştır. Çalışmaların sonucu 240 GPa elastite modülüne ve 4.6 GPa sertliğe sahip olan Ni-grafen kompozit kaplamanın saf Ni göre sırasıyla yaklaşık 1.7 ve 1.2 katı olduğunu gösterir. Algul vd., (2015), Grafen içeriğinin elde edilen kaplamaların bileşimi ve mekanik özellikleri üzerindeki etkisini araştırmıştır. Bununla birlikte pulse elektrolitik kaplama altında hazırlanan Ni-grafen kompozit kaplamaların mikroyapısal ve tribolojik performansları incelemiştir.

Korozyona dayanıklı uygulamalar için, grafen tabakaları korunacak olan metal ile korozyon ortam arasında fiziksel bir ayrım sağlar. Daha spesifik olarak, grafen sp² karbon allotropları doğal bir difüzyon bariyeri oluşturabilmesidir (Holt vd., 2006). Grafenin korozyona dirençli uygulamalar için ilgi çekici olmasının diğer nedenlerinden bazıları ise geniş yüzey alanı, hidrofobik ve elektrik iletkenlikliğidir (Bohm, 2014). Kirkland vd., (2012), grafen kaplı bakır ve Ni yüzeylerinin korozyon davranışını inceledikleri çalışmada ve korozyon hızında önemli azalmalar gözlediklerini belirtmişlerdir. Düşük karbonlu çelik üzerine biriktirilen grafenin; tuzlu su püskürtme korozyon testinde kaplamasız çeliğe oranla korozyon direncinde büyük bir artış gözlemlenmiştir (Dennis vd., 2013). Polyamide 6 (PA6) içerisine ağırlıkça %1'den %4'e grafenin katılması sonucunda elastisite modülü, mikrosertlik ve çizik sertliğinin arttığı ve kuru kayma koşullarında PA6'nın aşınma hızının azaldığı gözlemlenmiştir (Mindivan, 2017). Literatürde grafenin titanyum alaşımı Ti-6Al-4V üzerine elektrolitik kaplama metoduyla kullanılabileceğine yönelik çalışmalar bulunmamaktadır.

Bu çalışmada, saf titanyumun tribolojik özelliklerini iyileştirmek için ticari olarak CP-Ti yüzeyine akımsız Ni-B kaplama oluşturulmuş, mikroyapı çalışmaları SEM ve XRD ile incelenmiştir. Pürüzlülük, sertlik ölçümleri ve aşınma testleri yapılmıştır.

1.1. Titanyumun ve Alaşımları, Temel Özellikleri

Titanyum, mineroloji uzmanı William Gregor tarafından 1791 yılında keşfedilmiştir. Bu element Alman kimyacı Martin Heinrich Klaproth tarafından 1795 yılında Yunan mitolojisinde evrenin güçlü oğulları Yunan mitolojisinde toprağın ilk oğullarının ismi olan "Titans" kelimesinden yola çıkarak "Titanyum" ismini vermiştir. Saf titanyum, dünyanın yer kabuğu ve litosferinde en bol bulunan metallere biridir. Titanyumun saf olarak elde edilmesi ilk tespit edildiği yıllar çerçevesinde oldukça yüksek bir teknoloji gerekmektedir. 1940 yılında Dr. Wilhelm Kroll kendi adını verdiği "Kroll işlemi" ile bu soruna çözüm getirmeyi başarmıştır. Bu yöntemde titanyum tetra

klorür ($TiCl_4$) bileşiği koruyucu atmosfer ortamında magnezyum ile indirgenmiştir. Bu işlem sonrasında “titanyum süngeri” ya da “sünger metali” diye de adlandırılan sünger gibi gözenekli titanyum elde edilmiştir. Kroll prosesi bugün de titanyum üretimi için en etkin proses olarak devam etmektedir (Leyens ve Peters, 2003).

Titanyum dünyada en çok kullanılan metalik malzemeler arasında alüminyum, demir ve magnezyumdan sonra dördüncü sırada yer almaktadır. Element olarak doğada bol miktarda bulunan titanyum, yerkabuğunun % 0,6'sını oluşturmaktadır. Rutil, brookite ve anataz, titanyumun mineral kaynaklarını içeren oksitlerdir. Rutil ve anatazın kristal yapısı tetragonaldır ve brookite ise ortofobik bir kristal yapıya sahiptir (Kaur ve Singh, 2019). Ayrıca göktaşları ile güneşte de bulunduğu saptanmıştır. Apollo 17'nin Ay'dan getirdiği taşlarda yaklaşık olarak % 12 titanyum dioksit (TiO_2) bulunmuştur (Zhecheva vd., 2005). Titanyumun önemli fiziksel özellikleri Çizelge 1.1'de verilmiştir.

Çizelge 1.1. Titanyumun fiziksel özellikleri (Dutta Majumdar ve Manna, 2015).

Element Adı	Sembol	Atom Numarası	Atom Ağırlığı (gr)	Yoğunluk (g/cm^3)	Ergime Noktası ($^{\circ}C$)	Kaynama Noktası ($^{\circ}C$)
Titanyum	Ti	22	47,9	4,50	1812	3130

Fiziksel ve kimyasal açıdan üstün özelliklere sahip olan titanyum, 316 paslanmaz çelik ve kobalt alaşımlarına göre daha hafif bir malzemedir. Yoğunluğunun düşük olması nedeniyle otomotiv ve havacılık sektöründe ağırlık ve dolayısı ile yakıttan tasarruf sağlamaktadır. Titanyumun tercih edilmesini sağlayan üstün özellikleri vardır. Bu özelliklerden bazıları sırasıyla; düşük yoğunluk ($4,5 g/cm^3$), yüksek spesifik mukavemet, kırılma tokluğu, yorulma dayanımı, çatlak ilerlemesine karşı direnç, düşük sıcaklıkta yüksek tokluk ve mükemmel korozyon direncidir. Yüzeylerinde oluşan ince oksit tabakası çeşitli kimyasal maddelerin korozyon etkisine karşı direnç sağlamakta ve böylece korozyona bağlı maliyet giderlerini azaltmaktadır. Genel olarak titanyum ve titanyum alaşımlarının yüksek güvenilirliğinin yanı sıra yüksek performans ve uzun kullanım ömrüne sahip olduğu da bilinmektedir (Çelik ve Kılıçkap, 2018). Titanyumun temel özelliklerinin diğer metaller ile karşılaştırılması Çizelge 1.2'de verilmiştir.

Çizelge 1.2. Titanyumun temel özelliklerinin diğer metaller ile karşılaştırılması (Lütjering ve Williams, 2003).

Özellikler	Ti	Fe	Ni	Al
Ergime Noktası (°C)	1670	1538	1455	660
Kristal Yapı	HMK, HSP	YMK, HMK	YMK	YMK
Elastisite Modülü	115	215	200	72
Yoğunluk (g/cm ³)	4,5	7,9	8,9	2,7
Akma Mukavemeti(MPa)	1000	1000	1000	500
Korozyon Direnci	Çok Yüksek	Düşük	Orta	Yüksek
Oksijene Reaktiflik	Çok Yüksek	Düşük	Düşük	Yüksek
Fiyat	Çok Yüksek	Düşük	Yüksek	Orta

Titanyum ve alaşımları, kullandıkları mühendislik uygulamalarında işletme maliyetlerini azaltan birçok özelliğe sahiptir. Titanyumun diğer metallere göre daha çok tercih edilebilir olmasının nedenleri aşağıda belirtilmiştir (Dutta Majumdar ve Manna, 2015).

1. Yüksek mukavemet/ağırlık oranı: Ticari titanyum esaslı alaşımlarının yoğunluğu 4,42 ve 4,85 gr/cm³ arasında değişmektedir. Akma mukavemeti ticari saflıkta (Grade 1) titanyumun mukavemeti 172 MPa iken ısıtılmış tabii tutulmuş beta alaşımlarının mukavemeti ise 1380 MPa'dır.

2. Mükemmel korozyon direnci: Titanyum, tuzlu su veya deniz ortamına karşı dirençli olup, aynı zamanda çok çeşitli asitlere, alkalilere, doğal sulara ve endüstriyel kimyasallara karşı olağanüstü direnç göstermektedir.

3. Üstün erozyon direnci: Titanyum erozyona, kavitasyona veya çarpma saldırılarına karşı üstün direnç göstermektedir ve ısı eşanjör tüplerinde kullanılan bakır-Ni alaşımlarına alternatif olarak titanyumun korozyona ve erozyona karşı dirençli olduğu tespit edilmiştir.

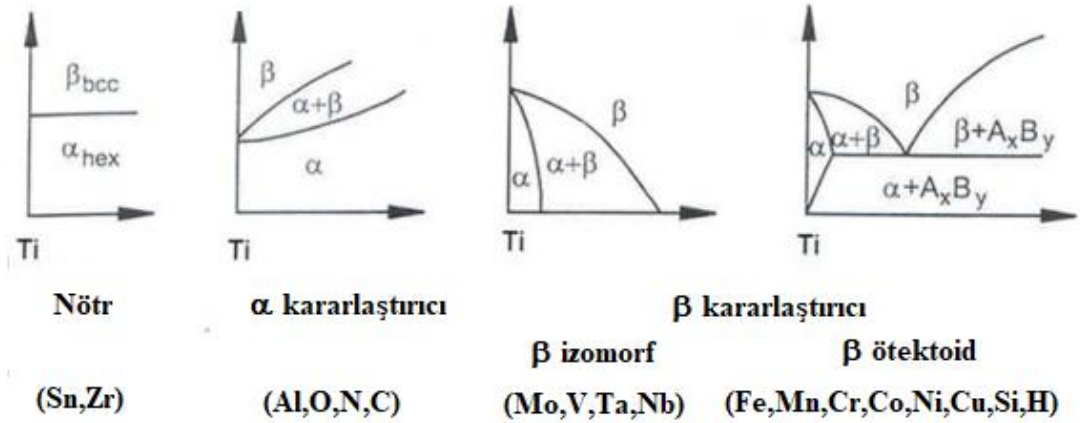
4. Yüksek ısı transfer verimi: Titanyumun ısı transfer özelliği pirinç ve bakır-Ni alaşımlarına benzer özellik göstermektedir.

5. Üstün oda ve düşük sıcaklıklarda oksidasyon direnci: Titanyum yüzeyinde bulunan doğal bir oksit filminin varlığından dolayı oda sıcaklığında üstün oksidasyon direncine sahiptir. Genel olarak titanyumun kullanıldığı ortamlarda korozyonun nispeten düşük olması sebebiyle yüzeyler parlak görünmektedir.

Bütün bu olumlu özelliklerine karşın yetersiz tribolojik özellikleri nedeniyle hareketli temasın gerçekleştiği mühendislik uygulamalarında kullanımları oldukça sınırlıdır. Yapışmaya varan sürtünme ve şiddetli aşınma sonucu titanyum ve alaşımlarının kullanıldığı uygulamalarda enerji ve malzeme kaybı yüksektir. Korozif ortamda aşınma kaybı daha şiddetli olmaktadır. Bunlara ilaveten yüksek sıcaklıklardaki ($T > 800 \text{ }^{\circ}\text{C}$) oksidasyon ve korozyon ve sürünme dirençlerinin çok zayıf olması bu malzemelerin yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılmasını oldukça sınırlamaktadır. Mekanik özelliklerini artırabilmek amacıyla titanyum ve alaşımları çeşitli yüzey işlemlerine tabi tutulmaktadır (Wiecinski vd., 2007).

1.2. Titanyum Alaşımlarının Sınıflandırılması

Titanyum, farklı sıcaklıklarda iki farklı kristal yapı sergileyen bir geçiş metalidir. Oda sıcaklığında sıkı düzen hekzagonal (HCP) kristal yapıya (alfa-Ti) sahiptir ve 883°C 'de hacim merkezli kübik (HMK) kristal yapıya (beta-Ti) dönüşür. Mekanik özelliklerini geliştirmek için titanyum çeşitli elementlerle alaşımlandırılır. Mikroyapı üzerindeki etkilerine bağlı olarak, alaşım elementleri alfa-Ti ve beta-Ti kararlaştırıcı olarak sınıflandırılabilir. Alüminyum, karbon, azot ve oksijen gibi alfa-Ti kararlaştırıcıları geçiş sıcaklığını artırırken, vanadyum, niyobyum, tantal ve molibden gibi beta-Ti kararlaştırıcıları geçiş sıcaklığını düşürmektedir. Krom ve demir gibi diğer alaşım elementleri de oda sıcaklığında iki fazlı bir mikroyapı olan bir ötektoid reaksiyon sonucu daha düşük geçiş sıcaklığı oluşturma eğilimindedir. Bu bakımdan, titanyum alaşımları temel olarak alfa (α), alfa+beta ($\alpha+\beta$) ve beta (β) alaşımları olarak sınıflandırılır (Şekil 1.1). Bu alaşımların genel özellikleri Çizelge 1.3'de verilmiştir (Leyens ve Peters, 2003). Oda sıcaklığında mikroyapısında α -Ti ve β -Ti içeren en yaygın kullanılan titanyum alaşımı Ti-6Al-4V'dir. Düşük ile orta dereceli sıcaklıklarda yüksek mukavemet, hafif ve mükemmel korozyon direnci gerektiren herhangi bir mühendislik uygulamasında Ti-6Al-4V alaşımı toplam titanyum pazarının yaklaşık % 50'sine karşı gelmektedir (Güleryuz vd., 2015).



Şekil 1.1. Alaşım elementlerinin titanyumun faz diyagramına etkisi (Leyens ve Peters, 2003).

Çizelge 1.3. Titanyum alaşımlarının genel özellikleri (Leyens ve Peters, 2003).

ÖZELLİK	α	$\alpha+\beta$	B
Yoğunluk	+	+	-
Mukavemet	-	+	++
Süneklik	-/+	+	+/-
Kırılma Tokluğu	+	-/+	+/-
Sürünme Dayanımı	+	+/-	-
Korozyon Davranışı	++	+	+/-
Oksidasyon Davranışı	++	+/-	-
Kaynaklanabilirlik	+	+/-	-
Soğuk Şekillendirilebilirlik	--	-	-/+

1.2.1. Alfa (α) Alaşımları

α alaşımlarının tüm mikroyapısını α fazı oluşturmaktadır. α alaşımları yüksek sıcaklıklarda (588 - 811 K) yüksek mukavemet ve oksidasyon direncine ve diğer titanyum sınıfları arasında en iyi kaynaklanabilirliğe sahiptir. Bununla birlikte, mekanik özelliklerini geliştirmek için ısı işlem ile sertleştirilmeleri mümkün değildir ve en düşük oda sıcaklığı mukavemeti göstermektedir. α alaşımlarının dövülebilirlik kabiliyeti çok düşüktür ve dövme sıcaklık toleransları $\alpha+\beta$ alaşımları veya beta alaşımlarına göre daha düşüktür. En çok kullanılan α alaşımı Ti-5Al-2.5Sn dir (Majumdar ve Manna,

2015). Mükemmel korozyon dirençleri nedeniyle α alaşımları öncelikli olarak kimya ve proses mühendisliği endüstrisinde kullanılmaktadır. Özellikleri bakımından saf titanyuma yakındırlar (Leyens ve Peters, 2003).

Alfaya yakın alaşımlar, yüksek oranda α kararlaştırıcıları ve sınırlı miktarda β kararlaştırıcıları elementler içermekte olup, düşük miktarda β fazı içeren α 'ca zengin mikroyapıdan oluşmaktadır. Ti-8Al-1Mo-1V ve Ti-6Al-5Zr-0.5Mo-0.25Si alaşımları alfaya yakın alaşımlara örnek olarak verilebilir. Bu alaşımlar α alaşımlarına benzer davranış sergilerken, 400 ile 520 °C arasındaki sıcaklıklarda kullanılabilme kabiliyeti göstermektedir (Ezugwu ve Wang, 1997). Bu alaşım sınıfı, α alaşımının mükemmel sürünme davranışı ile α - β alaşımının yüksek mukavemetini birleştirdiği için yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanımı elverişlidir (Leyens ve Peters, 2003).

1.2.2. Alfa+Beta (α + β) Alaşımları

En çok kullanılan titanyum alaşımı α + β alaşımları olup daha yüksek mukavemete sahiptir ve ısıl işleme tabi tutulabilir. Ancak α alaşımlarına nazaran şekillendirilebilirliği daha düşüktür. % 100'e kadar füzyon kaynak verimliliği elde edilebilir. Bu α + β alaşımları sınıfı, ticari olarak temin edilebilen tüm titanyum alaşımlarının % 70'inden fazlasını oluşturmaktadır. Birkaç önemli α + β alaşımları; Ti-3Al-2.5V, Ti-5Al-2Sn-2Zr-4Mo-4Cr (Ti-17), Ti-6Al-2Sn-2Zr-2Mo-2Cr-0.25Si, Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo ve Ti-6Al-6V-2Sn sıralanabilir (Dutta Majumdar ve Manna, 2015).

α + β alaşımları arasında, Ti-6Al-4V bugüne kadar kullanılan en yagın ve en popüler titanyum alaşımıdır. Günümüzde kullanılan titanyum alaşımlarının %50'sinden fazlası bu bileşime aittir. Bu alaşım Amerika Birleşik Devletleri'nde Illinois Teknoloji Enstitüsü'nde 1950'lerin başlarında geliştirilmiştir ve bu nedenle ilk üretilen titanyum alaşımlarından biridir. Ti-6Al-4V başarısının iki nedeni vardır. İlk olarak α alaşımı ve β alaşımı kararlaştırıcılarının her ikisini de bünyesinde bulundurmasıdır. İkinci olarak ise en yoğun çalışılan ve test edilen titanyum alaşımıdır. Bu avantajlarından dolayı havacılık endüstrisinde tercih edilmektedir (Leyens ve Peters, 2003).

1.2.3. Beta (β) Alaşımları

Bu alaşımlar önemli miktarlarda β kararlaştırıcıları elementler içerir. β alaşımları diğer titanyum alaşımlarıyla karşılaştırıldığında dövülebilirlik, sertleştirilebilirlik, soğuk şekillendirilebilme özelliklerinden dolayı diğer alaşımlara göre üstünlük sağlamaktadır.

Temel olarak, β alaşımları $\alpha+\beta$ alaşımlarına benzer eşdeğer oda sıcaklığı mukavemeti sergilemektedir, ancak yüksek sıcaklıkta göstermiş oldukları mukavemet değerleri $\alpha+\beta$ alaşımlarından daha düşüktür (Ezugwu ve Wang, 1997).

1.3. Uygulama Alanları

Titanyum ve alaşımları nispeten düşük elastisite modülü, iyi yorulma dayanımı, şekil verilebilirlik, işlenebilirlik, korozyon direnci ve biyouyumluluk gibi uygun özellikleri nedeniyle ortopedik implant malzeme olarak yaygın olarak kullanılmaktadır (Javadi, vd., 2019). Biyomedikal alanda ticari CP-Ti kullanımı, 1940'lı yılların başlarında Bothe'nin sıçan femurlarına titanyum yerleştirdiği ve kemik dokuları tarafından iyi uyum sağladığını tespit etmiştir. 1950'li yıllarda, saf titanyumun biyouyumluluğunun iyi olduğu onaylamıştır (Gao vd., 2018). 1960'lı yılların başlarından itibaren titanyum ve alaşımları, biyomedikal anlamda ortopedik implant olarak kullanılmaya başlanmıştır. 1969 yılından itibaren diş implantları üzerindeki uygulamalar günümüz için önemli çalışmalardan biridir (Subaşı ve Karataş, 2012). Ancak yine de olumsuz yönleri vardır. Bu implant malzemelerin elastisite modülü kesinlikle paslanmaz çelik ve kobalt bazlı alaşımlardan daha az ama yine de kemikten daha büyüktür. Günümüzde elastisite modülünü azaltmak ve yorulma dayanımını artırmak amacıyla β titanyum implantları geliştirilmiştir. β alaşımın elastisite modülü selefinkinden daha küçük olmasına rağmen, kemiğin elastisite modülü için yeterince yakın değildir. Çok düşük elastisite modülü değerine sahip malzemeler geliştirilmiştir (~55 GPa), ancak düşük aşınma direncine sahiptirler. Titanyum implantların mikroyapısını ve nihayetinde mekanik özelliklerini değiştirmek için farklı termomekanik işleme teknikleri kullanılmıştır. Diğer gözenekli implantlar, elastisite modülünü azaltmaya ve kemik büyümesini iyileştirmeye yardımcı olduklarından özel ilgi görmeye başladı. Çeşitli titanyum implantlarda yaygın olarak kullanılan alüminyum ve vanadyum gibi alaşım elementleri potansiyel olarak tehlikeli kabul edilmektedir. Bu implantlar büyük ölçüde biyouyumluluklarını kanıtlamışlardır, ancak yine de tehlikeli iyonların kana salınmasından dolayı alerjinin ortaya çıkabileceği birkaç vaka gerçekleşmiştir. Sonuç olarak, daha iyi biyouyumluluk sergileyen implantların üretilmesi için çaba harcanmaktadır. Ayrıca, titanyum implantlar durumunda aşınma ve korozyon direnci ve kemikle bütünleşmesi gibi özellikleri geliştirmek için farklı yüzey işlemleri kullanılmaktadır (Kaur ve Singh, 2019).

Titanyum ve alaşımları, hafif metal alaşımlar ve çelik, nikel vb. metaller ile karşılaştırıldığında yüksek spesifik akma mukavemetine ($\sigma_{0.2}$ /yoğunluk) sahiptir. Bu özelliklerini 500°C gibi yüksek sıcaklıklarda da koruyabilmektedir. Bu tür avantajlarından dolayı gaz türbin motor parça imalatını da mümkün kılmaktadır. Titanyum üretiminin yaklaşık % 80'ni havacılık ve uzay endüstrisi için yapılmaktadır. Örneğin, Amerika Birleşik Devletleri'nde B-1 bombardıman uçağının gövde, kanat, kaplama ve yük taşıyıcı eleman olarak yaklaşık% 21'si titanyumdan oluşmaktadır. F-15 savaş uçağında 7000 kg titanyum alaşımı kullanılmaktadır ve bu değer uçağın yapısal ağırlığının % 34'sine karşı gelmektedir. Boeing 757 uçağında yapısal parça olarak 3640 kg titanyum alaşımı kullanılmakta olup, yapısal ağırlığın% 5'ine karşı gelmektedir. McDonnell-Douglas tarafından üretilen DC10 uçağında yapısal ağırlığın % 10'undan fazla yaklaşık 5500 kg titanyum alaşımı kullanılmıştır. Titanyumun kimya ve genel mühendislik alanlarındaki uygulama seviyesi ABD'deki üretiminin yaklaşık % 15'ini oluşturmaktadır (Chunxiang vd., 2011).

Ayrıca titanyum ve alaşımları deniz, tıp, kimya, otomotiv, mimari ve askeri sektörler gibi birçok uygulamada yaygın olarak tercih edilmektedir. Titanyum ve alaşımlarının uygulama alanları Çizelge 1.4'de verilmiştir.

Çizelge 1.4. Titanyum ve alaşımlarının uygulama alanları (Subaşı ve Karataş, 2012).

Kullanıldığı yer	Titanyum alaşımı
Gaz türbin motoru	Ti-5.8Al-4Sn-3.5Zr-0.7Nb-0.5Mo-0.35Si-0.06C Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo Ti-4Al-4Mo-2Sn-0.5Si
Uçak gövdesi	Ti-10V-2Fe-3Al Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al Ti-15Mo-2.8Al-3Nb-0.2Si
Balistik zırh	Ti-6Al-1.8Fe-0.2Si
Jeotermal ve açık denizde kullanılan borular	Ti-6.8Mo-4.5Fe-1.5Al
Spor malzemeleri (hafif ve yüksek dayanımlı)	Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al
Diş ve medikal uygulamalar	Vanadyumsuz ve Ti-6Al-4V eşdeğer alaşımlar
Medikal ortopedik aletler	NiTi-Cu

2. TİTANYUM VE TİTANYUM ALAŞIMLARINA UYGULANAN YÜZEY İŞLEMLERİ

Yüzey işlemleri, malzemenin kütsel özelliklerini bir kenara bırakıp yüzeyin yapısını, bileşimini ve morfolojisini iyileştirme işlemleridir. Ancak günümüzde düşük maliyetli β -Ti alaşımlarının hem kütsel hem de yüzey özelliklerini geliştirmek amacıyla çözeltiye alma ve ardından termal oksidasyon esaslı seramik dönüşüm işlemi ile beraber yaşlandırma uygulanmaktadır (Redmore vd., 2019). Yüzey işlemleri ile malzemenin kimyasal, mekanik ve yorulma dayanımının yükseltilmesi gibi katmanının dokularla uyumluluğu da geliştirilebilmektedir. Biyomalzemelerde enfeksiyon gelişimindeki en kritik patojenik olay, bakteriyel yapışmadan hemen sonra başlayan biyofilm oluşumudur. Son on yılda, çok sayıda yapılan çalışmalar titanyuma uygulanan yüzey işlemlerinin ve kaplamaların bakteriyel yapışmayı en aza indirme, biyofilm oluşumunu engelleme ve implante edilmiş biyomalzemeleri korumak için etkili bakteriyel öldürme sağlama kabiliyeti hakkındadır (Chouirfa vd., 2019). Yüzey özellikleri biyomalzemeler için önem teşkil etmekte ve bu sebeple de yüzey işlemleri özellikle biyomalzemeler açısından büyük önem taşımaktadır (Balaban, 2007). Örneğin, biyolojik bütünleşmeyi gerçekleştirmek için kemik yapısı ile uyumlu olması gerekmektedir. Yapay kalp kapakçıkları gibi kanla temas eden cihazlarda kan uyumluluğu önemlidir. Diğer uygulamalarda örneğin birbirine temas eden yüzeylerde iyi aşınma ve korozyon direnci de gereklidir. Uygun yüzey modifikasyon teknikleri; titanyum ve alaşımlarına nispeten düşük elastisite modülü, iyi yorulma dayanımı, şekillendirilebilirlik ve işlenebilirlik gibi mükemmel kütsel özellikleri kazandırmakla birlikte farklı klinik uygulamalar için gerekli olan özel yüzey özelliklerini de sağlamalıdır. Titanyum ve titanyum alaşımlarına örnek vermek gerekirse kırılma tokluğu, yorulma dayanımı, mukavemeti arttıran veya süneklik, işlenebilirlik ve yapısal kararlılığı veren optimum ısı işlemler uygulamak mümkündür. Cerrahi bir implantın çevresindeki doku metalin kendisi ile değil yüzeydeki oksit tabakasıyla temas halindedir (Ipekci, 2012).

Zayıf tribolojik davranış, yüzey özelliklerini geliştirmek ve aşınma ile ilgili mühendislik uygulamalarında kullanılan titanyum alaşımlarına uygulanan yüzey mühendisliği teknikleri farklı kategorilere ayrılabilir. Artan yüzey sertliği sürtünmeyi iyileştirirken, adhesif ve abrasif aşınma direncini artırdığından, biriktirme ve difüzyon

esaslı kaplamalar düşünülebilir. Sert kaplamalar çoğunlukla kimyasal ve fiziksel buhar biriktirme işlemleri ile uygulanmaktadır. Ancak, servis koşullarının şiddetli olması durumunda bu kaplamalar nispeten incedir ve yetersiz altlık desteği, nispeten zayıf yapışma ve lokal korozyon nedeniyle hasara uğrayabilir (Güleryüz vd., 2015).

Titanyum ve titanyum alaşımları yüzey mühendisliği için farklı yöntemler açısından 3 ana grupta sınıflandırılabilir. Bunlar; ısıt işlemler, termokimyasal işlemler ve kaplamalardır (Zhecheva vd., 2005).

2.1. Isıl İşlemler

Isıl işlemler, titanyum ve alaşımlarına farklı özellikler kazandırabilmektedir. Örneğin, üretim sırasında ortaya çıkacak iç gerilmeler azaltılabilir (gerilme giderme), boyutsal, yapısal kararlılık, işlenebilirlik ve süneklik beraber artırılabilir (tavlama) veya mukavemet (çözeltiliye alma ve yaşlandırma), kırılma tokluğu ve yorulma dayanımı ve yüksek sıcaklık sürünme dayanımı gibi bazı özellikleri geliştirilebilir. Bahsi geçen ısıl işlemlerin tümü titanyum alaşımlarına uygulanamaz. Alfa ve alfaya yakın titanyum alaşımlarına gerilme giderme ve tavlama uygulanabilir. Ancak bu alaşımlara herhangi bir ısıl işlemle mukavemet artırıcı özellik sağlanamaz. Diğer taraftan yarı kararlı β fazı içeren ticari β alaşımları yaşlandırma sırasında kalan β bozunarak mukavemetlendirilebilir. β alaşımları yaşlanabilir alaşım grubunda olup, büyük kesit sertleşebilirliği sağlamak için β fazının kararlılığı dikkate alınır. Tavlama ve çözeltiliye alma aynı işlemler olduğu için gerilme giderme ve yaşlandırma işlemleri beta alaşımlarında birleştirilebilir. $\alpha+\beta$ alaşımları isminden de anlaşılacağı gibi α fazı ile β sınıfları arasında ısıl işlem özellikleri sergilemektedir. $\alpha+\beta$ alaşımları beta fazının bozunmasıyla yaşlanabilir ancak bu daha az miktarda β içeren bu alaşımlar beta alaşımları gibi aynı kesitte sertleşebilirlik göstermezler. Bununla birlikte, $\alpha+\beta$ alaşımları $\alpha+\beta$ bölgesinde veya β faz bölgesinde çalışma imkanı sunduğu için çok yönlü bir mikroyapıdır (Destefani, 1992).

Gerilme Giderme; Titanyum ve alaşımlarına mukavemet veya sünekliği olumsuz yönde etkilemeyecek şekilde gerilme giderme uygulanabilmektedir. Gerilme giderme, aşağıdaki şartlarda oluşan iç gerilmeyi azaltmak için kullanılmaktadır:

a) Soğuk şekillendirme ve doğrulma, homojen olmayan sıcak dövme işlemlerinde,

- b) Asimetrik plakanın işlenmesi veya dövülmesi,
- c) Kaynak ve katılaşma,
- d) Düzgün olmayan kesitli parçaların soğutması sırasında oluşan kalıntı termal gerilmeler,

Bu tür gerilmelerin giderilmesi ile şekil bozukluğu oluşmaz ve genellikle Bauschinger etkisi olarak bilinen basma akma mukavemeti kaybı gibi istenmeyen etkileri ortadan kaldırır. Titanyum mil üreticileri, talaşlı imalatta istenen iç gerilmeksiz bir plaka sunmaktadır. Bu da yüksek sıcaklık sürünme düzleştirme ile sağlanabilmektedir. Gerilmeyi giderme işlemleri, alaşımın maruz kaldığı metalurjik tepki dikkate alınarak yapılmalıdır. Genel olarak, $\alpha+\beta$ alaşımları ve β alaşımlarında istenmeyen miktarda çökeltme veya deformasyon yaşanmasına sebep olmayacak veya mukavemet artışı için soğuk işleme tabi tutulan tek fazlı alaşımlarda istenmeyen yeniden kristalleşmeyi oluşturmaksızın gerilmeyi hafifletmek için yeterince yüksek sıcaklıkta tutarak gerçekleştirilir. Etkili gerilme giderme için yüksek sıcaklıklarda daha kısa süreler ve düşük sıcaklıklarda ise daha uzun süreler tercih edilmektedir. Çözeltiyeye alınmış ve yaşlandırılmış titanyum alaşımlarının gerilmeyi giderme işleminde düşük mukavemetle sonuçlanan aşırı yaşlanmasının oluşmaması için özen gösterilmelidir. Bu durum genellikle kısmi gerilme giderme imkânı sunan uygun zaman-sıcaklık kombinasyonunun seçilmesiyle sağlanır (Destefani, 1992).

Soğutmanın uniform yapılması özellikle 480 °C'den 315 °C'ye kadar sıcaklık aralığında önemlidir. Soğutmayı hızlandırmak için yağ veya suyun kullanılması uniform olmayan soğutma sonucu kalıntı gerilmeye neden olacağı için tercih edilmez. Havada veya fırında soğutma kabul edilebilir soğutma ortamıdır. X-ışınları difraksiyonu dışında gerilme gidermeyi etkin bir şekilde doğrudan ölçen ekonomik ve hasarsız muayene yöntemi mevcut değildir. Gerilme giderme işlemi uygulanan numunenin mikroyapısında önemli değişimler optik mikroskopla tespit edilemez (Destefani, 1992).

Tavlama; titanyum ve alaşımlarına öncelikle kırılma tokluğunu, oda sıcaklığı sünekliği, sürünme direnci, boyut ve termal kararlılığını artırmak için tavlama yapılmaktadır. Birçok titanyum alaşımları servis koşullarında tavllanmış durumda kullanılmaktadır. Genel olarak bir veya daha fazla özellikteki iyileşme diğer özelliklerin pahasına elde edileceği için işlemin amacına göre tavlama çevrimi seçilmelidir. Yaygın tavlama ısıl işlem türleri:

- a) Mil tavlama
- b) Dupleks tavlama
- c) Tripleks tavlama
- d) Yeniden kristalleşme tavlama
- e) Beta tavlama

Mil tavlama tüm mil ürünlerine yapılan genel amaçlı bir işlemdir. Tam bir tavlama olamayabilir ve şiddetli deformasyona maruz kalan ürünlerin (özellikle saçlarda) mikroyapılarında soğuk veya sıcak işlemde dolayı izler oluşabilir. Dupleks, tripleks ve β tavlama fazların şekillerini, boyutlarını, dağılımlarını iyileştirilmiş sürünme direnci veya kırılma tokluğu için istenen yapıya dönüştürür. Hem yeniden kristalleşme hem de β tavlama işlemleri, kırılma tokluğunu arttırmak için kullanılmaktadır. Beta tavlama, tavlanan alaşmanın β geçiş sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda yapılır (Destefani, 1992).

Çözeltiyeye Alma ve Yaşlandırma; geniş bir mukavemet aralığı çözeltiyeye alma ve yaşlandırma işlemi ile $\alpha+\beta$ veya β alaşımlarında elde edilebilir. IMI 700 ve benzer alaşımların dışında, titanyum alaşımlarının ısıl işleme tepkisi daha düşük sıcaklıklarda yüksek sıcaklık beta fazının kararsızlığına bağlıdır. $\alpha+\beta$ alaşımını çözeltiyeye alma sıcaklığına ısıtma daha yüksek oranda bir β fazı oluşturur. Beta, su verme ile yine β ve martensite dönüşür ardından yaşlandırma durumunda kararsız martensitin ayrışması ve az miktarda β fazı oluşur ve bu da yüksek mukavemet sağlamaktadır (Destefani, 1992).

Yüksek kırılma tokluğu veya gerilmeli-korozyonuna karşı direnç isteniyorsa, beta tavlama veya beta çözeltiyeye alma istenebilir. $\alpha+\beta$ alaşımlarının çözeltiyeye alma sıcaklığındaki bir değişiklik, β faz miktarını değiştirir ve sonuç olarak yaşlandırma verdiği tepkiyi etkilemektedir. Çözeltiyeye alma sıcaklığının belirlenmesi istenen çekme mukavemeti özellikleri ve yaşlanmadan sonra elde edilecek süneklik miktarı gibi pratik uygulamalar dikkate alınarak yapılmaktadır (Destefani, 1992).

Yaşlandırma adımı titanyum alaşımlarının yüksek mukavemetli olarak ısıl işlem görmedeki son aşama normal olarak 425 ila 650° C (800 ila 1200 ° F) arasındaki bir yaşlandırma sıcaklığına yeniden ısıtma işlemi gerçekleşmektedir. Ancak IMI 834 alaşımında yaklaşık 700° C'ye (1300 ° F) kadar bir yaşlandırma süresi sürünme mukavemetini optimize etmektedir (Destefani, 1992).

2.2. Termokimyasal İşlemler

Yüzey işlemlerinin çoğu, titanyum ve alaşımlarına uygulanabilir. Ancak, bu tekniklerin uygulanması için bazı şartlar çok önemlidir. Bazı durumlarda yüzey sertleştirme yöntemleri ticari saf titanyum ve alaşımlarına yüzey modifikasyon teknikleri olarak uygulanabilir, ancak bu yöntemlerin bir sonucu olarak, yüzey bileşiminde önemli değişiklikler meydana gelmez. Bu değişiklikler altlık bileşimi ile sınırlıdır. Bu nedenle, termal sertleştirme işlemleri birçok durumda etkili olmaz. Yüzey bileşimi lokal olarak değiştirebilen işlemlerle altlıktan farklı mikroyapılar üretebilir ve sonuç olarak mekanik özellikleri de altlık malzemeden farklıdır (Ipekci, 2012). Ayrıca, titanyum alaşımları, birçok sıcaklık değerinde en kararlı elementler dışında tüm elementlerle reaksiyona girebilir. Titanyumun bu özelliği, yüzeye birçok farklı difüzyon esaslı işlem uygulanmasına izin vermektedir. Titanyum ve alaşımlarının mekanik özelliklerini geliştirmek için farklı türde termokimyasal işlemler uygulanabilir (Zhecheva vd., 2005).

“Termokimyasal” veya “termokimyasal difüzyon işlemleri” kavramı yabancı element atomlarının parçaya difüzyonuyla malzeme yüzeyinin değiştirilmesi amacıyla uygulanan işlemleri kapsamaktadır. Bu suretle üretilen tabakalar kullanım yerlerine göre istenilen özellikleri sağlamaktadır. Termokimyasal yöntemler kullanılarak malzemelerin aşınma, korozyon ve oksidasyon özelliklerini geliştirmek mümkündür. Titanyum ve alaşımlarının aşınma ve korozyon direncini artırmak için kullanılan difüzyon esaslı yüzey sertleştirme işlemleri olarak ara yüzey atomlarının (oksijen, azot ve bor) difüzyonu ile sert bileşik tabaka ve difüzyon bölgesi içeren kademeli yüzeyler üretme avantajı sunan termal oksidasyon, nitrürleme ve borlama olarak bilinen en yaygın termokimyasal yüzey işlemlerdir (Güleryüz vd., 2015).

2.2.1. Termal Oksidasyon

Titanyumun oda sıcaklığında oksijenle reaksiyonu, genellikle birkaç nanometre kalınlığında olan bir oksit filmi oluşturmaktadır. Bu oksit filmi doğal olarak oluşmakta ve altlık titanyumu korozyona karşı korumaktadır. Yüksek sıcaklıklarda oksijen atomları içeren ortamda oksijen atomlarının titanyum ve alaşımlarına difüzyonuna dayanan termal oksidasyon (TO), bileşik tabaka olarak titanyum oksitten ve difüzyon bölgesi (DZ) olarak oksijence zengin α -Ti katı eriyiği oluşturmaktadır (Güleryüz vd. 2015). Son 40 yıldır titanyumun oksidasyonu üzerine pek çok çalışma yapılmıştır, ancak

titanyum alaşımlarının tribolojik davranışına termokimyasal bir işlem olan oksidasyonun etkisi üzerine çalışmalar sınırlıdır. Titanyum ve alaşımlarının tribolojik özelliklerini iyileştirmek için oksidasyon uygulanabilir. α -Ti'da çözelti içindeki oksijen önemli ölçüde takviye etkisi sunmaktadır. Titanyumun normal koşullar altında genellikle mükemmel korozyon direnci göstermesi büyük ölçüde yüzeyde çok kararlı, yüksek yapışma ve koruyucu oksit filmlerinin oluşmasından kaynaklanmaktadır (Gautam, 2011). Termal oksidasyon sırasında, bu oksit film daha kalın ve daha sert hale gelir. Bunun sonucunda korozyona karşı ilave koruma sağlar. Titanyum ve alaşımları, 2 ile 10 dakika boyunca 450-800 °C'lik bir sıcaklıkta havada ısıtıldığında, koruyucu oksit filmler oluşturulabilmektedir. Bu oksit filmler çok kırılğan olduklarından dolayı mekanik uygulamalar sırasında kolaylıkla kırılabilir. Sonuç olarak, oksidasyon sürecinin gerçekten aşınmaya karşı direnci arttıramayacağı anlamına gelmektedir (Zhecheva vd., 2005).

Titanyumun aşınma direncini iyileştirmek için termal oksidasyon hakkında bazı çalışmalar vardır. Bu çalışmalara göre, Ar/O₂ gaz ortamında Ti-6Al-4V'in ısı işleme tabi tutulması durumunda yüzeyde rutil yüzey oksit filmi (TiO₂) oluşmaktadır. Bu rutil tabaka Ti-6Al-4V alaşımına optimum aşınma özelliği kazandırmıştır ve en büyük sertleştirme derinliği 850 °C ve 900 °C'de sırasıyla 125 µm ve 250 µm olarak elde edilmiştir (Ipekci, 2012). Diğer bir yöntem ise, titanyum yüzeyine mükemmel bağlanan yaklaşık 500 µm kalınlığında aşınma direnci tabakası özelliği kazandıran plazma elektrolitik oksidasyon'dur. Çoklu yüzey deşarjlarında plazma termokimyasal etkileşimler, altlık yüzeyinden her iki yönde büyüyen bir kaplama sağlamaktadır (Zhecheva vd., 2005).

200 °C'nin üzerindeki oksidasyon işlemi, titanyum altlık üzerindeki oksit tabakasının birkaç nanometreden daha büyük kalınlıklara büyümesini sağlamaktadır. Oksitlenme sıcaklık arttıkça oksit tabakasının kalınlığının artmasından dolayı alaşımın rengini değiştirmektedir. 500 °C'den yüksek oksidasyon sıcaklığı, nispeten kalın oksit katmanının altında DZ'nin genişlemesine neden olmaktadır. 650 °C'nin altındaki oksidasyon işlemlerinde, oksit tabakası olarak TiO₂'in anataz modifikasyonu hakimdir. Daha yüksek oksidasyon sıcaklıkları ve daha uzun oksidasyon süreleri sadece TiO₂ rutil formunda daha kalın bir oksit tabakasını teşvik etmekle kalmaz, aynı zamanda morfolojiyi yoğun yapıdan gözenekli bir yapıya değiştirmektedir. Yoğun bir oksit

tabakası, 600 °C ile 700 °C arasındaki oksidasyon sıcaklıklarında oluşmaktadır. 700 °C'den yüksek sıcaklıklarda, çok katmanlı gözenekli yapı sergileyen kalın ve kırılğan oksit tabakası oluşmaktadır (Güleryüz vd., 2015).

Kumar vd., (2010), Ti-6Al-4V alaşımının termal oksidasyonu, mikroyapısal ve elektrokimyasal çalışmalarını inceledi. Termal olarak oksitlenmiş Ti-6Al-4V alaşımının yüzey morfolojisi, 650 °C'de küçük taneli bir yapıya dönüşen 500°C'de altlığa iyi bağlanan ince bir yüzey tabakası oluşurken, 800°C'de ise altlığa dik yönlenmiş taneciklerden oluşan bir oksit adaları mevcuttur. Büyüme modunda ise ince bir oksitin oluşması ve ardından yüzeyi tamamen kaplayacak şekilde topaklanmasını ve büyümesi gerçekleşmektedir. 800 °C'de 16 ve 24 saat için Ti-6Al-4V alaşımının termal oksidasyonu sonucu oksit tabakası ayrılmaktadır. İşlem görmemiş alaşımla (324 ± 8 HV_{0.2}) karşılaştırıldığında, 48 saat 650 °C'de oksitlenen Ti-6Al-4V alaşımın sertliğinde neredeyse üç kat artış gözlenmiştir. E_{corr} , I_{corr} , I_{pass} ve empedans değerleri, termal olarak oksitlenmiş Ti-6Al-4V alaşımının korozyona karşı direncinin, işlem görmemiş alaşımdan çok daha iyi olduğunu göstermektedir. Oksidasyon için kullanılan sıcaklık ve sürenin bir fonksiyonu olarak elde edilen oksit tabakasının kalınlığı ile korozyon koruyucu yetenek arasında doğrudan bir ilişkinin olmadığı bunun yerine, oksit tabakasının yapısının ve içindeki boşlukların / süreksizliklerin varlığının bir etkisi olduğu görünmektedir

Luo vd., (2015), Ti-6Al-4V alaşımının ısı oksidasyonu ve serum yağlama altında biyotribolojik özelliklerini inceledi. Hacimce % 40 oksijen içeren azotlu bir gaz karışımında 700 °C'de termal oksidasyondan sonra titanyum alaşımının yüzeyinde rutil TiO₂ film oluşmuştur. TiO₂ nano sertliği 21.11 GPa olup işlem görmemiş titanyum alaşımından % 299.1 daha yüksektir. Biyotriboloji testler, oksitlenmiş titanyum alaşımının düşük sürtünme katsayısı ve yüksek aşınma direncine sahip olduğunu göstermiştir; bu termal oksitlenmiş titanyum alaşımının sentetik eklemler için potansiyel bir aday olabileceğini ortaya koymuştur.

Hafif alaşımlar için yüzey modifikasyon yöntemlerinden biri olarak, mikroark oksidasyonun (MAO) Ti-6Al-4V alaşımının yüzey sertliğini, aşınma direncini ve korozyon direncini artırabileceğini görmek için elektrolite katkı olarak grafen oksit ilave edilmiştir ve grafen oksit ilavesinin MAO kaplamaların Ti-6Al-4V alaşımlarında

korozyon direncini ve tribokorozyon direncini arttırmada etkili olduğu tespit edilmiştir (Zuo vd., 2019).

2.2.2. Nitrürleme İşlemi

Demir alaşımları için en uygun yüzey sertleştirme işlemi olan nitrürleme, gaz/metal ara yüzünde azot içeren ortamda gerçekleşen reaksiyon sonucu altlık malzemeye azot atomlarının difüzyonu sonucu meydana gelir. Birçok metal ve alaşım üzerinde sert ve aşınmaya dayanıklı yüzey tabakaları oluşturduğundan, literatürde plazma, iyon ışını, lazer ve gaz nitrasyon gibi çeşitli nitrürleme yöntemleriyle titanyum esaslı malzemelerin nitrürlenmesi ile ilgili çalışmalar mevcuttur (Güleryüz vd., 2015).

Kapalı bir odada gerçekleştirilen plazma nitrürlemede altlık malzeme ve karşı elektrot arasında elektriksel bir potansiyel farkı uygulanmaktadır. Genel olarak, nitrürleme işlemi sırasında iyonize olan azot ve hidrojen gaz karışımı kaplama hücresine girmektedir. Geleneksel nitrürleme yöntemine göre plazma nitrürleme sayesinde işletme maliyetinde bir düşüş (gaz ve enerji tüketimi) ve çevre kirliliği tamamen ortadan kalkmaktadır. Ayrıca işlem sırasındaki muamele sıcaklığının kontrol edilmesi, belirli bir faz bileşimi ile nitrür tabaka oluşumu ve daha az şekil bozukluğu oluşmaktadır (El-Hossary vd., 2015). Ancak, plazma nitrürleme işlemleri için yüksek iyonize edici enerji ve vakum ekipmanlarına ihtiyaç vardır (Güleryüz vd., 2015). Plazma nitrürleme, faz oluşumunun kontrolü ve nitrür tabakasının derinliği gibi birçok avantaja sahiptir. Nitrürleme için kısa süre uygulandığından oksidasyon azalmaktadır. Plazma nitrürlemenin bir dezavantajı, titanyum alaşımlarının yorulma dayanımını olumsuz yönde etkilemesidir. Bununla birlikte, bu soruna çözüm olarak işlem sıcaklığının düşürülmesi önerilmiştir (Zhecheva vd., 2005).

El-Hossary vd., (2015), Radyo Frekans (RF) plazma tekniği kullanarak saf titanyumu nitrürlemiştir. Bu çalışmada, nitrürlenmiş titanyumun mikroyapısal, mekanik, tribolojik, elektrokimyasal ve biyomedikal özellikleri incelenmiştir. Artan plazma işlem gücü ile nitrürlenmiş örneklerinin mikrosertliği 1300 HV_{0.1}'e kadar artmaktadır. Bu işlem, işlem görmemiş titanyum ile karşılaştırıldığında mikrosertlikte yaklaşık 7 kat artış anlamına gelmektedir. 650 W'de işlem gören numune için yüksek nitrürleme oranı 0.17 sm²/s olarak elde edilmiştir. Plazma nitrürleme ile aşınma ve korozyon direnci iyileşmiştir. Dahası sürtünme katsayısı işlem görmemiş titanyum için yaklaşık 0,75'ten nitrürlenmiş yüzey de 0,25 olarak elde edilmiştir.

Yıldız vd., (2008), plazma nitrürlemenin Ti-6Al-4V alaşımının mekanik, korozyon ve tribolojik özellikleri üzerindeki etkisini incelemiştir. Ti-6Al-4V alaşımının plazma nitrürleme işlemi, 650 °C - 750 °C sıcaklıklarda 1-4 saatlik işlem süreleri için % 25 Ar % 75 N₂ gaz karışımında gerçekleştirilmiştir. Nitrürleme işleminden sonra Ti-6Al-4V'nin yüzeyinde TiN ve Ti₂N fazları oluşmaktadır. En yoğun faz TiN olup, artan işlem süresi ve sıcaklıkla Ti₂N fazı kayboldu. Artan nitrürleme süresi ile yüzey pürüzlülüğü, sertlik ve bileşik tabaka kalınlığı artmaktadır. Tabakadaki Ti₂N fazı bileşik katmanın büyümesini önlemiştir. Aşınma testinden sonra, sürtünme katsayısı nitrürleme işleminden sonra önemli bir değişiklik göstermezken, aşınma azalmıştır. Sonuç olarak, işlem süresi arttıkça aşınma ve korozyon direnci artarken, işlem sıcaklığı arttıkça aşınma azalmakta ancak işlem sıcaklığı ile korozyon direnci arasında bir ilişki gözlenmemiştir. Borisyuk vd., (2015), yüksek alaşımlı Ti malzeme olan Ti-5Al-4V-2Mo'nin nitrürlemesini 3-4 saat boyunca 300-450 Pa'da (3-4,5 mbar) % 50 Ar + % 50 N₂ karışımında 500 °C, 600 °C, 700 °C, 800 °C ve 900 °C'de gerçekleştirmiştir. Yüzeydeki sertlik sıcaklıkla artmıştır ve 900 °C'de işlem görmemiş titanyum alaşımından 1,7 kat daha yüksektir.

İyon-ışını nitrürleme titanyum ve alaşımlarının yüzeyini sertleştirmek için kullanılan başka bir yöntemdir. Sertleşmesi istenen yüzey, N₂ ve Ar kullanılarak iyon ışınına maruz bırakılır. Azot, numune yüzeyini bombardıman eder ve esas olarak empürte elementlere ait atomların desorpsiyonuna ve sıçramasına neden olur. Ti-6Al-4V ve Ti-8Al-1Mo-1V alaşımları 500 °C ile 900°C arasındaki sıcaklıklarda 30 dakika ile 20 saat boyunca yapılan iyon-ışını nitrürlemeye tabi tutulması durumunda 5-8 µm bileşik tabakasının kalınlığı ve 800-1200 HV arasında mikrosertlik elde edilmiştir. (Zhecheva vd., 2005).

Lazer nitrürleme, sert bir titanyum nitrür tabakası oluşturmak için azot gazı ortamında odaklanmış bir lazer ışını kullanarak yüzeyi 1 ile 1,5 µm derinliğinde eriterek gerçekleşmektedir. Lazer nitrürlemede sertleştirilmiş yüzey tabakası ile altlık arasında mükemmel bir metalurjik bağlanma gerçekleştiği için ilgi çekmektedir. Azot, bir nozul içinden erime havuzuna beslenir ve nozul ile altlık yüzeyi arasındaki açı en az 30° olmalıdır. Titanyum alaşımlarının lazer nitrürlenmesinde asıl problem yüzeyin çatlamasıdır. Bu yöntemin diğer dezavantajları ise özel ekipman gerektirmesi ve malzemenin geometrisine bağlı olmasıdır. Lazer pulse enerjisi, tarama hızı ve azot

konsantrasyonu gibi proses parametrelerini ayarlayarak Ti-6Al-4V için 900 ile 1300 HV arasında mikrosertlik elde etmek mümkündür (Zhecheva vd., 2005).

Gaz nitrüleme, mühendislik uygulamaları için umut vaat edici bir yöntem olarak kabul edilmekte ve malzemelerin yüzeyinde kolayca daha sert bir tabaka oluşturmak mümkündür (Zhecheva vd., 2005). Bu işlem, fırın ve azot gazı kaynağı dışında özel bir ekipmana ihtiyaç duymaz ve altlık geometrisine bağlı değildir (Güleryüz vd., 2015). Literatüre göre, gaz nitrülemede en önemli sorun 650-1000 °C arasında yüksek sıcaklıklar ve nitrüleme için 1-100 saat gibi uzun süreye ihtiyaç duyulmasıdır. Aynı zamanda, gaz nitrüleme titanyum alaşımlarının yorulma dayanım sınırını azaltmasıdır (Zhecheva vd., 2005). Lee vd., (2012), α -Ti taneleri ve taneler arası β -Ti adalarından oluşan Ti-6Al-4V alaşımını 850 °C'de 1 ile 12 saat boyunca 1 Pa azot basıncı altında gaz nitrüleme gerçekleştirmiştir. Artan nitrüleme süresi ile, Ti-N bileşik tabakası daha kalınlaştı ve çözünmüş azot içeren α -Ti difüzyon bölgesi genişlemiştir. Ti-N bileşik tabakasında, başlangıçta oluşan Ti_2N , nitrüleme devam ettikçe TiN dönüşmüştür.

2.2.3. Borlama İşlemi

Bor, periyodik cetvelde atom numarası 5 olan yarı metal ve yarı iletken özelliğe sahiptir. Bor doğada tek başına doğal halde bulunmaz. Genellikle boraks, borik asit ve boratlar vb. bileşik olarak bulunmaktadır. Kimyasal olarak saf bor üretimi zordur. Bor, cam, cam lifi, seramik ve polimer üretiminde kullanılmaktadır. Borunun malzeme teknolojilerindeki önemli kullanımlarından biri, altlığın bir veya daha fazla sert bileşiğinden oluşan ilgili borür tabakasının oluşumuna dayanan difüzyon işlemiyle demir, demir dışı ve sermet malzemelerin yüzey modifikasyonudur (Kartal vd., 2010; Güleryüz vd., 2015).

Borlama işlemi hem kimyasal hem de elektrokimyasal yollarla gerçekleştirilebilir. Bir kimyasal işlemde bir aktifleştiriciye (hidrojen gibi bir indirgeyici madde) ve ayrıca bir bor ajanına ihtiyacı vardır. Aktivatör ve bor ajanı (genellikle bir bor halojeni), metal yüzeye difüze olan elemental bor verecek şekilde reaksiyona girmektedir. CVD (kimyasal buhar biriktirme), PACVD (plazma destekli CVD) ve PVD (fiziksel buhar biriktirme) gibi çeşitli kimyasal ve fiziksel borlama teknikleri vardır. Bunlardan başka, kutu borlama olarak adlandırılan bor içeren ajanların veya elemental borun hava içermeyen ortamda yüksek sıcaklıklarda ısıtılmasıyla borun yüzeyde

difüzyonu ile sonuçlanması da mümkündür (Çelikkan vd., 2007). 1100°C’de 2.5 saat için Ekabor II bor tozu içeren paslanmaz çelik kap içinde kutu borlama ile Ti-6Al-4V alaşımının yüzey sertliği 2000 HV olarak ölçülmüş ve borlanmış alaşım işlem görmemiş alaşıma göre mükemmel aşınma direnci sergilemiştir (Atar vd., 2008). Sivakumar vd., (2018) kutu borlamaya tabi tutulan ticari olarak saf CP-Ti'nin ringer çözeltisi içerisinde tribokorozyon davranışını incelemiştir. 850, 910 ve 1050° C’de 1, 3 ve 5 saat boyunca elde edilen TiB₂ ve TiB whiskerlerden oluşan kompozit kaplama, CP-Ti'nin tribokorozyon direncini potansiyel olarak (aşınmış ve bozulmamış alanlar arasında) düşmeyi büyük ölçüde baskılayarak iyileştirdi. Titanyum esaslı alaşımlarda uygulanabilir kalınlıktaki borür tabakaları üretmek için yüksek sıcaklık ve uzun süre gereklidir ve borlama sırasındaki en önemli sorun, titanyumun reaktif doğasının olumsuz etkisinden ve oksidasyona yatkınlığından kaynaklanmaktadır (Makuch vd., 2017). Elektrokimyasal yöntemde metal, bor tuzlarından oluşan eriyiklere daldırılır, bor indirgenir ve yüzeyde birikmektedir (Çelikkan vd., 2007). Elektrokimyasal yöntemle titanyum yüzeyinde kısa sürelerde çok kalın borür tabakası oluşturma ve katı veya gaz atık veya emisyon kaynaklarını ortadan kaldırmak mümkündür. Elektrokimyasal borlama işlemi ile ticari olarak saf CP-Ti’un yüzey sertliği 40 GPa’a artmıştır (Kartal vd., 2010). Plazma paste borlamayla ticari saf CP-Ti’un yüzeyinde iki fazlı borür tabakasının nanomekanik özellikleri (nanosertlik ve elastisite modülü) nanoindenter kullanılarak incelenmiştir. TiB₂ bölgesinin sertliği 2867,6 HV ve indentasyon modülü ise 383 GPa olarak belirlenmiştir. Borlanmış CP-Ti’un aşınma direnci, işlem görmemiş CP-Ti’den 9 kat daha yüksek olduğu tespit edilmiştir (Makuch vd., 2017). Guo vd., (2011), saf titanyum altlık üzerinde B, BN ve B₄C tozlarını kullanarak lazerli kompozit kaplamalar elde etmiştir ve kompozit kaplamaların saf titanyumdan daha yüksek mikrosertlik ve aşınma direncine sahip olması TiB₂, TiN ve TiC gibi sert seramik fazların oluşumuna atfedilmektedir. 700-900° C’de plazma borlamaya tabi tutulan Ti-6Al-4V alaşımının çizik testi ile nispeten yüksek yapışma gücü göstermesi endüstriyel uygulamalarda özellikle tribolojik koşullar altında kullanılabileceğini göstermiştir (Kaestner vd., 2001).

2.3. Yüzey Kaplama İşlemleri

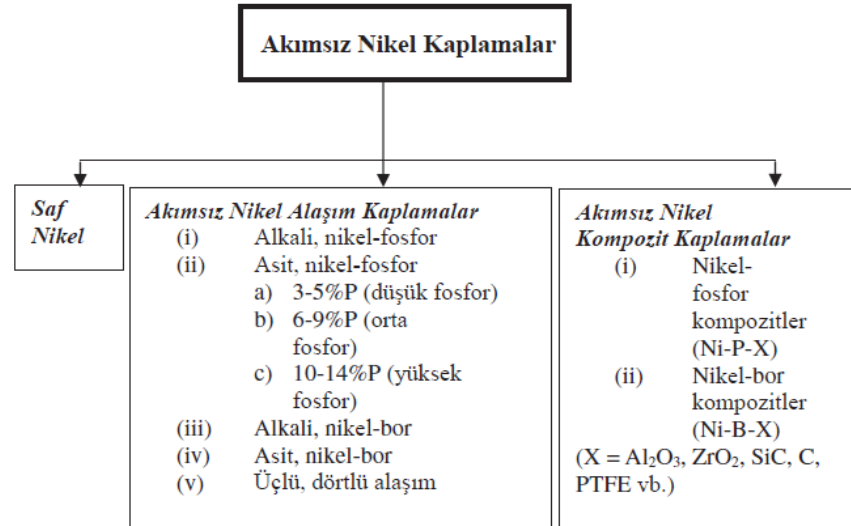
2.3.1. Akımsız Kaplama

Akımsız kaplama, elektrik akımı tertibatı kullanmadan katı yüzeylere uygulanabilen çözeltideki metal iyonlarının indirgendiği bir otokatalitik kimyasal yöntemdir ve çözelti içinde mevcut olan kimyasal bir bileşiğin, yani bir iç akım sağlayan indirgeme ajanının oksidasyonu ile kaplama gerçekleşmektedir. Ni^{2+} iyonlarının otokatalitik indirgenmesiyle Ni kaplama oluşturma, 1946'dan beri 5000'nin üzerinde çalışma ile geniş çapta araştırılmıştır (Genova vd., 2019). Akımsız Ni kaplama, çelik, alüminyum (Al), bakır (Cu), plastik ve diğer birçok malzemenin kaplamasında önemli rol oynamaktadır. Ancak atmosfere açık titanyum alaşımlarının yüzeyinde kompakt bir ince oksit filmi kolayca gelişebilir. Kaplamaların altlığa bağlanma mukavemeti, ortak elektro kaplama ve akımsız kaplama yöntemleri kullanıldığında zayıf olacaktır. Bu nedenle, titanyum alaşımlarının yüzeyinde iyi bağlanmış ve nitelikli kaplamaların oluşturulabilmesi için bu oksit film uzaklaştırılmalıdır. Oksit filmi çeşitli dağlama yöntemleriyle uzaklaştırılabilir, ancak bu oksit filmi titanyum alaşımlarının yüzeyinde o kadar hızlı bir şekilde yeniden oluşur ki, oluşan bu film kaplanacak atomların yüzeye erişimini engelleyerek herhangi bir kaplamanın oluşturulmasını zorlaştırmaktadır. Bir metal tabakası oksit film üzerinde oluşturulabilir, ancak bu tabakanın altlığa bağlanma mukavemeti çoğu amaç için yeterli değildir (Uma Rani vd., 2010; Yang vd., 2011).

1946 yılında Brenner ve Riddel tarafından keşfedilen otokatalitik akımsız Ni kaplama dikkate değer ve benzersiz malzeme özellikleri nedeniyle gittikçe önem kazanmıştır. Elektrolitik kaplama işlemine göre en büyük avantajı, altlık malzeme geometrisi ne olursa olsun homojen bir kaplamanın oluşmasıdır ve yüzeyde üniform kalınlıkta kaplama elde etmek mümkündür. Diğer özellikleri ise, yüksek sertlik, korozyon direnci, yağlayıcılık, lehimlenebilirlik, mükemmel elektrik direnci ile beraber üstün aşınma direnci sergilemesidir (Kaya vd., 2008). Akımsız Ni kaplamaların genel kategorileri, Şekil 2.1'de verilmiştir.

Akımsız Ni-B kaplamaların özellikleri bileşimindeki bor miktarı kontrol edilmektedir. Ni-B kaplamalar, mikrokristalin Ni ve amorf Ni-B fazlarının karışımından oluşmaktadır ve bor (B) içeriği arttıkça yapıdaki amorf faz miktarı da artmaktadır. Bununla birlikte, yüksek B içeriği kaplamalarda bir çatlak ağı oluşumuna yol açan

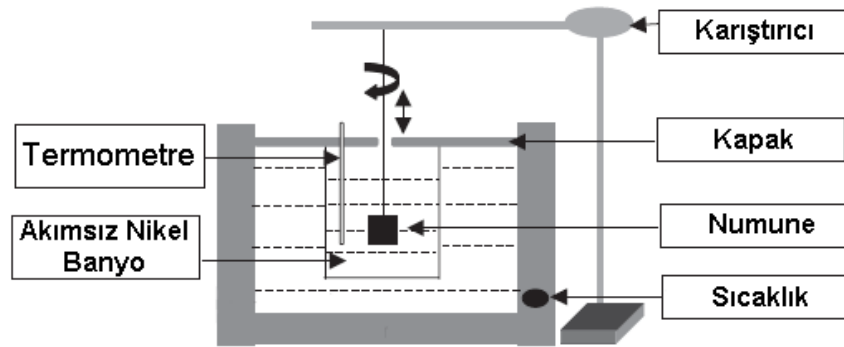
kalıntı gerilmenin artışına neden olmaktadır. Bu nedenle yüksek B içeriğine sahip Ni-B kaplama, yüksek sertlik ve üstün aşınma direnci gösterebilir, ancak altlığın çözeltiye çatlaklar yoluyla maruz kalması nedeniyle oluşturulan Ni-B kaplamanın korozyona karşı koruyucu özellikleri azalacaktır (Offoiach vd., 2019). Isıl işlem, Ni-B kaplamaların mikroyapısını ve dolayısıyla mekanik özelliklerini önemli bir şekilde etkilemektedir. Ni-B fazları özellikle 250 °C'nin üzerindeki ısıl işlemle oluşmaktadır. Ni-B kaplama 380 °C'nin üzerindeki ısıl işleme tabi tutulduğunda, kaplama yapısı tamamen kristalleşir ve kaplamanın tribolojik özellikleri olumlu yönde gelişmektedir. Akımsız Ni-B kaplama sırasında, borohidridin (BH_4^-) oksidasyon reaksiyonu sonucu kaplama yapısına bor girmektedir. Bu nedenle, kaplamadaki bor miktarı borohidridin oksidasyon kinetiği ile kontrol edilmektedir. Bu oksidasyon reaksiyonunun kinetiği, hem BH_4^- konsantrasyonundan hem de banyodaki diğer kimyasal maddelerin miktarından (kompleks yapıcı ve dengeleyici gibi) ve kaplama parametrelerinden (sıcaklık ve pH gibi) etkilenmektedir (Anik vd., 2008). Akımsız Ni-B kaplamaların özellikleri, birkaç istisna dışında Ni-P kaplamalara benzemektedir. Ni-B kaplamaların sertliği çok yüksektir ve ısıl işleme tabi tutulması durumunda sert krom kaplamanın sertliğine ulaşılabilir veya daha da geçebilir (Kaya vd., 2009).



Şekil 2.1. Akımsız Ni kaplamaların genel kategorileri (Sudagar vd., 2013).

Ticari olarak kullanılan akımsız Ni-P kaplamalar, bir indirgeyici madde olarak sodyum hipofosfit içeren banyo çözeltisinde gerçekleştirilmektedir. Bu banyoların

borohidrit veya hidrazin ile indirgenmiş olanlara göre en büyük avantajı düşük maliyet ve basit işlem kolaylığı sunmasıdır. Şekil 2.2’de akımsız kaplamalarda kullanılan sistemin genel şematik görüntüsü verilmektedir. Ni-P kaplamalar sert, nispeten gevrek, yağlayıcı, kolay lehimlenebilir ve korozyona karşı dirençlidir. Düşük sıcaklıkta ısıl işleme tabi tutulması durumunda sertliği artırılabilir, bu da ticari sert krom kaplamalarınkine benzer aşınma direnci sağlamasına imkan vermektedir (Kaya vd., 2009).



Şekil 2.2. Akımsız kaplamalarda kullanılan sistemin genel şematik görüntüsü (Sudagar vd., 2013).

Bir kaplamadaki fosfor yüzdesi, banyo çözeltisinin içeriğine bağlıdır. Bu aralık ağırlıkça % 3-7 P içeren daha düşük aralık ve ağırlıkça % 7-14 P içeren daha yüksek aralık olmak üzere iki bölgeye ayrılabilir. Kaplamanın mikroyapısı, fosfor içeriğine bağlı olarak değişmektedir. Kaplama ağırlıkça % 10’dan daha fazla P (daha yüksek aralık) içerdiğinde, kaplamanın yapısı amorfudur. Daha düşük P içeren kaplama ise kristalin bir mikroyapıya sahiptir. Daha yüksek aralıktaki fosfor içeren kaplamalar amorf olarak kabul edilmektedir (Kaya vd., 2009). Akımsız Ni-P ve Ni-B kaplamaların özellikleri Çizelge 2.1’de karşılaştırılmıştır.

Çizelge 2.1. Akımsız Ni-B ve Ni-P kaplama proseslerinin özellikleri (Eraslan, 2010).

Özellik	Yüksek P'lu	Orta P'lu	Düşük Orta	Düşük P'lu	Düşük B'lu	Yüksek B'lu
% P veya B	10-13	7-9	4-6	1-3	0,2-1	3-5
Kaplama Yoğunluğu (g/cm³)	7,6-7,9	8,0-8,2	8,3-8,5	8,6-8,8	8,8	8,25
Kaplama Hızı (µ/s)	7,5-15	12-30	18-30	11-19	3-8	2-7
Kaplama Sonrası Sertlik (HK100)	450-525	500-600	625-750	725-800	600-700	650-750
Kaplama Sonrası Sertlik (Rockwell C - Rc)	41-46	45-51	53-59	57-61	51-56	54-59
Isıl İşlem Sonrası Sertlik (HK100)	850-950	850-1000	850-1100	900-1100	500-600	1100-1200
Kaplama Sonrası Taber Aşınma İndeksi (CS-10, 100 g)	22-24	16-20	10-14	7-12	7-9	3-10
Isıl Genleşme Katsayısı	8-10	10-15	11-14	12-15	-	-
Elektrik Direnci (µOhm-cm)	75-110	40-70	15-45	11232	44105	40-90
Termal İletkenlik (Cal/cm/saniye/°C)	0,01	0,012	0,016	0,015	-	-
Çekme Mukavemeti (MPa)	650-900	800-1000	350-600	200-400	-	-
% Uzama	1-2,5	0,5-1	0,5-1	0,5-1,5	0,1-0,5	0,2
Elastisite Modülü (GPa)	55-70	50-65	45-65	55-65	-	120
Ergime Aralığı (°C)	880-900	880-980	1100-1300	1250-1360	1350-1390	1040-1080
Kaplama Sonrası Manyetik Özellik	Manyetik Değil	Kısmen Manyetik	Manyetik	Manyetik	Zayıf Manyetik	-

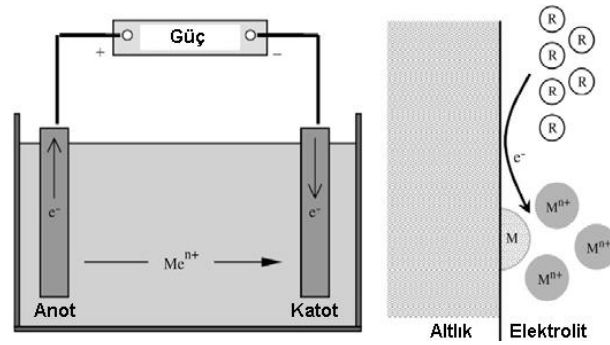
2.3.2. Elektrolitik Kaplama

Günümüzde, metal esaslı yapıların yüzey özelliklerinde meydana gelen gelişmeler, verimliliklerinin artmasında önemli rol oynamaktadır. En kabul edilebilir yaklaşımlardan biri, elektrolitik kaplama yöntemidir. (Mirsaeed-Ghazi vd., 2019). Elektrolitik kaplama, yüzey yapısı modifikasyonu için uygulanan bir elektrokimyasal işlemdir. Elektrolitik kaplama işlemi, uzun bir geçmişi olan yüzey mühendisliği işlemlerinde eski bir yöntemdir. Elektrolitik kaplama tekniği ilk olarak 2000 yıldan daha önce birkaç hipotezde uygulanmıştır. Galvanik hücrenin 1800'de üretilmesi ve

1800'den 1900'e kadar elektrik motorlarında ilerlemesi sonucu bir elektrolitik kaplama uygun maliyetli bir işlem olarak ortaya çıkmıştır. Bu proseste, elektrot / elektrolit ara yüzeyinde gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonlar ve yüzeyde elektrokaplama banyosundan iyonların birikmesi nedeniyle tek tabakalı veya çok tabakalı bir kaplama oluşturmak mümkündür. Geleneksel ön işlemlere gerek kalmadan elektrolitik kaplama yöntemi ile titanyum yüzeyinde doğrudan oluşturulan Ni-Co kaplamalar örnek verilebilir (Hussain, 2012). Altlık malzemenin lehimlenebilirlik, yağlayıcılık özellikleri, elektrik iletkenliği, korozyon direnci, aşınma ve ısıl direncini artırmak amacıyla elektrolitik kaplama tercih edilmektedir. Elektrolitik kaplama işlemi hem Doğru (DC) hem de AC yapılabilir. DC akım yönteminde sisteme sürekli akım uygulanmaktadır. Ancak AC akımda akım iki farklı değer arasında değişmektedir. AC akımla üretilen kaplamaların özellikleri pulse parametreleriyle değiştirilebilir. Elektronik alanındaki gelişmeler kaplamanın özelliklerini DC yöntemi yerine AC kullanarak kontrol etmeyi mümkün kılmıştır. Kaplamadaki bileşenlerin daha iyi dağılması, kompakt ve gözeneksiz nano yapı oluşturulması, kaplama içindeki gaz boşluklarının azalması, azalan organik katkı madde ihtiyacı ile çevre dostu olması AC elektrolitik kaplama işleminin avantajlarıdır (Torabinejad vd., 2017).

Elektrolitik kaplama, metal iyonlarını katodik olarak serbest bırakılması olayıdır. Elektroliz süresince, katotda altlık olarak kullanılan metale iyonlar indirgenmektedir. Metaller, inorganik ametaller ve bunların bileşikleri, bu yöntemle, biyomedikal uygulamalar için Ti esaslı malzemeler üzerinde biriktirilebilir (Gao vd., 2018). Katot elektron kaynağı, anotta elektron alıcı olarak davranmaktadır. Elektrolitik kaplama gereği, gerekli olan elektronlar dış akım kaynağından sağlanır. Sulu çözeltiden katodik metal kaplama esnasında, metal genellikle basit hidrat (sulu bir eriyik, bir veya daha çok su molekülüyle kristal oluşturan bileşim) iyonu olarak bulunmaz, bunun yerine anyonik kompleks olmayı tercih eder. Hidrat durumdaki metal nötr olmak için birçok adımı takip etmesi gerekir. Metal iyonu difüzyon tabakasına geçişi esnasında, metal iyonunu çevreleyen su molekülleri yönlenmektedir. Metal iyonları Helmholtz tabakasının içine geçtiğinde, metal iyonundan su moleküllerini ayırmak için potansiyel değişimi yüksek olmaktadır. Katot yüzeyinde gerçek nötrleştirme işlemi olduğunda, bu yüzeyde sadece basit halde suyu alınmış bir iyon bulunmaktadır. Öncelikle metal iyonu katot yüzeyine absorbe edilir ve ardından yüzey boyunca metal kafesin içine doğru hareket eder

(Karşlıoğlu, 2014). Elektrolitik kaplama hücresinin şematik görünümü Şekil 2.3’de verilmiştir.



Şekil 2.3. Elektrolitik kaplama hücresinin şematik görünümü (Sudagar vd., 2013).

Kompozit kaplamalar için çeşitli işlem teknolojilerinden biri olan elektrolitik kaplama, daha iyi aşınma direnci ve homojen gerilmeye sahip olabilmesi için geniş çapta araştırılmıştır, püskürtme yöntemlerine kıyasla düşük maliyetli olması gibi birçok avantaja sahiptir. Elektrolitik kaplama yöntemi, metallerin, alaşımların ve metal matrisli kompozitlerin kaplanmasında ümit verici bir tekniktir. DC elektrolitik kaplama ile karşılaştırıldığında, (tepe akımı yoğunluğu- I_p) gibi parametreler nedeniyle pulse elektrolitik kaplama yöntemi çok daha fazla esneklik gibi ayrıcalıklara sahip olması nedeniyle daha verimli kullanılmaktadır. Pulse elektrolitik kaplamada pulse akım açık (on-time, akım verilen süre- t_{on}) ve pulse akım kapalı (off-time, akımın kesildiği süre- t_{off}) prosesinin ardışık gerçekleşmesi ile elde edilen kaplamalarda mükemmel bir bileşim ve mikroyapıyı kontrol etmek mümkündür (Kartal vd., 2015).

Elektrolitik kaplama yöntemi, geniş alan yüzey işlemlerinden (çinko elektro kaplama) en ileri elektronik endüstrisi (çiplerde bakır kaplama, manyetik başlık) gibi geniş bir uygulama yelpazesinde metal ve metal alaşımları endüstriyel alanda kaplamak için tercih edilmektedir. Elektrolitik kaplama yöntemi geniş alan, düşük maliyet ve genellikle düşük sıcaklık ve malzemelerin yumuşak işlenmesi gibi ilginç özellikler sunduğu için yarı iletken malzemelerin elektrolitik kaplanması, sadece bilimsel açıdan değil, aynı zamanda ekonomik açıdan yeni çalışmaların yapılmasına öncülük etmiştir. Yarı iletkenlerin elektrolitik kaplanması özellikle foto-voltaik uygulamalardaki (CdTe, ZnO, CIS) başarısı sayesinde önce elektrolitik kaplama ile bir tabaka oluşturulması ardından elde edilen tabakaya tavlama işleminin uygulanması şeklinde iki adımla fonksiyonel malzeme elde etmek mümkündür (Lincot, 2005).

Geleneksel elektrolitik kaplama, çok yönlü, kullanım kolaylığı ve maliyet verimliliği açısından birçok avantaja sahiptir. Elektrolitik kaplama magnetron sıçratma gibi fiziksel yöntemlerle ve kimyasal buhar biriktirme gibi kimyasal yöntemlerle karşılaştırıldığında birçok üstünlüğü mevcuttur. Fiziksel buhar biriktirmede muhtemelen düşük pulse gücüne sahip yüksek maliyetli hat prosesinin kullanılması, kimyasal buhar biriktirme işleminde ise yüksek çalışma sıcaklığının altlığı yumuşatmasıdır. Altlığın ısı direnci, özellikle maksimum biriktirme sıcaklığının yaklaşık 100 °C olduğu Al, Cu, Mg gibi metaller için kaplama tekniği seçimini sınırlayabilir. Elektrolitik kaplamanın dezavantajları, akım veriminin % 100'ün altında olması, sınırlı atış gücü, zayıf bağlanma ve üniform olmayan kaplama kalınlığı gibi problemler sıralanabilir. Elektrolitik kaplama geleneksel akımsız kaplamaya göre basit elektrolitlerden daha yüksek bir kaplama hızı sağlayabilmesi, uygulanan akım dalga şekli ve çalışma koşullarını değiştirerek kaplama bileşimini ve mikroyapıyı kontrol edebilme imkânı gibi avantajlara sahiptir (Lelevic ve Walsh, 2019). Elektrolitik ve akımsız Ni kaplamaların özelliklerinin karşılaştırılması Çizelge 2.2'de verilmiştir.

Çizelge 2.2. Elektrolitik ve akımsız Ni kaplamaların özellikleri (Eraslan, 2010).

Ni'in Özelliği	Elektrolitik	Akımsız (Ni-P alaşımı)
Bileşimi	% 99 Ni	Ort. % 2-15 P % 98-85 Ni
Görünüşü	Mattan parlağa	Yarı parlak
Yapısı	Kristalin	Amorf
Yoğunluk (g/cm³)	8,9	Ortalama 7,9
Kalınlık Dağılımı	Değişken	± %10
Ergime Noktası (°C)	1455	890
Sertlik (VSD)		
Isıl İşlem Öncesi	40-150	500-600
Isıl İşlem Sonrası	Etkisiz	1000
Aşınma Direnci	Orta	Çok iyi
Korozyon Direnci	İyi (gözenekli)	Çok iyi (bir kaç gözenek)
Relatif Manyetik Duyarlılık (%)	36	4
Elektriksel Direnç (mikroohm/cm)	7 mikroohm/cm	60-100
Isıl İletkenlik (kal/cm.s.°C)	0,16	0,01 - 0,02
% Uzama	6-30	2
Çeliğe göre sürtünme katsayısı		
Yağlı Ortam	Yapışma	0,38
Kuru	0,2	0,2

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Deney Düzenegi ve Numune Hazirlanmasi

Akımsız Ni-B kaplama için altlık malzeme olarak 20 mm x 20 mm x 1 mm boyutlarında ticari olarak CP-Ti kesme cihazı ile kesilmiştir. Kesilen numuneler, sırayla 400, 800 ve 1200 nolu SiC zımparalar ile zımparalanmış ve alümina ile parlatılmıştır. Parlatılan yüzeyi, kalıntıları gidermek amacıyla su ve aseton ile temizlenmiştir. Numuneler oda sıcaklığında hazırlanan % 6 HF çözeltisinde 1 dk. süre aktifleştirme işleminden sonra saf su ve alkol ile temizlenmiştir. Numuneleri hazırladıktan sonra akımsız kaplama yöntemiyle Ni-B ile kaplanmıştır. Akımsız Ni-B kaplama koşulları Çizelge 3.1’de verilmiştir. Kaplama işleminden sonra numuneler, alkol ve saf su ile temizlenmiştir.

Çizelge 3.1. Akımsız Ni-B kaplama banyosunun bileşenleri ve kaplama parametreleri.

Kaplama parametreleri	Banyo bileşimi	g/l
	Sodyum borhidrür (NaBH ₄)	1
	Talyum nitrat	0.11
	Nikel klorür hegzahidrat (NiCl ₂ · 6H ₂ O)	20
	Sodyum hidroksit (NaOH)	90
	Etilen diamin (NH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -NH ₂)	100
	Çalışma şartları	
	Kaplama süresi, dakika	60
	Sıcaklık, °C	90
	pH	> 12

3.2. Kaplama Tabakasının Karakterizasyonu

3.2.1. Optik ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Çalışmaları

Kaplamaların yapısı ve aşınma deneyleri sonrası yüzey görünümleri enerji dağılımlı x-ışınları spektrometre (EDS) donanımlı Zeiss Supra taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve Nikon marka Eclipse LV150 model optik metal mikroskobu (OM) kullanılarak incelenmiştir.

3.2.2. X-Işınları Difraktometresi (XRD) Çalışmaları

Kaplamaların faz analizleri Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı bünyesinde bulunan Panalitikal X-ışını kırınım ölçer (XRD) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. XRD ölçümlerinde $\lambda = 1,54059 \text{ \AA}$ dalga boyuna sahip CuK_α ışınımı kullanılmıştır.

3.2.3. Mikrosertlik Ölçümleri

Akımsız Ni-B ile kaplanan CP-Ti yüzeyine dik yönde kesit buyunca kesilip metalografik işlemlerle hazırlandıktan sonra yüzeyine dik yönde kesit buyunca kesilip metalografik işlemlerle hazırlandıktan sonra mikrosertlik cihazında Knoop batıcı uç kullanılarak 10 gram yük altında yapılmıştır.

3.2.4. Yüzey Pürüzlülüğü Ölçümleri

Yüzey pürüzlülüğü Mitutoyo Surtest SJ-400 marka profilometrede numune yüzeyinde 1000 μm mesafede tarama yapılarak gerçekleştirilmiştir. Her bir numune için üç farklı ölçüm alınmıştır. Cihazda alınan yüzey pürüzlülüğü sonuçlarının ortalaması alınmıştır.

3.3. Aşınma Deneyleri

Kaplanmış numunelerin aşınma deneyleri 5 N'luk normal yük altında oda şartlarında doğrusal zıt yönlü düzlem-bilye aşınma (reciprocating ball-on-flat) yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Karşı malzeme olarak 10 mm çaplı Al_2O_3 bilye kullanılmıştır. Sürtünme kuvveti bilgisayar tarafından aşınma cihazındaki yük hücresi (loadcell) ile sürekli olarak kaydedilmiştir. Aşınma deneylerine ait diğer şartlar Çizelge 3.2'de verilmiştir. Aşınma testleri sonrasında aşınma izlerinin profili Mitutoyo Surtest

SJ-400 profilometre cihazı ile ölçülmüştür. Her bir numune için 5 adet aşınma izi topografik profilleri çıkarılmıştır.

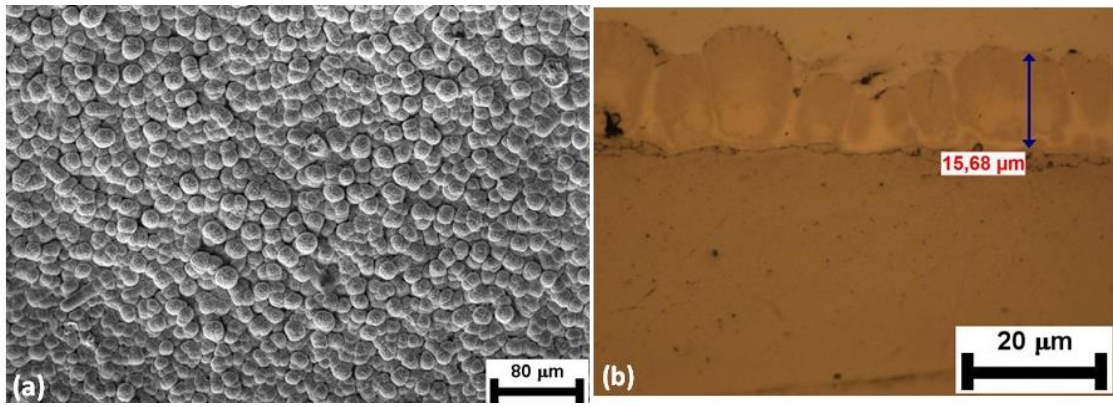
Çizelge 3.2. Aşınma deney sistemine ait parametreler.

Deney Yüğü (N)	5
Aşınma izi uzunluğu (mm)	10
Kayma hızı (cm s ⁻¹)	1,7
Aşındırma süresi (s)	2880
Aşındırma mesafesi (m)	50
Nem (%)	35±5
Sıcaklık (°C)	20±5

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

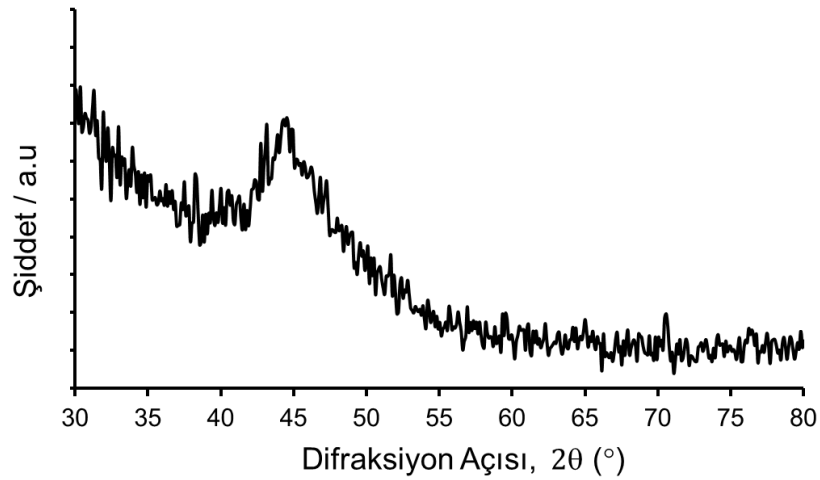
4.1. Yapısal Karakterizasyon Sonuçları

Akımsız Ni-B ile kaplanan CP-Ti'ün yüzey morfolojisi ve enine kesiti sırasıyla Şekil 4.1'de verilmektedir. SEM ve OM görüntüleri akımsız Ni-B kaplamasının tipik bir karnbahar benzeri yapı ve bir sütunsal yapı sergilediği görülmektedir. Kaplama kesiti incelendiğinde kaplamanın kalınlığının yaklaşık 15 µm civarında olduğu gözlenmiştir. Kaplamanın yüzeyi dalgalı, akımsız Ni-B kaplamaların kaplama karakteristiğinin nodüler morfolojisi sergilemektedir. Kaplama yüzeyinde yüzey pürüzlülük değeri $Ra = 2.59 \pm 0.01$ olarak ölçülmüştür.

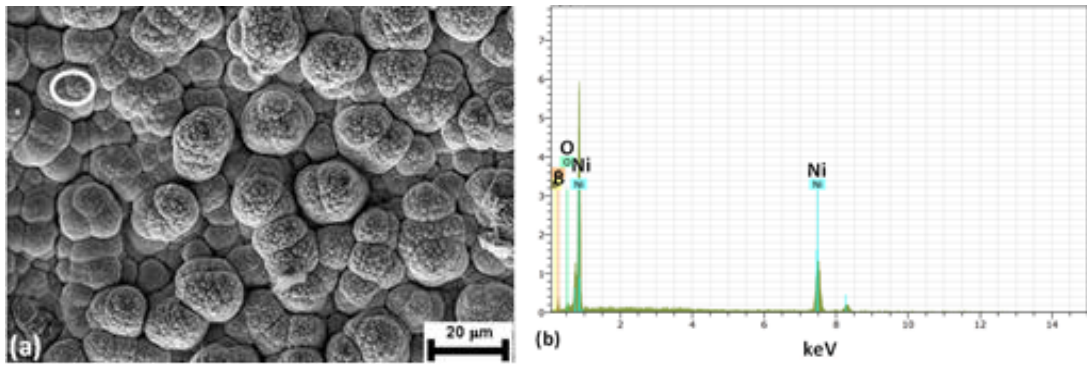


Şekil 4.1. Akımsız Ni-B kaplamanın (a) düşük büyütme SEM yüzey görüntüsü ve (b) OM kesit mikroyapısı.

Şekil 4.2'de, CP-Ti üzerine uygulanan akımsız Ni-B kaplamanın XRD paterni verilmektedir. $2\theta = 40 - 50^\circ$ 'de geniş difraksiyon pikinin varlığı, Ni-B kaplamanın amorf yapıda büyüdüğünü göstermektedir. XRD paterninde tek geniş pik varlığı, EDS analiz sonucu ile uyumludur (Şekil 4.3). Kaplama yüzeyinde kantitatif element analizi, bor miktarının ağırlıkça % 4 ile 7 arasında olduğunu göstermektedir. Akımsız Ni-B kaplamalarda bor içeriği ağırlıkça % 5'ten fazla olduğunda amorf bir yapı elde edileceği rapor edilmiştir (Watanabe ve Tanabe, 1983; Vitry vd., 2011).



Şekil 4.2. Akımsız Ni-B kaplamaya ait XRD paterni.

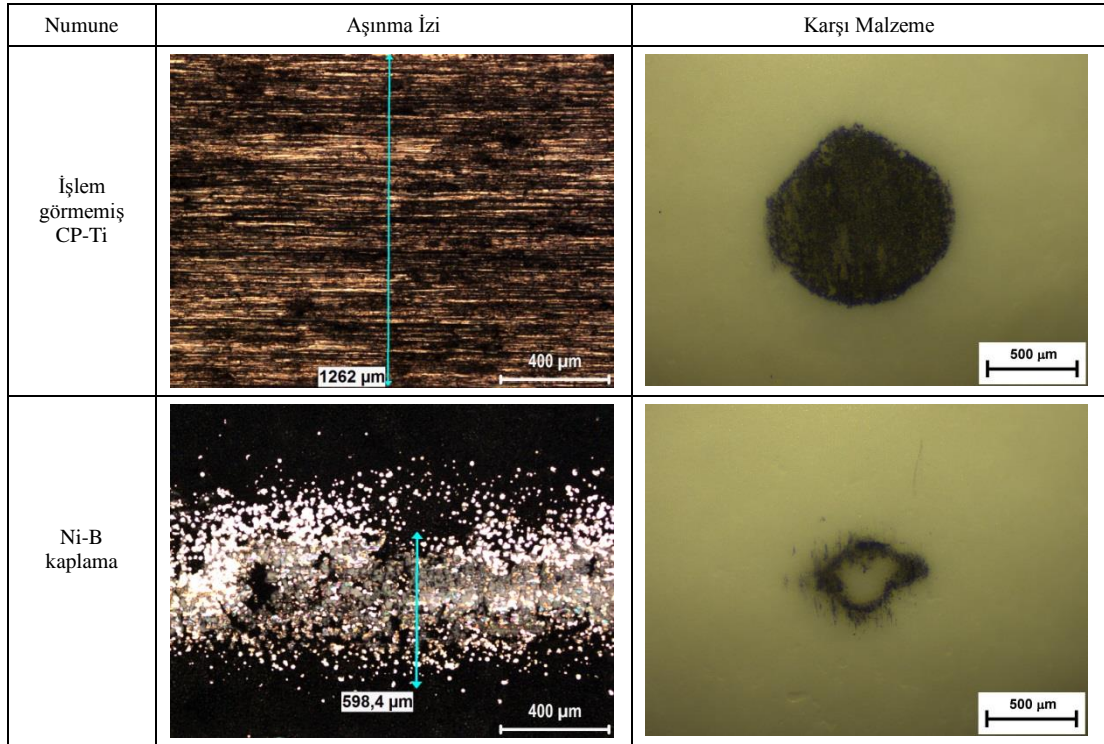


Şekil 4.3. (a) Akımsız Ni-B kaplamaya ait yüksek büyütme SEM görüntüsü ve (b) EDS analiz sonucu.

4.2.Sertlik ve Aşınma Deneş Sonuçları

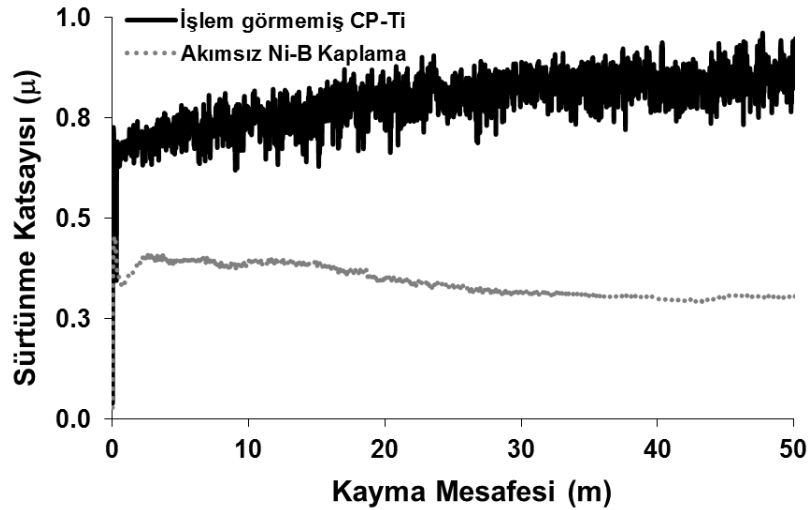
Mikrosertlik ölçümleri neticesinde akımsız Ni-B kaplananın kesit sertliği 818 ± 61 HK_{0.01} olarak ölçülmüştür. İşlem görmemiş CP-Ti'un sertliği ise 279 ± 11 HK_{0.01} olarak ölçülmüştür.

İşlem görmemiş CP-Ti altlık ve akımsız Ni-B kaplamaya ait aşınma yüzeyleri ve karşı malzeme olarak kullanılan Al₂O₃ bilyelerin aşınma izlerinin OM görüntüleri Şekil 4.4'de beraber verilmiştir. İşlem görmemiş CP-Ti'un iz genişliği ~ 1.2 mm iken akımsız Ni-B kaplamanın iz genişliği ise ~ 600 µm'dur. Ayrıca, işlem görmemiş CP-Ti'de kullanılan karşı malzeme Al₂O₃ bilye belirgin aşınmaya uğrarken, akımsız Ni-B kaplamada kullanılan karşı malzeme Al₂O₃ bilyenin aşınma iz büyüklüğü nispeten düşüktür.



Şekil 4.4. İşlem görmemiş CP-Ti altlık ve akımsız Ni-B kaplamanın ve karşı malzeme olarak kullanılan Al_2O_3 bilyelerin aşınma yüzey görüntüleri.

İşlem görmemiş CP-Ti altlık ve akımsız Ni-B kaplamanın kuru kayma aşınma testleri sırasındaki sürtünme eğrileri Şekil 4.5’de verilmiştir. İşlem görmemiş CP-Ti’un sürtünme eğrisi yaklaşık olarak sabit iken, akımsız Ni- B kaplamanın sürtünme eğrisi ise azalan eğilim göstermektedir. Sürtünme grafikleri karşılaştırıldığında işlem görmemiş CP-Ti, akımsız Ni-B kaplamaya göre geniş bir salınım göstermiştir. Aşınma deneyi sonuçları, sürtünme katsayısı ve aşınma hızı açısından Çizelge 4.1’de verilmiştir. İşlem görmemiş CP-Ti’un sürtünme katsayısı $0,84 \pm 0,06$ olarak kaydedilirken, akımsız Ni-B kaplamanın sürtünme katsayısı ise yaklaşık $0,30 \pm 0,03$ olarak değişmektedir. İşlem görmemiş CP-Ti, akımsız Ni-B kaplamaya göre 9 kat daha yüksek aşınma hızı sergilemiştir (Çizelge 4.1).

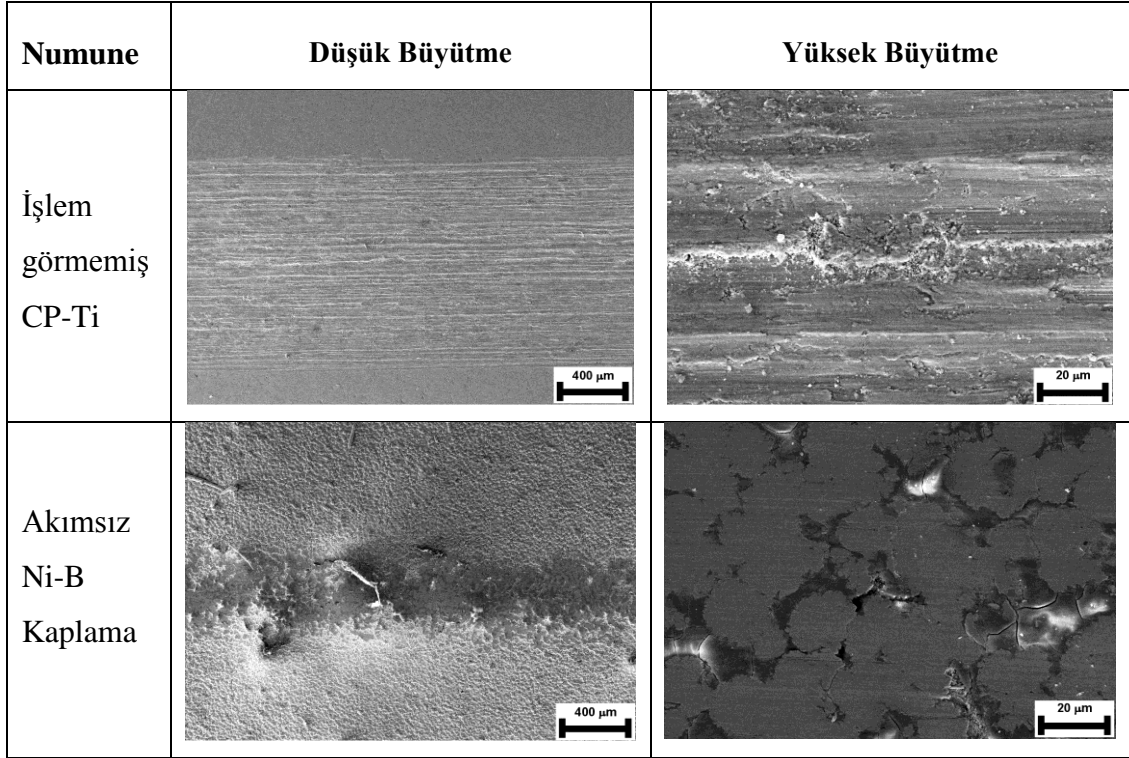


Şekil 4.5. İşlem görmemiş CP-Ti altlık ve akımsız Ni-B kaplamanın sürtünme katsayısı grafikleri.

Çizelge 4.1. İşlem görmemiş CP-Ti altlık ve akımsız Ni-B kaplamanın aşınma deney sonuçları.

Numune	Sürtünme Katsayısı	Aşınma Hızı (mm^3/Nm)
İşlem görmemiş CP-Ti	0.84 ± 0.06	73.92×10^{-5}
Akımsız Ni-B kaplama	0.30 ± 0.03	8.16×10^{-5}

İşlem görmemiş CP-Ti altlık ve akımsız Ni-B kaplamanın aşınma yüzeylerine ait detaylı SEM görüntüleri Şekil 4.6'da verilmektedir. Daha önce belirtildiği gibi, işlem görmemiş CP-Ti altlık çok ciddi aşınma sergilemiştir. İşlem görmemiş CP-Ti altlığın aşınma yüzeyinde kayma yönüne paralel oluk veya yivler gözlenirken, akımsız Ni-B kaplamanın aşınma yüzeyi ise daha düz bir yüzey sergilemiştir. Akımsız Ni-B kaplamanın aşınma yüzeyine ait yüksek büyütme SEM görüntüsünde bazı nodüller üzerinde plastik deformasyon izleri gözlenirken, bazı nodüller ise önceki çalışmalarda bildirildiği gibi neredeyse zarar görmemiştir (Mindivan ve Mindivan, 2017). Deformasyona uğrayan nodüller akımsız Ni-B kaplamanın sütunsal yapısını ortaya koymaktadır. Son olarak Ni-B kaplamanın sert ve kendinden yağlayıcı özelliğinden dolayı akımsız Ni-B kaplamanın daha düşük aşınma hızı sergilemiştir (Çizelge 4.1)



Şekil 4.6. İşlem görmemiş CP-Ti altlık ve akımsız Ni-B kaplamanın düşük ve yüksek büyütme SEM görüntüleri.

5. SONUÇLAR

Bu çalışmada, ticari saf titanyumun (CP-Ti) yüzey özellikleri akımsız N-B ve kaplama yöntemiyle geliştirildi. Üretilen kaplamalar enerji dağılımlı EDS, SEM, XRD, yüzey profilometresi, mikrosertlik ve aşınma deneyleri kullanılarak analiz edilmiştir.

CP-Ti üzerine oluşturulan akımsız N-B kaplama nodüler yapıda olup, amorf özelliktedir.

CP-Ti üzerine oluşturulan akımsız Ni-B kaplama ısıtıl işlem görmemesi durumunda dahi sertliği 818 HK_{0,01}'dir.

CP-Ti üzerine oluşturulan akımsız Ni B kaplamanın aşınma hızı işlem görmemiş CP-Ti'ye göre yaklaşık dokuz kat daha küçüktür.

KAYNAKLAR

- Algul, H., Tokur, M., Ozcan, S., Uysal, M., Cetinkaya, T., Akbulut, H., & Alp, A. (2015). The effect of graphene content and sliding speed on the wear mechanism of nickel-graphene nanocomposites. *Applied Surface Science*, 359, 340-348.
- Anik, M., Körpe, E., & Şen, E. (2008). Effect of coating bath composition on the properties of electroless nickel-boron films. *Surface & Coatings Technology*, 202, 1718-1727.
- Atar, E., Kayalı, E.S., & Cimenoglu, H. (2008). Characteristics and wear performance of borided Ti6Al4V alloy. *Surface & Coatings Technology*, 202, 4583-4590.
- Balaban, N. (2007). *Titanyum ve alaşımlarının biyouyumluluklarının incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Bhowmick, A., Banerji, S., & Alpas, A. T. (2016). Friction reduction mechanisms in multilayer graphene sliding against hydrogenated diamond-like carbon. *Carbon*, 109, 795-804.
- Gautam, G. (2011). *Thermal oxidation of Ti-6Al-4V for bio-implementation*. Master's Thesis, National Institute of Technology, Bachelor of Technology in Biomedical Engineering, Rourkela.
- Bohm, S. (2014). Graphene against corrosion, *Nature Nanotechnology*, 9 (10), 741-742.
- Borisyuk, V.Y., Oreshnikova, N.M., Berdnikova, M.A., Tumarkin, A.V., Khodachenko, G.V., & Pisarev, A.A. (2015), Plasma nitriding of titanium alloy Ti5Al4V2Mo. *Physics Procedia*, 71, 105-109.
- Chourifa, H., Bouloussa, H., Migonney, V., & Falentin-Daudre, C. (2019). Review of titanium surface modification techniques and coatings for antibacterial applications. *Acta Biomaterialia*, 83, 37-54.
- Chunxiang, C., Bao Min, H., Lichen, Z., & Shuangjin, L. (2011). Titanium alloy production technology, market prospects and industry development. *Materials and Design*, 32, 1684-1691.
- Çelik, Y.H., & Kılıçkap, E. (2018). Titanyum Alaşımlarından Ti-6Al-4V'nin işlenmesinde karşılaşılan zorluklar. *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi Part C: Tasarım ve Teknoloji*, 6(1), 163-175.
- Çelikkhan, H., Öztürk, M.K., Aydın, H., & Aksu, M.L. (2007). Boriding titanium alloys at lower temperatures using electrochemical methods. *Thin Solid Films*, 515, 5348-5352.
- Dennis, R. V., Viyannalage, L. T., Gaikwad, A. V., Rout, T. K., & Banerjee, S. (2013). Graphene nanocomposite coatings for protecting low-alloy steels from corrosion. *American Ceramic Society. Bulletin*, 92(5), 18-24.
- Destefani, J. D. (1992). *Volume 2 Properties and Selection: Nonferrous alloys and special-purpose materials*, ASM Handbook, 1770.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Dutta Majumdar, J., & Manna, I. A. (2015). Laser surface engineering of titanium and its alloys for improved wear, corrosion and high-temperature oxidation resistance. *Laser Surface Engineering*, 483-521.
- El-Hossary, F.M., Negm, N.Z., Abd El-Rahman, A.M, Raaif, M., Seleem, A.A., & Abd El-Moula, A.A. (2015). Tribo-mechanical and electrochemical properties of plasma nitriding titanium. *Surface & Coatings Technology*, 276, 658-667.
- Eraslan, S. (2010). *Akımsız Ni-B Kaplama Sistemlerine W İlavesinin Kaplama Özellikleri Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi*. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Ezugwu, E. O., & Wang, Z. M. (1997). Titanium alloys and their machinability-a review. *Journal of Materials Processing Technology*, 68, 262-274.
- Ferrari, A.C. (2007). Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Communications*, 143, 47-57.
- Gao, A., Hang, R., Bai, L., Tang, B., & Chu, P.K. (2018). Electrochemical surface engineering of titanium-based alloys for biomedical application. *Electrochimica Acta*, 271, 699-718.
- Genova, V., Paglia, L., Marra, F., Bartuli, C., & Pulci, G. (2019). Pure thick nickel coating obtained by electroless plating: Surface characterization and wetting properties. *Surface & Coatings Technology*, 357, 595-603.
- Guo, C., Zhou, J., Zhao, J., Guo, B., Yu, Y., Zhou, H., & Chen, J. (2011). Microstructure and friction and wear behavior of laser boronizing composite coatings on titanium substrate. *Applied Surface Science*, 257, 4398-4405.
- Güleryüz, H., Atar, E., Seahjani, F., Çimenoglu, H. (2015). An Overview on Surface Hardening of Titanium Alloys by Diffusion of Interstitial Atoms. *Diffusion Foundations*, 4, 103-116.
- Holt, J.K., Park, H.G., Wang, Y., Stadermann, M., Artyukhin, A.B., Grigoropoulos, C.P., Noy, A., & Bakajin, O. (2006). Fast Mass Transport Through Sub-2-Nanometer Carbon Nanotubes, *Science*, 312, 1034-1037.
- Hovestad, A., & Janssen, L.J.J. (2005). Electroplating of Metal Matrix Composites by Codeposition of Suspended Particles, Modern Aspects of Electrochemistry, Number 38, edited by B. E. Conway et al. Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York.
- Hussain, M. S. (2012). Direct Ni-Co alloy plating of titanium alloy surfaces by high speed electrodeposition. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 90, 15-19.
- Ipekci, M. (2012) *Production and characterization of titanium nitride on Cp titanium*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Technical University, Graduate School of Science, İstanbul.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Javadi, A., Solouk, A., Nazarpak, M.H., & Bagheri, F. (2019). Surface engineering of titanium-based implants using electro spraying and dip coating methods. *Materials Science & Engineering, C* 99, 620-630.
- Karşlıoğlu, R. (2014). *Karbon Nanotüp Takviyeli Nikel-Kobalt Kaplamaların Geliştirilmesi*,. Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimler Enstitüsü.
- Kartal, G., Timur, S., Urgan, M., & Erdemir, A. (2010), Electrochemical boriding of titanium for improved mechanical properties. *Surface & Coatings Technology*, 204, 3935-3939.
- Kartal, M., Gul, H., Uysal, M., Alp, A., & Akbulut, H. (2015). Ni/MWCNT coatings produced by pulse electro codeposition technique,
- Kaestner, P., Olfe, J., & Rie K.T. (2001) Plasma-assisted boriding of pure titanium and TiAl6V4. *Surface and Coatings Technology*, 142-144, 248-252.
- Kaur, M., & Singh, K. (2019). Review on titanium and titanium based alloys as biomaterials for orthopaedic applications. *Materials Science and Engineering: C*, 102, 844-862.
- Kaya, B., Gulmez, T., & Demirkol, M. (2008). Preparation and Properties of Electroless Ni-B and Ni-B Nanocomposite Coatings. *Proceedings of the World Congress on Engineering and Computer Science*, 22-24 October, San Francisco, 5.
- Kaya, B., Gulmez, T., Demirkol, M. (2009). Study on the Electroless Ni-B Nano Composite Coatings. *Special Edition of the World Congress on Engineering and Computer Science*.
- Kirkland, N. T., Schiller, T., Medhekar, N., & Birbilis, N. (2012). Exploring graphene as a corrosion protection barrier, *Corrosion. Science*, 56, 1-4.
- Kuang, D., Xu, L., Liu, L., Hu, W., & Wu, Y. (2013). Graphene–nickel composites. *Applied Surface Science*, 273, 484-490.
- Kumar, S., Sankara Narayanan, T.S.N., Ganesh Sundara Raman, S., & Seshadri, S.K. (2010). Thermal oxidation of Ti6Al4V alloy: Microstructural and electrochemical characterization. *Materials Chemistry and Physics*, 119, 337-346.
- Lee, D.B., Pohrelyuk, I., Yaskiv, O., Lee, J.C. (2012). Gas nitriding and subsequent oxidation of Ti-6Al-4V alloys. *Nanoscale Research Letters*, 1-5.
- Lelevic, A., & Walsh, F.C. (2019). Electrodeposition of Ni-P alloy coatings: A review. *Surface & Coatings Technology*, 369, 198-220.
- Leyens, C., & Peters, M. (2003). *Titanium and Titanium Alloys*. DLR - German Aerospace Center Institute of Materials Research, Köln Germany, 514.
- Lincot, D. (2005). Electrodeposition of semiconductors. *Thin Solid Films*, 487, 40-48.
- Luo, Y., Chen, W., Tian, M., & Teng, S. (2015). Thermal oxidation of Ti6Al4V alloy and its biotribological properties under serum lubrication. *Tribology International*, 89, 67-71.
- Lütjering, G., Williams, C. (2003). *Titanium*, Springer-Verlag, Heidelberg, 442

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Makuch, N., Kulka, M., Keddani, M., Taktak, S., Ataibis, V., & Dziarski, P. (2017). Growth kinetics and some mechanical properties of two-phase boride layers produced on commercially pure titanium during plasma paste boriding. *Thin Solid Films*, 626, 25-37.
- Mindivan, F. (2017). Effect of graphene nanoplatelets (GNPs) on tribological and mechanical behaviors of polyamide 6 (PA6). *Tribology in Industry*, 39 (3), 277-282.
- Mindivan, F., & Mindivan, H. (2017). The study of electroless Ni-P/Ni-B duplex coating on HVOF-sprayed martensitic stainless steel coating. *Acta Physica Polonica A*, 131, 64-67.
- Offoiach, R., Lekka, M., Lanzutti, A., Martínez-Nogués, V., Vega, J.M., García-Lecina, E., & Fedrizzi, L. (2019). Tribocorrosion study of Ni/B electrodeposits with low B content. *Surface & Coatings Technology*, 369, 1-15.
- Rao, Q., Bi, G., Lu, Q., Wang, H., Fan, X. (2005), Microstructure evolution of electroless Ni-B film during its depositing process. *Applied Surface Science*, 240, 28-33.
- Redmore, E., Li, X., & Dong, H. (2019), Tribological performance of surface engineered low-cost beta titanium alloy. *Wear*, 426-427, 952-960.
- Ren, Z., Meng, N., Shehzad, K., Xu, Y., Qu, S., Yu, B., & Luo, J.K. (2015). Mechanical properties of nickel-graphene composites synthesized by electrochemical deposition. *Nanotechnology*, 26, 065706.
- Roodposhti, P.S., Farahbakhsh, N., Sarkar, A., & Murty, K.L. (2015). Microstructural approach to equal channel angular processing of commercially pure titanium-A review. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 25, 1353-1366.
- Sivakumar, B., Pathak, L.C., & Singh, R. (2018). Fretting corrosion response of boride coated titanium in Ringer's solution for bio-implant use: Elucidation of degradation mechanism. *Tribology International*, 127, 219-230.
- Subaşı, M., & Karataş, Ç. (2012). Titanyum ve Titanyum Alaşımlarından Yapılan İmplantlar Üzerine İnceleme. *Politeknik Dergisi*, 15(2), 87-103.
- Sudagar, J., Lian, J., & Sha, W.(2013). Electroless nickel, alloy, composite and nano coatings-A critical review. *Journal of Alloys and Compounds*, 571, 183-204.
- Torabinejad, V., Aliofkhaezai, M., Assareh, S., Allahyazadeh, M.H., & Sabour Rouhaghdam, A. (2017). Electrodeposition of Ni-Fe alloys, composites, and nano coatings-A Review. *Journal of Alloys and Compounds*, 691, 841-859.
- Uma Rani, R., Sharma, A.K., Minu, E.C., Poornima, G., & Tejaswi, S. (2010). Studies on black electroless nickel coatings on titanium alloys for spacecraft thermal control applications. *Journal of Applied Electrochemistry*, 40, 333-339.
- Vitry, V., Kanta, A.F., & Delaunoy, F. (2011). Mechanical and wear characterization of electroless nickel-boron coatings. *Surface & Coatings Technology*, 206, 1879-1885.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Yang, Z., Wu, D., & Liu, M. (2011). Electroless Ni-P-PTFE composite coatings on titanium alloy and their tribological properties. *Advanced Materials Research*, 291-294, 12-17.
- Yang, Z., Bhowmick, S., Sen, F.G., Banerji, A., & Alpas, A.T. (2018). Roles of sliding-induced defects and dissociated water molecules on low friction of graphene. *Scientific Report*. 8:121, 1-13.
- Yıldız, F., Yetim, A.F., Alsarar, A., & Çelik, A. (2008). Plasma nitriding behavior of Ti6Al4V orthopedic alloy. *Surface & Coatings Technology*, 202, 2471-2476.
- Zhecheva, A., Sha, W., Malinow S., & Long, A. (2005). Enhancing the microstructure and properties of titanium alloys through nitriding and other surface engineering methods. *Surface and Coatings Technology*, 200, 2192-2207.
- Zhou, X., Fanjing, W., & Ouyang, C. (2017). Electroless Ni-P alloys on nanoporous ATO surface of Ti substrate. *Journal of Materials Science*, 1686-1.
- Zuo, Y., Li, T., Yu, P., Zhao, Z., Chen, X., Zhang, Y., & Chen, F. (2019). Effect of graphene oxide additive on tribocorrosion behavior of MAO coatings prepared on Ti6Al4V alloy. *Applied Surface Science*, 480, 26-34.
- Watanabe, T., & Tanabe, Y. (1983). The lattice images of amorphous-like Ni-B alloy films prepared by electroless plating method, *Transactions of the Japan Institute of Metals*, 24 (6), 396-404.
- Wieczinski, P., Garbacz, H., & Ossowski, T. (2007). Ti-Al intermetallic layers produced on titanium alloy by duplex method. *Key Engineering Materials*, 333, 285-288.

EKLER

Kaplamaların karakterizasyonu için kullanılacak sarf malzemelere projenin başında planlanan miktarlardan daha fazla ihtiyaç duyulmuştur. Bu yüzden ek bütçe talep edilmiş, talep edilen ve kabul edilen ek bütçede (7,060 TL) idari yükümden dolayı vaktinde kullanılamadı. Ancak planlanan çalışmalar hiçbir problem olmadan gerçekleştirilmiştir.

Yapılan çalışma kapsamında uluslararası hakemli dergilerde yayınlanan ve konferanslarda sunulan yayınlar;

1. Mindivan, H., Özkan, O., “An Electrodeposition Method of Nickel–Graphene Composite Coatings on Ti–6Al–4V alloy”, *Bilge International Journal of Science and Technology Research*, 2 Special Issue , 47-52, (2018).