

DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PLAZMA NİTRÜRLEME
YÖNTEMİ İLE DEMİR DIŞI METALLERİN
NİTRLENMESİ

Görkem TOPÇUOĞLU

Temmuz, 2010

İZMİR

**PLAZMA NİTRÜRLEME
YÖNTEMİ İLE DEMİR DIŞI METALLERİN
NİTRLENMESİ**

Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Yüksek Lisans Tezi

Makina Mühendisliği Bölümü, Konstrüksiyon – İmalat Anabilim Dalı

Görkem TOPÇUOĞLU

Temmuz, 2010

İZMİR

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

GÖRKEM TOPÇUOĞLU, tarafından **PROF. DR. SÜLEYMAN KARADENİZ** yönetiminde hazırlanan “**PLAZMA NİTRÜRLEME YÖNTEMİ İLE DEMİR DIŞI METALLERİN NİTRLENMESİ**” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

.....
Prof. Dr. Süleyman KARADENİZ

Yönetici

.....
Jüri Üyesi

.....
Jüri Üyesi

.....
Prof. Dr. Mustafa SABUNCU

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın hazırlanmasında, yardımını, tecrübesini ve hoşgörüsünü esirgemeyen, bilgisi, çalışma anlayışı ve becerisini daima örnek aldığım, değerli tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Süleyman KARADENİZ'e sonsuz teşekkürü borç bilirim.

Çalışmalarım sırasında tecrübesinden her an yararlandığım ve desteğini daima hissettiğim hocam Sayın Araş. Gör. Dr. Fatih KAHRAMAN'a teşekkür ederim.

Deney düzeneğinin hazırlanması sırasında yaptığı yardımlardan ve desteğinden dolayı Sayın Mak. Tek. Faik SOYSAL'a, tüm tez çalışmam boyunca birlikte çalışmaktan mutluluk duyduğum ve verdiği destek ile arkadaşım Araş. Gör. Gökçe Mehmet GENÇER'e ve tez çalışmamda bana yardımcı olan arkadaşım Mehmet EFENDİ'ye ve Murat YILDIRIM'a teşekkür ederim.

SEM analizlerinin yapılması sırasında yaptıkları yardımlardan dolayı hocam Sayın Doç.Dr. Bülent ONAY'a, SEM analizi için yardımını ve sabrını benden esirgemeyen Sayın Araş. Gör. Esra DOKUMACI'ya, benimle birlikte SEM analizlerini yapan Sayın Araş. Gör. Onur ERTUĞRUL'a, XRD analizleri sırasında desteklerinden dolayı Sayın Prof. Dr. Kazım ÖNEL'e ve XRD analizlerimi yapan Sayın Araş. Gör. Işıl BİRLİK'e teşekkür ederim.

Son olarak bugünlere gelmemi sağlayan, beni her konuda destekleyen, bana güvenen, her zaman yanımda olan canım anneme, babama ve ablama sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Görkem TOPÇUOĞLU

NITRIDING OF NONFERROUS METALS BY PLASMA NITRIDING METHOD

ABSTRACT

Ti6Al4V alloys are very attractive materials because of their biocompatibility and corrosion resistance properties. But application of titanium and its alloys are very low in mechanical engineering applications because of poor surface hardness and wear resistance. These problems can be overcome using such surface engineering technologies as thermochemical treatments to obtain desirable properties.

To improve wear resistance and the surface hardening of Ti6Al4V alloy has been aimed in this investigation by plasma nitriding treatment which has been performed in 80% N₂-20% H₂ gaseous mixture, for treatment times of 1, 2 and 4 h at the temperatures of 600, 650, 700, 750, 800 and 900 °C. The study presents the results of the examinations of microstructures, microhardnesses, thicknesses, SEM analyses, X-Ray diffraction analyses, wear behaviors of surface layers on the Ti6Al4V alloy by plasma nitriding.

By optic inspection two layers were determined on the samples that called compound and diffusion layers. Compound layer contain δ -TiN and ϵ -Ti₂N nitrides, XRD results support in this formations. By microhardness investigations, the maximum surface hardness has been obtained in the plasma nitrided sample over a period of 4h at 800 °C. By optical microscope investigations, the case depth was found to increase with increasing process temperature and time. The result of wear tests which was carried out using pin-on-disc machine is wear resistance of Ti6Al4V alloy increases as the time and temperature of plasma nitriding increase.

Keywords: Plasma Nitriding, Titanium Nitriding, Surface Treatments

PLAZMA NİTRÜRLEME YÖNTEMİ İLE DEMİR DIŞI METALLERİN NİTRLENMESİ

ÖZ

Ti6Al4V alaşımının sahip olduğu biyouyumluluk ve korozyon direnci özellikleri nedeniyle son yıllarda pek çok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Titanyum ve titanyum alaşımlarının, zayıf yüzey sertliği ve aşınma direncinden dolayı makina mühendisliğindeki kullanımları düşüktür. Bu problemlerin termokimyasal işlemler gibi bazı yüzey mühendisliği teknolojileri kullanarak üstesinden gelinmektedir.

Ti6Al4V, titanyum alaşımının yüzeyinin sertleştirilmesinin ve aşınma direncinin geliştirilmesinin amaçlandığı bu çalışmadaki plazma nitrürleme işlemi 80% N₂+20% H₂ gaz karışımında, 1, 2 ve 4 saatlik işlem sürelerinde ve 600, 650, 700, 750, 800 ve 900 °C sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. İyonitürasyon işlemi sonucunda Ti6Al4V alaşımı numunelerinin SEM analizi, X-Ray difraksiyon analizleri yapılmış ve yüzeyde gelişen tabakaların mikroyapıları, kalınlıkları, mikrosertlikleri ve aşınma davranışları incelenmiştir.

Optik incelemeler sonucunda Ti6Al4V alaşımı üzerinde bileşik ve difüzyon tabakası olarak adlandırılan iki tabaka saptanmıştır. Bileşik tabaka δ -TiN ve ϵ -Ti₂N nitrürlerini içerir ve XRD sonuçları bu oluşumları desteklemektedir. Bu çalışmada yapılan mikrosertlik ölçümlerinin sonuçlarına göre en fazla difüzyon tabakası sertliğinin 4 saat 800 °C'de olduğu görülmüştür. Ayrıca mikroskop incelemelerinde difüzyon tabakası kalınlığı, artan işlem süresi ve sıcaklığı ile birlikte artmaktadır. Pim disk sisteminde yapılan aşınma testi sonucunda, plazma nitrürleme sıcaklık ve süresinin artmasının aşınma direncini artırdığı saptanmıştır.

Anahtar sözcükler : Plazma Nitrürleme, Titanyum Nitrürleme, Yüzey İşlemleri

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ABSTRACT.....	iv
ÖZ	v
BÖLÜM BİR – GİRİŞ	1
1.1 Giriş.....	1
1.2 Titanyum Nitrüleme İle İlgili Literatür Araştırması	3
BÖLÜM İKİ – PLAZMA VE PLAZMANIN ELDE EDİLMESİ.....	11
2.1 Plazma	11
2.2 Plazmanın Elde Edilmesi.....	16
2.2.1 Elektrik Boşalma Mekanizması.....	16
2.2.2 Parlak Boşalma (Glow Discharge)	17
2.2.3 Plazma Çeşitleri	18
BÖLÜM ÜÇ – PLAZMA İLE YÜZEY İŞLEMLERİ	19
3.1 Yüzey Mühendisliği	19
3.2 Yüzey İşlemleri	25
3.2.1 Plazma İle Borlama	25
3.2.2 Plazma İle Nitrokarbürleme.....	26

3.2.3 Plazma İle Karbürleme	27
3.2.4 Plazma Nitrürleme (İyonitrürasyon).....	27
3.2.4.1 Plazma Nitrürlemenin Mekanizması.....	27
3.2.4.2 Plazma Nitrürlemenin Avantajları	29
3.2.4.3 Plazma Nitrürleme Yöntemi Ekipmanları	31
3.2.5 İyon İmplantasyonu (İyon Aşılama).....	33
3.2.5.1 İyon İmplantasyonunun Metalurjik Etkileri.....	35
3.2.5.2 İyon İmplantasyonunun Diğer Yöntemlerden Farkları.....	36
3.2.5.3 İyon İmplantasyonunun Avantaj ve Dezavantajları.....	37
3.2.6 Plazma Daldırma İyon İmplantasyonu (Plazma Daldırma İyon Aşılama).....	38
3.2.6.1 Geleneksel İyon İmplantasyonu İle Plazma Daldırma İyon İmplantasyonunun Karşılaştırılması	44
3.2.6.2 Plazma Nitrürleme İle Plazma Daldırma İyon İmplantasyonunun Karşılaştırılması	46
3.2.6.3 Plazma Daldırma İyon İmplantasyonu'nun Avantajları	48
3.2.6.4 Plazma Daldırma İyon İmplantasyonunun Dezavantajları	49
3.2.6.5 Plazma Daldırma İyon İmplantasyonunun Uygulama Alanları.....	49

BÖLÜM DÖRT – TİTANYUM VE ALAŞIMLARININ ÖZELLİKLERİ..... 52

4.1 Giriş	52
4.2 Genel Özellikleri	53
4.3 Ticari Saf Titanyum.....	56
4.4 Titanyum Alaşımalarının Sınıflandırılması.....	58
4.4.1 α -Ti Alaşımları	60
4.4.2 Süper α Alaşımları (α 'ya Yakın Alaşım).....	61

4.4.3 $\alpha+\beta$ Titanyum Alaşımları	62
4.4.4 β Titanyum Alaşımları	67
4.5 Titanyum Alaşımlarının Özellikleri	68
4.5.1 Titanyumun Yüzey Özellikleri	69
4.6 Titanyum Ve Alaşımlarının Uygulama Alanları	70
4.7 Titanyumun Biyoyumluluk Özellikleri	72
4.7.1 Korozyon Ve Yüzey Reaksiyonu	72
4.7.2 Protein Ve Hücreler İle Etkileşim	73
4.7.3 Kemikte İyileşme	73
4.8 Ti6Al4V Alaşımı	74
BÖLÜM BEŞ – DENEYSEL ÇALIŞMALAR	77
5.1 Çalışmada Kullanılan Malzeme Özellikleri	77
5.2 Numunelerin Hazırlanması	77
5.3 Deney Parametreleri	77
5.4 Plazma Nitrüleme İşleminin Uygulanışı	78
5.5 Metalografik Muayene Ve Sertlik Ölçümü	78
5.6 XRD (X Işını Difraksiyonu) Çalışması	81
5.7 SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) İle İnceleme Ve Tabaka Kalınlıklarının Ölçümü	81
5.8 Aşınma Deneyi	82
5.9 Dinamik Mikrosertlik Ölçümleri	83
BÖLÜM ALTI – DENEY SONUÇLARI VE DEĞERLENDİRME	85
6.1 XRD (X – Işını Difraksiyonu) Analizi	85

6.2 SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) Analizi.....	89
6.3 Dinamik Ultra Mikrosertlik.....	92
6.4 Mikroyapının İncelenmesi.....	94
6.5 Mikrosertlik Ölçümleri.....	98
6.6 Aşınma Deneyi.....	107
BÖLÜM YEDİ – SONUÇLAR.....	116
KAYNAKLAR	119

BÖLÜM BİR

GİRİŞ

1.1 Giriş

Günümüzde insanlığın iki büyük sorunu mevcuttur. Bunlardan birincisi hammadde, diğeri enerji sorunudur ki, her ikisi de evrende sınırlıdır. Enerji sorununu hammadde içinde görmek mümkündür. Yani hammadde varsa genelde enerji de vardır. Sonuçta sorun hammadde sorununa indirgenmektedir. Bilim dünyası hammadde sorununa çözüm olarak bulunacak yeni yöntemlerle, daha az hammaddeden daha fazla yararlanmayı önermektedir. Bu da ancak mevcut hammaddelerden yeni ve daha yararlı maddeler üretmek veya üretilen maddelerin özelliklerini iyileştirmekle mümkün olabilecektir (Epik, Sever ve Karadeniz, 2004).

Malzemelerin uygulamada, hem dinamik yükleri karşılayabilmek için sünek bir içyapıya hem de sertliği, yorulma ve aşınma dayanımı yüksek, korozyon direnci iyi bir dış yüzeye sahip olması istendiğinde yüzey sertleştirme işlemleri uygulanır. Uygulanan bu yüzey işlemleri, yüzeyde yeni bir tabaka oluşturan ve tabaka oluşturmayan işlemler olmak üzere iki ana gruba ayrılır. Yüzeyde yeni bir tabaka oluşturan bu işlemlere ince filmler, kaplamalar veya kaynaklı üst tabakalar (sert kaplamalar) girmektedir. Yüzeyde tabaka oluşturmadan, yüzey modifikasyonu sağlayan işlemlere ise, karbon, azot ve bor gibi sertleştirici elementleri kullanarak yüzeylerin kimyasal kompozisyonunun değiştirilmesini amaçlayan difüzyon yöntemleri girer. Bir parçanın yüzeyden içeriye doğru etkili bir şekilde sertliğini artırmak için, genellikle difüzyon teknikleri tercih edilir. Difüzyon yöntemleri de kendi içinde mikroyapısal, kimyasal difüzyon ve iyon implantasyonu olmak üzere üç grupta incelenebilir. İlk iki işlem çoğunlukla demir esaslı malzemelere uygulanır. Mikroyapısal difüzyonda, malzeme yüzeyinin mikroyapısı değişirken, malzemenin iç kısımlarında herhangi bir değişim olmamaktadır. Kimyasal difüzyonda, hem yüzeyin mikroyapısı hem de kompozisyonu değişmektedir. İyon aşılama, katı metaller üzerine iyon bombardımanı yaparak, katı metal içine iyon enjekte edilir (aşılır),

yani iyon implantasyonu yapılır. Pratikte çeşitli iyon implantasyon yöntemleri mevcut olup, bunların hepsinde atomlara dışardan enerji vererek, onları iyonize etmek suretiyle oluşturulan iyonlar elektrik ve magnetik alan kuvvetleri ile yönlendirilip, hızlandırılarak, katı metaller üzerine bombardıman edilir. Buradaki iyonizasyon işlemi genellikle plazma ortamında, plazma enerjisi sayesinde gerçekleştirilmektedir.

1960'lı yıllardan itibaren uygulama alanı bulan plazma nitrüleme, diğer yüzey sertleştirme yöntemlerine göre nispeten yeni bir yöntem olmakla birlikte, günümüzde pek çok alanda uygulanmaktadır. Bunun temel nedeni iyonitürasyonun diğer yüzey sertleştirme yöntemlerine göre sağlamış olduğu üstünlüklerdir. Plazma nitrüleme yönteminin sağlamış olduğu önemli bir avantaj, nitrüleme sonrasında nitrülenen yüzeyde sağlanan tribolojik özelliklerdeki iyileşmelerdir. Bu nedenle plazma nitrüleme yöntemiyle malzemelerin tribolojik özelliklerinin iyileştirilmesi önemli bir inceleme alanı olarak karşımıza çıkmaktadır.

Malzeme yüzeyine yapılan iyon implantasyonu ve plazma nitrüleme (iyonitürasyon) gibi yüzey işlemlerinin melezi olan plazma daldırma iyon implantasyonu da modern yüzey kalitesi geliştirme yöntemlerinden biridir. Plazma daldırma iyon implantasyonu (PIII) ile plazma özelliklerinden yararlanarak metallerin yüzey kaliteleri, özellikle aşınma dirençleri arttırılmaktadır. Bu sayede yüzeyleri aşınmaya dayanıklı, uzun ömürlü makine parçaları elde edilmektedir. Sonuçta hem malzemedan hem de maliyetten tasarruf edilerek relatif olarak hem ucuz hem de kaliteli mamuller elde edilmektedir. Üretimdeki hedef de zaten budur. Literatürde, Plazma Daldırma İyon İmplantasyonu (PIII veya PI^3), Plazma Ortamında İyon İmplantasyonu yöntemi, Plazma Kaynak İyon İmplantasyonu (PSII), Plazma Bazlı İyon İmplantasyonu (PBII), Plazma İyon İmplantasyonu (PII) veya Plazma Daldırma İmplantasyonu (PII) ve Plazma İmplantasyonu (PI veya π -teknigi) gibi değişik terimler ile ifade edilmektedir.

1.2 Titanyum Nitrürleme İle İlgili Literatür Araştırması

Titanyum ve titanyum alaşımlarının çok cazip özelliklere sahip olması çoğu endüstride onların kullanılmasını olanaklı kılar. Onların bazı avantajları: mükemmel korozyon direnci, hafiflik ve güçlü yapıya izin veren düşük yoğunluğun verdiği yüksek kendine özgü mukavemet-ağırlık oranı; yüksek sıcaklık dayanım kabiliyeti ve bazı koşullar altında sıfır altı sıcaklık uygulamalarında çalışabilme özelliğidir (Zhecheva ve diğerleri, 2004).

Titanyum alaşımlarının kullanımı, onların iyi mekanik ve kimyasal özellikleri ve düşük yoğunluğuna rağmen, kötü aşınma direncinden dolayı sınırlıdır. Titanyum ve alaşımlarının kötü tribolojik özellikleri iki faktöre bağlanmaktadır. Bunlardan birincisi düşük işlem sertleşmesi ve plastik kesmeye karşı düşük direnç; Bundan dolayı, aşınma direnci zayıftır. İkinci ise sürtünme ile meydana gelen yüksek sıcaklıklar nedeniyle kuru kayma durumunda, oluşan yüzey oksitleri ile kötü aşınma direncine sahip olmasıdır. Bu oksit kolayca kırılma, dökülme olarak ortadan kalkmakta ve aşınmaya karşı yüzey altı tabakaları korumasız kalmaktadır (Molinari ve diğerleri, 1997).

Genelde bütün bilinen yüzey mühendisliği teknolojileri titanyum ve alaşımlarına uygulanabilir. Ancak burada bazı özellikleri göz önünde tutmak gereklidir. Birincisi ticari kullanışlı titanyum alaşımlarında yüzeyin kompozisyonunu değiştirmeksizin herhangi bir yüzey mühendisliği teknolojisi ile önemli bir sertleştirme elde edilemez. Burada ısıl sertleştirme işlemlerinin çoğu etkisiz olmaktadır. İkincisi Titanyum ve titanyum alaşımları kimyasal olarak aktiftir ve kolaylıkla birçok ara yer element ile reaksiyona girer (özellikle oksijenle); Böylece, bütün yüzey işlemlerinin vakum içerisinde yapılması veya asal gaz korumasında yapılması gerekir. Üçüncüsü titanyum alaşımları çoğu difüzyon esaslı yüzey işlemlerinde elementlerin hepsi ile değişik sıcaklıklarda reaksiyona girer. Titanyum ve titanyum alaşımlarının mekanik özelliklerini geliştirmede, değişik termokimyasal işlemler uygulanabilir (Zhecheva ve diğerleri, 2004).

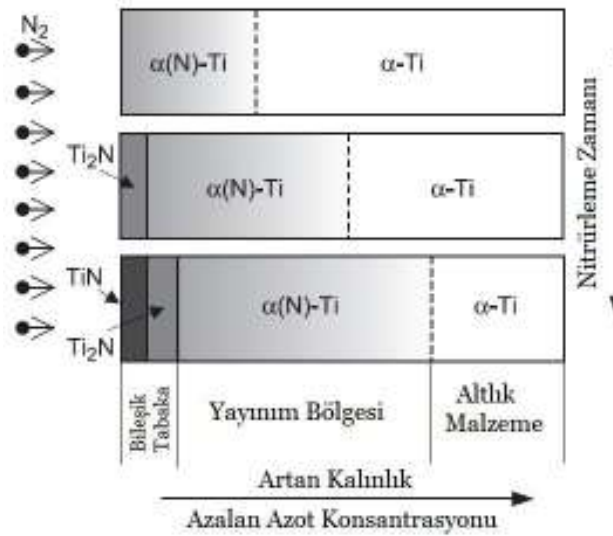
Titanyum sergilediği; nontoksik yapısı, anti magnetik özelliği, hafif olması, mekanik özelliklerinin iyi oluşu, rahatlıkla küçük boyutlu ürünlerin üretilebilir olması, biyouyumluluğunun yüksek olması, korozyona karşı direncinin yüksek

olması ve elastiklik modülünün özellikle implant uygulamaları için kemiğine çok yakın olması gibi sebeplerle biyomedikal uygulamalarda, uçak-uzay sanayinde, kimya sanayi gibi birçok korozif çevrede kullanılmaktadır (Zhecheva, Shaa, Malinov, Long, 2005; Niinomi, 2008).

Titanyum ve alaşımlarının yüzey özelliklerini gaz nitrürleme, plazma nitrürleme, yüzey lazer işlemleri, iyon implantasyonu, plazma daldırma iyon implantasyonu gibi değişik yüzey mühendisliği yöntemleri ile geliştirmek mümkündür. Titanyum ve titanyum alaşımlarına plazma nitrürleme işlemi uygulanarak yüzeyde sert nitrür fazları ($TiN+Ti_2N$) bulunan bileşik tabaka ve yayılım (difüzyon) tabakası oluşması sağlanır. Yüzeyde oluşturulan bileşik tabaka ($TiN+Ti_2N$) malzemenin farklı uygulama alanlarında yüzeyi iyileştirip istenilen özelliklerin kazandırılmasını sağlayan bir tabakadır (Zhecheva ve diğerleri, 2005, 2006; Niinomi, 2008; Sonoda, 2006).

Çoğu $\alpha+\beta$ alaşımı gibi $Ti6Al4V$ alaşımı da mükemmel mekanik özelliklere, iyi korozyon direncine, yüksek plastisiteye yani iyi derecede şekillendirilebilme özelliğine sahiptir ve bu nedenle medikal alanda en fazla kullanılan alaşımlardan birisidir (Sonoda, 2006).

Şekil 1.1'de şematik olarak gösterildiği gibi plazma iyon nitrürleme işlemi sonucunda titanyum ve alaşımlarının yüzeyinde iki tabakanın oluştuğu görülür. Bunlardan malzemenin çekirdeğinden yüzeye doğru ilk oluşan tabaka $\alpha(N)-Ti$ yayılım (difüzyon) tabakası olup onun üzerine azot konsantrasyonunun artışı ile gelişen TiN ve Ti_2N fazlarından oluşan bileşik tabakadır (Zhecheva ve diğerleri, 2005).

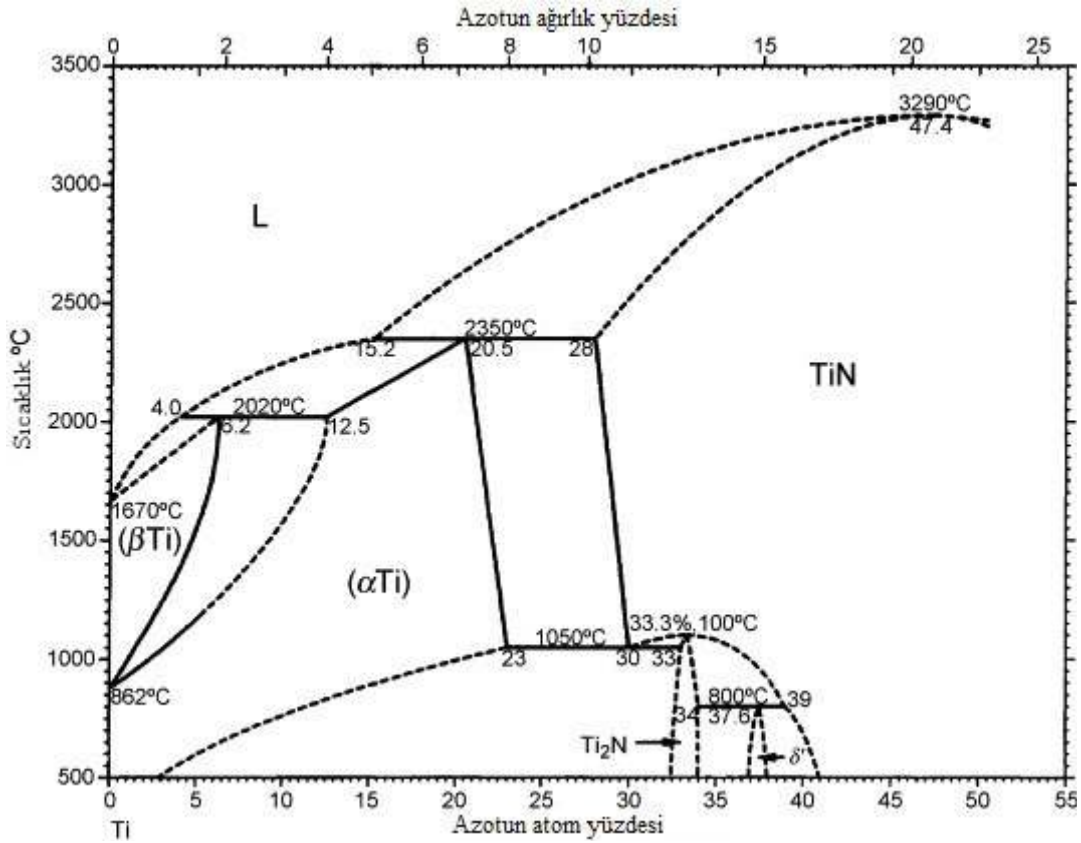


Şekil 1.1 Titanyumun nitrülenmesi sürecinde yüzeyde tabakaların oluşumunun şematik gösterimi (Zhecheva, 2005)

Bileşik tabakanın sertlik değeri genelde titanyum nitrür içeren faz kompozisyonu yüzünden çok yüksektir ve sertlik, doymamış çekirdek içinde matrisin ana mikrosertliğine uzanan difüzyon bölgesi boyunca düşmektedir. Araştırmacılar tarafından plazma nitrürlemeden sonra Ti6Al4V, Ti10V2Fe3Al ve Ti8Al1Mo1V için 600'den 2000 HV'ye kadar mikrosertlikte, 50 µm kalınlığında bileşik tabaka saptamışlardır. 1,5-14 saatte, 700-1000 °C sıcaklıklarda plazma nitrürlemede Ti-6Al-4V'nin mikrosertliği 1700 HV'ye kadar yükselbilmektedir. Plazma nitrürleme için sıcaklık ve zaman etkisinin üstünde nitrür tabakaların karakteristiğini belirlemede gaz kompozisyonunun da önemli rolü vardır. Gaz kompozisyonunun titanyumun yüzey özellikleri ile bağımlılığı incelenmiştir. Azot+hidrojen gaz karışımları kullanıldığında nitrürlenebilme kabiliyetinde artış saptanmıştır (Zhecheva ve diğerleri, 2005).

Şekil 1.2'de Titanyum'a ait Ti-N ikili denge diyagramı bulunmaktadır. Bu diyagramda azot atom yüzde artışına göre titanyumda oluşan tabakaların oluşma sıcaklıkları görülmektedir. αTi alaşımları en iyi kaynaklanabilirliğe sahip alaşımlardır. Fakat bunun yanında oda sıcaklığında düşük mukavemete sahiptirler ve bu alaşımlara ısı işlem uygulanamaz. βTi, α alaşımlara göre daha mükemmel

işlenebilirliğe sahiptirler. β Ti alaşımları mükemmel sertleştirilebilirliğe sahiptir ve ısıl işleme kolayca karşılık verirler.



Şekil 1.2 Ti-N ikili denge diyagramı

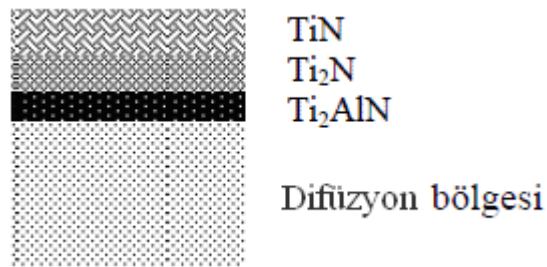
İçindeki alaşım elementlerinden dolayı titanyum plazma nitrürleme yöntemleri için uygun malzemelerdir. Titanyum ve alaşımlarının yüzeyine birçok yüzey mühendisliği yöntemi (plazma nitrürleme, iyon implantasyonu, lazer işlemi vb.) uygulanabilir. İçerisinde alüminyum, krom, molibden, vanadyum ve tungsten gibi alaşım elementleri bulunduran titanyum alaşımları plazma nitrürleme işlemleri için uygundur. Yüzey sertleştirmede önemli rol oynayan bu elementler azota karşı yüksek bir afiniteye sahiptir (Yılbaş ve arkadaşları, 1996).

$H_2/(H_2+N_2)$ gaz oranları TiN ve Ti₂N tabaka kalınlıkları üzerinde etkili iken, difüzyon tabakası kalınlığı $H_2/(H_2+N_2)$ oranlarından etkilenemez. Gaz konsantrasyonundaki değişim yalnızca yüzey tabakaları üstünde bir etkiye sahiptir (Chen ve Jaung, 1997).

Molinari ve arkadaşları yaptıkları çalışmalarda nitrüleme sonrası bileşik tabakanın ($TiN+Ti_2N$) kalınlığı ortalama olarak 1-6 μm ve difüzyon tabakasının kalınlığı ise ortalama 40-70 μm olarak bulunmuştur. Bileşik tabakayı meydana getiren TiN tabakası yüzey merkezli kübik (YMK) kafes yapısında ve Ti_2N tabakası da tetragonal kafes yapısındadır. TiN tabakası en sert tabaka olup sertlik değerleri farklı TiN_x fazları oluştuğu için 1500 den 3000 HV farklı değerlere sahip olmaktadır. $TiN_{0.6}$ 'nin sertlik değeri 1200 HV iken $TiN_{0.97}$ için bu değer 1900 HV dir. Yaklaşık olarak TiN 'ün sertlik değeri 2400 HV dir. Ti_2N tabakasının sertlik değeri ise yaklaşık olarak 1600 HV'dir (Molinari, Straffelini, Tesi, Bacci ve Pradelli, 1997).

Nitrülenmiş titanyum parçalarının aşınma direncini geliştirmek üzere yapılan çalışmalarda uygun netice verecek şekilde değerler sağlanmıştır. Bu çalışmalarda aşınmaya karşı esas görevi sert nitrür tabakaların sağladığı ortaya konmuştur. TiN tabakası çok sert olmasına rağmen, çok ince bir tabakadır. Hem yüksek yük ve hem de yüksek hız bulunan sürtünmelerde nitrür tabakasında mikro parçalanmalar meydana gelebilir (Bacci, Borgioli, Galvanetto, Galliano ve Tesi, 2000).

Nitrüleme sonucu ticari safiyette titanyumun ve $Ti6Al4V$ alaşımının yüzeylerinde oluşan tabaka kompozisyonu bazı farklılıklar göstermektedir. Nitrüleme sonucunda $Ti6Al4V$ alaşımında alaşım elementi olarak bulunan alüminyum, Ti_2N ve difüzyon tabakası arasında ayırım tabakası Ti_2AlN olarak nitelendirilen bir tabaka oluşturmaktadır (Lakshmi, Arivuoli ve Ganguli, 2002).



Şekil 1.3 Ti_2AlN tabakası

Şekil 1.3'de şematik olarak gösterilen bu tabaka $Ti6Al4V$ alaşımı içene doğru azotun difüzyonunu engeller ve difüzyon tabakasının kalınlığına etki etmeden bileşik tabakanın büyümesini azaltır. 500, 600 ve 700 $^{\circ}C$ sıcaklıklarda yapılan nitrüleme,

saf titanyumun yüzey sertliği, oluşacak daha geniş bileşik tabakadan dolayı Ti6Al4V alaşımına göre daha yüksek olacaktır (Chen ve Jaung, 1997).

Saf titanyuma ve Ti6Al4V alaşımına nitrürleme işlemi uygulandığında her ikisinde de başlangıç nitrürleme sıcaklığı 500 °C de α -Ti tabakasının geliştiği, 600 °C olduğunda Ti₂N tabakası ve sıcaklık 700 °C olduğunda ise TiN tabakası oluşmaya başladığı bu konuda yapılan XRD (X-Ray Diffraction) çalışmalarında görülmekte olup, nitrürleme sonrası nitrürleme tabakasının TiN, Ti₂N ve α titanyum tabakalarından oluştuğu görülmektedir. Yüksek sıcaklıklarda (600 ve 700 °C) nitrürleme yapıldığı takdirde bileşik tabakanın (TiN ve Ti₂N tabakalarının) oluştuğu ve 600 °C den daha düşük sıcaklıklarda nitrürlenmiş numunelerde bu yüzey tabakaların gelişemediği için sıcaklığın titanyumun nitrülmesinde ne kadar önemli bir etken olduğu görülmektedir (Chen ve Jaung, 1997).

Saf titanyum ve Ti6Al4V alaşımının tabaka kompozisyonu büyük bir farklılık göstermektedir. Nitrürleme sonucunda Ti6Al4V alaşımında alaşım elementi olarak bulunan alüminyum, Ti₂N ve difüzyon tabakası arasında ayırım tabakası olarak nitelendirilen bir tabaka oluşturmaktadır. Bu tabaka Ti6Al4V alaşımı içene doğru azotun difüzyonunu engeller ve difüzyon tabakası kalınlığına etki etmeden bileşik tabakanın gelişme oranını azaltır. Eğer nitrürleme yüksek sıcaklıkta (500 – 700 °C) gerçekleştiriliyorsa, saf titanyumun yüzey sertliği, oluşacak daha geniş bileşik tabakadan dolayı Ti6Al4V alaşımına göre daha yüksek olacaktır (Chen ve Jaung, 1997).

Ti6Al4V alaşımı bir doğru akım (D.C.) plazmasında 700, 800 ve 900 °C sıcaklıklarda 3, 6, 9 ve 12 saat sürelerle iyon nitrülenmiştir. Plazma iyon nitrülenmiş Ti-6Al-4V alaşımında değişen sıcaklık ve süreler farklı fazların ortaya çıkmasına yol açmaktadır. Mikroskopik incelemeler, XRD analizleri ve mikrosertlik ölçümleri, iki nitrür tabakasının ortaya çıktığını ortaya koymuşlardır. XRD sonuçlarına göre bu tabakalar, δ -TiN ve ϵ -Ti₂N nitrürleridir. İyon nitrürleme sıcaklık ve süresine bağlı olarak 636 - 2030 kg/mm² arasında değişen yüksek mikrosertlik değerleri elde edilmiştir (Taktak ve Akbulut, 1999).

Yılmaz'ın yaptığı çalışmada, titanyumun zayıf yüzey özelliklerini geliştirmek için Ti6Al4V alaşımı numunelerine gaz karışım oranı %80 N₂+ %20 H₂'de sabit

olacak şekilde, sıcaklık (600, 700 ve 800 °C) ve zaman (2, 4 ve 9 saat) test parametreleri değiştirilerek plazma nitrüleme gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma sonucunda, optik incelemelerde çekirdekten yüzeye doğru 3 tabaka halinde azotça zengin difüzyon tabakası, ϵ -Ti₂N ve δ -TiN tabakalarının oluşmuş olduğu görülmüş ve bu tabakaların oluşumu XRD sonuçları ile de kanıtlanmıştır. 2 saatlik nitrülemelerde 600 °C gibi düşük sıcaklıklarda bile ϵ -Ti₂N ve δ -TiN fazlarının oluşabildiği gözlemlenmiştir. Ancak kararlı ve homojen dağılmış bileşik tabakanın oluşturulması için 600 °C 'ın yeterli olmadığı görülmüştür. ϵ -Ti₂N ve δ -TiN fazlarının oluşması ve büyümesinin nitrüleme sıcaklığının ve süresinin artışı ile doğru orantılı olarak değiştiği hem XRD sonuçlarından ve hem de alınan sertlik sonuçlarından anlaşılmıştır. Malzeme sertliğinin yüzeyden azotça doymamış çekirdeğe doğru düştüğü gözlenmiştir. 800 °C nitrüleme sıcaklığında nitrülenen numunelerde bileşik tabaka olarak nitelendirilen δ -TiN ve ϵ -Ti₂N tabakalarının Ti6Al4V titanyum alaşımı için kısa sürede (2 - 4 saat) geliştiği görülmüştür (Yılmaz, 2008).

Biyomalzeme olarak kullanılan Ti6Al4V alaşımının düşük olan tribolojik özelliklerini iyileştirmek için, plazma ile nitrürasyon, 650 - 700 °C sıcaklık aralığında ve 1, 2 ve 4 saatlik işlem sürelerinde uygulanmıştır. Nitrürasyon sıcaklığı arttıkça δ -TiN fazının yoğunluğu artarken, ϵ -Ti₂N fazının kaybolduğu gözlemlenmiştir. Ti6Al4V alaşımının plazma ile nitrürasyonu için diğer bir etkin parametrenin süre olduğu gözlenmiştir. İşlem süresi artışının δ -TiN fazının yoğunluğunu artırdığı görülmüştür. Nitrürasyon sonucunda elde edilen bileşik tabakanın sertliğini en fazla etkileyen parametrelerin sıcaklık ve zaman olduğu görülmüştür. İşlem sıcaklığı ve süresi arttıkça sertlik değerinin arttığı gözlemlenmiştir. En düşük sertlik değeri (580 HK_{0,01}) 650°C'de 1 saat nitrülenmiş numunelerde ölçülmüşken, en yüksek sertlik değeri (1425 HK_{0,01}) ise 750°C'de 4 saat nitrülenmiş numunelerde elde edilmiştir. Plazma ile nitrüleme sonucu aşınma direncinin işlem sıcaklığı ve süresi arttıkça artan yüzey sertliği ile birlikte arttığı belirlenmiştir (Yıldız, Yetim, Alsaran ve Çelik, 2007).

Titanyumun iyonitrürasyon işlemi ile ilgili literatür bilgileri sonucunda %20 H₂ ve %80 N₂ gaz kompozisyonunda malzeme yüzeyinde elde edilen sertlik ve tabaka kalınlığının bir maksimum gösterdiği görülmektedir. Ayrıca titanyum alaşımlarının

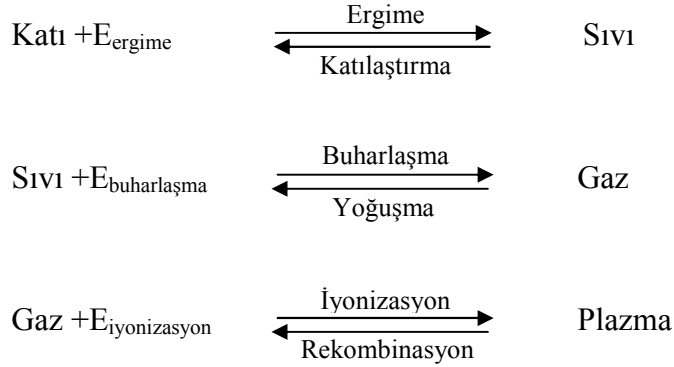
plazma nitr lenmesinde 1 - 2 ve 4 saat işlem süresi ve 600-800  C sıcaklık işlem parametreleri seçilerek uygulama yapmanın mümkün olduğu saptanmıştır. Çalışmada titanyum alaşımlarının plazma nitr lenerek yüzeyde oluşturulan bileşik ve difüzyon tabakaları ile aşınma direnci ve yüzey sertliklerindeki artışlar saptanmıştır.

BÖLÜM İKİ

PLAZMA VE PLAZMANIN ELDE EDİLMESİ

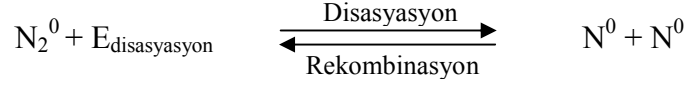
2.1 Plazma

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



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

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



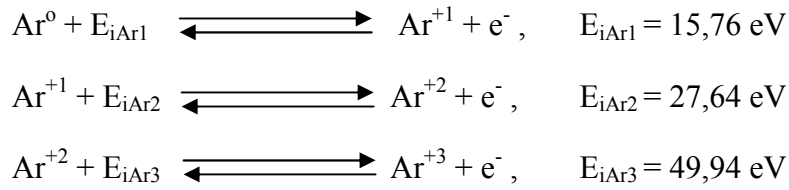
Buradaki sıfır üst indisleri molekül ve atomların nötral molekül ve nötral atom olduğunu belirtmektedir. Bir molekül veya bir atomda artı yük sayısı (proton sayısı) eksi yük sayısına (elektron sayısına) eşitse, o molekül veya atoma nötral molekül veya nötral atom adı verilir. Nötral atom veya moleküller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

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

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

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

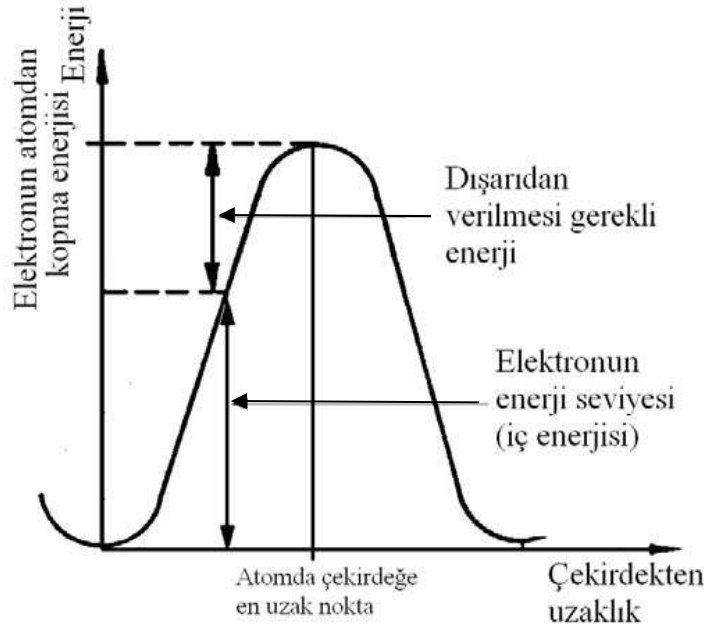
Bir atomun çekirdeği çevresinde dönen elektronlar, çekirdekten farklı uzaklıklardaki yörüngeler üzerinde bulunmaktadır ve buldukları yörüngelere bağlı olarak elektronların sahip oldukları mevcut iç enerjileri farklıdır. Elektronların mevcut iç enerjileri çekirdekten uzaklaştıkça artar. Bir atomdan bir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



Burada $E_{i\text{Ar}1} < E_{i\text{Ar}2} < E_{i\text{Ar}3}$ tür ve $E_{i\text{Ar}1}$ nötral Argon atomunun en dışındaki elektronu atomdan koparmak için dışarıdan verilmesi gereken enerji olup, bu enerji argonun iyonizasyon enerjisi olarak adlandırılır.

Atomun en dışındaki elektronun atomdan çıkarılması, atomun daha içerideki elektronlarının çıkarılmasına göre dışarıdan atoma daha az enerji verilerek gerçekleştirilebilir. Genel anlamda ifade edilecek olursa, atomun daha dışındaki elektronlar daha içinelere göre dışarıdan atoma daha az enerji verilerek çıkarılabilir. Bir atoma (elektrona) dışarıdan verilen enerji, o elektronu atomdan koparmaya yetmeyecek bir enerji ise, elektronlar atomu terk etmez, bir veya birkaç elektron bir iç yörüngeden (bir alt enerji seviyesinden) bir üst yörüngeye (bir üst enerji seviyesine) sıçarlar. Bu durumdaki atoma uyarılmış atom denir. Uyarılmış

atoma uyarılma için dışarıdan verilmiş olan enerji atomdan geri alınırsa elektronlar tekrar eski alt yörüngelerine (alt enerji konumlarına) geri dönerler (Karadeniz, 2008).



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

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

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

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

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

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

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

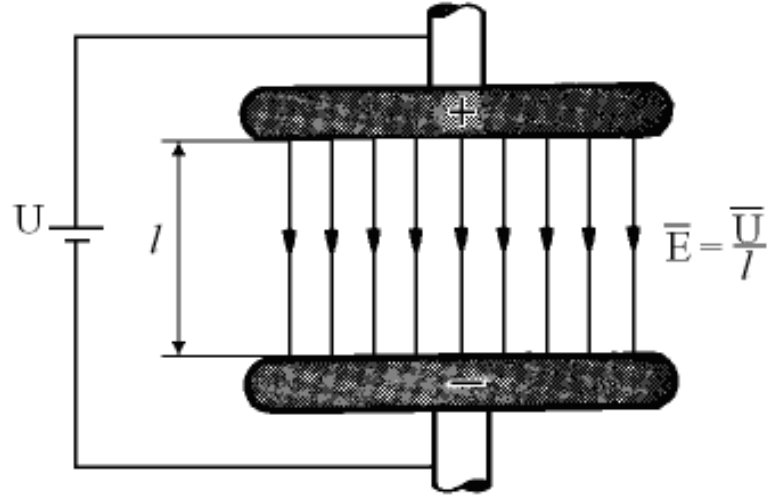
f. Plazmaya elektrik ve manyetik alanla etki edilebilir. Elektrik ve manyetik alan içerisindeki bir yüklü parçacığa etkiyen kuvvet

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

Burada $q \cdot \vec{E}$ elektrik alanının yüklü parçacığa etki ettirdiği kuvvet olup, bu kuvvet, yüklü parçacıkları anod-katod arasında hareket ettiren kuvvettir. Bu kuvvet yüklü parçacık transportu olan elektrik akımını oluşturan (akıtan) kuvvet olup, \vec{E} alanının pozitif yüklü parçacığa (iyona) etki ettirdiği kuvvet $\vec{F} = +e \cdot \vec{E}$ olup \vec{E} alanı yönünde, negatif yüklü parçacığa (elektron) etki ettirdiği kuvvet $\vec{F} = -q \cdot \vec{E}$ dir ve \vec{E} alanı yönünün tersi yöndedir. \vec{E} alanının yönü pozitif kutuptan negatif kutba doğrudur Şekil 2.2, e ise bir elektronun yükü olan elementer yüküdür.

$q \cdot (\vec{V} \times \vec{B})$ ise, \vec{B} indüksiyonuna sahip bir manyetik alan içerisindeki \vec{V} hızına sahip bir q yüküne etkiyen kuvvet olup, bu, Lorentz kuvveti olarak bilinir. Lorentz Kuvveti, daima hız yönüne diktir. Bu nedenle elektrik alanının aksine manyetik alan yüklü parçacığın enerjisine etki etmez. Sadece yüklü parçacığın hızının yönünü değiştirir. Hızın büyüklüğüne bir etkisi olmaz. Manyetik alanın iyona (+e yüküne) etki ettirdiği Lorentz kuvveti (F_i), elektrona (-e yüküne) etki ettirdiği kuvvetin (F_{ei}) ters yönündedir. Elektrik alanı ve manyetik alan elektrik yüklü parçacıklara kuvvet etki ettirmektedir. Plazma da elektrik yüklü parçacıklardan oluştuğuna göre, plazmayı oluşturan yüklü parçacıklara etki etmek plazmanın kendisine etki etmek

demektir. Bu nedenle plazmaya dışardan (yabancı) elektrik ve magnetik alan etki ettirilerek, plazma istenilen şekle sokulabilir.



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

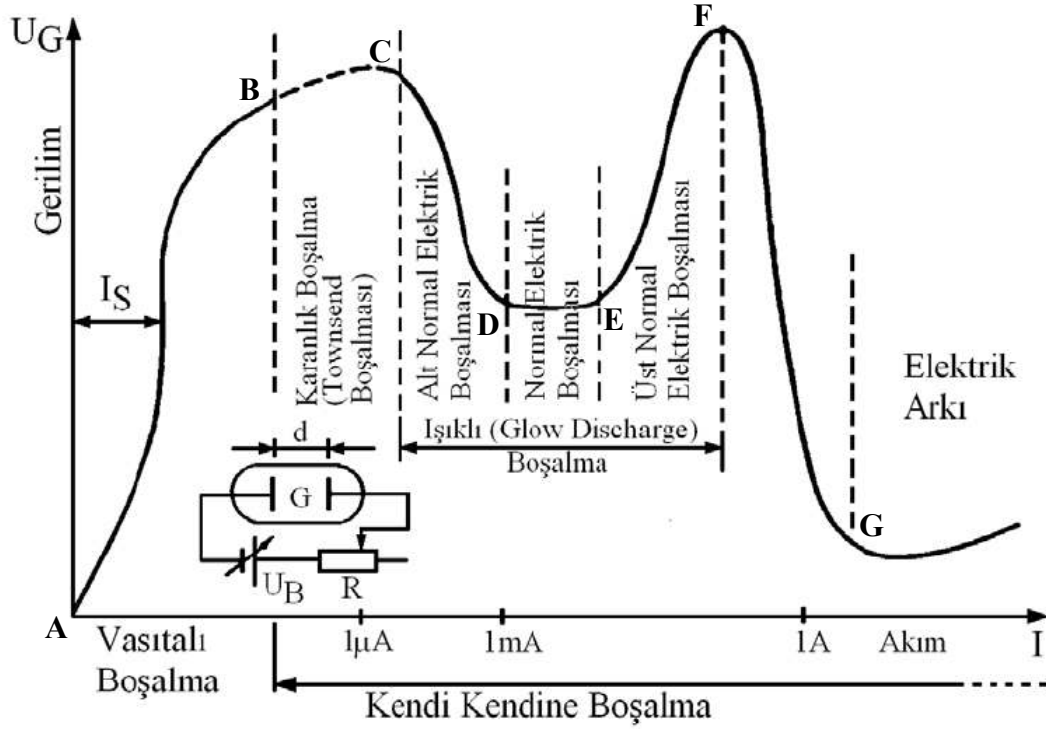
Maddenin plazma haline geçiş için gerekli olan enerjiyi gaz kütlesine mekanik, ısı, ışın, magnetik ve elektrik enerjisi şeklinde vermek mümkündür. Pratikte en çok kullanılan ve önemli olan elektrik enerjisi ile elde edilen plazmadır. Burada gaz kütlesine enerji bir elektrik boşalması aracılığı ile verilir.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

2.2 Plazmanın Elde Edilmesi

2.2.1 Elektrik Boşalma Mekanizması

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

Elektrik boşalmaları akım ve gerilimlerine, dolayısıyla özelliklerine bağlı olarak çeşitlere ayrılır. Tüm elektrik boşalmaları bölgeleri akım-gerilim karakteristiğine bağlı olarak Şekil 2.3'de görülmekte olup, iyon implantasyonu, iyonitürasyon ve plazma daldırma iyon implantasyonu (PIII veya PI³) sistemleri için kullanılan boşalma şekli parlak (ışıklı) boşalma bölgesinin üst normal (instabil) boşalma şeklindedir (Epik v.d. , 2004).



Şekil 2.3 Tüm gaz boşalmaları bölgelerinin akım-gerilim karakteristiği (Kahraman, 2008)

2.2.2 Parlak Boşalma (Glow Discharge)

Yüzey mühendisliği uygulamalarında parlak boşalma bir doğru akım kaynağından veya bir alternatif akım kaynağından oluşturulmaktadır. Yüzey sertleştirme işlemlerinde yalnız doğru akım parlak boşalması yaygın olarak kullanılmaktadır.

Bir parlak boşalma plazması, iki elektrod arasında birkaç yüz voltluk potansiyel farkı uygulanmasıyla 10 mbar kadar düşük bir basınçta oluşturulabilir. İlave edilen gaz, meydana gelen elektrik alanı içerisinde iyonlaşır ve glow discharge ile beraber bir parlama olayı görülür. Bu bölge Şekil 2.3'de eğrinin üst normal elektrik boşalması bölgesi olarak gösterilen instabil plazma bölgesidir. Nüfuziyetin yüksek

olması ve işlemin kısa sürede yapılabilmesi için eğrinin F noktasına yakın çalışmak gerekir. Fakat plazma bu nokta civarında instabil olduğundan sık sık ark teşekkül edebilir. Ark oluşumu (ark) malzemenin yüzeyini bozar. Bu nedenle ark olaylarını önlemek ve stabilitenin temin edilebilmesi amacıyla güç kaynağında çeşitli kontrol sistemleri kullanmak gereklidir. Bu kontrol sistemleri, çıkış gerilimini, akımını, gerilim artış hızını, akım artış hızını ve sıcaklığı kontrol altında tutarlar. Bu ayar olanakları sayesinde nitrürlenmiş tabaka kalınlığı ve yapısı istenen en iyi sonucu verecek şekilde değiştirilebilir.

2.2.3 Plazma Çeşitleri

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

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

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

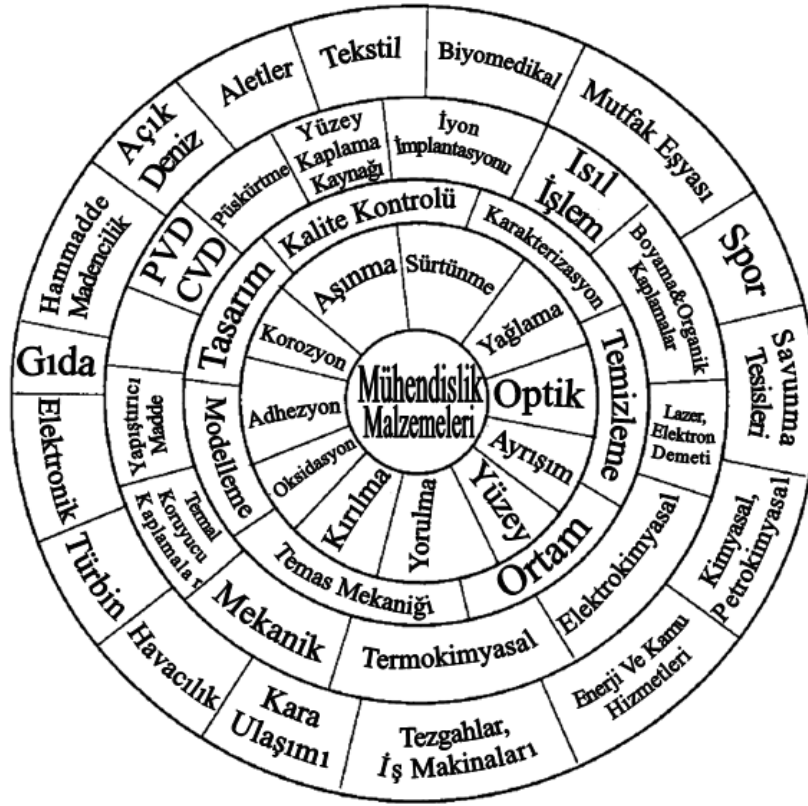
Basıncı 1 bar'dan küçük olan plazmaları, pozitif iyonlar, nötral atomlar ve elektronların oluşturduğu üç gazdan meydana gelmiş olarak düşünebiliriz. Bu durumda nötral atomlarla iyonların sıcaklığı, elektronların sıcaklığından küçüktür. Bu durumdaki plazmada termik denge yoktur. Plazmanın basıncı atmosfer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

BÖLÜM ÜÇ

PLAZMA İLE YÜZEY İŞLEMLERİ

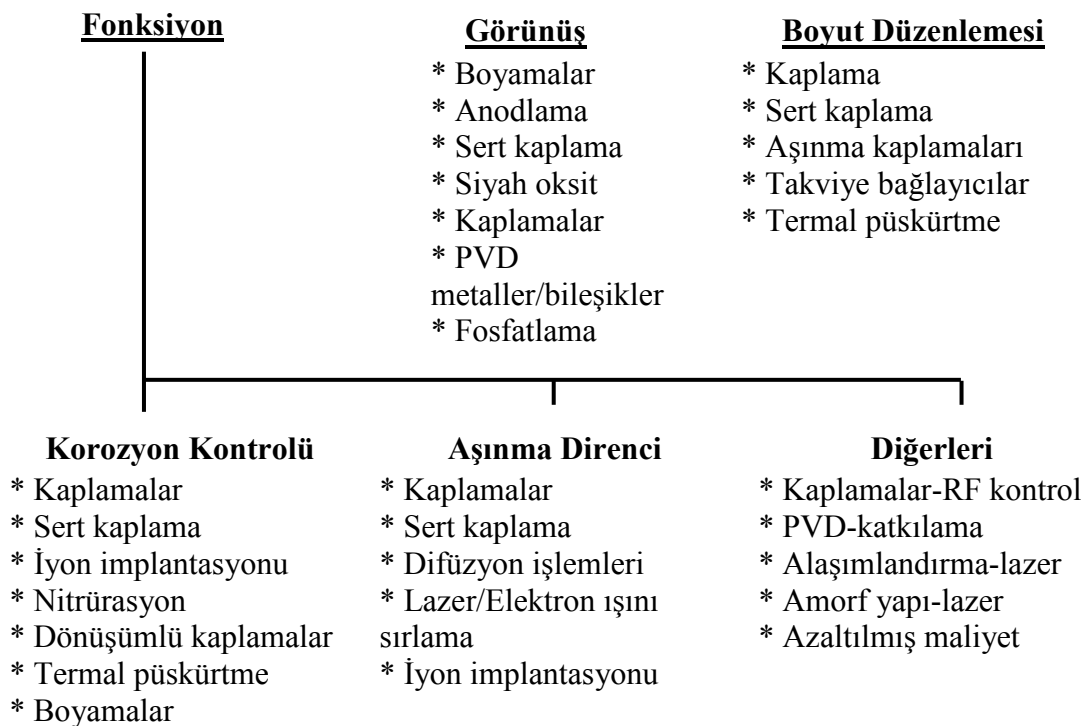
3.1 Yüzey Mühendisliği

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



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

Yüzey mühendisliğindeki amaç en uygun maliyetli yöntemde özel uygulamalar için tasarlanmış optimum yüzey özelliği elde etmek için uygun teknolojileri kullanmaktır. Yüzey mühendisliği bu sebeple köprü gibi davranma özelliğine sahiptir. Teknolojiyi ve belirli bir alandaki spesifik bilgiyi çaprazlar ve bu bilgileri normalde bunlardan yararlanamayacak son kullanıcı sektörler arasında transfer eder. Tasarım, özellikler, yüzey mühendisliği teknolojileri ve endüstriyel sektörler arasındaki etkileşim yol haritası kullanılarak özetlenmiştir Şekil 3.1.



Şekil 3.2 Yüzey mühendisliği işlemlerinin kullanılma sebepleri (Budinski, 1999) (RF: Radyo frekans)

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

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

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

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

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

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

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

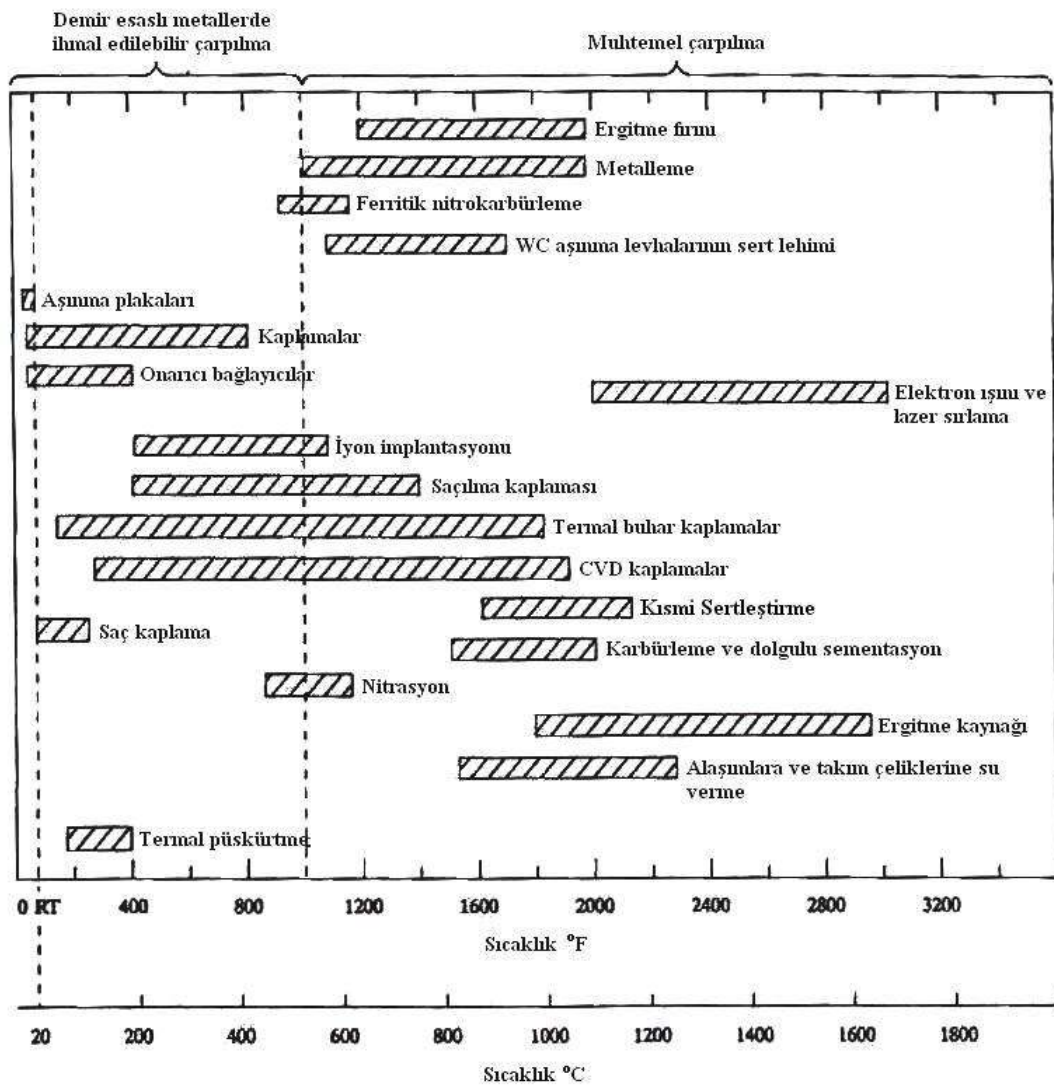
Kaplamaların en önemli uygulamalarından biri de hiç şüphesiz kayar sistemlerdeki aşınmayı azaltmaktır. Ömürlerini arttırmak için kesici takımlar üzerindeki kaplamalar yaygın hale gelmektedir. Çoğu el takımları abrazyonu azaltmak için kaplanmaktadır. Yüksek performanslı otomobil motorlarında motor silindirleri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

Amaç, yüzeyin dayanıklılığını parça boyutlarını arttırmaksızın geliştirmek olduğunda difüzyon işlemleri genellikle tercih edilen yüzey işlemleridir. Nitrürleme nitrür çeliğinin yüzeyini 70 HRC yapabilir. Karbürleme, uygun çeliklerde, 62 HRC'ye kadar yüzey sertliği oluşturabilir ve özel vanadyum ve titanyum karbür difüzyon işlemleri 20000 N/mm^2 'den fazla yüzey sertlikleri üretebilirler (sementit karbürden sert). Neden bu işlemler artırılmış aşınma direncine ihtiyaç duyan tüm yüzeyler için kullanılmıyor? Tüm yüzey mühendisliği işlemleri gibi bu işlemler için de önemli olan tasarım hususu uygulama sıcaklığıdır. Şekil 3.3'te gösterildiği üzere difüzyon işlemleri için 870-1100 °C aralığında işlem sıcaklıkları gereklidir. Bu sıcaklık aralığı çoğu çeliğin kritik dönüşüm sıcaklığı ve gerilim giderme sıcaklığının üzerindedir. Bu durum, işlemin malzemedeki çarpılmaya (distorsiyona) neden olabileceği anlamına gelmektedir.

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

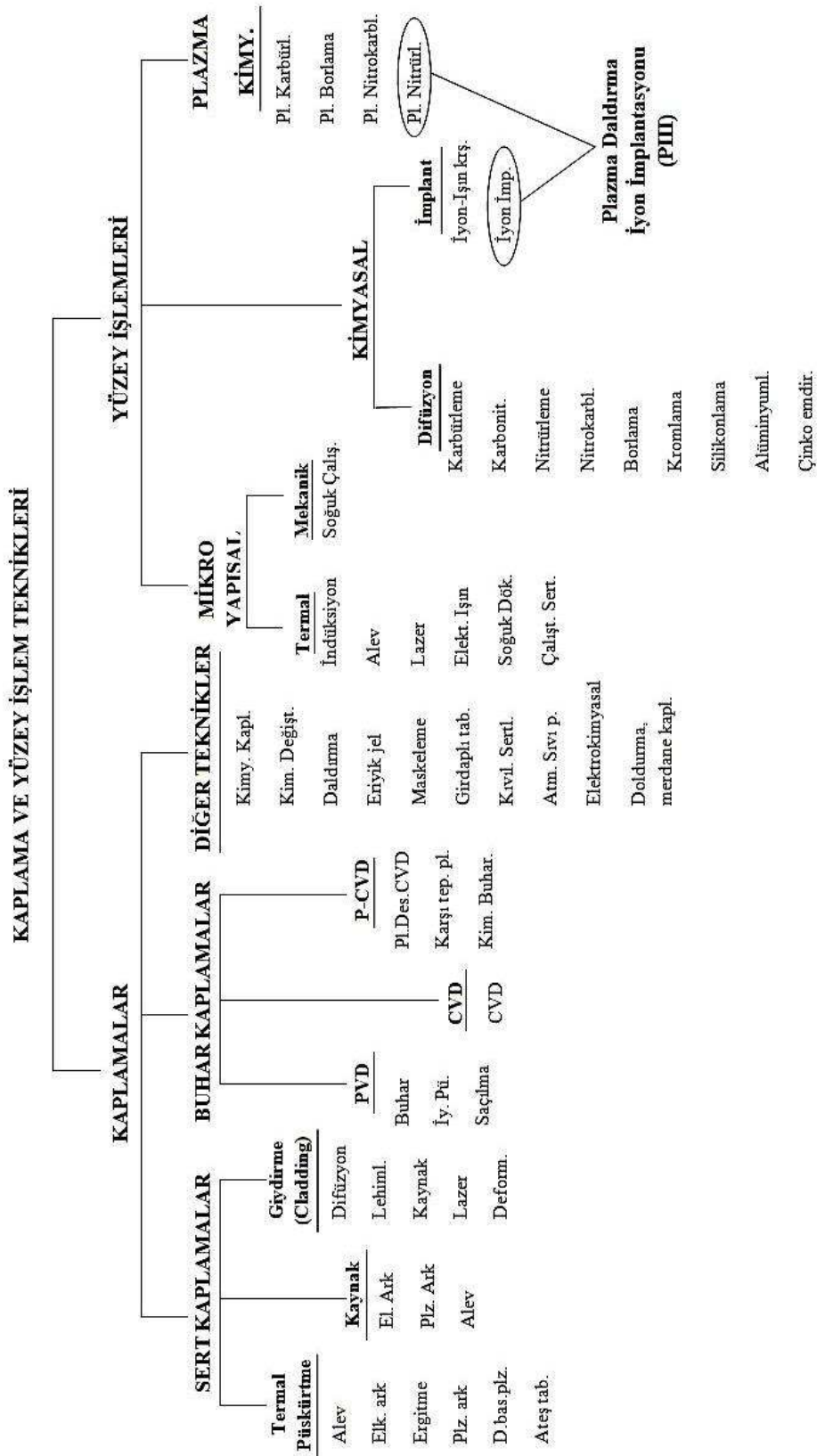
Seçme işlemi özetlenecek olursa, tasarımcı yüzey işleminin amacı hakkında karar vermek zorundadır. Yüzey takviyesinin tolare edilip edilemeyeceği, hangi özelliklerin gerekli olduğu ve hangi işlem sıcaklığının uygun olabileceği gibi hususlar belirlenmelidir. Belirli bir parçanın belirli bir işleme uygun olduğunun

kararı da aynı zamanda tasarımcının sorumluluğudur. Kaplamalar çoğu metale uygulanabilir fakat titanyum gibi bazı metallerin kaplanması zordur. PVD kaplamalar işlem sıcaklığına dayanabilen her hangi bir malzemeye uygulanabilir. Aynı durum termal püskürtme içinde geçerlidir. Sert tabakalar (füzyon) çoğu metal için uygundur fakat katı çözünürlük hususlarının dikkate alınması şarttır. Difüzyon işlemleri demir esaslı malzemelere uygulanır. Önemli nokta, tartışılan işlemin seçilen malzemeye uygulanabileceği, yani ona uygun olup olmadığıdır (Budinski, 1999).



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

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



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

3.2 Yüzey İşlemleri

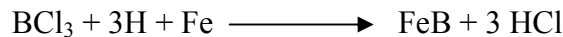
Tez kapsamında yüzey işlemleriyle ilgili olarak plazma ile yüzey sertleştirme işlemleri üzerinde durulmuştur.

3.2.1 Plazma İle Borlama

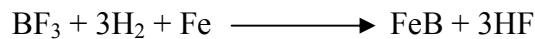
Borlama, bor elementinin yüksek sıcaklıkta metal yüzeyine yayılması ile yüzeyde borür tabakası elde etme işlemidir. Demir borürler ısıl ve elektrik iletkenliği gibi özelliklerinden başka yüksek sertlik gibi tipik seramik özellikleri de gösteren bileşiklerdir. Tane sınırları, dislokasyonlar, atom boşlukları gibi mikro hatalar ile yüzey pürüzlülükleri ve çizikler gibi yüzeyin daha reaktif olduğu yerler borür tabakası oluşumunun başlangıç noktalarıdır. Bu noktalarda Fe₂B çekirdekleri oluşur ve gelişir (Bayça ve Şahin, 2004).

Borlama işlemi katı, sıvı, gaz ve plazma ortamlarında yapılmaktadır. Plazma borlama BCl₃, BF₃, B₂H₆ ve TEB (trietil boran) gibi bor bileşikleri ve redüktan olarak hidrojen gazı kullanılarak, 800 – 1100 °C sıcaklıkta, yaklaşık 10⁻² Pa (10⁻⁴ mbar) gibi düşük bir basınçta oluşturulmuş bir plazma içerisinde yapılan borlamadır. Klasik borlama yöntemleri olan tuz borlama ve gaz borlama gibi işlemlerin çevreye kirlenici etkisi nedeniyle son yıllarda plazma borlama işlemi ile daha yoğun olarak çalışılmaktadır. Plazma borlama reaksiyonları şunlardır.

Bor klorür (BCl₃) ile borlama reaksiyonu



Bor florür (BF₃) ile borlama reaksiyonu



Plazma borlamanın avantajları yüksek enerji etkinliği, minimum çarpılma, düşük işlem sıcaklığıdır. Plazma borlamanın dezavantajı BCl₃ ve B₂H₆ gazları kullanılmasıdır. Bu gazlar, pahalı, zehirli, patlayıcıdır ve korozyona neden olmaktadır.

Borlama etkin bir yüzey sertleştirme işlemidir. Metallerin borlanması sonucu yüzeyde borür tabakası oluşur. Çelikler için Fe_2B ve FeB yapısında oluşan borür tabakası; 2000 HV civarındaki sertlik ve çok yüksek aşınma direncine sahip olması ve bu özelliklerini yüksek sıcaklıklarda koruyabilmesi gibi nedenlerden dolayı gelişen endüstride önem kazanan bir yüzey sertleştirme işlemidir. Ana metal ile karşılaştırıldığında borlanmış yüzeylerde önemli bir miktarda sertlik artışı sağlanır.

Ayrıca borlanmış yüzeylerde sürtünme katsayısı da önemli miktarda azalmaktadır. Makina parçalarındaki aşınma kayıplarının azaltılması çalışmalarında borlama işlemi alternatif bir yöntemdir. Özellikle darbesiz aşınmaların olduğu nozullar, otomotiv endüstrisi ve ekstruder vidası gibi makina parçalarında borlama ile yüzeylerin sertleştirilmesi aşınma miktarını önemli ölçüde azaltmaktadır.

3.2.2 Plazma İle Nitrokarbürleme

Malzeme yüzeyine belirli sıcaklık aralığında azot ve karbon atomlarının difüzyonunu içerir. İşlem sonucu yüzeyde beyaz tabaka ve onun altında difüzyon tabakası diye adlandırılan yapılar oluşur. Nitrokarbürleme işlemleri ilk kez 1950'lerde ortaya çıkmış ve o zamandan beri, mühendislik çeliklerinin aşınma, yorulma ve korozyon mukavemetini iyileştirmekte kullanılan termokimyasal bir işlem olmuştur. Oldukça kalın azot difüzyon bölgesi üzerine 10-20 μm kalınlıkta hegzagonal sıkı paket (HCP) karbonitrür (ϵ - $Fe_2-3(N, C)$) beyaz tabakası üretmek için parça yüzeyine azot ve karbon atomlarının eş zamanlı difüzyonu gerekir (Karakan, Alsaran, Çelik ve Yetim, 2004).

Plazma nitrokarbürleme işlemi, demir esaslı malzemelerin yüzeyine azot ve karbonun yayınmasını içeren termokimyasal işlemdir. Yüzeyde demir nitrür ile birlikte nitrür tabakası, onun altında da difüzyon tabakası oluşur. Bu işlemde kullanılan gazlar azot-hidrojen-metan veya azot-hidrojen-karbon dioksit'tir. Bu işlemin amacı, düşük karbonlu ve düşük alaşımlı çeliklerin yüzeyinde nitrür tabakası oluşturularak malzemenin korozyon ve aşınma dayanımını artırmaktır. Bu işlem çoğunlukla sade karbonlu çelikler ve düşük alaşımlı çelikler gibi piyasada ucuz olarak bulunabilen malzemelerin yüzeyini iyileştirmekte kullanılır. İşlem değişkenleri ile ilişkili olarak yorulma ve akma mukavemeti ve belirli hallerde

korozyon direnci artırılır. Aşınma ve korozyon direncindeki artış, yüzeyde oluşan tek fazlı beyaz tabaka (nitür) sayesinde gerçekleşir.

Nitrokarbürleme, katı, sıvı, gaz ve plazma konumlarında gerçekleştirilebilir. Günümüzde bu işlem hem sıvı hem de gaz atmosferinde çok sık olarak yapılmaktadır. Plazma nitrokarbürleme işlemi 450-580 °C sıcaklıklar arasında, demir esaslı malzemelerin yüzeyine azot ve karbonun difüzyonunu sağlayan termokimyasal bir işlemdir. Plazma nitrokarbürleme işlemleri, silah endüstrisi, tekstil makinaları dişlileri, krank şaftları gibi birçok makine parçasında aşınmayı azaltmada tercih edilmektedir. Bu yöntem, çelikler, dökme demirler, sinterlenerek üretilen mühendislik alaşımları başta olmak üzere geniş bir kullanım alanına sahiptir.

3.2.3 Plazma İle Karbürleme

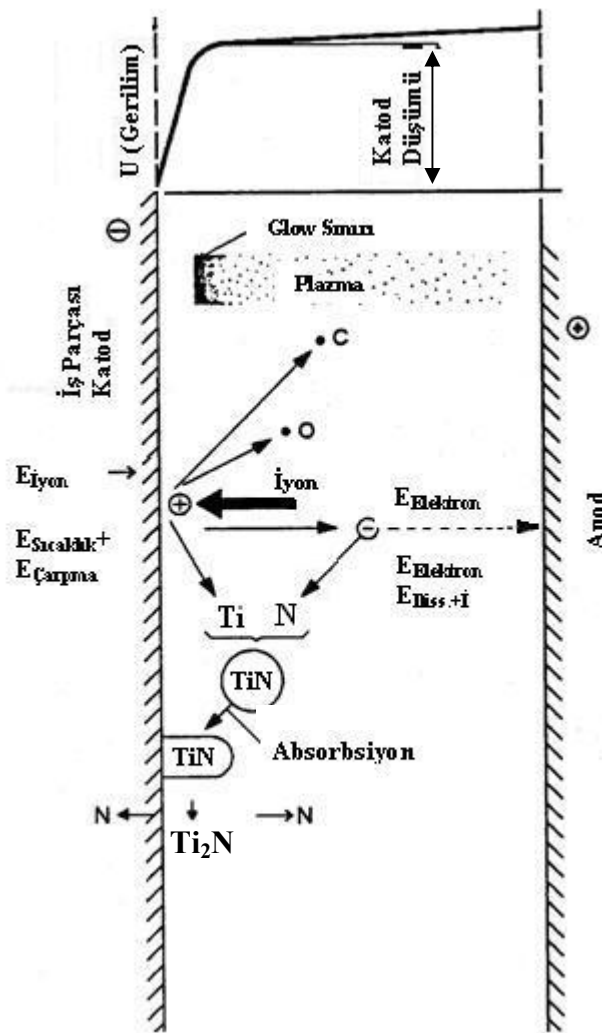
Karbürleme işlemi, düşük karbonlu çeliklerin 850-925 °C sıcaklıklar arasında yüzeylerine karbon emdirilmesi esasına dayanır. Plazma ile karbürleme işlemi, plazma ile nitürleme işlemi ile hemen hemen aynıdır. Sadece kullanılan gaz ve gerilim değeri farklıdır. Bu işlemde doğru akım kullanılmaktadır. Gaz basıncı 1,33-26,66 mbar olup, anot ve katot arasına genellikle 1000 voltluk bir gerilim uygulanarak plazma oluşturulur. Karbürleme gazı ise genellikle hidrokarbondur. Karbürleme işlemi ostenitik termokimyasal işlem olarak adlandırılabilir. Çünkü işlem tamamen ostenitik şartlarda meydana gelmektedir. Bu işlem 850-1050 °C arasındaki sıcaklıklarda yapılmaktadır. İşlem sonrası malzemenin ısıl çarpılması hemen hemen yoktur, çünkü soğuma vakum ortamında olmaktadır. Plazma ile karbürleme, işlem süresinin kısa olması, az distorsiyon ve yapının kontrol edilebilmesi gibi avantajlarından dolayı endüstride çok geniş uygulama alanı bulmuştur (Sever, 2003).

3.2.4 Plazma Nitürleme (İyonitürasyon)

3.2.4.1 Plazma Nitürlemenin Mekanizması

Plazma nitürlemenin mekanizması ile ilgili henüz kesin bir model mevcut değildir. Ancak plazma nitürleme olayını en iyi açıklayan modellerin başında

Edenhofer'in modeli gelmektedir (Edenhofer, 1974). Bu modele göre anod-katod arasına tatbik edilen gerilim nedeni ile anod-katod (iş parçası) arasında oluşan elektrik alanının plazma içindeki elektrik yüklü parçacıklara etki ettirdiği kuvvet sonucu hızlanan yüklü parçacıklar, özellikle katod (iş parçası) çevresinde çarpışma ile gaz atomlarını (N ve H) iyonize ederler. Bu sayede oluşan azot ve hidrojen iyonları da mevcut elektrik alanı etkisiyle gidip metal (iş parçası) yüzeyine çarparlar.



Şekil 3.5 Plazma nitrüleme işlemi süresince yüzey reaksiyonları (Kahraman, 2008)

Anormal boşalma şeklinde, anod-katod arasına tatbik edilen gerilimin anod-katod arasındaki dağılımı lineer olmayıp, gerilim düşümünün hemen hemen tamamı

katodun (iş parçası) birkaç mm çevresinde (önünde) gerçekleştiğinden bütün çarpışma ve iyonizasyonun tamamına yakını bu bölgede gerçekleşir Şekil 3.5. Bu olay iş parçasının tüm dış yüzeyine yayılır ve sonuçta iş parçasının dış yüzeyi ne şekilde (delikli, düz, karmaşık, pürüzlü v.s.) olursa olsun iş parçasının tüm dış yüzeyine homojen bir iyon bombardımanı, dolayısıyla homojen bir sertlik ve sertlik derinliği elde edilir.

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

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

b) Isınma: Yüzeye çarpan iyonlar iş parçasının içine doğru nüfuz ederken, kalan iyon enerjisi ısıya dönüşür. Bu ısı enerjisi parçanın istenilen sıcaklığa kadar ısınmasını sağlar.

c) Birikme: Yüzeye çarpan iyonların bir kısmı iş parçasına yayılırken, bir kısmı saçılma olayını sağlar. Saçılan titanyum atomları ile yüksek enerjili azot atomları yüzey civarında TiN şeklinde birleşip metal yüzeyinde birikebilirler. TiN bileşikler sıcak metal yüzeyinde kararsızdır, bundan dolayı kararlı diğer nitrürlere dönüşürler (Ti₂N). Dönüşme sırasında serbest kalan azot atomları metale yayılır veya plazmaya döner.

3.2.4.2 Plazma Nitrülmenin Avantajları

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

1) İyon nitrüleme termokimyasal bir yöntemdir, plazma işleminde zehirli olmayan maddeler kullanılır, böylece işletme ortamı çok temizdir ve çevre kirliliği yaratacak etmenlere sahip değildir

2) Geleneksel metodlarla karşılaştırıldığında, iyonize olan gazın saçılma davranışından yararlanıldığından işlem zamanı daha kısadır. İşlem zamanı plazma (iyon) nitrürlemede 15-20 dk'dan 48 saate kadar değişirken, gaz nitrürlemede 80 ila 100 saat arasında değişmektedir

3) Parlak boşalma ile iş parçası direkt ısıtıldığından, iş parçasını ısıtmak ve sıcaklığını korumak için ilave ekipmanlara gereksinim yoktur. Elektrikli ısıtıcıların kullanımı ile kıyaslandığında ekipmanın enerji tüketimi yarı yarıya düşmektedir.

4) İşlem düşük gaz basınçlarında gerçekleştirildiğinden gaz sarfiyatı düşük olmaktadır. Gaz tüketiminin düşük olması nedeniyle işletme maliyeti oldukça düşüktür.

5) Malzemeye bağlı olarak nitrürleme sıcaklığını (380 °C den 860 °C ye kadar) ayarlamak mümkündür. Normal yüzey sertleştirme işlemlerine göre daha düşük sıcaklıklarda işlem yapılabilir.

6) İşlem vakum ortamında yapıldığından, yüzeyde oksitlenme olmaz ve yüzey pürüzlülüğü çok azdır. Böylece nitrürleme sonrası ilave bir işlem gerekmez. Ayrıca boyutsal şekil değişimi hemen hemen hiç yoktur ve metalurjik fazların oluşumuna daha fazla kontrol olanağı sağlar.

7) Gaz oranının ayarlanması ile beyaz tabakanın kompozisyonunu ayarlamak mümkündür. Böylece uygulama için uygun mekanik özellikler elde edilebilir.

8) Değişik şekillere sahip parçalar nitrürleme işlemine uygun olup, bu parçaların her yerinde homojen nitrür tabakası elde etmek mümkündür.

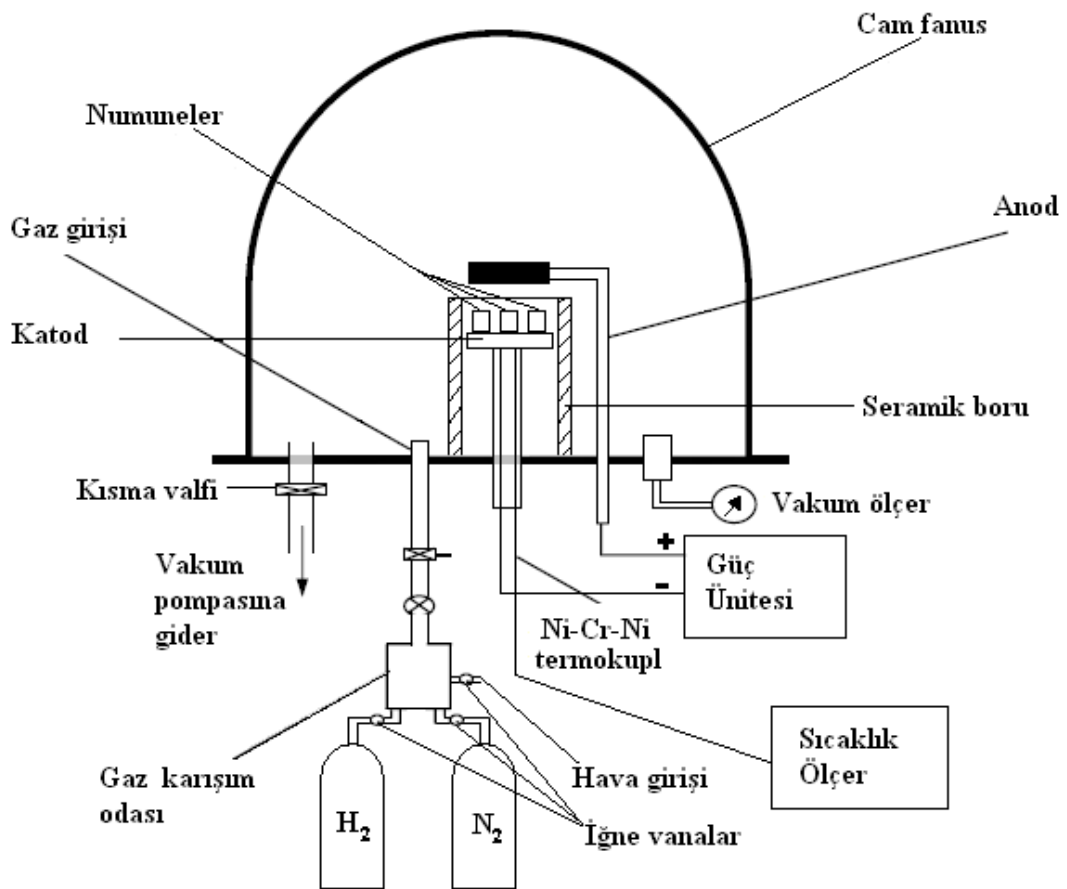
9) Yüzey sertleştirme işlemi istenmeyen yerleri maskeleyebilir.

10) Otomasyona uygundur.

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

3.2.4.3 Plazma Nitrüleme Yöntemi Ekipmanları

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



Şekil 3.6 Plazma nitrüleme sistemi şematik resmi

- Vakum pompası: Plazma nitrüleme düzeneğinin temel elemanlarından birisi olan vakum pompası istenen vakumu kısa bir sürede sağlayacak şekilde seçilir. Vakum pompaları $1,013 - 1,013 \cdot 10^{-3}$ bar (760-1 Torr) kaba vakum, $1,013 \cdot 10^{-3} - 1,013 \cdot 10^{-6}$ bar ($1 - 10^{-3}$ Torr) ince vakum, $1,013 \cdot 10^{-6} - 1,013 \cdot 10^{-9}$ bar ($10^{-3} - 10^{-6}$ Torr)

yüksek vakum ve $1,013 \cdot 10^{-9}$ - $1,013 \cdot 10^{-16}$ bar (10^{-6} - 10^{-13} Torr) çok yüksek (ultra) vakum olarak tanımlanır (Bengisu, 1983).

- Vakum kabı: Vakum kabı, içerisine işlevi olan elemanları alabilecek minimum büyüklükte olmalıdır. Bunun nedeni, vakuma alınacak hacmin mümkün olduğunca küçük tutulmasıdır. Vakum kabı, birbirleriyle sızdırmazlık elemanı ile birleştirilen biri sabit, diğeri hareketli (hareketli kısım fanustur) iki temel kısımdan ibarettir. Hareketli kısım işlem esnasındaki olayları izleyebilmek için vakuma dayanıklı camdan olabileceği gibi, üzerine cam pencere takılmış metal bir silindir de olabilir. Bu durumda, fanus anod (+ uç) olarak kullanılabilir. Vakum kabının en önemli elemanı sabit kısım olan ve üzerine bağlantıların yapıldığı kısımdır. Bu sabit kısım tabla olarak adlandırılır. Tabla, paslanmayı önlemek açısından paslanmaz çelikten imal edilebileceği gibi karbonlu çelikten de olabilir. Bir tabla üzerinde şu elemanlar bulunmalıdır.

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

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

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

- Güç kaynağı: Plazma nitrürleme düzeneğinin sağlıklı çalışmasını sağlayan en önemli kısımlardan birisidir. Yüzey mühendisliğinde doğru akım güç kaynakları kullanılmaktadır, fakat günümüzde darbeli doğru akım (pulsed DC) veren güç kaynakları da kullanılmaktadır.

- Gaz vericileri: Plazma nitrürlemede kullanılan gazlar N_2+H_2 , N_2+H_2+Ar karışımları olabildiği gibi, amaca göre bunlara hidrokarbon gazı ilave edilmiş karışımlarda kullanılabilir. Azot gazı nitrürlemeyi sağlarken, hidrojen gazı da azottan daha düşük disasyasyon ve iyonizasyon enerjisine sahip olduğundan dolayı parlak boşalma olayını başlatabilmek ve malzeme yüzeyinin temizlenmesi açısından gereklidir.

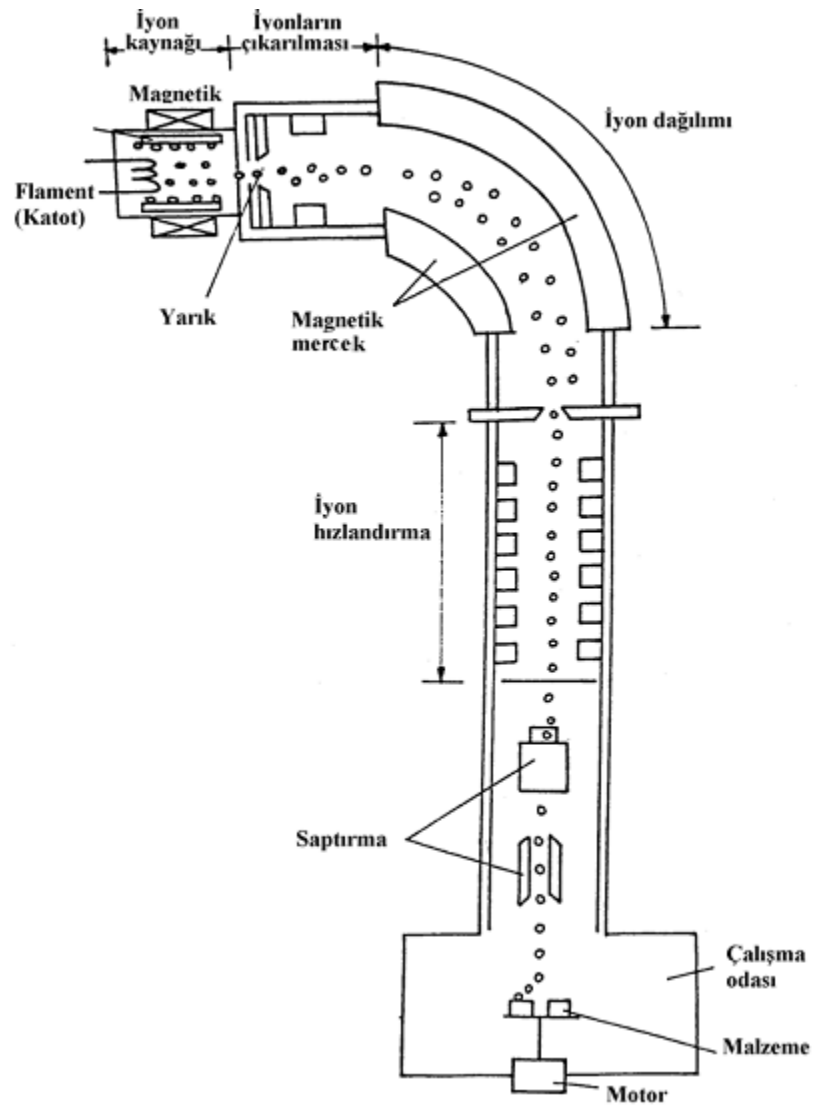
3.2.5 İyon İmplantasyonu (İyon Aşılama)

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

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

Günümüzde, iyon implantasyonu malzemelerin mekanik ve kimyasal özelliklerinin iyileştirilmesinde güçlü bir metot olarak tanımlanmaktadır. Bir veya birden fazla elementin atomları iyon haline (pozitif yüklü atomlar) getirilerek vakumda (havasız alınmış, çok düşük basınçlı ortamda) yüksek gerilim altında (10.000 ile 150.000 Volt) hızlandırılarak bir malzeme yüzeyine büyük kinetik enerjilerle bombardıman edilerek yüzeyden içeri doğru (0.1- 3 mikron) derinliğe nüfuz ettirilir.

Pratikte çeşitli iyon implantasyon yöntemleri mevcut olup, bunların hepsinde atomlara dışardan enerji vererek, onları iyonize etmek suretiyle oluşturulan iyonlar elektrik ve magnetik alan kuvvetleri ile yönlendirilip, hızlandırılarak, katı metaller üzerine bombardıman edilir. Buradaki iyonizasyon işlemi genellikle plazma ortamında, plazma enerjisi sayesinde gerçekleştirilmektedir. Çarpan iyon ışınının meydana getirdiği atomik yer değişim, kafes hasarına yol açar. İyon implantasyonu basma gerilimleri oluşturur. Bu gerilimler var olan çatlakları kapatır ve yeni çatlak oluşumunu engeller.



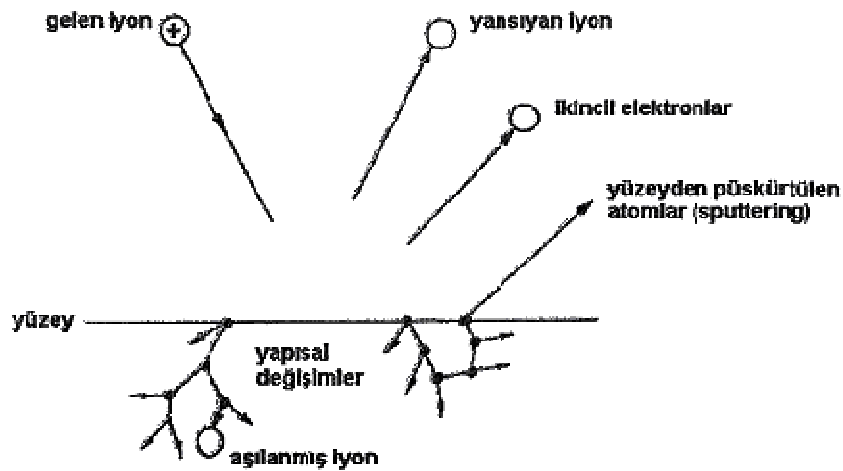
Şekil 3.7 İyon implantasyonu sisteminin şematik şekli

Gelen iyonun malzemede oluşturacağı yeni yüzey, işlem sırasında iyon ışınıyla gelen enerjinin miktarına büyük oranda bağlıdır. Her bir etki, farklı enerji aralığında oluşur. Nüfuz eden iyonlar yüzey malzemesiyle etkileşerek, yakın yüzey bölgesinin bileşim ve yapısının değişimine neden olur. Gelen iyonlarca oluşturulan çarpışma şelalesi, atomların kafes konumlarının değişmesine neden olurlar. İyon implantasyon işlemi kaplama işleminden farklıdır, meydana getirilen tabaka malzemenin iç kısımlarında difüzyonla tabaka oluşturma esasına dayanmaktadır.

3.2.5.1 İyon İmplantasyonunun Metalurjik Etkileri

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

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



Şekil 3.8 Metal yüzeye çarpan yüksek enerjili iyonun davranışı

İmplant edilmiş malzemedeki değişimler;

- İmplant edilmiş iyonlar dislokasyonlar gibi yapı hatalarıyla etkileşerek bunların hareketini zorlaştırır ve önler,

- Yüzeğe yakın bölgeye zorla enjekte edilen atomlar kalıcı basma gerilmeleri oluşturur. Bu da, yüzeğe çatlaklarının aşınma koşullarında açılma eğilimini azaltır,

- İşlem esnasında azot iyonlarının krom ve vanadyum gibi alaşım elementleriyle birleşmesi sonucu yüksek sertliğe sahip nitürler oluştururlar,

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

3.2.5.2 İyon İmplantasyonunun Diğer Yöntemlerden Farkları

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

- Yüksek enerjiye sahip (> 10 keV) iyon implantasyonu bileşiminde termodinamik bir sınırlama olmadan yüzeğe yakın bir bölgede özel bir atomik karışım oluşturur.

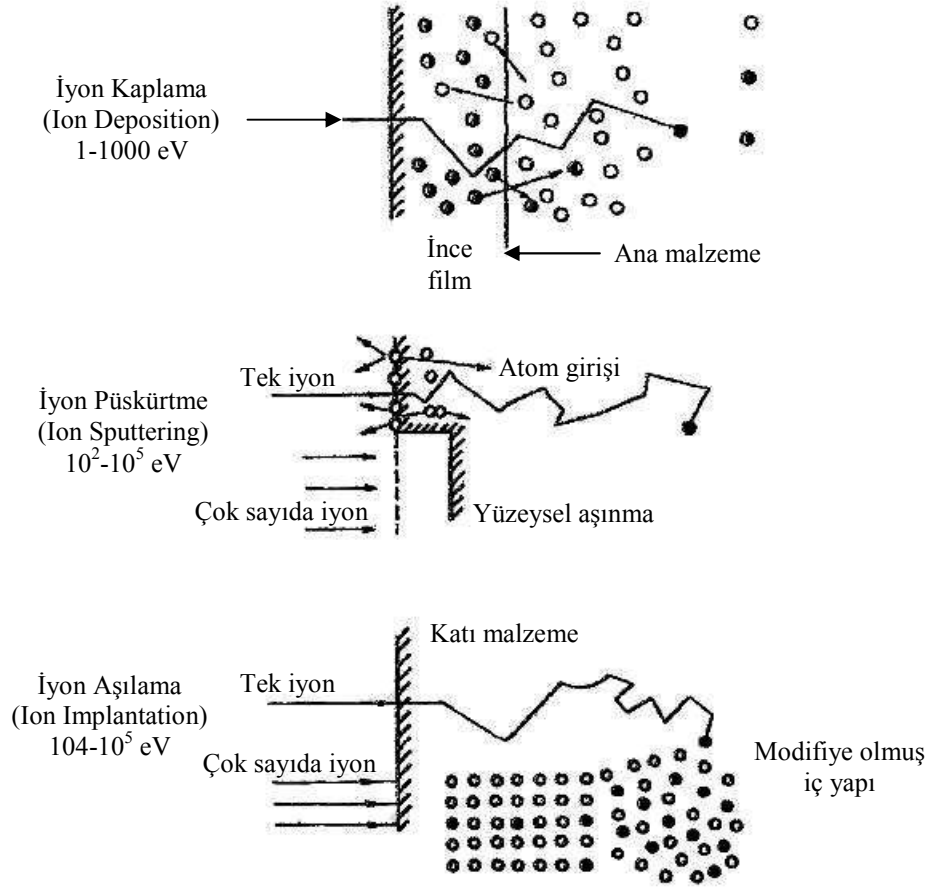
- Elde edilen derinlik ve yoğunluk profilleri, iyon akışı ve kinetik enerjinin optimize edilmesi ile kontrol edilebilir.

- Çarpan iyon ışınının neden olduğu atomik yer değişimi, atomik taşınımını teşvik eden büyük kafes hasarlarına yol açabilir.

- İşlem, kafes yapısı içinden önemli derecede atom çıkarma işlemidir.

- İyon implantasyonu atermal (ısıl olmayan) bir prosestir.

- İyon implantasyon işleminin en önemli özelliği malzeme sınırlaması olmamasıdır, tüm metalik malzemelere uygulanabilir.



Şekil 3.9 Enerjilerine göre iyon bombardımanı etkileri

3.2.5.3 İyon İmplantasyonunun Avantaj ve Dezavantajları

İyon aşılama işleminin avantajlarını şu şekilde belirtmek mümkündür;

- Hemen hemen her elementin malzeme içerisine aşılması mümkündür.
- Malzeme sınırlaması yoktur, tüm metalik malzemelere uygundur.
- Herhangi bir termodinamik sınırlama olmadığından, difüzyon için yüksek sıcaklıklara ve kimyasal reaksiyonlara ihtiyaç yoktur.
- İşlem sıcaklığı düşük olduğundan (150 °C' nin altında) malzemede herhangi bir çarpılma ve kırılma meydana gelmez.
- Son yapılan işlemdir, yüzeylerin parlaklığı işlem sırasında bozulmadığından tekrar parlatma gerektirmez.

- İyon aşılama bir kaplama yöntemi olmadığından yapışma, sıyrılma, dökülme gibi problemleri yoktur.
- Malzeme boyutlarında herhangi bir değişiklik meydana getirmediğinden, hassas toleranslara sahip parçalara uygulanabilir.
- Malzeme boyutunda büyüme ve yüzey işlemleri yoktur.
- İşlem vakum altında uygulandığından, malzemenin oksitlenme tehlikesi yoktur.
- Vakum işlemi temizdir, zehirli değildir.
- Bu yöntemle katı çözülebilirlik sınırı aşılabılır.
- Difüzyon tabakası yüzeyi ve iyon türlerine göre değişkendir.
- Alaşımlama difüzyon sabitinden bağımsızdır.
- Keskin ara yüzey olmaması nedeniyle adhezyon sorunu yoktur.
- Otomasyona elverişli olduğundan yüksek kontrol özelliği vardır.
- İşletme maliyeti düşüktür.

İyon aşılama işleminin dezavantajlarını şu şekilde belirtmek mümkündür;

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

3.2.6 Plazma Daldırma İyon İmplantasyonu (Plazma Daldırma İyon Aşılama)

Plazma daldırma iyon implantasyonu (PIII veya PI^3) yöntemi, yüksek enerjiye sahip iyonların yüzeye bombardımanı ile iyi bir yüzey modifikasyonu sağlar. PIII yüksek enerjili iyon destekli biriktirmede de (deposition) kullanılmaktadır. PIII

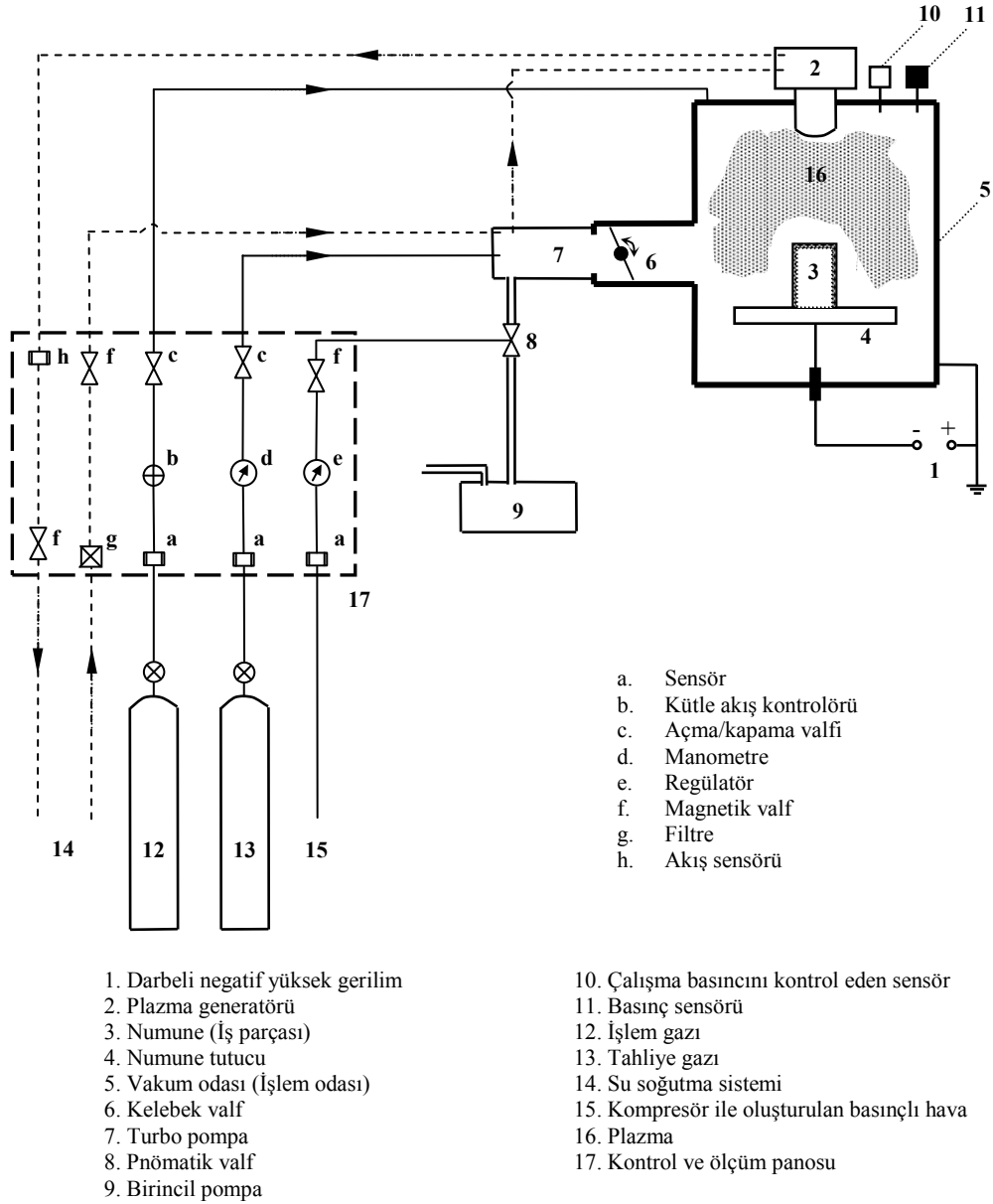
tekniki üzerine çalışmalar ilk olarak metal yüzeylerin paslanma ve aşınmaya karşı dayanıklılıklarının artması ve iletkenlerin elektriksel iletkenliklerinin artırılması ile başlamıştır. PIII yönteminin en önemli avantajı karmaşık geometrili parçaların yüzeylerinin iyileştirilebilmesidir. PIII, iyon implantasyonu ile plazma nitrüleme yöntemlerinin karma bir tekniği olarak ortaya çıkmıştır. PIII tekniği, iyon implantasyonu yönteminin çok sık işlem tabakası oluşturması, karmaşık parçalarda işlemin uygulanmasının zorluğu gibi dezavantajları ortadan kaldırmak ve aynı zamanda plazma nitrülemeden daha düşük sıcaklıklarda uygulanabilen bir yöntem geliştirme çalışmaları sonucu ortaya çıkmıştır.

PIII ile metal yüzeylerin ıslahında azot, karbon ve bor gibi elementlerin iyonları metal yüzeylerine enjekte edilmektedir (aşılanmaktadır). PIII işleminde vakum ortamında bir darbeli doğru akım kaynağının negatif kutbu (katot) işlem görecektir parçaya bağlanır ve bir plazma üretici aracılığıyla plazma oluşturulur. Plazmanın olduğu işlem odasına işlem gazı verilir. İşlem gazı olarak genellikle N_2 (azot) kullanılmaktadır. Plazma içine giren N_2 molekülleri öncelikle plazma içindeki hareketli parçacıklara (örneğin elektron ve iyonlara) çarparak disosiyasyon olup atomlarına ve akabinde de iyonize olup iyon ve elektronlarına ayrılmaktadırlar. Oluşan işlem gazının iyonları (N^{+1}) tatbik edilen gerilim sonucu oluşan elektrik alanı etkisinde kalarak $\vec{F}=q\vec{E}$ kuvveti (yükü parçacığı hareket ettiren kuvvet) ile katoda (iş parçasına) yönelerek, belirli bir hız ve kinetik enerji ile iş parçasına (katoda) çarparlar. Pozitif iyonlar negatif kutup olan iş parçasına çarparak parça yüzeyinden içeriye doğru difüze olurken, bir kısım enerji ısı enerjisine dönüşür ve iş parçasını ısıtır.

Plazma daldırılmalı iyon implantasyonu (PIII), karmaşık geometrili nesnelere geleneksel ışık-hattı yöntemi ile iyon implantasyonu yapılamadığı için geliştirilmiştir. İyon implantasyonunda, üreteçten çıkan iyonlar bir ışık hattı (görüş hattı) boyunca doğrusal bir yol izleyerek implantasyonu yapılacak parçaya ulaşırlar. Bu durumda arzu edilen implantasyonunun gerçekleştirilebilmesi, parçanın ve iyon ışınının uygun şekilde yönlendirilmesine bağlıdır. Eğer parça yüzeyi düz değil de ayrıntılı bir geometriye sahip ise, iyonlar doğrusal yol izledikleri için yönlendirmeler yeterli olmaz ve yüzeyin her yerinde istenilen implantasyon sağlanamaz. Plazma daldırma iyon implantasyonunda ise işlem görecektir parça ne kadar karmaşık

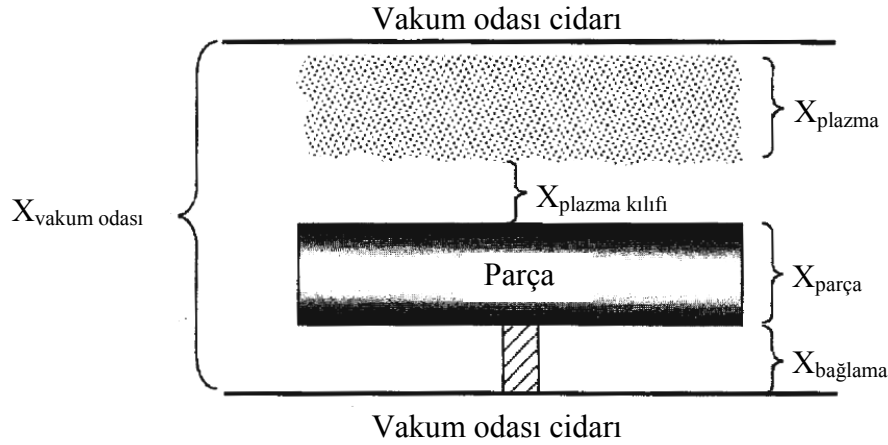
geometride olursa olsun, parça plazma halindeki iyon bulutu içerisinde daldırıldığı için parçanın yüzeyine veya yüzeylerine istenildiği gibi implantasyon işlemi yapılabilir.

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



Şekil 3.10 Plazma daldırma iyon implantasyonu sistemi şeması

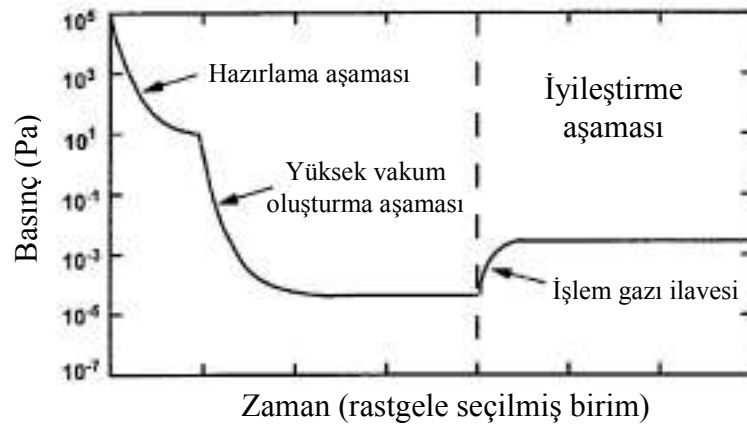
- Vakum odası: Vakum odası ölçüleri, plazmayı, plazma kılıfını, parçayı ve bağlama elemanı ölçülerini içerecek şekilde dizayn edilir. Vakum odası geometrisi silindir, dikdörtgen, kare veya zil formunda olabilir ve yere düşey veya yatay olarak yerleştirilerek dizayn edilir. Vakum odası paslanmaz çelik,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



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

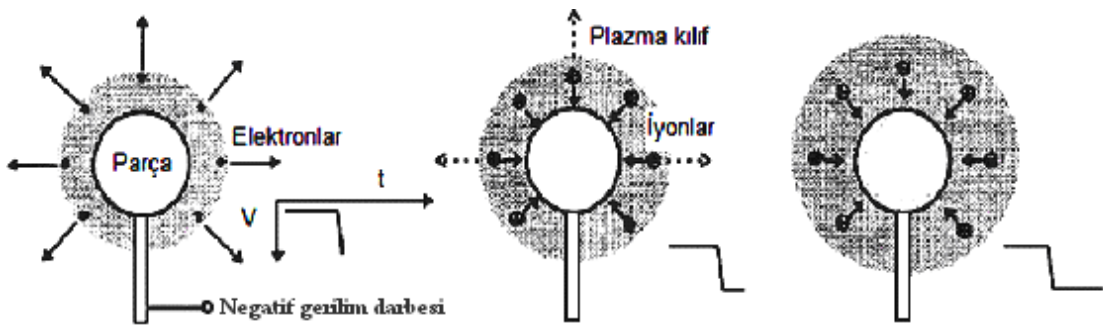
- Vakum oluşturma sistemi: Vakum çemberi içindeki basıncı $10^{-5} - 10^{-3}$ mbar ($10^{-3} - 10^{-1}$ Pa) değerlere kadar düşürmeyi sağlar.

- Gaz besleme sistemi: İyonizasyonu sağlanacak gazı vakum odası içine vermeye yarar.



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

- Yüksek gerilimli darbe (şok gönderme) generatörü: İş parçasına bu generatör ile, birkaç kilovolttan 100kV'a kadar değişen negatif yüksek gerilimli darbe öngerilimi uygulanır. Uygulanan negatif gerilim elektronları iş parçasından uzaklaştırırken, artı iyonları plazmadan iş parçasına doğru hızlandırır. Literatürde darbe süresi birkaç saniyeden 150 μ s'ye kadar verilmiştir. Bu darbe tekrarlama frekansları birkaç Hertz'den 3kHz'e kadar değişmektedir. Plazma içindeki iyonlar iş parçasına doğru hızlandırılırlar ve numuneye implante edilirler. Bu işlem numune yüzeyinin her tarafına aynı zamanda yapılır. İş parçasının yalnızca numune tutucuya temas eden kısmı korunmuş olur. Şekil 3.13'te yüksek gerilim darbeleri esnasındaki işlem gösterilmiştir. Darbe esnasında meydana gelen elektrik alanında, iyonlardan daha hızlı hareket eden elektronlar negatif öngerilim ile kutuplanmış numuneden uzağa hızlandırılmaktadır.



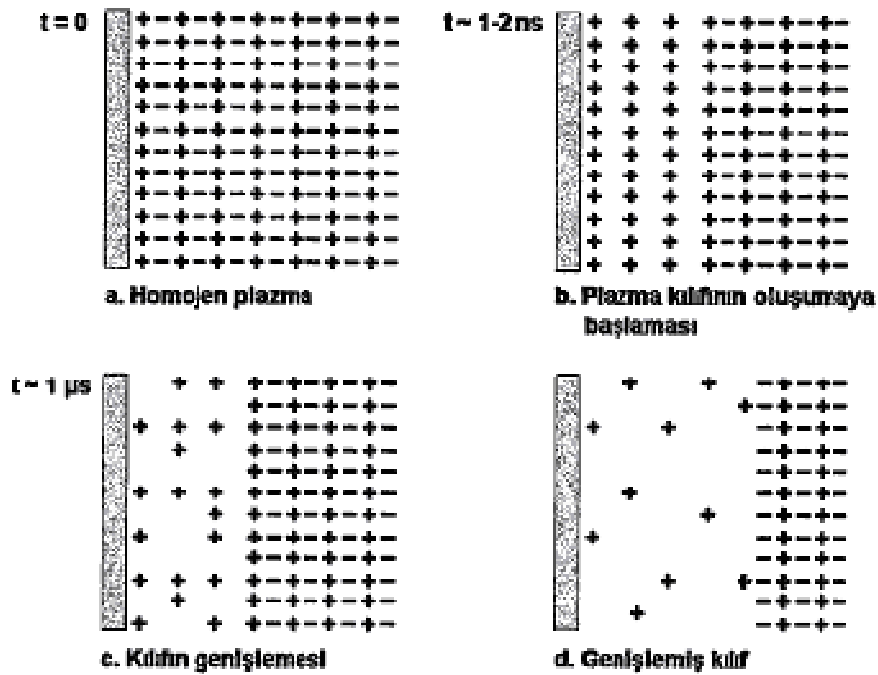
Şekil 3.13 Plazma kılıfı oluşturma sürecinin (Yüksek gerilim darbesi sırasındaki süreç) gösterim şeması; yüksek gerilim darbeleri numuneye uygulanıp; elektronlar geri püskürtülerek; iyonlar numuneye doğru hızlandırılmış ve plazma kılıfı genişlemiştir (Ensinger, 1998)

- Plazma üretici: Plazma birkaç teknik ile elde edilmektedir. En önemlileri öngerilim ince telle d.c. parlak boşalma, mikrodalga uygulama, çoğunlukla elektron atom savurucu rezonans biçimi ve kapasiteli veya indüktiveli bağlantılı radyo frekansıdır. En basit ve pahalı olmayan metot d.c. parlak boşalma metodudur. Öngerilim ince telle d.c. parlak boşalmalı yöntem, ilk plazma kaynaklı iyon implantasyonu (PSII) deneyleri için kullanılmıştır. Tipik olarak oldukça düşük iyon yoğunluğu sağlar. İnce tel plazma içerisinde metal kirlenmesi oluşturabilir. Bu tez çalışmasında kullanılan PIII sistemi bir mikrodalga üretece sahiptir.

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

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

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

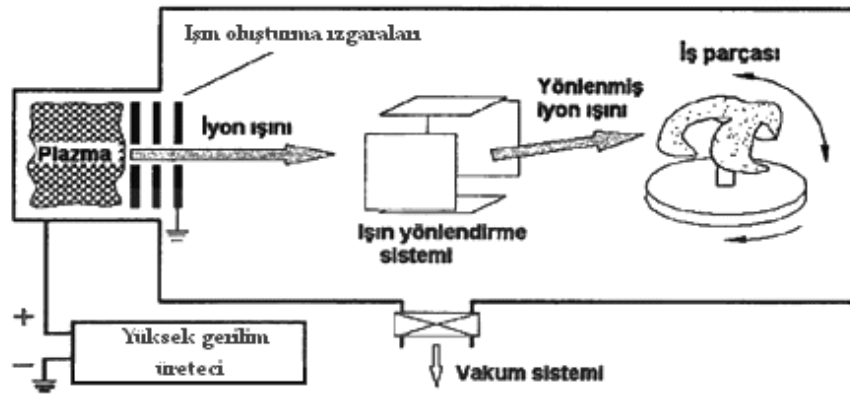


Şekil 3.14 Plazma kılıfı içindeki iyon ve elektronların zamana bağlı davranışları
(Anders, 2000)

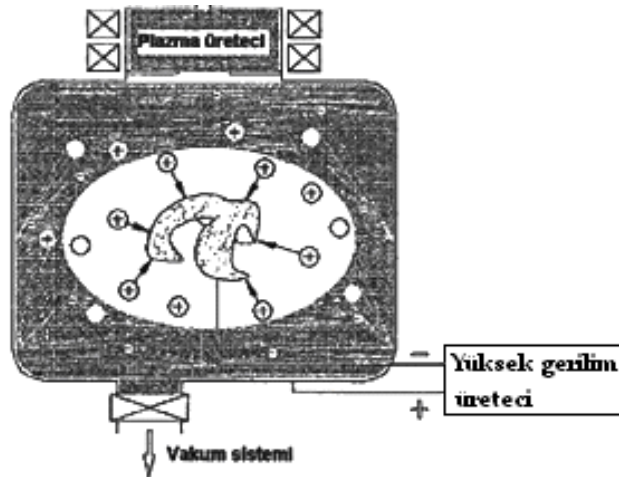
3.2.6.1 Geleneksel İyon İmplantasyonu İle Plazma Daldırma İyon İmplantasyonunun Karşılaştırılması

Geleneksel iyon implantasyonu yöntemi, plazmadaki iyonların hızlandırma ızgaralarından geçirilerek hızlandırılması ve iyon ışını demeti halinde bir ışık hattı boyunca iş parçası yüzeyine bombardıman edilmesi esasına dayanır. Bir başka deyişle; iyonlar malzeme yüzeyine dik gelirler ve görüş hattı boyunca yüzeyden içeriye girerler. Eğer iş parçası düzlemsel değilse, yani karmaşık bir geometriye sahipse, bütün yüzeylerinin aşılabilmesi için iş parçasının implantasyonu sırasında parça geometrisine uygun olarak döndürülmesi gerekir. Bu da yöntemde karmaşıklık katar ve işlem maliyetini yükseltir (Şekil 3.15 a). Plazma daldırma iyon implantasyonu, geleneksel iyon implantasyonu teknolojisinden farklı bir sistemdir. PI^3 yöntemi, geleneksel iyon ışını implantasyonu yönteminde bulunan görüş hattı kısıtlamasını giderir. PIII tekniğinde, yüzeyi implantasyona tabi tutulacak iş parçası plazma ortamına daldırılır. Parçaya darbeler (puls) halinde uygulanan yüksek negatif

gerilim, artı yüklü iyonlar elektrik alan kuvveti ile katoda çarparlar ve implantasyon gerçekleştirilir (Şekil 3.15 b).



(a) Geleneksel iyon aşılama sisteminin şematik gösterimi

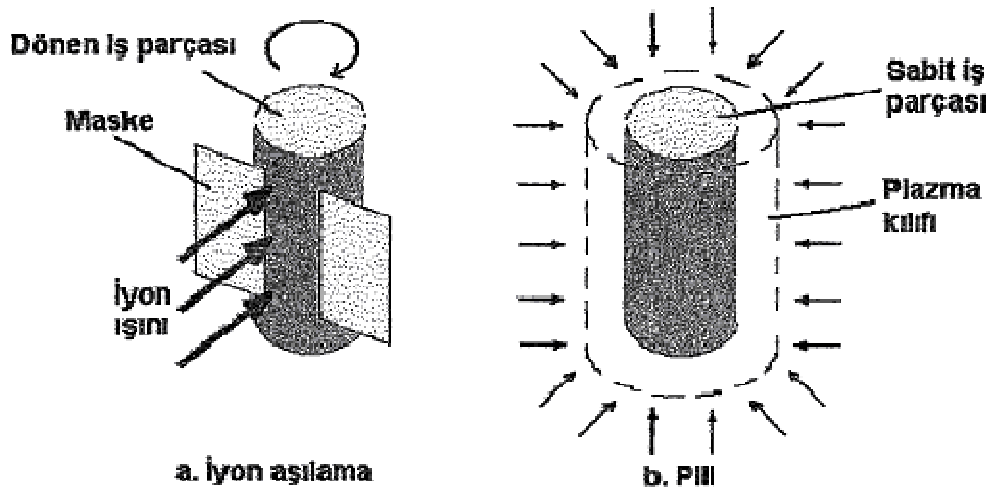


(b) Plazma ortamında iyon aşılama sisteminin şematik gösterimi

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

Geleneksel iyon implantasyonunda gelen iyon ışını yüzeye dik çarptığı zaman implantasyon en iyi seviyede gerçekleşir. İyon ışınının gelme açısının normal yüzeye göre en fazla 20° ile 30°'lik sapma yapmasına izin verilebilir ve bunun için iş parçasında maskeleme kullanılmalıdır. Geleneksel iyon implantasyonunda, yüzeydeki iyon dozunun homojenliğini sağlamak için maskeleme yapmak gerekir (Şekil 3.16 a). Aksi halde implantasyon sırasında implantasyondan ziyade yüzeyden saçılma meydana gelir. İş parçası maske kullanımı için yeterince simetrik bir yapıya

sahip olsa bile, maskeleme işlemi sistem performansını düşürür, çünkü maskenin üstünden sıyrılan ışın parçası üretim veriminde bir kayıp oluşturur. Bunun yanında, maskenin malzemesi iş parçası malzemesinin aynısından yapılmadığı sürece maskenin saçılması iş parçasını kirletebilir. PIII sisteminde iyonlar, yüzeye dik gelir. Dolayısıyla PIII sistemi, geleneksel ışık hattı sisteminin ışık hattı sorununu giderdiği gibi doz sorununu da çözmüş olur (Şekil 3.16 b) (Anders, 2000).

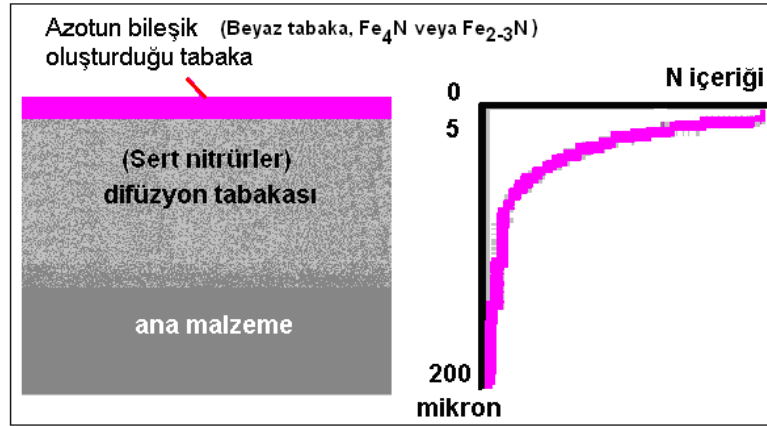


Şekil 3.16 İyon implantasyonu ve PIII'nin şematik olarak karşılaştırılması (Anders, 2000)

3.2.6.2 Plazma Nitrürleme İle Plazma Daldırma İyon İmplantasyonunun Karşılaştırılması

Plazma daldırma iyon implantasyonu, ilk olarak büyük parçaların azot iyon implantasyonu için geliştirilmiştir. İlk bakışta bir azot PIII sistemi, metal parçaların yüzey sertleştirilmesinde yaygın olarak kullanılan plazma nitrürleme sisteminden farksızmış gibi görünebilir. İki yöntem arasındaki fark, iş parçası yüzeyine gelen gerilim ve ortalama güç yoğunluğudur. Plazma nitrürleme (DC) nispeten düşük gerilim ve çok yüksek akım gücü kullanır. Bu durum, iş parçası üzerinde oldukça büyük bir ortalama güç yoğunluğu oluşturarak iş parçasını 500°C'tan daha yüksek sıcaklıklara ulaştırır. Bu yüksek sıcaklık, azotun iş parçası yüzeyinden içeriye birkaç milimetreden daha fazla difüze olmasına neden olur. PIII'da çok yüksek bir gerilim

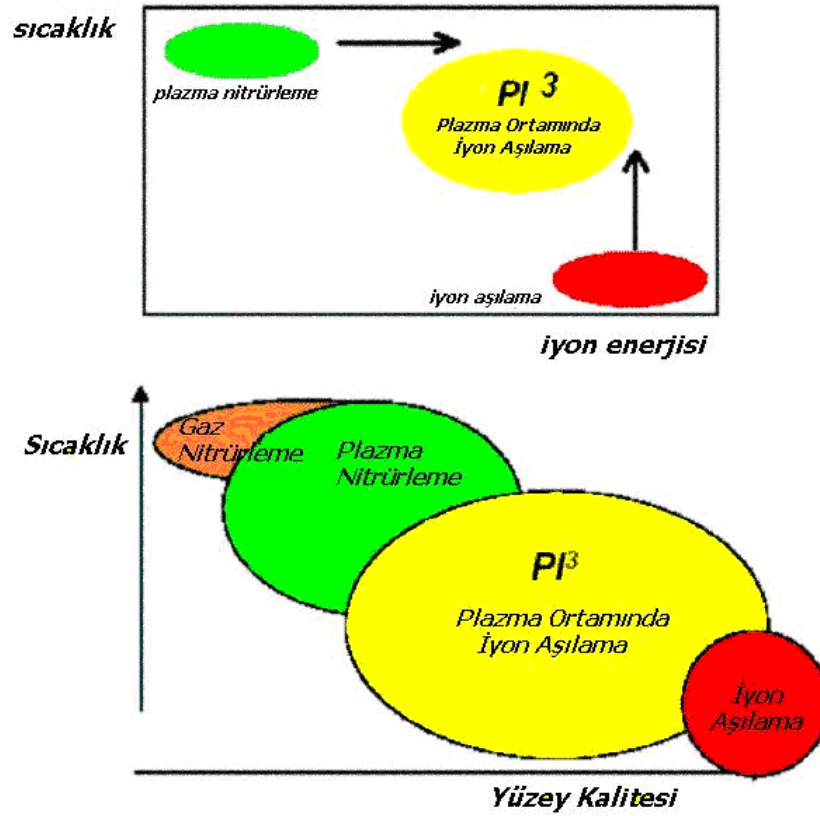
üretici kullanılır, tepe akımı yeterince büyük olmasına rağmen puls monitörünün DC (Dogru Akım) şarj ünitesi zaman ortalamalı akımı sınırlandırır ve böylece iş parçası üzerindeki ortalama güç yoğunluğunu azaltır. Nitritleme yöntemiyle yüzey sertleştirmenin getirileri tartışılmazdır. İşlem teorik olarak 400-600 °C sıcaklıklarda gerçekleştirilen, elektriksel olarak iletken malzeme yüzeyine azot arayer atomunun yayınma işlemidir.



Şekil 3.17 Nitritlemenin şematik tanımı (Saklakoğlu, 2004)

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

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



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

3.2.6.3 Plazma Daldırma İyon İmplantasyonu'nun Avantajları

Plazma daldırma iyon implantasyonu'nun avantajları şu şekilde sıralanabilir:

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

İyon İmplantasyonu'nda yapışma söz konusu değildir. İyon implantasyonunda yüzeyde meydana gelen yapısal değişiklik ile implante edilen malzeme ana malzemenin bir parçası durumunu alır.

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

3.2.6.4 Plazma Daldırma İyon İmplantasyonunun Dezavantajları

Plazma Daldırma İyon İmplantasyonu'nun dezavantajları ise şunlardır:

- Termomekanik işlemlerde değişime uğramış bölgenin derinliğinin 20-3000 μm olduğu düşünülürse, plazma daldırma iyon implantasyonu'nda değişime uğramış bölgenin derinliği çok sığdır (0.1-2 μm).
- Yüksek kurulum maliyeti spesifik yüzeyin son derece önemli ya da yüksek güvenilirlik gerektiren parçalara uygulanabilirliği ile sınırlıdır.
- Geleneksel iyon aşılama yarı iletken uygulamalarda kullanılan kütle ayırıcı sistem PIII'de yoktur.
- Pratik uygulamalarda gerilim belirli sınırlar içerisinde uygulanabilmektedir.
- Aşılana iyon dozunun işlem sırasında tam olarak tespiti zordur.

3.2.6.5 Plazma Daldırma İyon İmplantasyonunun Uygulama Alanları

Tüm dünyada ileri araştırma laboratuvarlarında plazma daldırma iyon implantasyonu tekniği üzerinde araştırmalar sürdürülmektedir. Günümüzde, iyon

aşılama malzemelerin mekanik ve kimyasal özelliklerinin iyileştirilmesinde güçlü bir metot olarak tanımlanmaktadır. Yarı iletken endüstrisinde iyon aşılama uygulaması transistörlerin, metal oksit yarı iletkenlerin, diyodların ve kapasitörlerin imalinden bugünün mikroişlemci cihazlarının üretimine kadar yaygın şekilde uygulanmaktadır. Yeni aşılama tekniklerinin geliştirilmesi ile iyon aşılamanın kullanım maliyetleri daha ekonomik hale getirilmiş ve endüstriyel uygulamaları artmıştır.

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

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

- Medikal alanda; kalça, diz protezlerinde, total eklem implantlarında (bilek, omuz, parmak) 316L paslanmaz çelikten yapılan kırık kalça ve uzun kemiklerde kullanılan sıkıştırma protezlerinin bio-uyumlulukları iyileştirilir. Ömürleri 10–20 kat artar.

- Plastik sanayinde, ekstrüzyon kalıplarında, vida ve kovanların korozyon aşınmaya maruz kalan kısımlarında, plastik ürünlerin kesilmesinde kullanılan kesicilerde ömürleri 5 ila 10 kat artar

- Tekstil sanayinde kullanılan kılavuz ve kesici bıçaklarda, ömürleri 3 ila 6 kat artar.

- Hassas rulman ve rulman yataklarında, dişlilerde (helikopter, uçak, roket) ömürleri 10 kat artar.

- Cerrahi bıçaklarda, protezlerde; bu malzemelere implantasyonların yapılmasıyla verimleri, biyouyumları artar ve dokuların enfeksiyon kapma riski azalır.

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

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

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

BÖLÜM DÖRT

TİTANYUM VE ALAŞIMLARININ ÖZELLİKLERİ

4.1 Giriş

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

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

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

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

çok büyük öneme sahiptir. Titanyumun mükemmel korozyon direnci bu metali kimya ve yiyecek endüstrilerinde kullanışlı hale getirmiştir. Titanyum ve alaşımları için yeni kullanımlar sürekli araştırılmakta ve keşfedilmektedir (Smith, 1993).

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

Günümüzde biyomalzeme olarak en yaygın kullanılan titanyum alaşımı Ti6Al4V'dur. Ti6Al4V alaşımı ağırlıkça %5.5-6.5 alüminyum, %3.5-4.5 vanadyum ve geri kalan miktarda titanyumdan oluşur. Yapıda bulunan alüminyum α fazını stabilize edip α fazından β fazına geçiş sıcaklığını artırırken, vanadyum ise β fazını stabilize etmektedir (Park ve Lakes 1992).

4.2 Genel Özellikleri

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

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

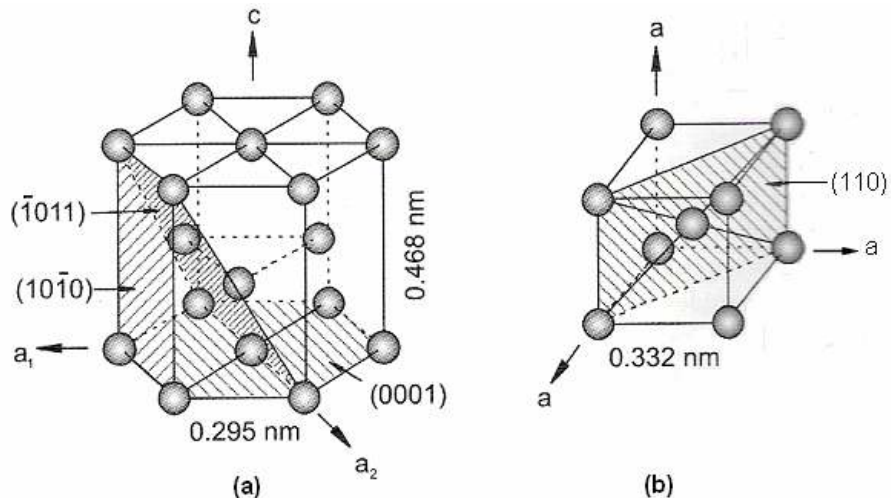
Element	Sembolü	Atom Numarası	Atom Ağırlığı (g)	Yoğunluk (g/cm ³)	Kaynama Noktası (°C)	Ergime Noktası (°C)
Titanyum	Ti	22	47,9	4,5	3130	1668

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

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

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

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



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

Tablo 4.2 Titanyumun diğ er metall erle karşı laştırıl malı bazı özellik leri (Lutjering ve diğ erleri, 2007).

Özellikler	Ti	Fe	Ni	Al
Ergime Noktası (°C)	1668	1538	1455	660
Allotropik dönüşüm sıcaklığı (°C)	$\beta^{882} \rightarrow \alpha$	$\gamma^{912} \rightarrow \alpha$	-	-
Kaynama Noktası	3130			
Kristal Yapısı	HMK → HSP	YMK → HMK	YMK	YMK
Elastiklik Modülü	115	215	200	72
Akma Mukavemeti (Mpa)	1000	1000	1000	500
Yoğunluk (g/cm³)	4,5	7,9	8,9	2,7
Korozyona Direnç	Çok yüksek	Düşük	Orta	Yüksek
Oksijenle Reaktifliği	Çok yüksek	Düşük	Düşük	Yüksek
Fiyat	Çok yüksek	Düşük	Yüksek	Orta

4.3 Ticari Saf Titanyum

% 98,635'den % 99,5 aralığında titanyum içeriğine sahip saf titanyum ürünleri aslında korozyon direnci için kullanılmaktadır. Alaşımınmamış titanyumda esas elementler demir ve arayer elementleri karbon, oksijen, azot ve hidrojenidir (ASM, 1990).

Ticari saf titanyumun prensip sınıflarının kimyasal kompozisyonları ve uygulamaları Tablo 4.3'de verilmiştir. Ticari saf titanyumun mekanik dayanımı azdır ancak titanyum alaşımlarından daha ucuz ve korozyona karşı dirençlidir. Ticari saf titanyum pek çok kimyasal ortamlara karşı mükemmel dirence sahiptir. Nitrik asit, nemli klor, klor çözeltileri, klorlanmış organize bileşikler ve inorganik klor çözeltileri ve özellikle sıcak klor çözeltilerine karşı dirençlidir. Titanyum kullanımında artışın görüldüğü yer petrol proses endüstrisi ve özellikle ısı değiştiricilerdir. Titanyum rafinelerde kullanılır, çünkü sülfidler, kloritler ve petrol rafine etmede karşılaşılan pek çok diğer kimyasallara karşı dirençlidir. Alaşımız titanyum için ortalama mekanik özellikler Tablo 4.4' da verilmiştir.

Tablo 4.3 Ticari saf titanyumların kimyasal kompozisyonları ve tipik uygulamalar

<i>% Ti</i>	<i>% C</i>	<i>% Fe</i>	<i>% N</i>	<i>% O</i>	<i>% H</i>	<i>Tipik uygulamalar</i>
99,5	0,08	0.20	0.03	0.18	0.015	Uçak iskeletleri, kimyasallar, deniz suyu arıtma ve marine parçaları, plaka tip ısı değiştiriciler, soğuk bükme veya preslenmiş parçalar, platine edilmiş anotlar; yüksek Şekillendirilebilirlik.
99,2	0,08	0.25	0.03	0.20	0.015	Uçak iskeletleri, uçak motorları, marine kimyasal parçaları; ısı değiştiriciler, kondansatör ve buhar boruları; Şekillendirilebilirlik.
99,2	0,08	0.25	0.05	0.30	0.015	Kimyasal marine, uçak iskeleti ve Şekillendirilebilirlik, dayanım, kaynaklanabilirlik, ve korozyon direnci gerektiren uçak motor parçaları.
99	0,08	0.50	0.50	0.40	0.015	Kimyasal, marine, uçak iskeleti ve uçak motor parçaları, cerrahi parçalar, yüksek hız fanları, gaz kompresörler; iyi Şekillendirilebilirlik ve korozyon direnci yüksek dayanım.

Tablo 4.4 Ticari saf titanyumun mekanik özellikleri

<i>Yoğunluk (kg/m³)</i>	<i>Elastik modülü (kN/mm²)</i>	<i>Poisson oranı</i>	<i>Ergime sıcaklığı (°C)</i>	<i>Çekme Muk. (N/mm²)</i>	<i>Akma Muk. (N/mm²)</i>	<i>Uzama (%)</i>	<i>Termal genleşme katsayısı</i>	<i>Isı iletim katsayısı</i>
4510	100-120	0.33	1668	234	138	54	8-10 *10 ⁻⁶ /K	21,9 W.m ⁻¹ .K ⁻¹

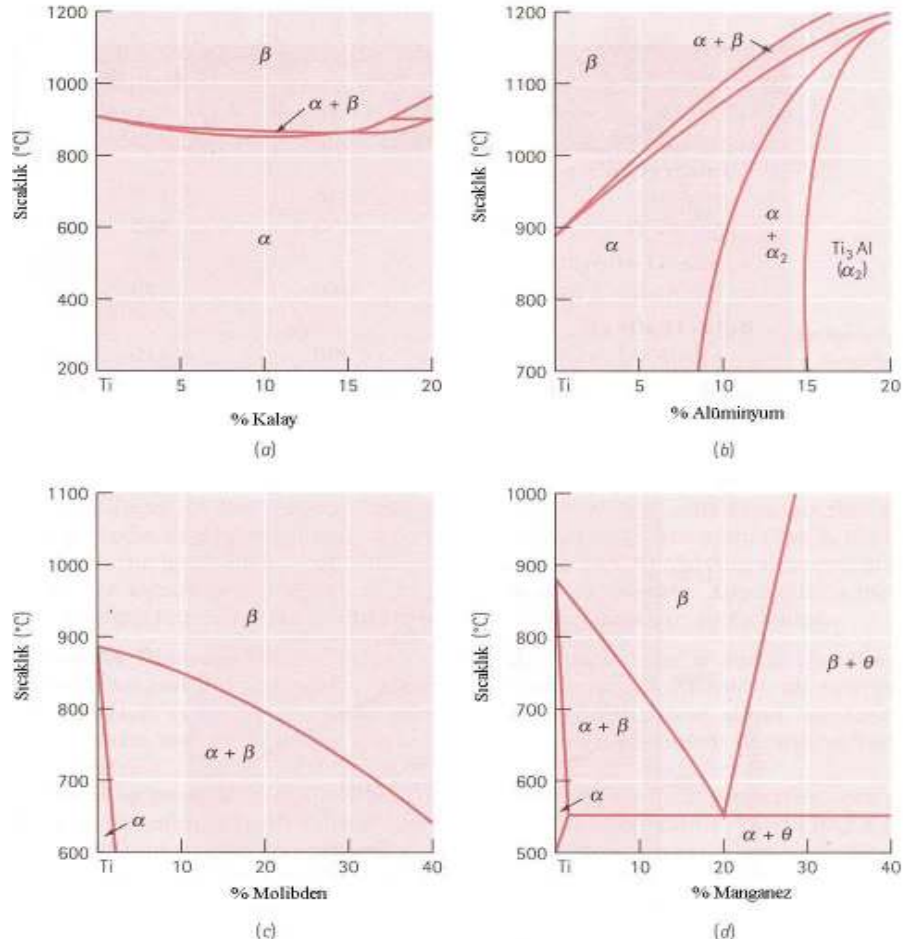
4.4 Titanyum Alaşımlarının Sınıflandırılması

Titanyum alaşımları yapısında buldukları fazlara göre; α , $\alpha + \beta$ alaşımları ve β alaşımları olmak üzere başlıca üç gruba ayrılmaktadır. α alaşımının tüm yapısında α fazı bulunurken, β alaşımlarının yapısında büyük ölçüde β fazı bulunmaktadır. $\alpha + \beta$ alaşımları ise oda sıcaklığındaki yapılarında hem α hem de β fazı bulundurlar. Yapısında β fazından daha fazla α fazı içeren alaşımlara alfaya yakın (near alpha) alaşımlar denilmektedir (ASM, 1990).

Kalay (Sn), alüminyum (Al), molibden (Mo), zirkonyum (Zr) ve mangan (Mn) gibi alaşım elementleri katı çözelti sertleştirilmesi sağlar ve allotropik dönüşüm sıcaklığını değiştirir Şekil 4,2.

Tablo 4.5 Titanyumun alaşım elementleri ve titanyumun yapısına etkileri (Zhecheva ve diğerleri, 2005).

Alaşım Elementi	Oranı %	Yapıdaki Etkisi
Alüminyum	2 - 7	α - dengeleyici
Kalay	2 - 6	α - dengeleyici
Vanadyum	2 - 20	β - dengeleyici
Molibden	2 - 20	β - dengeleyici
Krom	2 - 12	β - dengeleyici
Bakır	2 - 6	β - dengeleyici
Zirkonyum	2 - 8	Nötr
Silisyum	0.2 - 1	Sürünme dayanımını artırır



Şekil 4.2 Ti-Sn, Ti-Al, Ti-Mo ve Ti-Mn için faz diyagramları (Callister, 1997).

Alaşım elementleri Ti'nin mikro yapısında farklı fazlarda alaşım oluştururlar Tablo 4.5. Al ve Sn gibi metaller, oksijen (O), hidrojen (H) gibi ametaller α fazı düzenleyici elementleri olarak α 'nın β 'ya dönüşümündeki sıcaklığı artırır. β fazı düzenleyicileri vanadyum (V), tantal (Ta), molibden (Mo) ve niyobyum (Nb) dönüşüm sıcaklığını azaltır ve hatta β 'nın oda sıcaklığında kararlı olmasına neden olur. Mn, Cr ve Fe ötektoid reaksiyona sebep olur, böylece α - β dönüşümün meydana geldiği sıcaklık azalır ve oda sıcaklığında iki fazlı yapı gelişir (Callister, 1997).

Faz sabitleyici olarak Al, oda sıcaklığından 550 °C'ye kadar geniş bir aralıkta etkin olarak kullanılabilmesi ve düşük yoğunluğu ile dikkat çeker. Oksijen ise, ticari safiyette titanyum malzemelerde mukavemet ve imalat kolaylığı özelliklerinin elde edilmesinde kullanılmaktadır (Kapczinska, Gil, Kinast ve Santos, 2003).

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

Oda sıcaklığında alaşımsız Ti'nin mikro yapısı %100 α fazındadır. Katkı elementlerinin özellikle Fe arttıkça, mikro yapıda tane sınırlarında küçük fakat artan oranlarda β fazına rastlanır. Tavlanmış durumda ticari safiyette titanyumun mikro yapısı eşeksenli veya iğnesel olabilmektedir. İğnesel α fazın oluşumu, β fazından α fazına dönüşüm sırasında uygulanan soğuma hızına bağlıdır (Massaro ve diğerleri, 2002).

Ti ve Se alaşımlarının mikro yapılarının eşeksenli ve iğnesel olması durumunda farklı özellikler sergilerler. Bu yapıdaki alaşımlar yüksek süneklik ve mukavemet, yüksek şekillendirme kabiliyeti ve gerilme korozyon çatlamaına karşı yüksek direnç gösterirken; iğnesel tane yapısına sahip alaşımlar; mükemmel bir sürünme direnci ve iyi kırılma tokluğu özelliklerine sahiptirler (Massaro ve diğerleri, 2002).

4.4.1 α -Ti Alaşımları

Bu alaşımlar, 300-600 °C gibi yüksek sıcaklıklarda yüksek oksidasyon direncine ve yüksek mekanik mukavemete sahiptirler. Titanyum alaşımları içerisinde en iyi kaynaklanabilirliğe sahip alaşımlardır. Fakat bunun yanında oda sıcaklığında düşük mukavemete sahiptirler ve bu alaşımlara ısı işlem uygulanamaz. Başlıca ve en çok kullanılan α yapıcı element alüminyumdur. Çoğu ticari α alaşımları Al yanında bir miktar β stabilizörleri de içerir. α zengin alaşımlar yüksek sıcaklıkta sürünmeye karşı $\alpha+\beta$ ve β alaşımlarından daha dirençlidirler (Sridhar, Kutumbarao, Sarma, 1987).

Bugün ticari kullanımda tüm α titanyum alaşımlarından sadece bir tane önemli olan vardır. Bu alaşım Ti%5Al%2,5Sn (Tablo 4.6). Alüminyum ve kalay titanyumda α fazını kararlı hale getirdiği için bu alaşım bir tür α alaşımıdır (Smith, 1993).

Tablo 4.6 α titanyum alaşımlarının kimyasal kompozisyonları ve tipik uygulamaları

<i>α Alaşımlar</i>	<i>Şartlar</i>	<i>Tipik uygulamalar</i>
% 5 Al, %2,5Sn	Tavlanmış	Uçak motor kompresör kanat ve kanat levha metal ve dövmeler için kaynaklanabilir alaşım, buhar türbin kanatları; 315'ten 593 °C'ye iyi oksitlenme direnci ve dayanım, yüksek sıcaklıklarda iyi kararlılık.
%5Al, %2,5 Sn (düşük O ₂)	Tavlanmış	-280 °C'de çalışan yüksek basınç soğuk kaplar için özel sınıflar.

Ti5Al2,5Sn alaşımının alaşımsız titanyuma göre daha küçük korozyon direnci vardır ama mukavemeti yüksektir. Genel olarak alfa alaşımları tamamen düktildir. Alfa alaşımlar alfa yapısının kararlı bir faz olmasından dolayı ısıtılma işlemle mukavemetlendirilemezler. Alfa alaşımların başlıca mikro yapısal çeşitliliği tane boyutudur. α alaşımlarda başlıca alaşımlama elementi alüminyumdur, ama bazı alfa alaşımlar ve çoğu ticari alaşımsız titanyum, beta stabilize elementlerinin küçük miktarını içermektedirler (ASM, 1990).

4.4.2 Süper α Alaşımları (α 'ya Yakın Alaşımlar)

Süper α alaşımları ya da α 'ya yakın alaşımlar olarak bilinen bu alaşımlar mikroyapılarında yüksek kararlılığa sahip α fazına sahiptir ve sınırlı miktarda β fazını kararlı hale getiren elementler içermektedirler (Gobel ve diğerleri, 2001). Süper α alaşımları klasik yüksek sıcaklık alaşımlarıdır. Bu alaşımlar α alaşımlarının mükemmel sürünme özelliklerini ve $\alpha + \beta$ alaşımlarının yüksek mukavemet özelliklerini bir arada bulundurmaktadır. Günümüzde bu alaşımlar 500 – 550 °C 'ye kadar ulaşan sıcaklıklardaki kullanım alanlarında kendilerine yer bulmaktadır (Leyens ve Peters, 2003).

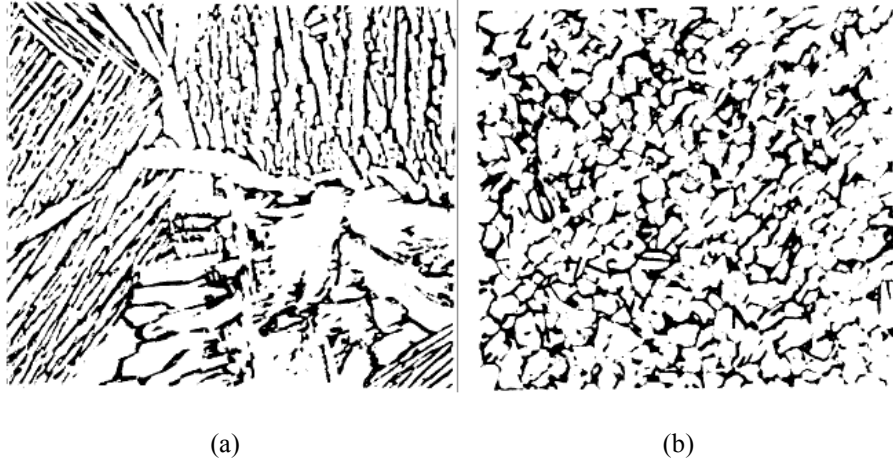
Ti8Al1Mo1V yüksek sıcaklıktaki kullanım alanları için geliştirilmiş ilk titanyum alaşımıdır. Bu alaşımda yüksek miktarda bulunan alüminyum, korozyon problemlerine sebep olduğundan günümüzde kullanılan alüminyum alaşımli titanyumlarda alüminyum miktarı % 6'yı aşmamaktadır (Leyens ve diğerleri, 2003).

4.4.3 $\alpha+\beta$ Titanyum Alaşımları

$\alpha+\beta$ titanyum alaşımları, oda sıcaklığında %10 ve %50 arasında β fazı içeren, α ve β fazlarının karışımıyla desteklenen kompozisyona sahiptirler. En genel $\alpha+\beta$ alaşımı Ti6Al4V'dır. Bu özel alaşımı oluşturmak oldukça zor olmasına rağmen (hatta tavlama koşulunda dahi), $\alpha+\beta$ alaşımları genel olarak iyi işlenebilmektedirler. Bu alaşımın özellikleri mevcut β faz tipi ve miktarını ayarlamak için kullanılan ısıt işleme kontrol edilebilir. 480 °C'den 650 °C'ye yaşlandırmayla izlenen çözelti işlemi, α 'yı çökeltir, dönüşmüş β fazı veya kalan matris içinde β ve α 'nın karışımı olarak sonuçlanır (ASM, 1990).

Bir veya daha çok alfa stabilizatöre ilave olarak bir veya daha fazla β stabilizatör içeren alfa-beta alaşımlar, termokimyasal işlemlerle veya ısıt işleme mukavemetlendirilebilirler. Genel olarak mukavemetlendirme istenildiği zaman, alaşım alfa-beta dağılımında yüksek bir sıcaklıktan (veya hatta beta dönüşüm üstünden) hızlıca soğutulur. Bu çözelti işlemi alfa ve dönüşmüş beta ürünlerinin uygun karışımını üretmek için orta-sıcaklık işlemi (yaşlanma) ile takip edilir (ASM, 1990).

$\alpha+\beta$ titanyum alaşımlarının mikro yapıları ısıt uygulamalara bağlıdır. Ti%6Al%4V alaşımının ısıt işlemiyle mikro yapıda üretilen yapı kullanılan soğutma metodu tipine bağlıdır. 1066 °C'den fırında soğutma; β geçişin yaklaşık 50 °C üzerindeki 1066 °C'den çözündürme ısıt işlemi uygulanmış Ti6Al4V alaşımının fırında yavaş soğutulması dengeye daha çok yaklaşan bir yapı oluşturur. Sonuç olarak kaba plaka şeklinde α Şekil 4.3(a)'da gösterildiği gibi çekirdeklenme ve büyüme ile oluşur. Yavaş soğumadan dolayı bir miktar β fazı kalır ve tane sınırlarında oluşur.



Sekil 4.3 (a) Ti6Al4V alaşımı beta geçişin yaklaşık 50 °C üzerinde 1066 °C’de çözündürme ısıl işlemleri uygulanmış ve fırında soğutulmuş yapı plaka şeklinde α (beyaz) ve tane sınırları boyunca beta’dan (koyu) oluşmuştur. (b) Ti6Al4V alaşımına 954 °C’de (yaklaşık β geçişin 50 °C altı) özündürme ısıl işlemleri uygulanmış ve fırında soğutulmuş; yapı, eşeksenli α tanelerini (açık) ve tane sınırı boyunca beta’yı (koyu) göstermektedir.

954 °C’den soğutmada (β geçişin yaklaşık 50 °C altında), soğutma metodlarından 954 °C’den suda su verme; Ti6Al4V alaşım çubuğunu yaklaşık 1010 °C olan β geçişin yaklaşık 50 °C altında 954 °C’de çözündürme uygulaması, 954 °C’den dolayı bir miktar ilk alfa β fazı ile birlikte bulunacaktır. Oda sıcaklığına soğutma üzerine β fazı derhal α (titanyum martensit) titanyuma dönüşür. Bu nedenle α ’da gömülmüş ilk α ’dan meydana gelen bir yapı üretilir. Bu titanyum martensit esas olarak HMK’dan SPH’ye dönüşümle ilgili tane inceltme ve hızlı dönüşümden dolayı artan dislokasyon yoğunluğu ile mukavemetlendirilir. Buna karşın titanyum martensitler çeliklerde demir-karbon martensitlere göre nispeten daha yumuşaktır. Bu alaşımlar yüksek sertlikler geliştirmezler çünkü arayer elementleri, karbon, oksijen ve azot düşük sıcaklık kararlı hegzagonal fazında daha fazla özünebilir. Titanyum martensitler sadece vanadyum ve molibdene göre β kararlaştırıcı elementlere göre aşırı doyurulur. Bununla beraber titanyum martensitlerin yaşlandırılması veya temperlenmesi β fazının kararsız α martensitinden çökelmesinden dolayı bir miktar dayanım yükselmesi sağlar.

954 °C'den fırında soğutma; Çözündürme ısıl işlemi uygulanmış Ti6Al4V alaşım çubuğunun 954 °C'den fırında soğutulması, eşeksensel α ve tane sınırları boyunca dönüşmemiş β 'dan oluşan denge şartlarına yaklaşan bir yapı oluşturur (Şekil 4.3 b).

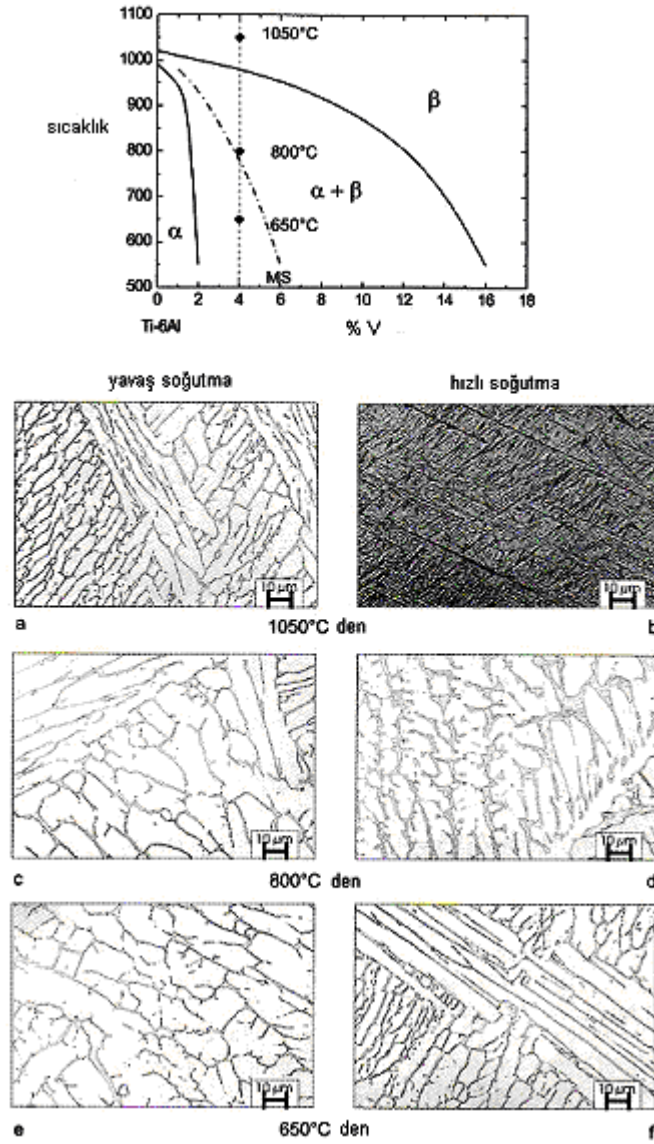
Ti6Al4V en önemli ve yaygın olarak kullanılan titanyum alaşımıdır, 1989'da titanyum pazarının % 60'nı oluşturması yaygın kullanımının nedenini açıklamaktadır. Bu alaşım kolaylıkla kaynaklanabilir ve işlenebilir, levha, ekstrüzyon, tel ve çubuk şeklinde çok çeşitli ürünleri bulunur. Ti6Al4V alaşımı savaş gereçleri dövme için yoğun bir şekilde kullanılmaktadır. Bu alaşıma 165 kg/mm²'lik bir çekme dayanımı için ısıl işlem uygulanabilir ve 482 °C'ye kadar iyi bir metalurjik kararlılığa sahiptir (ASM, 1990).

İleri uçak motorları için parçalar gibi yüksek sıcaklıklarda yüksek dayanımlar gerektiren özel uygulamalar için Ti6Al2Sn4Zr6Mo ve Ti6Al2Sn2Zr2MnCr0,25Si alaşımları geliştirilmiştir. Bu alaşımlar daha çok sertleşebilir ve büyük kesitlerde ve de yüksek sıcaklıklarda kullanılabilir. Ti6Al4V gibi α stabilizörü daha fazla olan alaşımlar düşük sertleşebilirliğe sahiptirler. Fakat nispeten yüksek alüminyum içeriği oda sıcaklığında ve yüksek sıcaklıklarda arzulanan mukavemet özelliklerini kazandırır. $\alpha+\beta$ titanyum alaşımlarının kimyasal kompozisyonları ve tipik uygulamaları Tablo 4.7'da verilmiştir (Smith, 1993).

Tablo 4.7 $\alpha+\beta$ fazındaki titanyum alaşımlarının kimyasal kompozisyonları ve tipik uygulamaları

<i>Alaşım kompozisyonu</i>	<i>Şartlar</i>	<i>Tipik uygulamalar</i>
% 6 Al, % 4 V	Tavlanmış çözündürme + yaşlandırma	Roket motor kılıfları, uçak turbin ve kompresörleri için kanatlar ve diskler, yapısal dövmeler ve bağlantı elemanları, basınçlı kaplar, gaz ve kimyasal pompalar, soğuk parçalar. Silah ekipmanları, marine parçaları, buhar türbin bıçakları
%5 Al, %2.5 Sn (düşükO ₂)	Tavlanmış	-280 °C’de çalışan yüksek basınç soğuk kaplar için özel sınıflar.
% 6Al, %6V, % 2 Sn	Tavlanmış çözündürme + yaşlandırma	Roket motor kılıfları, silah parçaları, yapısal uçak parçaları ve iniş dişlileri: ısıl işleme iyi tepki verir, iyi kaynaklanabilirlik
% 7 Al, % 4 Mo	çözündürme + yaşlandırma	Uçak iskeletleri ve 426 °C’ye kadar işlemler için jet motor parçaları, füze, silah ekipmanları
% 6 Al, % 2 Sn, % 4Zr, %6 Mo	çözündürme + yaşlandırma	İleri jet motorları için parçalar
% 6 Al, % 2 Sn, % 2 Zr	çözündürme + yaşlandırma	Kalın kesitlerde dayanım, kırılma tokluğu. İniş dişli tekerlekleri
% 10V, %2 Fe, % 3 Al	çözündürme + yaşlandırma	Yüksek dayanımlarda tokluk gerektiren ağır uçak iskelet parçaları
% 10 Mn	Tavlanmış	Uçak levha parçaları, yapısal kesitler ve yüzeyler, iyi şekillendirilebilirlik, orta dayanım
% 3 Al, % 2,5 V	Tavlanmış	Uçak hidrolik boruları, dayanım, kaynaklanabilirlik ve şekillendirilebilirliği kombine eder.

α ve β fazını kararlılaştırıcı elementlerin uygun bir şekilde ayarlanmasıyla oda sıcaklığında α ve β fazlarının karışımı olan bir yapı elde edilir. Tavlama işlemi sonrasında da yüksek süneklik ve yüksek mekanik dayanıklılık elde edilir (Askeland, 1994). Şekil 4.4'de Ti6AlV alaşımında farklı sıcaklıklarda yavaş soğutma ve su vererek soğutma sonucunda oluşan mikroyapılar gözükmemektedir (Leyens ve diğerleri, 2003).



Şekil 4.4 Ti6AlV 'un a) 1050 °C 'den, c) 800 °C 'den, e) 650 °C 'den yavaş soğutma sonucunda, b) 1050 °C 'den, d) 800 °C 'den, f) 650 °C 'den hızlı soğutma sonucunda oluşan mikroyapı görüntüleri (Leyens ve diğerleri, 2003).

4.4.4 β Titanyum Alaşımaları

β -alaşımaları, α 'dan β 'ya dönüşüm sıcaklığını düşürme eğilimi olan vanadyum, niyobyum ve molibden gibi geçiş elementlerini içerir ve böylece (HMK) β fazının gelişimini destekler. Bunlar α alaşımlara göre daha mükemmel işlenebilirliğe sahiptirler. Beta alaşımlar mükemmel sertleştirilebilirliğe sahiptir ve ısıtılma işlemi kolayca karşılık verirler. Genel bir ısıtılma işlemi 450-650 °C 'de yapılmalıdır. Bu işlem var olan β içinde dağıntı α partiküllerinin oluşumu ile sonuçlanır (ASM, 1990). β zengin alaşımlara çok yüksek mekanik dayanımlar için ısıtılma işlemi uygulanabilir ve bunlar kolaylıkla şekillendirilebilirler. Buna karşın bu alaşımlar yüksek mekanik dayanım şartlarında nispeten yüksek yoğunluğa ve düşük sünekliğe sahiptirler.

Geçmişte beta alaşımlar oldukça kısıtlı uygulamalara sahiptir, çok yüksek mukavemet gereken yaylar gibi. Son yıllarda bununla birlikte beta alaşımlar uzay yapılarında kullanılmaktadır. İlave olarak bazı beta alaşımlar, molibden içerenler gibi iyi korozyon karakteristiğine sahiptir. Beta alaşımlar ayrıca aşağıdaki özelliklere sahiptir;

- Alfa alaşımlarına göre oda sıcaklığında daha iyi şekil verme ve biçimlendirme karakteristiği,
- Akma mukavemeti (sürünme mukavemeti yerine) uygulanabilen kriter olan sıcaklıklarda alfa+beta alaşımlardan daha yüksektir,
- Alfa-beta alaşımlara göre ısıtılma işlemi daha iyi tepki verir (çözelti işlemi su verme ve yaşlandırma). Beta alaşımların kullanımı son yıllarda artmaktadır. Ti10V2Fe3Al alaşımı dövme, Ti15V4R3AL3Sn yatak uygulamalarında ve Ti3Al8V6Cr4Mo4Zr yaylar için kullanılmaktadır (ASM, 1990).

Yeterli miktarlarda β kararlılaştırıcı alaşım elementleri titanyuma ilave edilirse tüm β fazından oluşan bir yapı su verme ile hatta bazı durumlarda havada soğutma ile oda sıcaklığında elde edilebilir. β titanyum alaşımları için alaşım elementleri vanadyum, molibden, krom ve demirdir. Zirkonyum bazen β ve α fazlarının her ikisinin de dayanımını artırmak için ilave edilir. Alüminyum da bu alaşımların çoğuna yoğunluklarını azaltmak, biraz katı eriyik mukavemetlenmesi sağlamak ve oksidasyon direncini arttırmak için ilave edilir. Günümüzün β titanyum alaşımlarının

kimyasal kompozisyonları ve tipik uygulamaları Tablo 4.8'da verilmiştir (Smith, 1993).

Tablo 4.8 β titanyum alaşımlarının kimyasal kompozisyonları ve tipik uygulamaları

<i>Alaşım kompozisyonu</i>	<i>Tipik uygulamalar</i>
% 3V, % 11Cr, %3 Al	Yüksek dayanım bağlayıcılar, uzay parçaları, bal peteği panelleri (iyi şekillendirilebilirlik, ısı işlem uygulanabilirlik)
% 8 Mo, % 8V, %2 Fe, %3 Al	Yüksek dayanım, uçak iskelet parçaları, plaka, bağlantı elemanları ve dövülmüş parçalar
% 3Al, % 8V, %6 Cr, %4 Mo, % 42 r	Yüksek dayanım bağlantı elemanları, burma çubukları, uzay parçaları
% 11,5 Mo, % 6 Zr, % 4.5 Sn	Şekillendirilebilirlik ve korozyon direnci gerektiren parçalar, yüksek dayanım bağlantı elemanları, yüksek dayanım uçak levha parçaları

4.5 Titanyum Alaşımlarının Özellikleri

Titanyum alaşımlarının birbirinden farklı özellikler göstermesi, ana olarak α ve β fazlarının kendi özelliklerinden ve yapı içerisindeki hacim miktarlarından kaynaklanmaktadır. Ayrıca fazların kristal yapıları da alaşımların fiziksel ve mekanik özelliklerini etkiler. Tablo 4.9'da farklı fazlardaki titanyum alaşımlarının fiziksel ve mekanik özellikleri verilmiştir (Leyens ve diğerleri, 2003).

Tablo 4.9 Farklı fazlardaki titanyum alaşımlarının fiziksel ve mekanik özellikleri

	α	$\alpha + \beta$	β
Yoğunluk	+	+	-
Mukavemet	-	+	++
Sünelilik	- / +	+	+ / -
Tokluk	+	- / +	+ / -
Sürünme	+	+ / -	-
Korozyon direnci	++	+	+ / -
Oksidasyon davranışı	++	+ / -	-
Kaynak kabiliyeti	+	+ / -	-
Soğuk işlenebilirliği	--	-	- / +

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

4.5.1 Titanyumun Yüzey Özellikleri

Titanyumun özellikle korozyon uygulamaları ve biyomedikal uygulamalarda ortam ile birebir temas halinde olmasından ötürü titanyumun yüzey özellikleri çok

önem kazanmaktadır. Branemark ve arkadaşlarının yaptığı çalışmalarda tavşana yerleştirilmiş olan saf titanyum üzerinde 20 gün sonunda kemik oluşumu gözlenmiştir. Titanyumun biyoyumluluk özelliği 50 yıldır üzerinde yapılan çalışmalarda kemik dokusu ile titanyum arasındaki iyileşmeye ve doku oluşumuna (osseointegration) ilişkin verilerle ortaya konulmuştur (Esposito ve diğerleri, 1999). Yüzeyinde bulunan ve hasar görmesi sonucu kendi kendini yenileme özelliğine sahip olan ince ve kararlı TiO₂ tabakası korozyon uygulamalarında kendini kanıtlamıştır. Ancak titanyum ve alaşımlarının sahip olduğu zayıf abrasif direnç, kazımalı (fretting) aşınma davranışı ve yüksek sürtünme katsayısı gibi kötü tribolojik özellikler titanyumun uygulama alanlarında kayıp olarak karşımıza çıkmaktadır. Uygulama alanları göz önünde bulundurularak bu özellikler yüzey işlemleri ve kaplamalarla istenilen seviyelere getirilebilmektedir.

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

4.6 Titanyum Ve Alaşımlarının Uygulama Alanları

Mukavemet verimliliği, yorulmalı çatlak büyüme hızı, kırılma tokluğu, kaynak ve şekillendirme gibi üretim imkanları seçilecek yapıyı (α , $\alpha+\beta$, β) belirleyen kriterlerdir. Yoğunluğu alüminyuma göre yüksek olmasına rağmen hafiflik istenen yapılarda sıcaklığa daha büyük direnç gösterdiğinden dolayı titanyum tercih edilir. Gaz türbin motorlarının dönen parçalarında mukavemet verimliliği ve yüksek sıcaklıklardaki metalurjik kararlılığından dolayı Ti6Al4V, Ti5Al2,5Sn, Ti6Al2Sn4Zr2Mo ve Ti6Al-2Sn4Zr6Mo gibi titanyum alaşımları kullanılmaktadır. Uzay araçlarındaki basınç kaplarında yüksek mukavemet, kaynak edilebilirlik ve sıfır

altı sıcaklık uygulamalarında, yüksek sıcaklıklardaki yüksek kırılma tokluğundan dolayı Ti6Al4V alaşımı kullanılmaktadır. Bu uygulamalarda Ti6Al4V tavlansız veya çözeltiye alınarak yaşlandırılmış halde kullanılır.

Otomotiv ve denizcilik uygulamalarında korozyon direnci ve yüksek mukavemet verimliliği istenir. Bu uygulamalarda Ti6Al4V ve Ti6Al6V2Sn kullanılan iki alaşımdır. Düşük elastik modülleri ve yüksek mukavemetinden dolayı titanyum alaşımları yay malzemesi olarak da kullanılır. Titanyum alaşımları içerisinde β alaşımları en çok tercih edilenidir.

Titanyum alaşımları havacılık uygulamalarında nikel alaşımları ve çeliğin yerini almıştır. Düşük ağırlık ve korozyon direncinden dolayı turbo jet motorlarında, yüksek santfirüj yük taşıyan ve titreşimli gerilmelere sahip olan kanatlarda, uçak gövdelerinde, helikopterlerde kullanılır. Titanyum alaşımları, sürünme bakımından 480 °C üzerinde nikel bazlı alaşımlara eşdeğerdir.

Uçaklardaki kontrol birimlerinde, kılavuz sistemlerinde ve geniş bir aralıkta sıcaklık değişimine maruz kalan füzelerdeki optik sistemi destekleyen yapılarda kullanılır. Bu uygulamalar için titanyum ve alaşımlarının seçilmesinin ana nedeni, termal genleşme katsayılarının optik sistemlere çok yakın olmasıdır.

Titanyum alaşımları, ısı transfer davranışı, termal kararlılığı ve korozyon direncinden dolayı denizaltıların omurga yapılarında ve denizaltı araştırma araçlarında kullanılır. Düşük mukavemetli saf titanyum kimyasal proseslerde kimyasal tanklar, eşanjörler, elektrolitik prosesler için anot ve katotlar, yağ rafinelerinde kullanılan teçhizatlar gibi korozyon direnci gerektiren genel uygulamalarda kullanılırlar. Titanyum tuzlu suda, asetik ve nitrik asitte ve hipokloritlerde korozyona karşı dirençlidir. Aynı zamanda genel korozyon hasarlarından olan çukurcuk (pitting), çatlak yenimi (crevice) ve oyuk (cavitation) korozyonuna karşı da dirençlidir. Titanyum ve alaşımları, vücut sıvısı içerisindeki klorür tuzları ve değişik organik asitlere karşı dayanıklı olduğundan dolayı hassas dokular, kordiyovasküler (damariçi) implantları, omurga cerrahisi, ağız içi implantları, suni kalp pompaları, kalp valf parçaları ve yük taşıyan kemik ve kalça bağlantı yerlerinde yaygın olarak kullanılırlar (Sridhar ve diğerleri, 1987).

4.7 Titanyumun Biyouyumluluk Özellikleri

4.7.1 Korozyon Ve Yüzey Reaksiyonu

Titanyum havaya maruz bırakıldığında 9-10 saniye içinde yüzeyinde bir oksit tabakası oluşturmaktadır ve bu oksit tabakası izleyen 1 saniye içersinde 2 ila 10 nm kalınlığa kadar ulaşarak titanyumun korozyona olan direncini arttırmaktadır (Sykaras , Iacopino, Marker, Triplett ve Woody, 2000).

Titanyum oksit, oldukça yüksek seviyedeki pasifliği, kontrollü kalınlığı, hızlı oluşumu, zarar gördüğünde kendini hemen tamir edebilmesi, kimyasal etkilere dirençli olması, birçok kimyasal reaksiyonda katalitik aktivite göstermesi, kemik ile uyumlu elastisite modülü ile kemik içi uygulamalar için tercih edilen bir metal haline gelmiştir. Titanyum oksijen içeriğine göre dört tipe ayrılmaktadır. Oksijen oranı %0,4 oranında olanlar 4. tip olarak, %0,18 oranında oksijen içerenler de 1. tip olarak sınıflandırılmaktadır (Sykaras ve diğerleri, 2000).

Titanyum farklı stokiometriye sahip birkaç çeşit oksit oluşturabilmektedir. Bunlar; TiO , Ti_2O_3 ve TiO_2 olup en stabil olanı TiO_2 'dir. TiO_2 anatas, rutil ve brukit olmak üzere 3 farklı kristal yapıda ve amorf olarak bulunmaktadır. TiO_2 'in kimyasal etkilere karşı oldukça kararlı olması, kendini anında yenileyebilmesi ve numuneye oldukça güçlü yapışması onu korozyona en dayanıklı metallere birisi yapmaktadır (Lim, Oshida, Andres ve Barco, 2001).

Dişçilik implantlarında kullanılan tüm saf metaller ve alaşımlarda korozyona direnç, bu metal ve alaşımların pasif tabakalarının kararlılığına bağlıdır. Dirençli ve pasifize bir alaşım için en önemli gereksinim, pasif tabakanın oldukça yüksek rejeneratif güçte olması ve oldukça minimal bir çözünme oranına sahip olmasıdır. Normalde, pasif tabaka sadece birkaç atomik tabaka kalınlığında olup temel olarak alaşımdaki elementlerden oksijene en yüksek afinitesi olanının oksitleri ve hidroksitlerinden oluşmaktadır, öyle ki; kararlılığı alaşımdaki en değersiz element belirlemektedir (Watzek, 1996).

4.7.2 Protein Ve Hücreler İle Etkileşim

Bir biyomateryal (katı) ve ekstraselüler sıvı (likit) birbirleriyle temas ettiğinde bir ara yüz meydana gelmektedir. Bu bölge, yüzeyi ve o an oluşan komşu anizotropik sınırı içermekte olup “ara yüz” olarak adlandırılmaktadır (Thull, 2002).

Titanyum biyolojik sıvılardan kolaylıkla proteinleri emmektedir. En çok bilinenleri albümin, laminin V, glikozaminoglikanlar, kollajenazlar, fibronektin, kompleman proteinleri ve fibrinojendir (Deligianni ve diğerleri, 2001).

Titanyum yüzeyler ayrıca hücre büyümesi ve diferansiasyonunu da desteklemektedir. Biyomateryallerin üzerinde ilk olarak nötrofiller ve makrofajlar yer almaktadır. Daha sonra, aktive olan makrofajlardan yabancı cisim hücreleri oluşmaktadır. Osteoprogenitör hücreler implant bölgesine göç ederek osteoblastlara diferansiye olmakta ve kemik oluşumunu sağlamaktadır (Brunette, 2001).

4.7.3 Kemikte İyileşme

Saf titanyum implantlar etrafındaki kemik büyümesi genellikle komşu konak kemikten başlayan apozisyonel kemik büyümesi şeklinde olup “implantopetal” kemik büyümesi olarak adlandırılmaktadır. Oluşan bağ doku kallusu (kemik oluşturan kemiksi doku) zamanla immatür kemiğe dönüşmektedir (Watzek, 1996).

Sadece iyileşen kemik implanta doğru büyümektedir, ayrıca implant yüzeyinden de konak kemiğe doğru kemik büyümesi gerçekleşmektedir. Bu kemik büyümesi “implantofugal” kemik büyümesi olarak adlandırılmaktadır (Piattelli Manzon, Scarano, Paolantonio ve Piattelli, 1998).

Piattelli ve ark., parlatılmış yüzeye ve 150 μm Al_2O_3 ile kumlama işlemi yapılmış yüzeye sahip implantları tavşanlara yerleştirerek, histoloji ve TAEM ile kemik cevabını incelemişlerdir. Işık mikroskopunda, parlatılmış yüzeylerde implantopetal büyüme, pürüzlü yüzeylerde implantofugal büyüme şeklinde farklı büyüme özellikleri saptamışlardır (Piattelli ve diğerleri, 1998).

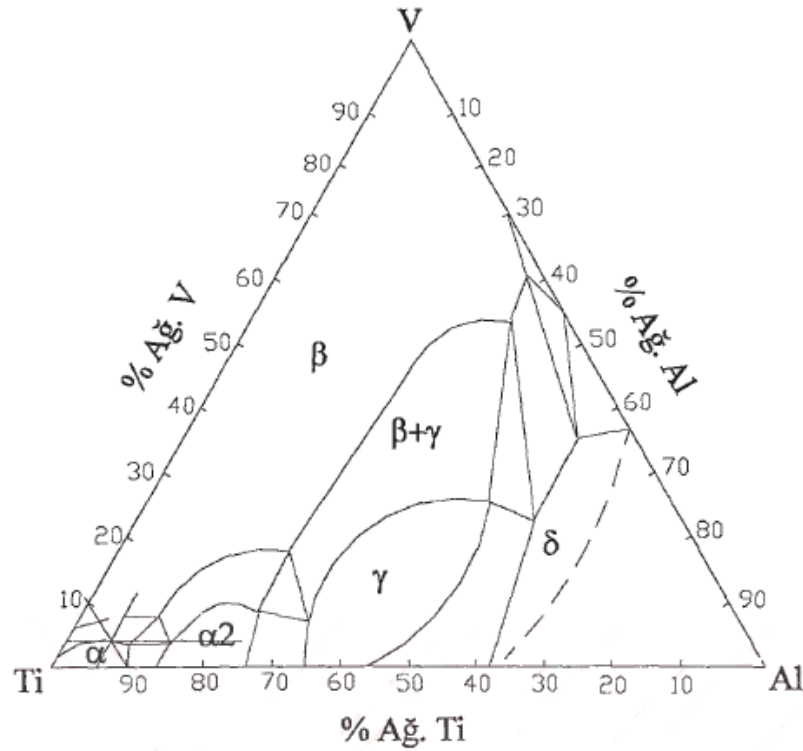
Titanyum şu yüzey özelliklerinden dolayı çok iyi bir biyouyumluluğa sahiptir (Gökdemir, 2006).

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

4.8 Ti6Al4V Alaşımı

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

$\alpha+\beta$ alaşım gurubundan olan Ti6Al4V, daha fazla α stabilizörü (Al) içerdiğinden üçlü faz diyagramında α 'ya yakın bölgede bulunur (Şekil 4.5). Bu alaşımda, α stabilizörü olan alüminyum katı çözelti mukavemetleşmesi sağlar. Alüminyum konsantrasyonu genelde % 6 'da tutulur ve α_2 fazının oluşumundan kaçınmak için daha da azaltılabilir. Bu faz alaşımın süneklik, gerilmeli korozyon direnci ve tokluğunda azalmaya neden olur. Titanyumda her zaman mevcut olan oksijen, α fazı katı çözelti mukavemetlendiricisi olarak görev yapar. Modern ticari üretimlerde, oksijen konsantrasyonu kontrol edilir ve mukavemetlendirici katkı olarak kullanılır. Alaşımsız titanyumda mukavemet, arayer katı-çözültisi olarak mevcut oksijenden sağlanır.



Şekil 4.5 Ti - Al-V üçlü faz diyagramı

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

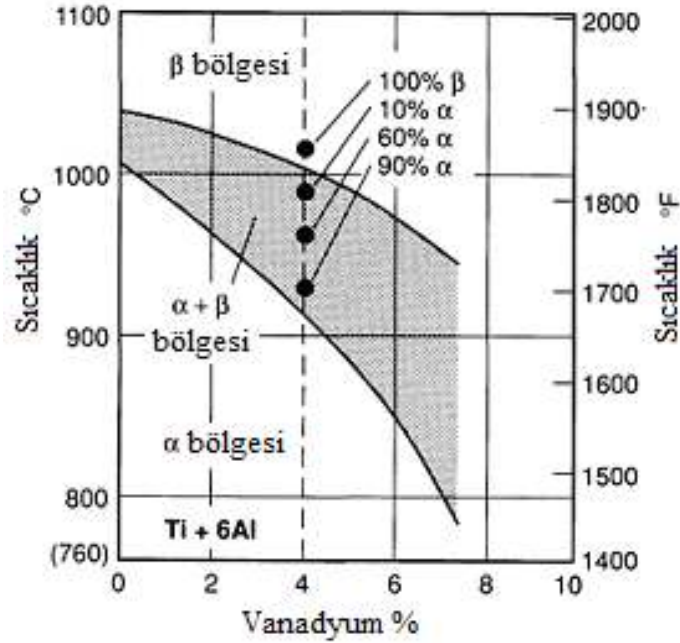
Vanadyum gibi β stabilizörleri, titanyum alaşımlarının ısıl işlemini etkileyen β fazı ayrışma kinetiğini değiştirirler, $\beta \leftrightarrow \alpha$ dönüşümü, soğuma esnasında soğuma hızına bağlı olarak ya çekirdekleşme ve büyümeyle ya da martenzitik dönüşüm sonucu oluşur, β stabilizör elementlerin konsantrasyonu arttıkça, α fazının

çekirdekleşmesi ve büyümesi daha zorlaşır ve martenzitik dönüşümün başlangıç sıcaklığı düşer (Sridhar ve diğerleri, 1987).

Tablo 4.10 Ti6Al4V alaşımının tipik mekanik özellikleri (Bloor, Merton, ve Brooke, 1992).

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

Alaşım elementlerinin ilavesi ayrıca dönüşüm dengesi için tek sıcaklığı iki sıcaklığa böler, alfa dönüşüm, alfa fazının betaya dönüşmeye başladığının üstü ve beta dönüşüm, alaşımın hepsinin beta olduğu sıcaklığın üst değerleridir (Şekil 4.6). Bu sıcaklıklar arasında, alfa ve beta ikisi de mevcuttur. Dönüşüm sıcaklığı, alaşımlanma seviyesi ve farklı alaşım ilaveleriyle değişmektedir (ASM, 1990).



Şekil 4.6 Ti6Al4V titanyum alaşımında alfa fazının beta fazına dönüşüm sıcaklıkları (Koyuncu, 2008)

BÖLÜM BEŞ

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1 Çalışmada Kullanılan Malzeme Özellikleri

Bu deneysel çalışma sırasında deney numunesi olarak Ti6Al4V titanyum alaşımı kullanılmıştır. Ti6Al4V alaşımının kimyasal bileşimi Tablo 5.1’de gösterilmiştir.

Tablo 5.1 Ti6Al4V alaşımının kimyasal bileşimi

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

5.2 Numunelerin Hazırlanması

Ti6Al4V alaşımı, Ø 10 mm çapında üçer metrelik silindirik çubuklar şeklinde alınmıştır. Bu çubuktan Ø 10x10 mm’lik ve 10 mm boyunda yarım daire kesitli numuneler hazırlanmıştır. Daha sonra hazırlanan bu numuneler ultrasonik banyo kullanılarak aseton ile 30 dakika boyunca temizlik işlemine tabi tutulmuş (ultrasonik temizleme) ve deneye hazır hale getirilmiştir.

5.3 Deney Parametreleri

Plazma nitrüleme işlemine tabi tutulan numunelerin her birine birer grup ismi verilmiş ve bu gruplar Tablo 5.2’de gösterilmiştir.

Tablo 5.2 Deney Parametreleri

Grup	Zaman (saat)	Sıcaklık (°C)	N ₂ (%)	H ₂ (%)
600-1	1	600	80	20
600-2	2	600	80	20
600-4	4	600	80	20
650-1	1	650	80	20
650-2	2	650	80	20
650-4	4	650	80	20
700-1	1	700	80	20
700-2	2	700	80	20
700-4	4	700	80	20
750-1	1	750	80	20
750-2	2	750	80	20
750-4	4	750	80	20
800-1	1	800	80	20
800-2	2	800	80	20
800-4	4	800	80	20
900-1	1	900	80	20

5.4 Plazma Nitrürleme İşleminin Uygulanışı

Plazma nitrürleme işleminin gerçekleştirildiği düzenek laboratuvar tipi plazma nitrürleme ünitesi Şekil 5.1’de görülmektedir. Bu plazma nitrürleme sistemi, Dokuz Eylül Üniversitesi Makina Mühendisliği bölümü tarafından geliştirilip, imal edilmiştir. Plazma nitrürleme işlemine tabi tutulan her dört adet numunenin her birine birer grup ismi verilmiştir. Tablo 5.2’de bu gruplar görülmektedir. Plazma nitrürleme işlemi aşağıda belirtilen sırayla gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.1 Plazma nitrüleme deney düzeneği

- 1) Ultrasonik temizlemeden çıkan numuneler plazma nitrüleme sisteminin numune tutucusuna yerleştirilmiştir. Daha sonra cam fanus metal tabla üzerine sızdırmazlık contası (o-ring) arada kalacak şekilde yerleştirilmiştir. Deneysel çalışmada yüksek sıcaklıklara ulaşabilmek için plazma seramik bir boru içerisinde oluşturulmuştur.
- 2) Daha sonra vakum odası vakum pompası çalıştırılarak, $1,9 \cdot 10^{-2}$ mbar basıncına kadar vakuma alınmıştır.
- 3) Vakuma alma işlemi sona erdikten sonra vakum odası, ortam basıncı 2 mbar olacak şekilde bir saat süre boyunca azot gazı ile yıkanmıştır. Böylece ortamda kalan hava dışarı atılmış ve vakum odası tekrar vakuma alındığında vakum değeri $1,2 \cdot 10^{-2}$ mbar basınca indirilmiştir.
- 4) Azot ile yıkama sonrası hidrojen gazı kullanılarak, saçılma işlemi ile malzeme yüzeyi temizlenmiştir. Bu sırada 3,5 mbar ortam basıncında ve malzeme sıcaklığı $200 \text{ }^\circ\text{C}$ olana kadar işleme devam edilmiş, iyonlaşmış gazın plazması, katodik pozisyonda olan iş parçasını tamamen sarmış ve parıltılı boşalım adı verilen iyonlaşmış gaza ait iyonların parça yüzeyine

bombardımanı başlamıştır. Bu iyon bombardımanı ile iş parçasında mükemmel bir yüzey temizliği sağlanmıştır. Nitrürasyon için gerekli azot difüzyonu ise, difüzyon için gerekli sıcaklığa ulaşıldığında başlamaktadır.

- 5) Bu işlemler tamamlandıktan sonra nitrürleme işlemine geçilmiştir. 2,4 mbar ortam basıncı olana kadar vakum odasına azot gazı verilmiştir. Basıncı sabitlendikten sonra ortam basıncı 3 mbar olana kadar vakum odasına hidrojen gazı verilmiş ve bu sayede %80 N₂ + %20 H₂ gaz karışım oranı ayarlanmıştır. Sistemin çalışması boyunca gaz basıncı değerleri sürekli kontrol edilmiştir.
- 6) İşlem sıcaklığına göre uygulanan gerilim 400-840 Volt arasında değiştirilmiştir. Nitrürasyon işlemi sırasında yüzeyin sıcaklığı ölçülmüştür. Sıcaklık numune tutucunun altına yerleştirilen Ni-Cr-Ni termokupl ile kontrol edilmiştir.
- 7) İşlem sıcaklığına 30 dakika içerisinde ulaşılmış, sertleştirme işleminin süresi işlem sıcaklığına ulaştıktan sonra başlatılmıştır.
- 8) İşlem sona erdikten sonra vakum odasına azot gazı verilerek numunelerin sıcaklığı oda sıcaklığına düşene kadar vakum altında tutulmuştur.

5.5 Metalografik Muayene Ve Sertlik Ölçümü

Plazma nitrürleme işleminden geçmiş numune yüzeyinin yapısal değişimlerini araştırılmak için hem yan yüzey hem de üst yüzey incelenmiştir. Buna göre numuneler bakalıte alındıktan sonra sırasıyla 400, 600, ve 1200 kum SiC su zımparası ile zımparalanmış ve daha sonra 0,05 mikronluk parlaticılar (alumina süspansiyon) ile kullanılan keçe (parlatma kumaşı) ile numune yüzeyleri parlatılmıştır. Hemen sonrasında parlatma işleminden çıkan numune yüzeylerinde leke oluşmaması için numune etil alkol ile yıkanmış ve kurutma cihazında yüzeyler kurutulmuştur. Mikrosertlik ölçümleri için sayılan işlemler yeterlidir ancak mikroyapının incelenmesi için numunenin özel bir solüsyonla dağlanması gereklidir. Parlatılan numuneler 1 ml HF, 2 ml HNO₃ ve 50 ml H₂O çözeltisinde dağlanmıştır. Dağlama için yaklaşık 15 saniye yeterli olmuştur.

Hazırlanan numuneler Nikon Epiphot 200 optik Mikroskobu ile 200 ve 500 büyütme sağlanarak incelenmiş ve gelişen tabakaların resimleri NS-Elements D 2.30 programı ile bilgisayar ortamına aktarılmıştır. Ayrıca aşınma yüzeylerinin resimleri NS-Elements D 2.30 programı ile bilgisayar ortamına aktarılarak incelenmiştir.

İyonitürasyon sonucu ortaya çıkan bileşik ve difüzyon tabakalarının kalınlıkları, Nikon Epiphot 200 optik mikroskobu ile yüksek çözünürlüklü video kameranın irtibatlandırıldığı NS-Elements D 2.30 görüntü analiz programı ile tespit edilmiştir. İyonitürasyonla çeşitli işlem süre ve sıcaklıklarında sabit N_2+H_2 gaz karışım oranında nitrülenmiş Ti6Al4V alaşımı numunelerinde yüzeyden itibaren içe doğru mikrosertlik değerleri ölçülmüştür. Parçaların kesitlerinde oluşan tabakaların sertliğinin hassas bir şekilde ölçümünde mikrovickers sertlik ölçümü kullanılmıştır. Yüzey sertlikleri Tronic HVS-1000 mikrosertlik cihazında ölçülmüştür. Mikrovickers sertlik ölçümünde 0,98 N yük 20 saniye uygulanmıştır.

5.6 XRD (X Işını Difraksiyonu) Çalışması

Plazma nitrüleme uygulanmış numune yüzeylerindeki tabaka yapılarını ve fazlarını tespit etmek amacıyla XRD çalışması yapılmıştır. Bu çalışma Dokuz Eylül Üniversitesi Metalurji Malzeme Mühendisliği laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir.

5.7 SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) İle İnceleme Ve Tabaka Kalınlıklarının Ölçümü

Plazma nitrüleme uygulanmış numuneler üzerinde oluşmuş tabaka yapıları taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir ve numune yüzeyi üzerinde oluşan tabaka kalınlıkları SEM incelemelerine bağlı olarak çekilmiş iç yapı fotoğrafları üzerinden ölçülmüştür. SEM incelemeleri deney parametrelerine göre çeşitli büyütme altlarında yapılmıştır.

5.8 Aşınma Deneyi

Farklı şartlar altında iyonitürasyonla nitrürlenmiş numunenin her bir grubundan birer numune ve işlem görmemiş alaşımdan da bir numune pin-on-disk aşınma test makinasında test edilmiştir. Aşınma testleri kuru sürtünme şartları (herhangi bir yağlama yapılmadan) altında ASTM G99 standartlarına uygun olan pin-on-disk aşınma test makinesinde gerçekleştirilmiştir. Aşındırma diski 120 mm çapında, 18 mm kalınlığındadır ve sertliği 60 ± 2 HRC dir. Disk malzemesi yağda sertleştirilmiş AISI 4140 çeliğidir. Teste mevcut aşındırma yükü 60 N ve diskin çevresel hızı 0.95 m/s (151 d/dk)'dir. Numune toplam kayma mesafesi ise 4.000 metredir. Bütün aşınma testleri oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.2'de testte kullanılan aşınma cihazını gösterilmektedir.

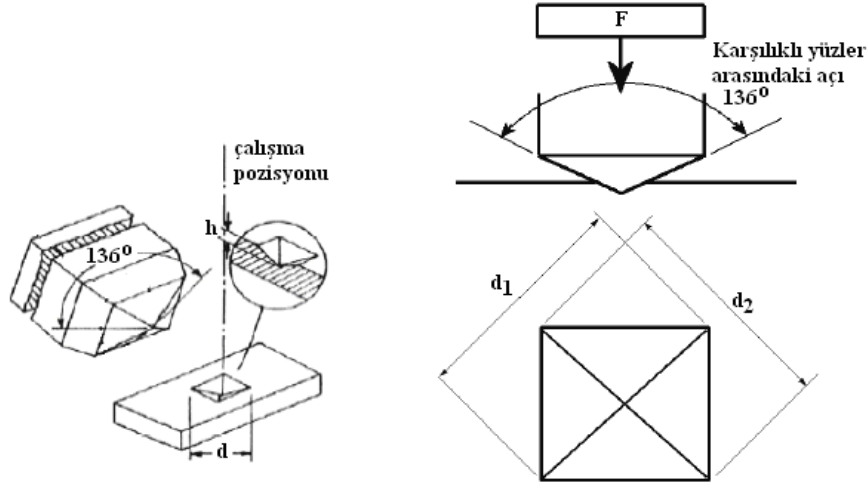


Şekil 5.2 Aşınma deneyinde kullanılan test cihazı

Numunelerin ağırlık kayıpları $\pm 10^{-4}$ g. hassasiyetinde olan Precisa marka hassas terazi ile ölçülmüştür. Test öncesi numuneler ve disk yüzeyleri aseton ile temizlenmiştir. Diskin üzerine sıvanmış numune artıkları, her tartım sonrası disk SiC zımpara ile zımparalanarak ve etil alkol ile silinerek giderilmeye çalışılmıştır. Ayrıca numunelerin ağırlıkları hassas terazide ölçülmeden evvel tüm yüzeyleri etil alkol ile temizlenmiştir. Aşınma numunelerinin aşınma yüzeyleri Nikon Epiphot 200 optik mikroskop ile incelenmiştir.

5.8 Dinamik Mikrosertlik Ölçümleri

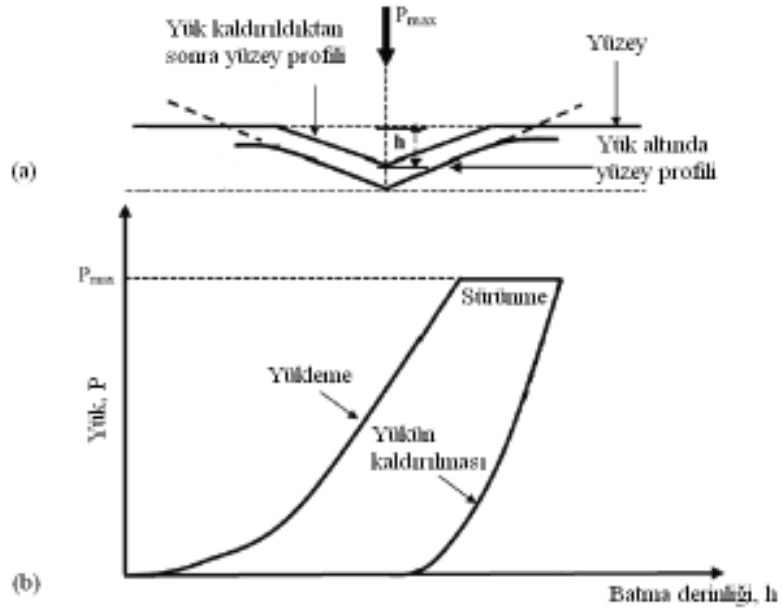
Numunelerin sertlik tayini için Shimadzu DUH- W201 model Dinamik Mikro Ultra Sertlik (DUH veya İndentasyon) Cihazı kullanılmıştır. 0.1 μm yarıçaplı Vickers batıcı uca sahip olan cihazda indentasyon metoduyla çalışma yapılmıştır. Vickers batıcı 136° açığa sahip elmas piramittir Şekil 5.3.



Şekil 5.3 Vickers sertlik deneyinde kullanılan elmas piramit uç ve Vickers izinin şematik olarak ifadesi (Ziheng Yao, 2005).

Dinamik sertlik (indentasyon) testleri; malzeme karakterizasyonu için çok uzun zamandan beri kullanılan sertlik testleridir. Bu test ile dinamik sertlik ölçümü yani yüke bağlı olarak ucun batma derinliği ve sertlik değişimi ölçümü yapılmaktadır. Teori olarak mikrosertlik ölçümünden hiç bir farkı yoktur, sadece sonuç olarak sertlik değerlerinin ölçümü yapılırken ölçüm süresi boyunca yüke bağlı olarak batma derinliğinin ve sertlik değerlerinin değişimi görülebilmektedir. İndentasyon yönteminde de mikrosertlik yönteminde olduğu gibi numune üzerine uygulanan yükün seçilen bir maksimum değere ulaşmasından sonra standart bir süre boyunca beklemesi gerekmektedir. Ancak indentasyon tekniğinde mikrosertlik ölçme yönteminden farklı olarak çok daha düşük yükler (mN mertebesinde) uygulanmaktadır. Buna bağlı olarak çok daha küçük iz alanına sahip izler oluşturulmaktadır. Bu sayede özellikle yüzey mühendisliği yöntemleri ile elde edilmiş çok ince tabakaların sertliği ölçülebilmektedir. Ancak burada bu kadar ince

tabakaların sertliğini ölçebilmek için mikrosertlik ölçme yöntemindekinden çok daha yüksek büyütme (500X ve üzeri) oranlarına sahip bir optik mercekle kullanımı zorunludur. Dinamik sertlik (indentasyon) ve mikrosertlik yöntemi ile ölçülen sertlik değerleri arasında farklılıklar çıkmaktadır. Bunun temel sebebi de yük kaldırıldıktan sonra malzemede oluşan elastik şekil değişimidir (elastik şekil değişiminin yok olması) (Giannakopoulos and Suresh, 1999). Sertlik yöntemleri arasındaki bu fark her iki yöntem de aynı eğilimler göstermekte fakat indentasyon tekniği ile yapılan sertlik ölçüm değerleri daha düşüktür. Şekil 5.4'te elmas piramidinin uygulanan yüküyle ilgili olarak oluşturduğu izin yüklemesi öncesi ve sonrası yaptığı şekil değişimi görülmektedir.



Şekil 5.4 a-) Sertlik ucunun batma öncesi ve sonrası oluşturduğu şekil değişimi b-) Sertlik ucunun batma öncesi ve sonrası yük-batma derinliği diyagramında değişimi

Tüm sertlik deneyleri 500 mN yük altında yapılmıştır. Yük 500mN'a ulaştıktan sonra 10 saniye bekleme süresince yük sabit tutularak beklenmiştir (Kahraman, 2008).

BÖLÜM ALTI

DENEY SONUÇLARI VE DEĞERLENDİRME

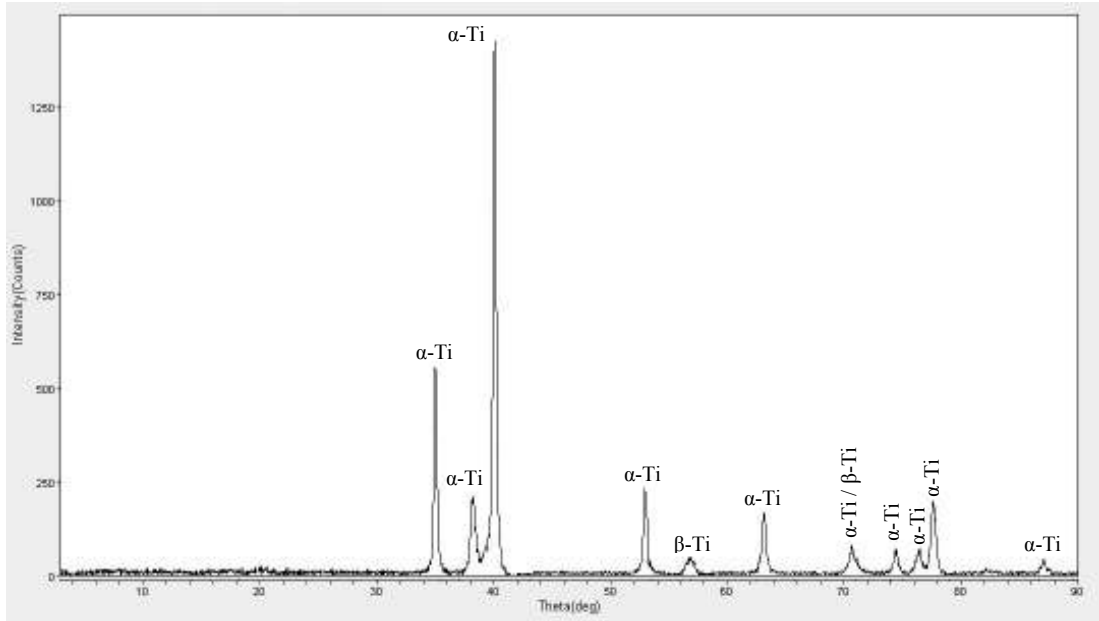
6.1 XRD (X – Işını Difraksiyonu) Analizi

Plazma nitrülenmiş Ti6Al4V alaşımlarının yüzeyinde oluşan tabakaları tespit etmek amacıyla farklı işlem parametrelerine göre (sıcaklık, zaman) elde edilen numuneler, X-Işını difraktometrede 3 - 90 derece θ açısı arasında taratılarak, X-Işını ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Difraksiyon analizlerinde iki farklı nitrüre rastlanmıştır. Bunlar, yüzey merkezli kübik yapıda δ -TiN, ve tetragonal yapıda ϵ -Ti₂N (ϵ) fazlarıdır. Plazma nitrülenmiş bütün numunelerde δ -TiN ve ϵ -Ti₂N (ϵ) fazları görülmüştür. Plazma nitrülenmiş Ti6Al4V alaşımı numunelerinde sıcaklığın ve işlem süresinin artışı ile doğru orantılı olarak δ -TiN ve ϵ -Ti₂N (ϵ) fazlarının piklerinin arttığı görülmüştür.

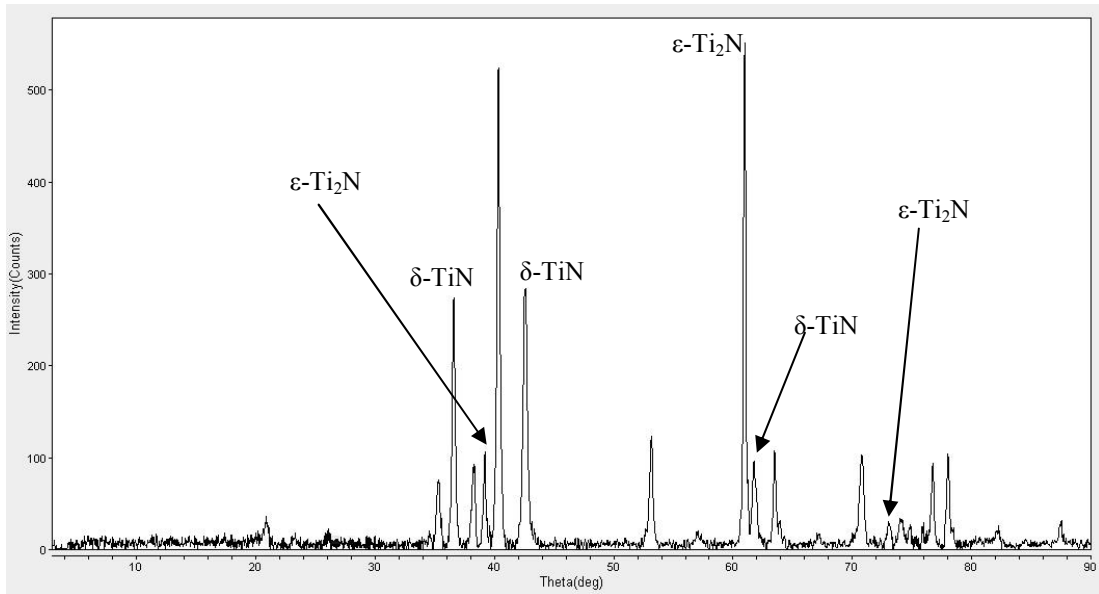
Malzeme nitrürlendiğinde oluşan nitrürler nedeniyle yapı içerisinde yüksek iç gerilimler oluşacaktır. Nitrülenmiş tabakada çok yüksek iç gerilmelerin oluşmasına neden olan bu nitrürler XRD analizlerinde oluşan nitrür fazlarının yükselmesi (dikleşmesi) ile kendilerini gösterirler. Fakat nitrür oluşumuna bağlı olarak yapı içerisinde yüksek gerilim olduğu düşünüldüğünde ana yapının piklerinin de artan iç gerilmeler nedeniyle değişmesi gerekir ve deneyden deneye farklılık göstermekle birlikte yaklaşık olarak α -Ti piklerinin plazma nitrüleme sonucunda oluşmuş ϵ -Ti₂N ve δ -TiN pikleri ile birlikte ufak değişimler gösterdiği (yoğunluk değerlerinin değiştiği) XRD analizlerinin sonuçları incelendiğinde görülecektir.

Ti6Al4V alaşımı üzerinde yapılan plazma nitrüleme çalışmalarında XRD analizi, optik mikroskopları ile kesitler üzerinde 2 nitrür tabaka (δ ve ϵ) ve içte azot difüzyon bölgesi (α -Ti) olduğu görülmüştür. Nitrüleme sıcaklığının ve süresinin artması ile fazların piklerinde artış görülmüştür.

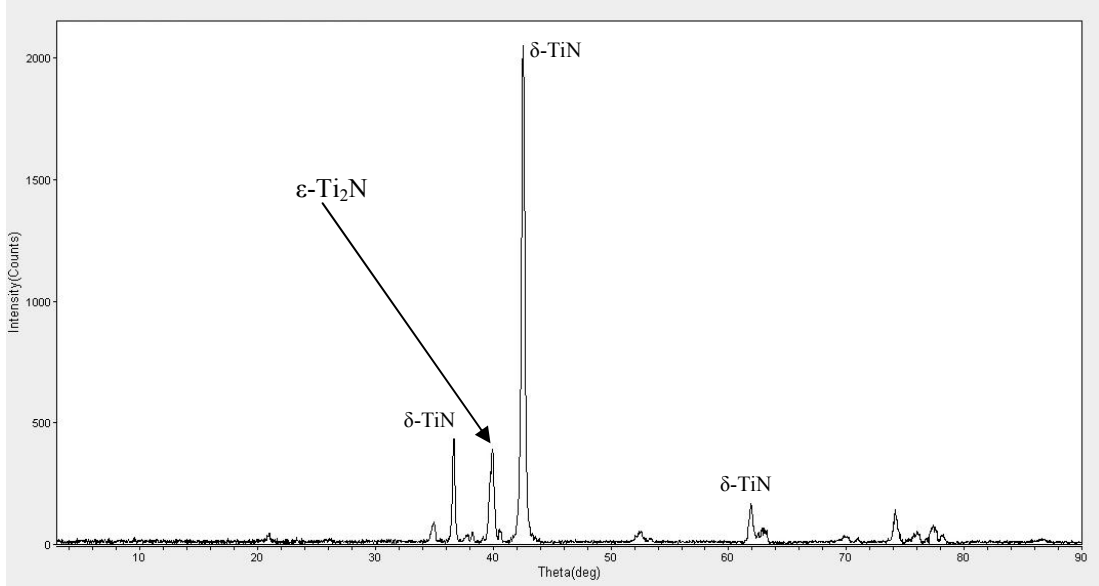
Tüm numuneler için XRD analizleri RIGAKU D/MAX- 2200 cihazıyla CuK α radyasyon (X-ışını) kullanılarak yapılmıştır.



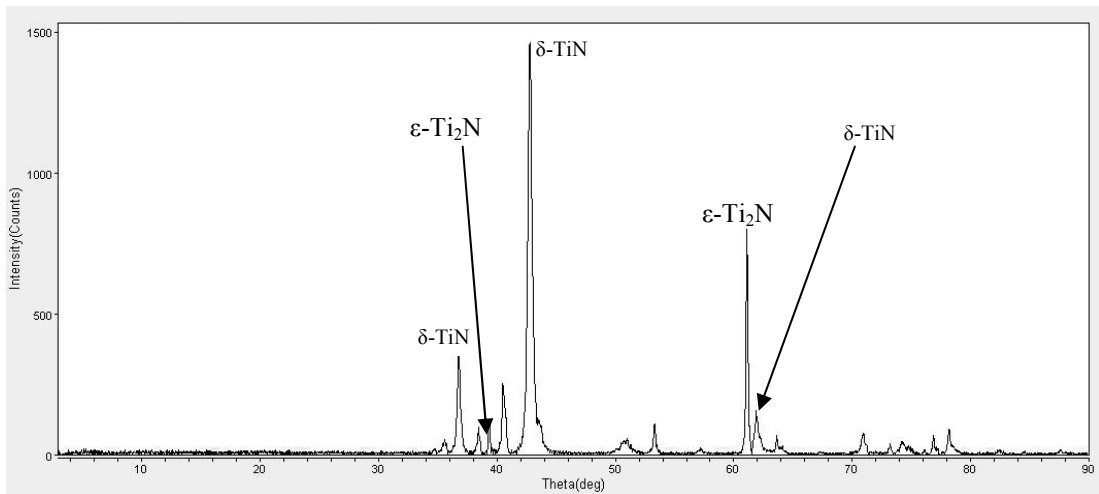
Şekil 6.1 İşlem görmemiş Ti6Al4V alaşımına ait X-ışını difraksiyon analizi



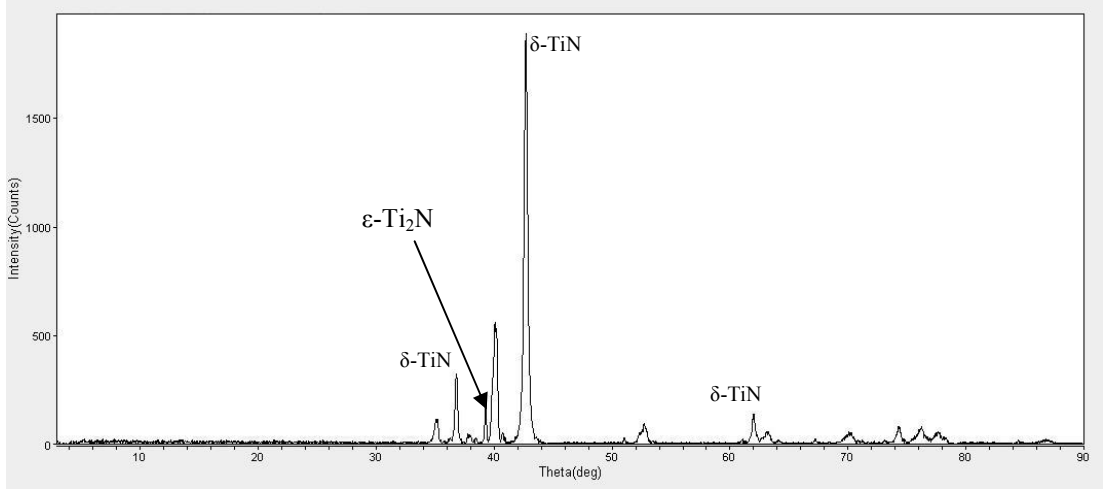
Şekil 6.2 750-1 grubuna ait X-ışını difraksiyon analizi



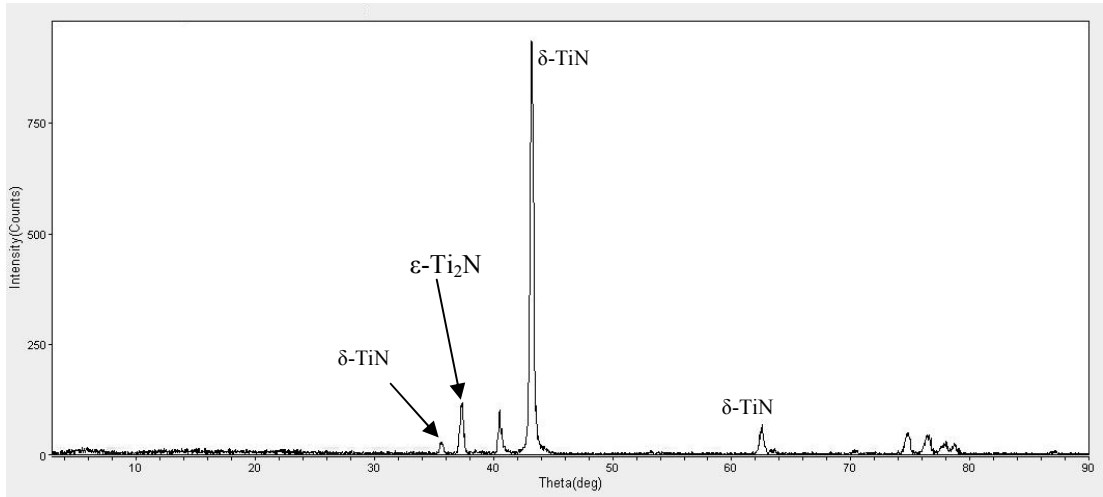
Şekil 6.3 750-2 grubuna ait X-ışını difraksiyon analizi



Şekil 6.4 750-4 grubuna ait X-ışını difraksiyon analizi



Şekil 6.5 800-1 grubuna ait X-ışını difraksiyon analizi

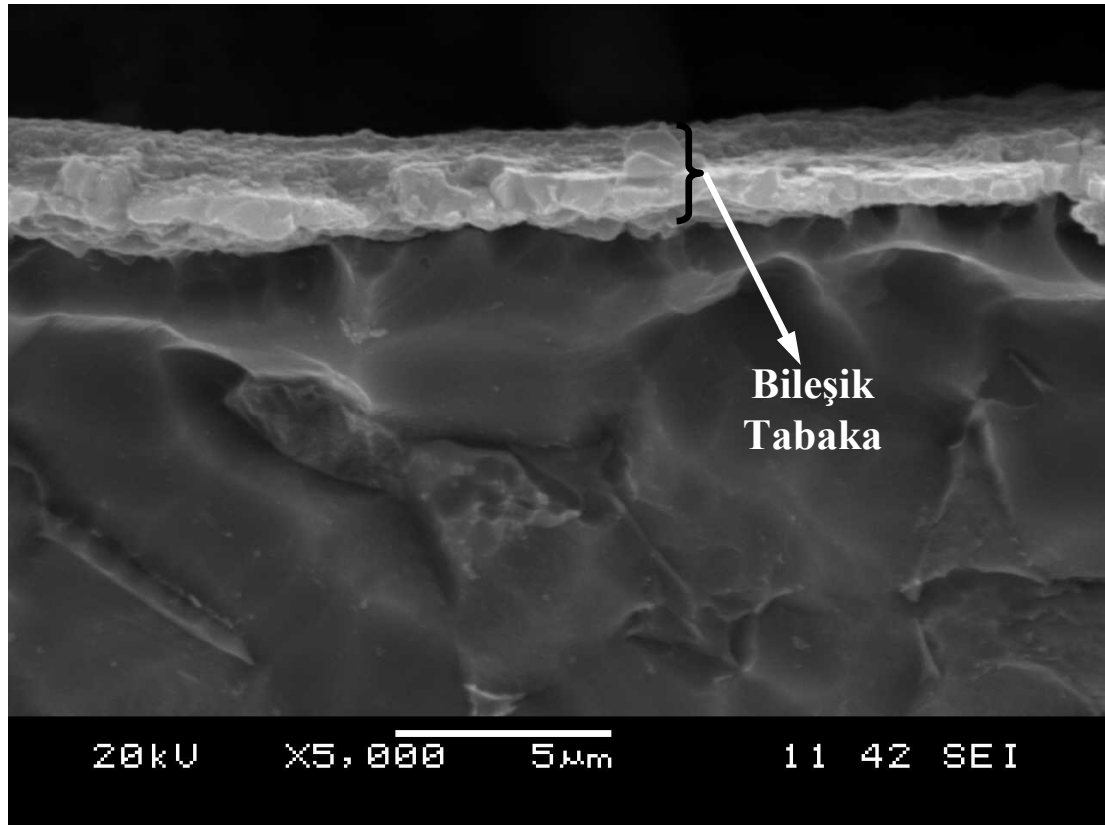


Şekil 6.6 800-4 grubuna ait X-ışını difraksiyon analizi

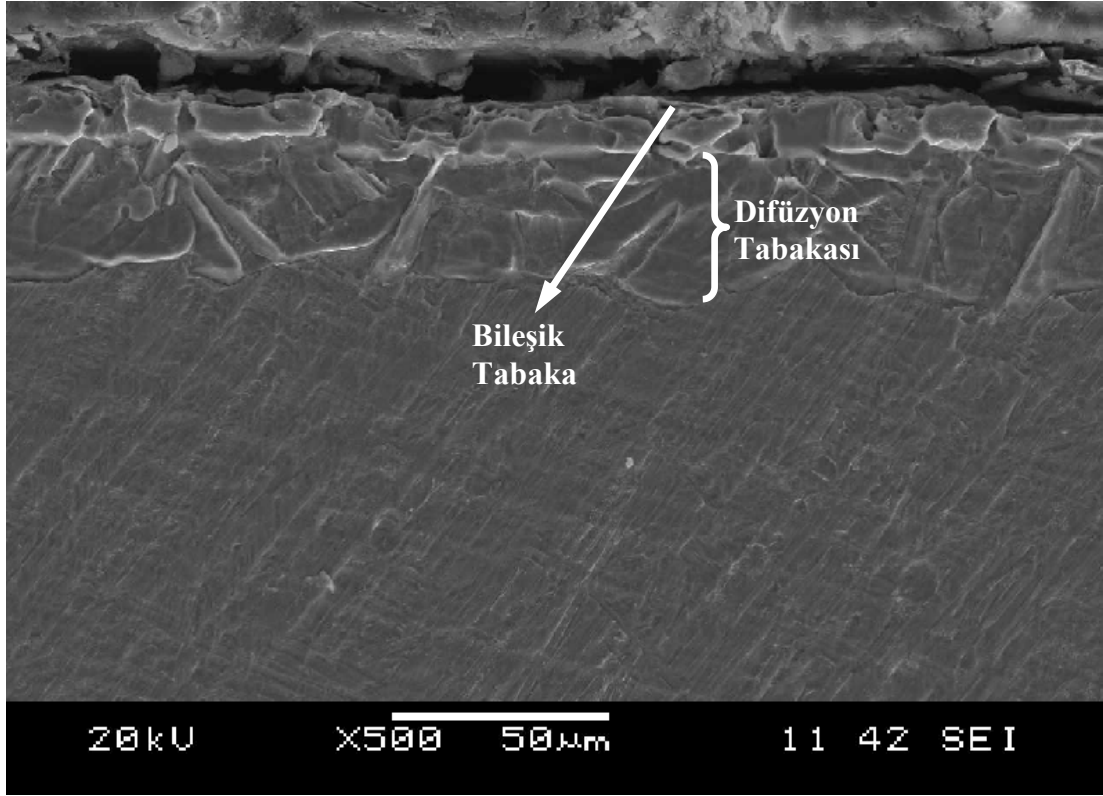
6.2 SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) Analizi

Plazma nitrüleme ile nitrülenmiş olan numunelerden seçilmiş olan bazı numunelerin tabaka yapıları taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. SEM incelemeleri JEOL JSM- 6060LGS + EDS cihazıyla yapılmıştır.

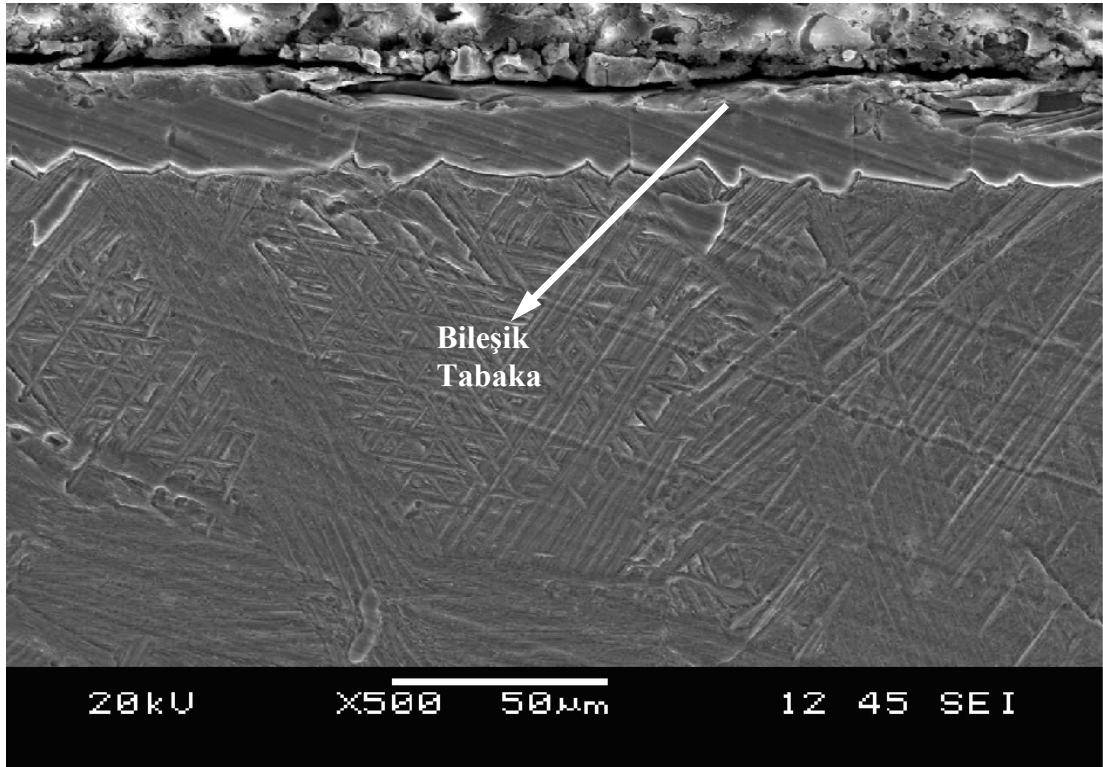
Farklı işlem süreleri ve işlem sıcaklıklarına göre plazma nitrüleme işlemine tabi tutulmuş Ti6Al4V alaşımının nitrülenmesi sonucunda, farklı işlem parametrelerine bağlı olarak farklı tabaka kalınlıkları ve farklı mikroyapılar görülmüştür.



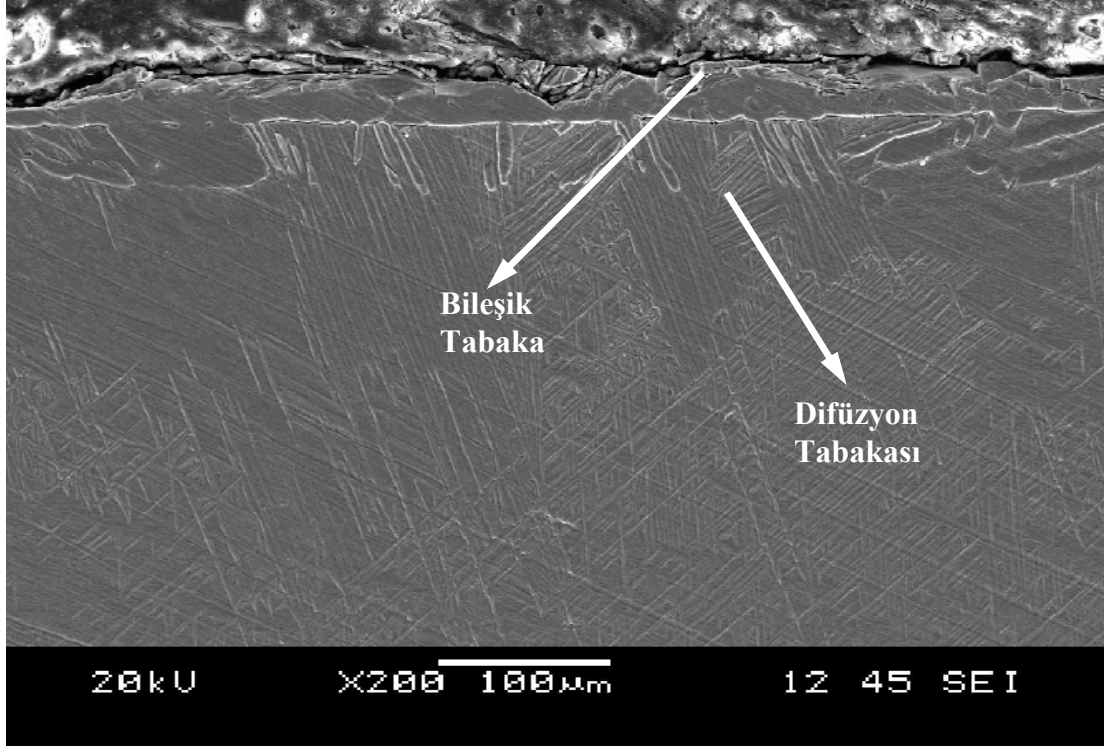
Şekil 6.7 750-1 grubuna ait SEM (taramalı elektron mikroskobu) analizi



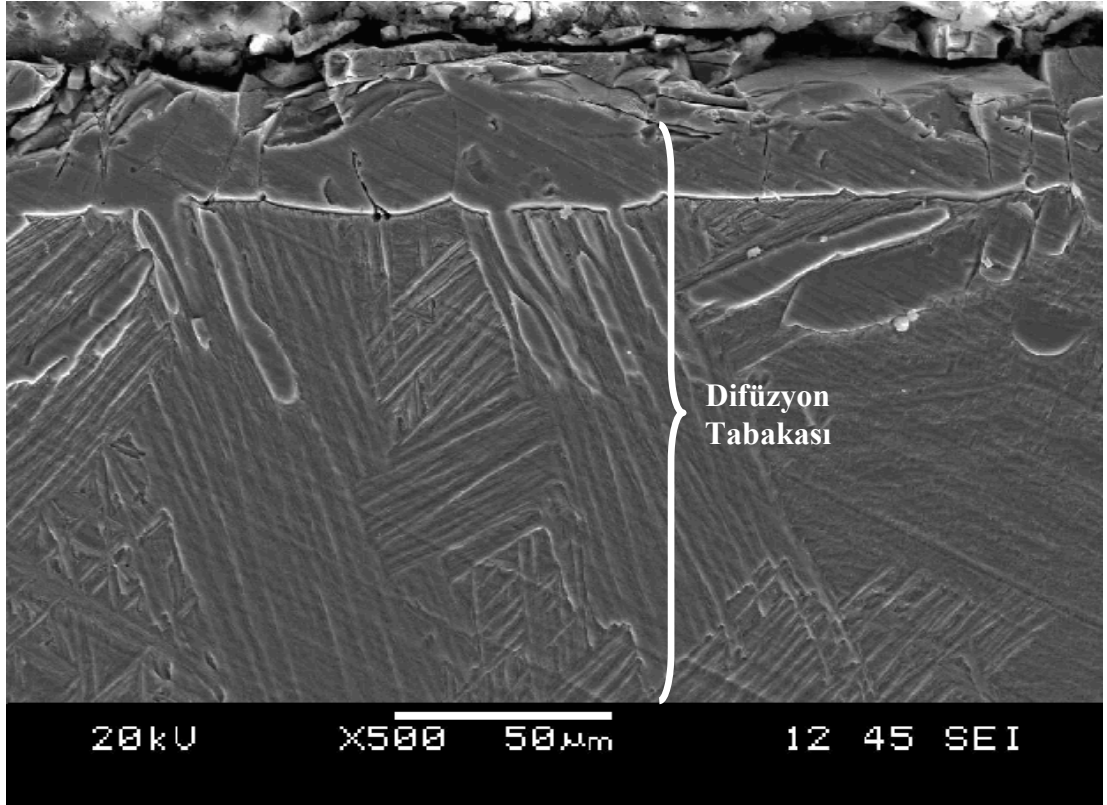
Şekil 6.8 750-2 grubuna ait SEM (taramalı elektron mikroskobu) analizi



Şekil 6.9 800-1 grubuna ait SEM (taramalı elektron mikroskobu) analizi



Şekil 6.10 800-4 grubuna ait SEM (taramalı elektron mikroskobu) analizi (x200)



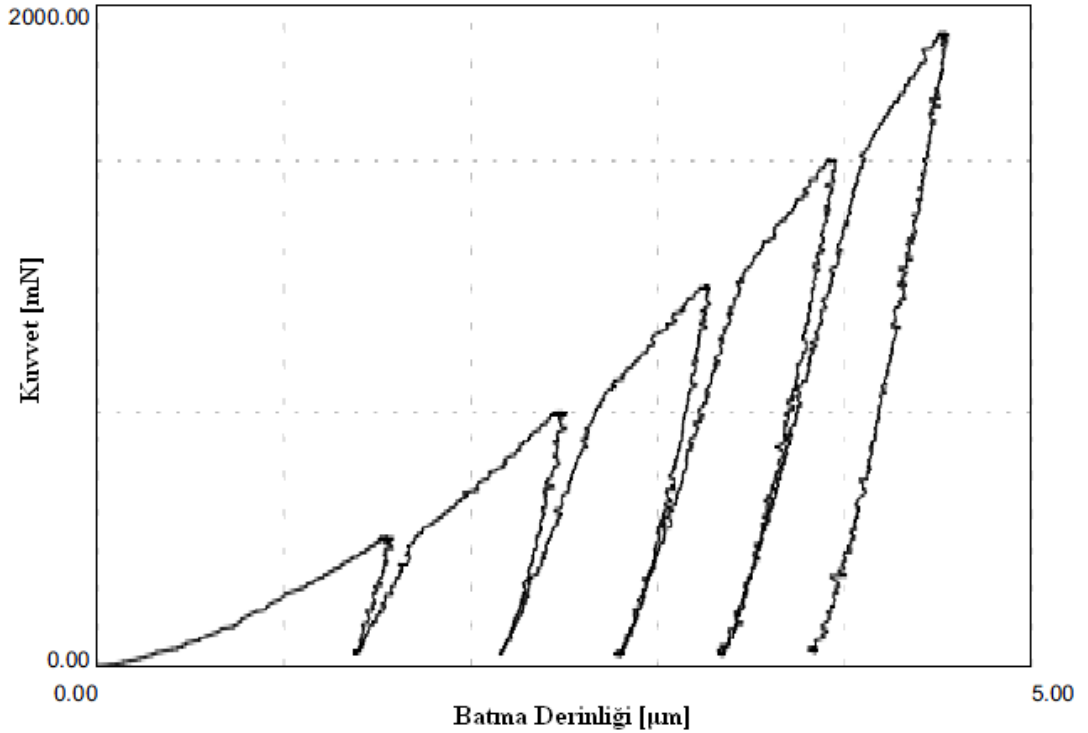
Şekil 6.11 800-4 grubuna ait SEM (taramalı elektron mikroskobu) analizi (x500)

6.3 Dinamik Ultra Mikrosertlik

Elde edilen tabakaların sertlik değerlerini incelemek için numune 10 saniye süreyle 500 mN yüke tabi tutulmuştur.

Ti6Al4V titanyum alaşımının sertifikasında yazan sertlik değeri 341 HV dir. Bu numunenin indentasyon yöntemiyle ölçülen sertlik değeri de 399HV dir. Bu cihaz ile yapılan ölçümlerin doğru olabilmesi için batma derinliğinin tabaka kalınlığının en az onda biri kadar olması gerekmektedir ve en az 1 μ m batma derinliği olması gerekmektedir. Bunun nedeni ölçüm sırasında tabaka haricinde ana malzemenin sertliğinin ölçülmesini engellemektir. Bu nedenden dolayı, δ TiN ve ϵ -Ti₂N tabakalarının kalınlığı 10 μ m'nin altında olduğu için buradan ölçüm alınamamış, difüzyon tabakasından ölçüm alınmıştır.

Deneyde bizim belirlediğimiz batma derinliğine ulaşmak için ne kadarlık bir kuvvetin uygulanması gerektiğini belirlemek için düzenek 200 mN'luk artışlarla 5 kez yükün kaldırılıp 1000 mN'a kadar tekrar yüklenmesi ile belirlenmiştir ve bu Şekil 6.12'de gösterilmiştir.



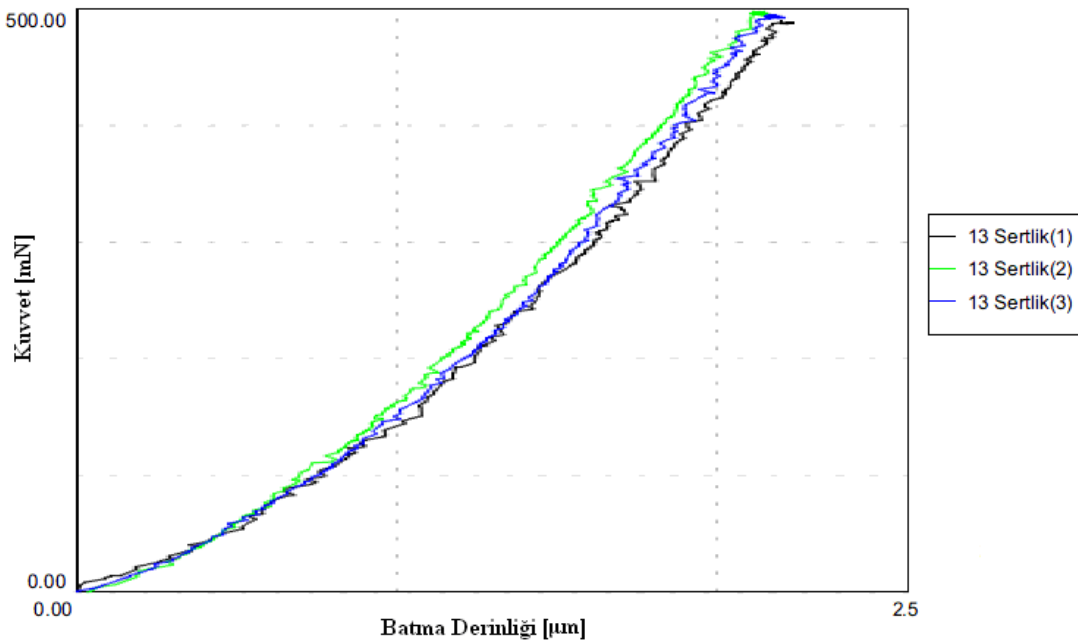
Şekil 6.12 800-1 grubuna ait yük profilinin belirlenmesi

Tablo 6.1'de 800-1'e uygulanan kuvvet değişimine göre batma derinliğinin değişimi ve dinamik ultra sertlik değerinin değişimi gösterilmektedir.

Tablo 6.1 800-1 grubuna ait DUH test sonuçları

SEQ	Kuvvet [mN]	Batma Derinliği	DUH
Sertlik (1)	487,91	2,219	382,456
Sertlik (2)	497,20	2,134	421,100
Sertlik (3)	492,94	2,192	395,925
Ortalama	492,68	2,182	399,827
Standard Sapma	4,65	0,043	19,615

Şekil 6.13'de 800-1'e ait sertlik ucunun batma derinliğinin değişimi uygulanan yüke bağlı olarak görölmektedir.



Şekil 6.13 800-1 grubuna ait Kuvvet-Batma derinliği diyagramı

6.4 Mikroyapının İncelenmesi

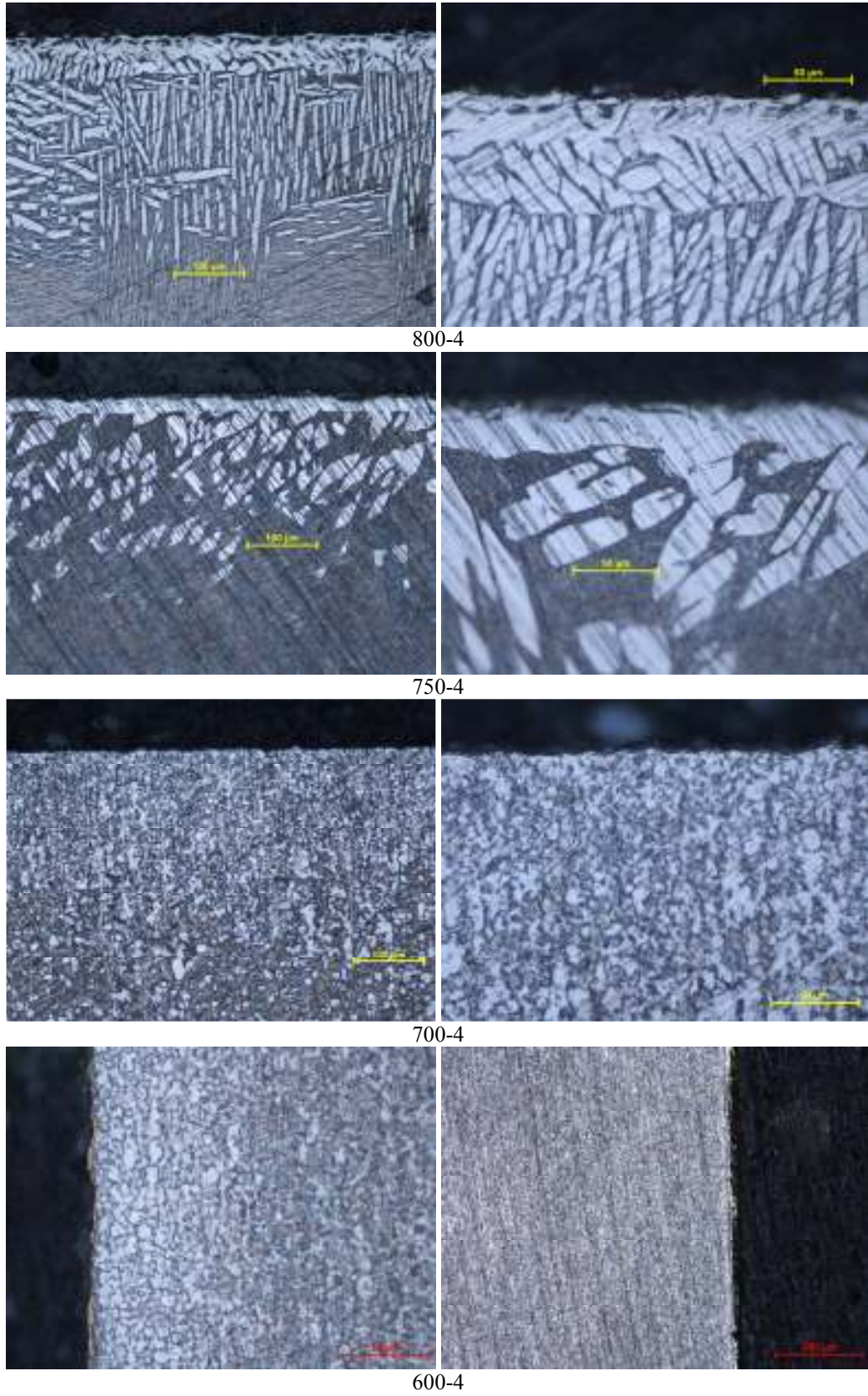
650, 700, 750, 800, ve 900 °C sıcaklıklarında ve 1, 2 ve 4 saat sürelerde Ti6Al4V alaşımının plazma nitrülenmesi sonucunda, işlem sıcaklığına ve süresine bağlı olarak farklı mikroyapıların ortaya çıktığı görülmüştür. Nitrüleme esnasında gaz oranı (H_2+N_2) sabit tutularak, sıcaklık ve zaman parametreleri değiştirilmiştir. Yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen iyonitürasyon işlemi sonucunda titanyum alaşımlarının yüzeyinde iki tabakanın oluştuğu açıkça görülmektedir. Malzeme yüzeyinin dış kısmında oluşan tabaka “bileşik tabaka” olarak adlandırılmaktadır ve bu yüzey tabakaları iki alt tabakaya ayrılmaktadır. Bunlar üstte gelişen δ -TiN tabakası ve bu tabakanın hemen altında gelişen ϵ -Ti₂N tabakasıdır. İçteki tabaka yani bileşik tabakanın altındaki tabaka difüzyon tabakasıdır ve bu tabaka azotça zengin α -Ti kristalleri içermektedir (Zhecheva ve diğerleri, 2004, Inal ve diğerleri, 1999, Rossi ve diğerleri, 2003, Bacci ve diğerleri, 2000; Galliano ve diğerleri, 2001; Fleszar ve diğerleri, 2000). Şekil 6.14’de değişik sıcaklık ve sürelerle plazma iyon nitrülenmiş numunelerin yüzeyinde oluşan tabakaların 500X ve 200X büyütme ile çekilmiş olan resimleri görülmektedir.

Optik incelemeler öncesinde, numune yüzeylerine bir dizi ön işlem uygulanmıştır. Bu işlemler sırasıyla bakalite alma, zımparalama, parlatma ve numuneleri dağlamadır, bu işlemler ile ilgili ayrıntılı bilgiler Bölüm Beş’te açıklanmıştır. Böylece yüzeyler mikroskop altında incelenebilmiştir. Yüzeyde oluşan tabakaların kalınlıkları Tablo 6.2’de verilmiştir.

Tablo 6.2 Yüzeyde oluşan tabakaların kalınlıkları

GRUP	DİFÜZYON TABAKASI (μm)	ε-Ti ₂ N (μm)	δ-TiN (μm)
600-1	42,54	YOK	YOK
600-2	61,18	YOK	YOK
600-4	64,50	1,72	YOK
650-1	44,25	0,38	YOK
650-2	65,23	1,07	0,375
650-4	74,23	1,43	0,714
700-1	48,68	0,74	0,36
700-2	63,37	2,01	0,64
700-4	98,33	2,42	0,752
750-1	74,21	0,94	0,635
750-2	98,15	2,56	0,97
750-4	113,19	3,57	1,06
800-1	103,93	1,25	0,965
800-2	112,83	2,96	1,59
800-4	197,63	3,11	2,10
900-1	150,42	2,21	1,12

Şekil 6.14'te görüldüğü gibi 600 °C'de nitrülenmiş alaşımda nitrürlü tabakalar (δ-TiN ve ε-Ti₂N) çok incedir ve nitrüleme süresinin artması ile birlikte tabaka kalınlığında çok az artışlar gözlenmiştir. Numunenin merkezi kararlı α+β yapısına sahiptir. 700 °C sıcaklıkta nitrüleme işlemine tabi tutulan numunelerde ε-Ti₂N tabakasının gelişmeye başladığı görülmüştür. δ-TiN tabakasının 4 saatlik deneyde oluştuğu görülmüştür. Bu sıcaklıkta gerçekleştirilen deneylerin sonuçları incelendiğinde, 700-4 grubunda δ-TiN, ε-Ti₂N ve difüzyon tabakalarının birlikte oluştuğu görülmüştür. 700-4 grubunda oluşan tabakaların kalınlıkları δ-TiN tabakası 0,752 μm, ε-Ti₂N tabakası 2,42 μm ve difüzyon tabakası 98,33 μm'dir ve bu değerler bu sıcaklıkta elde edilen en iyi değerlerdir. 650-1 grubunda δ-TiN tabakası yoktur, 0,34 μm kalınlığında ε-Ti₂N tabakası ve 44,25 μm kalınlığında oluşan difüzyon tabakası mevcuttur.



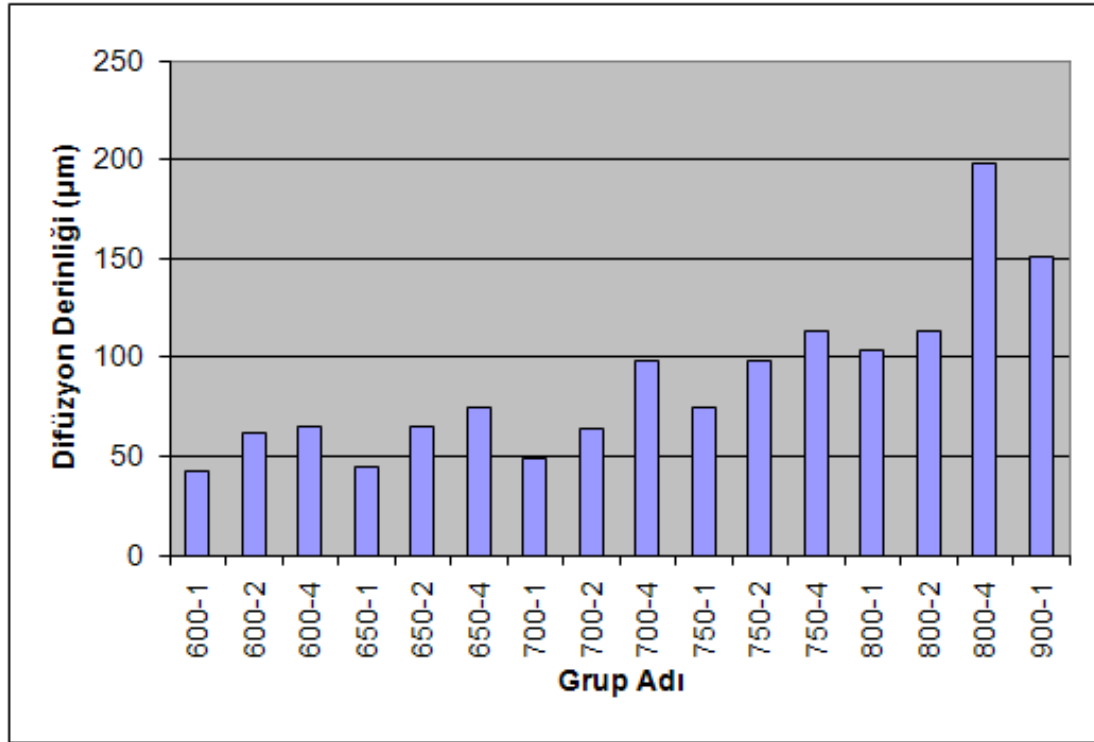
Şekil 6.14 600, 650, 700, 750 ve 800 °C'de çeşitli işlem sürelerinde plazma nitrülenmiş Ti6Al4V alaşımının yüzeyinde oluşan tabakaların resimleri

750 °C ve 800 °C’de plazma nitrülenmiş numunelerde (Şekil 6.14) nitrürlü tabakalar (δ -TiN ve ϵ -Ti₂N) biraz daha belirgin şekilde görülmeye başlamıştır. Nitrüleme sıcaklığı α - β dönüşüm sıcaklığı (882 °C) altındadır ve nitrüleme süresinin artması tabaka kalınlıklarında artışa neden olmuştur. Numunenin merkezi kararlı α + β yapısına sahiptir. 750 °C sıcaklıkta 4 saatlik nitrüleme işleminden sonra numunelerde δ -TiN, ϵ -Ti₂N ve difüzyon tabakaları açıkça görülmüştür. 4 saatlik nitrüleme ile elde edilen difüzyon tabakası kalınlığı 74,21 μ m’dir. Bu değer 700-4 de elde edilen difüzyon kalınlığından % 14 daha yüksektir. 800-4 grubunda oluşan tabakaların kalınlıkları δ -TiN tabakası 2,10 μ m, ϵ -Ti₂N tabakası 3,11 μ m ve difüzyon tabakası 197,63 μ m’dir ve bu değerler bu sıcaklıkta elde edilen en iyi değerlerdir. 800 °C de 2 saat nitrüleme yapılan numunelerde dahi δ -TiN tabakası oluştuğu görülmüştür. 900-1 grubunda δ -TiN tabakasının zaman artısına bağlı olarak hızlı bir şekilde geliştiği görülmüştür. δ -TiN tabakası aşınmaya dayanımı çok yüksek olan bir tabakadır.

Optik mikroskopla çekilmiş mikroyapılarda iki farklı nitrür görülmektedir. Bunlar, yüzey merkezli kübik yapıda δ -TiN ve tetragonal yapıda ϵ -Ti₂N fazlarıdır. Plazma nitrülenmiş bütün numunelerde δ -TiN ve ϵ -Ti₂N fazları görülmüştür. Nitrüleme sıcaklığının ve süresinin artması ile bu fazlarda artış görülmüştür.

900 °C’de plazma nitrülenmiş numunelerde (Şekil 6.14) nitrürlü tabakalar (δ -TiN ve ϵ -Ti₂N) belirgin şekilde görülmeye başlamıştır. Nitrüleme sıcaklığı α - β dönüşüm Sıcaklığı (882 °C) üstündedir ve nitrüleme süresinin artması tabaka kalınlıklarında da artışa neden olmuştur.

Şekil 6.15’de farklı parametreler ile yapılan nitrüleme sonucu oluşan difüzyon tabakası derinliğinin numune gruplarındaki değişimini veren grafik görülmektedir. Difüzyon tabakasının derinliğinin işlem sıcaklık ve zaman değerlerinin artırılması ile arttığı görülmektedir. İncelemeler sonucunda en kalın difüzyon derinliği 800-4 grubunda oluştuğu saptanmıştır.



Şekil 6.15 Numune gruplarında elde edilen ortalama difüzyon derinlikleri

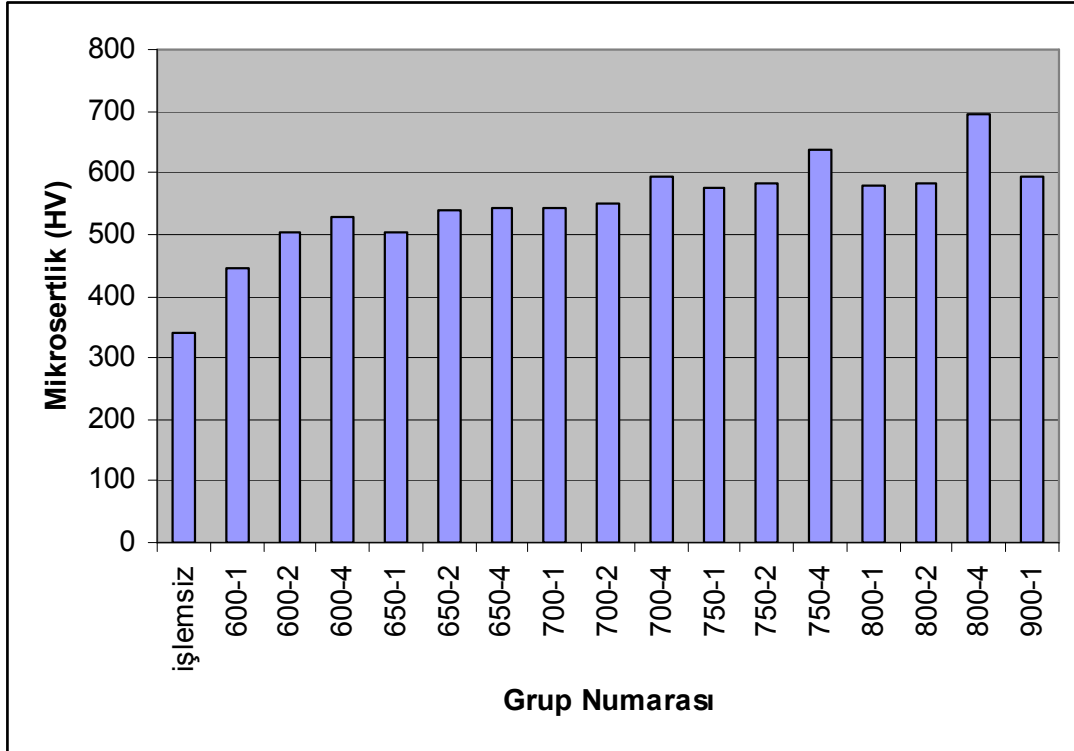
6.5 Mikrosertlik Ölçümleri

Nitrülenmiş titanyum alaşımlarının yüzey özelliklerinden sertlik geniş bir şekilde incelenmiştir. Titanyum ve titanyum alaşımlarının başlangıç sertliği malzemenin kimyasal kompozisyonuna bağlı olarak genelde 200 ve 400 HV arasında değişmektedir (Zhecheva ve diğerleri, 2004).

Mikrosertlik ölçümleri 600, 650, 700, 750, 800 ve 900 °C'lerde ve 1, 2 ve 4 saat plazma nitrülenmiş numuneler üzerinde yapılmıştır. Sertlik ölçümü için numuneler bakalit içine alınmıştır. Plazma nitrüleme sıcaklık ve süresinin Ti6Al4V alaşımının mikrosertliğine olan etkisi Şekil 6.16'de verilmiştir. Plazma nitrülenmiş numunelerde artan sıcaklık ve süre ile sertlik değerleri sürekli artış göstermektedir.

600 °C'de Ti6Al4V alaşımının 1 saat plazma nitrülenmesi sonucunda yüzey sertliği 446 HV, 650 °C'de 503 HV, 700 °C'de 542 HV, 750 °C'de 576 HV ve 800 °C'de HV ise 580 HV mikrosertlik değerlerine ulaşılmıştır. Aynı sıcaklıklarda 4 saat plazma nitrüleme sonucunda mikrosertlik değerleri sırasıyla 529 HV, 542 HV, 593 HV, 637 HV ve 694 HV olmuştur. 800 °C'de 4 saat plazma nitrüleme sonucunda

elde edilen 694 HV'lık sertlik değeri bu çalışmada ulaşılan maksimum sertlik değeridir ve aynı zamanda işlem görmemiş Ti6Al4V alaşımının sertlik değerinin (341 HV) en az 2 katıdır.



Şekil 6.16 Değişik numune gruplarında yüzeyden 15 µm derinlikte elde edilen mikro sertlik değerleri

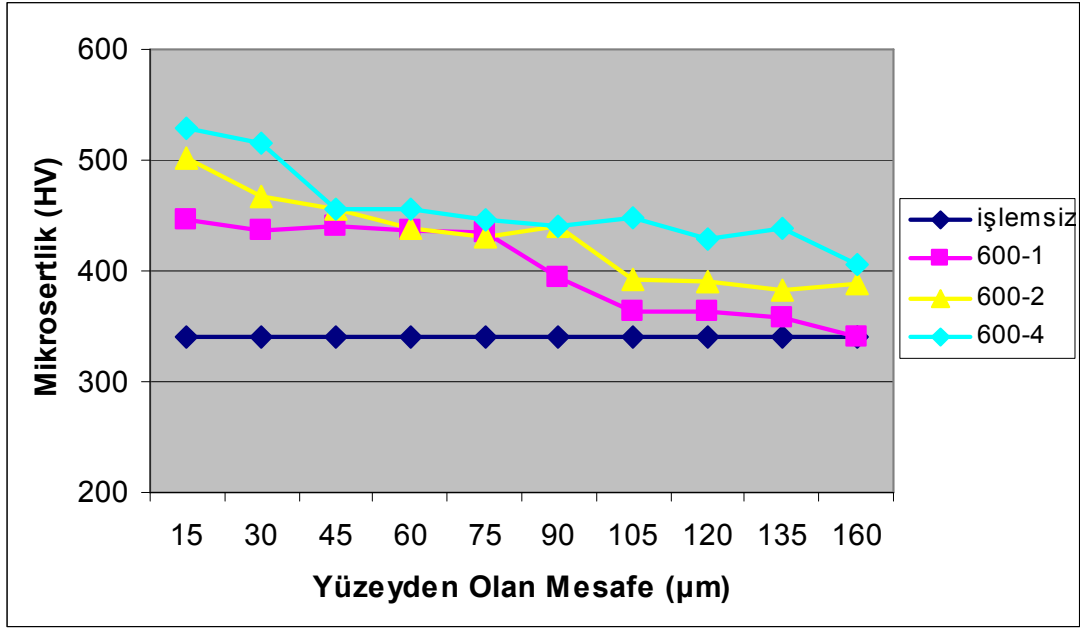
Numune gruplarında yüzeyden itibaren, 15 µm aralıklarla yapılan mikrosertlik ölçüm değerleri Şekil 6.16'da görülmektedir. Şekilden görüldüğü gibi en yüksek sertlik değeri 800-4 grubunda elde edilmiştir. Bu değer 750-4 grubunda bulunan değerden yüksektir. Bu durum, titanyumun nitrürleşmesinde sıcaklık parametresinin tabakaların gelişiminde zaman parametresinin etkisinden çok daha fazla olduğunu göstermektedir.

Yüzeyden belirli aralıklarla yapılan mikrosertlik ölçüm neticesinde elde edilen mikrosertlik değerleri Tablo 6.3'de verilmektedir.

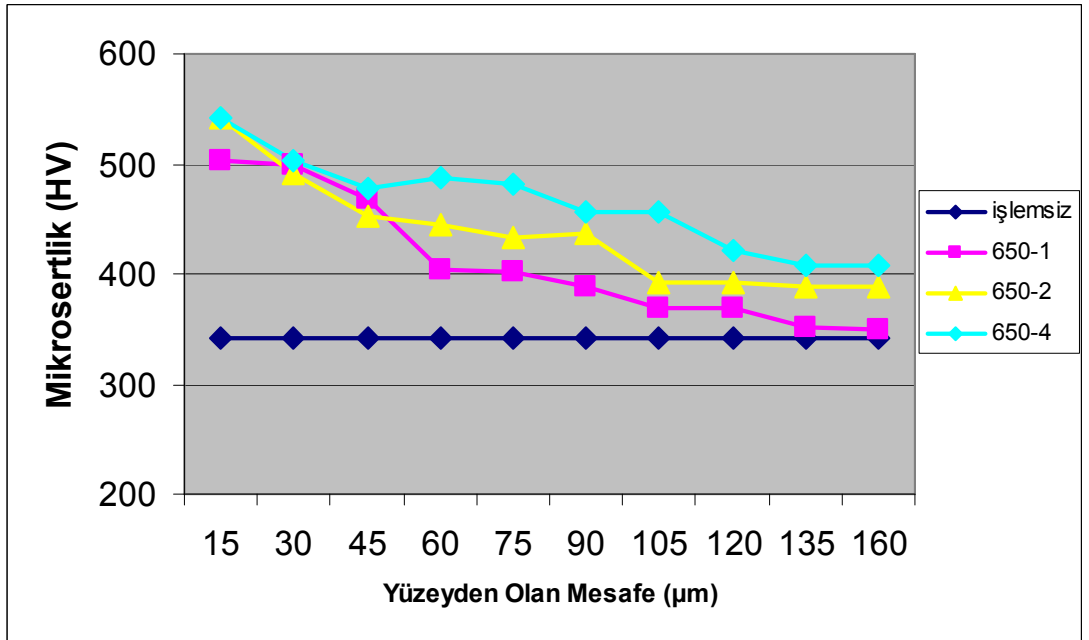
Tablo 6.3 Yüzeyden uzaklığa göre sertlik değerleri

MİKROSERTLİK (HV)										
YÜZEYDEN OLAN MESAFE (μm)										
GRUP	15	30	45	60	75	90	105	120	135	160
işlemsiz	341	341	341	341	341	341	341	341	341	341
600-1	446	436	441	437	435	394	363	364	357	341
600-2	502	468	455	439	430	440	392	391	383	389
600-4	529	515	456	456	446	441	449	429	438	406
650-1	503	500	467	404	402	388	368	369	351	350
650-2	541	492	452	404	393	396	360	362	368	371
650-4	542	503	477	487	481	457	457	422	408	407
700-1	542	467	480	443	464	444	454	397	394	385
700-2	549	545	447	457	456	443	431	428	393	388
700-4	593	582	483	487	474	452	444	399	395	390
750-1	576	504	496	478	458	449	445	436	396	401
750-2	581	582	545	535	480	454	459	432	402	398
750-4	637	576	575	512	481	475	462	444	436	395
800-1	580	540	497	462	455	441	447	431	399	397
800-2	582	540	485	514	496	495	468	467	481	489
800-4	694	691	621	512	510	478	472	477	487	495
900-1	592	583	551	517	485	491	452	451	445	431

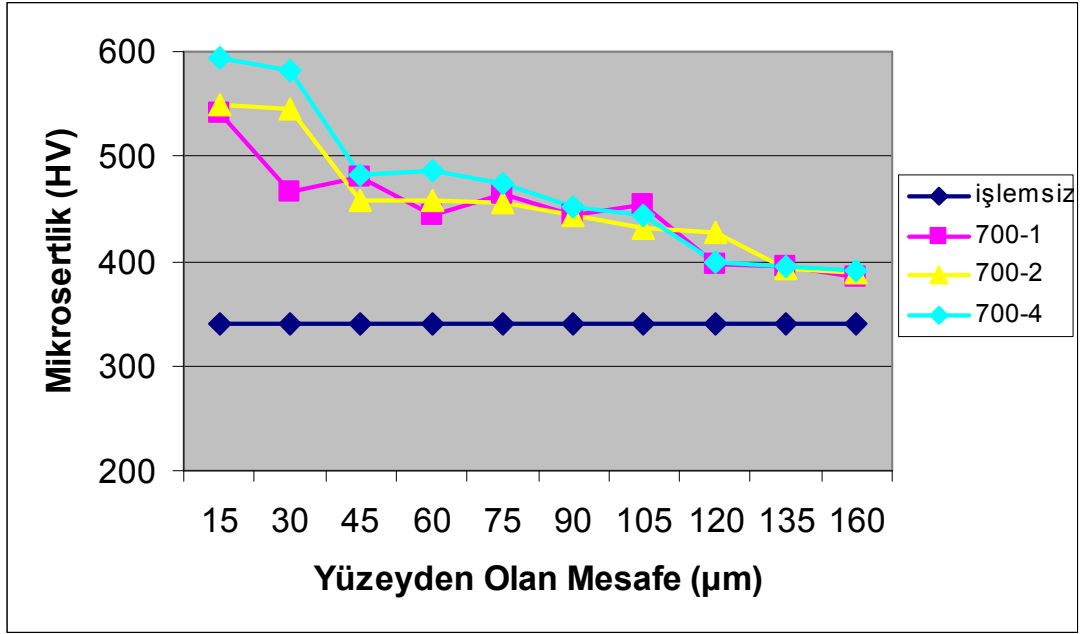
Sıcaklık ve zamana bağlı olarak değişen sertliklerin yüzeyden olan mesafeye göre değişimlerini gösteren karakteristik eğriler Şekil 6.17-6.26'daki şekillerde verilmektedir.



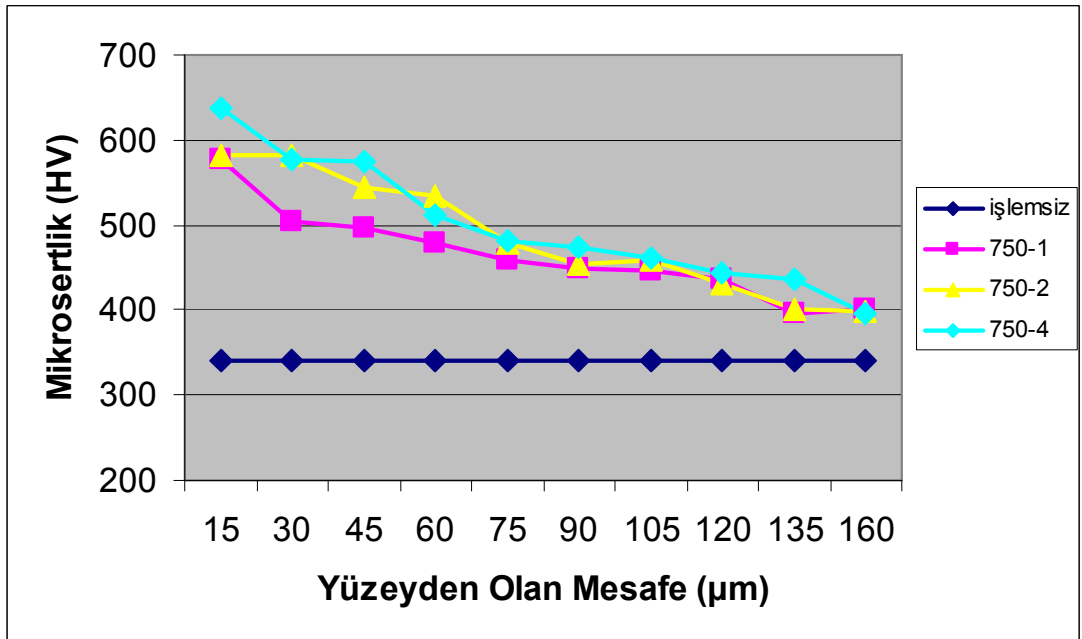
Şekil 6.17 600 °C'de farklı işlem sürelerinde nitrülenmiş numunelerde işlem süresinin sertlik değerlerine etkisi



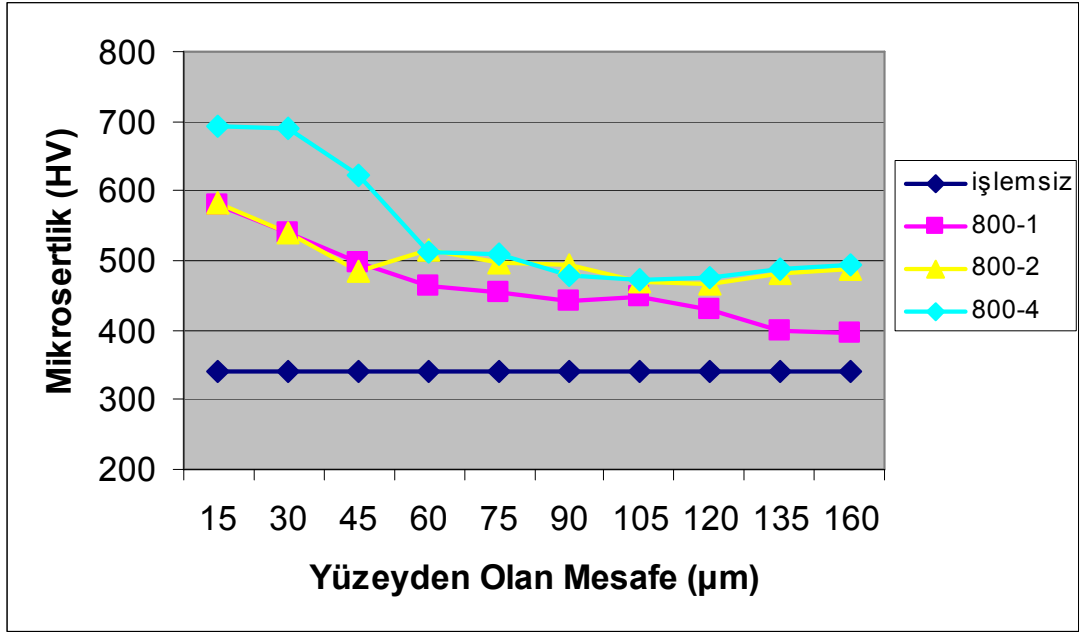
Şekil 6.18 650 °C'de farklı işlem sürelerinde nitrülenmiş numunelerde işlem süresinin sertlik değerlerine etkisi



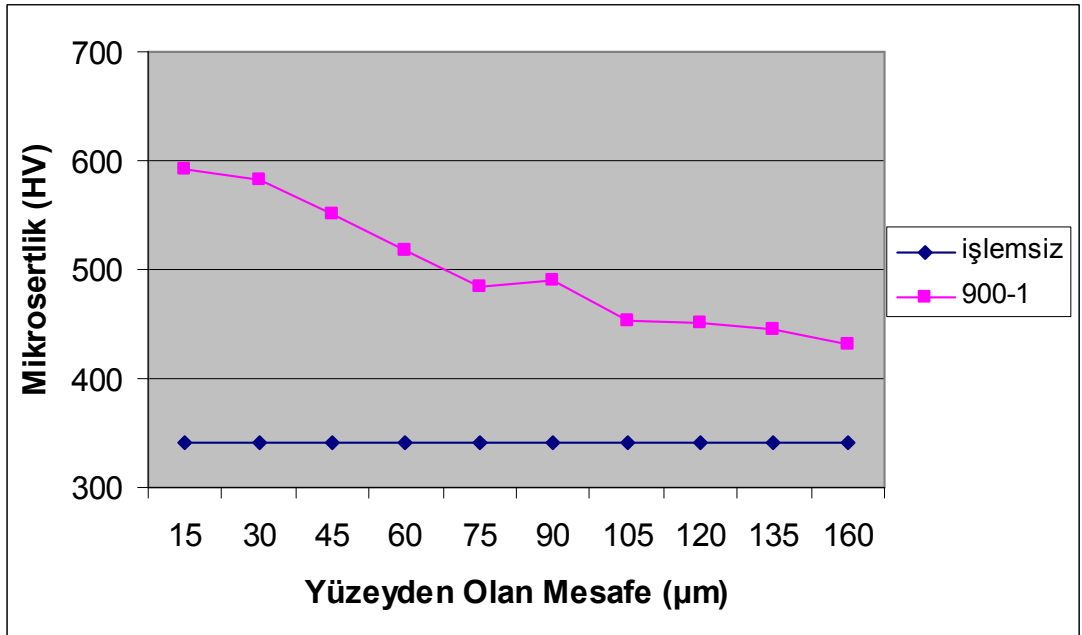
Şekil 6.19 700 °C’de farklı işlem sürelerinde nitrülenmiş numunelerde işlem süresinin sertlik değerlerine etkisi



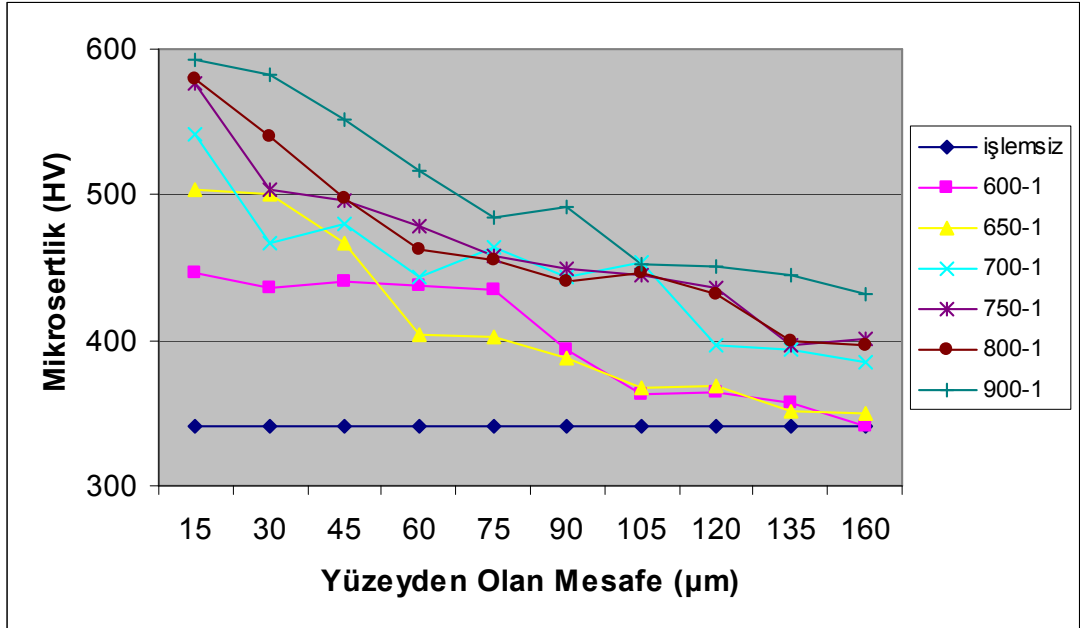
Şekil 6.20 750 °C’de farklı işlem sürelerinde nitrülenmiş numunelerde işlem süresinin sertlik değerlerine etkisi



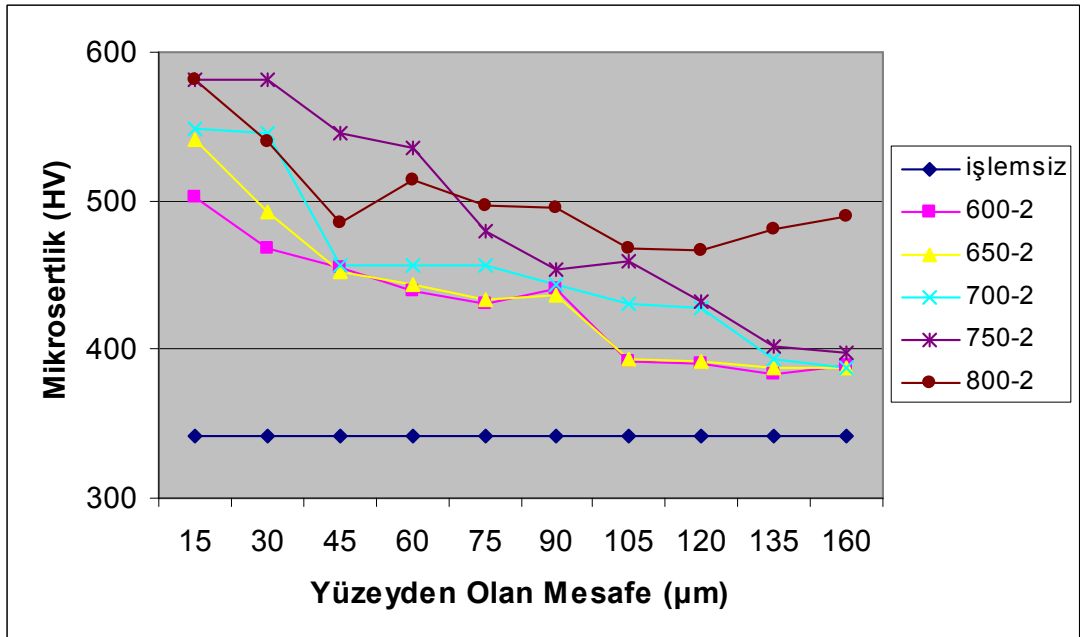
Şekil 6.21 800 °C’de farklı işlem sürelerinde nitrülenmiş numunelerde işlem süresinin sertlik değerlerine etkisi



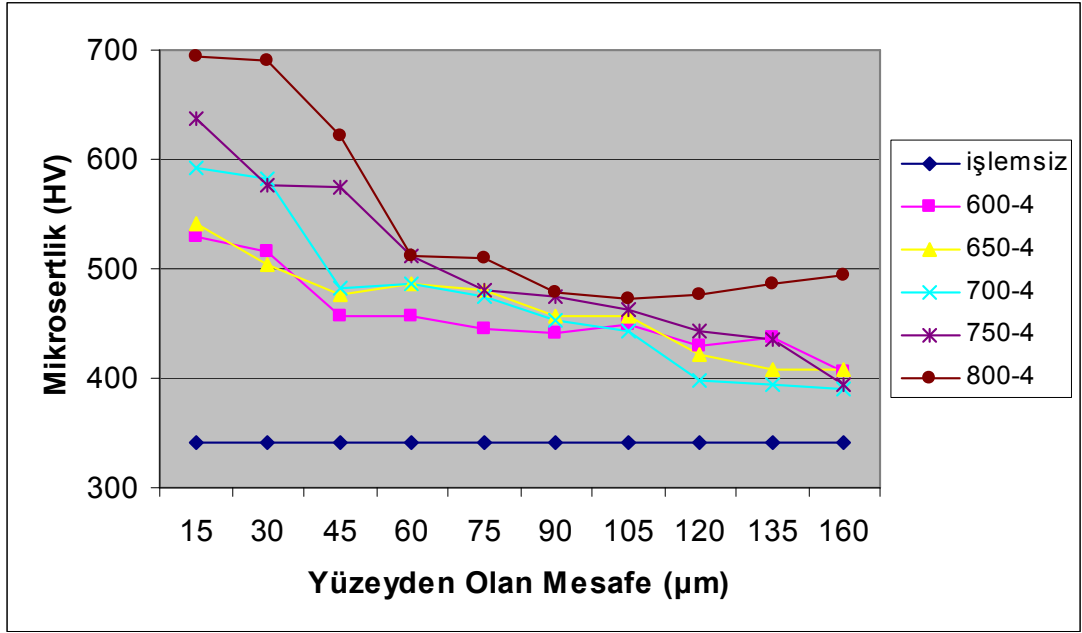
Şekil 6.22 900 °C’de 1 saatlik işlem süresinde nitrülenmiş numunenin sertlik değerleri



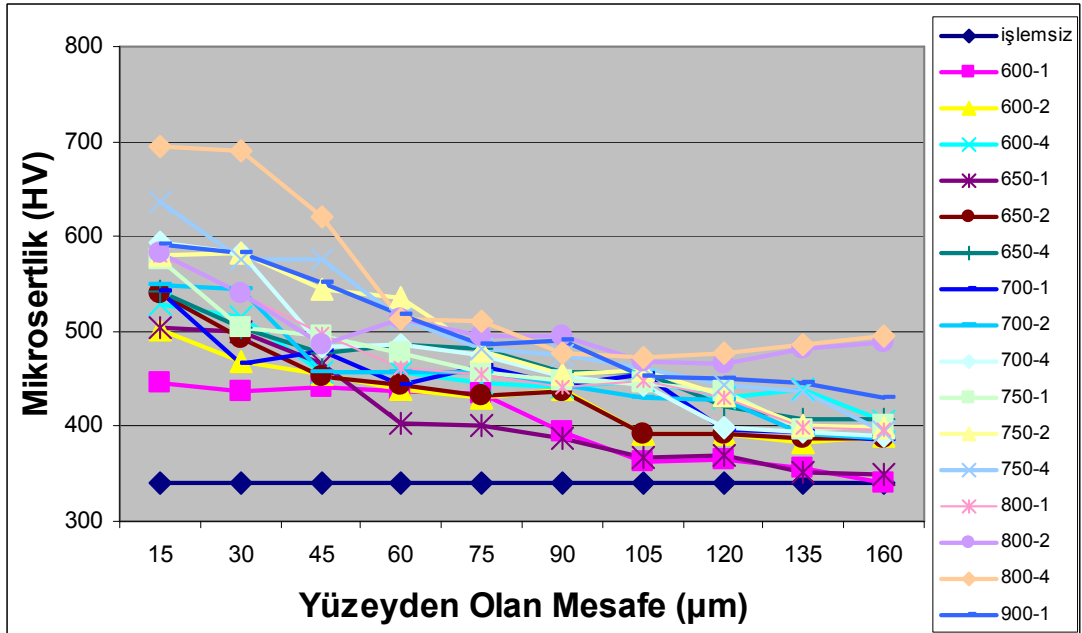
Şekil 6.23 1 saatlik sürede nitrürlenmiş numunelerde işlem sıcaklığının sertlik değerlerine etkisi



Şekil 6.24 2 saatlik sürede nitrürlenmiş numunelerde işlem sıcaklığının sertlik değerlerine etkisi



Şekil 6.25 4 saatlik sürede nitrürlenmiş numunelerde işlem sıcaklığının sertlik değerlerine etkisi



Şekil 6.26 Tüm numunelerin yüzeyden uzaklığa göre sertlik değerlerinin değişimi

Şekil 6.17’de 600 °C’de nitrürlenmiş numunelerin mikrosertlik değerleri değişimi verilmektedir. Difüzyon tabakalarının sertlik değerleri işlem süresine bağlı olarak artmaktadır. 600 °C’de nitrürlenmiş numuneler içerisinde maksimum sertlik değeri 4 saat nitrürlenmiş numunede elde edilmiştir. 4 saatlik işlem süresi sonunda numunenin sertlik değeri 529 HV’dir. 600 °C’de iyonitürasyon işlemi yapılan numunede en yüksek sertlik değerleri işlem süresinin artmasıyla elde edilebilmektedir.

800 °C’de nitrürlenmiş numunelerin mikrosertlik değerleri tümünde zamana bağlı olarak bir artışın olduğu Şekil 6.21’de görülmektedir. 1 saatlik işlem süresi sonunda numunenin sertlik değeri 580 HV ‘dir (Tablo 6.3). 800 °C’de 2 ve 4 saat sürelerde iyonitürasyon işlemini gerçekleştirmek, malzemenin yüzey özelliklerine istenilen etkileri sağlayacaktır. 800-4 grubunda geniş bir difüzyon tabakasının olduğu sertlik değerlerinden de görülmekte olup, ölçülen mikrosertlik değeri 694 HV’dir, Ayrıca görüntü analiz programıyla gerçekleştirilen incelemeler sonunda kalın δ -TiN, ϵ -Ti₂N ve difüzyon tabakalarının olduğu belirlenmiştir (Tablo 6.2).

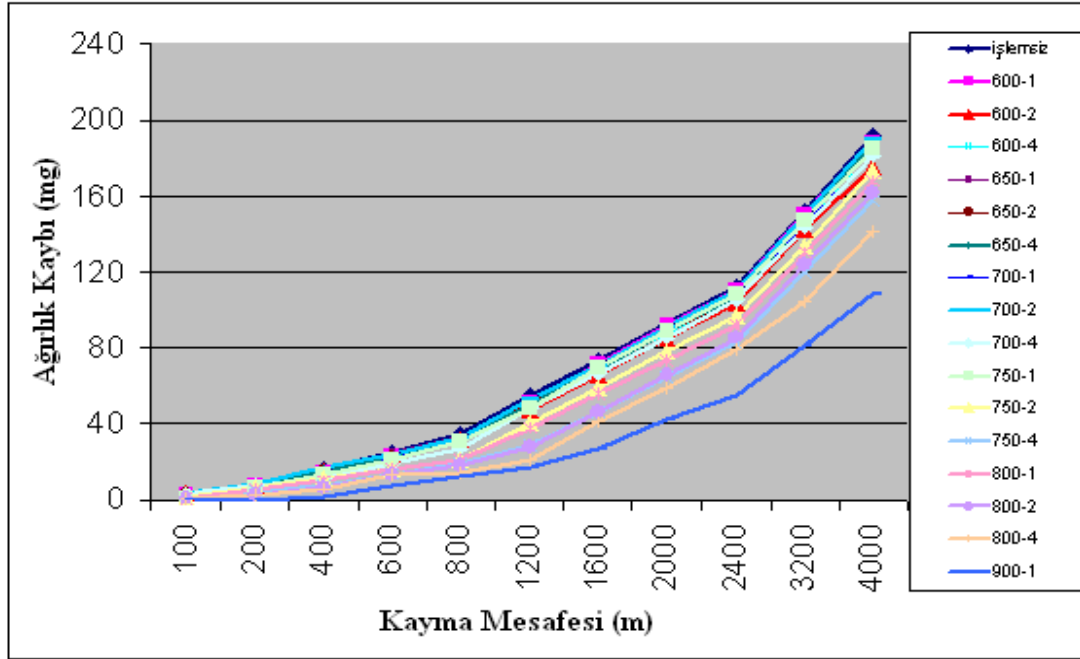
1 saatlik işlem süresinde nitrürlenmiş numunelerde sıcaklığın artmasıyla birlikte sertlik değerlerinde önemli miktarda artış olduğu Şekil 6.23’te görülmektedir. Bu işlem süresi sonunda 900 °C’de geniş sertleşen bir bölge oluşmuştur.

2 saatlik işlem süresinde nitrürlenmiş numunelerde sıcaklığın artmasıyla birlikte sertlik değerlerinde önemli miktarda artış olduğu Şekil 6.24’te görülmektedir. Bu işlem süresi sonunda 800 °C’de geniş sertleşen bir bölge oluşmuştur. Sertlik değeri işlemsiz malzemenin sertliğinden yaklaşık olarak 2 kat artış göstermiştir. Şekil 6.25’de 4 saatlik işlem süresinde nitrürlenmiş numunelerin sertlik ergileri incelendiğinde, 800-4 grubunda sıcaklığın etkisi ile geniş bir difüzyon bölgesi oluşmuş olduğu görülmektedir. Bu grupta işlemsiz malzemenin sertliğinden 2 katından fazla bir değerde sertlik artışı vardır.

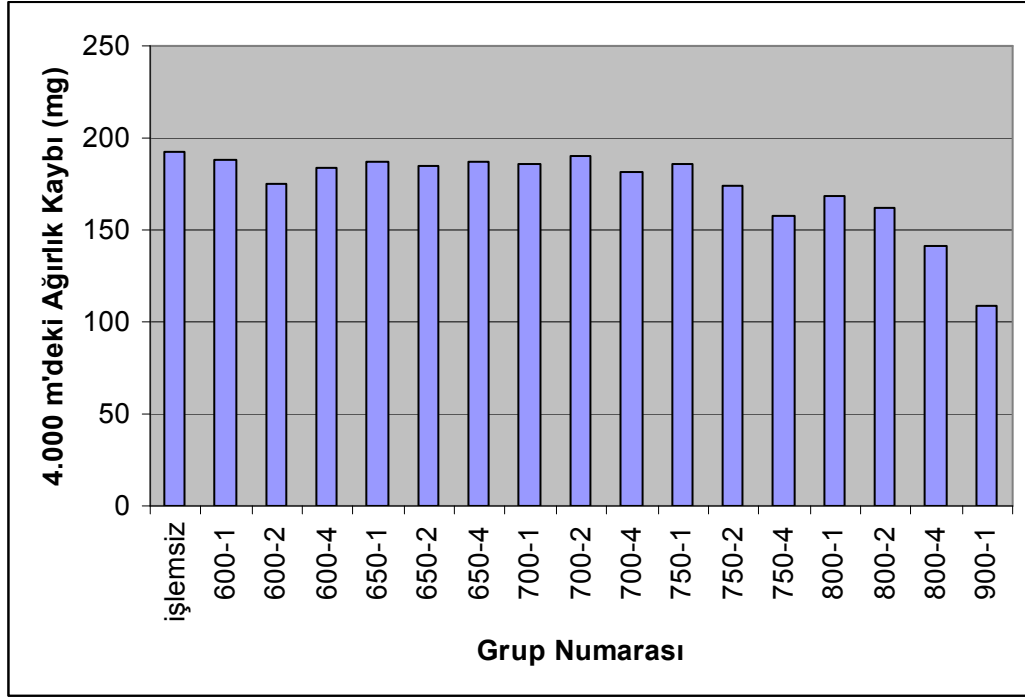
Mikrosertlik değerleri, artan plazma nitrüleme sıcaklık ve işlem süresinin meydana getirdiği tabaka kalınlıklarındaki artış ile birlikte artmaktadır. Ti6Al4V titanyum alaşımı iyonitürasyon işlemi ile sertlik değerlerindeki artışın zamandan çok sıcaklık artışına bağlı olarak değiştiği görülmüştür. Yüksek sıcaklıklarda (800 ve 900 °C) gerçekleştirilen işlemlerde hızlı artışlar gözlemlenmiştir.

6.6 Aşınma Deneyi

Farklı işlem parametrelerinde nitrürlenmiş numuneler ve işlem görmemiş numune, 60 N yük altında 0,95 m/s (151 d/dk) hızla, 4.000 m kayma mesafesinde pin on disk aşınma cihazında aşınma testine tabi tutulmuştur. Aşınma, kuru aşınma test şartlarında gerçekleştirilmiştir. Plazma nitrürlenmiş Ti6Al4V alaşımı ile ilgili kayma mesafesine bağlı olarak numunelerin ağırlıklarında meydana gelen değişimler Şekil 6.27'de verilmiştir. Aşınma kayıplarının değişen nitrüleme parametrelerine bağlı olarak 900-1, 800-4 ve 750-4 gruplarında daha az olduğu görülmektedir. 4.000 m kayma mesafesinden sonra numune gruplarının toplam aşınma kayıpları Şekil 6.28'de gösterilmiştir. Plazma nitrüleme süresi ve sıcaklığı arttıkça aşınma miktarı azalmaktadır.

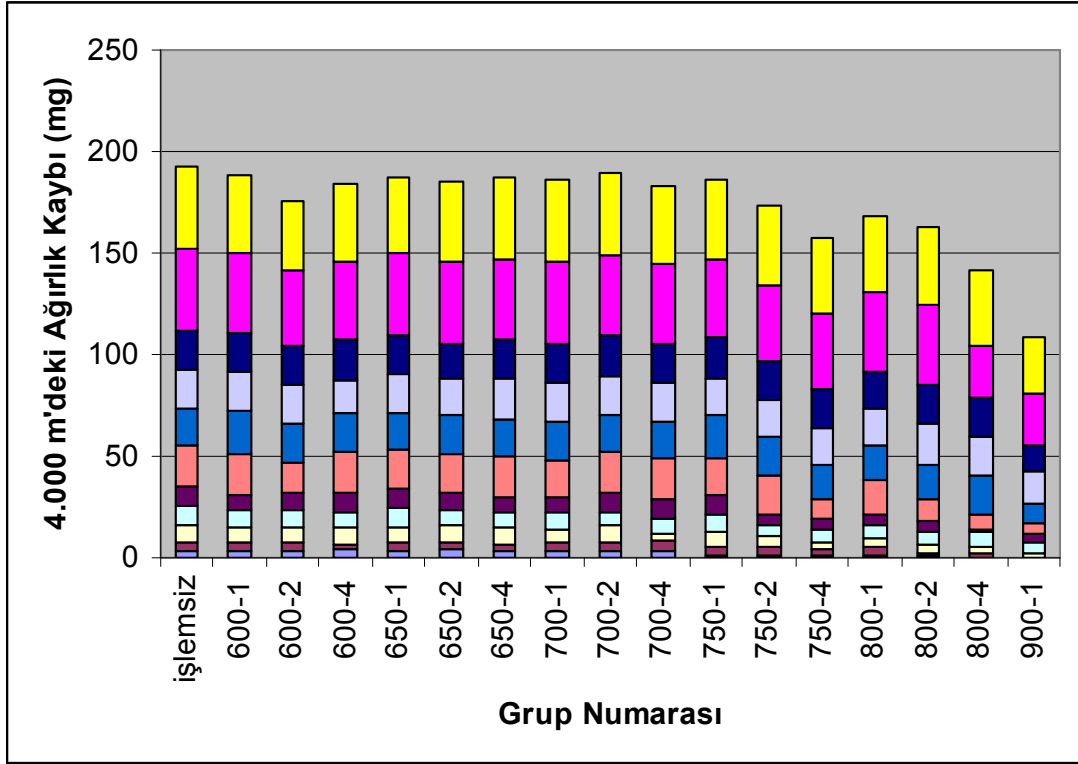


Şekil 6.27 Nitrürlenmiş numunelerin aşınma testindeki kayma mesafesine göre ortalama ağırlık kayıpları



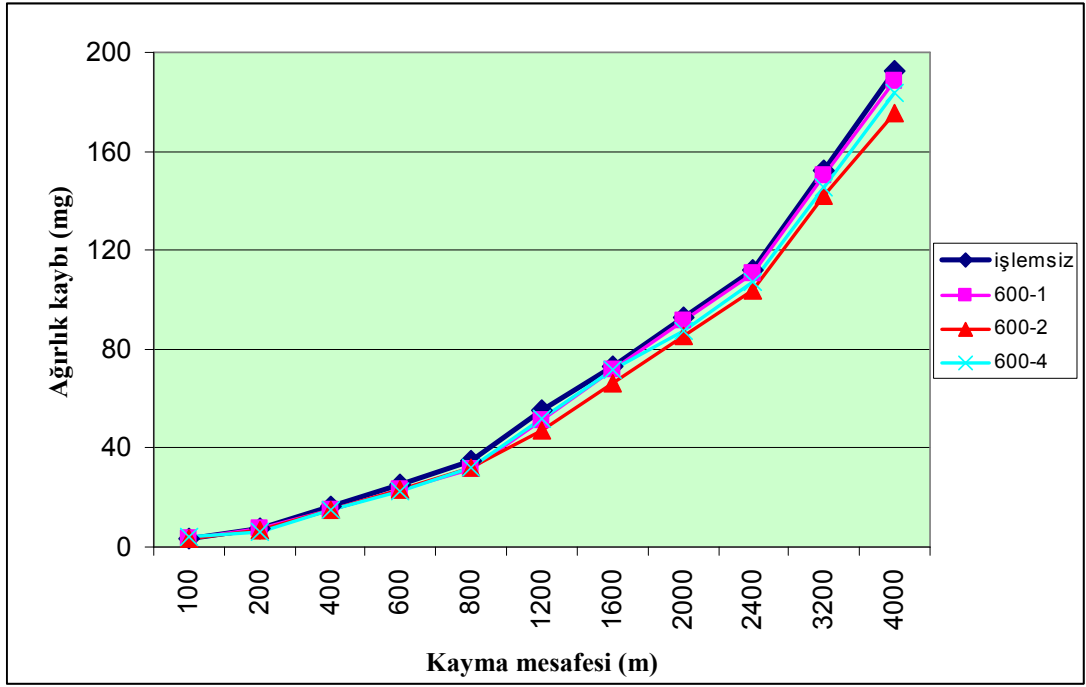
Şekil 6.28 4.000 m kayma mesafesinden sonra numune gruplarının aşınma kayıpları

Şekil 6.28'de görüldüğü gibi işlem görmemiş Ti6Al4V alaşımı ile 600, 650, 700 °C de plazma nitrülenmiş Ti6Al4V alaşımı arasında aşınma direnci bakımından az fark olduğu görülmektedir. İşlem görmemiş numune, nitrülenen numunelere kıyasla daha yüksek aşınma sergilemiştir. Zira 750 °C sıcaklıkta nitrülenen gruplarda istenilen tabakalar ve sertlik değerleri elde edilememiştir. Yine Şekil 5.16'da görüldüğü gibi plazma nitrüleme süresi arttıkça aşınma direnci de artmaktadır. 600, 700 ve 750 °C sıcaklıkta bütün işlem sürelerinde nitrülenen numunelerin aşınma direncinin kötü olduğu Şekil 6.32 ve Şekil 6.33'den görülmektedir.

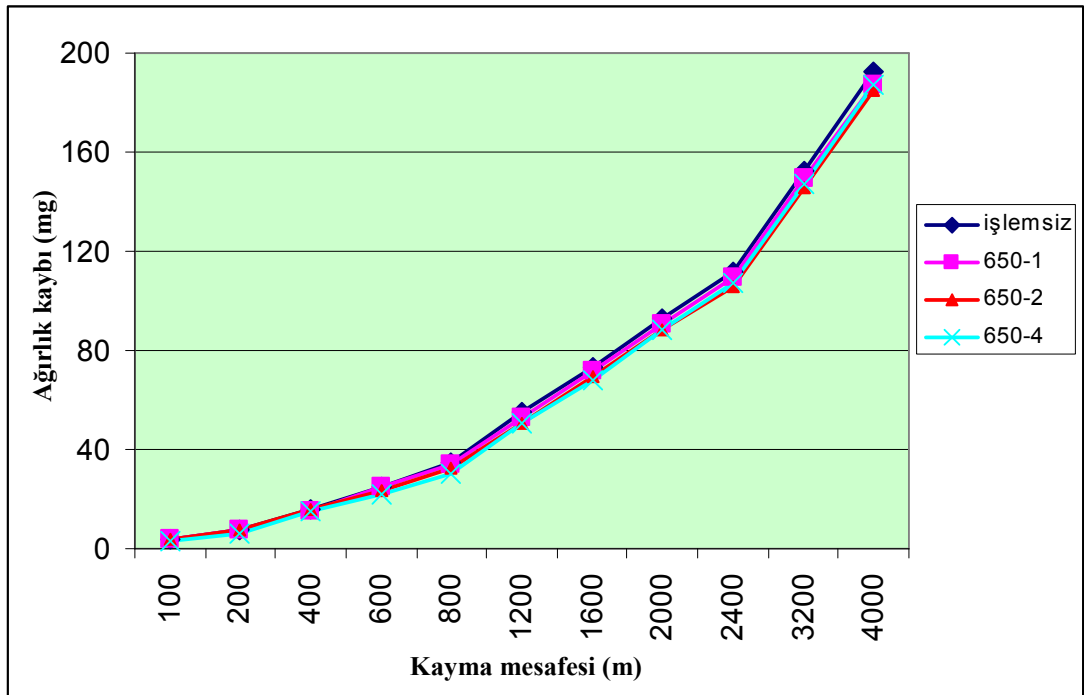


Şekil 6.29 4.000 m'ye kadar uygulanan kayma mesafelerindeki numune gruplarının aşınma kayıpları

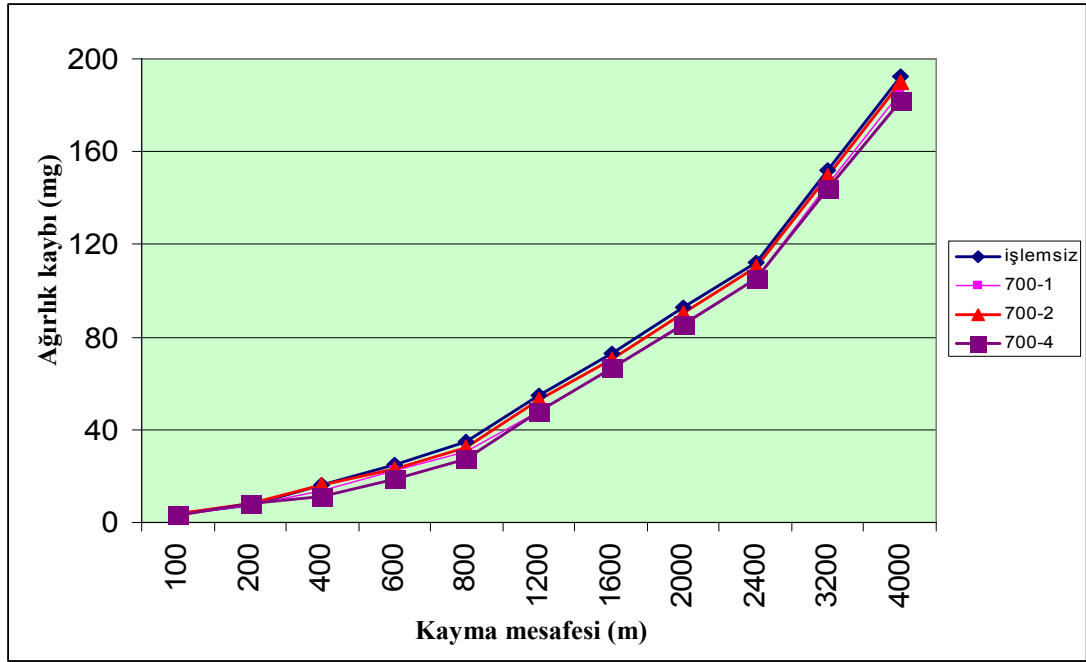
Şekil 6.29'da plazma nitrürlenmiş numunelere uygulanan kayma mesafelerine göre gruplarda meydana gelen ağırlık kayıpları görülmektedir. Şekil 6.29'da görüldüğü gibi 900 °C 1 saat ve 800 °C 4saat nitrürlenmiş gruplar haricinde diğer gruplar 1200 m'den sonra işlem görmemiş numune ile benzer aşınma kayıpları göstermektedir.



Şekil 6.30 600 °C’de nitrürlenmiş numunelerde işlem süresinin aşınma davranışına etkisi

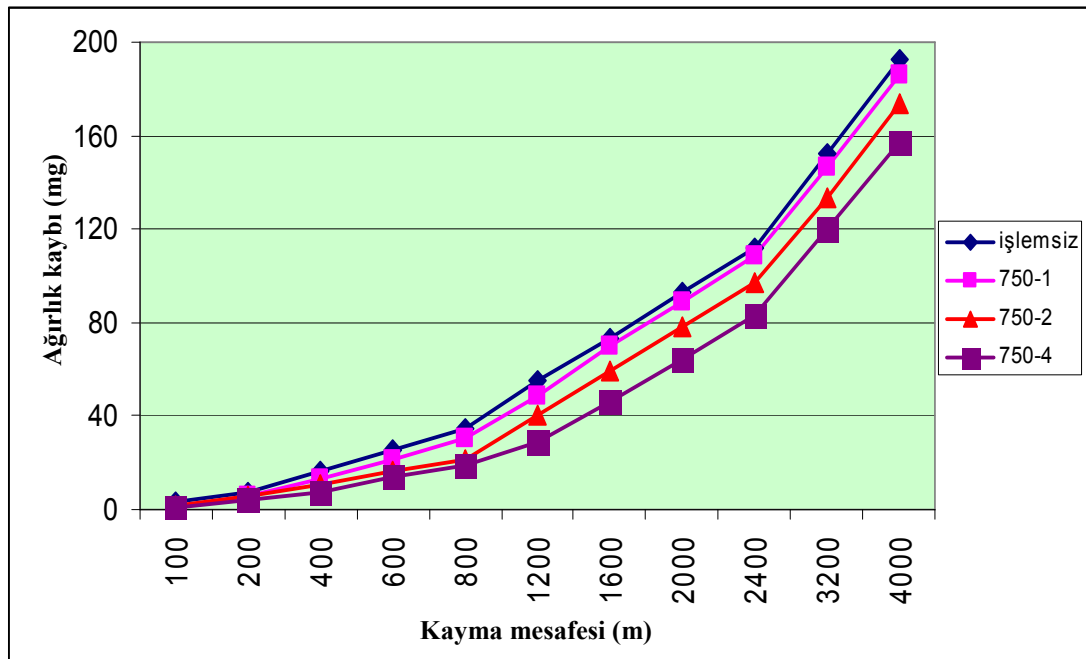


Şekil 6.31 650 °C’de nitrürlenmiş numunelerde işlem süresinin aşınma davranışına etkisi



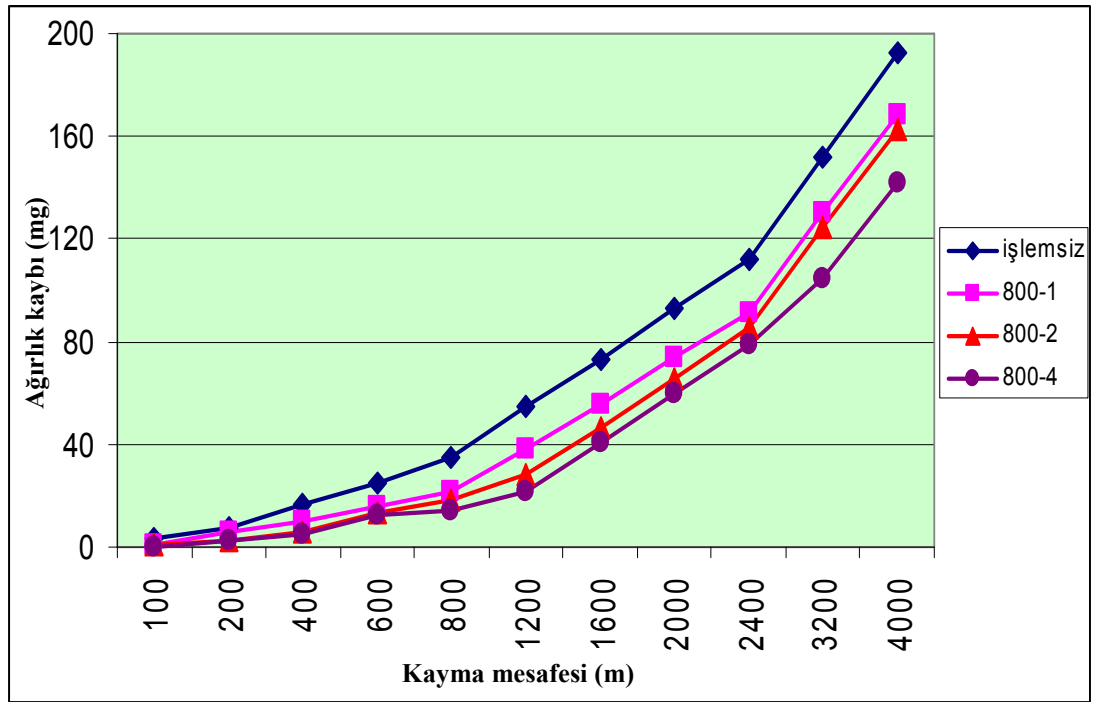
Şekil 6.32 700 °C’de nitrürlenmiş numunelerde işlem süresinin aşınma davranışına etkisi

Şekil 6.30, Şekil 6.31 ve Şekil 6.32’de görüldüğü gibi 600 °C, 650 °C ve 700 °C’de yapılan plazma nitrüleme işlemlerinin hiç biri aşınmaya karşı direnç göstermemiştir.



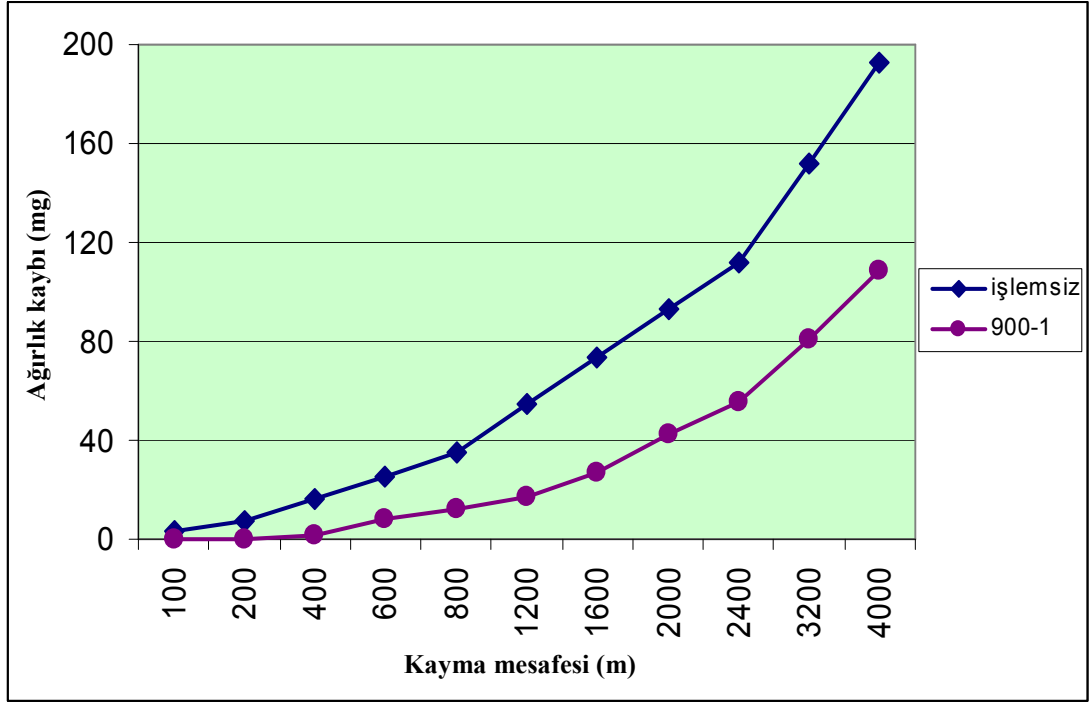
Şekil 6.33 750 °C’de nitrürlenmiş numunelerde işlem süresinin aşınma davranışına etkisi

Şekil 6.33'te 750 °C'de plazma nitrürlenmiş numunelerin 4 saat işlem görmüş olanında 1200 m'ye kadar aşınma direncinin diğerlerine göre daha iyi olduğu görülmekte ancak 1200 m'den sonra oluşan aşınma kayıplarının diğer işlem sürelerinde yapılanlarla aynı olduğu görülmektedir bunun nedeni 1200 m'den sonra sert nitrür tabakasının yitirilmesinden sonra sertlik değeri daha düşük olan difüzyon tabakasına geçilmesinden kaynaklanmaktadır.



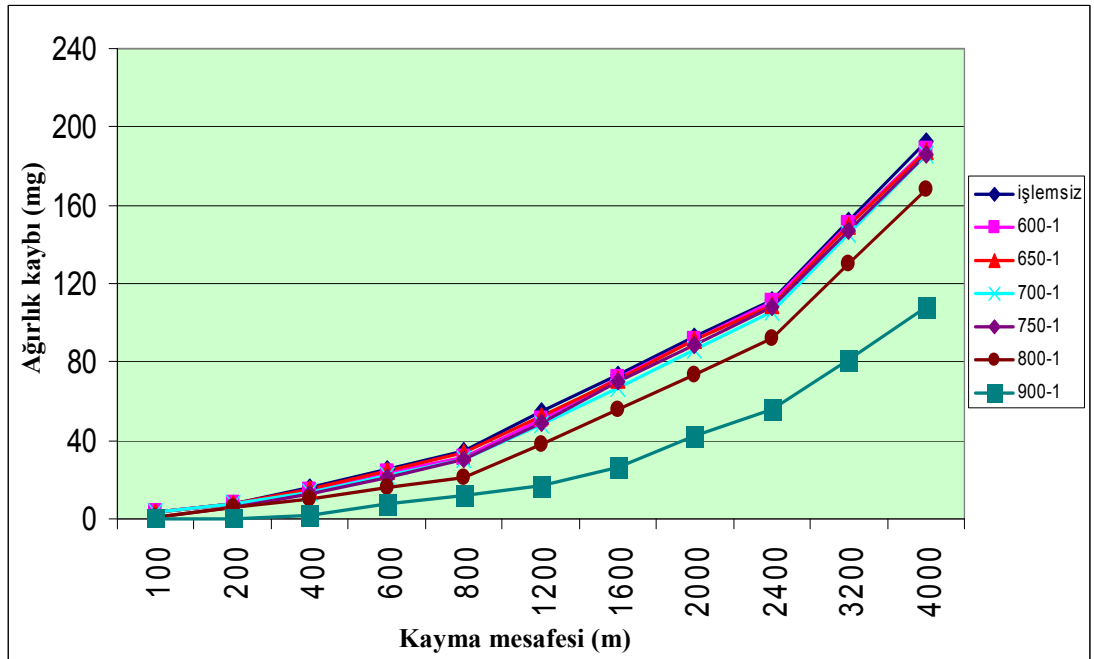
Şekil 6.34 800 °C'de nitrürlenmiş numunelerde işlem süresinin aşınma davranışına etkisi

Şekil 6.34'te işlem sıcaklığı 800 °C'e olan plazma nitrürlenmiş numunelerin farklı işlem sürelerine göre gösterdikleri aşınma kayıpları görülmektedir. Burada 4 saat nitrürlenmiş numunenin diğerlerine göre çok daha az aşınma kaybı gösterdiği görülmektedir. Bunun nedeni, difüzyona bağlı olarak işlem süresi arttıkça tabaka kalınlıklarının artması ve dolayısıyla numunelerin sertleşmesidir.



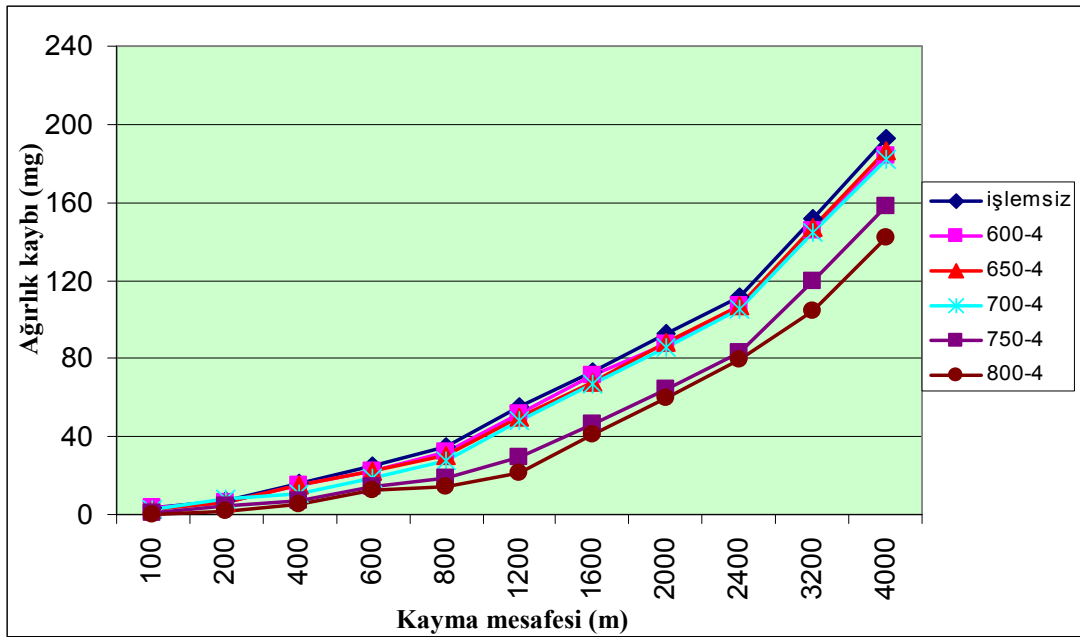
Şekil 6.35 900 °C’de nitrürlenmiş numunelerde aşınma davranışı

Şekil 6.35’te 900 °C’de 1 saat nitrürlenmiş Ti6Al4V alaşımının aşınma dayanımının işlemsiz olana göre çok daha iyi sonuç verdiği görülmektedir.



Şekil 6.36 1 saat nitrürlenmiş numunelerde işlem sıcaklığının aşınma davranışına etkisi

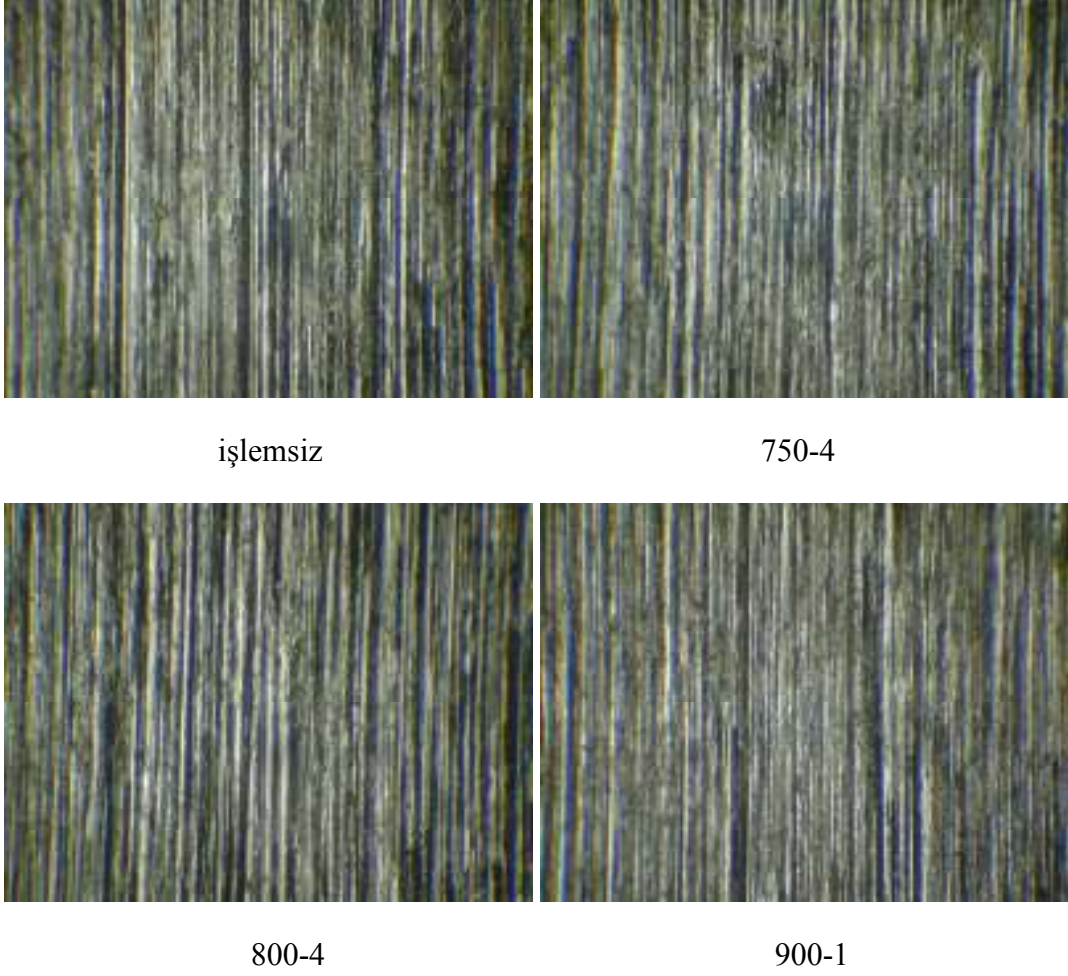
Şekil 6.36'da işlem süresi 1 saat olan plazma nitrürlenmiş numunelerin farklı işlem sıcaklıklarına göre gösterdikleri aşınma kayıpları görülmektedir. Burada 900 °C'de nitrürlenmiş numunenin diğerlerine göre çok daha az aşınma kaybı gösterdiği görülmektedir. Bunun nedeni, yüksek sıcaklıklara çıkıldıkça malzeme yüzeyinde oluşan ince tabaka kalınlığı daha hızlı artması ve dolayısıyla numunenin aşınmaya karşı gösterdiği direncinde artmasıdır.



Şekil 6.37 4 saat nitrürlenmiş numunelerde işlem sıcaklığının aşınma davranışına etkisi

Şekil 6.37'de ise işlem süresi 4 saat olan plazma nitrürlenmiş numunelerin farklı işlem sıcaklıklarına göre gösterdikleri aşınma kayıpları görülmektedir. Burada 800 °C'de nitrürlenmiş numunenin diğerlerine göre çok daha az aşınma kaybı gösterdiği görülmektedir.

Şekil 6.38'de işlem görmemiş numune ve nitrürlenmiş numunelerin 4.000 m kayma mesafesinden sonraki aşınma izleri görülmektedir. Yapılan aşınma deneylerinde işlem görmemiş numune üstünde oluşan aşınma izlerinin derin olduğu saptanmıştır. Numunenin yüzeyinde abrazyon aşınması olduğu görülmektedir. Sıcaklık ve işlem süresinin artması ile birlikte aşınmadan sonra numune yüzeyi parlak olarak görülmektedir.



Şekil 6.38 4.000 m kayma mesafesinden sonra numune yüzeyinde oluşan aşınma izleri

Şekil 6.38 750-4, 800-4 ve 900-1 gruplarının yüzeyindeki aşınma izleri incelendiğinde, aşınma sonrası yüzeyde nitrürlü tabakaların aşınma sonucunda kırıldığı görülmektedir. Burada aşınmanın ilk safhalarında direnç gösteren nitrür tabakasının, ilerleyen kayma mesafelerinde partiküller halinde koparak ayrıldığı ve numuneyi abrazif aşınmaya maruz bıraktığı anlaşılmaktadır.

BÖLÜM YEDİ

SONUÇLAR

7.1 Sonuçlar

Bu çalışmada, titanyum alaşımı olan Ti6Al4V numunelerine gaz karışım oranı %80 N₂ + %20 H₂'de sabit olacak şekilde, sıcaklık ve zaman işlem parametreleri değiştirilerek iyonitasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Plazma nitrürleme yöntemi parametrelerinin bu alaşımın yapısal karakteristiklerine ve mekanik özelliklerine etkisi incelenmiş ve sonuçları aşağıda verilmiştir:

- Plazma nitrürleme parametrelerine bağlı olarak iki veya üç farklı tabaka oluştuğu görülmüştür. En üstteki tabakada bulunan δ -TiN tabakası düşük işlem sıcaklıklarında görülememiştir. Bu tabakadan başka ϵ -Ti₂N tüm numunelerde tespit edilmiştir. Üçüncü tabaka ise bileşik tabakanın (δ -TiN+ ϵ -Ti₂N) altında bulunan difüzyon tabakasıdır. Bu tabaka bütün nitrürleme parametrelerinde elde edilmiştir.
- Sıcaklık artışına bağlı olarak bileşik tabakanın (δ -TiN+ ϵ -Ti₂N) ve difüzyon tabakasının arttığı görülmüştür.
- Plazma nitrürleme sonrasında değişen özellikler üzerinde nitrürleme parametrelerinden sıcaklığın nitrürleme süresinden daha etkili olduğu saptanmıştır. Difüzyon tabakası ve bileşik tabaka kalınlığı iyonitürasyon işlem sıcaklık ve süresinin artmasıyla birlikte artmıştır. 800 ve 900 °C işlem sıcaklığında nitrürlenen numunelerde bileşik tabaka olarak nitelendirilen δ -TiN ve ϵ -Ti₂N tabakalarının kısa sürede geliştiği görülmüştür.

- Optik mikroskop resimlerinden ve SEM incelemelerinden plazma nitrürlenmiş Ti6Al4V alaşımında δ -TiN, ϵ -Ti₂N ve difüzyon tabakalarının elde edildiği gözlenmiştir. δ -TiN, ϵ -Ti₂N ve difüzyon tabakalarının kalınlığı plazma nitrüleme sıcaklık ve süresinin artışına bağlı olarak artış sergilemektedir. 800 °C sıcaklıkta 4 saat nitrürlenmiş numunelerde maksimum tabaka kalınlıkları (δ -TiN tabakası 2,10 μ m, ϵ -Ti₂N tabakası 3,11 μ m ve difüzyon kalınlığı 197,63 μ m) elde edilmiştir.
- Mikrosertlik değerleri, artan plazma nitrüleme sıcaklık ve işlem süresi ile artmaktadır. 800 °C'de 4 saat plazma nitrüleme sonucunda elde edilen 694 HV'lik sertlik değeri bu çalışmada ulaşılan maksimum sertlik değeridir ve yüzey sertliği matris sertlik değerlerine göre 2 kat artmıştır.
- Plazma nitrürlenmiş Ti6Al4V alaşımının pin on disk aşınma testinde aşınma direnci, nitrüleme işlemi sıcaklığının ve süresinin artması ile birlikte artış göstermektedir. En düşük aşınma 900 °C'de 1 saat plazma nitrürlenmiş numunede bulunmuştur. Yüzeyinde kalın bir δ -TiN ve ϵ -Ti₂N tabakası oluşan numunelerin aşınmaya karşı daha fazla direnç gösterdikleri görülmüştür. Aşınmaya karşı en fazla direnç gösteren numune grupları sırasıyla 900-1, 850-4, 750-4 olmuştur. Aşınma direncinin δ -TiN tabakasının sertliğine ve kalınlığına bağlı olarak değiştiği görülmüştür. İşlem görmemiş numunelerin yüksek oranda aşınmayla birlikte aynı zamanda plastik şekil değişimine (sıvama) de uğradığı görülmüştür.
- XRD çalışmalarında δ -TiN ve ϵ -Ti₂N olmak üzere iki farklı nitrür tabakası görülmüş, nitrüleme sıcaklığının artması ile δ -TiN ve ϵ -Ti₂N fazlarının piklerinde artma gözlenmiştir.
- Bu çalışmada Ti6Al4V alaşımının iyonitürasyon işlemi 600-900 °C sıcaklık aralığında, 1-2-4 saat aralıklarında ve gaz karışım oranı %80 N₂+%20 H₂'de

sabit olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. İncelemeler sonucunda, 600-700 °C işlem sıcaklığı aralığının Ti6Al4V alaşımının iyonitrürasyon işleminde düşük bir işlem sıcaklığı olduğu, 800 °C işlem sıcaklığının ise başarılı bir iyonitrürasyon için uzun bir işlem süresi gerektireceği görölmüştür. 900 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen iyonitrürasyon işlemi ile kısa işlem süresinde istenilen özellikler sağlanabileceği tespit edilmiştir.

KAYNAKLAR

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

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

ASM Metals Handbook, (1990). *Stainless steels, tool materials and species-purpose metals titanium and titanium alloys* (9th ed.). Volume 3 Properties and Selection, 352

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

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

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

Bengisu, Ö. (1983). Vakum Mühendisliği. *DEU. Mühendislik Fak. Yayını*, İzmir

Bloor, D., Merton, C. F., Brooke, R.J., (1992). *Encyclopedia of advanced materials*. University of Durham, U.K. AND M.I.T.,2868.

- Brown, S.A., Lemons, J.E., (1996). Medical applications of titanium and its alloys. ASTM STP 1272, 96-116
- Brunette, D. M., Tengvall, P., Textor, M., Thomsen, P., (2001). Titanium in medicine. New York: *Springer-Verlag Berlin Heidelberg*
- Budinski, K. G. and Budinski, M. K. (1999). *Engineering materials properties and selection* (6th ed.). Ohio: Prentice Hall Inc.
- Callister, W. D., (1997). *Materials Science and Engineering* (4th ed.). United States of America: John Wiley & Sons Inc., 13, 410-425
- Chen, K. C., Jaung, G. J., (1997). DC diode ion nitriding behavior of titanium and Ti6Al4V. *Thin Solid Films*, 303, 226 – 231
- Deligianni, D. D., Katsala, N., Ladas, S., Sotiropoulou, D., Amedee, J., Missirlis, Y. F., (2001). Effect of surface roughness of the titanium alloy Ti-6Al-4V on human bone marrow cell response and on protein adsorption. *Biomaterials*, 22 (11), 1241-1251
- Ensinger, W. (1998). Modification of mechanical and chemical surface properties of metals by plasma immersion ion implantation. *Surface and Coatings Technology*, 100-101, 341-352
- Epik, Ö., Epik, H., Sever, K., Karadeniz, S., (2004). İyon implantasyonu ile metal yüzeyi ıslahı. *II. Ulusal Parçacık Hızlandırıcıları ve Uygulamaları Kongresi*, Ankara.

- Esposito, M., Lausmaa, J., Hirsch, J. M. and Thomsen, P., (1999). Surface Analysis of Failed Oral Titanium Implants. *Journal of Biomed. Mater. Res.*, 48, 559–568
- Gobel, M., Haannappel, V.A.C. and Stroosnijder, M.F., (2001). On the determination of diffusion coefficient of oxygen in one-phase Ti (α -Ti) and two-phase (α -and β -Ti) by micro-hardness measurements. *Oxidation of Metals*, 55, 137-151.
- Gökdemir, Y., (2006). *Saf Titanyum ve Ti6Al4V Alaşımının Yüksek Sıcaklıkta Oksidasyon Davranışı*. İstanbul: İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi
- İçdem, C., (2007). *Saf titanyum ve Ti6Al4V, Ti6Al7Nb alaşımlarının akışkan yatak ortamında termal oksidasyonu*. İstanbul: İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi
- Kahraman, F. (2008). *Süperalaşımların nitrülendirilerek yüzey özelliklerinin incelenmesi*. İzmir: Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi
- Kapczinska, M. P., Gil, C., Kinast, E. J. and Santos, C. A., (2003). Surface modification of titanium by plasma nitriding. *Materials Research*, 6, 265-271
- Karadeniz, S. (2008). *Kaynak makinaları* (1. Baskı). İstanbul: Gedik Eğitim Vakfı
- Karadeniz, S. (1990). *Plazma tekniği*. Ankara: TMMOB Makina Mühendisleri Odası
Yayın No:137

- Karakan, M. (1998). *Gaz karışımlarının iyon nitrürasyon işlemi üzerine etkisinin incelenmesi*. Erzurum: Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi
- Karakan, M., Alasaran, A., Çelik, A., Yetim, F. (2004). Plazma Nitrokarbürleme. *Makine Tek.* 84, 138-142
- Koyuncu, E., (2008). *Titanyumun yüksek sıcaklıklarda iyonitürasyonda sertleştirilip yüzey özelliklerinin incelenmesi*. İzmir: Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi
- Lakshmi, S. G., Arivuoli, D. and Ganguli, B., (2002). Surface modification and characterisation of Ti–Al–V alloys, *Materials Chemistry and Physics*, 76, 187–190
- Leyens, C., Peters, M., (2003). Non-Aerospace applications of titanium and titanium alloys. *German Aerospace Center*, Cologne, Germany
- Lim, Y. J., Oshida, Y., Andres, C. J., Barco, M. T., (2001). Surface characterizations of variously treated titanium materials. *Int J Oral Maxillofac Implants*; 16 (3): 333-342
- Lowden, M. A. W., Hutchinson, W. B., (1975). Texture strengthening and strength differential in Ti6Al4V. *Metallurgical Transactions A.*, Vol.6A, 441-448
- Lutjering, G., Williams, J. C., (2007). Titanium. Ed. B. Derby, *Springer Verlag Berlin Heidelberg*, 10, 399

- Massaro, C., Rotolo, C., Riccardis, F. De, Milella, E., Napoli, A., Wieland, M., Textor, M., Spencer, N. D. ve Brunette, D. M. (2002). Comparative investigation of the surface properties of commercial titanium dental implants. Part 1: chemical composition. *Journal of Materials Science*, 13, 535–548
- Mierdel, G., (1972). Was ist plasma. *VEB Verlag Technik*, Berlin
- Molinari, A., Straffelini, G., Tesi, B., Bacci, T., Pradelli, G., (1997). Effects of load and sliding speed on the tribological behaviour of Ti6Al4V plasma nitrided at different temperatures. *Wear*, 203204, 447-454
- Niinomi, M., (2008). Mechanical biocompatibilities of titanium alloys for biomedical applications. *Journal of Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2, 167-174
- Park, J.B., Lakes, R.S., (1992). *Biomaterials An Introduction* (2nd ed.). Plenum Press, USA.
- Piattelli, A., Manzon, L., Scarano, A., Paolantonio, M., Piattelli, M., (1998). Histologic and histomorphometric analysis of the bone response to machined and sandblasted titanium implants: an experimental study in rabbits. *Int J Oral Maxillofac Implants*; 13 (6): 805-810
- Rinner, M., Volz, K., Ensinger, W., Assmann, W., Rauschenbach, B., (1998). Composition and microstructure of titanium nitride formed on Ti6Al4V by nitrogen plasma immersion ion implantation. *Surface and Coatings Technology*, 100-101, 366-371

- Saklakoğlu, İ. E., Saklakoğlu, N. (2004). Plazma ortamında iyon aşılama yöntemi, genel prensipleri ve uygulama alanları. *Mühendis ve Makina*, 528, 17-21
- Sever, K. (2003). *Demir dışı metal ve alaşımlarda iyonitrazyon ile sertleştirme ve sertleştirme sonucu oluşan malzeme özelliklerinin tesbiti*. İzmir: Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi
- Smith, W.F., (1993). *Principles of Materials Science and Engineering* (2nd ed.). McGraw-Hill
- Sonoda, T., Watazu A., Katou K. and Asahina T., (2006). AES studies on the Ti/N compositionally gradient film deposited onto Ti6Al4V alloy by reactive DC sputtering. *Microsc., Microanal.*, 12, 356–361
- Sridhar, G., Kutumbarao, V.V., Sarma, D.S., (1987). The influence of heat treatment on the structure and properties of a near alfa titanium alloy. *Metallurgical Transactions A.*, Vol.18A, 877-891
- Sykaras N, Iacopino AM, Marker VA, Triplett RG, Woody RD (2000). Implant materials, designs, and surface topographies: their effect on osseointegration. A literature review. *Int J Oral Maxillofac Implants*; 15 (5): 675-690
- Taktak, ř., Akbulut, H., (1999). Ti-6Al-4V alaşımının plazma iyon nitrürlenmesi. Makina Mühendisler Odası Bildiriler Kitabı, 221, 682-689
- Thull, R., (2002). Physicochemical principles of tissue material interactions. *Biomol Eng*; 19 (2-6), 43-50

Watzek G., (1996). *Endosseous Implants: Scientific and Clinical Aspects*. Chicago: Quintessence Pub. Co. Inc

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

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

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