

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ARK SPREY YÖNTEMİYLE TİTANYUM ESASLI
KAPLAMALARIN ÜRETİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU**

DOKTORA TEZİ

Ersan ÇEVLİK

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

EKİM 2025

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ARK SPREY YÖNTEMİYLE TİTANYUM ESASLI
KAPLAMALARIN ÜRETİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU**

DOKTORA TEZİ

Ersan ÇEVLİK

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Fatih ÜSTEL

EKİM 2025

Ersan Çevlik tarafından hazırlanan “ARK SPREY YÖNTEMİYLE Tİ ESASLI KAPLAMALARIN ÜRETİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU” adlı tez çalışması 02.10.2025 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/~~oy çokluğu~~ ile Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Jüri Başkanı : **Prof. Dr. Fatih ÜSTEL**
Sakarya Üniversitesi

Jüri Üyesi : **Prof. Dr. Ahmet TÜRK**
Celal Bayar Üniversitesi

Jüri Üyesi : **Prof. Dr. Uğursoy OLGUN**
Sakarya Üniversitesi

Jüri Üyesi : **Prof. Dr. Nil TOPLAN**
Sakarya Üniversitesi

Jüri Üyesi : **Doç. Dr. Ekrem ALTUNCU**
Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi



ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Eğitim-Öğretim Yönetmeliğine ve Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesine uygun olarak hazırlamış olduğum “ARK SPREY YÖNTEMİYLE TİTANYUM ESASLI KAPLAMALARIN ÜRETİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU” başlıklı tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın tüm aşamalarında yukarıda belirtilen yönetmelik ve yönergeye uygun davrandığımı, tezin içerdiği yenilik ve sonuçları başka bir yerden almadığımı, tezde kullandığım eserleri usulüne göre kaynak olarak gösterdiğimi, bu tezi başka bir bilim kuruluna akademik amaç ve unvan almak amacıyla vermediğimi ve 20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince Sakarya Üniversitesi’nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Enstitü tarafından belirlenmiş ölçütlere uygun rapor alındığını, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun ortaya çıkması halinde doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi beyan ederim.

(02/10/2025)

Ersan ÇEVLİK



TEŞEKKÜR

Tez konusunun belirlenmesinden itibaren tüm süreç boyunca bilgi, tecrübe ve rehberliğini esirgemeyen, aynı zamanda her aşamada değerli katkılarıyla sürecin başarıyla tamamlanmasını sağlayan çok kıymetli tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Fatih ÜSTEL'e en derin şükranlarımı sunarım.

Ayrıca, Sakarya Üniversitesi Termal Sprey Teknolojileri Araştırma ve Geliştirme Merkezi bünyesindeki çalışmalarımda, değerli fikirleri ve önerileriyle destek sağlayan kıymetli hocalarım Prof. Dr. Ahmet TÜRK ve Prof. Dr. Uğursoy OLGUN'a şükranlarımı sunarım. Laboratuvar çalışmalarındaki katkılarından dolayı Dr. Öğr. Üyesi Garip ERDOĞAN'a, Dr. Öğr. Üyesi Fatih Erdem BAŞTAN'a, Uzm. M. Cihan ÇALIŞKAN'a ve Tekn. Semih YÜCEL'e çok teşekkür ederim. Ayrıca, yürütmüş olduğu çalışmalar kapsamında bana katkıda bulunan Bartın Üniversitesi'nden kıymetli hocam Sayın Prof. Dr. Abdullah Cahit KARAOĞLANLI'ya en içten teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak, çalışma süreci boyunca göstermiş oldukları sabır, hoşgörü ve manevi desteklerinden dolayı sevgili eşime ve çocuklarıma en derin teşekkürlerimi sunarım.

Ersan ÇEVLİK



İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	v
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
SİMGELER	xiii
TABLO LİSTESİ	xv
ŞEKİL LİSTESİ	xvii
ÖZET	xxi
SUMMARY	xxiii
1. GİRİŞ	1
2. TERMAL PÜSKÜRTME KAPLAMA TEKNOLOJİLERİ-ELEKTRİK ARK SPREY KAPLAMALARININ KARAKTERİSTİĞİ	5
2.1. Giriş	5
2.2. Elektrik Ark Püskürtme Teknolojisi	6
2.3. Elektrik Arkının Karakteristik Özelliği	8
2.4. EAS Kaplamalar ve Kaplama Özelliklerine Etki Eden Parametreler	10
2.4.1. Sprey mesafesinin etkisi	10
2.4.2. Ark voltajının etkisi	11
2.4.3. Atomizasyon gaz basıncının ve gaz tipinin etkisi	12
2.5. Ark Sprey Yöntemiyle Üretilen Kaplamaların Uygulama Alanları	15
2.5.1. Aşınma	15
2.5.2. Korozyondan korunma	16
2.5.3. Parça tamirâtı	16
2.5.4. Otomotiv endüstrisi	16
2.5.5. Elektronik devreler (elektiriksel iletkenlik ve direnç)	17
3. TİTANYUM VE ALAŞIMLARININ MEDİKAL UYGULAMALARI	19
3.1. Biyomalzemeler	19
3.1.1. Biyomalzemelerin sınıflandırılması	20
3.2. Biyoyumluluk	20
3.2.1. Metalik implant malzemeler (Ti, Ti alaşımları, Co-Cr alaşımları)	22
3.2.1.1. Paslanmaz çelikler	25
3.3. Medikal Uygulamalarda Kullanılan Titanyum ve Alaşımları	26
3.3.1. CP-Titanyum ve alfa fazlı alaşımlar	28
3.3.2. Alfa+beta fazlı alaşımlar	28
3.3.3. Beta fazlı alaşımlar	29
3.4. Titanyum ve Alaşımlarının Biyoyumluluğu	29
3.5. Medikal Amaçlı Ti Kaplamaların Üretim Yöntemleri	31
3.5.1. Atmosferik ve vakum plazma sprej (VPS) ile Ti kaplama	31
3.5.2. Elektrik ark tel sprej ile üretilen titanyum kaplamalar	35
3.6. Ark Sprej ile Yapılan Kaplamaların Literatür Özeti	36
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	45
4.1. Giriş	45
4.2. Deneylerde Kullanılan Malzemeler	46

4.2.1. 316L paslanmaz çelik esaslı altlık malzeme	46
4.2.2. Ti esaslı tel kaplama malzemesi.....	47
4.2.2.1. Kaplama üretiminde kullanılan titanyum tellerin karakterizasyonu ..	48
4.2.2.2. Telin XRD analizi.....	48
4.3. Kaplama Ünitesi	49
4.3.1. Ark sprey tabancası	50
4.4. Altlık Hazırlama İşlemleri	51
4.4.1. Yüzey temizleme ve kumlama	51
4.5. Kaplama Operasyonu ve Tabanca Hareketi	52
4.5.1. Kaplamada kullanılan birincil ve ikincil atomizasyon gazları	52
4.5.2. Sprey nozulları	53
4.6. Kaplamaların Analizi ve Karakterizasyonu.....	54
4.6.1. Ti Kaplamaların metalografik hazırlıkları	54
4.6.1.1. Numune kesme ve bakalite alma	54
4.6.1.2. Numunelerin zımparalanması ve parlatılması için kullanılan sistemler	55
4.6.2. Kaplamaların yapısal incelemelerinde kullanılan mikroskoplar	56
4.7. Yüzey Pürüzlülüğünün Belirlenmesi.....	56
4.8. Mikrosertlik Ölçümü	57
4.9. Kaplamalarda Poroze ve Oksit Miktarının Belirlenmesi	57
4.10. Yapışma Testi	58
4.11. XRD (X-Işınlari Difraksiyon) Analizi.....	60
4.12. Abrasif Aşınma Testleri	60
5. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	63
5.1. Giriş	63
5.2. EAS Kaplamaların Üretimi ve Özelliklere Etki Eden Parametreler	63
5.3. Kaplama sistematiği	65
5.3.1. Akım ve voltajdaki değişimlere bağlı olarak elde edilen kaplamalar	65
5.3.2. Atomizasyon gaz basıncının etkisi	66
5.3.3. Atomizasyon gaz türüne bağlı olarak üretilen kaplamalar.....	66
5.3.4. Nozul tipi değişimine bağlı olarak üretilen kaplamalar	67
5.4. Proses Parametre Değişimlerinin Kaplamaya Etkileri	67
5.4.1. Akım ve voltaj değişiminin Ti kaplama özelliklerine etkisi	68
5.4.2. Atomizasyon gaz basınç değişiminin kaplamaya etkisi	78
5.4.3. Atomizasyon gaz tipi değişiminin kaplamaya etkileri	86
5.4.4. Nozul tipi değişiminin kaplamaya etkileri	95
5.5. Kaplamaların Yapışma Dayanımı ve Etki Eden Faktörler	103
5.6. Optimize Edilmiş Parametrelerle Üretilen Kaplamaların İncelenmesi	107
5.6.1. Abrasif aşınma test sonuçları ve tartışma	113
5.6.2. Kaplamaların sürtünme katsayıları ve tartışma	119
6. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	123
6.1. Genel Sonuçlar	123
6.2. Öneriler.....	126
KAYNAKLAR.....	129
ÖZGEÇMİŞ.....	137

KISALTMALAR

AFM	: Atomik kuvvet mikroskobu
AISI	: Amerikan Demir ve Çelik Enstitüsü
ASTM	: Amerikan Malzeme ve Test Birliği
BCC	: Hacim merkezli kübik kristal yapı
CoF	: Sürtünme katsayısı
CP-Ti	: Ticari saf titanyum
CT	: Bilgisayarlı tomografi
EAS	: Elektrik ark sprej
EAW	: Elektrik ark tel sprej kaplama
ECM	: Extracellular matrix
EDS	: Enerji dağılımlı spektroskopi
GPa	: Giga paskal
HAP	: Hidroksiapatit
HCP	: Hegzagonal kübik kristal yapı
HVOF	: Yüksek hızlı oksji-yakıt tekniğı
MPa	: Mega paskal
MRI	: Manyetik rezonans görüntüleme
PPC	: Kısmi önkarişım yanmalı tabanca
PPG	: Çekmeli itmeli tabanca (push-pull gun)
Psi	: İnçkareye libre cinsinden uygulanan kuvvet (lbf/in ²)
RT	: Oda sıcaklığı
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
TEM	: Geçirimli elektron mikroskobu
WC	: Wolfram karbid
XRD	: X-Işınları difraksiyonu



SİMGELER

A	: Akım [Amper]
E	: Elastisite (Young) modülü
GPa	: Basınç [N/mm ²]
HV	: Vickers sertlik [kgf/mm ²]
MPa	: Basınç [10 bar]
Psi	: İnçkareye libre cinsinden uygulanan kuvvet [lbf/in ²]
t	: Zaman [s]
V	: Voltaj [Volt]
α	: Titanyumun oda sıcaklığında bulunduğu faz
β	: Titanyumun 883°C ve üstü sıcaklıkta bulunduğu faz
σ_{UTS}	: Çekme mukavemeti [N/mm ²]
σ_Y	: Akma mukavemeti [N/mm ²]
σ_{end}	: Yorulma sınırı
μ	: Sürtünme katsayısı



TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1. Elektrik ark sprej proses parametreleri.....	15
Tablo 3.1. Implantasyon için biyomalzemeler.	20
Tablo 3.2. Biyomalzemelerin mekanik özelliklerinin kemik ile karşılaştırması	23
Tablo 3.3. İnsan vücudunda kullanılan metalik biyomalzemelerin karşılaştırması.	24
Tablo 3.4. Bazı seçilen biyomalzemelerin yoğunluklarının kemik dokusu ile karşılaştırılması.	30
Tablo 4.1. AISI 316L paslanmaz çelik altlığın kimyasal bileşimi, fiziksel ve mekanik özellikleri.....	47
Tablo 4.2. CP Ti tel malzemesinin kimyasal bileşimi, fiziksel ve mekanik özellikleri	47
Tablo 4.3. Kaplamada kullanılan atomizasyon ve sekonder gazlar hakkında genel bilgiler.	53
Tablo 4.4. Zımparalama ve parlatma değerleri.	56
Tablo 5.1. Kaplamaların üretiminde kullanılan genel parametreler.....	64
Tablo 5.2. Akım ve voltaj değerine bağlı olarak kaplama üretim parametreleri.....	65
Tablo 5.3. Atomizasyon gaz basıncına bağlı olarak, kaplama numunelerinin üretim parametreleri.	66
Tablo 5.4. Atomizasyon gaz türüne bağlı olarak üretilen kaplamaların üretim parametreleri.	66
Tablo 5.5. Nozul tipine bağlı olarak üretilen kaplamaların üretim parametreleri.	67
Tablo 5.6. Proses parametrelerinin korelasyon tablosu.....	68
Tablo 5.7. Atomizasyon gaz basıncına bağlı olarak K3, K4, K5 ve K6 kaplamalarındaki porozite, oksit, nitrür ve mikrosertlik değerleri.....	86
Tablo 5.8. Atomizasyon gaz tipine bağlı olarak K11, K12, K15, K16 kaplamalarındaki oksit, nitrür, porozite ve mikrosertlik değerleri.	94
Tablo 5.9. Nozul tipine bağlı olarak üretilen K4, K6, K7, K8 kaplamalarındaki oksit, nitrür, porozite ve mikrosertlik değerleri.	101
Tablo 5.10. Yapıştırıcı, K11 ve K13 nolu kaplamaların yapışma dayanımı testi sonrası yüzeylerin makro görüntüleri ve kopma analizi.....	105
Tablo 5.11. Optimize kaplamalara ait üretim parametreleri.....	107



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1. Termal sprey tekniğinin şematik sunumu	5
Şekil 2.2. Termal püskürtme proseslerinin sınıflandırılması	6
Şekil 2.3. Elektrik ark sprey yönteminin şematik gösterimi	7
Şekil 2.4. Elektrik ark sprey ekipmanı	8
Şekil 2.5. (a) Tel elektrotların asimetrik ergime davranışının gösterimi (b) Tel Elektrotlarda oluşan tabakaların stroboskopisi.	9
Şekil 2.6. Ark voltajının, sprey hızı ve sıcaklığa etkisi.	11
Şekil 2.7. Farklı atomizasyon gazları ile yapılan işlem sonucu kaplamaların oksit içeriğindeki değişim	12
Şekil 2.8. Gaz basıncı artışı tane yapısı değişimi a) 94 m ³ /h gaz basıncıyla yapılan işlem, b) 130 m ³ /h gaz basıncıyla yapılan işlem (büyütmeler aynıdır).	12
Şekil 2.9. Gaz basıncının partikül hızına ve sıcaklığına etkisi.	13
Şekil 2.10. Gaz akış oranının kaplamadaki oksijen miktarına etkisi.	13
Şekil 2.11. Gaz akış oranının kaplama sertliğine etkisi.	14
Şekil 2.12. Gaz akış oranının porozite miktarına etkisi.	14
Şekil 2.13. a) İş parçası yüzeyinde kullanım esnasında ortaya çıkan aşınma b) İş parçası yüzeyindeki aşınmanın elektrik ark sprey kullanılarak tamir edilmiş hali.	16
Şekil 2.14. Motor silindir blok içlerinin aşınmaya karşı elektrik ark sprey kullanılarak kaplanması.	17
Şekil 2.15. a) Plastik üzerine ark püskürtme yöntemi ile iletken Cu kaplama b) Elektrik ve elektronik endüstrisinde plazma sprey uygulamalarından kapasitör uçlarının püskürtülmesi.	17
Şekil 3.1. Kemiğe entegrasyonu sağlanmış ve fibroz doku nedeniyle kemiğe entegrasyonu gerçekleşmemiş Ti malzemelerin kesit görüntüleri.	22
Şekil 3.2. Ti tabanlı kalça implantı bileşenleri.	23
Şekil 3.3. CoCrMo kalça implantı.	24
Şekil 3.4. Titanyumun kristal yapısı: a) α fazlı HCP b) β fazlı BCC.	27
Şekil 3.5. Vakum plazma sprey kaplama.	33
Şekil 3.6. Atmosferik plazma sprey sürecinin şematik gösterimi: Parçacıkların uçuş sırasındaki oksidasyonu.	33
Şekil 3.7. Elektrik ark tel (EAW) sprey püskürtme işleminin şematik gösterimi.	36
Şekil 3.8. Nozul konfigürasyonlarının şeması.	41
Şekil 4.1. CP Ti grade 2 kaplama telinin a) SEM görüntüsü b) EDS analizi.	48
Şekil 4.2. CP Ti grade 2 kaplama telinin XRD analizi.	49
Şekil 4.3. Kaplama sistemi a) Kaplama kabini b) Ark sprey kaplama makinesi.	49
Şekil 4.4. Kaplama ünitesi a) Kaplama tabancası b) Titanyum püskürtme anı.	50
Şekil 4.5. Elektrik ark sprey tabancası.	50
Şekil 4.6. Kumlama ünitesi a) Kumlama kabini b) Numunelerin kumlanma anı.	51
Şekil 4.7. a) Etil alkol ile temizlenmiş numune b) Yüzeyi kumlanmış numune.	51

Şekil 4.8. Kaplanacak numuneler a) Tutucuya b) Tornaya monte edilmiş hali	52
Şekil 4.9. Ark sprey tabancasına takılan nozul tipleri.....	53
Şekil 4.10. Numune kesme cihazı	55
Şekil 4.11. Sıcak bakalite alma cihazı	55
Şekil 4.12. Yüzey pürüzlülük analizi a) Yüzey pürüzlülük grafiği b) Yüzey pürüzlülük ölçüm cihazı.	57
Şekil 4.13. Görüntü analizi ile porozite ölçümü (Siyah bölgeler porozite).	58
Şekil 4.14. ASTM C633 standardına uygun olarak gerçekleştirilen yapışma testi....	59
Şekil 4.15. Rigaku D/MAX/2200/PC model XRD cihazı.	60
Şekil 4.16. Ball-on-disk kazımalı aşınma testi için kullanılan CSM tribometre.....	61
Şekil 5.1. Focus nozul, 25V/100A, 6 bar N ₂ atomizasyon ve 2 bar N ₂ sekonder gazı parametreleri ile üretilen KB numunesinin SEM görüntüsü.	70
Şekil 5.2. Focus nozul, 35V/200A, 6 bar N ₂ atomizasyon ve 2 bar N ₂ sekonder gazı parametreleri ile üretilen K16 numunesinin SEM görüntüsü.....	70
Şekil 5.3. Focus nozul, 30V/175A, 6 bar Ar atomizasyon ve 2 bar Ar+5%H ₂ sekonder gazı parametreleri ile üretilen K4 numunesinin SEM görüntüsü.	71
Şekil 5.4. Focus nozul, 35V/200A, 6 bar Ar atomizasyon ve 2 bar Ar+5%H ₂ sekonder gazı parametreleri ile üretilen K14 numunesinin SEM görüntüsü.	71
Şekil 5.5. KB, K16, K4, K14 nolu numunelerin taramalı elektron mikroskop (SEM) görüntüsü ve EDS analizleri.....	72
Şekil 5.6. Focus nozul, 25V/100A, 6 bar N ₂ atomizasyon gazı ve 2 bar N ₂ sekonder gazı kullanılarak üretilen KB kaplamasının XRD grafiği.	73
Şekil 5.7. Focus nozul, 35V/200A, 6 bar N ₂ atomizasyonu ve 2 bar N ₂ sekonder gazı kullanılarak üretilen K16 kaplamasının XRD grafiği.	74
Şekil 5.8. Focus nozul, 30V/175A, 6 bar Ar atomizasyon ve 2 bar Ar+5%H ₂ sekonder gazı kullanılarak üretilen K4 kaplamasının XRD grafiği.....	75
Şekil 5.9. Focus nozul, 35V/200A, 6 bar Ar atomizasyon ve 2 bar Ar+5%H ₂ sekonder gazı kullanılarak üretilen K14 kaplamasının XRD grafiği.....	75
Şekil 5.10. Akım ve voltaja bağlı kaplama sertliği değişimleri.	76
Şekil 5.11. Akım ve voltaja bağlı KB, K16, K4 ve K14 nolu kaplamaların porozite oranı değişimleri.....	77
Şekil 5.12. Focus nozul 30V/175A'da 3,5 bar Ar atomizasyon/2 bar Ar+%H ₂ sekonder gaz basıncında üretilen K3 kaplamasının SEM görüntüsü.	79
Şekil 5.13. Focus nozul 30V/175A'da 6 bar Ar atomizasyon/2 bar Ar+H ₂ sekonder gaz basıncında üretilen K4 kaplamasının SEM görüntüsü.....	79
Şekil 5.14. HV nozul 30V/175A seviyelerinde 3.5 bar Ar atomizasyon gaz basıncında üretilen K5 kaplamasının SEM görüntüsü.	80
Şekil 5.15. HV nozul 30V/175A seviyelerinde 6 bar Ar atomizasyon gaz basıncında üretilen K6 kaplamasının SEM görüntüsü.	80
Şekil 5.16. K3, K4, K5, K6 nolu numunelerin taramalı elektron mikroskop SEM görüntüsü ve EDS analizleri.....	81
Şekil 5.17. Focus nozul 30V/175A, 3,5 bar Ar atomizasyon/2 bar Ar+5%H ₂ sekonder gazı kullanılarak üretilen K3 kaplamasının XRD grafiği.....	82
Şekil 5.18. HV nozul, 30V/175A, 3,5 bar Ar atomizasyon gazı kullanılarak üretilen K5 kaplamasının XRD grafiği.....	83
Şekil 5.19. HV nozul, 30V/175A, 6 bar Ar atomizasyon gazı kullanılarak üretilen K6 kaplamasının, atomizasyon gaz basıncı değişimine bağlı XRD grafiği....	84
Şekil 5.20. Atomizasyon gaz basıncına bağlı olarak üretilen K3, K4, K5 ve K6 nolu kaplamalarının mikrosertlik değişimleri.	84
Şekil 5.21. Atomizasyon gaz basıncına bağlı pürüzlülük değerleri.	86

Şekil 5.22. Focus nozul 35V/200A seviyelerinde 6 bar Ar+%5H ₂ atomizasyon/2 bar Ar+%5H ₂ sekonder gazı ile üretilen K15 kaplamasının SEM görüntüsü.	87
Şekil 5.23. Focus nozul 35V/200A seviyelerinde 6 bar N ₂ atomizasyon/2 bar N ₂ sekonder gazı ile üretilen K16 kaplamasının SEM görüntüsü.	88
Şekil 5.24. Focus nozul 35V/200A seviyelerinde 6 bar hava atomizasyon/2 bar hava sekonder gazı üretilen K11 kaplamasının SEM görüntüsü.	88
Şekil 5.25. Focus nozul 35V/200A seviyelerinde 6 bar Ar atomizasyon/4 bar Ar sekonder gazı ile üretilen K12 kaplamasının SEM görüntüsü.	89
Şekil 5.26. K11, K12, K15, K16 nolu numunelerin taramalı elektron mikroskop SEM görüntüsü ve EDS analizleri.....	90
Şekil 5.27. Focus nozul, 35V/200A, 6 bar hava atomizasyon/2 bar hava sekonder gazı kullanılarak üretilen K11 kaplamasının XRD grafiği.	91
Şekil 5.28. Focus nozul 35V/200A, 6 bar Ar atomizasyonu/2 bar Ar sekonder gazı kullanılarak üretilen K12 kaplamasının XRD grafiği.	92
Şekil 5.29. Focus nozul 35V/200A, 6 bar Ar+5%H ₂ atomizasyon/ 2 bar Ar+5%H ₂ sekonder gazı kullanılarak üretilen K15 kaplamasının XRD grafiği.	93
Şekil 5.30. Focus nozul 35 Volt, 200 Amp, 6 bar N ₂ atomizasyonu ve 2 bar N ₂ sekonder gazı kullanılarak üretilen K16 kaplamasının XRD grafiği.	93
Şekil 5.31. Atomizasyon gaz türüne bağlı olarak üretilen K11, K12, K15 ve K16 kaplamalarının sertlik değişimleri.	94
Şekil 5.32. Focus nozul 30V/175A seviyelerinde 6 bar Ar atomizasyon/2 bar Ar+5%H ₂ sekonder gazı ile üretilen K4 kaplamasının SEM görüntüsü...	96
Şekil 5.33. HV nozul 30V/175A seviyelerinde 6 bar Ar atomizasyon gazı ile üretilen K6 kaplamasının SEM görüntüsü.	96
Şekil 5.34. Focus nozul, 30V/175 A akım seviyelerinde 3,5 bar N ₂ atomizasyon / 3,5 bar N ₂ sekonder gaz ile üretilen K7 kaplamasının SEM görüntüsü.	97
Şekil 5.35. HV nozul, 30V/175A seviyelerinde 3,5 bar N ₂ atomizasyon gaz ile üretilen K8 kaplamasının SEM görüntüsü.	97
Şekil 5.36. K4, K6, K7, K8 nolu numunelerin taramalı elektron mikroskop (SEM) görüntüsü ve EDS analizleri.....	98
Şekil 5.37. Focus nozul, 30 V/175A, 3,5 bar N ₂ atomizasyon gazı ve 3,5 bar N ₂ sekonder gazı ile üretilen K7 kaplamasının XRD grafiği.	100
Şekil 5.38. HV nozul, 30V/175A, 3,5 bar N ₂ gazı ile üretilen K8 kaplamasının XRD grafiği.	100
Şekil 5.39. Nozul tipi değişimine bağlı olarak üretilen K4, K6, K7 ve K8 kaplamalarının sertlik değişimleri.	102
Şekil 5.40. Nozul tipine bağlı olarak üretilen kaplamaların pürüzlülük değerleri..	102
Şekil 5.41. Nozul tipine bağlı olarak farklı parametrelerde üretilen kaplamaların porozite değerleri.	103
Şekil 5.42. ASTM C633 standardına uygun olarak gerçekleştirilen yapışma testi.	103
Şekil 5.43. Farklı atomizasyon gaz türlerinde üretilen kaplamaların üst yüzey makro görüntüleri.	108
Şekil 5.44. Atomizasyon gaz türüne bağlı olarak üretilen AZ (Ar-atomize), HZ (hava-atomize), NZ (N ₂ -atomize) kaplamaların XRD grafiği.	109
Şekil 5.45. Atomizasyon gaz türüne bağlı olarak üretilen kaplamaların sertlik değerleri.....	110
Şekil 5.46. Atomizasyon gaz türüne bağlı olarak 4 bar ve 6 bar basınç değerlerinde focus nozul ile üretilen kaplamaların pürüzlülük değerleri.....	111
Şekil 5.47. Focus nozul 35V/200A seviyelerinde 6 bar hava /2 bar Ar+%5H ₂ sekonder gazı ile üretilen HZ kaplamasının üst yüzey ve kesit SEM görüntüsü. ..	111

Şekil 5.48. Focus nozul 35V/200A seviyelerinde 6 bar Azot /2 bar Ar+%5H ₂ sekonder gazı ile üretilen NZ kaplamasının üst yüzey ve kesit SEM görüntüsü....	112
Şekil 5.49. Focus nozul 35V/200A seviyelerinde 6 bar Argon/2 bar Ar+%5H ₂ gazı ile üretilen AZ kaplamasının üst yüzey ve kesit SEM görüntüsü.	113
Şekil 5.50. Abrazif aşınma test cihazı.	114
Şekil 5.51. Abrazif aşınma test numuneleri ve aşınma izleri.	114
Şekil 5.52. Focus nozul 35V/200A seviyelerinde 6 bar Ar atomizasyon/2 bar Ar+%5H ₂ sekonder gazı ile üretilen AZ kaplamasının aşınma izinin SEM görüntüsü. a)Aşınma iz genişliği b)Aşınma bölgesi c)Aşınma tozları....	115
Şekil 5.53. Focus nozul 35V/200A seviyelerinde 6 bar hava atomizasyon/2 bar Ar+%5H ₂ sekonder gazı ile üretilen HZ kaplamasının aşınma izinin SEM görüntüsü. a)Aşınma iz genişliği b)Aşınma bölgesi c)Aşınma tozları....	116
Şekil 5.54. Focus nozul 35V/200A seviyelerinde 6 bar azot atomizasyon/2 bar Ar+%5H ₂ sekonder gazı ile üretilen NZ kaplamasının aşınma izinin SEM görüntüsü. a)Aşınma iz genişliği b)Aşınma bölgesi c)Aşınma tozları....	117
Şekil 5.55. Ball-on-disc yöntemi kullanılarak, 10 mm çapındaki bir bilye ile 5 N basınç altında, 10 mm kaplama yüzeyinde ileri-geri hareketle ölçülen sürtünme katsayıları.	120

ARK SPREY YÖNTEMİYLE TİTANYUM ESASLI KAPLAMALARIN ÜRETİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Anahtar kelimeler: Ark sprey, Titanyum kaplama, 316L paslanmaz çelik, biyoyumluluk, implant

İmplantlar, hasarlı veya işlevini yitirmiş dokuların onarımı, desteklenmesi veya yeniden yapılandırılması amacıyla kullanılan biyomalzemelerdir. Bu malzemeler, fizyolojik koşullar altında sürekli olarak vücut sıvılarıyla temas halindedir ve biyoyumlulukları bu etkileşimlere bağlı olarak değişmektedir. Titanyum (Ti) ve alaşımları, yüksek korozyon direnci ve biyoyumlulukları sayesinde yaygın olarak kullanılmakla birlikte, belirli koşullarda iyon salınımına bağlı alerjik reaksiyon riskleri barındırabilmektedir. Bu nedenle, biyoyumluluğu artırmak amacıyla AISI 316L östenitik paslanmaz çelik yüzeylere termal sprey yöntemiyle Ti kaplamalar uygulanmaktadır.

Bu çalışmada, AISI 316L östenitik paslanmaz çelik altlıklar üzerine Elektrik Ark Sprey (EAS) yöntemiyle Ti esaslı kaplamalar üretilmiş ve proses parametrelerinin (akım, voltaj, atomizasyon gazı türü ve basıncı, nozül tipi) kaplama özelliklerine etkileri sistematik biçimde incelenmiştir.

Üretilen kaplamalar, XRD ile faz yapısı, SEM/EDS ile mikroyapı ve kimyasal bileşim, HV_{0.3} mikrosertlik ve yapışma mukavemeti (ASTM C633) testleriyle mekanik özellikler açısından karakterize edilmiştir. Ayrıca seçilen numunelerde aşınma testleri (ASTM G99) gerçekleştirilerek tribolojik davranış değerlendirilmiştir.

Elde edilen bulgular, kaplama mikroyapısı, faz bileşimi ve mekanik performansın proses parametreleriyle doğrudan ilişkili olduğunu ortaya koymuştur. Ark gücü ve atomizasyon gazı, faz oluşum mekanizmasını belirleyen en etkili faktörler olmuştur. Ar atomizasyon gazı ile püskürtülen kaplamalarda metalik Ti fazı korunurken, hava ile yapılan kaplamalarda oksit fazları (TiO_x), N₂ gazı ile yapılan kaplamalarda ise nitrür fazları (TiN) baskın olarak oluşmuştur. Atomizasyon gazının türü ve basıncındaki değişim, bu fazların miktarını ve dağılımını önemli ölçüde etkilemiştir. Nozul tipi ise lamel istiflenmesi, porozite, sertlik ve yapışma dayanımı üzerinde belirleyici rol oynamıştır. Oksit ve nitrür fazlarının artışı sertliği ve aşınma direncini yükseltmiş; ancak bu fazların kırılgan doğası yapışma dayanımında sınırlayıcı etki yaratmıştır. Uygun parametrelerle elde edilen kaplamalar, yüksek sertlik ve aşınma direncinin yanı sıra yeterli yapışma dayanımı sergileyerek optimum performans göstermiştir.

Sonuç olarak, Elektrik Ark Sprey (EAS) yöntemi, düşük maliyetli ve endüstriyel ölçekte uygulanabilir bir kaplama süreci olarak, biyomedikal amaçlı titanyum esaslı kaplamaların geliştirilmesinde potansiyel bir alternatif yöntem olarak değerlendirilmiştir.



PRODUCTION OF TITANIUM-BASED COATINGS BY ARC SPRAY METHOD AND ITS CHARACTERIZATION

SUMMARY

Key Words: Arc spray, Titanium coating, 316L stainless steel, biocompatibility, implant

Implants are biomaterials designed to restore, support, or reconstruct the function of damaged or lost tissues within the human body. These materials are continuously exposed to physiological fluids, and their biocompatibility depends strongly on their surface characteristics and corrosion behavior under such conditions. Titanium (Ti) and its alloys have been widely used as implant materials due to their high corrosion resistance, mechanical strength, and excellent biocompatibility. However, under certain physiological conditions, Ti-based materials may release metal ions, which can trigger allergic or inflammatory responses. Therefore, improving the surface biocompatibility of metallic implants through coating technologies has become a major area of research.

In this context, the present study focuses on the production and characterization of titanium-based coatings on AISI 316L austenitic stainless steel substrates using the Electric Arc Spray (EAS) process. The motivation was to produce coatings with minimal oxidation and metallic character, thereby enhancing the surface properties of stainless steel for potential biomedical applications. The process parameters — including arc current (150–200 A), voltage (25–35 V), nozzle type (HV and Focus), atomization gas type (Air, Ar, N₂, Ar+5%H₂), and gas pressure — were systematically varied to investigate their effects on coating structure and performance.

Prior to spraying, all substrates were mechanically polished, degreased with ethanol, and grit-blasted to ensure strong mechanical anchoring. The spraying operations were carried out using a Sulzer Metco SmartArc system equipped with a programmable KUKA robotic arm to maintain a constant spray distance of 120 mm and uniform deposition paths. The feedstock material was commercially pure titanium (Grade 2) wire.

The produced coatings were characterized comprehensively to determine the relationships between process parameters, microstructure, and resulting properties. X-ray diffraction (XRD) analysis was used to identify the phase composition, scanning electron microscopy (SEM) and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) were used to evaluate the microstructure, lamellar stacking, and chemical distribution. Vickers microhardness and adhesion strength (ASTM C633) were measured to assess mechanical performance. Ball-on-disk wear tests (ASTM G99) were performed to study the tribological behavior under a 5 N load and a 1000 m sliding distance.

The findings revealed that microstructure, phase formation, and mechanical properties were strongly influenced by the arc power and gas atmosphere.

- In argon atmospheres, metallic Ti phases were preserved, resulting in ductile and dense coatings with moderate hardness (~780 HV_{0.3}).

- In air, oxidation reactions dominated, forming TiO_x phases that increased hardness ($\sim 1430 \text{ HV}_{0.3}$) but also induced brittleness.
- In nitrogen atmospheres, TiN-rich coatings were obtained, exhibiting the highest hardness ($\sim 1740 \text{ HV}_{0.3}$) and superior wear resistance, though with limited ductility due to the brittle nature of nitride phases.

It was also observed that increasing atomization gas pressure enhanced coating density and reduced porosity, improving mechanical integrity. However, excessive reactivity (in air or nitrogen) promoted oxide/nitride formation, which limited adhesion strength. Nozzle geometry played a decisive role in controlling particle velocity and deposition efficiency, which in turn affected coating density, hardness, and adhesion strength.

- The HV nozzle provided higher particle velocities and denser lamella structures, resulting in higher hardness and better adhesion.
- The Focus nozzle, on the other hand, yielded smoother surfaces and more homogeneous lamella stacking but slightly lower hardness.

Arc current and voltage significantly affected the melting behavior and deposition efficiency. Lower settings ($\leq 175 \text{ A}$, $\leq 30 \text{ V}$) caused incomplete melting and higher porosity, whereas higher settings (200 A , 35 V) promoted full melting, yielding denser and better-bonded coatings. However, excessive heat input in reactive atmospheres led to increased oxidation, requiring a balance between thermal energy and gas selection.

The adhesion strength of the coatings was strongly influenced by both the atomization gas type and the resulting microstructural characteristics.

- The highest apparent adhesion strength (47 MPa) was measured for coatings produced in air atmosphere using a Focus nozzle ($35 \text{ V} / 200 \text{ A}$). However, this elevated value was attributed not to improved metallurgical or mechanical bonding, but rather to excessive adhesive penetration into the porous coating structure during the ASTM C633 test, leading to an artificially increased adhesion strength measurement.
- Coatings produced in argon showed moderate adhesion ($\sim 34 \text{ MPa}$), while those deposited under $\text{Ar}+5\%\text{H}_2$ or N_2 atmospheres showed reduced bonding ($15\text{--}23 \text{ MPa}$) due to increased brittleness and interface porosity.

The wear behavior of coatings strongly correlated with hardness and phase content. Argon-sprayed coatings exhibited wider wear tracks ($\sim 931 \mu\text{m}$) and ductile deformation, consistent with metallic Ti. Air-sprayed coatings, containing TiO_x phases, showed narrower tracks ($\sim 715 \mu\text{m}$) and improved wear resistance due to the protective nature of oxides. Nitrogen-sprayed coatings, dominated by TiN, exhibited the best wear resistance, with a narrow wear scar ($\sim 540 \mu\text{m}$) and minimal debris formation. The wear mechanisms were primarily abrasive and three-body, consistent with Archard's wear model, where increased hardness led to improved wear resistance.

Overall, the study demonstrated that the electric arc spray process parameters have a critical influence on coating quality, microstructure, and mechanical response. The gas atmosphere and nozzle type were identified as the most dominant factors controlling phase evolution, porosity, and adhesion behavior.

In conclusion, the Electric Arc Spray (EAS) process has been identified as a low-cost, industrially scalable, and efficient coating method for producing titanium-based surfaces on stainless steel substrates. Although coatings produced in air and nitrogen

atmospheres exhibited high hardness and wear resistance, their brittle nature limits direct biomedical use. Nevertheless, through proper parameter optimization and gas control, EAS offers a promising route for producing dense, adherent, and biocompatible Ti coatings, potentially extending its applicability to biomedical implant manufacturing.





1. GİRİŞ

İmplantlar, insan vücudundaki canlı dokuların fonksiyonlarını yerine getirmek veya desteklemek amacıyla tasarlanan doğal ya da sentetik malzemelerdir. Bu malzemeler, genellikle insan vücudunun son derece değişken fizyolojik koşulları altında sürekli ya da periyodik olarak vücut sıvılarıyla doğrudan temas halindedir.

Belirli koşullar altında bazı malzemeler vücut tarafından biyolojik olarak kabul edilirken, aynı malzemeler farklı koşullarda vücut tarafından reddedilebilir. Bu durum, kullanılan malzemenin biyouyumluluğu ile doğrudan ilişkilidir. Wintermantel ve Mayer [1], biyouyumluluğu iki temel kategoriye ayırmıştır: yüzeysel uyumluluk ve yapısal uyumluluk

- i. Yüzeysel uyumluluk, çevresindeki dokuların doğal süreçlerine engel olmayan, dokularda istenmeyen tepkilere (örneğin iltihaplanma veya pıhtı oluşumu) yol açmayan ve vücut dokularıyla fiziksel, kimyasal ve biyolojik açıdan uyumlu olma özelliği olarak tanımlanmaktadır.
- ii. Yapısal uyumluluk, malzemenin vücut dokularıyla mekanik davranış açısından optimum düzeyde bir uyum sağlamasını ifade etmektedir [2].

Östenitik paslanmaz çeliklerin vücut sıvıları içerisindeki korozyon dirençleri yetersizdir ve bu direncin artırılmasına yönelik araştırmalar halen sürdürülmektedir. Öte yandan, Ti ve Ti alaşımları uzun yıllardır insan vücudunda implant materyali olarak başarıyla kullanılmaktadır. Ti, diğer implant materyallerine (örneğin, paslanmaz çelik) kıyasla daha üstün korozyon direnci ve biyouyumluluk sergilemesine rağmen, alaşım elementlerinin (örneğin, V, Zr, Al gibi) çözünmesi korozyonla ilgili sorunların devam etmesine neden olmaktadır [3]. Çevredeki dokuya salınan iyonlar, organizmanın büyüme, gelişme ve bağışıklık süreçlerinde kritik rol oynayan osteolitik sitokinlerin potansiyelinde değişimlere yol açarak implant gevşemesine neden olabilmektedir. Bunun yanı sıra, bu iyonlar doku üzerinde renk değişimi, enfeksiyon, yara oluşumu, implant etrafında fibröz kapsül gelişimi ve inflamasyon gibi ciddi biyolojik sorunların ortaya çıkmasına da katkı sağlamaktadır [4].

Uygun bir biyoaktif malzemeden implant ve kemik arasında çabuk ve kuvvetli bir bağ oluşturması beklenmektedir. Bu bağ oluşumunda özellikle implant yüzey modifikasyonları etkili olmaktadır. Biyo malzemelere uygulanan yüzey modifikasyon işlemleri ile implant yüzeylerinin ıslanabilirliği, kimyasal bileşeni, pürüzlülüğü, yüzey değişkenliği ve ara yüzeyde oluşan reaksiyonlar gibi önemli özellikleri etkilemektedir. Çünkü yüzey modifikasyon işlemleri, implant yüzeyinde oluşacak apatit tabakasının oluşumu, kemik yapıcı hücrelerin yapışması ve ECM (Extracellular Matrix) molekülleri gibi biyoaktif moleküllerin bağlanması açısından önemli bir konudur [5].

İmplant malzemeler; tıp, diş hekimliği, veterinerlik ve eczacılık gibi pek çok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu malzemeler, vücut dokusuyla mükemmel bir şekilde temas ederek dokuya içerden entegrasyon sağlamaktadır. İnsan vücudunda güvenle kullanılabilmeleri için bu malzemelerin sağlıklı, etkili ve güvenilir özelliklere sahip olması gerekmektedir. İmplant malzemeler, insan vücuduna yerleştirildikten sonra yüksek düzeyde mekanik gerilimlere maruz kalmaktadır. Bu yüzden çoğu metalik yapıdadır. En yaygın olarak kullanılan metalik implant malzemeleri ise paslanmaz çelikler, titanyum ve titanyum alaşımlarıdır [6].

İmplant malzemeler, tıbbi uygulamalarda başlangıçta yüzey kaplaması yapılmadan doğrudan kullanılmıştır. Ancak bu durum, vücudun implantla uyum sürecini uzatarak iltihaplanma, implant bölgesinde renk değişikliği gibi sorunlara yol açmıştır. Zamanla, implantların vücut içinde uzun süre kalabilmesini sağlamak, vücut dokuları ile kimyasal ve mekanik bağ oluşturma kapasitesini artırmak ve uyumluluğunu geliştirmek amacıyla çeşitli çalışmalar gerçekteşirilmişir. Bu doğrultuda, kemik yapısına benzer özellikler göstermesi nedeniyle implant malzemeler, hidroksiapatit (HAP) ile kaplanmaya başlanmıştır. Yapılan deneysel çalışmalar, HAP kaplı implantların kaplamasız implantlara kıyasla vücutla daha iyi uyum sağladığını ve korozyon direncinin önemli ölçüde arttığını ortaya koymuştur. Bir biyomalzeme olarak HAP'ın en dikkat çekici özelliği, sahip olduğu üstün biyouyumluluktur. HAP, sert dokularla doğrudan kimyasal bağ oluşturma yeteneğine sahiptir. Ayrıca, HAP taneciklerinin implante edilmesinden sonra yeni gözenekli kemik oluşumu genellikle dört ila sekiz hafta içerisinde gerçekteşmektedir [3].

Titanyum ve alaşımları yüksek mekanik özellikleri, üstün korozyon direnci, düşük yoğunluk ve biyouyumlu bir malzeme (uygulandığı kemik dokuyla, arada sınırlı fibröz bir doku olmadan birleşme) olmalarından dolayı medikal uygulamalarda geniş

kullanım alanı bulmaktadır. Titanyum oksit tabakası biyouyumludur ancak biyo-inert (uygulandıkları dokularda biyomalzeme-doku etkileşiminin görülmediği) malzemelerin en önemli sorunu implantasyon sonrası kemik doku bağlanma süreçlerinin uzun olmasıdır. Bu da implantasyonun başarısını etkilemektedir. Medikal titanyum alaşımlarında biyo-aktif yüzey sağlamak amacıyla titanyum oksit tabaka üzerinde hidroksiapatit (HAP) tabakası oluşturmak çeşitli yöntemlerle çalışılmaktadır.

Bu tez çalışmasında, elektrik ark sprej (EAS) yöntemi kullanılarak titanyum tellerden biyomedikal uygulamalara uygun kaplamaların üretilmesi hedeflenmiştir. Termal sprej yöntemleri arasında düşük maliyetli, endüstriyel olarak uygulanabilir ve yüksek kaplama hızına sahip olması nedeniyle elektrik ark sprej prosesi tercih edilmiştir. Çalışma kapsamında, farklı püskürtme parametreleri (akım, voltaj, atomizasyon gazı türü ve basıncı, nozul tipi) kullanılarak Ti kaplamalar üretilmiş; bu parametrelerin kaplama mikroyapısı, faz oluşumu ve mekanik özellikler üzerindeki etkileri sistematik olarak incelenmiştir.

Elde edilen sonuçlar doğrultusunda, kaplama kalitesi ve performansını doğrudan etkileyen proses parametreleri belirlenmiş, optimum kaplama koşulları ortaya konmuştur. Üretilen kaplamaların faz bileşimi (XRD), mikroyapısı ve yüzey morfolojisi (SEM), elementel kompozisyonu (EDS), sertlik, yapışma dayanımı ve tribolojik davranışları çeşitli mekanik testlerle değerlendirilmiştir.

Bu kapsamlı karakterizasyon çalışmalarıyla, EAS yöntemiyle elde edilen Ti kaplamaların proses-mikroyapı-özellik ilişkisi ortaya konmuş; biyomedikal uygulamalara uygun, yüksek performanslı Ti kaplamalar için bilimsel ve teknolojik bir katkı sunulmuştur.

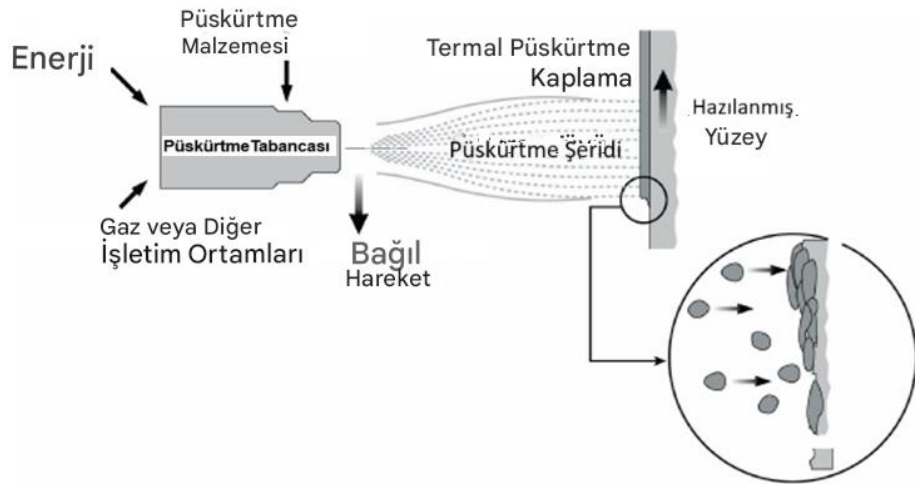


2. TERMAL PÜSKÜRTME KAPLAMA TEKNOLOJİLERİ-ELEKTRİK ARK SPREY KAPLAMALARININ KARAKTERİSTİĞİ

2.1. Giriş

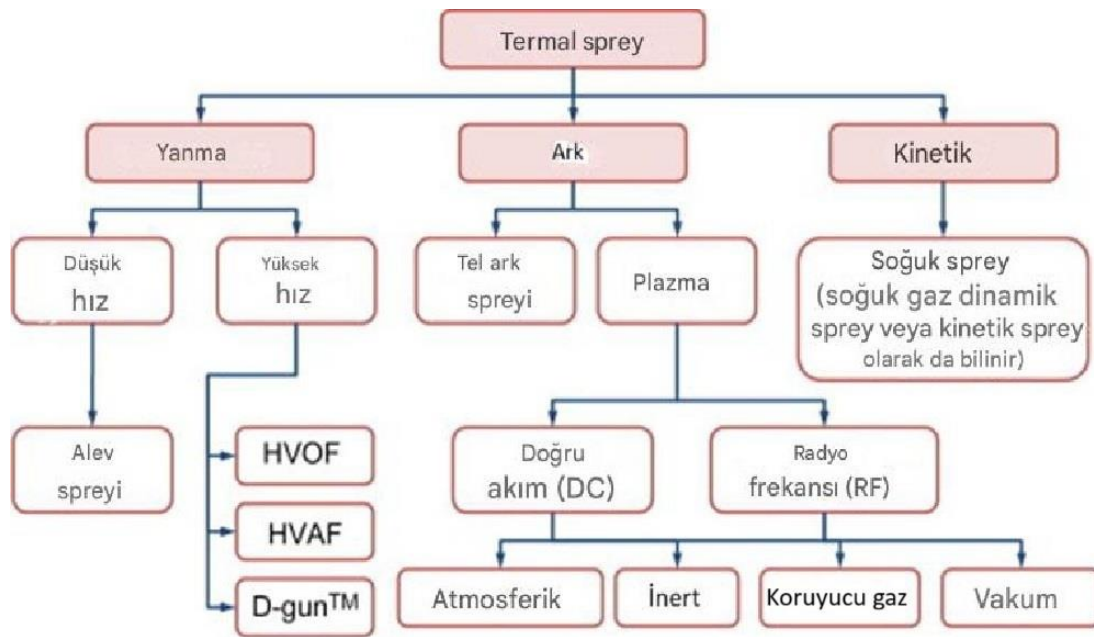
Termal spreyci kaplama teknolojisinde temel düşünce, metal ve/ya alaşım yüzeylerinde ince ve koruyucu değeri yüksek aşınmaya ve korozyona dayanıklı kaplama tabakası meydana getirmektir. Böylece kaplanmış malzeme aynı anda metallerin tokluk ve şekillendirilebilme ile birlikte seramiklerin aşınma, korozyon ve yüksek sıcaklık dayanımı gibi üstün özelliklerine bir arada sahip olmaktadır. Termal püskürtme prosesi, metal, seramik, sermet veya polimerik malzemelerin toz, tel ya da çubuk formunda, ergitilerek bir torç ya da tabanca yardımıyla kaplanacak yüzeye yüksek hızla püskürtülmesi temeline dayanan bir yüzey kaplama yöntemidir. Kaplama malzemesi, ergimiş ya da yarı ergimiş partiküllere dönüştürülerek atomizasyon gazı aracılığıyla yüzeye püskürtülür. Yüksek hızla yüzeye çarpan bu partiküller, katmanlar halinde birikerek tabakalı bir kaplama yapısı oluşturur.

Kaplama işlemi Şekil 2.1’de gösterildiği gibi, tel ya da çoğunlukla toz şeklindeki kaplama malzemesinin bir yüksek sıcaklık alevinde veya arkında ergitilip aynı anda önceden hazırlanmış metal yüzeylerine çok hızlı bir şekilde püskürtülmesiyle gerçekleştirilmektedir. Kaplama malzemesinin ergitilmesi için gerekli olan termal enerji, genellikle elektriksel ısıtma veya alev ısıtma yöntemleriyle sağlanmaktadır.



Şekil 2.1. Termal spreyci tekniğinin şematik sunumu [7].

Elektrik kaynaklı termal sprey yöntemlerinde (ör. ark ve plazma sprey) ısıtma, elektriksel enerjiyle oluşturulan ark veya plazma sayesinde sağlanırken; alev püskürtme yöntemlerinde ısı, yanıcı gazların oksijenle yanması sonucu elde edilmektedir. [8].



Elektrik ark püskürtme prosesi, özellikle metalik altlık malzemelerinin korozyona karşı korunmasında kullanılan en ekonomik yöntemdir. Bu özelliğinden dolayı günümüzde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

Elektrik ark püskürtme sisteminde, iletken özellikteki iki tel malzeme anot (+) ve katot (-) olarak işlev görmektedir. Bu teller, bir sürücü mekanizması aracılığıyla sürekli olarak püskürtme tabancasına beslenir ve tabanca içerisindeki kesişim noktasında bir elektrik arkı oluşturacak şekilde birbirleriyle temas ettirilir. Elektrik arkı oluşumu sonucunda tel uçları hızla ergir. Ergimenin gerçekleştiği bölgenin hemen arkasında, yüksek hızlı gaz akışı sağlayan bir nozul bulunmaktadır. Ergiyen tel maddesi, gaz akışı



Şekil 2.4. Elektrik ark spray ekipmanı [13].

2.3. Elektrik Arkının Karakteristik Özelliği

Elektrik ark spray, iki elektrot arasındaki ark ve bu arkın iki telin ergitilmesi için ısı kaynağı olarak kullanılması, ergitilen partiküllerin ise püskürtme gazı vasıtasıyla yüzeye püskürtülüp bir kaplama yapının elde edilmesidir. Elektrik arkı, kolay erişilebilir ve yüksek yoğunlukta enerji sağlayabilme özelliği ile önemli ısı kaynaklarından biridir [14].

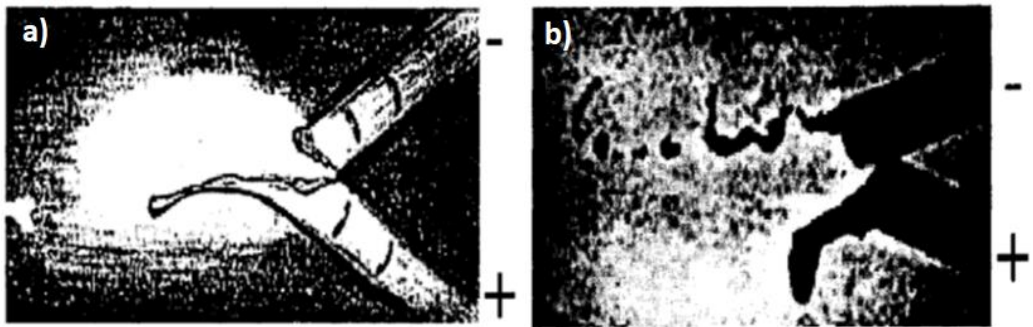
Elektrik ark sprayde oluşan elektrik arkı iyonize gaz vasıtasıyla elektrik akımından oluşturulur. İyonize gaz, pozitif (+) ve negatif (-) yüklü iki telin birleşim noktasında temas etmesi ve arkın oluşmasıyla etkin hale gelir. Yüksek elektrik akım yoğunluğu, gerekli güç desteğinin sürekliliğini sağlayan iyonize olmuş bölge tarafından desteklenir. Ark içerisinde elektronlarını kaybeden pozitif yüklü iyonlar yer almakta olup, bu iyonların hareketi anot üzerinden katoda doğru gerçekleşen pozitif gaz iyon akışını temsil etmektedir [15].

Elektrik arkı, yüksek akım ve düşük gerilim altında iki elektrot arasında gazın iyonlaşması ile oluşan sürekli bir deşarj olayıdır. Ark boşalması sırasında iyonlaşmış gaz (plazma) yüksek sıcaklıklara ulaşır ve elektriksel olarak iletken hale gelir. Elektrik ark spray kaplama yönteminde, ark boşalması iki sürekli beslenen metal tel arasında oluşturulur. Bu teller anot ve katot görevi görürken, ark bölgesinde tellerin uç kısımları erir. Erimiş metal, yüksek basınçlı atomizasyon gazının (genellikle Ar, N₂ veya

basıncı hava) etkisiyle ince damlacıklara ayrıştırılır. Bu damlacıklar hızla altlık yüzeye püskürtülerek ardışık olarak yassılaşıp ve lamel yapılar oluşturur. Bu şekilde kaplama tabakası kademeli olarak kalınlaşır [16].

Elektrik ark oluşum sürecinde katot, elektron salınımı yapmaktadır. Katot bölgesinde meydana gelen ısının temel kaynağı, katot yüzeyine çarpan pozitif iyonlardır. Pozitif gaz iyonlarının sürekli çarpışı nedeniyle katot yüzeyi yüksek sıcaklıklara ulaşır. Bu durum, sıcak yüzeyden elektron gibi elektriksiz yüklü parçacıkların serbest kalmasına neden olur. Katot yüzeyinden elektron akışı gerçekleşirken, bu elektronların enerjisinin büyük bir kısmı iyonize gazlara aktarılır. Bu süreç, anodun katoda kıyasla daha düşük bir sıcaklıkta kalmasına neden olur. Anodun daha soğuk bir yapıya sahip olması nedeniyle ergime oranı düşüktür ve bu da katotta oluşan partiküllerden daha büyük partiküllerin oluşmasına yol açar [10].

Anodun katottan farklı bir şekilde ısınması, asimetric bir ergime davranışının ortaya çıkmasına neden olur ve bu durum tellerin ergime özelliklerinde farklılıklar yaratabilir. Şekil 2.5a ve Şekil 2.5b'de tel elektrotların çeşitli asimetric ergime davranışları gösterilmiştir [15, 17]. Bu asimetri, elektrik ark ergitme işleminin karakteristik bir özelliğidir. Anodun katoda göre daha soğuk olması, anodik telin daha yavaş ergimesine yol açar ve bu süreçte oldukça büyük damlacıklar (droplet) oluşur. Bazı büyük damlacıklar, atomize gazın etkisiyle parçalanarak daha küçük damlacıklara ayrılır. Asimetric ergime davranışı, püskürtme paterni ve kaplama yapısını doğrudan etkiler. Katotta ise daha sınırlı bir ergime gözlemlenir ve bu nedenle oluşan damlacıklar boyut olarak daha küçüktür. Bu küçük damlacıklar, katot ucundan hızlı bir şekilde atomize gaz tarafından ayrıştırılır. Sonuç olarak, katot yüksek bir ergime oranına sahip olur [17].



Şekil 2.5. (a) Tel elektrotların asimetric ergime davranışının gösterimi [18] (b) Tel Elektrotlarda oluşan tabakaların stroboskopisi [19].

2.4. EAS Kaplamalar ve Kaplama Özelliklerine Etki Eden Parametreler

Elektrik Ark Sprey (EAS) prosesi, yüksek malzeme biriktirme kapasitesi ve üstün kaplama performansı nedeniyle geniş bir uygulama alanına sahiptir. Bu yöntem, plastik enjeksiyon kalıplarından kalın yüzey kaplamalarına ve ince kaplamalara kadar çeşitli endüstriyel alanlarda kullanılabilmektedir. Proses sırasında, kaplama malzemesi genellikle saf metaller veya metal alaşımlarından (örneğin, demir, bakır, çinko vb.) oluşan teller ya da seramik içerikli özlü teller (örneğin, WC/Co) kullanılarak yüzeye püskürtülmektedir [17].

Elektrik ark sprej kaplama, kaplama malzemesinin eriyerek oluşan damlacıkların altlık yüzeyine çarpması, deformasyona uğraması ve hızlı bir şekilde katılaşarak birbiri üzerine birikmesi sonucu oluşur [20]. Kaplama işlemi sırasında, ergimiş partiküller altlık yüzeyine ulaşana kadar ısı akışı sebebiyle oldukça hızlı bir soğuma süreci geçirir. Yüksek soğuma hızına maruz kalan bu partiküller, sprej parametrelerine bağlı olarak altlık yüzeyine çarptıklarında ince ve düz levhalar haline gelirler. Bu levha yapılar, milyonlarca ergimiş damlacığın üst üste birikerek mekanik bağlar oluşturmaları ile meydana gelir. Kaplama yapısı, ergimiş partiküllerin yüzeye çarpma hızı, deformasyon dereceleri ve hızlı katılaşma süreçleriyle şekillenir. Uygulama sırasında oluşan oksitler, porozite ve ergimemiş partiküller, kaplama yapısına dahil olarak kaplamanın mekanik özellikleri üzerinde önemli etkiler yaratabilir. Sprej parametrelerine bağlı olarak bu oluşumların miktarları ve içerikleri değişim göstermektedir [17].

Maliyeti bilinen en düşük kaplama türlerinden biri olan elektrik ark sprej tekniği ile iyi bir kaplama elde etmek mümkündür. Ancak kaplamanın kalitesi ve buna bağlı olarak mikroyapısı, ark sprej tabancasının nozul sistemi, atomizasyon gaz basıncı, voltaj, akım, tel besleme oranı gibi birçok sprej parametresine bağlı olarak değişmektedir. Bu parametreler oluşan partikülleri ve buna bağlı olarak da kaplama kalitesini etkilemektedir [17].

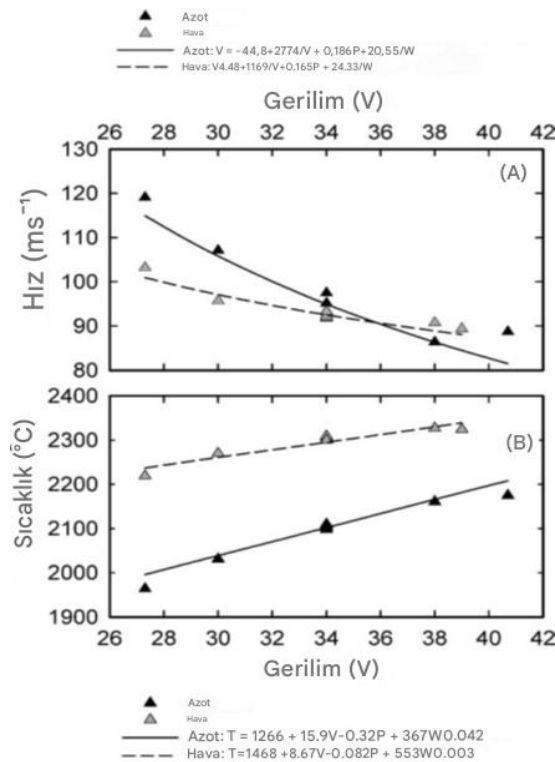
2.4.1. Sprej mesafesinin etkisi

Proses sırasında elektrotlar ile altlık yüzeyi arasındaki sprej mesafesinin artması, kaplama içerisindeki oksit miktarını artırmaktadır. Bu durum, eriyen partiküllerin atmosferle daha uzun süre reaksiyona girmesi sonucu oksidasyon oranının yükselmesinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca, sprej mesafesindeki artış, eriyen

partiküllerin (dropletlerin) maksimum hıza ulaştıktan sonra hız kaybetmesine neden olur. Hız kaybı, yüzeyde yeterli yapışma kuvvetinin sağlanamaması ve partiküllerin etkili bir şekilde dağılmaması gibi problemlere yol açarak kaplamanın porozite miktarını artırır. Bu etkilerin önlenmesi için sprej mesafesi dikkatlice optimize edilmelidir. Literatürde önerilen ideal sprej mesafesi 12-15 cm arasında değişmektedir [21].

2.4.2. Ark voltajının etkisi

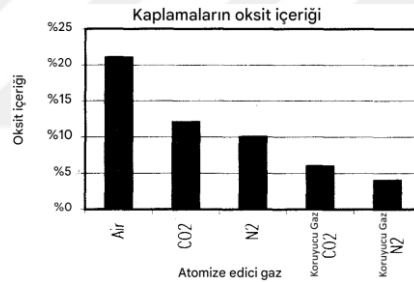
Ark voltajı dropletlerin atomizasyonunu önemli ölçüde etkilemektedir. Düşen ark voltajı ile beraber oluşan partiküllerin boyutları da azalacaktır. Oluşan küçük partiküllerin atmosfer, metalik partiküller ve substrat ile olan reaksiyonları hızlanacaktır. Yüksek voltajlı üretim ile büyük partiküllerin zayıf atomizasyonundan dolayı oksidasyon zayıflayacak (yüzey alanı azalacak) ve bu şekilde kaplamanın oksit içeriği yüksek voltaj ile azaltılacaktır. Ancak partiküllerin boyutu kaplamanın kabalığını ve yoğunluğunu belirlemektedir ve bu sebepten kaplamadaki porozite oranı ve yüzey kabalığı büyük partiküller ile beraber artacaktır [21]. Fakat ark voltajındaki artış püskürtme sıcaklığını artırırken, püskürtme hızını ve partikül hızını da azaltacaktır (Şekil 2.6) [11].



Şekil 2.6. Ark voltajının, sprej hızı ve sıcaklığa etkisi [11].

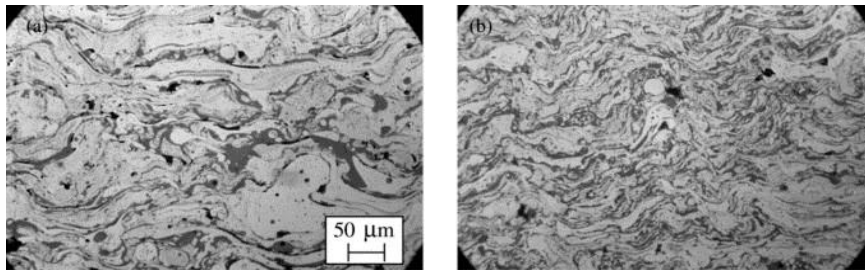
2.4.3. Atomizasyon gaz basıncının ve gaz tipinin etkisi

Atomizasyon gaz basıncının, ergimiş partiküller üzerinde ve dolayısıyla kaplama morfolojilerinde önemli bir etkisi bulunmaktadır. Yüksek hızlı gazlar, tel ark sprej tabancası içerisinde ergimiş telleri parçalayarak damlacık (droplet) oluşturmak amacıyla kullanılmaktadır. Bu parçalanma süreci genellikle atomize bir şekilde gerçekleşir. Elektrik ark sprej prosesinde atomizasyon gazı olarak hava kullanıldığında, partiküllerde oksidasyon meydana gelir ve buna bağlı olarak oksitli kaplama yapıları oluşur. Bu sorunu azaltmak amacıyla, atomizasyon gazı olarak azot, karbondioksit veya argon gibi inert gazlar da tercih edilmektedir (Şekil 2.7). Püskürtme prosesinde azot gazının atomizasyon gazı olarak kullanılmasının temel etkisi, damlacık yüzeylerindeki ekzotermik reaksiyonları ve oksidasyonu engelleyerek püskürtme sıcaklıklarını düşürmesidir. Böylelikle kaplama içerisindeki oksit miktarı azalır; ancak bu durum kaplama sertliğinde bir düşüşe neden olmaktadır. Ayrıca, azot gazı kullanıldığında oksidasyonun azalmasıyla partikül soğuma hızı, hava kullanımına göre daha yüksek olmaktadır [10].

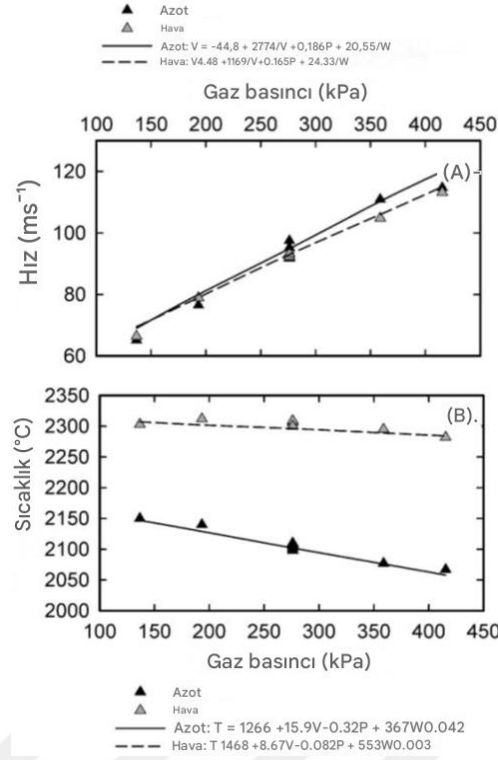


Şekil 2.7. Farklı atomizasyon gazları ile yapılan işlem sonucu kaplamaların oksit içeriğindeki değişim [10].

Artan atomizasyon gaz basıncı sonucu oluşan droplet boyutları kaplama mikroyapısını da etkileyecektir. Artan gaz basıncı ile partikül hızı artacak, partikül boyutu küçülecek ve netice elde edilen yapı daha ince taneli olacaktır (Şekil 2.8) [22].

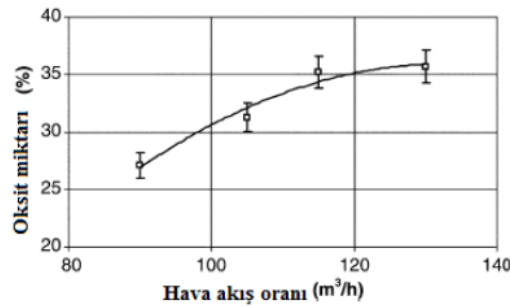


Şekil 2.8. Gaz basıncı artışı tane yapısı değişimi a) 94 m³/h gaz basıncıyla yapılan işlem, b) 130 m³/h gaz basıncıyla yapılan işlem (büyütmeler aynıdır) [22].



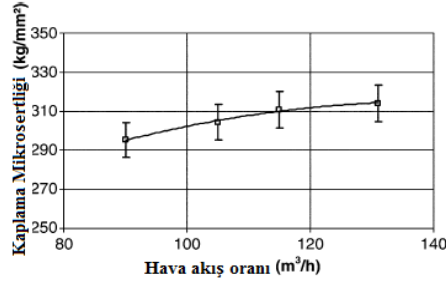
Şekil 2.9. Gaz basıncının partikül hızına ve sıcaklığına etkisi [11].

Atomizasyon gazı olarak basınçlı hava kullanılırsa, EAS kaplamaların oksit içeriği artan gaz basınçları ile beraber artmaktadır. Çünkü artan gaz basıncı ile beraber partikül boyutu küçülecek ve yüzey alanı artacaktır, bu sebepten kaplamanın oksidasyon oranında da bir artış beklenecektir (Şekil 2.10). Diğer taraftan gaz basıncındaki artış, partikül hızının yükselmesine neden olacak ve bu durum, partiküllerin havayla olan temas süresini azaltarak oksidasyon süresinin kısılmasına yol açacaktır. Bu nedenle gaz basıncı oksidasyon içeriği bakımından optimum olarak ayarlanması gereken bir parametredir [22]. Oksitler kaplamaların yapışma dayanımlarını ve korozyon dirençlerini zayıflatırlar, bundan dolayı kaplama özellikleri oksit içeriğinin azaltılmasıyla iyileştirilebilir [21].



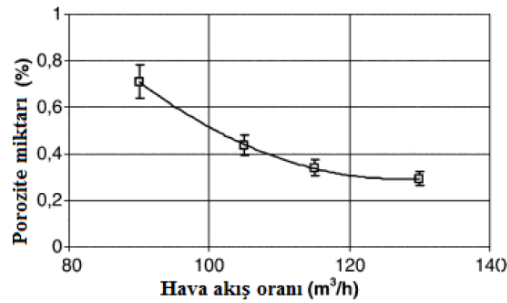
Şekil 2.10. Gaz akış oranının kaplamadaki oksijen miktarına etkisi [22].

Bununla birlikte, artan oksit içeriği kaplamanın sertliğini artırmakta (Şekil 2.11) ve bunun sonucunda aşınma direnci ile yüzey özelliklerinde iyileşme sağlamaktadır [22].



Şekil 2.11. Gaz akış oranının kaplama sertliğine etkisi [22].

Yüksek gaz basınçları ve gaz akış oranları kaplamanın porozite oranını da etkilemektedir. Yüksek gaz akış ve basınç oranlarında elde edilen droplet boyutları daha küçük olacaktır. Bu partiküllerin yüksek hızlarda altlık malzemeye (substrata) çarpmaları sonucu elde edilen yapı düşük porozite miktarına sahip olacaktır. Yani yüksek gaz akışları dropletin substrata yüksek çarpma hızıyla yapışmasına neden olacak ve bu küçük ve hızlı partiküller daha yoğun bir kaplama sunacaklardır (Şekil 2.12) [22]. Sonuç olarak, yüksek gaz basınçları ve gaz akış oranları daha küçük, daha sıcak ve daha hızlı partikülleri oluşturacak, bunun neticesinde porozite miktarı daha az olan kaplamalar elde edilmesi sağlanacaktır [21].



Şekil 2.12. Gaz akış oranının porozite miktarına etkisi [22].

EAS tekniğinde prosesi etkileyen birçok parametre olduğundan bu parametreler Tablo 2.1’de tavsiye edilen aralıklarda seçilmelidir. Çünkü bu parametrelerin kaplama özellikleri üzerindeki etkisi oldukça fazladır.

Tablo 2.1. Elektrik ark sprej proses parametreleri [11,15,21].

Parametre	Değer
Ark voltajı	25-35 V
Ark akımı	150-300 A
Tel besleme hızı	1-10 m/dak
Püskürtme mesafesi	10-15 cm
Atomizasyon gazları	Hava, N ₂ , Ar
Atomizasyon gaz akış oranı	20-50 m ³ /h
Gaz basıncı	0.2-0.7 MPa

2.5. Ark Sprej Yöntemiyle Üretilen Kaplamaların Uygulama Alanları

Ark sprej yöntemiyle üretilen kaplamalar, sanayileşmiş ülkelerde korozyon ve aşınma sorunlarının neden olduğu ekonomik kayıpları azaltmak adına etkili bir çözüm sunmaktadır. Elektrik ark sprej tekniği, korozyon ve aşınmaya karşı yüksek koruma sağlayan, modern ve giderek daha yaygın bir şekilde kullanılan ileri bir kaplama yöntemidir. Dünyada bu yöntemle gerçekleştirilen bazı uygulamalar sonucunda, kaplanan yüzeylerin yıllar boyunca herhangi bir bakım gereksinimi olmaksızın korozyondan korunduğu rapor edilmiştir. Ayrıca, bu yöntemle kaplanan parçalar için herhangi bir kuruma süresi gereksinimi bulunmadığından dolayı, kaplamalar doğrudan kullanım aşamasına geçebilir veya sonraki işleme süreçlerine hazır hale getirilebilir. Bu özellik, endüstride üretim süreçlerinin hızını kesmeden devam ettirilmesine olanak tanımaktadır [23]. Ek olarak, EAS yönteminde ısıtıcı bir gaz kullanılmaması, altlık malzemeye uygulanan ısı girdisinin düşük seviyelerde kalmasını sağlamaktadır.

2.5.1. Aşınma

Ark sprej yöntemiyle üretilen kaplamalar, özellikle aşınmaya karşı dirençli yüzeyler oluşturmak için yaygın olarak kullanılır. Endüstriyel uygulamalarda yüzey aşınması, makinelerin performansını ve ömrünü sınırlayan başlıca sorunlardan biridir. Bu yöntemde üretilen kaplamalar, yüzey sertliğini ve dayanıklılığını artırarak malzemelerin aşındırıcı, yapışkan ve yüzey yorgunluğuna bağlı aşınmalara karşı direncini artırır. Özlü tel teknolojisinin geliştirilmesi, elektrik ark sprej kaplama yöntemlerinin kullanım alanlarını önemli ölçüde genişletmiştir. Bu yöntem vasıtası ile uygun kimyasal özlü teller kullanarak, karbid rulman kompozisyonları dahil, mükemmel kayma aşınma direnci olan kaplamalar elde etmek mümkündür [24].

2.5.2. Korozyondan korunma

Ark sprej kaplamalar, yüksek ve düşük sıcaklıklarda etkili korozyon koruması sağlamak amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu kaplamalar, sahip oldukları oksidasyon ve ısı direnci özellikleri sayesinde çevresel korozyon etkilere karşı koruma sağlar. Endüstride gerçekleştirilen bazı korozyon koruma uygulamaları arasında beton içinde meydana gelebilecek korozyonu önlemek (örneğin binalarda), köprü ekipmanlarının korunması, TV ve radyo verici kulelerinin kaplanması, yüksek gerilim hattı direkleri, LPG tüp ve tanklarının korunması yer almaktadır. Ayrıca, demiryolu sinyalizasyon yapıları, yüksek güçlü arama radarları, yaya üst geçişleri, yol ve köprü korkulukları ve bariyerleri, su boru hatları ile depolar, sulama kanalı kapakları gibi yapıların korozyondan korunmasında da kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra ark sprej kaplamalar, galvanizlenmiş yapıların onarımı ve sıcak daldırma işlemleriyle metalurjik özellikleri olumsuz etkileyen bileşenlerin kaplanması etkili bir yöntem olarak öne çıkmaktadır [25].

2.5.3. Parça tamirâtı

Elektrik ark sprej kaplamalar, dövme ve şekillendirme kabiliyetleri sayesinde bağ mukavemetinde kayda değer kayıplar yaşanmaksızın ekonomik olarak kalın kaplamaların uygulanmasına olanak tanımaktadır (Şekil 2.13) [25]. Bu özellikleri, özellikle taşıma maliyetlerinin yüksek olduğu ya da parçaların yerinde sökülmesinin mümkün olmadığı durumlarda, ark sprej kaplama yöntemini tercih edilen bir çözüm haline getirmektedir.



Şekil 2.13. a) İş parçası yüzeyinde kullanım esnasında ortaya çıkan aşınma
b) İş parçası yüzeyindeki aşınmanın elektrik ark sprej kullanılarak tamir edilmiş hali [26].

2.5.4. Otomotiv endüstrisi

Elektrik ark sprej prosesi, şasi, kaporta ve kaynak dikiş bölgelerinin korozyona karşı korunmasında ve onarımında etkili bir yöntem olarak kullanılmaktadır (Şekil 2.14). Metal Püskürtme ekipmanı hem eski hem de yeni araçlarda motorların iyileştirilmesi

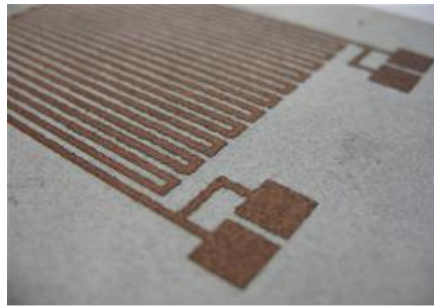
ve onarılması, silindir bloğu güverte restorasyonu, aktarma organları ve karoser dahil çok sayıda uygulamada kullanılmaktadır [27]. Ayrıca, aşınmaya karşı direnç sağlamak amacıyla krank mili gibi otomotiv bileşenlerinin kaplanması da uygulanmaktadır [23].



Şekil 2.14. Motor silindir blok içlerinin aşınmaya karşı elektrik ark sprey kullanılarak kaplanması [28].

2.5.5. Elektronik devreler (elektriksel iletkenlik ve direnç)

Ark püskürtme yöntemi, alüminyum, kalay ve çinko gibi yüksek elektriksel iletkenlik gerektiren malzemelerin kaplama işlemlerinde etkin bir şekilde kullanılmaktadır. Metal oksit varistörlerin üzerindeki alüminyum kaplama, örn; varistör yüzeyinde bir elektriksel iletken temas yüzeyi yaratır. Ark sprey kaplamalar hem elektriksel iletkenlikte hem de elektriksel dirençlilikte kullanılır. Elektronik endüstrisinde, mesela kalayın lehimleme kabiliyetinden dolayı, metalik olmayan parçaların kaplamalarında sık kullanılır (Şekil 2.15) [24].



a)



b)

Şekil 2.15. a) Plastik üzerine ark püskürtme yöntemi ile iletken Cu kaplama b) Elektrik ve elektronik endüstrisinde plazma sprey uygulamalarından kapasitör uçlarının püskürtülmesi [29].



3. TİTANYUM VE ALAŞIMLARININ MEDİKAL UYGULAMALARI

3.1. Biyomalzemeler

Son 90 yılda, insan yapımı malzemeler ve cihazlar, insan vücudunda yaşayan sistemlerin parçalarını değiştirmek için geliştirilmiştir. Vücut tarafından minimal istenmeyen reaksiyon ile ya da reddedilmeden canlı doku ile yakın temas içinde işlevini sürdürmesi mümkün olan bu malzemeler, biyomalzemeler olarak adlandırılmıştır. Biyomalzemeler, canlı sistemlerle etkileşimde bulunmak üzere tasarlanmış ve medikal cihazlarda (örneğin implantlarda) kullanılan sentetik veya doğal kökenli malzemelerdir. Bir biyomalzeme, bir vücut dokusunun ya da organının işlevlerini arttıran ya da onun yerine geçen, fizyolojik bir sisteme dahil edilmesi için tasarlanan ilaç olmayan bir maddedir. Ayrıca, biyomalzeme, belirlenen işlevine uygun olarak mekanik uyum gösterebilmeli ve uygulamanın gerektirdiği mekanik özellikleri sağlayabilmelidir. Bu malzeme, biyolojik olarak uyumlu ve eylemsiz (inert) olmalıdır; yani, çeşitli dokular ve organlar ile toksik olmayan bir şekilde etkileşimde olup temas ettiği herhangi vücut sıvısının hücrel içeriğini yok etmemelidir [30,31].

Genel olarak implant malzemeler ve özellikle metalik implant malzemeler, biyomalzeme alanında önemli ekonomik ve klinik etkiye sahiptir. 1980'lerin sonunda dünya genelindeki biyomalzeme pazarının 5 milyar doların üzerinde olduğu tahmin edilmekteydi. 2000 yılında yaklaşık 20 milyar dolara yükselen bu pazarın [32], 2020 itibarıyla yaklaşık 125 milyar dolara ulaştığı ve 2025 yılına kadar 200 milyar doları aşmasının beklendiği öngörülmektedir [33,34].

Biyomalzeme pazarının büyümesi, doku mühendisliği ve güçlü biyomateryal segmentlerinin ortaya çıkışıyla hızlanmıştır. Özellikle ortopedik ve kardiyovasküler uygulamalarda metalik biyomalzemelerin kullanımı artmıştır. Gelişmiş ortopedik implantların piyasaya sürülmesi ve biyomalzeme teknolojilerindeki yenilikler bu büyümeyi desteklemektedir [34].

Doku mühendisliği ve biyomateryallerin yıllık büyüme hızı yaklaşık %15 olarak tahmin edilmektedir. Biyomalzeme pazarının bu hızlı büyümesinde, biyolojik uyumlu

ve yeniden şekillendirilebilir malzemelerin kullanımı, yaşlanan nüfus ve artan kronik hastalık prevalansı gibi faktörler önemli rol oynamaktadır [34].

3.1.1. Biyomalzemelerin sınıflandırılması

Biyomalzemeler, genel olarak dört ana kategoriye ayrılır: Metaller, seramikler, polimerler ve kompozitler (Tablo 3.1) [35]. Her bir kategorinin kendine özgü özellikleri ve kullanım alanları vardır:

Tablo 3.1. Implantasyon için biyomalzemeler [35].

Malzemeler	Avantajları	Dezavantajları	Örnekler
Metaller	Yüksek darbe dayanımı, Yüksek çekme dayanımı Yüksek aşınma dayanımı Yüksek gerilim enerjinde sünek adsorpsiyon	Düşük biyouyumluluk, Fizyolojik çevrede korozyon Yumuşak bağ dokuları ile mekanik özelliklerinin uyumsuzluğu, Yüksek yoğunluk	Ortopedik sabitleme; Vidalar, pimler, plakalar Teller; İlik içi çubuklar, Sabitleyiciler Çiviler; Diş implantları; Yapay mafsallar
Seramikler	İyi biyouyumluluk, Korozyon direnci, Eylemsiz (inert), Yüksek sıkıştırma direnci	Kırılgan, İmal etmek zor, Düşük mekanik güvenilirlik, Esneklik eksikliği, Yüksek yoğunluk	Kalça protezi, Seramik diş, transkütan cihazlar,
Polimerler	Esneklik, İmal etmek kolay, Düşük yoğunluk	Düşük mekanik dayanım, Zamana bağlı deformasyon v bozulma,	Dikişler, arterler, damarlar, maksillofasiyal çene kemiği, çene, diş, çimento, yapay tendon, mafsallar
Kompozitler	İyi biyouyumluluk, Eylemsiz (inert), Korozyon direnci, Yüksek çekme dayanımı	Malzeme imalat tutarlılık eksikliği	Yapay kalp kapakçığı, diz eklemleri implantları

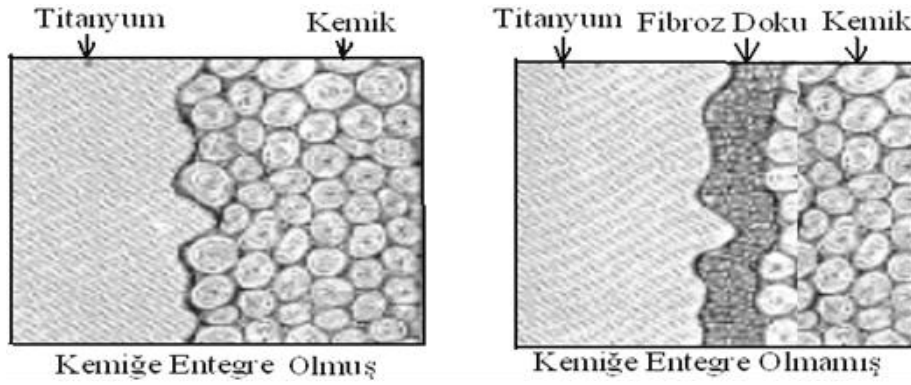
3.2. Biyouyumluluk

Biyouyumlu malzeme, çevresindeki dokuların doğal süreçlerine engel olmayan ve dokuda istenmeyen tepkilere (örneğin iltihaplanma, pıhtı oluşumu vb.) yol açmayan malzeme olarak tanımlanmaktadır [3].

Biyomalzemeler, insan vücudunun son derece değişken koşullarına uygun şekilde kullanılmak üzere tasarlanmıştır. Vücut sıvılarının pH değeri, farklı dokulara bağlı olarak 1 ile 9 arasında değişkenlik göstermektedir. Günlük aktiviteler esnasında, kemikler yaklaşık 4 MPa, tendonlar ise 40-80 MPa arasında basınç ve gerilime maruz kalabilmektedir. Örneğin, bir kalça eklemine ortalama yük, vücut ağırlığının yaklaşık üç katına ulaşırken, sıçrama gibi yüksek etkili hareketlerde bu değer vücut ağırlığının 10 katına kadar çıkabilmektedir. Bu gerilmeler, ayakta durma, oturma ve koşma gibi günlük fiziksel aktiviteler sırasında sürekli olarak tekrarlanmaktadır. Dolayısıyla, biyomalzemelerin tüm bu zorlu mekanik ve çevresel koşullara dayanıklı olması gereklidir [36].

Metal protezlerin biyoyumluluğu, in-vivo koşullarda maruz kaldıkları korozyon süreçleri ile yakından ilişkilidir. Korozyon, metalleri çevreleyen ortamda meydana gelen istenmeyen kimyasal reaksiyonlar sonucunda oksit, hidroksit veya diğer bileşiklerin oluşumu yoluyla malzemenin bozunmasını ifade eder. İnsan vücudu, kanın içerdiği su, çözünmüş oksijen, proteinler, klorür ve hidroksit iyonları gibi bileşenlerle, biyomalzeme olarak kullanılan metaller için son derece koroziv bir ortam oluşturur. Korozyon, metallerin mekanik dayanımını zayıflatmasının yanı sıra, korozyon ürünlerinin dokuya nüfuz ederek hücrelere zarar verme riskini de beraberinde getirir. Bu sebeple, in-vivo uygulamalarda kullanılan metal protezlerin korozyon dirençleri, serum, tükürük veya çeşitli sentetik tampon çözeltiler gibi simüle edilmiş koşullar altında titizlikle test edilmelidir [37].

İnsan vücudunda kullanılmak üzere geliştirilen metalik implant malzemeler, fizyolojik olarak 37°C’de pH=7 civarında bulunan sıvı solüsyonlarda, çözünmüş gazlar (örneğin oksijen), elektrolitler (örneğin klorür ve hidroksit iyonları), hücreler ve proteinler içeren oldukça koroziv bir ortamda kimyasal reaksiyonlara girerek bozunmaya uğrayabilir. Korozyon süreci, biyomalzemenin mekanik özelliklerinin zayıflamasına neden olurken, korozyon ürünlerinin dokulara yayılması sonucunda kaşıntı, kızarıklık, iltihaplanma ve fibroz doku oluşumu (Şekil 3.1) gibi istenmeyen biyolojik reaksiyonlara yol açar ve hücresel zarar riski oluşturur. Bununla birlikte, soy metallerin korozyon direnci, diğer metallere kıyasla daha yüksek olup bu tür olumsuz etkilerin azaltılmasında önemli bir avantaj sağlar [38].



Şekil 3.1. Kemiğe entegrasyonu sağlanmış ve fibroz doku nedeniyle kemiğe entegrasyonu gerçekleşmemiş Ti malzemelerin kesit görüntüleri [38].

Biyomalzeme çevresinden alınan doku örneklerinin morfolojik incelemesi, biyomalzemenin biyolojik uyumluluğu hakkında fikir verebilir. Titanium hariç, ortopedi ve travmatolojide kullanılan tüm metaller için biyomalzeme çevresindeki kapsül kalınlığı ile bu kapsüldeki metal iyon konsantrasyonu arasında bir korelasyon bulunmuştur. Titanium kalınlığı yüksek olsa bile fibröz kalınlığın kalınlaşmadığı dikkat çekmektedir [39].

Biyomedikal uygulamalarda Ti ve Ti alaşımlarının uzun yıllardır yaygın kullanımı söz konusudur. Reaktif bir metal olan Ti püskürtme uygulamaları özellikle vakum plazma sprej ile ve sınırlı bir şekilde de atmosferik plazma yöntemi ile yapılmaktadır.

3.2.1. Metalik implant malzemeler (Ti, Ti alaşımları, Co-Cr alaşımları)

Modern cerrahi ve diş hekimliği için yüksek kimyasal eylemsizliğe ve yeterli mekanik mukavemete sahip metaller ve alaşımlar gerekir. Kullanımda olan metaller ve alaşımlar, paslanmaz çelik, CoNiCr alaşımı, CoCrMo alaşımı, ticari saf Ti ve Ti6Al4V alaşımı içerir. Tıpta kullanılan bazı Ti implant örnekleri Şekil 3.2'de ve metalik biyomalzemelerin bazı mekanik özellikleri Tablo 3.2'de karşılaştırılmıştır. Biyomedikal uygulamalarda kullanılan metalik alaşımların örnekleri, avantajları, dezavantajları ve karşılaştırmaları ise Tablo 3.3'te özetlenmiştir [40].

Ti ve Ti alaşımları, yüksek mukavemet-ağırlık oranı, düşük elastisite modülü, üstün korozyon direnci ve belirgin biyoyumluluk özellikleri sayesinde diş hekimliği ve ortopedik materyaller için dikkat çeken bir tercih haline gelmiştir. Ticari saflıktaki titanyum (CP-Ti), çevresindeki dokularla herhangi bir alerjik reaksiyona neden olmaması nedeniyle yüksek biyoyumluluk özellikleri ile implant malzemesi olarak tercih edilmektedir.

CP-Ti'nin ortalama akma dayanımı yaklaşık olarak 485 MPa'dır. Bununla birlikte, implant uygulamalarında daha yüksek mekanik dayanım gerektiği durumlarda, örneğin, kalça protezlerinde, titanyum alaşımları tercih edilmektedir. Bu bağlamda, en yaygın kullanılan titanyum alaşımlarından biri olan Ti6Al4V, yaklaşık 950 MPa'lık bir akma dayanımına sahiptir ve CP-Ti'nin neredeyse iki katına ulaşmaktadır [41].



Şekil 3.2. Ti tabanlı kalça implantı bileşenleri [37].

Tablo 3.2. Biyomalzemelerin mekanik özelliklerinin kemik ile karşılaştırması [42]

Malzeme	Young modülü, E (GPa)	Akma mukavemeti, σ_y (MPa)	Çekme mukavemeti, σ_{UTS} (MPa)	Yorulma sınırı, σ_{end} (MPa)
Paslanmaz çelik	190	221-1,213	586-1,351	241-820
Co-Cr alaşımları	210-253	448-1,606	655-1,896	207-950
Ti	110	485	760	300
Ti6Al4V	116	896-1,034	965-1,103	620
Kortikal kemik	15-30	30-70	70-150	

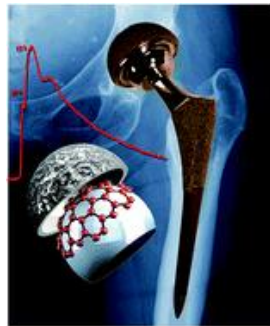
Ti ve Ti alaşımları, yüksek mukavemet-ağırlık oranı, düşük elastisite modülü, üstün korozyon direnci ve belirgin biyoyumluluk özellikleri sayesinde diş hekimliği ve ortopedik materyaller için dikkat çeken bir tercih haline gelmiştir. Ticari saflıktaki titanyum (CP-Ti), çevresindeki dokularla herhangi bir alerjik reaksiyona neden olmaması nedeniyle yüksek biyoyumluluk özellikleri ile implant malzemesi olarak tercih edilmektedir.

CP-Ti'nin ortalama akma dayanımı yaklaşık olarak 485 MPa'dır. Bununla birlikte, implant uygulamalarında daha yüksek mekanik dayanım gerektiği durumlarda, örneğin, kalça protezlerinde, titanyum alaşımları tercih edilmektedir. Bu bağlamda, en yaygın kullanılan titanyum alaşımlarından biri olan Ti6Al4V, yaklaşık 950 MPa'lık bir akma dayanımına sahiptir ve CP-Ti'nin neredeyse iki katına ulaşmaktadır [41].

Tablo 3.3. İnsan vücudunda kullanılan metalik biyomalzemelerin karşılaştırması [40].

Metaller ve Alaşımlar	Seçilen Örnekler	Avantajlar	Dezavantajlar	Başlıca Uygulamalar
Titanyum bazlı alaşımlar	CP-Ti, Ti-Al-V, Ti-Al-Nb, Ti-13Nb-13Zr, Ti-Mo-Zr-Fe	Yüksek biyouyumluluk, Düşük Young modülü, mükemmel korozyon direnci, düşük yoğunluk	Zayıf tribolojik özellikler, Al ve V toksik etkisi uzun vadede	Kemik ve eklem replasmanı, kırık fiksasyonu, dental implantlar, kalp pili enkapsülasyonu
Kobalt ve Krom alaşımlar	Co-Cr-Mo, Cr-Ni-Cr-Mo	Yüksek aşınma direnci	Ni, Cr ve Co ile alerji riski, Kemikten çok daha yüksek modüldeki değerler	Kemik ve eklem replasmanı, dental implantlar, dental restorasyonlar, kalp kapakçıkları
Paslanmaz çelikler	AISI 316L paslanmaz çelik	Yüksek aşınma direnci	Ni, Cr ve Co ile alerji riskleri, Kemikten çok daha yüksek modüldeki değerler	Kırık fiksasyonu, stentler, cerrahi aletler
Diğerleri	Ni-Ti	Düşük Young modülü	Ni alerjiye neden olabilir	Kemik plakaları, stentler, ortodontik teller
	Platin ve Pt-Ir	Aşırı voltaj ve yük transferine karşı yüksek korozyon dirence sahip		Elektrotlar
	Hg-Ag-Sn amalgam	İstenilen bir şekle kolayca yerinde dönüştürülebilir; ancak oral ortamda korozyona karşı duyarlıdır.	Hg'nin toksisitesiyle ilgili endişeler	Dental restorasyonlar

CoCr alaşımlarında Mo ilavesi daha ince taneli mikroyapı oluşturarak mekanik özellikleri iyileştirirken, nikel (Ni) ilavesi yorulma dayanımını artırarak implantın hizmet ömrünü uzatmaktadır. Günümüzde CoCrMo ve CoNiCrMo alaşımları yaygın olarak kullanılan implant malzemeleri arasındadır. CoCrMo alaşımı, uzun yıllardır diş hekimliği uygulamalarında ve özellikle eklem implantlarının üretiminde tercih edilirken, yakın zamanda geliştirilen CoNiCrMo alaşımı, üstün mekanik özellikleri sayesinde protez yapımında ve ağır yük taşıyan kalça ile diz implantlarında kullanılmaktadır (Şekil 3.3) [43].

**Şekil 3.3.** CoCrMo kalça implantı [44].

Kobalt (Co) bazlı alaşımlar, hem titanyum (Ti) alaşımlarına hem de paslanmaz çelik alaşımlarına kıyasla üstün aşınma direnci sergilemektedir [45]. Özellikle yapay kalça eklemlerinde, eklem başı Şekil 3.3’de görüldüğü gibi sürekli aşınma koşullarına maruz kaldığından, bu uygulamalarda yüksek mukavemet ve süneklik özelliklerine sahip Co-Cr-Mo alaşımları yaygın olarak tercih edilmektedir. Araştırmalar, Co alaşımlarında dağıtıcı karbür oluşumunun, bu alaşımların aşınmaya karşı dayanımını önemli ölçüde artırdığını göstermiştir [46].

3.2.1.1. Paslanmaz çelikler

Paslanmaz çelikler, biyomalzeme olarak kullanılan ilk metalik implant malzemelerinden biri olmuştur ve bu amaçla üretilen ilk paslanmaz çelik implant, 18/8 Cr/Ni alaşımlı paslanmaz çelikten imal edilmiştir. Bu malzemeler, sağlamlıkları ve yüksek korozyon dayanımları nedeniyle tercih edilmiş olup Vanadyum çeliği baz alınarak üretilmiştir. Ancak, Vanadyum çeliğinin uzun süreli in-vivo koşullarda kullanımı, yetersiz korozyon direnci nedeniyle uygun bulunmamıştır. Daha sonra, 18/8 SMO paslanmaz çeliğinde molibden (Mo) oranının artırılmasıyla tuzlu su solüsyonlarına karşı korozyon dayanımında bir miktar iyileşme sağlanmıştır. 1950 yılında, 316L paslanmaz çeliğin karbon içeriği maksimum %0.08'den %0.03'e düşürülmüş ve bu değişiklik, alaşımın tuzlu su solüsyonlarına karşı daha iyi korozyon dayanımı gösterdiğini ortaya koymuştur. Karbon oranı %0.03'e düşürülmüş olan bu 18/8 CrNi paslanmaz çelik, ASTM standartlarına göre AISI 316L paslanmaz çelik olarak adlandırılmıştır [47].

Paslanmaz çelikler, pasifleşme özelliğine sahip alaşımlar olup, bu özelliği kazandıran temel bileşen kromdur. Ancak, paslanmaz çeliklerde meydana gelen krom karbür çökmesi, taneler arası korozyon dayanımı açısından malzemenin hassaslaşmasına neden olabilmektedir. Ayrıca, özellikle hızlı soğuma koşullarında tane içlerinde ince dağılmış şekilde çökeltile katı eriyiklerin yalnızca mekanik dayanımı değil, aynı zamanda korozyon dayanımını da olumsuz etkilediği bilinmektedir [6].

Taneler arası korozyonun önlenmesi, krom karbür oluşumunun azaltılmasına veya tamamen engellenmesine bağlıdır. Bu amaçla, uygulanan yöntemlerden biri alaşımın karbon içeriğinin azaltılmasıdır. Alternatif olarak, çeliğe molibden (Mo) ilavesi yapılabilir. Mo eklenmesi, çeliğin taneler arası korozyona karşı duyarlılık kazanmasına neden olabilecek ısıtma işlem sürecinin uzamasını sağlar. Diğer bir yöntem, mevcut karbürleri yüksek sıcaklıkta çözündürmek ve ardından hızlı soğutma ile tekrar

oluşumlarını önlemektir. Ayrıca, sisteme kromdan daha güçlü karbür oluşturmalar (örneğin, titanyum veya niobyum) eklenmesi de yaygın bir uygulamadır. Titanyum veya niobyum, karbon ile reaksiyona girerek kendi karbür bileşiklerini oluşturur ve krom karbür oluşumu için gerekli olan serbest karbon miktarını azaltır [6].

AISI 316L paslanmaz çelik, ASTM F138 / F139 standartlarına uygun olarak üretildiğinde biyouyumlu bir malzeme olarak sınıflandırılmaktadır. Metalurjik bileşimi, içerdiği düşük karbon oranı ve kontrollü alaşım elementleri sayesinde alerjenite riskini minimize etmektedir, dolayısıyla medikal uygulamalarda güvenle kullanılabilir. Ayrıca, bu paslanmaz çelik manyetik özellik göstermeyen (non-manyetik) bir yapıdadır; bu özelliği, hassas ölçüm cihazları ve görüntüleme sistemleri gibi tıbbi ekipmanlarla etkileşim riskini ortadan kaldırarak avantaj sağlamaktadır [48].

Cerrahi sınıf 316 L paslanmaz çeliğin kimyasal bileşimi şu şekildedir:

Cr: 18%, Ni:10%, Mn: 2.0%, Si: 1.0%, P: 0.045%, C: 0.030%, S: 0.030%, Mo: 2.5%, Fe: Denge [49].

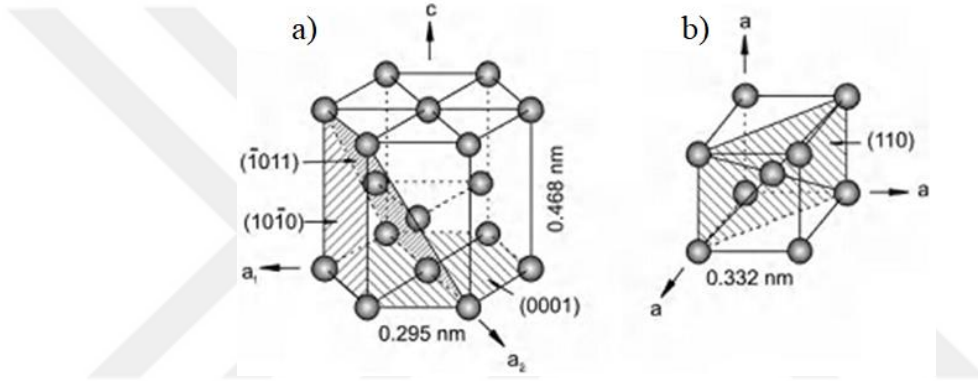
Östenitik paslanmaz çelik 316L, biyomedikal alanda kullanılan ve literatürde bildirilen tek paslanmaz çelik türüdür. Ancak, bazı araştırmacılar bu alaşımda bulunan nikelin (Ni), alerjik reaksiyonlara yol açabileceğini ortaya koymuşlardır [46]. Bunun yanı sıra, AISI 316L paslanmaz çelikten üretilen implantlar için çukurlaşma, çatlak oluşumu ve gerilme korozyonu gibi problemler de bildirilmiştir [39]. Nikelin alerjik reaksiyonlarına karşı çözüm olarak, yüksek nitrojen içeriğine sahip alternatif bir östenitik paslanmaz çelik geliştirilmiştir. Bu doğrultuda, güncel araştırma trendi, Ni içermeyen paslanmaz çeliklerin geliştirilmesine odaklanmaktadır [40].

3.3. Medikal Uygulamalarda Kullanılan Titanyum ve Alaşımları

Titanyum ve alaşımlarının medikal ve dental uygulamalarda kullanımına II. Dünya Savaşı sonrasında başlanmıştır. 1950'li yıllarda, yeni malzeme geliştirme çalışmaları devam ederken, titanyum ve alaşımları düşük yoğunlukları, üstün mekanik özellikleri ve yüksek korozyon dirençleri gibi avantajlarıyla dikkat çekmiş ve önemli bir malzeme grubu haline gelmiştir [46]. Titanyum ve alaşımlarının üretimi, şekil değişimi ve yüzey işlemlerine yönelik birçok araştırma gerçekleştirilmiştir. 1960'larda, sanayideki atılımlar sırasında metallerin geliştirilmesine öncelik verilmesiyle, ticari saflıkta titanyum (CP-Ti), Ti6Al4V ve Ti6Al4V ELI olarak sınıflandırılan titanyum biyomalzemelerin ilk kullanımı başlamıştır. Titanyumun biyomalzeme olarak

kullanılmaya başlanmasıyla, bu alaşımların korozyon direncini ve biyouyumluluğunu artırmaya yönelik çalışmalar da hız kazanmıştır [39].

Titanyum, allotropik bir elementtir ve bu özelliğinden dolayı birden fazla kristal yapıda bulunabilmektedir. Oda sıcaklığında (RT), titanyum alfa (α) fazında olup, hegzagonal sıkı paket (HCP) kristal yapısına sahiptir. Ancak, sıcaklığın 883°C'nin üzerine çıkması durumunda, beta (β) fazı olarak adlandırılan hacim merkezli kübik (BCC) kristal yapısına dönüşmektedir (Şekil 3.4). Bu iki farklı faz nedeniyle, titanyum alaşımları alfa, alfa+beta veya beta fazlarını içeren yapılara sahip olabilmektedir [39]. Birinden diğerine tam dönüşüme allotropik dönüşüm denir. Tekrarlayıcı dönüşüm sıcaklığına transus sıcaklık denir [50].



Şekil 3.4. Titanyumun kristal yapısı: a) α fazlı HCP b) β fazlı BCC [50].

Titanyum alaşımlarının oda sıcaklığındaki kristal yapısı, alaşımların kimyasal kompozisyonunda yer alan elementlere bağlı olarak belirlenmektedir. Ayrıca, titanyum alaşımlarının mekanik özellikleri, korozyon direnci ve biyouyumluluk gibi temel özellikleri de kullanılan alaşım elementleriyle birlikte değişim göstermektedir [39].

Titanyum alaşımları arasında, alfa fazına sahip CP-Titanyum ile alfa+beta fazlı Ti6Al4V alaşımları en yaygın kullanılan türlerdir. Bu malzemeler, özellikle kalça ve diz kapağı gibi implantların üretiminde ve diğer medikal uygulamalarda sıklıkla tercih edilmektedir. Son yıllarda ise yeni medikal ve dental amaçlı titanyum alaşımları geliştirilmiştir. Bu alaşımlar arasında β fazlı Ti-15Mo, Ti-35Nb-7Zr-5Ta ve $\alpha+\beta$ fazlı Ti3Al2V dikkat çekmektedir [45]. Alaşım fazının mikro yapısına bağlı olarak, titanyum alaşımlarının üç ana yapısal türü (α , $\alpha+\beta$, β) vardır. İstenilen fazı stabilize eden farklı alaşım elementleri eklenerek farklı mikro yapılar elde edilir [51].

3.3.1. CP-Titanyum ve alfa fazlı alaşımlar

Ticari saflıktaki titanyum (CP-Ti) ve alfa (α) fazını stabilize eden elementlerle alaşımlandırılmış malzemeler bu gruba dahildir. Bu alaşımlar, biyomedikal implantlar için yaygın şekilde kullanılan ve tercih edilen malzemeler arasında yer almaktadır. Alfa fazlı alaşımlar, titanyumun kristal yapısını stabilize eden ve genellikle oksijen, azot, karbon gibi elementler eklenerek elde edilen alaşımlardır. Alfa fazlı alaşımlar, mekanik dayanıklılığı artırmak için genellikle daha fazla alaşım elementi içerirler. CP-Ti, %99,5'ten fazla saf titanyum içerir ve alfa fazı stabilize edici ek elementler içermez. Saf titanyum, düşük elastik modülü ve üstün korozyon direnci sayesinde yüksek biyouyumluluk gösteren bir malzeme olarak öne çıkmaktadır. Bu özellikler, insan vücuduyla kimyasal olarak uyumlu olmalarını ve uzun vadede biyolojik tepkilere neden olmamalarını sağlar. Ancak ağır yükler etkisi altındaki implantlarda kullanımı sınırlıdır, çünkü mukavemet değerleri diğer titanyum alaşımlarına göre daha düşüktür [45]. Alfa alaşımları, yüksek sıcaklıklarda (588-811°K) en yüksek dayanım ve oksidasyon direncine sahip olup, diğer titanyum sınıfları arasında en iyi kaynaklanabilirlik özelliğini göstermektedir. Ancak, ısıl işlemle iyileştirmeye uygun değildirler ve oda sıcaklığında sahip oldukları dayanım en düşük seviyededir [51]. Alfa alaşımları sınıflandırması altında, beş alaşım "yakın alfa" alaşımları olarak tanımlanmıştır. Bu beş sınıf arasından en sık kullanılan alaşım Ti-8Al-1Mo-1V'dir. Bu alaşıma özel tavlama döngüleri geliştirilmiştir; bu süreçler, malzemenin sürünme dayanımını ve kırılma tokluğunu artırırken iyi bir dayanım seviyesi korumasını sağlamaktadır [52].

3.3.2. Alfa+beta fazlı alaşımlar

Alfa (α) ve beta (β) fazlarından oluşan alaşımlar, her iki fazın üstün mekanik özelliklerini bir araya getirerek daha yüksek performans sunmaktadır. Bu nedenle, en yaygın kullanılan titanyum alaşımları arasında yer alır. Bu alaşımlar, yüksek mukavemet, tokluk, yorulma dayanımı ve mikro yapıların ısıl işlemlerle kontrol edilebilmesi gibi özellikler sunar. Bu özellikler, tıbbi uygulamalarda sıklıkla tercih edilmelerini sağlar [39].

Alfa+beta fazlı bir mikro yapıya sahip olan Ti6Al4V alaşımı, yüzeyde yoğun ve koruyucu bir pasif oksit filmi oluşturarak yüksek korozyon direnci sağlamaktadır. Bu pasif film, yüzeyden iyon salınımını önemli ölçüde azaltmakta olup, bu özellik biyouyumluluk açısından hayati bir öneme sahiptir. Dolayısıyla, üstün mekanik

özelliklerinin yanı sıra yüksek korozyon direnci sayesinde Ti6Al4V, en önemli biyomedikal alaşımlar arasında yer almaktadır [45].

Alfa-beta alaşımları, alfa alaşımlarına kıyasla daha yüksek dayanım sergilemekte ve ısıtılma işlem uygulamalarına uyum gösterebilmektedir; ancak bu alaşımların şekillendirilebilirlik özellikleri alfa alaşımlarına göre daha düşüktür. Bununla birlikte, birleşim kaynağı verimliliği %100'e kadar ulaşabilmektedir. Alfa-beta alaşımları, ticari olarak temin edilebilen titanyum alaşımlarının %70'inden fazlasını oluşturarak bu alandaki en yaygın alaşım sınıfını temsil etmektedir [52].

3.3.3. Beta fazlı alaşımlar

Beta fazlı titanyum alaşımları, yüksek mukavemet ve süneklik özellikleriyle öne çıkar. Bu özellikler, diğer titanyum alaşımlarına kıyasla soğuk şekillendirme işlemlerinin daha kolay bir şekilde gerçekleştirilmesini mümkün kılmaktadır. Ayrıca, yapılarında molibden, tantalyum ve niyobyum gibi yüksek biyoyumluluk gösteren alaşım elementlerini içermeleri nedeniyle, beta fazlı alaşımlar medikal uygulamalarda yaygın bir kullanım alanı bulmaktadır [39]. Yüksek mukavemet ve biyoyumlulukları, bu alaşımları ortopedik implantlar, protezler ve kırık tespit cihazları için ideal hale getirir. Beta alaşımları, ısıtılma işlemle kolayca sertleştirilebilmekte ve alfa veya alfa-beta alaşımlarına kıyasla daha yüksek sertleşebilirlik göstermektedir. Bununla birlikte, oda sıcaklığında yüksek dayanım göstermelerine rağmen, yüksek sıcaklıklarda dayanımları sınırlı kalmaktadır. Beta alaşımları, çözeltiyle muamele edildiğinde mükemmel şekillendirilebilirlik sunar [52].

3.4. Titanyum ve Alaşımlarının Biyoyumluluğu

Titanyum metali, dünya genelinde mineral formunda bol miktarda bulunmasına karşın, insan vücudunda eser miktarda dahi bulunmayan bir elementtir. Bununla birlikte, titanyum, bilinen biyomalzemeler arasında en yüksek biyoyumluluğa sahip malzemelerden biri olarak öne çıkmaktadır [39].

Titanyum ve alaşımları, yüzeylerinde hızla oluşturdukları biyoyumlu pasif oksit film sayesinde implantların çevre dokularla uyumunu kolaylaştırmaktadır. Bu oksit filmin pürüzlü ve yüksek poroziteye sahip yapısı, dokuların implant üzerinde büyümesini teşvik etmektedir. Ayrıca, yüzeyde biriktirilen kalsiyum (Ca) ve fosfor (P) bileşikler, kemik dokusuna olan yapısal benzerlikleri nedeniyle implant-doku uyumunu

artırmakta ve titanyum ile alaşımlarının yüzeylerini biyoaktif bir hale dönüştürmektedir [39].

Titanyum düşük yoğunluğuyla (4,5 g/cm³) Titanyum ve alaşımlarının, paslanmaz çelik ve kobalt-krom alaşımlara kıyasla bir diğer önemli avantajı manyetik özellik göstermemeleridir. Manyetik rezonans görüntüleme (MRI) ve bilgisayarlı tomografi (CT) gibi manyetik alan oluşturan tanı cihazları, çelik ve kobalt-krom gibi biyomalzemelerin kullanımı durumunda ciddi sorunlara yol açabilmektedir [39]. Paslanmaz çelik ve kobalt-krom alaşımları, bu tür cihazlarda manyetik parazit oluşturabilir ve görüntü kalitesini düşürebilirken, titanyum ve alaşımları bu sorunu yaşamaz.

Tablo 3.4'te görüldüğü gibi paslanmaz çelik ve kobalt-krom alaşımlarından daha fazla kemik dokuya benzerlik göstermektedir. İmplantlarda biyouyumluluk aranırken vücut dokularına olan benzerlik büyük önem taşımaktadır.

Titanyum ve alaşımlarının, paslanmaz çelik ve kobalt-krom alaşımlara kıyasla bir diğer önemli avantajı manyetik özellik göstermemeleridir. Manyetik rezonans görüntüleme (MRI) ve bilgisayarlı tomografi (CT) gibi manyetik alan oluşturan tanı cihazları, çelik ve kobalt-krom gibi biyomalzemelerin kullanımı durumunda ciddi sorunlara yol açabilmektedir [39]. Paslanmaz çelik ve kobalt-krom alaşımları, bu tür cihazlarda manyetik parazit oluşturabilir ve görüntü kalitesini düşürebilirken, titanyum ve alaşımları bu sorunu yaşamaz.

Tablo 3.4. Bazı seçilen biyomalzemelerin yoğunluklarının kemik dokusu ile karşılaştırılması [53].

İmplant Malzemesi	Yoğunluk (g/cm ³)	Elastik Modül (GPa)
Sıkı Kemik	1.9-2.1	7-30
Kobalt-Krom Alaşımı	8.5	230
AIS 316L Paslanmaz Çelik	8.0	200
CP-Titanyum	4.5	110
Ti6Al4V	4.4	106

Titanyumun en önemli biyomalzeme özellikleri arasında yüksek korozyon direnci, üstün mekanik özellikleri, biyouyumluluğu, osseointegrasyon kapasitesi ve işlenebilirlik yeteneği bulunmaktadır. Bunun yanı sıra, düşük yoğunluğu (4.5 g/cm³), mekanik dayanıklılık gerektiren medikal implant uygulamaları için ağırlık avantajı

sunar [54]. Ayrıca, manyetik olmaması, titanyumun görüntüleme cihazları (ör. MR cihazı) ile etkileşimini en aza indirerek nötr bir ortam oluşturmaya olanak tanır [55]. Son olarak, mikroporoz yapı oluşturma yeteneği, çeşitli implant yüzeylerinin osseointegrasyonu güçlendirecek şekilde modifiye edilmesini sağlar [56].

3.5. Medikal Amaçlı Ti Kaplamaların Üretim Yöntemleri

Günümüzde malzeme yüzeylerine yönelik kaplama işlemleri, kaplama ve altlık malzemenin tek başlarına sağlayamayacağı özellikleri, takviye edilmiş kaplama ile birlikte kullanıldığında daha aktif özellikler göstermektedir. Bu özellikler altlık üzerine kaplanmış biyoseramik kaplamaların morfolojik, elektrokimyasal, biyoaktif ve performans özelliklerini iyileştirmektedir [57]. Bu nedenle metalik implantların kaplanmasında değişik yöntemler (atmosferik ve vakum plazma sprej) kullanılmaktadır.

Plazma sprej yöntemleri (atmosferik veya vakumlu uygulamalar), genellikle ortopedik implantlar ve protezlerin kaplanmasında yoğun şekilde kullanılmaktadır. Bu uygulamalar arasında, diş tespit vidaları, diz eklemleri ve kalça protezlerinin kaplanması önemli bir yere sahiptir.

Medikal uygulamalar için en çok tercih edilen titanyum kaplama yöntemleri arasında atmosferik plazma sprej, vakum plazma sprej ve elektrik ark sprej yöntemleri bulunmaktadır. Bu yöntemler, implantların biyouyumluluk, dayanıklılık ve yüzey özelliklerinde önemli iyileştirmeler sağlamaktadır.

3.5.1. Atmosferik ve vakum plazma sprej (VPS) ile Ti kaplama

Plazma, serbest elektronlar ve pozitif iyonlardan oluşan, genellikle maddenin dördüncü hali olarak tanımlanan yüksek enerjili bir gaz fazıdır. Plazmanın iki temel avantajı bulunmaktadır: Birincisi, tüm bilinen malzemeleri ergetebilecek kadar yüksek sıcaklıkların elde edilebilmesi, ikincisi ise diğer yöntemlere kıyasla daha etkin bir ısı transferi sağlayabilmesidir. Plazma sprej tekniği, elde edilen yüksek işlem sıcaklıkları sayesinde yüksek ergime noktasına sahip metal ve alaşımların işlenmesine olanak tanımaktadır. Bunun yanı sıra, bu yöntemin inert atmosferde uygulanabilmesi, oksidasyon riskini azaltarak önemli bir avantaj sağlamaktadır. Ayrıca, toz formunda ve belirli tane boyutlarına sahip olarak üretilmiş tüm malzemeler, bu teknikte başarıyla kullanılabilir [58].

Plazma püskürtme işlemi sırasında, bir plazma torçunun içinde bir elektrik arkı plazma üretir. Ark, bir katot (genellikle çubuk veya düğme tipi bir tasarım) ile silindirik bir anot nozul arasında oluşturulur ve plazma gazı, katotun tabanına enjekte edilir, ark tarafından ısıtılır ve nozuldan yüksek sıcaklıkta ve yüksek hızda bir jet olarak çıkar.

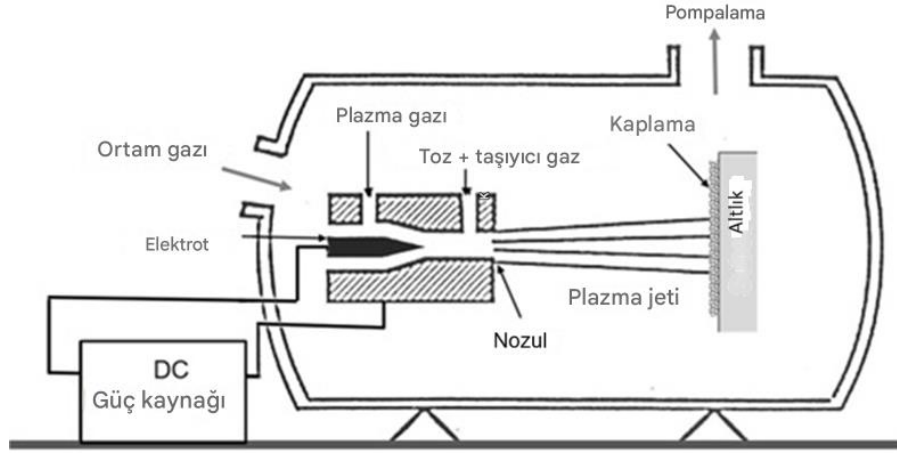
Nozul çıkışındaki tepe sıcaklıklar 12.000–15.000 K arasında olabilir ve tepe hızları, torç tasarımına, plazma gazlarına ve çalışma parametrelerine bağlı olarak, 500 ila 2.500 m/s arasında değişir. Kaplama malzemesi tozları, genellikle ark kökünün aşağısında, nozulun içindeki plazma jetine veya hemen nozul dışına, radyal olarak enjekte edilir. Enjeksiyon açısı, jet eksenine dik olabileceği gibi, plazma akışına karşı veya akış yönünde hafif bir açıyla da olabilir. Sprey parçacıkları, plazma tarafından ısıtılır ve hızlandırılır, ardından altlığa taşınarak splatları ve nihayetinde kaplamayı oluşturur. Diğer termal püskürtme süreçlerinde olduğu gibi kaplama, plazma/parçacık jetinin altlık üzerinde birden fazla paso geçişiyle inşa edilir [58].

Plazma püskürtme aşağıdaki şekillerden biriyle gerçekleştirilebilir:

- a) Atmosferik plazma püskürtme (APS): Plazma jetinin torçtan atmosferik ortama çıktığı yöntem.
- b) Kontrollü atmosfer plazma püskürtme (CPS): Jetin, genellikle oksijenle teması önlemek amacıyla argon gibi kontrollü bir atmosfer sağlayan bir odaya çıktığı yöntem.
- c) Düşük basınç plazma püskürtme veya vakum plazma püskürtme (LPPS veya VPS): Jetin, torçtan yaklaşık 10–30 kPa basınçla düşük basınçlı bir odaya çıktığı yöntem.

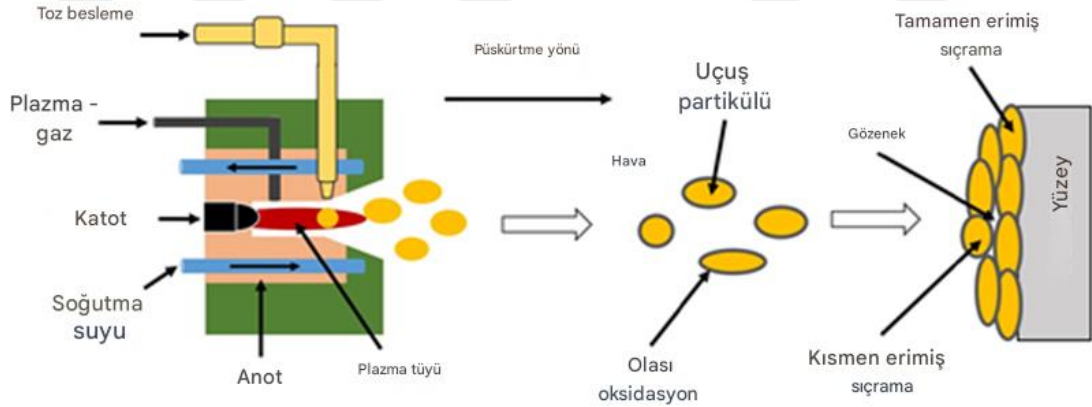
Plazma ortamının oluşturulmasında, genellikle birincil gazlar olarak N_2 ve Ar, ikincil gazlar olarak ise H_2 veya He kullanılır. Bu gaz karışımları, yüksek sıcaklık altında ısıtılarak ve iyonize edilerek plazma fazına dönüştürülür.

Şekil 3.5'te vakum plazma sprey prosesinin şematik gösterimi verilmiştir. Bu yöntem, ince kaplamalar oluşturarak ana malzemenin tokluk ve şekillendirilebilirlik gibi mekanik özelliklerini korurken, kaplamaya yüksek sertlik ve korozyon direnci kazandırır. Böylece plazma sprey kaplama, metal ve seramiklerin avantajlarını bir araya getiren kompozit özellikli yüzeyler üretir. Ancak stokiyometri dengesi, kristalleşme davranışı, yapışma direnci ve kaplama kompozisyonunun kontrolü gibi konular başlıca zorluklar arasında yer almaktadır [57].



Şekil 3.5. Vakum plazma spray kaplama [59].

Atmosferik plazma spray süreci Şekil 3.6’da gösterildiği gibi toz parçacıklarının yüksek hızlı plazma akışı içerisine katılması ve bu akış yoluyla yüzeye taşınması prensibine dayanır. Bu işlem sırasında parçacıklar, yüksek sıcaklıklara maruz kalır ve ergiyerek altlık yüzeyine çarparak bir kaplama tabakası oluşturur. Atmosferik ortamda gerçekleştiği için, süreç boyunca parçacıklar oksijenle etkileşime girerek bir miktar yüzey oksidasyonu meydana gelebilir. Bu oksidasyon, kaplamanın nihai performansı üzerinde etkili olabilir.



Şekil 3.6. Atmosferik plazma spray sürecinin şematik gösterimi: Parçacıkların uçuş sırasındaki oksidasyonu [60].

VPS ile üretilen kaplamaların oksit içeriği vakum şartlarına bağlı olarak düşük oksitlenme gerçekleşir. Söz konusu literatürde, VPS ile üretilen kaplamaların yüksek adhezyon gösterdiği belirtilmiştir [61].

APS ile püskürtülen kaplamaların oksit yüzdesi daha fazla olmaktadır. Numunenin XRD analizlerinde sadece saf Ti fazı yanında çok eser miktarda TiN/TiOx fazlarını dedekte edilmiştir. Son yıllarda shroud plazma uygulamalarıyla APS yönteminin

modifikasyonu ile koruyucu gaz altında düşük oksit içeriğine sahip kaplamaların üretilmesi hız kazanmıştır [62].

Zhou ve ark. (2018) [63] Atmosferik Plazma Sprey (APS) yöntemiyle saf titanyuma yakın kaplamalar üretmiş ve bir shroud (örtü) sistemi kullanarak kaplama kalitesini artırmayı amaçlamıştır. Shroud sistemi, plazma jetini çevresel hava ile temasından izole ederek oksidasyon ve nitridasyonu sınırlandırmış, inert gaz olarak argon kullanılarak plazma ortamı stabilize edilmiştir. Kaplamalar, APS yöntemiyle 80V ve 800A parametrelerinde üretilmiş ve mikroyapısal özellikleri SEM, EDS ve XRD analizleriyle detaylı bir şekilde incelenmiştir. Sonuçlar, shroud sisteminin kaplama gözenekliliğini azalttığını, daha düşük oksijen içeriği sağladığını ve kaplamanın mikroyapısal yoğunluğunu artırarak saf alfa-Ti fazlarının oluşumunu desteklediğini göstermiştir. Bu çalışma, APS yöntemiyle üretilen titanyum kaplamaların mekanik ve korozyon direncini iyileştirmek için örtü sisteminin etkili bir yöntem olduğunu ortaya koymaktadır.

Jaworski ve ark. (2010) [5], süspansiyon plazma püskürtme (SPS) yöntemini kullanarak titanyum oksit (TiO_2) ve hidroksiapatit (HA) kaplamalar ile bu malzemelerin çok katmanlı kompozitlerini geliştirmeyi amaçlamışlardır. Çalışmada paslanmaz çelik, titanyum ve alüminyum gibi farklı altlıklar kullanılarak 10 ila 150 μm arasında değişen kaplama kalınlıkları elde edilmiştir. Titanyum oksit kaplamaları için rutil formunda ticari pigmentler, hidroksiapatit kaplamaları için ise kalsiyum nitrat ve amonyum fosfattan sentezlenen tozlar tercih edilmiştir. Kaplama işlemlerinde, su, etanol ve bu iki bileşenin karışımına dayalı süspansiyonlar hazırlanmış ve bu süspansiyonlar mekanik ya da pnömatik pompa sistemleri ile plazma jetine enjekte edilmiştir. Üretilen kaplamaların faz bileşimi ve mikroyapısal özellikleri XRD ve Raman spektroskopisi ile analiz edilmiş; faz bileşimlerindeki anataz-rutil oranı, hidroksiapatitin termal bozunma ürünleri ve amorf fazların oluşumu detaylı bir şekilde incelenmiştir. Ayrıca, mekanik özellikler çizik testleri, mikrosertlik ölçümleri ve sürtünme katsayısı testleri ile değerlendirilmiştir.

Sonuçlar, titanyum oksit kaplamaların faz yapısında anataz ve rutil arasındaki dönüşümün püskürtme mesafesine ve sıcaklığa bağlı olduğunu göstermiştir. Daha yüksek sıcaklıklar rutil fazının baskın hale gelmesine yol açarken, anataz fazı daha düşük sıcaklık koşullarında stabilize olmuştur. Ek olarak, titanyum oksit kaplamalarda gözlemlenen Magnéli fazlarının, elektriksel iletkenliği artırdığı belirlenmiştir.

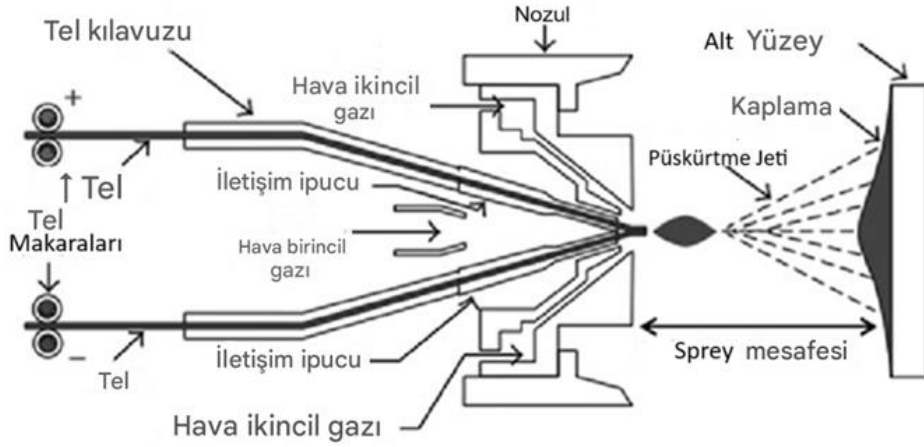
Hidroksiapatit kaplamalar üzerinde yapılan analizler, a-TCP (alfa-trikalsiyum fosfat, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), b-TCP (beta-trikalsiyum fosfat, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) ve amorf kalsiyum fosfat (ACP, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) fazlarının oluştuğunu ortaya koymuştur. Bu fazların oluşumu, plazma jetinin yüksek sıcaklığı ve hızlı soğuma oranları ile ilişkilendirilmiştir. Amorf fazlar, soğuma hızına bağlı olarak artış gösterirken, a-TCP fazı yüksek sıcaklık etkisiyle meydana gelmiştir. Kaplama malzemelerinin çizik testi sonuçları, hidroksiapatit kaplamaların yaklaşık ~12.3 N kritik yük altında sağlamlık sergilediğini ortaya koymuştur.

Çalışmada ayrıca TiO_2 ve HA'nın birleştirilmesiyle kimyasal kompozisyonun kademeli değişimini sağlayan çok katmanlı kaplamalar elde edilmiştir. Bu kompozit kaplamalar, biyolojik uyumluluk ve mekanik dayanıklılık arasında bir denge sağlamış ve özellikle biyomedikal uygulamalarda kullanılabilecek malzemelerin geliştirilmesi açısından önemli bir potansiyel sergilemiştir.

Sonuç olarak, süspansiyon plazma püskürtme yöntemi, titanyum oksit ve hidroksiapatit kaplamaların üretiminde başarılı bir teknik olarak öne çıkmıştır. Titanyum oksit kaplamalar, faz stabilitesi ve elektriksel iletkenlik açısından geliştirilirken, hidroksiapatit kaplamalar biyolojik uyumluluk ve mekanik stabilite sağlamıştır.

3.5.2. Elektrik ark tel sprej ile üretilen titanyum kaplamalar

Elektrik ark tel püskürtme (EAW/EAS) prosesi, metal kaplamaların üretiminde yaygın olarak kullanılan, ekonomik ve verimli bir termal sprej yöntemidir. Bu teknoloji Şekil 3.7'de gösterildiği gibi metal tellerin elektrik arkı ile ergitilmesi ve atomize edilmesi sürecine dayanır. EAW, özellikle titanyum esaslı kaplamaların üretiminde bazı avantajlar sunar, ancak bu alandaki çalışmalar henüz sınırlıdır. Prosesin, ekonomik ve hızlı üretime imkân sağlaması ve atomizasyon gazı olarak inert gazın (Ar veya N_2) kullanılmasıyla titanyum esaslı kaplamaların üretilmesine çalışılmaktadır. Atomizasyon gazı olarak Argon (Ar) veya Azot (N_2) kullanılması, titanyumun oksitlenme riskini azaltır ve kaplamaların kimyasal olarak stabil kalmasını sağlar. Bu gazlar, kaplamaların saflığını koruyarak kimyasal tepkimeleri minimize eder [64].



Şekil 3.7. Elektrik ark tel (EAW) sprej püskürtme işleminin şematik gösterimi [65].

Elektrik Ark Tel (EAW) sprej yöntemi, titanyum kaplamaların üretiminde de kullanılan bir termal sprej tekniğidir. Bu yöntem, termal ve mekanik özelliklerin gelişimine katkı sağlamak için titanyumun yüzeyde homojen bir kaplama oluşturması adına tercih edilmektedir. EAW yöntemi, titanyum kaplamanın uygun maliyetli, etkili ve dayanıklı bir seçenek sunması nedeniyle biyomedikal implantlarda kullanılmaktadır. Kaplamalar, implantların kemik ile mükemmel bir şekilde birleşmesini sağlar (osseointegrasyon). Titanyum kaplamaların biyoyumumluluğu, implantların vücut içinde daha uzun süre stabil kalmasını sağlar.

Titanyum kaplamaların tıbbi uygulamalarına örnek olarak; diş implantlarının yüzey kaplanması, kalça ve diz protezlerinin yüzey modifikasyonu, kemik vidaları ve plakaların kaplanması gibi işlemler gösterilebilir. EAW yöntemi kullanılarak yapılan bu kaplamalar, biyoyumumluluğu artırarak implantların osseointegrasyon potansiyelini yükseltir. Bunun yanı sıra, bazı durumlarda ortopedi ve diş hekimliği protezlerinde kemikle daha iyi bir bağlantı sağlamak amacıyla yüzey pürüzlülüğü optimize edilerek kaplama uygulanabilmektedir. Bu özellikler, biyomedikal alanda EAW yöntemiyle üretilen titanyum kaplamaların kullanımını geniş bir yelpazeye taşımaktadır.

Tipik sprej kaplama malzemeleri arasında östenitik ve martenzitik paslanmaz çelik, nikel alüminit, nikel-krom alaşımları, bronz, monel, babbitt, alüminyum, çinko, titanyum ve molibden kaplamaları endüstriyel olarak çalışılmaktadır [66].

3.6. Ark Sprej ile Yapılan Kaplamaların Literatür Özeti

Elektrik ark sprej kaplama yöntemi, diğer yöntemlere göre daha az proses parametresine sahip olması, kurulumunun kolaylığı ve mobil sistem avantajı sayesinde

birçok uygulamada geniş kullanım alanı bulmaktadır. Bu yöntem, özellikle büyük yüzey alanlarının kaplanmasında ekonomik ve verimli bir çözüm sunar. Ayrıca, saha koşullarında kolaylıkla uygulanabilmesi ve farklı malzemelerle kullanılabilir olması, elektrik ark sprey kaplamaların tercih edilme sebeplerindendir.

Elektrik ark püskürtme yöntemiyle Ti esaslı kaplamaların üretimi üzerine birçok araştırma gerçekleştirilmiş olup, bu alandaki çalışmalar günümüzde de devam etmektedir. Yöntem, sahip olduğu çeşitli avantajlar nedeniyle biyomedikal ve endüstriyel uygulamalarda geniş bir kullanım alanı bulmaktadır. Bu avantajlar arasında kaplama malzemesinin kolaylıkla çeşitlendirilebilmesi, vücut sıvılarıyla temas eden ortamlarda yüksek korozyon direnci göstermesi, ayrıca sert ve aşınmaya karşı dayanıklı yüzeylerin elde edilebilmesi yer almaktadır. Bunun yanı sıra, Ti teller kullanılarak üretilen kaplamalarda nitrür, karbür ve oksit gibi metal olmayan fazların oluşması, kaplamaların mekanik dayanımını ve servis ömrünü artırıcı bir etki sağlamaktadır.

Son zamanlarda birçok araştırmacı, metalik implant materyallerin kaplanmasında çeşitli yöntemler kullanmış ve araştırmıştır. Bu çalışmada yöntem olarak kullanılan Ti ark püskürtme yönteminin benzerini de bazı araştırmacılar denemişlerdir. Elektrik ark püskürtme yöntemi, geleneksel kaplama yöntemleriyle karşılaştırıldığında bazı sınırlamaları bulunsa da; altlık malzeme ile kuvvetli mekanik bağ oluşturabilmesi, karmaşık yüzey geometrilerinin kaplanmasına olanak tanınması, biyouyumlu pürüzlü yüzeyleri sayesinde dokuların yüzeye kolaylıkla tutunabilmesi gibi önemli üstünlükler sunmaktadır. EAS yöntemiyle Ti esaslı teller kullanılarak gerçekleştirilen kaplama çalışmalarının özetleri aşağıda sunulmuştur.

Nakashima ve ark. [2], elektrik ark püskürtme yöntemiyle üretilen titanyum yüzeyler üzerine hidroksiapatit (HA) kaplamaları uygulayarak, bu kaplamaların kemik büyümesini ve mekanik performansını incelemiştir. Kaplama işlemleri sırasında argon gazı atomizasyon gazı olarak kullanılmış ve oksidasyon minimuma indirilmiştir. HA kaplamalar, farklı yüzey pürüzlülüğüne sahip titanyum yüzeylere uygulanmış ve mikroyapısal özellikleri ile kemik-implant ara yüzündeki mekanik performansları değerlendirilmiştir.

SEM analizleri, pürüzlü yüzeylerin HA kaplamanın tutunmasını artırarak daha homojen ve yoğun bir mikroyapı sağladığını göstermiştir. Düz yüzeylerde ise

kaplamanın çatlama ve ayrılma eğilimi gösterdiği tespit edilmiştir. Bu, pürüzlü yüzeylerin kaplama kalitesini ve mekanik dayanımını artırmada kritik bir rol oynadığını ortaya koymuştur.

Hayvan deneyleri, 20 yetişkin köpek üzerinde gerçekleştirilmiştir. İmplantlar, köpek femurlarına yerleştirilmiş ve deney sonunda çıkarılan örnekler üzerinde mekanik testler yapılmıştır. Her femurun kenarından 10 mm uzaklıkta kesim yapılmış ve implant çevresindeki endostal kemik yüzeyi itme testleri için hazırlanmıştır. Testler, Instron tipi bir makine kullanılarak gerçekleştirilmiş ve implantların yer değiştirme miktarı doğrudan ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlar, implantların stabilitesini, mukavemetini ve kemik-implant ara yüzündeki mekanik bağlanma özelliklerini değerlendirmek için kullanılmıştır.

Sonuç olarak, HA kaplamalı implantların kemik büyümesini ve mekanik ankraji artırdığını, bu sayede daha yüksek arayüz kayma mukavemeti sağladığını göstermiştir. Ayrıca, HA kaplaması özellikle erken dönemde kemik büyümesini teşvik ederek implant stabilitesini artırmıştır. Pürüzlü yüzeylere sahip implantlar, kemikle daha iyi bir mekanik bağlantı sağlarken, düz yüzeylerde bu stabilitenin daha düşük olduğu tespit edilmiştir.

Sakoda (2003) [4], farklı atomizasyon gazlarının titanyum kaplamalar üzerindeki etkilerini değerlendirerek önemli bulgular ortaya koymuştur. Çalışmada, hava ve azot gazı ile üretilen kaplamaların yüksek miktarda TiN ve TiN_{0.3} fazları içerdiği, argon gazı kullanılan kaplamalarda ise bu faz oluşumunun sınırlı olduğu görülmüştür. Mikroyapısal analizler, argon gazı ile üretilen kaplamaların daha düşük gözenekliliğe ve yüksek yoğunluğa sahip olduğunu, azot gazı ile üretilen kaplamalarda ise yüksek nitrür içeriği bulunduğunu ortaya koymuştur. Kaplama-altlık ara yüzeyinde, argon gazıyla üretilen kaplamalarda daha kalın bir alaşım tabakası (β -Ti ve Fe₂Ti) gözlemlenmiş, bu durum kaplama ile altlık arasındaki bağlanma mukavemetinin daha güçlü olduğunu göstermiştir. Azot gazı ile üretilen kaplamalar yüksek mikrosertlik değerleri (~1253 HV_{0.3}) sergilerken, düşük lameller arası kohezyon nedeniyle aşınma direncinin azaldığı belirlenmiştir. Buna karşılık, argon gazı kullanılan kaplamalar daha düşük sertlik (~668 HV_{0.3}) göstermesine rağmen yoğun mikroyapısı sayesinde daha iyi aşınma performansı sağlamıştır.

Çalışmanın genel bulguları, argon gazının titanyum kaplamaların oksidasyonu ve nitridasyonu sınırlayarak mikroyapıyı yoğunlaştırdığını ve mekanik performansı artırdığını göstermektedir. Azot gazı ise kaplamaların lameller arası kohezyon mukavemetini düşürerek aşınma direncini olumsuz etkilemiştir. Atomizasyon gazı olarak hava kullanılması durumunda, kaplama orta düzeyde nitrürleşme ve oksidasyon ile dengeli bir performans sergilemiştir. Atomizasyon gazının seçimi, kaplama kalitesi üzerinde belirgin bir etkiye sahip olup, mekanik ve mikroyapısal özelliklerin optimize edilmesinde kritik bir rol oynamaktadır.

I. Gedzevičius ve A.V. Valiulis'in (2003) [67] tarafından yapılan çalışmada, püskürtme tabancasının nozul parametrelerinin partikül hızı ve kaplama yapışma mukavemeti üzerindeki etkileri incelenmiştir. Deneysel çalışmada, ticari olarak temin edilen TAFA çelik (95MXC) çekirdekli tel kullanılmış ve TAFA Model 9000 ark püskürtme sistemi ile dört farklı püskürtme nozulu incelenmiştir. Voltaj 30 V, ark akımı 150 A ve püskürtme mesafesi 15 cm olarak sabit tutulmuştur. Kaplama yapışma mukavemeti ASTM C 633 standardına göre ölçülmüş ve partikül hızının kaplama yapışma mukavemeti ve kontaminasyon ile doğrudan ilişkili olduğu bulunmuştur.

Mikroyapı incelemeleri kaplama yapısının yoğunluğunun ve lamellerin dağılımının partikül hızına bağlı olarak arttığını göstermiştir. Modifiye edilmiş TAFA nozulları ile 110 m³/h hava debisinde en iyi kaplama özellikleri elde edilmiştir. CMES nozulları, daha yüksek hava debisi gerektirdiğinden, kaplama özellikleri bakımından TAFA nozullarına göre daha düşük bulunmuştur. Nozul tasarımı, püskürtme geometrisi ve kaplama özellikleri üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu kanıtlanmıştır. Küçük modifikasyonlar bile kaplama karakteristiklerini etkilemiştir. İnce kaplamaların yapışma kalitesinin belirlenmesinde zorluklar yaşanmıştır. Numune hazırlığı, özellikle kullanılan yapıştırıcı türü ve polimerizasyon süresi, yapışma testinin sonuçlarını önemli ölçüde etkileyebildiği görülmüştür. Kaplamaların kalitesinin daha ayrıntılı analizi için triboloji, sertlik, yüzey pürüzlülüğü ve elastikiyet modülü gibi farklı kaplama özelliklerinin incelenmesi gerekliliği vurgulanmıştır.

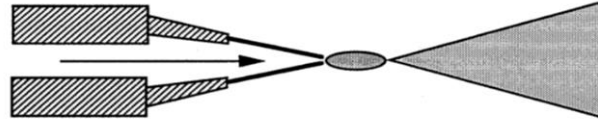
Wang ve ark. [10] tarafından yapılan çalışmada, tel ark püskürtme yönteminde nozul konfigürasyonu, gaz tipi ve gaz basıncının kaplama özellikleri üzerindeki etkileri kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. Çalışmanın amacı, püskürtme sistemindeki bu parametrelerin damlacık boyutu, kaplama yoğunluğu, mikroyapı ve kaplama-alt tabaka ara yüzey özelliklerine olan etkilerini anlamaktır. Deneylerde Şekil 3.8'de

gösterildiği gibi farklı nozül tipleri (düz borulu standart nozül (A), Süpersonik gaz akışına izin veren daralan-genişleyen nozül (B), ikincil gaz enjeksiyonlu standart nozül (C), ve koruyucu kılıflı ikincil gaz enjeksiyonlu nozül (D)) ve atomizasyon gazları (hava, karbon dioksit ve azot) kullanılmıştır.

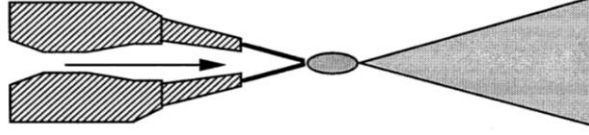
DeneySEL Parametreler: Deneyler, Metco 4RG püskürtme tabancası kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Tüm deneylerde ark voltajı 30 V, akım 150 A ve püskürtme mesafesi 15 cm olarak ayarlanmıştır. Gaz basınçları 0.31–0.59 MPa arasında değiştirilmiş ve gaz debisi seçilen nozül konfigürasyonuna göre optimize edilmiştir. A ve B deneylerinde alüminyum kaplama çelik altlık üzerine, C ve D deneylerinde ise paslanmaz çelik kaplama alüminyum altlık üzerine uygulanmıştır.

Sonuçlar:

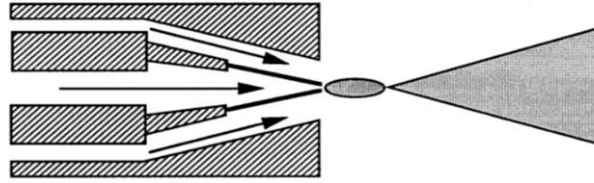
- a) Gaz Basıncı ve Mikroyapısal Etkiler: Yüksek gaz basınçları, daha küçük damlacık boyutları ve daha homojen bir kaplama yapısı sağlamıştır. Bununla birlikte, hava kullanıldığında daha yüksek oksit içeriği ve gözeneklilik tespit edilmiştir. CO₂ ve N₂ gazları ile yapılan püskürtmelerde oksit içeriği azalmış, örtülü sistemler ise oksidasyonu ve gözenekliliği daha da düşürmüştür.
- b) Nozül Tipi ve Kaplama Kalitesi: Konverging-diverging nozül ve sekonder gaz enjeksiyonlu sistemler, daha yüksek gaz hızlarına ve dolayısıyla daha yüksek parçacık hızlarına neden olmuştur. Bu durum, daha yoğun ve daha düşük poroziteli kaplama özellikleriyle sonuçlanmıştır.
- c) Kaplama Özellikleri: Şekillendirilmiş nozül tasarımları, parçacık hızını ve sıcaklığını artırarak metal damlacıkların yüzey üzerinde daha iyi yayılmasını sağlamış ve kaplama yoğunluğunu artırmıştır. Örtülü sistemler, gaz akışını çevre atmosferden izole ederek daha temiz ve homojen bir kaplama yapısı elde edilmesini sağlamıştır.
- d) Mekanik Performans: Kaplama yapışma dayanımı, sekonder gaz enjeksiyonu ile önemli ölçüde artmıştır. ASTM C 633 standardına göre yapılan çekme testleri, sekonder gaz enjeksiyonlu kaplamaların yapışma mukavemetinin (~40 MPa), yalnızca primer gaz kullanılan kaplamalara kıyasla (~28 MPa) daha yüksek olduğunu göstermiştir. Mikrosertlik değerleri de porozite ve oksit içeriği ile ilişkilendirilmiştir.



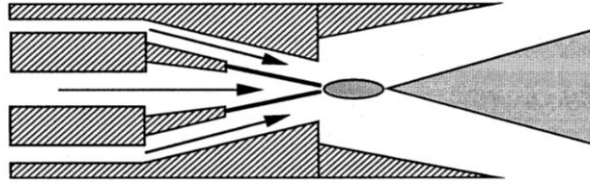
A: Standart düz delikli nozul



B: Yakınsak-ıraksak nozul



C: Örtülü inert gaz korumasına sahip düz delikli nozul



D: İkincil gaz enjeksiyonlu düz delikli nozul

Şekil 3.8. Nozul konfigürasyonlarının şeması [10].

Bu çalışma, tel ark püskürtme yöntemiyle üretilen kaplamaların mikroyapı ve mekanik özelliklerinin nozul tipi, gaz basıncı ve gaz tipi gibi parametrelerle optimize edilebileceğini göstermiştir. Özellikle, sekonder sistemlerin oksidasyonu ve gözenekliliği azaltarak kaplama kalitesini önemli ölçüde artırdığı sonucuna varılmıştır.

Wagner N. [68] tarafından gerçekleştirilen bu çalışma, ikiz tel ark püskürtme (Twin Wire Arc Spraying, TWAS) yöntemiyle çelik kaplamaların üretiminde farklı işlem parametrelerinin (gaz basıncı, mesafe ve torç gücü) kaplama özelliklerine etkisini incelemeyi amaçlamıştır. Bu yöntemin yüksek birikim hızları, ısı, aşınma, erozyon ve korozyona karşı dirençli yoğun metal kaplamalar üretebilme yeteneği ve düşük maliyeti nedeniyle tercih edildiği vurgulanmıştır. Deneysel çalışmada kullanılan parametreler arasında taşıyıcı gaz basıncı (200-500 kPa), torç ve altlık arasındaki mesafe (300-500 mm) ve torç gücü (7,5-10 kW) yer almıştır. Kaplamalar, karbon çeliği altlık üzerine Oerlikon Metco FlexiArc 300 sistemi kullanılarak püskürtülmüş ve kullanılan tel malzeme Sprasteel 80 (Fe 0.7Mn 0.8C) olmuştur.

Deneysel tasarımıda kaplama numuneleri, farklı gaz basınçları, mesafeler ve güç seviyeleriyle hazırlanmıştır. Örneklerin hazırlanması sırasında torç hareket hızları ve geçiş sayıları kontrol edilmiştir. Kaplama karakterizasyonu için SEM, EDS ve optik mikroskop kullanılmış; mikroyapı, oksit içeriği ve gözeneklilik oranları analiz edilmiştir. Ayrıca, Vickers sertlik ölçümleri her bir kaplama fazında gerçekleştirilmiştir.

Sonuç olarak kaplama yoğunluğu, artan gaz basıncı ve azalan püskürtme mesafesi ile artmış, yüksek gaz basınçlarında (500 kPa) daha düşük gözeneklilik ve daha homojen bir kaplama yapısı elde edilmiştir. Buna karşın, uzun püskürtme mesafeleri ve düşük güç seviyeleri gözenekliliği artırmıştır. Kimyasal bileşim analizleri, kaplamalarda düşük oksit içerikli (%4'ten az) ve yüksek oksit içerikli (%20-30) olmak üzere iki farklı fazın bulunduğunu ortaya koymuştur. Yüksek oksit içeriği, gözenekliliği artırarak kaplama mekanik özelliklerini olumsuz yönde etkilemiştir. Mekanik özellikler açısından, Vickers sertlik değerleri düşük oksit içeriği olan fazlarda daha yüksek bulunmuş; özellikle 500 kPa gaz basıncı ve 300 mm püskürtme mesafesinde üretilen kaplamalar düşük gözeneklilik ve homojen sertlik özellikleri sergilemiştir.

Newbery ve ark. [11], elektrik ark püskürtme yönteminde püskürtülen Fe-%0.8C çelik damlacıklarının hız ve sıcaklık özelliklerini incelemiştir. Çalışmada, püskürtme parametrelerinin (ark voltajı, tel besleme hızı, atomizasyon gaz türü ve basıncı) damlacıkların dinamik ve termal davranışları üzerindeki etkileri değerlendirilmiştir. Deneylerde, lazer tabanlı bir uçuş hızı ölçüm sistemi (Laser2Focus — L2F) ve iki renkli pirometri (Uçuş Sırasında Parçacık Pirometresi — IPP) kullanılarak damlacıkların hız ve sıcaklık dağılımları detaylı bir şekilde analiz edilmiştir.

Deneyler, 120-200 A akım ve 25-35 V voltaj aralıklarında gerçekleştirilmiş; atomizasyon gazı olarak hava ve azot kullanılmış, gaz basınçları 0,3-0,6 MPa arasında değiştirilmiştir. Tel olarak çelik tel kullanılmış ve besleme hızı 2-5 m/dk aralığında ayarlanmıştır. Çalışmada, damlacıkların hız ve sıcaklık dağılımlarındaki radyal ve eksenel değişimlerin püskürtme parametrelerine bağlı olarak farklılık gösterdiği tespit edilmiştir. Deneysel bulgulara göre atomizasyon gazının fiziksel özellikleri (yoğunluk, viskozite) ve kimyasal reaktivitesi, damlacıkların sıcaklık ve hızını dolaylı olarak etkilemiştir. Hava kullanımı, egzotermik oksidasyon reaksiyonları nedeniyle damlacık sıcaklığını artırırken; inert karakterli azot gazı daha düşük oksidasyon oranı nedeniyle sıcaklığı düşürmüştür. Artan gaz basıncı damlacık hızını artırmış, buna karşılık

sıcaklıkta hafif bir azalma gözlenmiştir. Tel besleme hızındaki artış ise damlacık hızını azaltırken sıcaklıkta sınırlı bir artışa neden olmuştur.

Atomizasyon gazının fiziksel özellikleri (yoğunluk, viskozite) ve kimyasal reaktivitesi, damlacıkların sıcaklık ve hızını dolaylı olarak etkilemiştir. Hava kullanımı, ekzotermik oksidasyon nedeniyle sıcaklığı artırırken; inert azot gazı oksidasyonu azaltarak sıcaklığı düşürmüştür.

Sonuç olarak, elektrik ark püskürtme yönteminde püskürtme parametreleri, damlacıkların hız ve sıcaklık dağılımlarını etkileyerek kaplama mikroyapısı ve mekanik özellikleri üzerinde doğrudan bir rol oynamaktadır. Çalışma, atomizasyon gazı seçiminin ve püskürtme parametrelerinin optimizasyonunun kaplama kalitesi üzerinde kritik bir etkisi olduğunu göstermiştir.

Steffens ve ark. (1999) [69], elektrik ark püskürtme yönteminde püskürtme hızının kaplama mikroyapısı üzerindeki etkilerini incelemiştir. Çalışmada, maksimum 300 A akım kapasitesine sahip bir elektrik ark püskürtme tabancası (LD/U2) ve bir güç kaynağı (Metalliser V300) kullanılmıştır. Kaplama işlemleri sırasında %13 krom içeren çelik (X46Cr13) ve 80Ni-20Cr alaşımı olmak üzere iki farklı tel malzeme kullanılmıştır. Tellerin çapı 1,6 mm olup Alman DIN 8566 standardına uygundur. Altlık malzemesi olarak 90 mm çapında ve 3,2 mm kalınlığında boru segmentleri seçilmiş ve sabit bir 150 mm püskürtme mesafesinde kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın amacı, tabanca hareket hızının kaplama yoğunluğu ve gözeneklilik üzerindeki etkilerini belirlemek ve optimum püskürtme hızını tespit etmektir.

Deneyler, 25-35 V voltaj, 200-300 A akım ve 3-5 bar hava basıncı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Püskürtme işlemleri sırasında yüzey hızları 5, 35, 70 ve 100 m/dk olarak değiştirilmiş ve bu hızların kaplama mikroyapısı üzerindeki etkileri incelenmiştir. Açık ve kapalı nozül sistemleri kullanılarak farklı püskürtme yapılandırmaları karşılaştırılmıştır.

Sonuçlar, püskürtme hızının kaplama gözenekliliği ve mekanik özellikler üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermiştir. Düşük yüzey hızlarında (5 m/dk), daha yoğun ve düşük gözenekli kaplamalar elde edilirken, yüksek yüzey hızlarında (100 m/dk) gözeneklilik artmış ve yapısal inhomojenite gözlemlenmiştir. Kapalı nozül sistemi (closed nozzle system), daha küçük ve sıcak partiküller oluşturarak yoğunluğu

arttırırken; açık nozül sistemi (open/no-limited nozzle system), daha geniş bir parçacık boyut dağılımına ve düşük kaplama yoğunluğuna yol açmıştır.

Nikel esaslı kaplamalarda, yüksek ısı iletkenliği sayesinde düşük püskürtme hızlarında (yaklaşık 5 m/dk) kaplama yoğunluğu artış göstermiştir. Buna karşılık, kromlu çelik kaplamalar 35–40 m/dk aralığında optimum yoğunluk sergilemiştir. Püskürtme hızının daha da artırılması, eriyik damlacıkların altlığa yeterince bağlanamadan katılaşmasına neden olarak porozitenin yükselmesine ve mekanik özelliklerin zayıflamasına yol açmıştır. Ayrıca, nikel esaslı kaplamaların çelik esaslı kaplamalara kıyasla daha homojen bir mikroyapı sergilediği belirlenmiştir.



4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Giriş

Titanyum (Ti), yüksek oksijen ve azot afinitesi nedeniyle püskürtme sırasında hızla oksitlenebilen son derece reaktif bir metaldir. Bu nedenle, çalışma kapsamında temel hedef; uygun gaz atmosferi ve püskürtme parametreleri seçilerek Ti tellerin oksitlenmeden, kimyasal kompozisyonunu koruyarak metalik karakterde kaplamalar halinde biriktirilmesidir.

Deneysel süreç genel olarak iki temel bölüme ayrılmaktadır: (i) Kaplama işlemleri, (ii) Kaplama sonrası test ve karakterizasyon işlemleri. Ön hazırlık işlemlerinin ardından, belirlenen EAS proses parametreleri kullanılarak Sulzer Metco SmartArc elektrik ark püskürtme sistemi ve KUKA robot ünitesi ile Focus ve HV nozul tipleri kullanılarak kaplama işlemleri gerçekleştirilmiştir.

Çeşitli parametrelerin kontrollü biçimde değiştirilmesiyle, tekrarlanabilir ve kaliteli kaplamalar elde edilmesi amaçlanmıştır. Üretilen kaplamalar üzerinde yapılan mikroyapısal, yüzeysel ve mekanik karakterizasyonlar aracılığıyla, proses parametreleri ile kaplama özellikleri arasındaki ilişkiler kapsamlı biçimde araştırılmıştır.

AISI 316L östenitik paslanmaz çelik yüzeyine ark sprey prosesi ile kaplanan titanyum kaplamaların üretim parametrelerine bağlı olarak farklı sertlik, porozite, abrazyon aşınma, yapışma mukavemeti ve pürüzlülük ölçümleriyle kaplama yapıları belirlenmeye çalışılmıştır. Kaplamaların üretimi ve karakterizasyonu, Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü laboratuvarları ve Termal Sprey Teknolojileri Araştırma Merkezi'nde yapılmıştır.

Titanyumun elektrik ark sprey yöntemiyle üretilmesine yönelik incelenen parametreler aşağıda verilmiştir:

- Akım gücünün (100, 150, 175, 200 A) etkisi
- Püskürtme voltajının (25, 30, 32, 35 V) etkisi
- Atomizasyon gaz türünün (Ar, N₂, Hava, Ar+5%H₂) etkisi

- Atomizasyon gaz basıncının (3.5, 4, 6 bar) etkisi
- Nozul Tipinin (HV, Focus) etkisi

Numuneler, püskürtme mesafesi (12 cm) ve sekonder gaz basıncı (2 bar) sabit tutularak üretilmiştir.

Sonrasında, optimum parametreler belirlenerek nihai numuneler üretilmiştir. Bu üretimde; akım (150 ve 200 A), voltaj (30 ve 35 V), atomizasyon gaz basıncı (4 ve 6 bar), nozul tipi (Focus), sekonder gaz basıncı (2 bar) ve sekonder gaz türü (Ar + %5 H₂) sabit parametreler olarak kullanılmıştır.

Deneyisel çalışmalar iki aşamalı bir kurgu doğrultusunda yürütülmüştür. İlk aşamada, farklı proses parametre kombinasyonları (nozul tipi, akım–voltaj, gaz türü ve gaz basıncı) denenerek kaplamalar üretilmiş; elde edilen numuneler üzerinde SEM, EDS ve XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu analizlerle kaplamaların mikroyapı özellikleri, faz bileşimi, sertlik, porozite ve yapışma dayanımı detaylı biçimde incelenmiştir.

İkinci aşamada ise, birinci aşamada elde edilen sonuçlar değerlendirilerek optimum püskürtme parametreleri belirlenmiş ve bu koşullarda üretilen numuneler ilave olarak aşınma testine (ball-on-disc) tabi tutulmuştur. Böylece, kaplama özellikleri ile performans arasındaki ilişkiler net bir şekilde değerlendirilmiştir.

4.2. Deneylerde Kullanılan Malzemeler

4.2.1. 316L paslanmaz çelik esaslı altlık malzeme

Biyomedikal uygulamalarda sıklıkla kullanılan altlık malzemelerden biri, AISI 316L östenitik paslanmaz çeliktir. Bu çelik türü, özellikle korozyon direnci ve biyouyumluluk özellikleri nedeniyle tıbbi implantlar, cerrahi aletler ve ortopedik cihazlar için uygundur. AISI 316L, düşük karbon içeriği sayesinde kaynak sonrası karbür çökelmesini önler ve bu da korozyon direncini artırır [70]. Tablo 4.1’de AISI 316L çeliğinin kimyasal bileşimi, fiziksel ve mekanik özellikleri verilmiştir.

Deneyisel çalışmalarda altlık malzeme olarak, AISI 316L östenitik paslanmaz çelik sac kullanılmıştır. Deney numuneleri dikdörtgen (2x30x50mm) ve dairesel (25.4 mm çapında) formda olup, 2 ve 7 mm kalınlığında seçilmiştir.

Tablo 4.1. AISI 316L paslanmaz çelik altlığın kimyasal bileşimi, fiziksel ve mekanik özellikleri [71].

Kimyasal Bileşim (% ağı.)											
Alaşım	Standart	C	Mn	P	S	Si	Cr	Ni	Mo	N	Fe
Östenitik Paslanmaz Çelik	AISI 316L	0.03 max.	2.00 max.	0.045 max.	0.03 max.	0.75 max.	16.00-18.00	10.00-14.00	2.00-3.00	0.1 max.	Kalan
Fiziksel Özellikler											
Alaşım	Yoğunluk (kg/m³)	Elastik Modül (GPa)		Termal Genleşme Katsayısı (µm/m·K)		Termal İletkenlik (W/m·K)		Spesifik Isı Kapasitesi (kJ/kg·K)		Ergime Aralığı (°C)	
AISI 316L	8x10³	193 gerilim 77 torsiyon		16.0		16.2		0.5		1371-1399	
Mekanik Özellikler											
Alaşım		UTS (MPa)		0.2%YS (MPa)		%Uzama, (50.8 mm)			Sertlik		
AISI 316L		558		290		50			79 HRB		

4.2.2. Ti esashlı tel kaplama malzemesi

Genel olarak medikal kaplama uygulamalarında en fazla tercih edilen malzemeler arasında ticari saflıkta titanyum (CP Ti Grade 2) ve Ti6Al4V alaşımı yer almaktadır. Bu malzemeler, biyouyumluluk, korozyon direnci ve mekanik dayanım gibi özellikleri nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır. Kaplama telinin kimyasal bileşimi, fiziksel ve mekanik özellikleri Tablo 4.2’de verilmiştir.

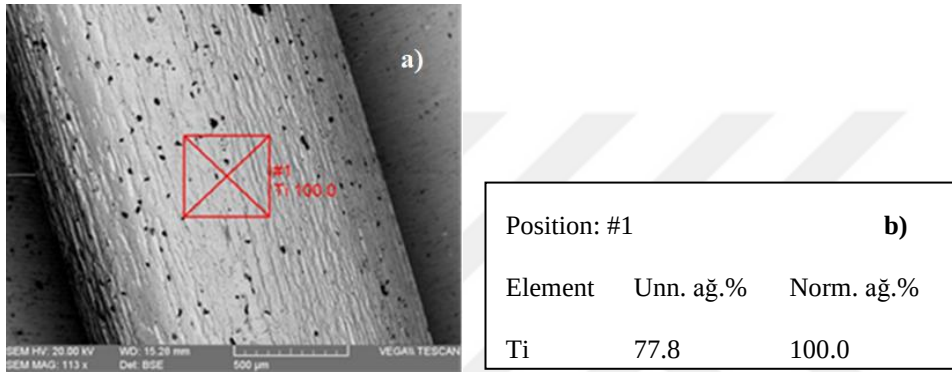
Tablo 4.2 CP Ti tel malzemesinin kimyasal bileşimi, fiziksel ve mekanik özellikleri [72,73].

Kimyasal Bileşim (% ağı.)							
Kaplama Teli	Standart	C	O	N	Fe	H	Ti
CP Ti Grade 2 Ticari saflıkta Ti	ASTM F67, ASTM F1341 Tıbbi sınıf	0,1 max	0,25 max	0,03 max	0,3 max	0.015 max	99,2
Fiziksel Özellikleri							
Kaplama Teli	Yoğunluk (kg/m ³)	Elastik Modül (GPa)	Termal Genleşme Katsayısı (µm/m·°C)	Termal İletkenlik (W/m·K)	Spesifik Isı Kapasitesi (J/g·°C)	Ergime Sıcaklığı (°C)	
CP Ti Grade 2 Ticari saflıkta Ti	4.51	105	9.7 at 500 °C	16.4	0.523	Max 1665	
Mekanik Özellikler							
Kaplama Teli	UTS (MPa)	0.2%YS (MPa)	%Üzama, (kopma noktası)	Sertlik, (Vickers)	Izod darbe testi (J)		
CP Ti Grade 2 Ticari saflıkta Ti	344	275	20	145	114-171		

Kaplamada 1,6 mm çapında CP Ti Grade 2 Ti tel kullanılmış olup, teller Alman Praxair Surface Technologies GmbH firmasından 14T olarak temin edilmiştir.

4.2.2.1. Kaplama üretiminde kullanılan titanyum tellerin karakterizasyonu

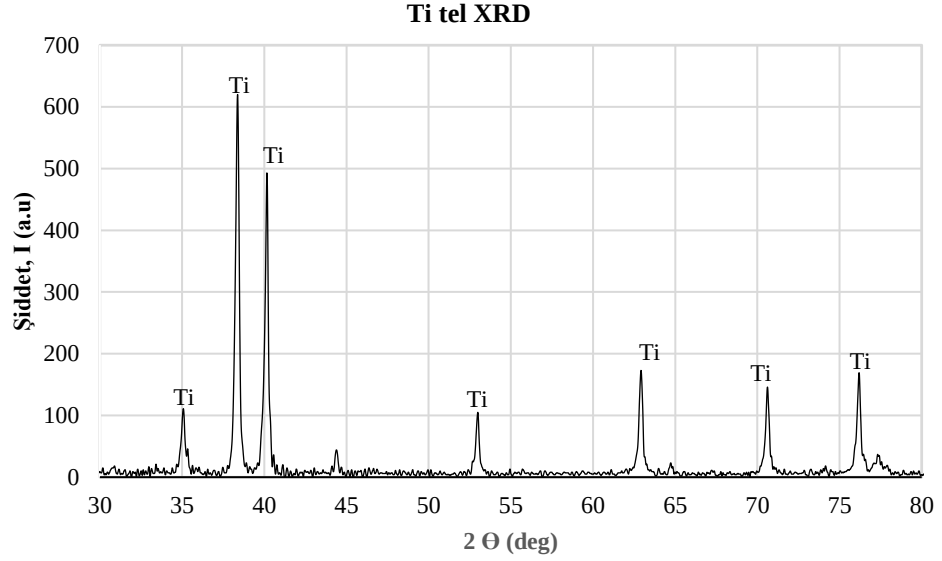
Ti kaplamaların üretiminde 1,6 mm çapında ticari saflıkta CP Ti Grade 2 kalite kaplama telleri kullanılmıştır. Tel parçasının kesit ve yüzey görüntüsünün SEM görüntüleri ve EDS analiz sonuçları Şekil 4.1’de verilmiştir. Telin yüzeyinden yapılan noktasal element analizi kimyasal kompozisyonunda beklenildiği gibi normalize edilmiş ağırlıkça yüzde %100 Ti tespit edilmiştir.



Şekil 4.1. CP Ti grade 2 kaplama telinin a) SEM görüntüsü b) EDS analizi.

4.2.2.2. Telin XRD analizi

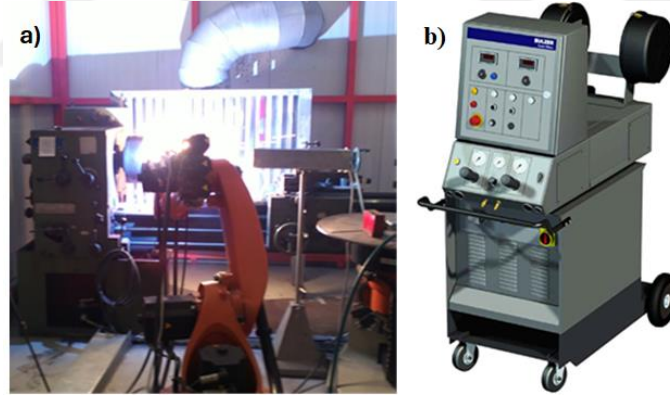
Telin hangi fazlardan oluştuğunu belirlemek amacıyla gerçekleştirilen kesit bölgesine ait XRD analizinin sonuçları, Şekil 4.2’de sunulmuştur. Püskürtme Ti telinin XRD analizinde, telin yalnızca α -Ti fazından oluştuğu belirlenmiştir. Analizde $2\theta \approx 38^\circ$ konumunda (002) düzlemine karşılık gelen pik, referans karta kıyasla çok yüksek şiddet göstermiştir. Bu durum, literatürde tel üretiminde uygulanan plastik deformasyon süreçleri (çekme, haddeleme vb.) sırasında gelişen tercihli yönelme (texture) ile ilişkilendirilmiştir [74].



Şekil 4.2. CP Ti grade 2 kaplama telinin XRD analizi.

4.3. Kaplama Ünitesi

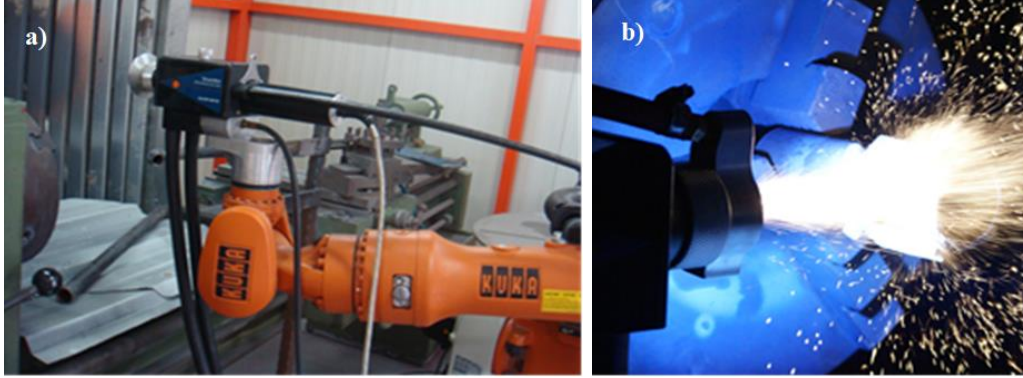
Kaplamaların üretilmesinde Sulzer METCO SmartArc ark sprej kaplama cihazı kullanılmıştır.



Şekil 4.3. Kaplama sistemi a) Kaplama kabini b) Ark sprej kaplama makinesi.

Prosesin tekrarlanabilirliğini sağlamak amacıyla üretimlerde kaplama tabancası bir robot (KUKA) koluna bağlanmıştır. Kaplama tabancası üzerine, püskürtme hızının şekli ve partikül hızına etki eden beş farklı nozul tipi (Fine, Focus, Fan, HV, High Profile) takılabilmektedir. Bu çalışmada kaplama üretimlerinde Focus ve HV nozulları kullanılmıştır. Şekil 4.3’de kaplama üretiminde kullanılan sistem (robotik kol ve EAS makinası) görülmektedir. Bunlar kontrol paneli, plc kontrollü 6 eksenli bir robot, robot kontrol kumandası, ark sprej tabancası, tel besleme ünitesidir. Bunun yanında ark sprej kaplama ünitesi; kabin, güç sistemleri, gaz dağıtım merkezi,

kompresör, aspiratör, torna makinası ve bağlantı ekipmanlarından meydana gelmektedir (Şekil 4.3). Ark sprej kaplama ünitesi 100-350A kadar değişen akım, 10-46 DC Volta kadar değişen gerilim sağlamaktadır [75].



Şekil 4.4. Kaplama ünitesi a) Kaplama tabancası b) Titanyum püskürtme anı.

Kaplama operasyonunu hassas gerçekleştirmek ve homojen kaplama kalınlıkları elde etmek amacıyla ark sprej tabancaları programlanabilir bir robot kolu üzerine sabitlenerek yüzeye püskürtme yapılmaktadır (Şekil 4.4). KUKA robotu 6 eksenli programlanabilir lojik kontrol (plc) sistemine ve yüksek hassasiyette konumlandırılabilme yeteneğine sahip bir robot kolu olup, tekrarlanabilir ve kaliteli kaplamalar yapılabilir.

4.3.1. Ark sprej tabancası

Elektrik ark sprej tabancası Sulzer Metco firmasının SmartArc PPG Wire Arc Spray Gun modeli olup 6,3 kg ağırlığındadır ve maximum 18 kW ark gücüne sahip iki kutuplu bir sistemden oluşmaktadır [76]. Ti esaslı kaplamaların üretiminde kullanılan ark sprej tabancası Şekil 4.5’de görülmektedir. Tabanca, tellerin itme ve çekme işlemlerini gerçekleştiren bir makaralı sisteme sahiptir.



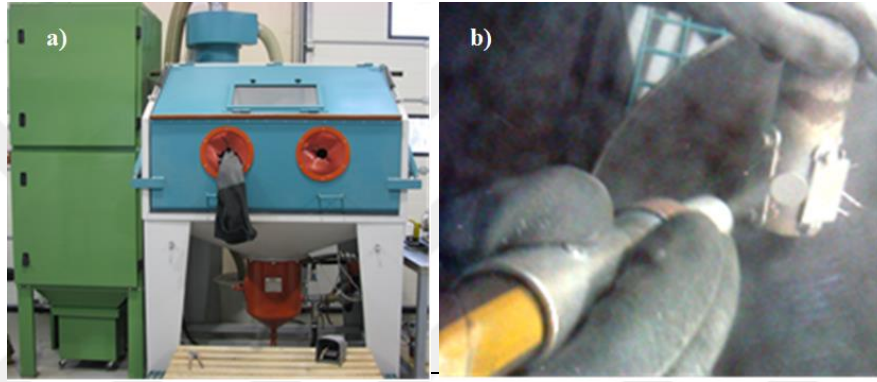
Şekil 4.5. Elektrik ark sprej tabancası [77].

4.4. Altlık Hazırlama İşlemleri

Kaplama öncesi yüzey hazırlama işlemleri, kaplama yapışma kalitesine doğrudan etki etmektedir. Kaplanacak yüzeylerdeki istenmeyen yağlar etil alkol ile, oksit bileşikleri ise kumlama işlemiyle giderilmektedir. Yüzeyin homojen bir şekilde pürüzlendirilmiş olması yüzey yapışması için önem arz etmektedir [78,79].

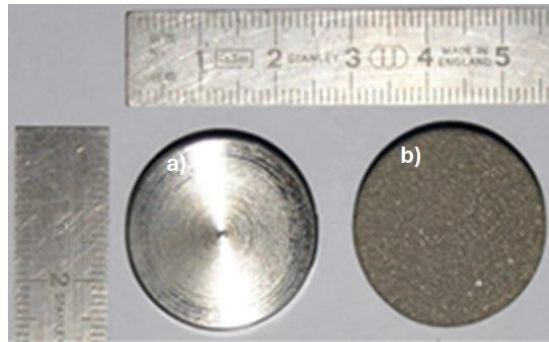
4.4.1. Yüzey temizleme ve kumlama

Kaplama öncesi metalik (AISI 316L) numune yüzeyleri etil alkole batırılarak 2 dakika bekletilip akışkan su ile yıkandıktan sonra kurutulmuştur. Daha sonra bu numunelerin Şekil 4.6'da kumlama kabininde görüldüğü gibi kumlanması yapılmıştır.



Şekil 4.6. Kumlama ünitesi a) Kumlama kabini b) Numunelerin kumlanma anı.

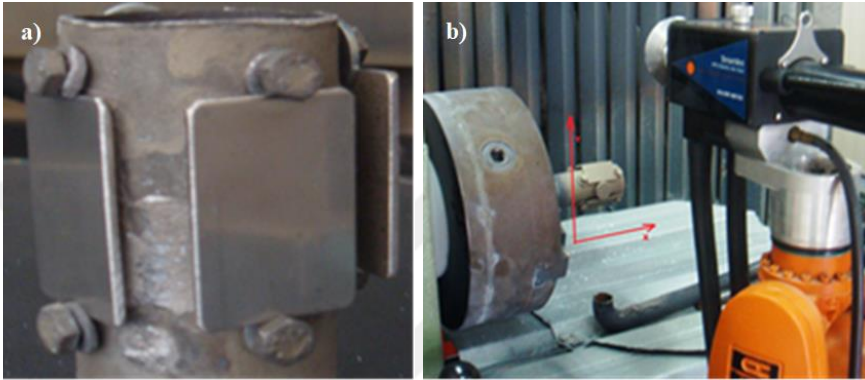
Daha sonra bu numunelerin kumlama işlemi 3 bar basınç, 90°'lik açı altında ve 200 mm mesafeden Al_2O_3 (60-80 mesh) ile bir kumlama kabininde (Şekil 4.6a) kumlanması yapılmıştır (Şekil 4.6b). ASTM 4417 yüzey temizliği esaslarına bağlı olarak kumlama yapıldıktan sonra, termal kaplamaya başlama zamanı arası en fazla 15 dakika olacak şekilde belirlenmiştir [80,81]. Şekil 4.7'de kumlama öncesi etil alkole batırılıp yüzey temizliği yapılmış ve kumlanmış numuneler görülmektedir.



Şekil 4.7. a) Etil alkol ile temizlenmiş numune b) Yüzeyi kumlanmış numune.

4.5. Kaplama Operasyonu ve Tabanca Hareketi

Numunelerin kaplanması için özel bir numune tutucu tasarımı yapılmıştır. Numune altlıklar 48 mm çapındaki boru tutucu üzerine kenarlarından vida ile sıkıştırılarak Şekil 4.8'deki gibi her defasında 4 adet numune monte edilmiştir. Kaplama tabancası robot koluna bağlanmış olup; robotun x-ekseninde yatay ilerleme hızı 90 mm/sn ve tutucunun bağlandığı tornanın dönme devir hızı ise 30 rpm olacak şekilde ayarlanmıştır.



Şekil 4.8. Kaplanacak numuneler a) Tutucuya b) Tornaya monte edilmiş hali.

Sprey mesafesi, kaplama kalitesini ve yapışma gücünü etkileyen önemli bir parametredir. Kaplama işlemlerinde tabanca-altlık yüzey püskürtme mesafesi 120 mm olacak şekilde ayarlanmıştır. Kaplama yüzeyinde paso sayısına, tel besleme miktarına, tabancanın yüzeye göre relatif hızına bağlı olarak kaplama kalınlığı değişebilmektedir.

4.5.1. Kaplamada kullanılan birincil ve ikincil atomizasyon gazları

Elektrik ark püskürtme uygulamalarında kullanılan Ti tel, elektrik arkıyla ergitildikten sonra basınçlı bir gaz (genellikle hava, azot veya argon) yardımıyla kaplanacak yüzeye püskürtülmüştür. Kaplama yapısı, kullanılan gazın türüne ve basıncına bağlı olarak değişiklik gösterebilmektedir. Bu nedenle, uygulamanın türüne ve önemine göre atomizasyon gazının doğru seçilmesi büyük önem taşımaktadır. Kaplamaların üretiminde atomizasyon gazı olarak Azot (N_2), Argon (Ar), Argon hidrojen ($Ar+5\%H_2$) gazları kullanılmıştır. Ayrıca kompresörde basınçlandırılan hava da atomizasyon gazı olarak kullanılmıştır. Kaplama gazlarının özellikleri Tablo 4.3'te verilmiştir. Çalışmalarda kullanılan birincil (atomizasyon) gaz basıncı 3,5-6 bar arasında değiştirilmiş, ikincil (sekonder) gaz basıncı ise 2 bar olarak sabit tutulmuştur.

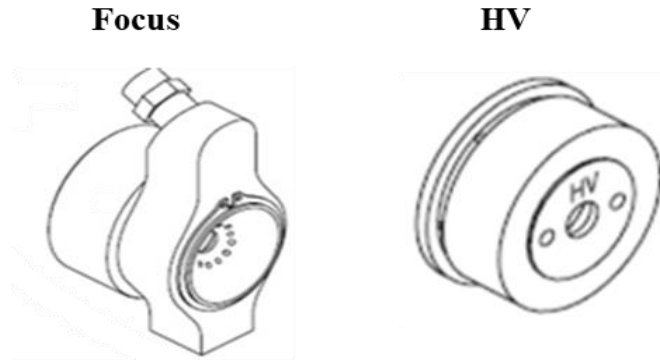
Tablo 4.3. Kaplamada kullanılan atomizasyon ve sekonder gazlar hakkında genel bilgiler.

Gaz	Sembol	Moleküler Ağırlık (gr/mol)	Gazlaşma Sıcaklığı (°C)	Safılık
Argon	Ar	40	-186	%99,995
Azot	N ₂	14	-196	%99,99
Argon-Hidrojen	Ar/H ₂	38,1	-	%95Ar+5%H ₂
Hava	-	28,96	-195	20,9%O ₂ +78,1%N ₂

4.5.2. Sprey nozulları

Kaplama uygulamalarının verimliliği ve kalitesi açısından püskürtme tabancalarında kullanılan nozullar kritik bileşenlerdir. Bu nozullar, kaplama akışını ve püskürtme desenini kontrol eder. Püskürtme tabancasına takılabilen sadece Focus ve HV tipi nozullar kullanılmıştır (Şekil 4.9).

- Focus nozullar, dar bir püskürtme deseni oluşturur ve hassas kaplama uygulamaları için idealdir. Kaplama yüzeyinde daha yüksek yoğunluk ve homojenlik elde edilmesine olanak tanır. Dar alanlarda ve küçük parçalarda yüksek hassasiyet gerektiren kaplamalar için uygundur.
- HV (High Velocity) nozullar, yüksek hızda kaplama malzemesi püskürtmek için tasarlanmıştır. Yüksek basınçlı uygulamalar ve büyük yüzeyler için uygundur, çünkü kaplama malzemesinin yüzeye güçlü bir şekilde tutunmasını sağlar.



Şekil 4.9. Ark sprej tabancasına takılan nozul tipleri [77].

Püskürtme sisteminde hava akış debisi 58-105 m³/h aralığında olabilmektedir. Yüksek gaz debisi, ergiyik malzemenin daha etkin atomize edilmesini ve daha ince partiküller oluşmasını sağlar.

4.6. Kaplamaların Analizi ve Karakterizasyonu

Ark sprey prosesi ile üretilen Ti esaslı kaplamaların analiz ve karakterizasyon aşamaları;

- Stereo ve optik mikroskop,
- Yüzey pürüzlülük cihazı,
- Yüzey ve kesit incelemeleri tarayıcı elektron mikroskobu (SEM) ve EDS,
- Faz analizleri ise XRD yardımıyla gerçekleştirilmiştir.

Mikroyapıların ortaya çıkarılması amacıyla numuneler metalografik olarak hazırlanmıştır. Ti esaslı kaplamalardan numune alma, kesme, zımparalama ve parlatma kademeleri itina ile yapılmıştır. Metalografik incelemelerde mikroyapı, çatlak ve porozite incelemeleri yapılmıştır.

4.6.1. Ti Kaplamaların metalografik hazırlıkları

Kaplama malzemesinin yapısal özelliklerini incelemek ve analiz etmek için hazırlıklar dikkatli bir şekilde yapılmıştır. Metalografik hazırlık süreci, numunelerin kesilmesi, bakalite alınması, zımparalanması ve parlatılması gibi süreçler; numunelerin yüzey özelliklerini detaylı bir şekilde incelemek ve mikroyapısal analizini gerçekleştirmek için hassas şekilde gerçekleştirilmiştir.

4.6.1.1. Numune kesme ve bakalite alma

Kaplanmış numunelerin kesiminde genel amaçlı kullanılan kesme sistemi tercih edilmiştir. Kesme işlemi hassas olarak gerçekleştirilmiştir. Kesme esnasında soğutma yapmak ve talaşı uzaklaştırmak için bor katkılı su karışımı kullanılmıştır. Taş diskin boyutları 250x1.5x32mm, ilerleme hızı 0.1 mm/sn, rotasyon hızı 2845 dev/dak ve orta seviyede kol kuvveti uygulanarak parçanın kesimi tek aşamada tamamlanmıştır (Şekil 4.10).



Şekil 4.10. Numune kesme cihazı.



Şekil 4.11. Sıcak bakalite alma cihazı.

Ti esaslı kaplamalar çok kırılgan yapıda oldukları için sıcak kalıba alma yöntemi uygulanmıştır. Bakalitleme cihazı içine ($\varnothing$ 25 mm çapında tüp) indirilen numune üzerine 25/3 oranında sıcak ortamda ve basınç altında katılaştıran reçine ilave edilmiş ve 3 dakika ısıtılıp 2 dakika soğutularak kalıplanmıştır (Şekil 4.11).

4.6.1.2. Numunelerin zımparalanması ve parlatılması için kullanılan sistemler

Numunelerin zımparalama ve parlatma işlemleri, TegraForce-5 model otomatik zımparalama ve parlatma cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Cihaz, hem tekli hem de çoklu numunelerin metalografik incelemelere uygun hale getirilmesinde etkin bir şekilde kullanılmıştır. Kalıplanmış numuneler numune tutucuya yerleştirildikten sonra, Tablo 4.4'de belirtilen uygun işlem parametreleri doğrultusunda yüzeyler zımparalanmış ve ardından parlatma işlemi uygulanmıştır.

Zımparalama ve parlatma kademeleri arasında diskler ve kumaşlar su ile yıkanmış ve yüzeye bulaşmaları engellenmeye çalışılmıştır. Zımparalama aşamasında 240-600-

1200 (mesh) numaralı manyetik diskler kullanılmıştır. Uygulamada kullanılan basınç, dönme hızı ve süresi kesit görüntülerine bağlı olarak belirlenmiştir. Parlatma aşamasında sırasıyla 9-3-1µm boyutlarında elmas aşındırıcı içeren solüsyonlar kullanılmıştır.

Tablo 4.4. Zımparalama ve parlatma değerleri [76].

Zımparalama Aşaması					
Zımpara (mesh #)	Basınç (N/mm ²)	Rotasyon Hızı (rpm)	Süre (s)	Su kullanımı	
MD Piano 220	40	150	120	+	
600	40			+	
1200	40			+	
Parlatma Aşaması					
Marka (Struers)	Kumaş Türü	Elmas Boyutu	Basınç (N/mm ²)	Rotasyon Hızı (rpm)	Süre (s)
MD	Dia Pro	9 µm	25	300	180
Allegro	Allegro				
MD Dac	Dia Pro Dac	3 µm			120
MD Nap	Dia Pro Dac	1 µm			

4.6.2. Kaplamaların yapısal incelemelerinde kullanılan mikroskoplar

Ark sprey prosesi ile üretilmiş kaplamaların yüzey ve kesit incelemelerinde stereo, optik ve elektron mikroskobu ile birlikte görüntü analizi yazılımları kullanılmıştır. Kaplamaların makro üst yüzey morfolojisinin incelemesinde Zeiss Stereo V12 model stereo mikroskop kullanılmıştır. Kaplamaların kesit incelemelerinde ise optik mikroskop (Zeiss AXIO A1) kullanılmıştır. Kaplama kalınlıkları, Axiovision Rel. 4.7 (Carl Zeiss, Germany) görüntü analiz yazılımı kullanılarak ölçülmüştür.

Mikroyapı kesitleri ve üst yüzey incelemeleri, tungsten filamanlı TESCAN marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile gerçekleştirilmiştir. Kullanılan cihaz; 5, 10, 15 ve 30 kV hızlandırıcı gerilim seçeneklerine, 4 ila 1.000.000 kat arasında değişen büyütme kapasitesine ve üç seviyeli vakum modu özelliğine sahiptir (yüksek vakum: $< 9 \times 10^{-3}$ Pa, orta vakum: 3–150 Pa, düşük vakum: > 3 –500 Pa).

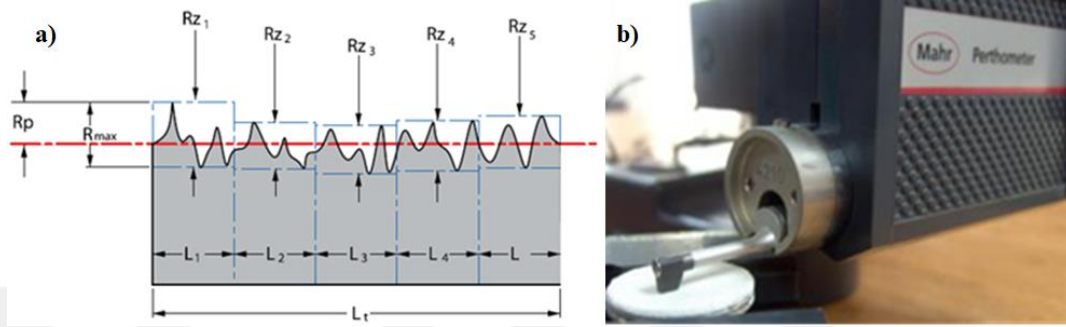
4.7. Yüzey Pürüzlülüğünün Belirlenmesi

Yüzey pürüzlülüğünün belirlenmesi MahrSurf M1 serisi perthometre cihazı ile Lt: 5,6 mm, λc : 0,8mm, n: 5 parametreleri doğrultusunda ölçülerek R_a , R_z ve R_{max} değerleri belirlenmiştir (Şekil 4.12). DIN EN ISO/ASME/prEN 10049 standardına göre R_a , R_z ve R_{max} değerleri için ölçüm yapılmıştır. R_a yüzeydeki pürüzlerin ortalama mutlak değerini, R_p yüzey profilindeki en yüksek noktanın referans çizgisine olan maksimum mesafesini, R_z yüzey boyunca ölçülen beş ardışık profil parçasında tespit edilen en

yüksek tepe ile en derin çukur arasındaki ortalama mesafeyi, R_{max} ise yüzey pürüzlülüğünün en yüksek değerini ifade eder [82].

$$R_a = \frac{1}{L_t} \int_0^{L_t} |z(x)| dx \quad (4.1)$$

$$R_z = \frac{R_{z1} + R_{z2} + R_{z3} + R_{z4} + R_{z5}}{5} \quad (4.2)$$



Şekil 4.12. Yüzey pürüzlülük analizi a) Yüzey pürüzlülük grafiği [83] b) Yüzey pürüzlülük ölçüm cihazı.

4.8. Mikrosertlik Ölçümü

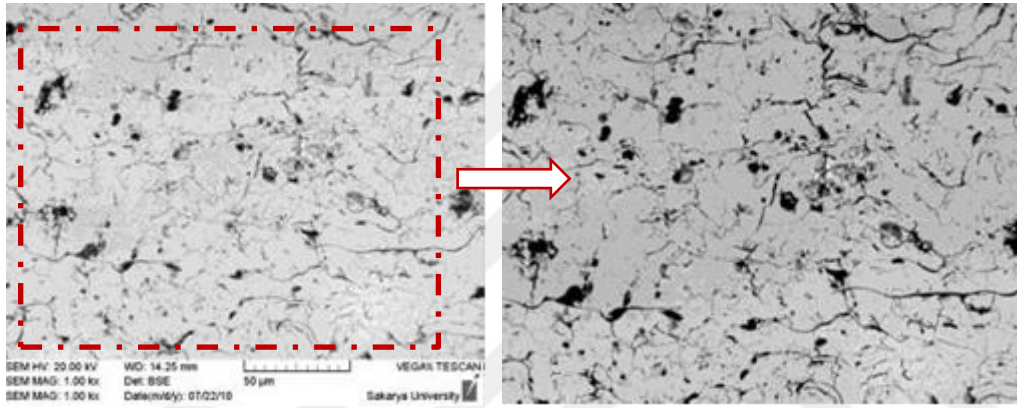
Yapılan kaplamaların sertlik değerleri Shmatzu marka mikro sertlik cihazı ile ölçülmüştür. Kaplamaların sertlik ölçümlerinde Vickers mikro sertlik yöntemi (DIN EN ISO 6507, ASTM E384, ASTM E92 ($HV_{0.3}$)) tercih edilmiştir. Sertlik (Duramin A300) ölçümlerinde bakalite alınan numuneler üzerinde 0.3 kg altında 10 s beklenerek kaplamanın altından üste doğru ayrı kesit bölgelerinden 8 adet iz alınmış, en büyük ve en küçük değerler çıkartıldıktan sonra kalan 6 değerın ortalaması uygun değer olarak belirlenmiştir.

4.9. Kaplamalarda Porozite ve Oksit Miktarının Belirlenmesi

Kaplamaların kalitesi ve yapısal homojenliği, porozite ve oksit miktarlarının nicel olarak belirlenmesiyle değerlendirilmektedir. Titanyum esaslı kaplamalarda porozite oranları, kaplama içerisindeki gözeneklilik yüzdesini belirlemek amacıyla ASTM E2109 standardına uygun olarak ölçülmüştür. Bu kapsamda, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile elde edilen kesit görüntüleri kullanılmış ve her numuneye ait beş farklı bölgeden, 200X büyütme altında alınan mikrograflar analiz edilmiştir. Görüntü analizinde, porozite yüzdeleri dijital görüntü işleme yöntemleri ile hesaplanmıştır.

Ayrıca, Nish görüntü analiz yazılımı kullanılarak, seramik kaplama katmanlarının sabit büyütmede seçilen altı farklı bölgesinden elde edilen görüntüler üzerinde porozite ölçümü gerçekleştirilmiştir. Görüntü kontrast farkları esas alınarak porozite yüzdesi ve gözenek morfolojisi (şekli ve dağılımı) Şekil 4.13'deki gibi değerlendirilmiştir. Her numunenin farklı bölgelerinden elde edilen değerlerin ortalaması alınarak toplam porozite oranı belirlenmiştir.

Kaplama içerisindeki oksit fazlarının miktarı ve kimyasal bileşimi ise Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDS) yöntemi ile analiz edilmiştir. Bu analiz sayesinde, kaplama yüzeyinde oluşan oksitlerin dağılımı ve kompozisyonu tespit edilmiştir.



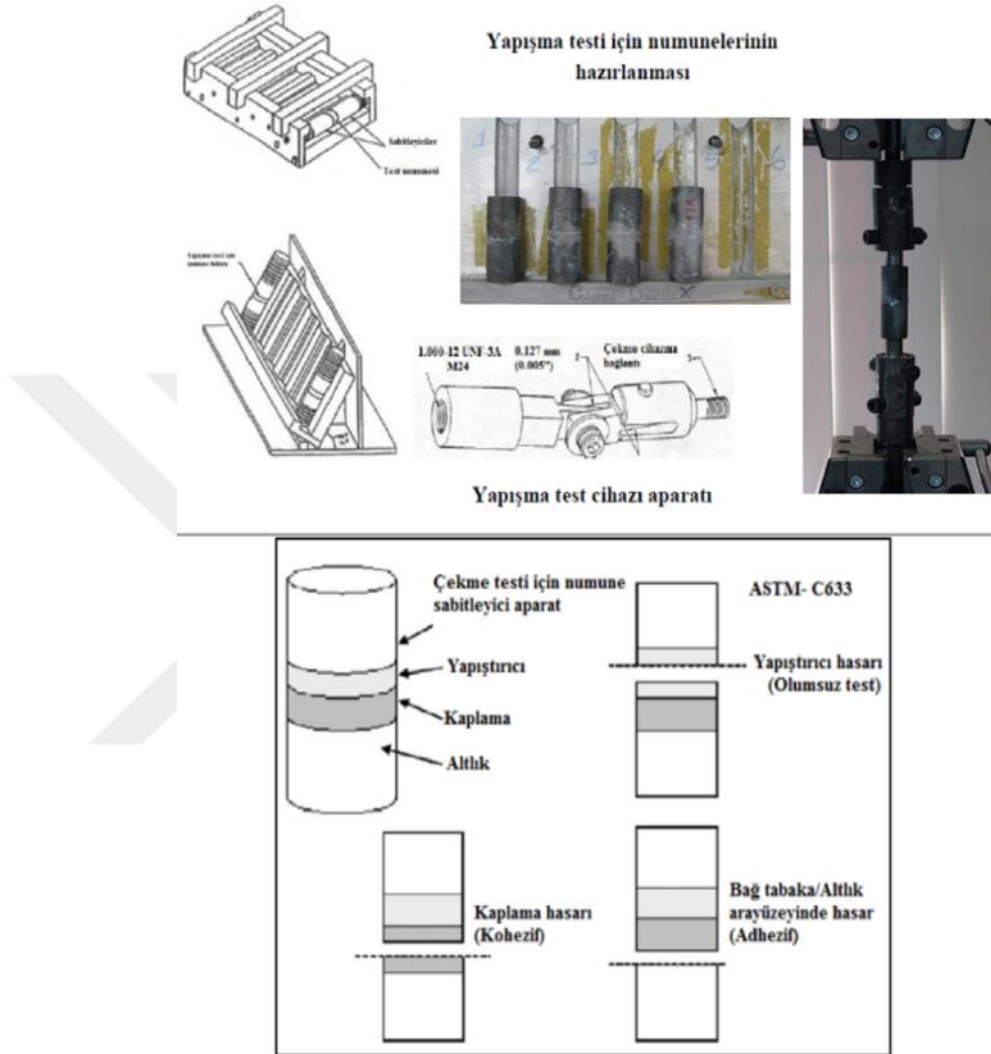
Şekil 4.13. Görüntü analizi ile porozite ölçümü (Siyah bölgeler porozite).

4.10. Yapışma Testi

Yapışma testleri, kaplamaların altlık yüzeye olan tutunma dayanımını belirlemek için kullanılan kritik yöntemlerdir. ASTM C633 standardına göre gerçekleştirilen testlerde, kaplama yüzeyine yüzeyi kumlanmış metal aparatlar yüksek dayanımlı bir yapıştırıcı ile yapıştırılır ve kürleme sonrasında çekme testi uygulanır. Bu yöntemde ölçülen değer, kaplama–altlık ara yüzeyindeki yapışma dayanımını veya kaplamanın içsel kohezyon dayanımını temsil eder. Sağlıklı bir ölçüm yapılabilmesi için kullanılan yapıştırıcının en az 55 MPa çekme dayanımı göstermesi gerekmektedir.

Test işlemine başlamadan önce, yapıştırıcı aparatının yüzeyi uygun şekilde temizlenmiş; yüzeyde bulunan tüm kir, yağ ve oksit tabakaları giderilmiştir. Ayrıca, yüzeyin pürüzlülüğü artırılarak yapışma kuvvetinin optimize edilmesi amacıyla kumlama işlemi uygulanmıştır. Kaplama yüzeylerine 3M Scotch-Weld Epoxy Adhesive EC-2214 HTNF tipi adhesif yapıştırıcı uygulanmış ve yapıştırıcının katılaşmasını sağlamak için 177°C sıcaklıkta 2 saat kürleme işlemi gerçekleştirilmiştir.

Yapışma dayanımının nicel olarak belirlenmesi amacıyla ASTM C633 standardına uygun olarak çekme testi yapılmıştır. Şekil 4.14’de gösterildiği gibi, kürleme sürecini tamamlamış numuneler, özel tasarlanmış çekme aparatları kullanılarak test işlemine hazır hale getirilmiştir.



Şekil 4.14. ASTM C633 standardına uygun olarak gerçekleştirilen yapışma testi [81].

Yapışma dayanımı üzerinde kürleme süresi, sıcaklık ve tercih edilen epoksi türü önemli bir etkiye sahiptir. Bunun yanı sıra, kaplama yüzeyine uygulanan epoksinin kalınlığı ve sabitlenmesi de test sonuçlarını önemli ölçüde etkilemektedir. Çekme testi sırasında kullanılan yükleme hızı ise tipik olarak 0.013 ile 0.021 mm/sn arasında değişmektedir. Yapışma mukavemeti değerleri, kaplama ile altlık yüzeyi arasındaki ara yüz ayrılmaları ya da kaplama malzemesinin kendisinden meydana gelen ayrılmalar doğrultusunda değişkenlik gösterebilmektedir. Kaplamanın altlık yüzeyden ayrıldığı andaki maksimum kuvvet, nihai yapışma dayanımı değeri olarak kayıt altına

alınmaktadır. Elde edilen test sonuçları, kaplamanın güvenilirlik ve performans özelliklerini değerlendirmek amacıyla kullanılmaktadır. Test sırasında, ayrılma olayı epoksi yapıştırıcıdan kaynaklanırsa test yeniden gerçekleştirilmektedir [82-85].

4.11. XRD (X-Işınları Difraksiyon) Analizi

Elektrik ark sprey yöntemi ile üretilen kaplamaların yapısında oluşan fazların analizinde X-ışını kırınımı (XRD) yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntem kapsamında, numunelere gönderilen belirli dalga boyuna sahip X-ışınları, malzemedeki atomik düzlemler tarafından Bragg kanunu ($n\lambda = 2d \sin\theta$) doğrultusunda farklı açılarda kırınıma uğratarak faz analizine yönelik desenler (patternler) elde edilmiştir.

Kaplamaların XRD analizleri (Rigaku D/MAX/2200/PC) marka cihazın X-Işınları difraktometresi kullanılarak tarama açısı (2θ) 0-90° aralığında, dalga boyu $\lambda=1.54 \text{ \AA}$ olan CuK_α (40 kV, 30mA) radyasyonu ile 2°/dak. hızda ilerleyerek gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.15'te kaplamaların faz analizini gerçekleştiren XRD cihazı görülmektedir.



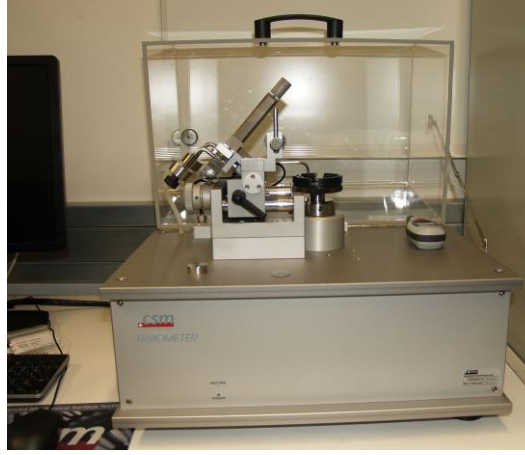
Şekil 4.15. Rigaku D/MAX/2200/PC model XRD cihazı.

4.12. Abrazif Aşınma Testleri

Titanyum tel esaslı ark sprey (EAS) kaplamaların abrazif aşınma dayanımı, özellikle biyomedikal protez kaplamalarında önemli bir yüzey performans kriteridir [16]. Bu çalışmada, belirlenen parametrelerde üretilen Ti tel kaplamaların abrazif aşınma davranışları, ball on disc yöntemiyle belirlenmeye çalışılmıştır (Şekil 4.16).

Söz konusu test yönteminde alumina esaslı bir bilye metalik kaplamaların üzerinde kuru olarak ileri geri hareket ederek kaplamayı aşındırır. Elde edilen izin genişliğinden

aşınma miktarı hacimsel olarak ölçülür. Sonrasında aşınma kaybı mg cinsinden hesaplanır.



Şekil 4.16. Ball-on-disk kazımalı aşınma testi için kullanılan CSM tribometre cihazı [86].



5. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA

5.1. Giriş

Bu çalışmada, elektrik ark püskürtme yöntemiyle AISI 316L östenitik paslanmaz çelik altlıklar üzerine Cp Ti Grade 2 (Praxair 14T) teli kullanılarak Ti esaslı kaplamalar üretilmiş ve kaplama parametrelerinin fiziksel, yapısal ve mekanik özelliklere etkisi araştırılmıştır. Üretim sürecinde akım ve voltaj, primer gaz türü ve basıncı ile nozul tipi sistematik olarak değiştirilerek farklı kaplama numuneleri elde edilmiştir. Elde edilen kaplamalar, mikroyapı, faz yapısı ve mekanik özellikler açısından çeşitli karakterizasyon yöntemleri ile incelenmiş, böylece optimum kaplama parametreleri belirlenmiştir. Ayrıca kaplama sırasında damlacık saçılması, buharlaşma veya ark akışının kesilmesi gibi olası sorunlara karşı malzeme ve yöntem seçiminin uygunluğu da dikkate alınmıştır.

5.2. EAS Kaplamaların Üretimi ve Özelliklere Etki Eden Parametreler

Kaplamaların mikroyapıları üzerinde belirleyici bir etkiye sahip olan sprej parametreleri; partikül boyutu, parçacık hızı, sisteme besleme yöntemi, tercih edilen sprej proses türleri, atomizasyon gazının basıncı ve tipi, sprej ile altlık yüzeyi arasındaki mesafe, uygulanan voltaj, akım şiddeti, tel besleme hızı ve nozul konfigürasyonu gibi faktörlerden oluşmaktadır [87]. Focus ve HV nozul başlıklar ile Tablo 5.1’de belirlenen genel sprej parametreleri kullanılarak, Praxair firmasına ait 14T kodlu, 1,6 mm çapındaki titanyum tel ile kaplama işlemleri gerçekleştirilmiştir.

Proses parametreleri 100-200 A akım, 25-35 V voltaj, birincil gaz basınç aralığı 3,5-6 bar ve atomizasyon gazı olarak Ar, Ar+5%H₂, hava, N₂ gazları kullanılmıştır. Sekonder gazın basınç aralığı ise 2-4 bar ve gaz tipi Ar+5%H₂, hava, N₂ gazları kullanılmıştır. Sprej mesafesi ise 120 mm olacak şekilde belirlenmiştir. Kaplama operasyonunda robot başlık hızı 150 mm/sn de kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Kaplama öncesi yüzey ön ısıtmaya tabi tutulmadan doğrudan atmosfer sıcaklığında kaplama yapılmıştır. Kaplamalar numune hazırlama işlemleri tamamlandıktan sonra karakterizasyon incelemelerine alınmıştır.

Tablo 5.1. Kaplamaların üretiminde kullanılan genel parametreler.

Tüm Numunelerin Kaplama Parametreleri																			
PARAMETRELER	KA	KB	K0	K1	K2	K3	K4	K5	K6	K7	K8	K9	K10	K11	K12	K13	K14	K15	K16
Voltaj (V)	25	25	25	25	30	30	30	30	30	30	30	32	32	35	35	35	35	35	35
Akım (A)	100	100	150	150	175	175	175	175	175	175	175	175	200	200	200	200	200	200	200
Nozul Tipi	Focus	Focus	Focus	Focus	Focus	Focus	Focus	Hv	Hv	Focus	Hv	Hv	Hv	Focus	Focus	Focus	Focus	Focus	Focus
Atomizasyon Gaz Basıncı (bar)	6	6	6	3,5	3,5	3,5	6	3,5	6	3,5	3,5	3,5	6	6	6	6	6	6	6
Atomizasyon Gaz Tipi	Hava	N ₂	Hava	Ar	Ar	Ar	Ar	Ar	Ar	N ₂	N ₂	Hava	Hava	Hava	Ar	Ar	Ar	Ar+H ₂	N ₂
Sekonder Gaz Basıncı (bar)	2	2	2	2	2	2	2	-	-	3,5	-	2	-	2	4	2	2	2	2
Sekonder Gaz Tipi	Hava	N ₂	Hava	Ar+H ₂	Ar+H ₂	Ar+H ₂	Ar+H ₂	-	-	N ₂	-	Hava	-	Hava	Ar	Ar	Ar+H ₂	Ar+H ₂	N ₂

5.3. Kaplama sistematığı

Bu deneysel çalışmada korelasyon tablolarının hazırlanmasındaki temel amaç, kaplama özellikleri (sertlik, porozite, yapışma dayanımı, yüzey pürüzlülüğü) ile proses parametreleri (akım, voltaj, gaz tipi, basınç ve nozul tipi) arasındaki ilişkileri görmek, bu sayede en uygun kaplama koşullarını belirlemek ve süreci optimize etmektir. Deneysel planlama, bu sistematik kurgu doğrultusunda yürütülmüştür.

Pawłowski (2008) [88] ve Fauchais et al. (2014) [58], termal sprej süreçlerinde parametrelerin birbirleriyle etkileşimli olduğunu, bu etkileşimin kaplama morfolojisi ve performansı üzerinde belirleyici rol oynadığını vurgulamıştır. Bu doğrultuda, kaplama özellikleri üzerindeki parametre değişimlerini incelemek amacıyla, belirli işlem parametreleri sabit tutulmuş, yalnızca araştırılmak istenen değişkenler değiştirilmiştir.

Bu sistematik yaklaşım kapsamında, elde edilen verilerin karşılaştırılabilirliğini sağlamak amacıyla farklı parametre setleri için korelasyon tabloları oluşturulmuştur. Böylece, proses-parametre-özellik ilişkileri sayısal ve görsel olarak ortaya konmuş; parametre değişimlerinin kaplamaların faz bileşimi, mikroyapı ve mekanik performans üzerindeki etkileri değerlendirilmiştir.

5.3.1. Akım ve voltajdaki değişimlere bağlı olarak elde edilen kaplamalar

Titanyum kaplamaların özelliklerine akım ve voltaj parametrelerinin etkisinin belirlenmesi amacıyla farklı atomizasyon gaz türleri (Ar, N₂) ve Focus nozul kullanarak kaplamalar üretilmiştir. Üretim süreçlerinde, 100 A, 150 A, 175 A ve 200 A akım seviyeleri ile 25 V, 30 V ve 35 V voltaj seviyeleri kullanılmıştır.

Tablo 5.2. Akım ve voltaj değerine bağlı olarak kaplama üretim parametreleri.

Proses Parametreleri					
Numune Kodu	Atomize Gaz Tipi	Atomize Gaz Basıncı (bar)	Akım (A)	Voltaj (V)	Nozul Tipi
K1	Ar	3.5	150	25	Focus
K2	Ar	3.5	175	30	Focus
KB	N ₂	6	100	25	Focus
K16	N ₂	6	200	35	Focus
K4	Ar	6	175	30	Focus
K14	Ar	6	200	35	Focus

Kaplamalar, 3,5 ve 6 bar birincil gaz basınçlarında argon (Ar) ve azot (N₂) gazları eşliğinde, focus nozul ile üretilmiştir. Deneyler, akım ve voltaj değerlerinin kaplamaların mikroyapı, mekanik özellikler ve performans üzerindeki etkilerini araştırmak için tasarlanmıştır. Akım ve voltaj değeri değişimine bağlı olarak üretilen kaplamaların proses parametreleri Tablo 5.2’de verilmiştir.

5.3.2. Atomizasyon gaz basıncının etkisi

Bu çalışma, atomizasyon gaz basıncının Ti kaplamalar üzerindeki etkilerini incelemek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Ti kaplamalar, 3,5 bar ve 6 bar primer gaz basınçları, 175 A ve 200 A ve 30-35 volt gerilim altında, Focus ve HV nozullar kullanılarak üretilmiştir. Atomizasyon gaz basıncındaki değişikliklere bağlı olarak elde edilen kaplamaların proses parametreleri Tablo 5.3’te detaylı bir şekilde sunulmuştur.

Tablo 5.3. Atomizasyon gaz basıncına bağlı olarak, kaplama numunelerinin üretim parametreleri.

Proses Parametreleri					
Numune Kodu	Atomize Gaz Tipi	Atomize Gaz Basıncı (bar)	Akım (A)	Voltaj (V)	Nozul Tipi
K3	Ar	3,5	175	30	Focus
K4	Ar	6	175	30	Focus
K5	Ar	3,5	175	30	HV
K6	Ar	6	175	30	HV

5.3.3. Atomizasyon gaz türüne bağlı olarak üretilen kaplamalar

Kaplama üretiminde atomizasyon gaz türünün etkilerini incelemek amacıyla farklı gazlar (hava, Ar, N₂ ve Ar+H₂) ve değişken proses parametreleri kullanılmıştır.

Tablo 5.4. Atomizasyon gaz türüne bağlı olarak üretilen kaplamaların üretim parametreleri.

Proses Parametreleri					
Numune Kodu	Atomize Gaz Türü	Atomize Gaz Basıncı (bar)	Akım (A)	Voltaj (V)	Nozul Tipi
KA	Hava	6	100	25	Focus
KB	N ₂	6	100	25	Focus
K11	Hava	6	200	35	Focus
K12	Ar	6	200	35	Focus
K15	Ar+5%H ₂	6	200	35	Focus
K16	N ₂	6	200	35	Focus

Bu çalışmada, 100 A, 150 A ve 200 A akım seviyeleri ile 25 V, 30 V ve 35 V voltaj seviyeleri uygulanmıştır. Deneylerde primer gaz basıncı 3,5 bar ve 6 bar olarak ayarlanmış ve Focus nozul kullanılmıştır. Atomizasyon gaz türüne bağlı olarak üretilen kaplamaların proses parametreleri, Tablo 5.4'te detaylı bir şekilde sunulmaktadır.

5.3.4. Nozul tipi değişimine bağlı olarak üretilen kaplamalar

Kaplamaların özelliklerine etkisinin belirlenmesi amacıyla farklı nozul (Focus ve HV) tipleri kullanılarak kaplamalar üretilmiştir. Kaplamalar akım ve voltaj değerlerine göre 175, 200 A akım ve 30, 32, 35 V voltaj seviyesinde, 3.5 ve 6 bar birincil gaz basıncında, hava, Ar, N₂ atomizasyon gazları ile Focus ve HV nozullar kullanarak kaplama numuneleri üretilmiştir. Nozul tipi değişimine bağlı olarak üretilen kaplamaların proses parametreleri Tablo 5.5'de verilmiştir.

Tablo 5.5. Nozul tipine bağlı olarak üretilen kaplamaların üretim parametreleri.

Proses Parametreleri					
Numune Kodu	Atomize Gaz Tipi	Atomize Gaz Basıncı (bar)	Akım (A)	Voltaj (V)	Nozul Tipi
K4	Ar	6	175	30	Focus
K6	Ar	6	175	30	HV
K7	N ₂	3.5	175	30	Focus
K8	N ₂	3.5	175	30	HV
K10	Hava	6	200	32	HV
K11	Hava	6	200	35	Focus

5.4. Proses Parametre Değişimlerinin Kaplamaya Etkileri

Bölüm 5.3'de kaplamaların üretim sistematığı, Tablo 5.2 ile Tablo 5.5 arasında verilmiştir. Bu tablolardan en iyi üretim parametrelerinden değerler seçilerek nihai kaplamaların üretimi gerçekleştirilmiştir. Tablo 5.1'de genel olarak verilen proses parametre değişimlerinin kaplama özelliklerini ne şekilde değiştirdiğini belirlemek için ayrı bir korelasyon tablosu (Tablo 5.6) oluşturulmuştur. Titanyum kaplamaların kalitesi ve özellikleri, proses parametrelerinin dikkatlice ayarlanması ile optimize edilebilmiştir. Tablo 5.6'ya göre söz konusu bu parametreler:

- Akım ve voltaj değeri,
- Atomizasyon gaz basıncı,

c) Atomizasyon gaz tipi,

d) Nozul tipi.

Tablo 5.6. Proses parametrelerinin korelasyon tablosu.

AKIM ve VOLTAJ DEĞİŞİMİNİN KAPLAMAYA ETKİLERİ			
A.1) Focus,			
A.1.1	6 Bar N ₂ Atomize/2 bar N ₂ Sekonder	KB	25V/100A
A.1.2	6 Bar N ₂ Atomize/2 bar N ₂ Sekonder	K16	35V/200A
A.1.3	6 Bar Ar Atomize/2 bar Ar+H ₂ Sekonder	K4	30V/175A
A.1.4	6 Bar Ar Atomize/2 bar Ar+H ₂ Sekonder	K14	35V/200A
ATOMİZASYON GAZ BASINÇ DEĞİŞİMİNİN KAPLAMAYA ETKİLERİ			
B.1.) Focus			
B.1.1	3,5 bar Ar/2 bar Ar+5%H ₂	K3	30V/175A
B.1.2	6 bar Ar/2 bar Ar+5%H ₂	K4	30V/175A
B.2.) Hv			
B.2.1	3,5 bar Ar	K5	30V/175A
B.2.2	6 bar Ar	K6	30V/175A
ATOMİZASYON GAZ TİPİ DEĞİŞİMİNİN KAPLAMAYA ETKİLERİ			
C.1) Focus			
C.1.1	6 bar Ar+5%H₂ /2 bar Ar+5%H ₂	K15	35V/200A
C.1.2	6 bar N₂ /2 bar N ₂	K16	35V/200A
C.1.3	6 bar hava /2 bar hava	K11	35V/200A
C.1.4	6 bar Ar /2 bar Ar	K12	35V/200A
NOZUL TİPİ DEĞİŞİMİNİN KAPLAMAYA ETKİLERİ			
D.1) Focus ile Hv			
D.1.1	Focus , 6 bar Ar/2 bar Ar+5%H ₂	K4	30V/175A
D.1.2	HV , 6 bar Ar	K6	30V/175A
D.1.3	Focus , 3,5 bar N ₂ /2 bar N ₂	K7	30V/175A
D.1.4.	HV , 3,5 bar N ₂	K8	30V/175A

Aşağıda, her bir parametrenin değişimi neticesinde kaplamaların mikroyapı, faz ve mekanik özelliklerine olan etkileri de incelenmiştir. Hazırlanan tabloda, kaplamada porozite ve oksit oranını artıran, yüzey pürüzlülüğünü ve splatlar arası yapışma mukavemetini etkileyen parametrelerin belirlenmesi amacıyla iki farklı parametrenin karşılaştırması yapılmıştır.

5.4.1. Akım ve voltaj değişiminin Ti kaplama özelliklerine etkisi

Ark sprey prosesinde akım ve voltaj, elektriksel güç girdisini ($P = V \cdot I$) belirleyerek telin ergime hızını, damlacık sıcaklığını ve damlacık hacmini doğrudan etkiler [16].

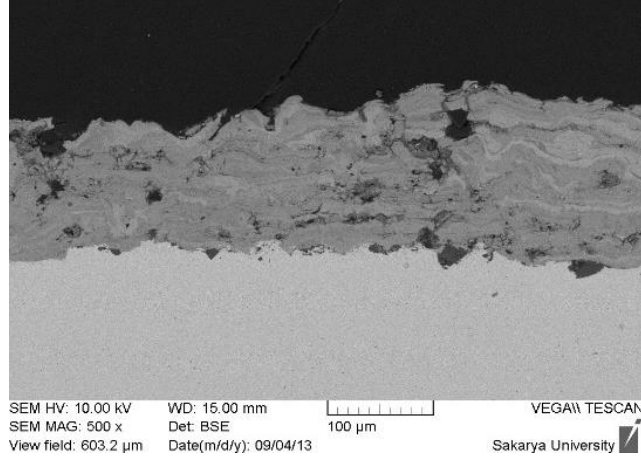
Akımın artması genelde telin daha hızlı ergimesine ve tel besleme hızının artmasına yol açmakta, daha büyük hacimli damlacıkların oluşmasına neden olmaktadır. Damlacık boyutu ve sıcaklığı, atomizasyon koşulları (gaz tipi, basınç, nozul geometrisi) ile birlikte partikül hızını ve yüzeye yassılaşıma (splat) davranışını belirlemektedir [88].

Uygun atomizasyon ve nozul koşulları sağlandığında, artan akım ve voltaj ile sağlanan yüksek enerji; daha iyi yassılaşıma, azalan gözeneklilik ve iyileşen yapışma mukavemeti ile sonuçlanma eğilimindedir [16]. Bununla birlikte, güç artışı damlacıkları büyütür veya atomizasyonu olumsuz etkileyerek partikül hızını dolaylı olarak azaltabilir. Bu durumda yüzeye ulaşma sırasında soğuma artar ve lokal yoğunluk/bağlanma zayıflayabilir [88]. Bu nedenle akım ve voltajın etkisi tek başına değerlendirilmemelidir; tel besleme hızı, atomizasyon gaz basıncı ve nozul tasarımıyla birlikte optimize edilmelidir.

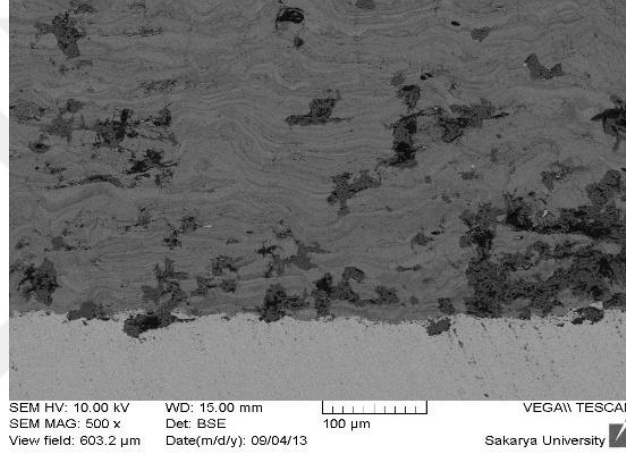
Akım ve voltaj değişimlerinin Ti kaplama yapısına etkilerini değerlendirmek amacıyla, farklı akım ve voltaj [(175A/30V ve 200A/35V), (100A/25V ve 200A/35V)] değerlerinde üretilen kaplamalar üzerinde SEM, XRD, sertlik ve porozite ölçümleri gerçekleştirilmiş, elde edilen veriler aşağıda sunulmuştur.

Kaplama numuneleri, Focus nozul kullanılarak, 6 bar basınçta azot (N_2) atomizasyon gazı ve 2 bar basınçta azot (N_2) ikincil gazı kullanılarak üretilmiştir. Farklı akım (100A ve 200A) ve voltaj (25V ve 35V) seviyelerinde üretilen kaplamalara ait Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüleme sonuçları, sırasıyla Şekil 5.1 ve Şekil 5.2'de sunulmuştur. Şekillerden görüleceği gibi, akım ve voltaj parametrelerindeki artış, kaplama yapısında belirgin değişikliklere neden olmuştur.

25V/100A proses parametreleri ile üretilen KB kaplaması, 35V/200A parametrelerinde üretilen K16 kaplamasına kıyasla alt yüzeye daha iyi bir yapışma göstermektedir (Şekil 5.1 ve Şekil 5.2). Bu durum, 25V/100A koşullarında azot (N_2) atomizasyon gazı ile üretilen kaplamanın, daha düşük bir ark enerjisiyle gerçekleştirilmiş olmasından kaynaklanmaktadır. Bu parametreler altında, KB kaplamasında daha az pürüzlülük ($Ra \approx 12,4$), daha düşük sertlik (713 HV_{0.3}) ve daha iri Ti partiküllerinden oluşan bir kaplama yapısı gözlemlenmiştir (Şekil 5.1).



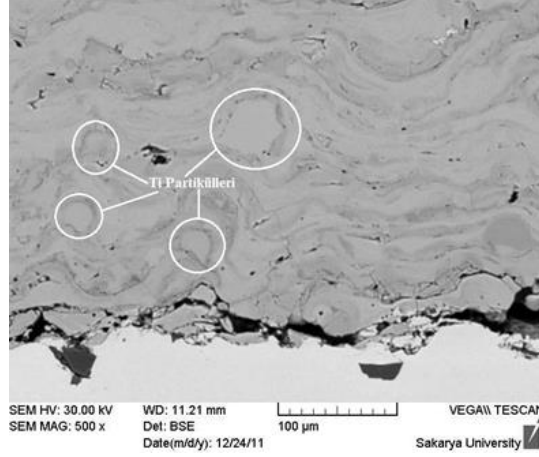
Şekil 5.1. Focus nozul, 25V/100A, 6 bar N₂ atomizasyon ve 2 bar N₂ sekonder gazı parametreleri ile üretilen KB numunesinin SEM görüntüsü.



Şekil 5.2. Focus nozul, 35V/200A, 6 bar N₂ atomizasyon ve 2 bar N₂ sekonder gazı parametreleri ile üretilen K16 numunesinin SEM görüntüsü.

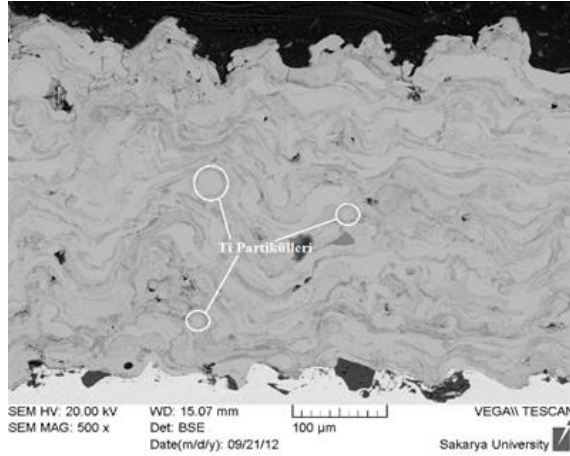
Diğer yandan, Focus nozul 6 bar azot (N₂) atomizasyon ve 2 bar (N₂) sekonder gaz kullanılarak 35V/200A koşullarında üretilen K16 kaplaması, daha yüksek sertlik (1149 HV_{0.3}), daha yüksek pürüzlülük (Ra ≈18) ve karışık bir Ti partikül morfolojisi gösterdiği tespit edilmiştir (Şekil 5.2). Bu bulgular, yüksek akım ve voltaj değerlerinin kaplama yapısındaki yoğunluk ve yüzey morfolojisi üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir.

Benzer şekilde Focus nozul 6 bar Ar atomizasyon gazı ve 2 bar Ar+%5H₂ karışımı ikincil gaz kullanılarak, farklı akım (175A ve 200A) ve voltaj (30V ve 35V) seviyelerinde K4 ve K14 kaplamaları üretilmiştir. Bu kaplamalara ait SEM görüntüleme sonuçları Şekil 5.3 ve Şekil 5.4'de sunulmuştur.



Şekil 5.3. Focus nozul, 30V/175A, 6 bar Ar atomizasyon ve 2 bar Ar+5%H₂ sekonder gazı parametreleri ile üretilen K4 numunesinin SEM görüntüsü.

Şekillerden görüldüğü üzere, akım ve voltaj artışı kaplama mikroyapısını belirgin şekilde etkilemiştir. Daha yüksek enerji girdisiyle (35V/200A) üretilen K14 kaplaması, 30V/175A koşullarında elde edilen K4 kaplamasına kıyasla altlığa daha iyi yapışmıştır (Şekil 5.3 ve 5.4). Ayrıca K14 kaplamasında yüzey pürüzlülüğü ($R_a \approx 29,2 \mu\text{m}$), K4 kaplamasına ($R_a \approx 21,6 \mu\text{m}$) göre daha yüksek bulunmuştur. Sertlik değerleri de benzer şekilde artış göstermiş; K14'te $HV_{0,3} \approx 722$ iken, K4'te $HV_{0,3} \approx 703,5$ olarak ölçülmüştür. Bununla birlikte, K14 numunesinde kaplama mikro yapısının daha ince, partiküllerin daha küçük olduğu tespit edilmiştir (Şekil 5.4).



Şekil 5.4. Focus nozul, 35V/200A, 6 bar Ar atomizasyon ve 2 bar Ar+5%H₂ sekonder gazı parametreleri ile üretilen K14 numunesinin SEM görüntüsü.

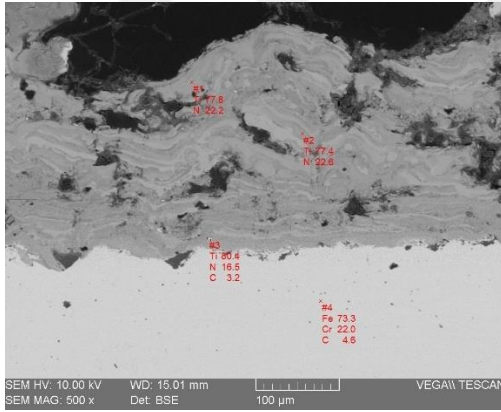
Akım ve voltaj değerlerinin K14'daki gibi optimum bir seviyede tutulması ile kaplama yapısının daha homojen bir görünüm sergilediği, Ti partiküllerinin daha küçük boyutta ve küresele yakın bir formda oluştuğu tespit edilmiştir (Şekil 5.4). Forograflardan

görüldüğü üzere kaplama kalınlıklarının farklı olmasının sebebi atılan paso sayısından kaynaklanmaktadır.

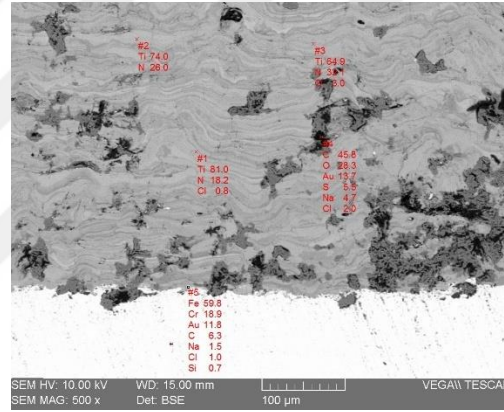
Şekil 5.5’de 6 bar N₂/2bar N₂ ve 6 Ar/2bar Ar+5%H₂ gazları ile focus nozul kullanarak üretilmiş kaplama numunelerinden taramalı elektron mikroskop (SEM) görüntüsü üzerinde farklı noktalardan EDS analizi yapılmıştır.

KB kaplamasında, lameller arasında yer alan açık gri renkteki 1-3 numaralı noktalardan alınan EDS analiz sonuçlarına göre, bu bölgelerde azot (N) elementinin ortalama ağırlık %20,4 olduğu, kalan kısmının büyük oranda titanyum (Ti) elementi olduğu belirlenmiştir. Ancak, EDS analizinin kimyasal bağlara duyarsız bir teknik olması nedeniyle oksit fazlarının varlığı doğrudan tespit edilememiştir.

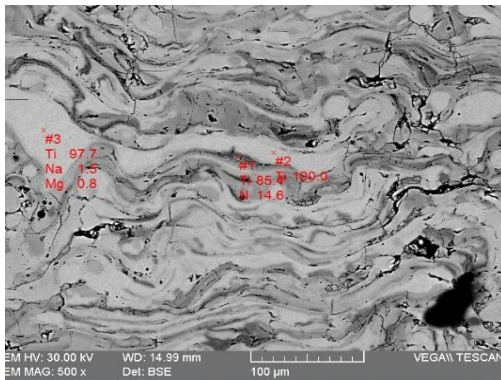
KB Focus, 25V, 100A, 6 bar N₂/2bar N₂,



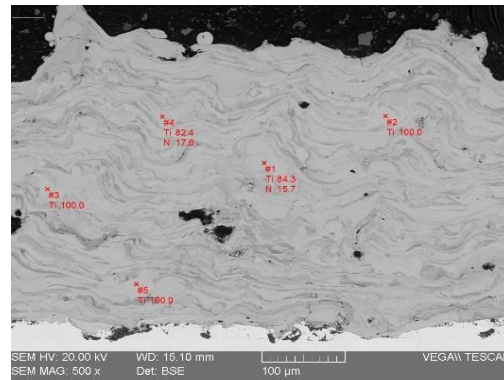
K16 Focus, 35V, 200A, 6 bar N₂/2bar N₂,



K4 Focus, 30V, 175A, 6 bar Ar/2bar Ar+5%H₂



K14 Focus, 35V, 200A, 6 bar Ar/2bar Ar+5%H₂,



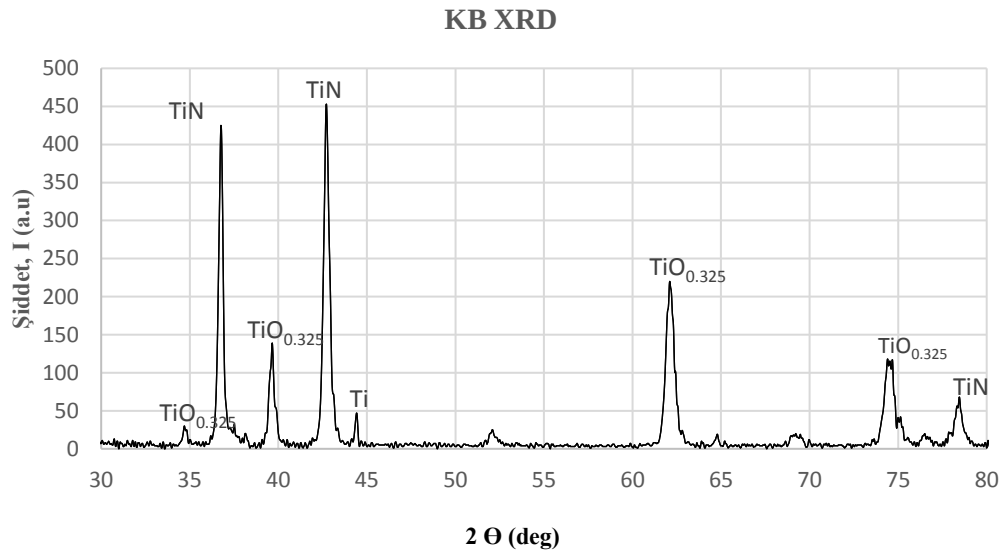
Şekil 5.5. KB, K16, K4, K14 nolu numunelerin taramalı elektron mikroskop (SEM) görüntüsü ve EDS analizleri.

K16 kaplamasında, lameller arasında yer alan açık gri renkteki 1-3 numaralı noktalardan alınan EDS analiz sonuçlarına göre, bu bölgelerde azot (N) elementinin ortalama ağırlık %25,4 olduğu, kalan kısmının büyük oranda titanyum (Ti) elementi olduğu belirlenmiştir.

K4 kaplamasında, lameller arasında yer alan açık gri renkteki 1-2 numaralı noktalardan alınan EDS analiz sonuçlarına göre, bu bölgelerde azot (N) elementinin ortalama ağırlık %14,6 olduğu, kalan kısmın büyük oranda titanyum (Ti) elementi olduğu belirlenmiştir.

K14 kaplamasında, lameller arasında yer alan açık gri renkteki 1-4 numaralı noktalardan alınan EDS analiz sonuçlarına göre, bu bölgelerde azot (N) elementinin ortalama ağırlık %13,7 olduğu, kalan kısmın büyük oranda titanyum (Ti) elementi olduğu belirlenmiştir.

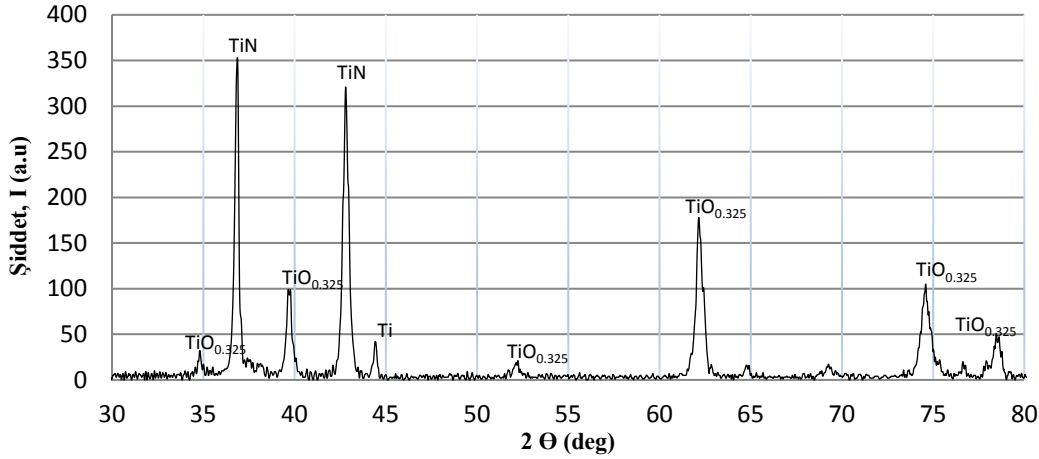
Focus nozul ile 25V/100A güç değerinde 6 bar N₂ atomizasyon gazı ve 2 bar N₂ sekonder gazı kullanılarak üretilen KB numaralı kaplama Şekil 5.6, 35V/200A güç değerinde N₂ gazı ile üretilen K16 numaralı kaplamaya ait faz analiz sonuçları ise Şekil 5.7'de verilmiştir. X-ışını difraksiyonu (XRD) sonuçlarına göre, KB kaplamasında tabaka bünyesinde daha yoğun olarak nitrür (TiN) fazlarının bulunduğu, ayrıca bir miktarda oksit TiO_{0.325} fazının mevcut olduğu tespit edilmiştir (Şekil 5.6).



Şekil 5.6. Focus nozul, 25V/100A, 6 bar N₂ atomizasyon gazı ve 2 bar N₂ sekonder gazı kullanılarak üretilen KB kaplamasının XRD grafiği.

Öte yandan, K16 kaplaması ise daha yüksek akım ve voltaj değerlerinde üretilmiş olup, osbornit (TiN) fazlarının daha baskın olduğu, bir miktarda oksit fazlarının (TiO_{0.325}) bulunduğu belirlenmiştir. Şekil 5.6 ve Şekil 5.7 incelendiğinde, KB kaplamasında bulunan nitrür ve oksit fazlarının pik şiddeti, K16 kaplamasına kıyasla daha yüksek olduğu görülmüştür.

K16 XRD

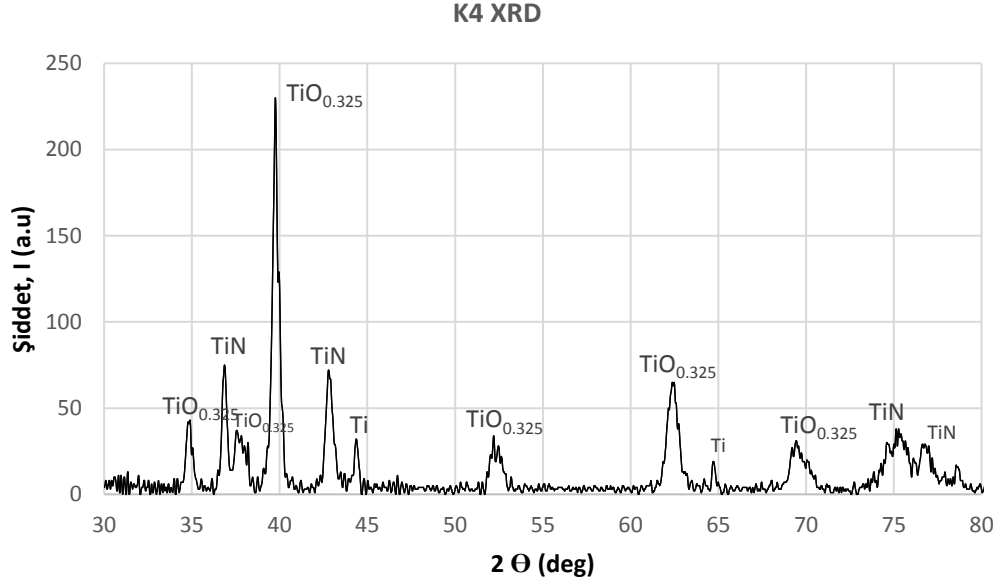


Şekil 5.7. Focus nozul, 35V/200A, 6 bar N₂ atomizasyonu ve 2 bar N₂ sekonder gazı kullanılarak üretilen K16 kaplamasının XRD grafiği.

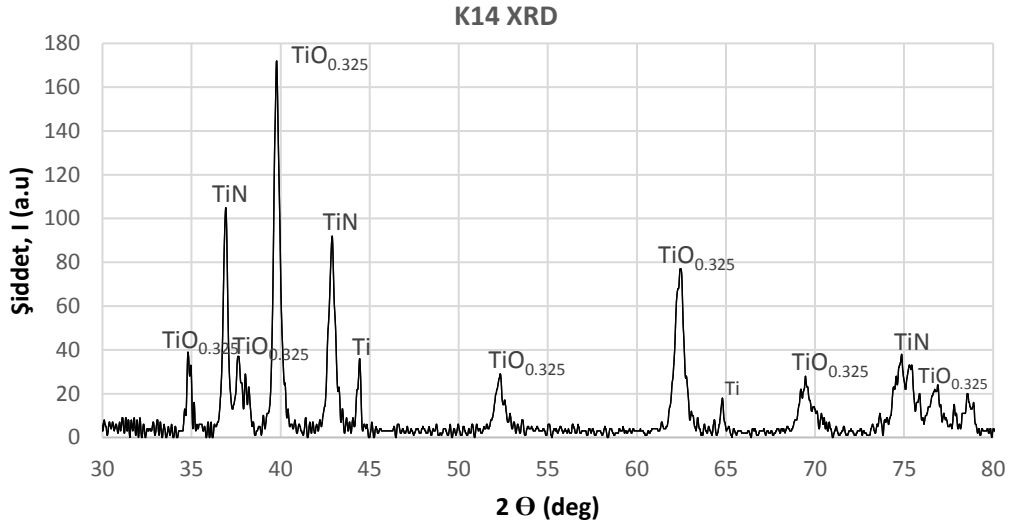
Akım değerinin 100A'dan 200A'ya ve voltajın 25V'den 35V'ye çıkarılması, kullanılan atomizasyon gazı (N₂) ve sekonder gazı (N₂) ve basıncı aynı olmasına rağmen, kaplamadaki nitrülenme ve oksitlenme oranı artmıştır. XRD analizleri, her iki kaplamada da tespit edilen fazların kristal yapıda olduğunu ortaya koymuştur. Netice olarak, akım ve voltaj değerlerinin artırılmasıyla kaplamada nitrür ve oksit fazlarında artış görülmüş, mikrosertlik değerlerinde ise yine paralel şekilde artış gözlenmiştir (Şekil 5.10a).

Focus nozul kullanılarak 30V/175A güç değerinde 6 bar Ar atomizasyon gazı ve 2 bar Ar + %5H₂ sekonder gazı ile üretilen K4 numaralı kaplama ile 35V/200A güç değerinde aynı gazlarla üretilen K14 numaralı kaplamalara ait faz analiz sonuçları, sırasıyla Şekil 5.8 ve Şekil 5.9'da verilmiştir. XRD analiz sonuçlarına göre, K4 kaplamasında tabaka bünyesinde daha çok titanyum oksit (TiO_{0.325}) fazlarının bulunduğu, az miktarda nitrür fazının (TiN_{0.3}) mevcut olduğu tespit edilmiştir.

Akım değerinin 175A'dan 200A'ya ve voltajın 30V'den 35V'ye yükseltilmesiyle, kullanılan atomizasyon gazı (Ar) ve sekonder gazı (Ar + %5H₂) aynı olmasına rağmen, redükleyici hidrojenin (H₂) oksijeni indirgeme etkisi K14 kaplamasında görüldüğü kısmen gerçekleşmiştir. Böylece, kaplamada oluşan oksit fazlarının miktarını azaldığı, fakat nitrür fazlarının ise nispeten arttığı görülmüştür (Şekil 5.9).

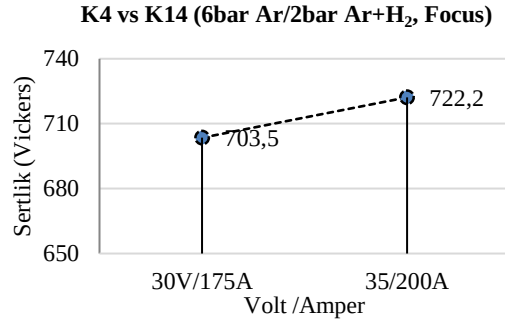
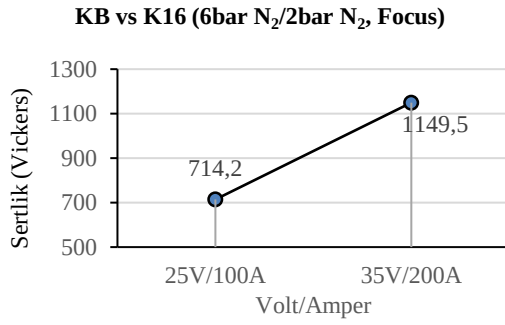


Şekil 5.8. Focus nozul, 30V/175A, 6 bar Ar atomizasyon ve 2 bar Ar+5% H_2 sekonder gazı kullanılarak üretilen K4 kaplamanının XRD grafiği.



Şekil 5.9. Focus nozul, 35V/200A, 6 bar Ar atomizasyon ve 2 bar Ar+5% H_2 sekonder gazı kullanılarak üretilen K14 kaplamanının XRD grafiği.

Normal koşullarda hidrojen gazının oksitlenme ve nitrürleşme arasında bir denge sağladığı bilinmektedir. Ancak, artan akım ve voltaj değerleri bu dengeyi değiştirerek oksitlenmenin azalmasına ve nitrür fazlarının kısmen oluşumuna neden olmuştur. Bu faz değişimleri uyumlu olarak, kaplamaların mikrosertlik değerlerinde de az miktarda artış tespit edilmiştir (Şekil 5.10b).



a) Focus, 6 bar N₂/2bar N₂

b) Focus, 6 bar Ar/2 bar Ar+H₂

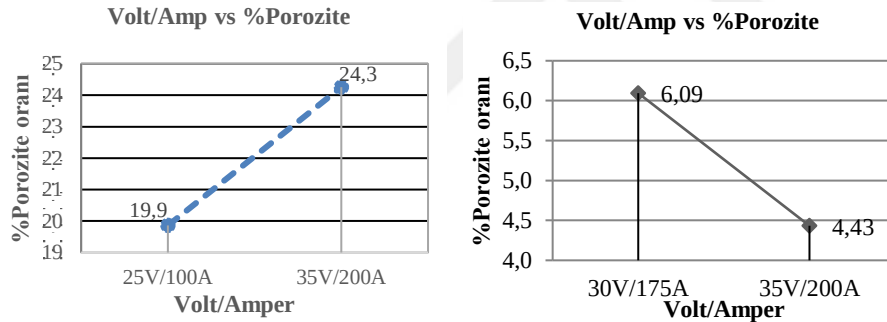
Şekil 5.10. Akım ve voltaja bağlı kaplama sertliği değişimleri.

Şekil 5.10a'da, focus nozul kullanılarak 6 bar azot (N₂) atomizasyon gazı ve 2 bar N₂ sekonder gazı ile 25V/100A ve 35V/200A ark gücü seviyelerinde üretilmiş KB ve K16 nolu kaplamalardaki mikrosertlik değerlerinin voltaj ve akım değişimine bağlı olarak nasıl değiştiği görülmektedir. Azot (N₂) atomizasyon gazı ve N₂ sekonder gazı kullanılarak 25V/100A değerinde üretilen kaplamaların, 35V/200A değerinde üretilen kaplamalara kıyasla daha düşük mikrosertlik değerine sahip olduğu gözlenmiştir. Atomizasyon gazı olarak azot kullanıldığında, akım artışına bağlı olarak sertlik değerinin arttığı belirlenmiştir. Bu durum, yüksek akım ve voltaj değerlerinin, elektrik arkında daha fazla ısı üretmesine, dolayısıyla titanyum telin daha yüksek sıcaklıkta ergimesine ve ergiyen damlacıkların daha iyi atomize olmasına ilişkilendirilebilir. Ergimiş damlacıklar, yüzeye daha iyi yayılarak kaplama tabakasında yoğun bir yapı oluşturmuştur. XRD analiz sonuçlarına göre, daha yüksek akım ve voltaj değerlerinde TiN fazlarının artış gösterdiği ve bunun da kaplamanın sertlik değerlerini artırıcı bir etki yaptığı anlaşılmıştır.

Şekil 5.10b'de, Focus nozul kullanılarak 6 bar Argon (Ar) atomizasyon gazı ve 2 bar Argon + %5 Hidrojen (Ar + %5H₂) sekonder gazı ile 30V/175A ve 35V/200A ark gücü seviyelerinde üretilen K4 ve K14 nolu kaplamalardaki mikrosertlik değerlerinin, voltaj ve akım değişimine bağlı olarak nasıl farklılık gösterdiği görülmektedir. Artan ark gücü ile birlikte mikrosertlik değerinde bir artış olduğu gözlemlenmiştir. Yüksek akım ve voltaj değerleri elektriksel güç girdisini artırarak telin daha etkin ergimesine ve ergiyen damlacıkların daha iyi atomize olmasına olanak tanımıştır. Bu durum, damlacıkların yüzey üzerine daha yoğun bir şekilde yassılaşmasını sağlamış, kaplama tabakasında gözenekliliğin azalmasına ve daha homojen bir mikroyapının oluşmasına

katkıda bulunmuştur. Bunlara ilaveten TiN fazlarındaki kısmi artışın kaplamaların sertlik değerini artırdığı gözlenmiştir.

Şekil 5.11a'da görüldüğü gibi, focus nozul kullanılarak 6 bar azot (N_2) atomizasyon gazı ve 2 bar N_2 sekonder gazı ile 25 V / 100 A ve 35 V / 200 A ark gücü seviyelerinde üretilen kaplamaların porozite oranları karşılaştırılmıştır. Elde edilen veriler, akım ve voltaj değerlerinin artmasıyla porozite oranının %19,9'dan %24,3'e yükseldiğini göstermektedir. Bu artış, artan ark gücüyle birlikte damlacık sıcaklığının yükselmesi sonucu Ti-N reaksiyonlarının hızlanması, püskürtme esnasında nitrürleşmenin artması ve buna bağlı olarak lamel yassılaşmasının zayıflaması ile açıklanabilir. Yetersiz ıslanma ve hızlı katılaşma, lameller arası mikro boşluk ve gevrek bölgelerin oluşmasına neden olmuştur. Ayrıca, yüksek enerji girdisi altında gelişen ısıl gerilmeler, katılaşma sırasında mikroyapısal çatlakların ve gözeneklerin artmasına katkı sağlamıştır. Bu nedenle, yüksek akım-voltaj kombinasyonları kaplama sertliğini ve nitrürleşme eğilimini artırırken, yoğunluk üzerinde olumsuz etki yaparak porozite oranında hafif bir artışa yol açmıştır.



a) Focus, 6 bar N_2 /2bar N_2

b) Focus, 6 bar Ar/2 bar Ar+%5H₂

Şekil 5.11. Akım ve voltaja bağlı KB, K16, K4 ve K14 nolu kaplamaların porozite oranı değişimleri.

Buna karşın Şekil 5.11b'de görüldüğü üzere 6 bar Ar gazı altında üretilen kaplamalarda akım ve voltajın artması poroziteyi düşürmüştür. Yüksek enerji girişi telin daha etkin ergimesini sağlamış, damlacıkların daha iyi atomize olarak yüzeyde yoğun bir şekilde yayılmasına yol açmıştır. Böylece boşluk oranı azalmış, kaplama mikroyapısı daha homojen hale gelmiştir. Bu sonuç, düşük akım-voltaj koşullarında eriyen damlacıkların yüzeye yeterli kinetik enerjiyle ulaşamaması ve yüzeyde yeterli bağlanamamış bölgeler ile mikro boşlukların oluşmasına kıyasla belirgin bir iyileşme

göstermektedir. Dolayısıyla, Ar atmosferinde akım/voltaj artışı poroziteyi azaltırken, N₂ atmosferinde tam tersi bir eğilim gözlenmiştir.

5.4.2. Atomizasyon gaz basınç değişiminin kaplamaya etkisi

Atomizasyon gaz basıncı, elektrik ark püskürtme sürecinde damlacıkların hızını, boyutunu ve altlığı ulaşma davranışını belirleyen kritik bir parametredir. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar, basınç artışının partikül hızını yükselterek kaplama yoğunluğunu artırdığını, ancak aynı zamanda yüzeyde oksit ve porozite oluşumuna katkı sağladığını göstermektedir. Özellikle 6 bar basınç seviyesinde üretilen kaplamalarda, daha düşük basınçlara kıyasla yoğunluk artışı gözlenmiş; fakat oksidasyon davranışı da belirginleşmiştir.

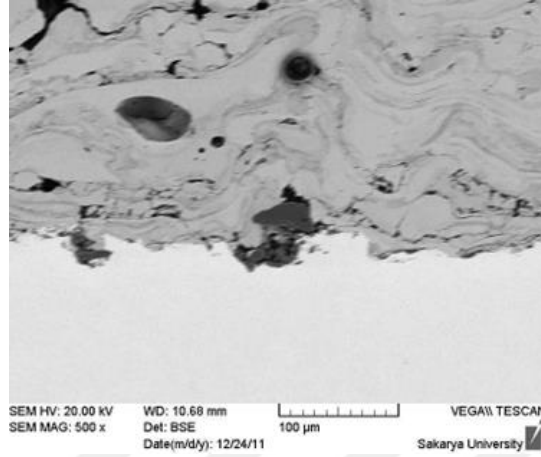
Argon (Ar) kullanıldığında, inert yapısı sayesinde partiküllerin atmosferik oksijen ve azot ile etkileşimi sınırlanmış, böylece oksit ve nitrür oluşumları daha düşük seviyelerde kalmıştır. Bu durum, kaplamanın daha homojen bir mikroyapıya ve daha iyi mekanik özelliklere sahip olmasını sağlamıştır. Buna karşılık, hava ile yapılan püskürtmelerde oksit fazlarının miktarı artmış ve kaplamaların porozite oranı yükselmiştir.

DeneySEL sonuçları Davis (2004) [16] ve Pawlowski (2008) [88] tarafından yapılan çalışmalarda net şekilde belirtildiği üzere, atomizasyon gaz basıncının ve kullanılan gaz tipinin, titanyum esaslı kaplamaların oksidasyon davranışı ve buna bağlı mekanik özellikleri üzerinde belirleyici bir etkiye sahip olduğunu ortaya koymaktadır.

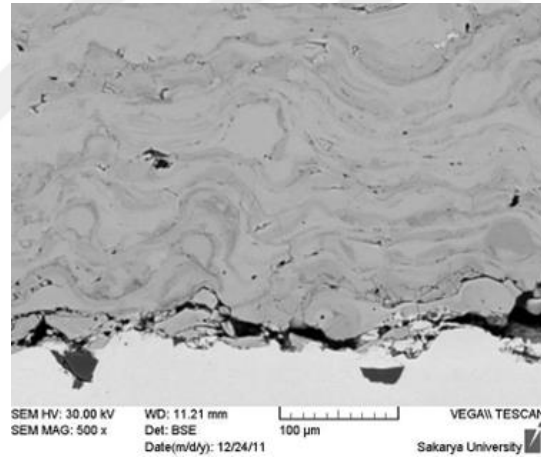
Gaz basınç değişiminin Ti kaplama yapısına etkisini belirlemek için Focus nozul ile 30V/175A seviyelerinde; 3,5 bar ve 6 bar Ar atomizasyon gazı ile 2 bar Ar+%5 H₂ sekonder gazı kullanılarak iki farklı atomizasyon gaz basınç değerlerinde kaplamalar üretilmiştir. Aynı şekilde HV nozul ile 30 Volt ile 175 Amp akım seviyelerinde; 3,5 bar ve 6 bar Ar atomizasyon gazı kullanılarak iki farklı basınç değerlerinde kaplamalar üretilmiştir. Bu şekilde üretilen kaplamaların mikroyapılarının SEM görüntüleri, XRD sonuçları, sertlik ve pürüzlülük karşılaştırmaları aşağıda verilmiştir.

Şekil 5.12-5.15’de görüldüğü gibi gaz basınç değişimi kaplama mikroyapısını etkilemektedir. Gaz basıncının yükselmesi ile lameller incelmekte, porozite azalmakta, daha yoğun kaplama yapısı meydana gelmektedir. Özellikle bu durum focus nozul, 30V/175A ile 6 bar Ar gazı ile üretilen K4 nolu kaplamada daha açık görülmektedir

(Şekil 5.13). 30V/175A ile 3,5 bar Ar atomizasyon gazı ile üretilen K3 kaplamalarının birikimleri ve bu parametrede üretilen kaplamaların homojenliği, 30V/175 A’de 6 bar Ar’a göre üretilen K4 kaplamalarından daha kötü olduğu SEM görüntülerinden (Şekil 5.12 ve 5.13) anlaşılmaktadır.



Şekil 5.12. Focus nozul 30V/175A’da 3,5 bar Ar atomizasyon/2 bar Ar+%5H₂ sekonder gaz basıncında üretilen K3 kaplamasının SEM görüntüsü.

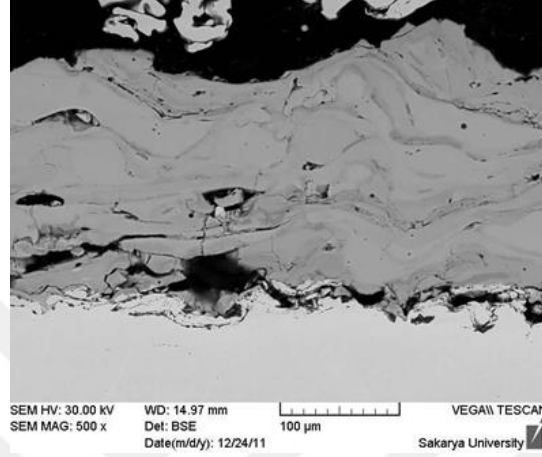


Şekil 5.13. Focus nozul 30V/175A’da 6 bar Ar atomizasyon/2 bar Ar+H₂ sekonder gaz basıncında üretilen K4 kaplamasının SEM görüntüsü.

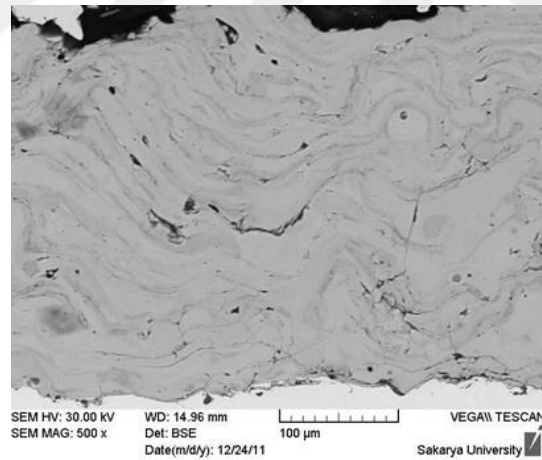
Diğer yandan HV nozul 30 V/175A, 3,5 bar Ar atomizasyon gazı ile üretilen K5 nolu kaplamada yapı, 6 bar Ar atomizasyon gazı ile üretilen K6 kaplamasına göre biraz daha kötü gözükmetedir (Şekil 5.14). K5 nolu kaplamada çok miktarda lamellar arası porozite, dropletlerin hızlı katılaşması sonucu lamellar arasında ufak boyutlu çatlaklar meydana gelmiştir. K5 nolu kaplamada yer yer altlığa saplanmış kumlama partiküllerine de rastlanılmıştır.

HV nozul 30 V/175A, 6 bar Ar atomizasyon gazı ile üretilen K6 nolu kaplamanın SEM incelemesinde kaplamanın iyi olduğu, porozitesin az olduğu gözükmetedir. (Şekil

5.15). Gaz basıncının artması ile dropletler hızla katılmış, lameller incelmış, kaplama daha yoğun hale gelmiştir. K6'nın kaplama yapısı K5'e göre daha yoğun ve çatlaksız bir mikroyapı gösterdiği SEM görüntülerinden anlaşılmaktadır. Ayrıca, K6 nolu kaplamanın çelik altlığa yapışması iyi olup arayüzeyde boşluk ve ayrılma gözlenmemiştir.



Şekil 5.14. HV nozul 30V/175A seviyelerinde 3.5 bar Ar atomizasyon gaz basıncında üretilen K5 kaplamanın SEM görüntüsü.



Şekil 5.15. HV nozul 30V/175A seviyelerinde 6 bar Ar atomizasyon gaz basıncında üretilen K6 kaplamanın SEM görüntüsü.

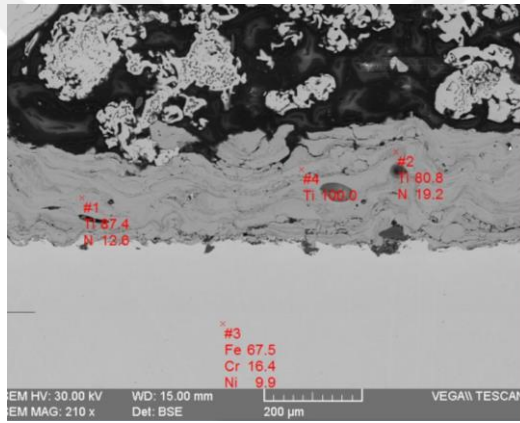
Şekil 5.16'da 3,5 ve 6 bar gaz basıncı değerlerinde, Ar atomizasyon gazı ile üretilmiş kaplama numunelerinden taramalı elektron mikroskop (SEM) görüntüsü üzerinde farklı noktalardan EDS analizi yapılmıştır.

K3'de lameller arasında gri renkte olan 1 ve 2 nolu bölgeden alınan EDS analiz sonuçlarına göre, bu bölgelerde azot (N) elementinin ortalama ağ.%15,5 olduğu, kalan kısmın büyük oranda titanyum (Ti) elementi olduğu belirlenmiştir.

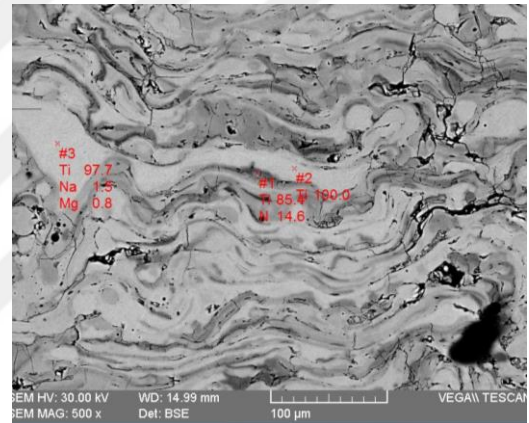
K4’de lameller arasında gri renkte olan 1 numaralı noktadan elde edilen EDS analiz sonuçlarına göre azot (N) elementinin ortalama ağırlık %14,6 olduğu, kalan kısmın büyük oranda titanyum (Ti) elementi olduğu görülmektedir. Ti partikülleri genelde lamellar formda çıkmıştır.

K5’te lameller arasında gri renkte olan 2 numaralı noktadan elde edilen EDS analiz sonuçlarına göre azot (N) elementinin ağırlık %19,5 olduğu, geri kalan kısmın ağırlık %80,0 Ti olduğu, 3 nolu bölgeden alınan sonuçlarda ise oksijen (O) elementinin ağırlık %1,2 olduğu geri kalan miktarın ağırlık %86,2 Ti olduğu, 4 nolu bölgeden alınan sonuçlar ise azot (N) elementinin ağırlık %12,5 olduğu geri kalan miktarın ağırlık %87,5 Ti olduğu görülmektedir.

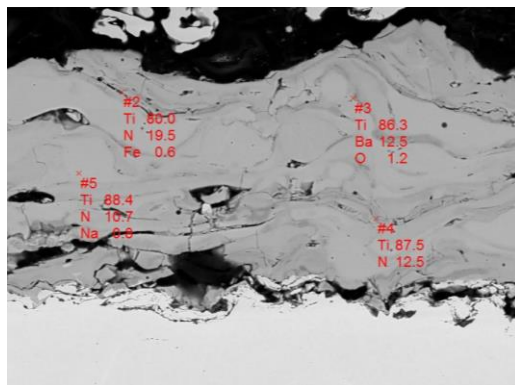
K3 Focus, 30V/175A, 3.5 bar Ar



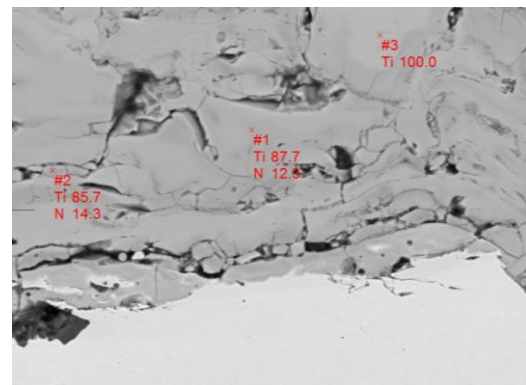
K4 Focus, 30V/175A, 6 bar Ar



K5 Hv, 30V/175A, 3.5 bar Ar



K6 Hv, 30V/175A, 6 bar Ar

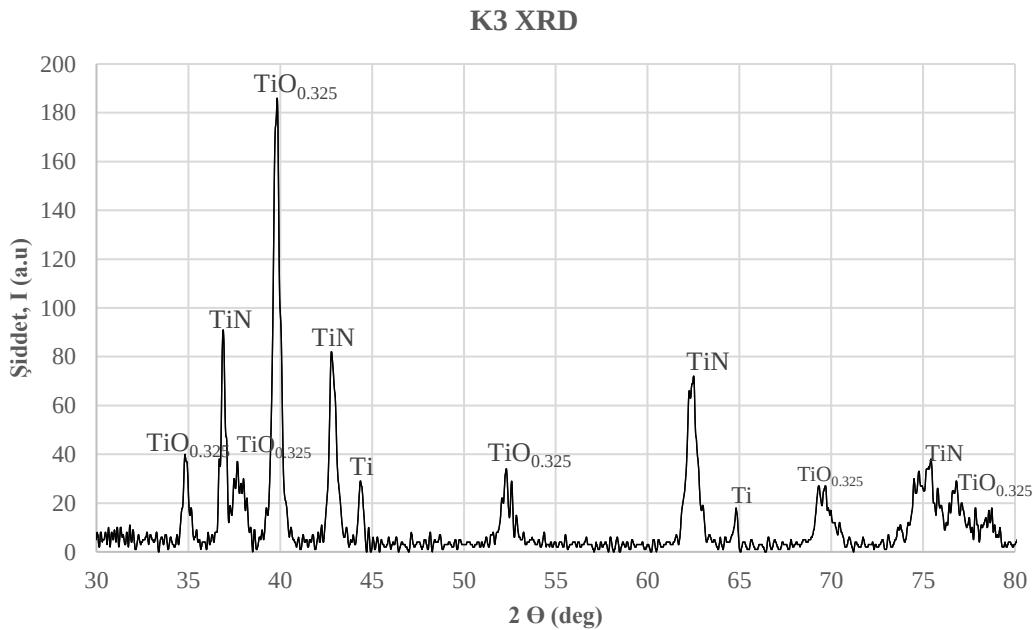


Şekil 5.16. K3, K4, K5, K6 nolu numunelerin taramalı elektron mikroskop SEM görüntüsü ve EDS analizleri.

K6 kaplamasında, lameller arasında yer alan açık gri renkteki 1-2 numaralı noktalardan alınan EDS analiz sonuçlarına göre, bu bölgelerde azot (N) elementinin ortalama ağırlık %13,3 olduğu, kalan kısmın büyük oranda titanyum (Ti) elementi olduğu belirlenmiştir.

Focus nozulu kullanılarak 30 V/175 A değerlerinde, 3,5 bar ve 6 bar Ar atomizasyon basıncı (2 bar Ar+5%H₂ sekonder gaz) ile üretilen K3 ve K4 kaplamalarının XRD analizleri Şekil 5.17 ve Şekil 5.8’de verilmiştir. Analiz sonuçları, atomizasyon gaz basıncının artmasıyla kaplamadaki TiN pik şiddetlerinin azaldığını, yani nitrür fazlarının daha düşük oranlarda oluştuğunu göstermektedir. Buna karşılık, oksit fazlarının (TiO_{0.325}) pik yoğunluğunda ve şiddetinde sınırlı bir artış olduğu gözlenmiştir. Bu durum, artan gaz basıncının parçacıkların atmosferik azot ile etkileşimini sınırlandırırken, oksijenle temasını nispeten artırmış olabileceğini düşündürmektedir.

Netice itibariyle, atomizasyon gaz basıncındaki artış kaplamaların faz bileşimini doğrudan etkilemiş; K3 numunesi daha yüksek nitrür içeriğiyle karakterize edilirken, K4 numunesinde oksit fazlarının yoğunluğu artmıştır. Her iki kaplamada da α -Ti fazı korunmuştur. XRD sonuçları, tüm fazların kristalin yapıda oluştuğunu ortaya koymaktadır. Benzer şekilde atomizasyon gaz basıncı değişiminin faz dağılımını kritik biçimde etkilediği Pawlowski [88] ve Zhou & Liu (2019) [62] tarafından da rapor edilmiştir.

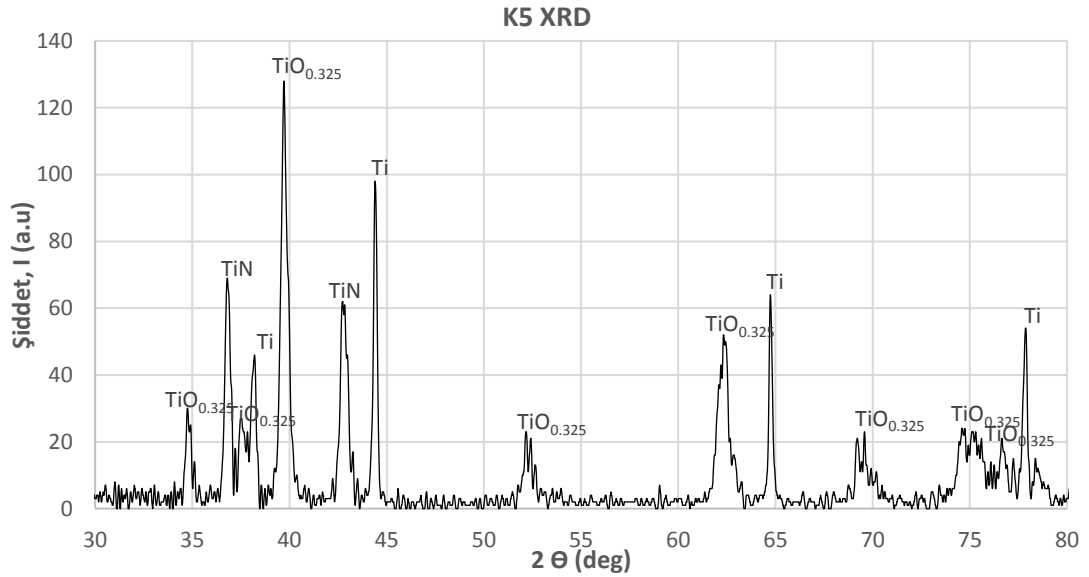


Şekil 5.17. Focus nozul 30V/175A, 3,5 bar Ar atomizasyon/2 bar Ar+5%H₂ sekonder gazı kullanılarak üretilen K3 kaplamasının, atomizasyon gaz basıncı değişimine bağlı XRD grafiği.

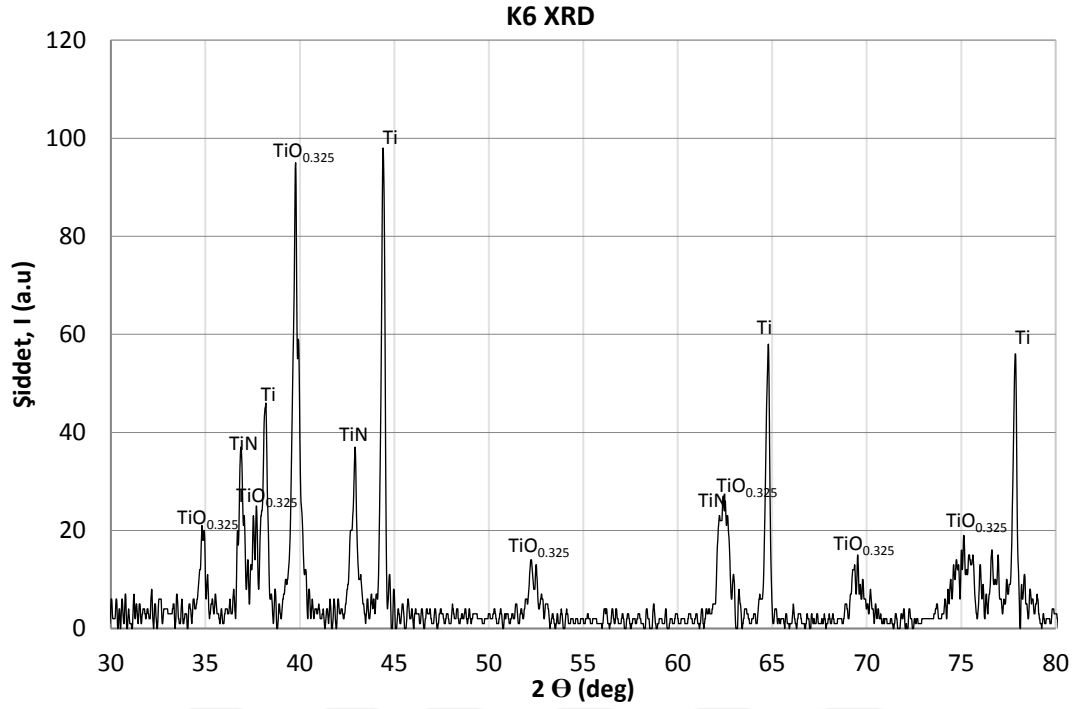
HV nozulu kullanılarak 175 A/30 V akım değerinde, 3,5 bar ve 6 bar Ar atomizasyon gazı ile üretilen K5 ve K6 kaplamalarının faz yapısı XRD analizleri Şekil 5.18 ve

5.19’da verilmiştir. Analiz sonuçlarına göre her iki kaplamada da α -Ti, TiN ve $\text{TiO}_{0.325}$ fazları tespit edilmiştir. K5 kaplamasında nitrür pik şiddetlerinin daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu da kaplamanın nitrür fazları bakımından daha zengin olduğunu göstermektedir. Ayrıca kaplamada α -Ti fazı da belirgin oranda artış göstermiştir.

K6 kaplamasında ise benzer şekilde α -Ti, oksit ve nitrür fazları belirlenmiştir; ancak özellikle $\text{TiO}_{0.325}$ fazına ait piklerin K5’e kıyasla daha yoğun olduğu dikkat çekmektedir. Buna karşın nitrür fazlarının pik şiddeti K5 kaplamasına göre daha düşüktür. Bu sonuç, HV nozullu sistemde atomizasyon gaz basıncının artırılmasının nitrür oluşumunu sınırlarken oksitlenmeyi teşvik ettiğini ortaya koymaktadır (Şekil 5.19). Her iki kaplamada da α -Ti fazı belirgin olarak tespit edilmiş olup, fazların kristal yapıda olduğu XRD desenlerinden anlaşılmaktadır.

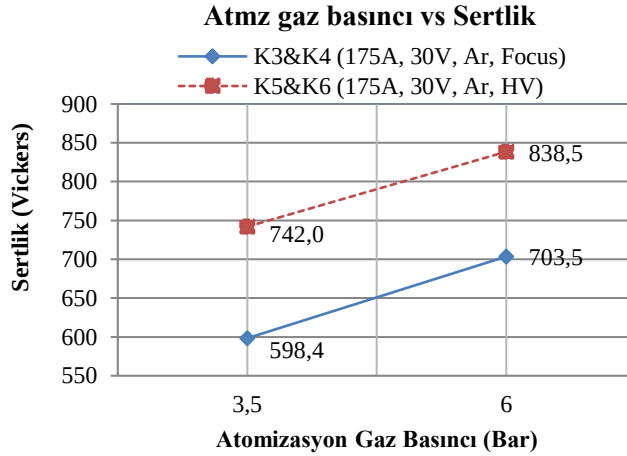


Şekil 5.18. HV nozul, 30V/175A, 3,5 bar Ar atomizasyon gazı kullanılarak üretilen K5 kaplamasının, atomizasyon gaz basıncı değişimine bağlı XRD grafiği.



Şekil 5.19. HV nozul, 30V/175A, 6 bar Ar atomizasyon gazı kullanılarak üretilen K6 kaplamasının, atomizasyon gaz basıncı değişimine bağlı XRD grafiği

XRD analizlerinde tespit edilen nitrür ve oksit fazlarının artış veya azalış eğilimleri, kaplamaların mikrosertlik değerlerindeki değişim oranlarıyla uyumluluk göstermektedir (Şekil 5.20).



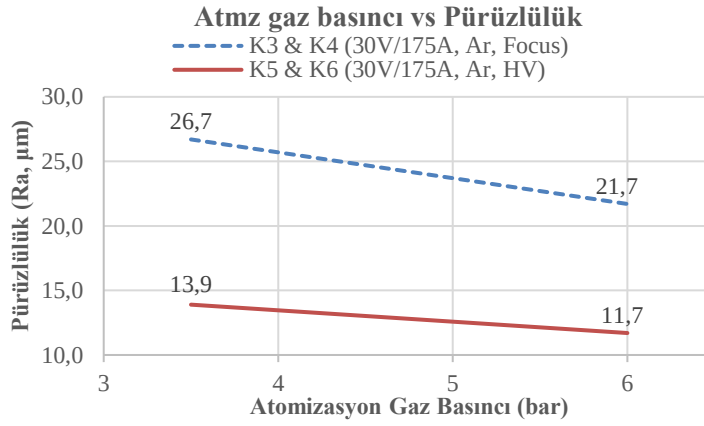
Şekil 5.20. Atomizasyon gaz basıncına bağlı olarak üretilen K3, K4, K5 ve K6 nolu kaplamalarının mikrosertlik değişimleri.

Akım ve voltaj aynı olduğu halde farklı nozul tipleri kullanılarak atomizasyon gaz basıncı değişimine (3,5 bar ve 5 bar) bağlı olarak üretilmiş kaplama numuneleri üzerinde gerçekleştirilen mikrosertlik ölçüm sonuçları Şekil 5.20’de verilmektedir. Mikrosertlik ölçüm sonuçlarına bakıldığında her iki nozul tipinde de atomizasyon gaz

basıncının artması ile mikrosertlik değerlerinin arttığı görülmektedir. 30V/175A parametre değerlerinde tellerin ergime sıcaklığı ve havadaki yol alma süresindeki değişime bağlı olarak gaz basıncının 3,5 bardan 6 bara yükselmesi kaplamadaki sertlik değerinin artmasına sebep olmuştur. Tel ucunda ergiyip atomize olarak ayrılan partiküllerin hızları 3,5 bar basınçta 6 bara göre daha düşük olmaktadır.

Şekil 5.20’de görüldüğü üzere, Focus nozulu ile 3,5 bar Ar atomizasyon / 2 bar Ar+5%H₂ sekonder gaz basıncında üretilen K3 numunesinin mikrosertliği 598,4 HV_{0.3} iken, 6 bar basınçta elde edilen K4 numunesinde bu değer 703,5 HV_{0.3} olarak ölçülmüştür. Benzer şekilde HV nozulu ile üretilen numunelerde de aynı eğilim gözlenmiştir; 3,5 bar Ar basıncında üretilen K5 kaplamasının sertliği 742 HV_{0.3} iken, 6 bar basınçta üretilen K6 kaplamasında 838,5 HV_{0.3}’e yükselmiştir. Sertlikteki bu artış, yüksek Ar basıncının partikül hızını artırarak damlacıkların yüzeye daha etkin yayılmasını ve daha yoğun bir kaplama yapısının oluşmasını sağlamasıyla ilişkilendirilmektedir. Ayrıca, daha yüksek basınç partiküllerin daha hızlı soğumasına ve ince lamellerin oluşmasına katkıda bulunarak mikroyapıda sertliğin yükselmesine yol açmaktadır. Benzer şekilde Pawlowski [88] ve Davis [16], gaz basıncındaki artışın kaplama yoğunluğunu artırarak mekanik özellikleri iyileştirdiğini rapor etmişlerdir.

Şekil 5.21’de Focus nozul ve HV nozul ile üretilen kaplamalardan görüleceği üzere atomizasyon gaz basıncının değişimi, kaplamanın pürüzlülüğünü de etkilemektedir. Focus nozulu ile 3,5 bar Ar atomizasyon / 2 bar Ar+5%H₂ sekonder gaz basıncında üretilen K3 numunesinin pürüzlülüğü 26,7 µm iken, 6 bar basınçta elde edilen K4 numunesinde bu değer 21,7 µm olarak ölçülmüştür. Benzer şekilde HV nozulu ile üretilen numunelerde de aynı eğilim gözlenmiştir; 3,5 bar Ar basıncında üretilen K5 kaplamasının pürüzlülüğü 13.9 µm iken, 6 bar basınçta üretilen K6 kaplamasında 11,7µm düşmüştür. Gaz basıncının yükselmesi ile lameller incelmekte, daha ince ve fakat daha az pürüzlü bir kaplama yapısı meydana gelmektedir. Atomizasyon gaz basıncının artmasıyla pürüzlülük azalmasının HV nozulda focus nozula göre daha az olduğu gözlenmiştir.



Şekil 5.21. Atomizasyon gaz basıncına bağlı pürüzlülük değerleri.

Tablo 5.7. Atomizasyon gaz basıncına bağlı olarak K3, K4, K5 ve K6 kaplamalarındaki porozite, oksit, nitrür ve mikrosertlik değerleri.

Numune, K	Proses Parametreleri					Porozite (%)	Nitrür (%)	Mikro Sertlik (HV _{0,3})
	Atomize Gaz Tipi	Atomize Gaz Basıncı (bar)	Akım (A)	Voltaaj (V)	Nozul Tipi			
K3	Ar	3,5	175	30	Focus	10,52	15,9	590
K4	Ar	6	175	30	Focus	6,09	14,6	703
K5	Ar	3,5	175	30	HV	13,10	14,2	709
K6	Ar	6	175	30	HV	4,90	13,3	839

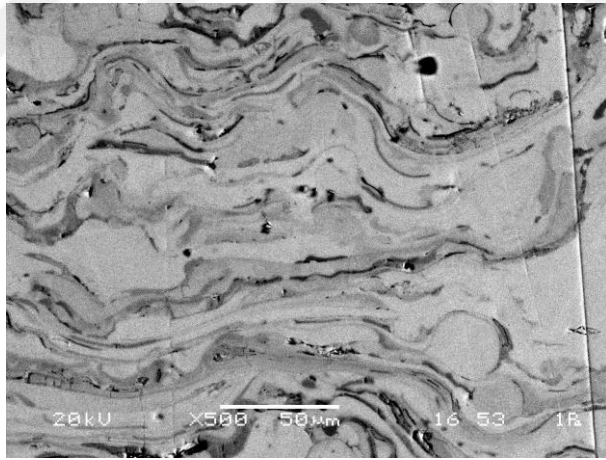
Tablo 5.7’de, 30V/175A seviyelerinde, 3,5 bar ve 6 bar Ar primer gaz basıncı altında Focus ve Hv nozul kullanılarak üretilen K3, K4, K5 ve K6 numaralı kaplamaların oksit ve porozite miktarları ile mikrosertlik değerlerine ilişkin karakterizasyon sonuçları sunulmuştur.

5.4.3. Atomizasyon gaz tipi değişiminin kaplamaya etkileri

Atomizasyon gaz tipinin seçimi, ark sprey kaplamalarda parçacıkların kimyasal etkileşimlerini (oksitlenme/nitrülenme), ısı taşınımını ve altlığa ulaşma koşullarını doğrudan etkileyen kritik bir parametredir. İnert bir gaz olan argonun (Ar) atomizasyon ve/veya koruyucu gaz olarak kullanılması, püskürtülen titanyum parçacıklarının atmosferik O₂ ve N₂ ile temasını sınırlandırarak oksit ve nitrür oluşumunu azaltma eğilimindedir [16,88]. Buna karşılık, hava ile atomizasyon oksijen kısmi basıncını yükselttiğinden TiO_x fazlarının artmasına; azotlu ortamlarda ise TiN benzeri nitrür fazlarının oluşmasına zemin hazırlar [16,88,62]. Sekonder gaz akışı (ör. Ar+5%H₂) ve/veya koruyucu gaz kullanımı, parçacıkların çevresinde daha etkin bir koruyucu örtü oluşturarak oksidasyon/nitrülenmeyi ilave olarak bastırabilir, H₂

bileşeni ayrıca indirgen atmosfer etkisiyle oksit birikimini sınırlayabilir [16,88]. Bununla birlikte, gaz tipinin etkisi; basınç/denge akışı, nozul geometrisi ve püskürtme mesafesiyle birlikte değerlendirilmelidir; zira bu değişkenler parçacıkların hızını, plazma/ark bölgesinde geçirdikleri süreyi ve çevre atmosferle karışma derecesini belirleyerek nihai faz bileşimini ve mikroyapıyı tayin etmektedir. Benzer şekilde Pawlowski [88], parçacıkların plazma içindeki kalış süresinin ergime derecesi ve faz dönüşümleri üzerinde kritik rol oynadığını vurgulamıştır.

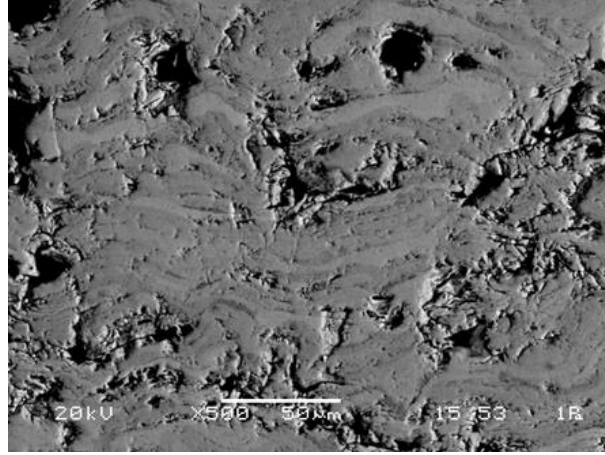
Gaz türündeki değişimin Ti kaplama yapısına etkisini incelemek amacıyla, aynı basınç ve voltaj değerlerinde focus nozul ile 35V/200A 6 bar Ar+%5H₂ atomizasyon/2bar Ar+%5H₂ sekonder gazı kullanılarak K15, 35V/200A 6 bar N₂ atomizasyon/2 bar N₂ sekonder gazı kullanarak K16 nolu kaplamalar üretilmiştir. Benzer şekilde yine focus nozul ile 35V/200A 6 bar hava atomizasyon/2 bar hava sekonder gazı kullanarak K11, 35V/200A 6 bar Ar atomizasyon/4 bar Ar sekonder gazı kullanılarak K12 nolu kaplamalar üretilmiştir. Bu şekilde üretilen kaplamaların mikroyapılarının optik ve SEM görüntüleri, XRD sonuçları, sertlik ve pürüzlülük karşılaştırmaları aşağıda verilmiştir.



Şekil 5.22. Focus nozul 35V/200A seviyelerinde 6 bar Ar+%5H₂ atomizasyon/2 bar Ar+%5H₂ sekonder gazı ile üretilen K15 kaplamasının SEM görüntüsü.

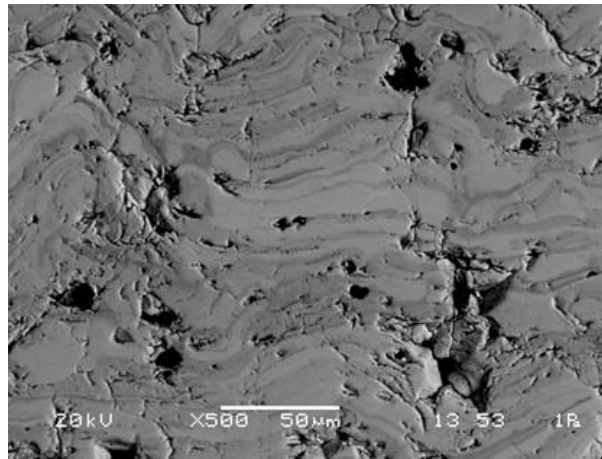
Focus nozul 35V/200 A'de 6 bar Ar+%5H₂ atomizasyon gazı ile üretilen K15 nolu kaplamanın birikimleri ve bu parametrede üretilen kaplamaların homojenliği, 35V/200 A'de 6 bar N₂ atomizasyon gazı ile üretilen K16'nun kaplamalarından çok daha gözeneksiz olduğu, SEM görüntülerinden (Şekil 5.22 ve 5.23) anlaşılmaktadır. K15 nolu kaplamanın mikroyapısı yoğun, az gözenekli, bazı yerlerde lamellar formda, bazı yerlerde kalın katman halinde ve çatlak içermeyen bir yapıdadır. K16 nolu

kaplamanın ise mikroyapının ise aşırı gözenekli olduğu, Ti partiküllerinin ince katmanlar halinde olduğu, yer yer kırık ve çatlakların da meydana geldiği görülmüştür.

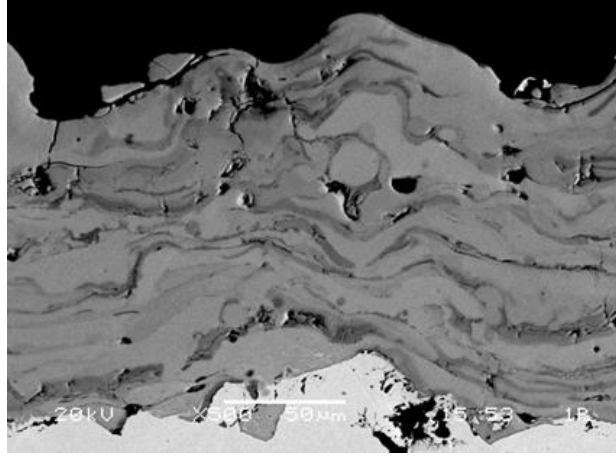


Şekil 5.23. Focus nozul 35V/200A seviyelerinde 6 bar N₂ atomizasyon/2 bar N₂ sekonder gazı ile üretilen K16 kaplamasının SEM görüntüsü.

Şekil 5.24’te görüldüğü üzere, 35V/200A’de 6 bar hava atomizasyon gazı kullanılarak üretilen K11 kaplamasında birikmelerin ve homojenliğin düşük, porozitenin ise yüksek olduğu tespit edilmiştir. Aynı koşullarda 6 bar Ar gazı ile üretilen K12 kaplamaya (Şekil 5.25) kıyasla, optik ve SEM görüntülerinde bu fark belirgin biçimde gözlenmektedir.



Şekil 5.24. Focus nozul 35V/200A seviyelerinde 6 bar hava atomizasyon/2 bar hava sekonder gazı üretilen K11 kaplamasının SEM görüntüsü.



Şekil 5.25. Focus nozul 35V/200A seviyelerinde 6 bar Ar atomizasyon/4 bar Ar sekonder gazı ile üretilen K12 kaplamasının SEM görüntüsü.

K12 nolu kaplamanın mikroyapısı daha yoğun, az gözenekli, kesitin dış yüzeyinde az çatlaklı bir yapı göstermişken; K11'in kaplaması aşırı poroziteli ve daha çatlaklı bir yapı meydana getirmiştir. K11 partiküllerin atomizasyon gazının ve sekonder gazın hava olmasından dolayı oksitlenme ve nitrülenmeden dolayı gevrek bir yapı oluşturmuş, bunun sonucunda kaplamada kırılmalar meydana gelmiştir. Ti partikülleri K12 nolu kaplamada 6 bar Ar atomizasyon gazı ve 4 bar Ar sekonder gazı nedeniyle ince katmanlar halinde yayılmıştır. Ayrıca K12'deki Ti partikülleri küresele yakın formda bazı yerlerde kalın katmanlar halinde yayılmış olduğu görülmüştür (Şekil 5.25).

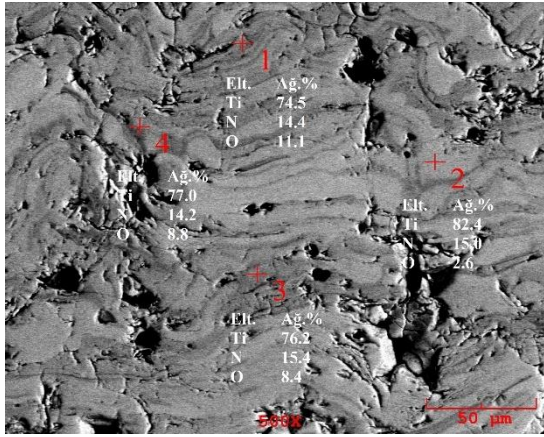
Şekil 5.26'da 6 bar gaz basıncı değerinde hava, Ar, Ar+5%H₂ ve N₂ atomizasyon gazları ile üretilmiş kaplama numunelerinden (K11, K12, K15, K16) SEM görüntüsü üzerinde farklı noktalar üzerinden EDS analizi yapılmıştır.

K11'de lameller arasında gri renkte olan 1-4 nolu noktalardan alınan EDS analiz sonuçlarına göre (N) elementinin ortalama ağırlık %14,75 olduğu, (O) elementinin ortalama ağırlık %7,72 olduğu, geri kalan yapının ise Ti elementi olduğu görülmektedir.

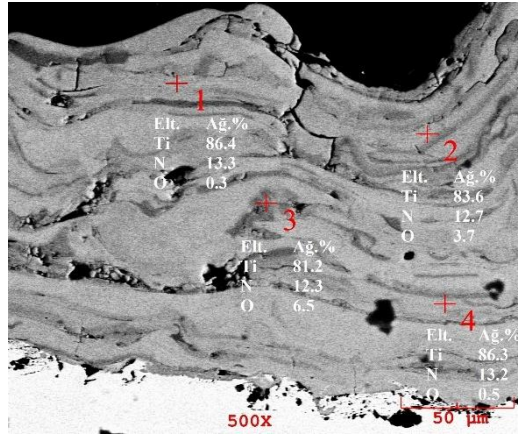
K12'de lameller arasında gri renkte olan 1-4 nolu noktalardan alınan EDS analiz sonuçlarına göre (N) elementinin ortalama ağırlık %13 olduğu, (O) elementinin ortalama ağırlık %2,75 olduğu, geri kalan miktarın ise Ti elementi olduğu tespit edilmiştir.

K15 numunesinde lameller arasındaki gri bölgelerden (1-4 nolu noktalar) alınan EDS analizlerine göre, (N) elementi ortalama ağırlık %13,32 olduğu, (O) elementi ortalama ağırlık %2,7 olduğu ve geri kalan yaklaşık %84 oranında Ti elementi olduğu tespit edilmiştir.

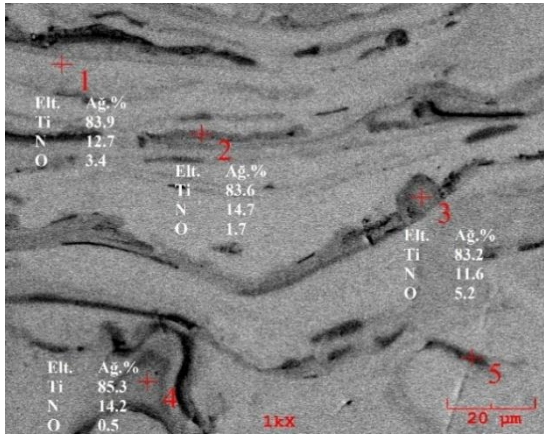
K11 Focus, 35V, 200A, 6 bar hava / 2 bar hava



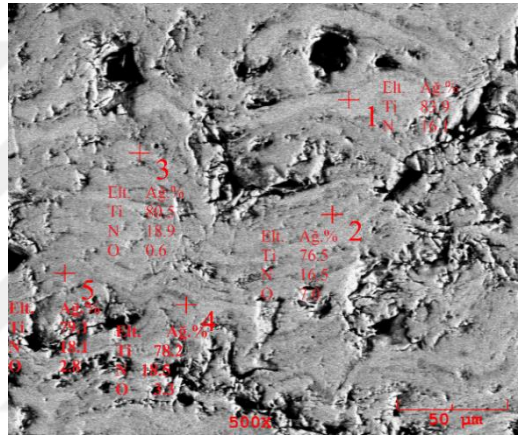
K12 Focus, 35V, 200A, 6 bar Ar / 2 bar Ar



K15 Focus, 35V, 200A, 6 bar Ar+5H₂/2 bar Ar+5H₂



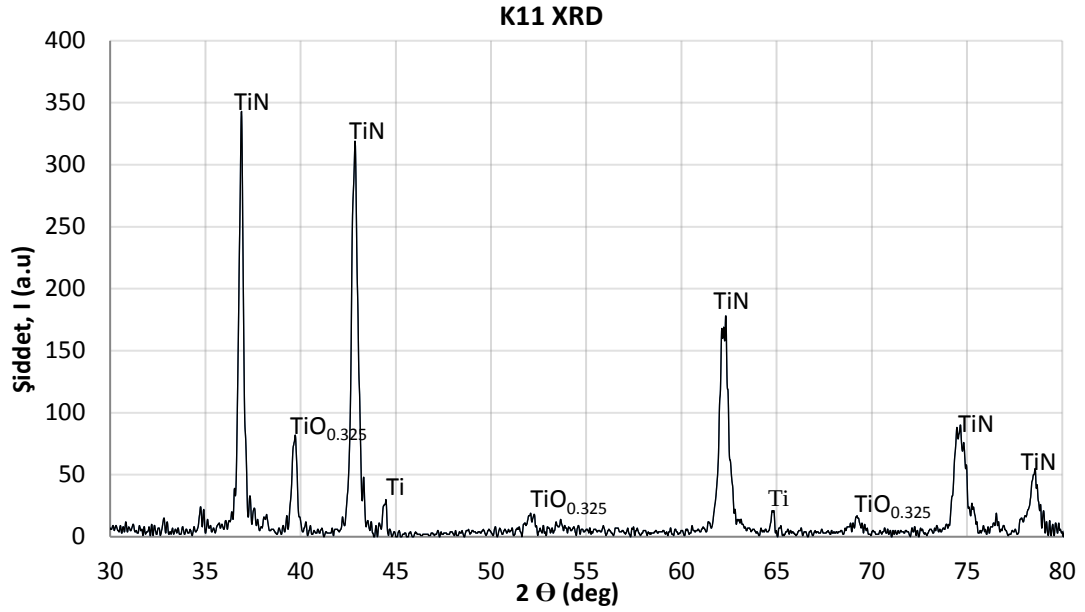
K16 Focus, 35V, 200A, 6 bar N₂ / 2 bar N₂



Şekil 5.26. K11, K12, K15, K16 nolu numunelerin taramalı elektron mikroskop SEM görüntüsü ve EDS analizleri.

K16'da lameller arasındaki gri renkte olan 1-5 nolu noktalardan alınan EDS analiz sonuçlarına göre (N) elementinin ortalama ağ.%17,62 olduğu, (O) elementinin ortalama ağ.%3,42 olduğu, geri kalan miktarın ağ.%79,64 Ti elementi olduğu görülmektedir.

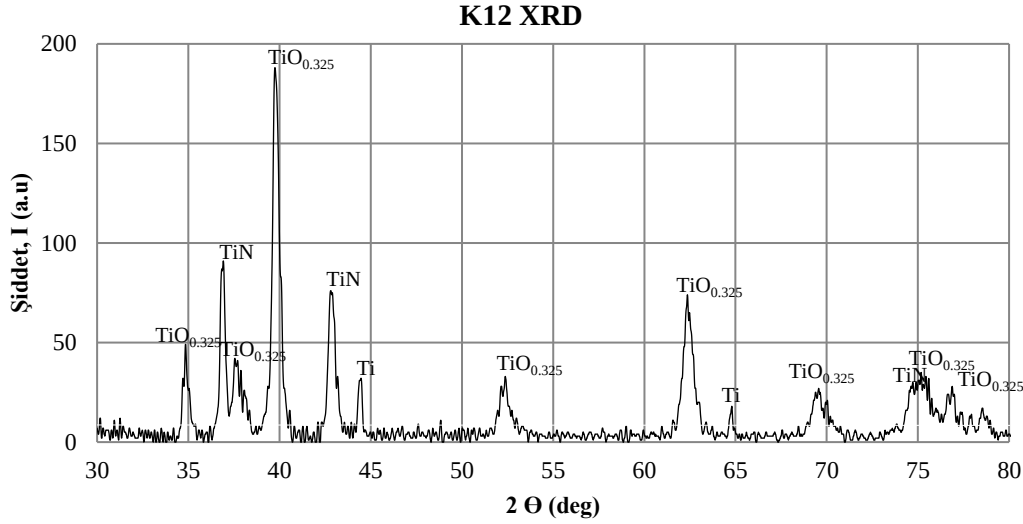
Focus nozul kullanılarak 35V/200A değerlerinde 6 bar hava/2 bar hava ile üretilmiş K11 ve 6 bar Ar/4bar Ar gazı ile üretilmiş K12 nolu kaplamaların faz yapısını analizini gösteren XRD grafikleri Şekil 5.27 ve Şekil 5.28'de verilmiştir. Analiz sonuçları, her iki kaplamada da belirgin miktarda TiN ve TiO_{0.325} fazlarının oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 5.27. Focus nozul, 35V/200A, 6 bar hava atomizasyon/2 bar hava sekonder gazı kullanılarak üretilen K11 kaplamasının XRD grafiği.

K11 numunesinde TiN fazına ait piklerin şiddeti K12'ye kıyasla oldukça yüksek bulunmuş, bu da kaplamanın nitrür fazları açısından zenginleştiğini göstermektedir. Buna karşılık, K12 kaplamasında oksit fazlarına (özellikle $\text{TiO}_{0.325}$) ait piklerin şiddeti K11'e göre daha belirgin hale gelmiştir. Sonuçlar, atomizasyon gaz tipinin hava'dan Ar'a değiştirilmesiyle kaplama yapısında nitrür fazlarının belirgin şekilde azaldığını, oksit fazlarının ise kısmen arttığını ortaya koymaktadır.

Bu durum, hava ile püskürtmede parçacıkların atmosferik azot ile daha yoğun etkileşim göstermesi sonucu nitrülenmenin arttığını; Ar gazı kullanıldığında ise inert ortamın azotla reaksiyonları sınırlayıp oksitlenme eğilimini kısmen artırdığını düşündürmektedir. Her iki kaplamada da az miktarda α -Ti fazı görünmektedir. XRD sonuçları, tüm fazların kristalin yapıda oluştuğunu ortaya koymaktadır. Benzer şekilde, Pawlowski [88] tarafından gaz türünün faz dağılımını ve mekanik özellikleri doğrudan etkilediğini göstermiştir. Zhou & Liu (2018) [63] ise, azot atomizasyon gazı ile püskürtülen Ti kaplamalarda nitrür fazlarının oluştuğunu; buna karşın inert gaz atmosferlerinde (ör. Ar) metalik Ti'nin korunduğunu ve faz bileşiminin gaz reaktivitesiyle doğrudan ilişkili olduğunu göstermiştir.

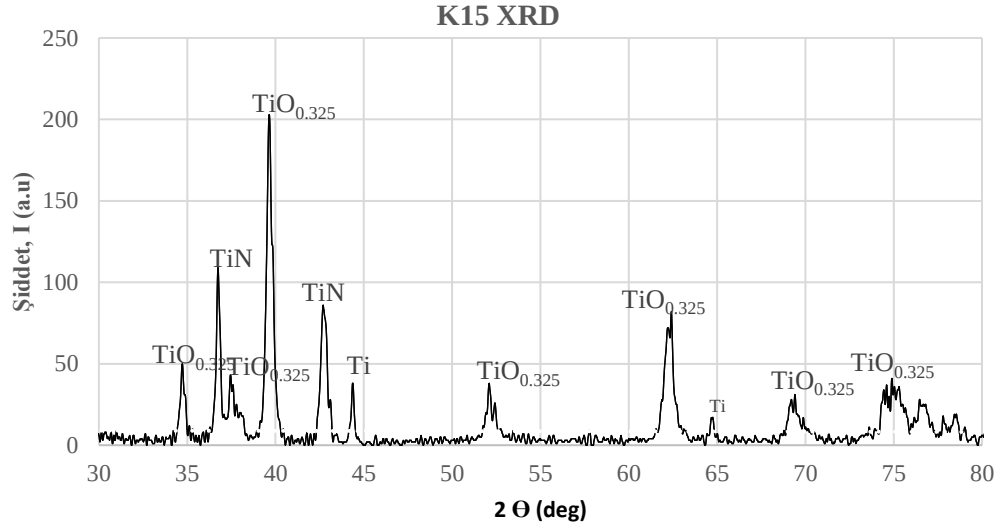


Şekil 5.28. Focus nozul 35V/200A, 6 bar Ar atomizasyonu/2 bar Ar sekonder gazı kullanılarak üretilen K12 kaplamasının, atomizasyon gaz tipi değişimine bağlı XRD grafiği.

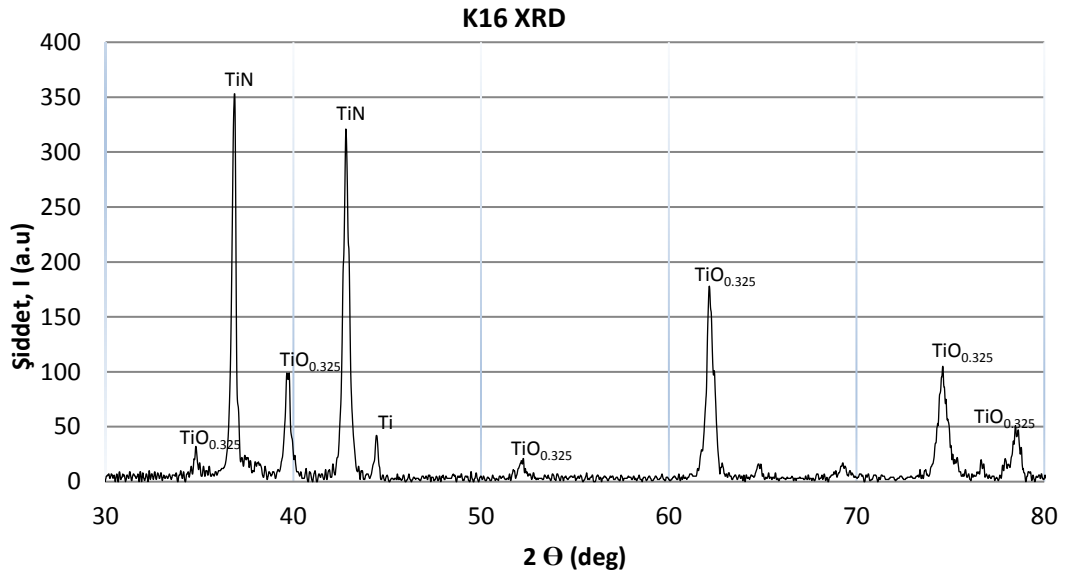
Focus nozulu kullanılarak 35 V/200 A değerlerinde, 6 bar Ar+5%H₂/2 bar Ar+5%H₂ (K15) ve 6 bar N₂/2 bar N₂ (K16) gaz koşullarında üretilen kaplamaların faz yapısı XRD analizleri Şekil 5.29 ve 5.30’da sunulmaktadır. Analiz sonuçları, her iki kaplamada da TiN, TiO_{0.325} ve α-Ti fazlarının bulunduğunu göstermektedir.

K16 numunesinde TiN (osbornite) fazına ait piklerin şiddeti K15’e kıyasla belirgin şekilde daha yüksek bulunmuş, bu da azot atmosferinde üretilen kaplamaların nitrür fazları bakımından zenginleştiğini ortaya koymuştur (Şekil 5.30). Buna karşılık, K15 kaplamasında oksit fazlarına (özellikle TiO_{0.325}) ait piklerin şiddeti K16’ya göre daha fazladır. Bu durum, gaz tipinin Ar+5%H₂’den N₂’ye değiştirilmesiyle nitrürleşmenin yoğunlaştığını, oksitlenmenin ise nispeten azaldığını göstermektedir.

Redükleyici H₂ içeren Ar+5%H₂ karışımı hem primer hem de sekonder gaz olarak kullanılmasına rağmen, K15 numunesinde oksit fazlarının halen belirgin şekilde gözlenmesi dikkat çekicidir. Her iki kaplamada α-Ti fazı korunmuştur. XRD sonuçları, tüm fazların kristalin yapıda oluştuğunu ortaya koymaktadır.



Şekil 5.29. Focus nozul 35V/200A, 6 bar Ar+5%H₂ atomizasyon/ 2 bar Ar+5%H₂ sekonder gazı kullanılarak üretilen K15 kaplamasının XRD grafiği.



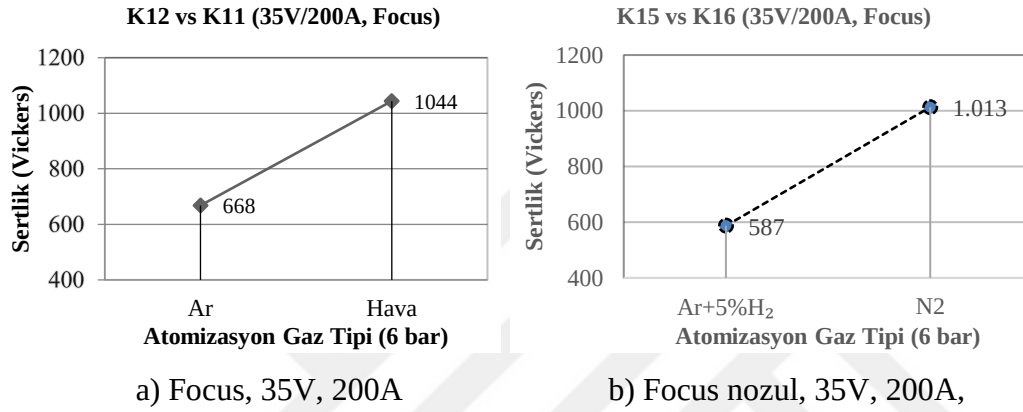
Şekil 5.30. Focus nozul 35 Volt, 200 Amp, 6 bar N₂ atomizasyonu ve 2 bar N₂ sekonder gazı kullanılarak üretilen K16 kaplamasının XRD grafiği.

Atomizasyon gaz tipinin N₂'ye değiştirilmesi, kaplamada nitrür fazlarının yoğun şekilde artmasına ve yapının azotça zenginleşmesine neden olmuştur (Şekil 5.30). Bu nitrür faz bileşimi artışı, mikroyapıda sertliğin de önemli ölçüde yükselmesine neden olmuştur (Şekil 5.31b). Benzer şekilde Zhou ve Liu [63], titanyum kaplamalarda azot atmosferinin TiN oluşumunu teşvik ederek sertliği artırdığını rapor etmiştir.

35 Volt ve 200 A seviyelerinde 6 bar basınçta farklı türde atomizasyon gazları kullanılarak focus nozul ile üretilen kaplamalar karakterize edilmiş; oksit, nitrür, porozite miktarları ve mikrosertlik değerleri genel olarak Tablo 5.8'de verilmiştir.

Tablo 5.8. Atomizasyon gaz tipine bağı olarak K11, K12, K15, K16 kaplamalarındaki oksit, nitrür, porozite ve mikrosertlik değerleri.

Numune, K	Proses Parametreleri					Porozite (%)	Oksit (%)	Nitrür (%)	Mikro Sertlik (HV _{0.3})
	Atomize Gaz Tipi ve Basıncı	Sekonder Gaz Tipi ve Basıncı	Akım (A)	Voltaj (V)	Nozul Tipi				
K11	Hava, 6 bar	Hava, 2 bar	200	35	Focus	20,59	14,75	7,72	1044
K12	Ar, 6 bar	Ar, 4 bar	200	35	Focus	5,60	13	2,75	668
K15	Ar+H ₂ , 6 bar	Ar+H ₂ , 2 bar	200	35	Focus	3,33	13,72	2,67	587
K16	N ₂ , 6 bar	N ₂ , 2 bar	200	35	Focus	32,48	17,62	3,42	1013



Şekil 5.31. Atomizasyon gaz türüne bağı olarak üretilen K11, K12, K15 ve K16 kaplamalarının sertlik değişimleri.

Focus nozulu kullanılarak 6 bar basınçta farklı atomizasyon gaz türleriyle üretilen kaplamaların mikrosertlik sonuçları Şekil 5.31’de verilmiştir. Sonuçlar, primer gaz türünün değişmesiyle mikrosertlik değerlerinde belirgin farklılıklar oluştuğunu göstermektedir.

35 V/200 A parametrelerinde 6 bar hava ile üretilen K11 kaplamasının mikrosertliği 1044 HV_{0.3} olup, aynı koşullarda Ar gazı ile üretilen K12 kaplamasına (668 HV_{0.3}) kıyasla oldukça yüksek bulunmuştur. Bu fark, hava ortamında bulunan azot ve oksijenin nitrür ve oksit fazlarının oluşumunu teşvik etmesine bağlanabilir. Buna karşılık Ar, inert yapısı sayesinde oksidasyon ve nitrürlenmeyi sınırlamış; yüksek basınçta soğutma etkisi göstermesine rağmen, oksit ve nitrür fazlarının sınırlı oluşması nedeniyle sertlik K11’e göre sertlik daha düşük ölçülmüştür (Şekil 5.31a).

Benzer şekilde, 6 bar Ar+5%H₂ gazı ile üretilen K15 kaplamasının mikrosertliği 587 HV_{0.3} olarak ölçülmüş, bu değer 6 bar N₂ gazı kullanılarak elde edilen K16 kaplamasının sertliğine (1013 HV_{0.3}) göre belirgin şekilde daha düşük bulunmuştur. Burada H₂’nin indirgenme atmosferi oluşturarak oksitlenmeyi sınırlaması sertlik

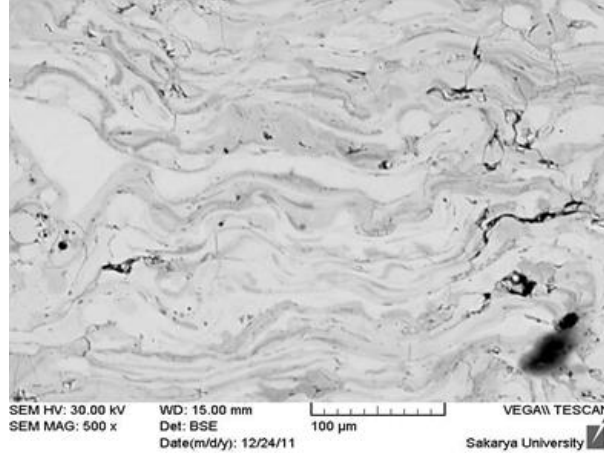
değerini düşürürken, N_2 atmosferi yüksek basınçta yoğun nitrür fazlarının oluşumuna yol açarak sertliği artırmıştır (Şekil 5.31b). Bu sonuç, literatürde de vurgulandığı üzere [90,91], gaz tipinin titanyum esaslı kaplamalarda faz bileşimini ve buna bağlı mekanik özellikleri doğrudan etkilediğini göstermektedir.

5.4.4. Nozul tipi değişiminin kaplamaya etkileri

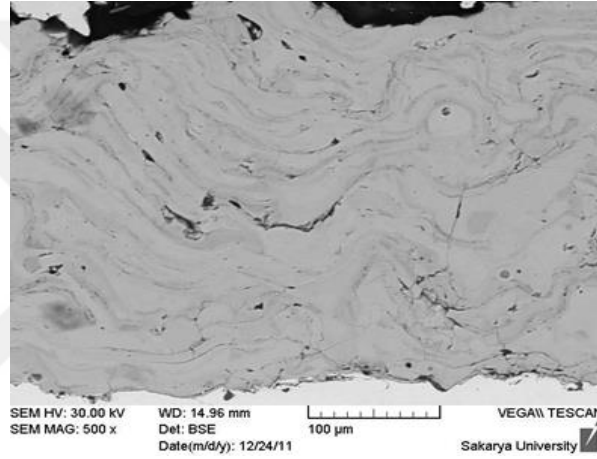
Nozul tipi, elektrik ark püskürtmede kaplama performansını belirleyen kritik bir parametredir. Aynı akım, voltaj ve gaz koşulları altında nozul geometrisi değiştiğinde sprej paterninden partikül hız dağılımına, kaplama yoğunluğu ve yüzey kalitesinden faz bileşimi ve mekanik özelliklere kadar kapsamlı farklılıklar ortaya çıkabilmektedir [16,88]. Focus nozul, dar ve yoğun bir püskürtme deseni sağlayarak kaplamanın daha homojen ve kontrollü oluşmasına olanak tanır; bu da daha düzenli lameller ve nispeten düşük oksidasyon/nitrür oluşumuyla sonuçlanır [88,89]. HV (yüksek hız) nozullar, parçacıklara daha yüksek kinetik enerji kazandırarak kaplama yapışma dayanımı ve yoğunluğunu artırmakta; bununla birlikte, genellikle daha düzgün (daha az pürüzlü) yüzey morfolojisi elde edilmekte ve yüksek sıcaklıklarda oksidasyon riski de artabilmektedir [89]. Bu tür etkiler, gaz tipi ve nozul geometrisinin birlikte optimize edilmesini zorunlu kılar; çünkü nozuldaki kaynaklı akış ve hız farkları, gaz örtüsünün etkinliğini ve parçacıkların atmosferle etkileşimini de değiştirir [16]. Aşağıda, Focus ve HV nozulların kaplamalar üzerindeki etkileri araştırılmıştır:

Nozul tipi değişiminin Ti kaplama yapısına etkisini belirlemek için 30V/175A akım seviyelerinde; 6 bar Ar/2 bar Ar+5%H₂ gazı ve 3,5 bar N₂/3,5 bar N₂ gazları kullanılarak iki farklı nozul (Focus & HV) ile kaplamalar üretilmiştir. Bu şekilde aynı basınçta, aynı akım/voltaj değerlerinde, aynı atomizasyon gazı ile farklı nozul tiplerinde üretilen kaplamaların mikroyapılarının SEM görüntüleri, XRD sonuçları, sertlik ve pürüzlülük karşılaştırmaları aşağıda detaylıca verilmiştir.

Focus nozul 30V/175 A'de 6 bar Ar atomizasyon/ 2bar Ar+5%H₂ sekonder gazı ile üretilen K4 kaplamalarının birikimleri ve bu parametrede üretilen kaplamaların homojenliği, HV nozul 30V/175 A'de 6 bar Ar'a göre üretilen K6 kaplamalarından daha iyi olduğu SEM görüntülerinden (Şekil 5.32 ve 5.33) anlaşılmaktadır.



Şekil 5.32. Focus nozul 30V/175A seviyelerinde 6 bar Ar atomizasyon/2 bar Ar+5%H₂ sekonder gazı ile üretilen K4 kaplamasının SEM görüntüsü.

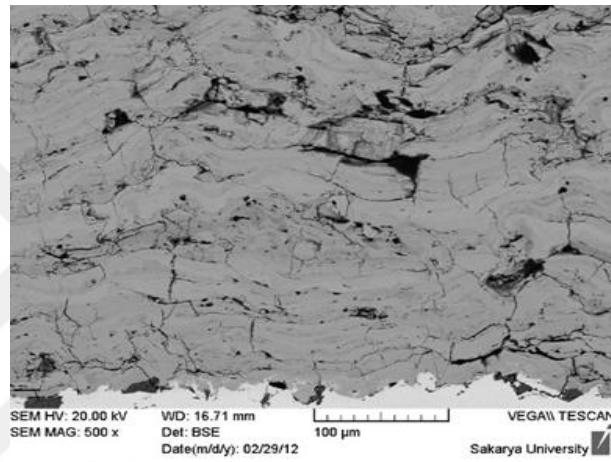


Şekil 5.33. HV nozul 30V/175A seviyelerinde 6 bar Ar atomizasyon gazı ile üretilen K6 kaplamasının SEM görüntüsü.

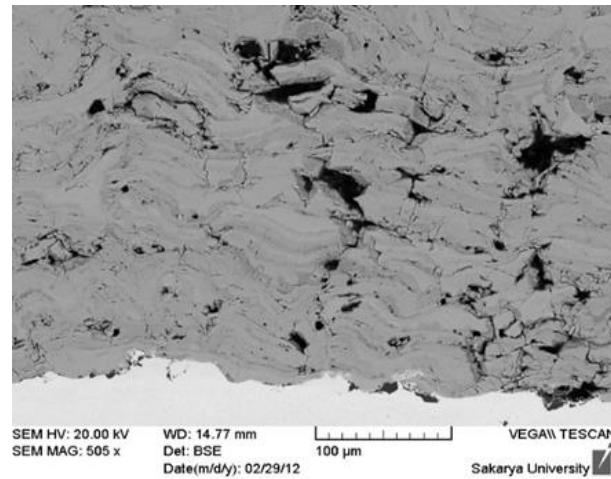
Aynı şekilde Focus nozul 30V/175A, 3,5 bar N₂ atomizasyon/3,5 bar N₂ sekonder gazı ile üretilen K7 kaplamasının birikimleri (Şekil 5.34); HV nozul 30V/175A, 3,5 bar N₂ atomizasyon gazı ile üretilen K8 kaplamalarından daha iyi olduğu SEM görüntülerinden (Şekil 5.35) anlaşılmaktadır. Şekillerdeki kaplama kalınlıklarının farklılığının sebebi atılan paso sayısından kaynaklanmaktadır.

Şekil 5.32–5.35’deki mikroyapı analizleri, nozul tipinin kaplamanın mikroyapısı üzerinde belirleyici etkisi olduğunu açıkça göstermektedir. Focus nozulu ile elde edilen kaplamalar görece daha düzenli lameller içerirken, HV nozulu kullanıldığında lameller sıkışmış fakat porozite ve çatlak yoğunluğu artmıştır. Özellikle 3,5 bar N₂ atmosferinde üretilen K7 (Focus) ve K8 (HV) numunelerinde kırılğan ve gözenekli yapılar net bir şekilde gözlemlenmiştir. Buna karşın, 6 bar Ar atomizasyon gazı ile elde edilen K4 ve K6 örnekleri, daha düşük porozite, çatlak olmaması ve daha yoğun

mikroyapı sergilemiştir; özellikle K4'te daha düzgün istiflenmiş lameller ve yüksek birikim verimi dikkat çekmektedir. Bu bulgular, nozul tasarımının ve işlem parametrelerinin kaplama özellikleri üzerindeki kritik rolünü açıkça ortaya koymaktadır. Benzer şekilde, Forero-Sossa ve ark. (2022), nozul geometrisinin partikül hız dağılımını değiştirerek kaplama porozitesini doğrudan etkilediğini rapor etmiştir [90]. Torkashvand ve ark. (2021) ise nozul konfigürasyonunun kaplama yoğunluğu ve aşınma direnci üzerinde kritik rol oynadığını göstermiştir [89]. Ayrıca, argon gibi inert gazların kullanımı atmosferik oksijen ve azotun etkisini sınırlayarak daha yoğun ve düşük oksitli kaplamalar elde edilmesini sağlamaktadır [89].



Şekil 5.34. Focus nozul, 30V/175 A akım seviyelerinde 3,5 bar N₂ atomizasyon / 3,5 bar N₂ sekonder gaz ile üretilen K7 kaplamasının SEM görüntüsü.

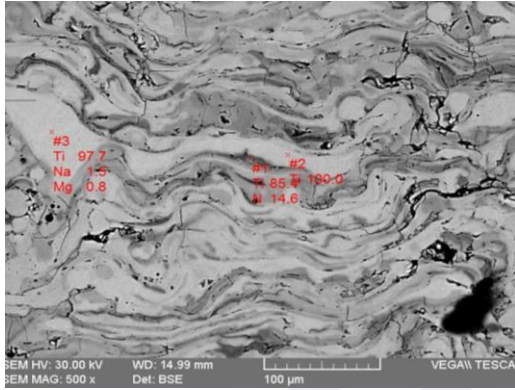


Şekil 5.35. HV nozul, 30V/175A seviyelerinde 3,5 bar N₂ atomizasyon gaz ile üretilen K8 kaplamasının SEM görüntüsü.

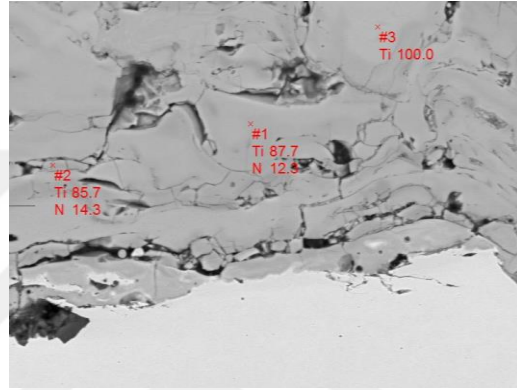
Şekil 5.36'da 6 bar Ar/2bar Ar+5%5H₂ ve 3,5 bar N₂/2bar N₂ gazları ile Focus ve HV nozulları ile üretilmiş kaplama numunelerinden (K4, K6, K7, K8) SEM görüntüsü üzerinde farklı noktalar üzerinden EDS analizi yapılmıştır.

K4'de lameller arasında açık gri renkte olan 1 nolu noktalardan alınan EDS analiz sonuçlarına göre kaplamada N elementinin ortalama ağırlık %14,6 olduğu, geri kalan miktarın ise Ti elementi olduğu tespit edilmiştir. Ti partikülleri lamellar formda çıkmıştır.

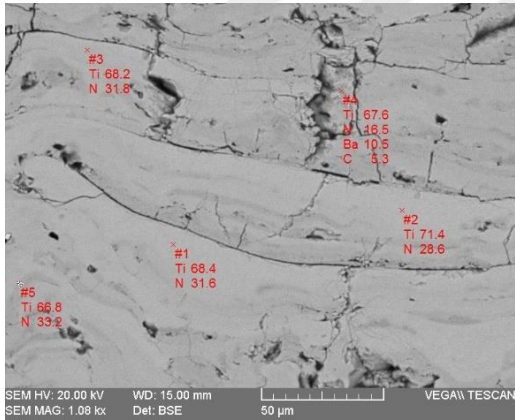
K4 Focus, 30V, 175A, 6 bar Ar/2bar Ar+5%H₂



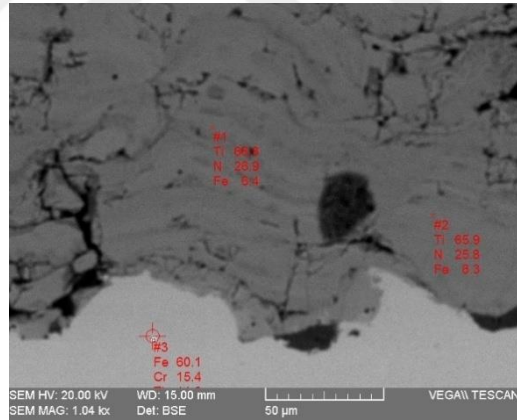
K6 HV, 30V, 175A, 6 bar Ar



K7 Focus, 30V, 175A, 3,5 bar N₂ /2bar N₂



K8 Hv, 30V, 175A, 3,5 bar N₂



Şekil 5.36. K4, K6, K7, K8 nolu numunelerin taramalı elektron mikroskop (SEM) görüntüsü ve EDS analizleri.

K6'da lameller arasında gri renkte olan 1-2 numaralı noktalardan elde edilen EDS analiz sonuçlarına göre N elementinin ortalama ağırlık %13,3, geri kalan miktarın ise Ti elementi olduğu tespit edilmiştir.

K7'de lameller arasında gri renkte olan 1-5 numaralı noktalardan elde edilen EDS analiz sonuçlarına göre N elementinin ortalama ağırlık %28,34, O elementinin ortalama ağırlık %10,5, geri kalan miktarın ise Ti elementi olduğu görülmektedir. Ti partikülleri yassı formda çıkmış, fakat yapıda dikine çatlaklar meydana gelmiştir.

K8'de lameller arasında gri renkte olan 1-2 nolu noktalardan alınan EDS analiz sonuçlarına göre N elementinin ortalama ağırlık %26,35, geri kalan miktarın ise Ti elementi olduğu görülmüştür. Mikro yapıda lamellar arasında çatlaklar ve poroziteler mevcuttur.

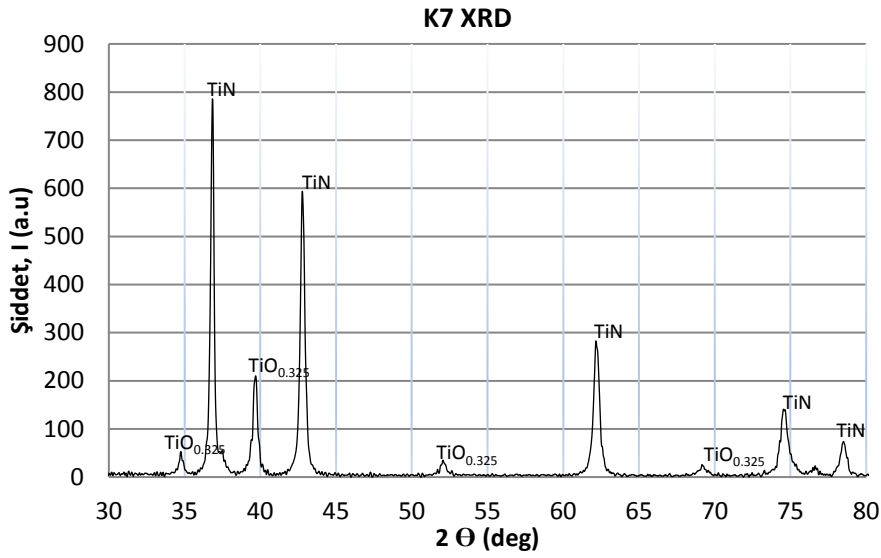
Focus nozul kullanılarak 30 V/175 A akım değerlerinde 6 bar Ar / 2 bar Ar+5%H₂ ile üretilmiş K4 ve HV nozul kullanılarak 6 bar Ar gazı ile üretilmiş K6 numunelerinin faz yapısı analizlerini gösteren XRD grafikleri Şekil 5.8 ve 5.19'da verilmiştir. X-ışını analizlerinde her iki kaplamada da oksit (TiO_{0.325}), nitrür (TiN) ve metalik titanyum (α -Ti) fazları tespit edilmiştir. Ancak K6 kaplamasında α -Ti piklerinin şiddeti ve yoğunluğu belirgin şekilde daha yüksek çıkmıştır. K4 kaplamasında ise oksit piklerinin (TiO_{0.325}) daha yoğun olması, kaplamanın oksit fazları bakımından zengin olduğunu göstermektedir. Buna karşılık K6'da nitrür piklerinin (TiN) şiddeti artarken oksit fazlarının şiddeti görece azalmıştır. Bu durum, HV nozulun sağladığı daha yüksek partikül hızı ve farklı akış rejiminin oksidasyonu sınırlayıp nitrürleşmeyi artırabileceğini göstermektedir [90,16].

K4 kaplamasında Ar+%5H₂ gaz karışımının kullanılmasına rağmen XRD analizlerinde hâlâ belirgin oksit fazları gözlenmiştir. Bu sonuç, H₂'nin indirgeme etkisinin sınırlı kaldığını, oksijenin tamamen bağlanamadığını ve Ti'nin oksijenle reaksiyona girerek oksit fazları oluşturduğunu ortaya koymaktadır. Literatürde de benzer şekilde, H₂ katkısının oksitlenmeyi azaltabilmesine rağmen tamamen ortadan kaldıramadığı ve ortamda azot varlığının nitrür oluşumunu kolaylaştırdığı rapor edilmiştir [58].

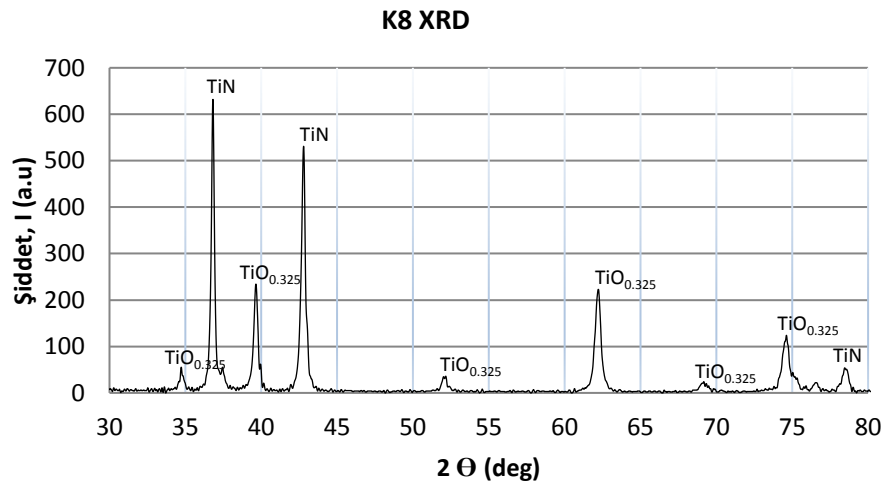
HV nozulu ile elde edilen K6 numunesinde hem oksit hem nitrür fazları gözlenmiş olmakla birlikte, α -Ti piklerinin şiddeti K4'e göre daha fazladır. α -Ti fazının yüksek çıkması, kaplama sırasında ergiyik partiküllerin tam reaksiyona girmeden katılaşması ve kaplama içinde metalik titanyum bölgelerinin korunmasıyla açıklanmaktadır. Nitekim Zhou ve Liu (2019)[62] ile Mrdak ve ark. (2021)[61], plazma sprey ve vakum plazma sprey yöntemleriyle ürettikleri Ti kaplamalarda XRD analizlerinde α -Ti piklerinin baskın çıktığını, bunun da hızlı katılaşma ve sınırlı difüzyondan kaynaklandığını belirtmişlerdir.

Benzer şekilde, Focus ve HV nozul kullanılarak 30 V/175 A akım değerlerinde 3,5 bar N₂ atmosferinde üretilmiş K7 ve K8 kaplamalarının XRD sonuçları Şekil 5.37 ve

5.38’de verilmiştir. Her iki kaplamada da osbornit (TiN) fazının yanı sıra oksit fazları ($\text{TiO}_{0.325}$) tespit edilmiştir. K7’de TiN piklerinin şiddeti K8’e göre daha yüksek çıkarken, oksit piklerinin şiddeti görece olarak daha düşük bulunmuştur. Bu durum Focus nozulun parçacıkların oksijenle etkileşimini sınırladığı, buna karşın azot ile reaksiyona girme olasılığını artırdığı şeklinde yorumlanabilir. Literatürde de benzer şekilde, nozul tipinin püskürtme desenini ve parçacıkların gaz atmosferiyle temas süresini değiştirerek faz kompozisyonunu etkilediği Davis ve ark. (2004) [16] ve Fauchais ve ark. (2014) [58] tarafından belirtilmiştir.



Şekil 5.37. Focus nozul, 30 V/175A, 3,5 bar N_2 atomizasyon gazı ve 3,5 bar N_2 sekonder gazı ile üretilen K7 kaplamasının, nozul tipi değişimine bağlı XRD grafiği.



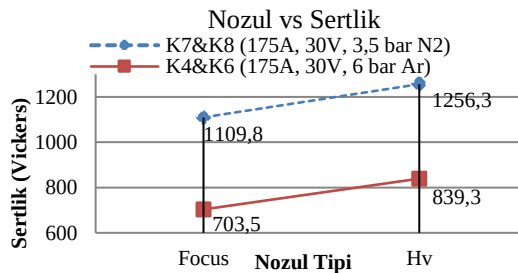
Şekil 5.38. HV nozul, 30V/175A, 3,5 bar N_2 gazı ile üretilen K8 kaplamasının, nozul tipi değişimine bağlı XRD grafiği.

30V ve 175A ark gücü seviyelerinde, 3,5 bar ve 6 bar basınçlar altında Ar ve N₂ atomizasyon gazları kullanılarak farklı nozul tipleriyle üretilen kaplamalar karakterize edilmiş, kaplamaların oksit, nitrür ve porozite miktarları ile mikrosertlik değerleri incelenmiş, elde edilen sonuçlar genel olarak Tablo 5.9'da sunulmuştur.

Tablo 5.9. Nozul tipine bağlı olarak üretilen K4, K6, K7, K8 kaplamalarındaki oksit, nitrür, porozite ve mikrosertlik değerleri.

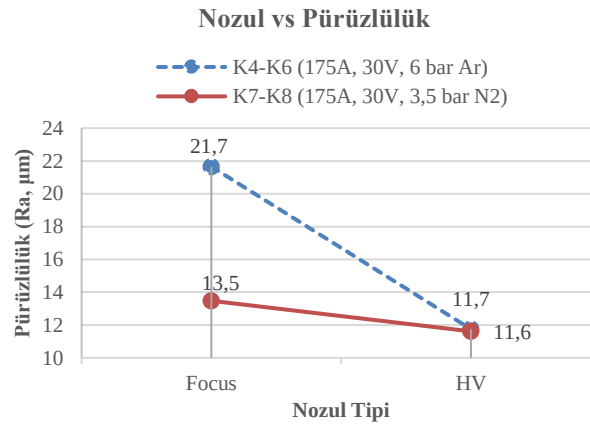
Numune, K	Proses Parametreleri					Porozite (%)	Nitrür (%)	Mikro Sertlik (HV _{0.3})
	Atomize Gaz Tipi ve Basıncı	Sekonder Gaz Tipi ve Basıncı	Akım (A)	Voltaj (V)	Nozul Tipi			
K4	Ar, 6 bar	Ar, 2 bar	175	30	Focus	6,09	14,6	703
K6	Ar, 6 bar	-	175	30	HV	4,90	13,3	839
K7	N ₂ , 3,5 bar	N ₂ , 3,5 bar	175	30	Focus	17,38	27,1	1109
K8	N ₂ , 3,5 bar	-	175	30	HV	21,38	26,35	1256

Nozul tipi değişimine (Focus ve HV) bağlı olarak üretilmiş kaplamaların mikrosertlik sonuçları Şekil 5.39'da sunulmuştur. Sonuçlar, Focus nozulu yerine HV nozulu kullanıldığında sertlik değerlerinde belirgin bir artış olduğunu göstermektedir. Örneğin, Focus nozul 6 bar Ar atmosferinde üretilen K4 numunesinin sertliği 703,5 HV_{0.3} iken, aynı koşullarda HV nozulu ile üretilen K6 numunesinde bu değer 839,3 HV_{0.3}'e yükselmiştir. Benzer şekilde, Focus nozul 3,5 bar N₂ atmosferinde üretilen K7 kaplamasının sertliği 1109,8 HV_{0.3} iken, HV nozulu ile üretilen K8 kaplamasında 1256,3 HV_{0.3} olarak ölçülmüştür. Sertlikteki bu artış, HV nozulu ile püskürtülen parçacıkların daha yüksek hız ve kinetik enerjiye sahip olması sayesinde yüzeye daha etkin yayılması ve daha yoğun bir mikroyapı oluşturmasıyla ilişkilendirilmektedir. Ayrıca, N₂ atmosferinde üretilen kaplamalarda TiN fazlarının yoğunluğunun artması da sertlik artışına katkı sağlamaktadır. Benzer şekilde, nozul tasarımının partikül kinetiğini değiştirerek kaplama yoğunluğunu ve sertlik değerlerini doğrudan etkilediği Pawlowski (2008) [88] ve Torkashand ve ark.(2021) [89] tarafından rapor edilmiştir.



Şekil 5.39. Nozul tipi değişimine bağlı olarak üretilen K4, K6, K7 ve K8 kaplamalarının sertlik değişimleri.

Şekil 5.40’da görüldüğü üzere, nozul tipinin değişimi kaplamaların yüzey pürüzlülüğünü de etkilemiştir. 175A/30V akım ve voltaj değerlerinde, 6 bar Ar ve 3,5 bar N₂ gaz atmosferlerinde Focus ve HV nozullar kullanılarak üretilen kaplamaların pürüzlülükleri karşılaştırılmıştır. Focus nozulu ile 3,5 bar N₂ atmosferinde üretilen K7 kaplamasında ortalama pürüzlülük değeri Ra≈13,5 µm iken, aynı koşullarda HV nozulu ile elde edilen K8 kaplamasında Ra≈11,6 µm olarak ölçülmüş ve belirgin bir değişim gözlenmemiştir. Buna karşın, 6 bar Ar atmosferinde Focus nozulu ile üretilen K4 kaplamasında pürüzlülük Ra≈21,7 µm iken, HV nozulu ile üretilen K6 kaplamasında bu değer Ra≈11,7 µm’ye düşmüştür. Dolayısıyla, özellikle Ar gazı atmosferinde nozul tipinin değişmesiyle pürüzlülükte önemli bir azalma meydana gelmiştir. Bu durum, HV nozulun sağladığı daha yüksek partikül hızları sayesinde damlacıkların yüzeye daha etkin yayılması ve yüzeyin daha düzgün hale gelmesiyle açıklanabilir. Literatürde de benzer şekilde, HV tip nozulların yüzey düzgünlüğünü artırarak daha düşük pürüzlülük değerleri sağladığı rapor edilmiştir [88,89].

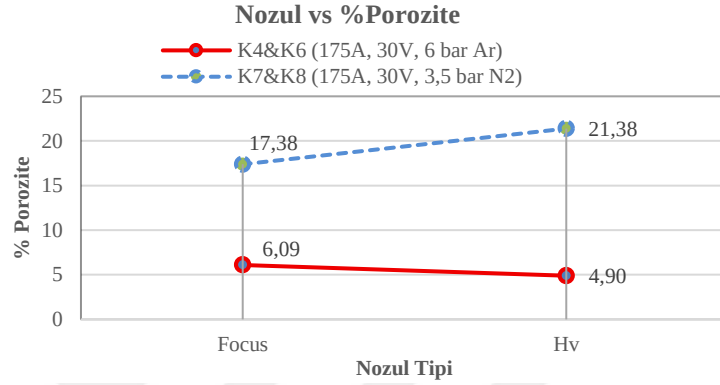


Şekil 5.40. Nozul tipine bağlı olarak üretilen kaplamaların pürüzlülük değerleri.

Şekil 5.41’de görüldüğü üzere, nozul tipinin değişimi farklı gaz atmosfer koşullarında ciddi şekilde porozite değerlerini etkilemiştir. 175 A/30 V parametrelerinde Focus → HV geçişi, N₂ atmosferinde poroziteyi artırırken (K7: %17,38 → K8: %21,38), Ar atmosferinde tersine bir azalma göstermektedir (K4: %6,09 → K6: %4,90).

Bu durum, nitrür oluşumunun neden olduğu gevrekleşme ve mikroçatlak oluşumu ile açıklanabilir. N₂ atmosferinde, HV nozulu ile yüksek hız ve sıcaklığa erişen parçacıklar uçuş sırasında (in-flight) TiN oluşumunu hızlandırırken, bu sert fakat

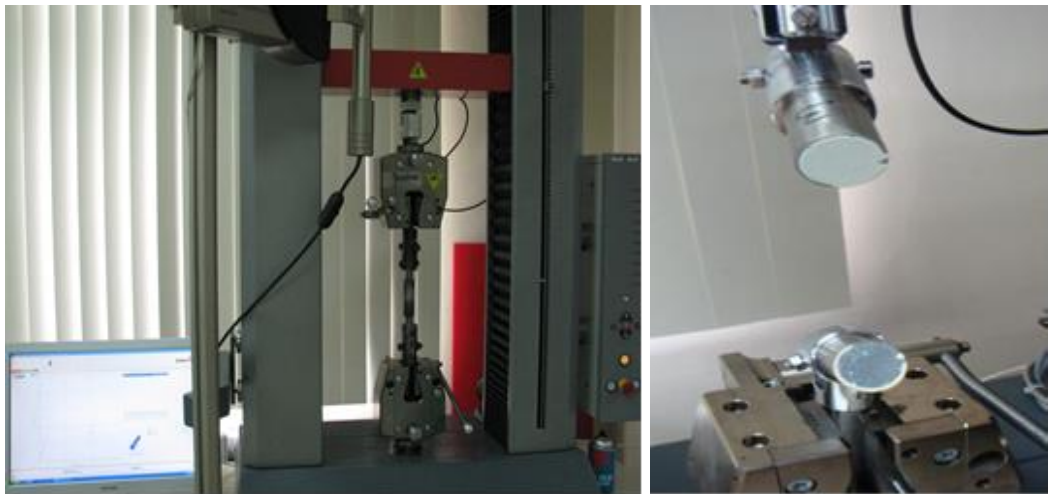
gevrek fazlar lameller arasında boşluk ve çatlak oluşumuna neden olarak porozitenin artmasına yol açabilir [63]. Buna karşın Ar atmosferinde HV nozulu, inert yapısı ve yüksek kinetik enerji sayesinde daha iyi splat yayılımı sağlayarak kaplamanın yoğunlaşmasına ve dolayısıyla porozitenin azalmasına katkıda bulunur [94]. Bu bulgular, parçacık kinetiğinin, atmosferik reaktivitenin ve nozul tasarımının birlikte değerlendirilmesinin gerekliliğini vurgulamaktadır.



Şekil 5.41. Nozul tipine bağlı olarak farklı parametrelerde üretilen kaplamaların porozite değerleri.

5.5. Kaplamaların Yapışma Dayanımı ve Etki Eden Faktörler

Ti esaslı kaplamaların yapışma mukavemetlerinin belirlenmesinde ASTM C633 standardı esas alınmıştır. Test öncesinde, adhesif yapıştırıcının yapışma dayanımı incelenmiştir. Kaplama yüzeylerine, viskoz özelliklere sahip 3M Scotch-Weld Epoxy Adhesive EC-2214 tipi adhesif yapıştırıcı uygulanmış ve kütleme işlemi aşağıdaki şekilde gerçekleştirilmiştir:



Şekil 5.42. ASTM C633 standardına uygun olarak gerçekleştirilen yapışma testi.

Çekme aparatının yüzeyi temizlenip kumlama işlemi uygulandıktan sonra, aparatın yüzeyleri arasına yerleştirilecek kaplama numunesinin her iki yüzeyine, ince bir film tabakası şeklinde yapıştırıcı uygulanmıştır. Numuneler, tutucuya eksen kaçıklığı olmayacak şekilde dikkatlice yerleştirilmiştir. Birden fazla numune, set halinde kürlenmek üzere fırına yerleştirilmiş ve oda sıcaklığından itibaren 5°C/dakika sıcaklık artışıyla 177°C'ye ulaştırılmış, bu sıcaklıkta 2 saat boyunca bekletilmiştir. Kürlenme tamamlandıktan sonra fırın kapatılıp normal soğuma hızında oda sıcaklığına kadar düşmesi beklenmiştir. Soğutmayı hızlandırmak için ekstra bir işlem uygulanmamıştır. Numuneler soğuduktan sonra üniversal çekme test cihazında 0.018 mm/sn hızda çekilmiştir (Şekil 5.42). EAS ile üretilen kaplamaların (kalınlık: 100-1400 µm) yapışma mukavemetleri ise 15-47 MPa arasında değişmiştir.

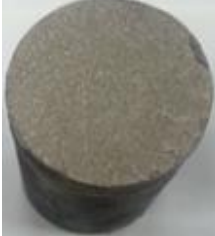
Tablo 5.10'da kopma sonrası yüzey görüntüleri verilmiştir. Bazı deneylerde kopma yapıştırıcı katmanından gerçekleşmiş olup bu durum test yapıştırıcısının beklenen dayanımı sağlamadığını düşündürmektedir. ASTM C633 uygulamalarında kullanılan yapıştırıcının genellikle kaplama mukavemetinden yüksek çekme dayanımına sahip olması ve üretici tarafından belirtilen kürleme parametrelerine uyulması gerekmektedir. Aksi halde numunenin yapıştırıcıdan kopması gerçek kaplama dayanımını maskeleyebilmektedir [85,91].

Test sonrası karşılıklı yüzeylerin incelenmesinde kaplamalarda genellikle kohezif bir ayrılma mekanizmasının meydana geldiğini ortaya koymuştur. Bu durum, bağ tabakasının ara yüzeyde güçlü bir yapışma performansı sergilediğini ve kaplama ile alt tabaka arasındaki bağın sağlamlığını desteklediğini göstermektedir. Ancak, yüksek poroziteye sahip yüzeylerde kohezif ayrılmaların daha sık gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Kaplamalardaki yüksek porozite, artmış oksit/nitrür içerikleri ve/veya yetersiz yüzey hazırlığı (kumlama) ile ilişkilendirilen örneklerde (ör. K14, K15, K16) kohezyon/adhesive kopma gözlenmiştir. Bu durum literatürde porozitenin ve oksit içeriklerinin yapışma mukavemetini olumsuz etkilediği ile uyumludur. Özellikle porozite, kaplamanın mekanik bütünlüğünü zayıflatarak kohezif ayrılmaları artırır ve bu etki yaygın olarak raporlanmıştır [92]. Buna karşılık, uygun yüzey hazırlığı (kumlama), inert atomizasyon gazı kullanımı ve optimizasyon edilmiş proses parametreleri (yeterli parçacık ergimesi / yassılaşıma) ile üretilmiş örneklerde daha yüksek yapışma mukavemeti elde edilmiştir (ör. K13).

Tablo 5.10. Yapıştırıcı, K11 ve K13 nolu kaplamaların yapışma dayanımı testi sonrası yüzeylerin makro görüntüleri ve kopma analizi.

Kaplama No	Üretim Parametresi	Yapışma testi sonrası makro yüzey	Sonuçlar
Yapıştırıcı Testi			Çekme Dayanımı: 42 MPa Kopma, aparatlar arasındaki yapıştırıcıdan olmuştur. Yapıştırıcının beklenenden (<55MPa) daha az değerinde kopmasının nedenleri: Fırın ortamında kürlenme sıcaklığının artış hızı fazla verilmiş olabilir veya Yapıştırıcı çok ince sürülmüş olabilir veya Kumlama iyi yapılmamış olabilir.
K11	Focus, 35V/200A 5bar Hava /2bar Hava		Çekme dayanımı: 47 MPa Kopma, kaplama ile çekme aparatı arasında kalan yapıştırıcıdan olmuştur. Kaplama yüzeyinde çok az bir kısımda (yaklaşık %8) kaplamadan kopmuştur.
K13	Focus, 35V/200A 6bar Ar /2bar Ar		Çekme Dayanımı: 34 MPa Kopma, %100 kaplamadan olmuştur. Ayrılma yüzeyi kaplama tabakasıdır.

Tablo 5.10. (Devamı) K14, K15 ve K16 nolu kaplamaların yapışma dayanımı testi sonrası yüzeylerin makro görüntüleri ve kopma analizi.

Kaplama No	Üretim Parametresi	Yapışma testi sonrası makro yüzey	Sonuçlar
K14	Focus 35V/200A 6bar Ar /2bar Ar+H ₂	 	Çekme Dayanımı: 15 MPa Kopma, %100 kaplamadan olmuştur. Yapışma dayanımı düşük çıkmıştır. Kopma kaplama yüzeyinden olmuştur
K15	Focus 35V/200A 6bar Ar+H ₂ /2bar Ar+H ₂	 	Çekme Dayanımı: 31 MPa Kopma, tamamen kaplama yüzeyinde meydana gelmiştir. Kopan Yüzeyde herhangi bir kaplama atığı gözlenmemiştir. Kaplama yüzeyi düzgün bir şekilde kopartılmıştır.
K16	Focus 35V/200A 6bar N ₂ /2bar N ₂	 	Çekme Dayanımı: 23 MPa Kopma, kaplama ile metal altlık arasında olmuştur. Kopma olayı %100 kaplamadan olmuştur.

Bu sonuçlar literatürde bildirilen genel eğilimlerle paraleldir [96,97]. Eksik veya beklenmeyen sonuçların (ör. yapıştırıcı kopması) giderilmesi için yapıştırıcı uygulama/kürleme prosedürünün gözden geçirilmesi, kopma yüzeylerinin noktasal EDS analizi ile doğrulanması ve yüzey hazırlama (kumlama koşulları) tekrarı önerilir.

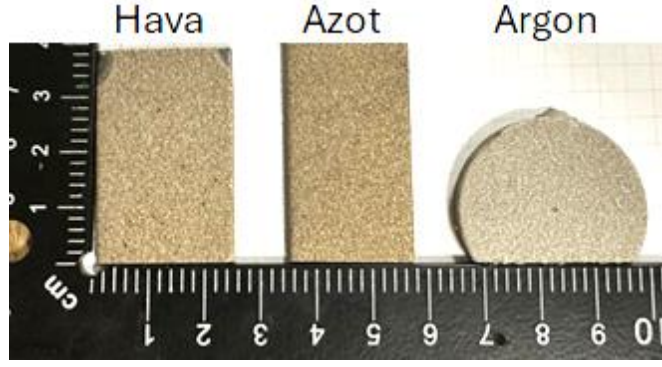
5.6. Optimize Edilmiş Parametrelerle Üretilen Kaplamaların İncelenmesi

Bu tez kapsamında yürütülen ön çalışmalarda; akım, gerilim, atomizasyon gazı basıncı ve türü ile nozül tipi gibi değişken parametreler altında kaplamalar üretilmiş, bu kaplamalar mikroyapı, sertlik ve X-ışınları analizleri açısından karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Önceki deneysel çalışmalarda genellikle söz konusu proses parametrelerinin kaplama özelliklerine etkileri araştırılmışken, bu aşamada en uygun üretim parametreleri belirlenerek optimum koşullar oluşturulmuştur (Tablo 5.11). Oluşturulan optimizasyon tablosundaki kaplamalar yeniden değerlendirilmiş ve yapılan son analizler sonucunda en iyi kaplama özelliklerinin 35 V/200 A ve 6 bar Ar, N₂ ve hava atomizasyon gazı basıncında elde edildiği tespit edilmiştir. Bu doğrultuda nihai tez numunelerinin üretiminde sekonder gaz olarak 2 bar Ar + %5 H₂ kullanılmış, sprej mesafesi 12 cm’de sabit tutulmuş ve numuneler 35 V/150 A ile 35 V/200 A parametreleri altında yeniden üretilmiştir.

Tablo 5.11. Optimize kaplamalara ait üretim parametreleri.

Atomize Gaz Türü	Kaplama No	Atomize Gaz Bazıncı	Akım	Volt	Seknd Gaz Türü	Seknd Gaz Bazıncı
Ar (Argon)	Av	4	150	35	Ar+%5H ₂	2
	Ax	6	150	35		
	Ay	4	200	35		
	Az	6	200	35		
N ₂ (Azot)	Nv	4	150	35	Ar+%5H ₂	2
	Nx	6	150	35		
	Ny	4	200	35		
	Nz	6	200	35		
Hava	Hv	4	150	35	Ar+%5H ₂	2
	Hx	6	150	35		
	Hy	4	200	35		
	Hx	6	200	35		

Optimize parametrelerle üretilen yeni kaplamalar SEM, XRD ve abrazif aşınma testlerine tabi tutularak analiz edilmiştir. Atomizasyon gaz türüne bağlı olarak üretilen kaplamaların üst yüzey makro görüntüleri Şekil 5.43’te görülmektedir.



Şekil 5.43. Farklı atomizasyon gaz türlerinde üretilen kaplamaların üst yüzey makro görüntüleri.

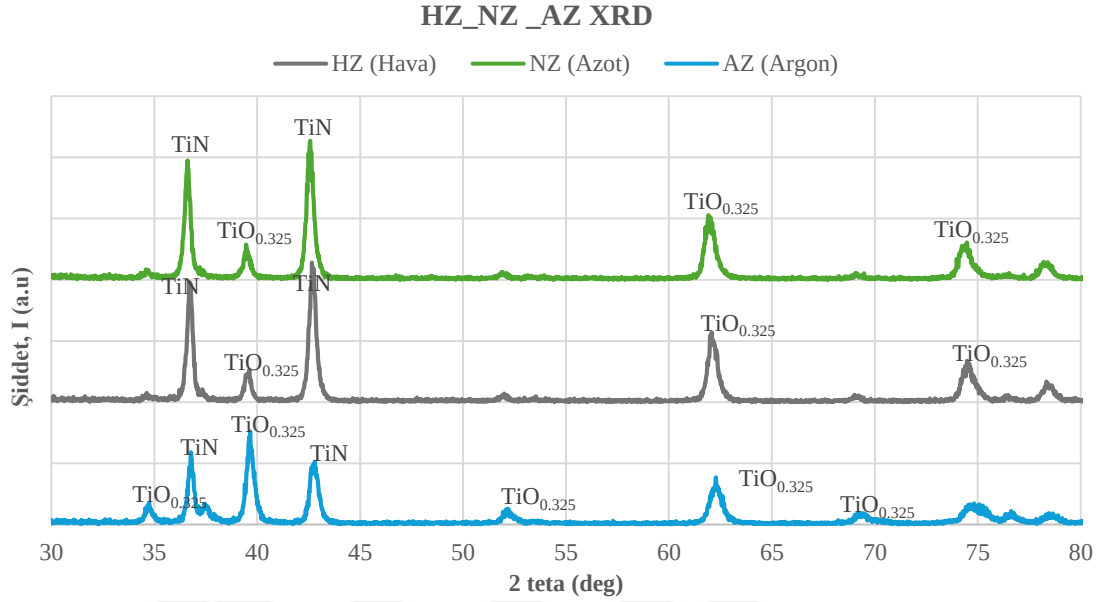
Atomizasyon gaz türüne bağlı olarak üretilen kaplamaların yüzey renklerinde belirgin farklılıklar gözlenmiştir. Hava ile püskürtülen kaplamalarda yüzeyin sarımtırak bir renk aldığı belirlenmiştir. Havanın %78 oranında azot içermesi nedeniyle püskürtme sırasında kaplamalarda hem oksidasyon hem de nitrülenme meydana gelmiş, bu durum titanyum oksit ve titanyum nitrür fazlarının oluşumuna işaret etmiştir. Bu yüzden kaplamaların rengi açık sarı olmuştur.

Saf azot (%100 N₂) kullanıldığında kaplamaların yüzey rengi koyu sarıya dönmüş, bu da kaplamanın büyük oranda titanyum nitrür (TiN) fazından oluştuğunu göstermiştir. Nitrür fazlarının baskın olduğu koyu sarı renk, literatürde de TiN'in karakteristik rengi olarak rapor edilmiştir (Zhou & Liu, 2019) [62].

Argon gazı ile üretilen kaplamalarda ise yüzey rengi açık gri olup, metalik titanyumun doğal rengiyle uyum göstermektedir. Bununla birlikte sekonder gaz olarak kullanılan Ar+%5H₂ karışımı, redükleyici etkisiyle oksidasyon eğilimini azaltmıştır. Ancak bu etki, sekonder gaz basıncına ve miktarına bağlı olarak kaplamalarda oksidasyon ve nitrülenmenin tamamen engellenmesine yeterli olmamıştır. Benzer şekilde Mrdak ve ark. (2021), argon atmosferinde üretilen Ti kaplamalarda daha fazla metalik Ti fazının korunduğunu, oksit ve nitrür oluşumunun ise sınırlı kaldığını rapor etmiştir [61].

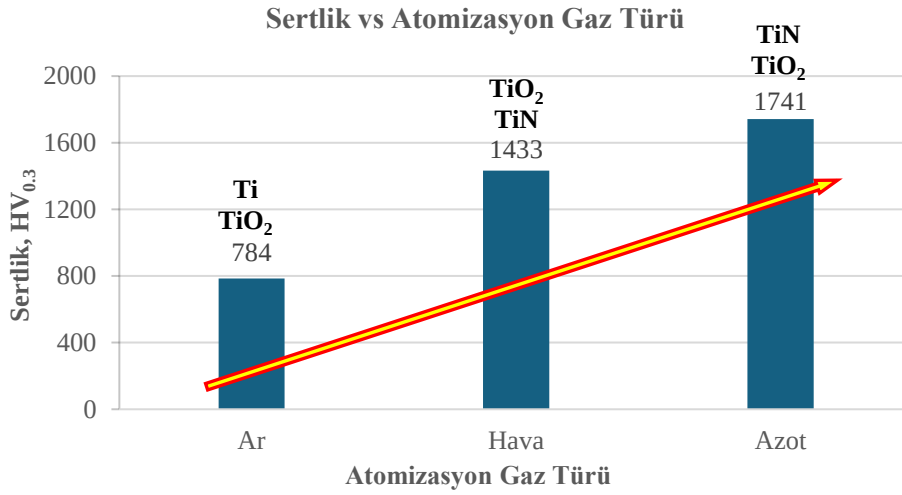
Farklı atomizasyon gaz türlerinde üretilen kaplamaların X-ışınları difraksiyon paternleri Şekil 5.44'te verilmiştir. Analizlerde kaplama bünyesinde titanyum oksit (TiO_{0.325}) ve titanyum nitrür (TiN) fazlarının oluştuğu tespit edilmiştir. Hava ve azot atmosferlerinde üretilen kaplamalarda TiN piklerinin şiddetinde belirgin bir artış gözlenmiştir. Buna karşılık, argon gazı kullanılarak üretilen kaplamalarda TiN piklerinin şiddeti düşük, TiO_{0.325} esaslı fazların ise nispeten daha yüksek şiddette

olduğu görülmektedir. Bu bulgular, oksijen ve azot içeren gaz atmosferlerinin nitrür ve oksit oluşumunu teşvik ettiğini, inert atmosfer olan argonun ise nitrürleşmeyi sınırlayarak oksit oluşumunu kısmen artırdığını göstermektedir.



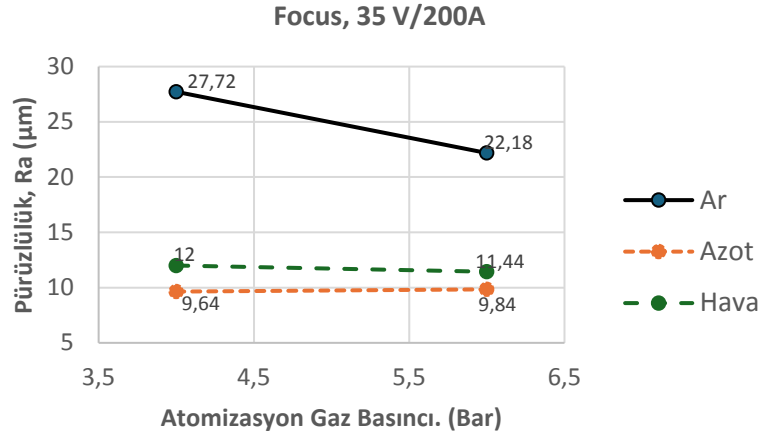
Şekil 5.44. Atomizasyon gaz türüne bağlı olarak üretilen AZ (Ar-atomize), HZ (hava-atomize), NZ (N₂-atomize) kaplamaların XRD paternleri.

Kaplamaların yapılan mikro sertlik ölçüm sonuçları Şekil 5.45'te görüldüğü üzere, Ar atmosferinde atomize edilerek üretilen AZ kaplaması ortalama 784 HV_{0.3} sertlik göstermiştir. Bu durum, XRD analizlerinde belirlenen metalik α -Ti fazının baskın oluşuyla uyumludur. Hava ile atomize edilen HZ kaplamasının sertliği ortalama 1433 HV_{0.3} olup, bu artış, kaplama bünyesinde yoğun olarak oluşan TiO_{0.325} esaslı oksit fazlarından kaynaklanmaktadır. En yüksek sertlik ise N₂ gazı ile üretilen NZ kaplamasında 1741 HV_{0.3} olarak ölçülmüştür. Bu değer, kaplamada TiN gibi sert nitrür fazlarının yoğunluğu ile açıklanabilir. Dolayısıyla, sertlik değerlerindeki artış sırası (Ar < Hava < N₂), XRD analizleriyle elde edilen faz kompozisyonlarıyla tam bir uyumluluk göstermektedir. Bu eğilim literatürde de raporlanmıştır. Zhou ve Liu (2019) plazma sprey titanyum kaplamalarında nitrür fazlarının sertliği belirgin ölçüde artırdığını [62], Stachowiak ve Batchelor (2013) oksit katkılı kaplamaların metalik titanyuma göre daha yüksek sertlik sergilediğini [93], Mrdak ve ark. (2021) ise faz dönüşümlerinin kaplama sertliğinde kritik rol oynadığını belirtmişlerdir [61].



Şekil 5.45. Atomizasyon gaz türüne bağlı olarak üretilen kaplamaların sertlik değerleri.

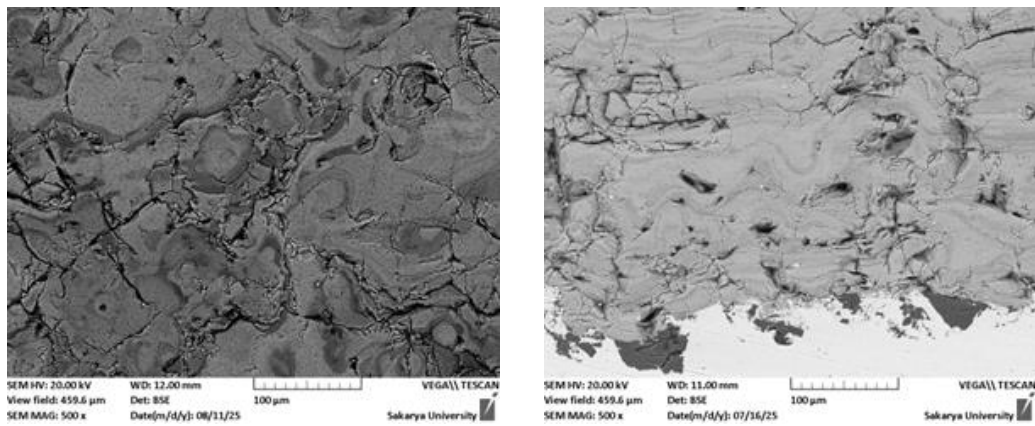
Kaplamaların yüzey pürüzlülük değerlerine ilişkin ölçüm sonuçları Şekil 5.46’da sunulmuştur. Argon gazı kullanılarak üretilen kaplamalarda, gazın özgül ısı kapasitesinin nispeten düşük olması ($C_p \approx 520 \text{ J/kg} \cdot \text{K}$) nedeniyle püskürtme sırasında ergiyik partiküller daha hızlı katılmış, artan atomizasyon gazı basıncıyla birlikte yüzey pürüzlülüğü değerlerinde belirgin bir azalma gözlenmiştir. Buna karşılık, hava ($C_p \approx 1005 \text{ J/kg} \cdot \text{K}$) ve azot ($C_p \approx 1040 \text{ J/kg} \cdot \text{K}$) gibi daha yüksek özgül ısı kapasitesine sahip gazlarla gerçekleştirilen püskürtme işlemlerinde partiküllerin soğuma hızı daha düşük olduğundan, gaz basıncındaki artışın yüzey pürüzlülüğü üzerindeki etkisi sınırlı kalmıştır. Bununla birlikte, hava ve azot gazlarıyla üretilen kaplamaların pürüzlülük değerleri, argon gazıyla üretilenlere kıyasla genel olarak daha düşük bulunmuştur. Benzer şekilde, Pawlowski (2008) atomizasyon gaz türünün partikül soğuma davranışı ve yüzey morfolojisi üzerindeki kritik etkisini vurgulamış [88]; Fauchais ve ark.(2014) ise argon atmosferinde hızlı soğuma nedeniyle daha pürüzlü yüzeylerin, azot ve hava ortamlarında ise daha düşük pürüzlülüğün raporlandığını belirtmiştir [58].



Şekil 5.46. Atomizasyon gaz türüne bağlı olarak 4 bar ve 6 bar basınç değerlerinde focus nozul ile üretilen kaplamaların pürüzlülük değerleri.

Atomizasyon gazı türü (Ar, N₂, Hava), ark sprey kaplamalarda ergiyik damlacıkların soğuma hızı, oksitlenme/nitrürleşme eğilimi, lamel oluşumu ve porozite üzerinde doğrudan etkili olmuştur. Optimize edilmiş şartlarda ancak farklı atomizasyon gaz türleri (Ar, N₂ ve Hava) kullanılarak üretilen Ti kaplamaların üst yüzey ve kesit mikro yapı SEM görüntüleri Şekil 5.47–5.49’da verilmiştir.

Optimize edilmiş şartlarda hava atmosferinde üretilen kaplamalar, oksidasyona bağlı olarak daha kırılğan bir mikroyapı sergilemiştir. Kaplamanın üst yüzeyinde ağ şeklinde çatlaklar gözlenmiş, kesit görüntülerinde ise lameller boyunca hem dik hem de paralel çatlakların geliştiği görülmüştür (Şekil 5.47). Bu durum, püskürtme sırasında atmosferik oksijenle yoğun temas sonucu oksit fazlarının artmasına ve gerilme birikiminin çatlak oluşumunu teşvik etmesine bağlanabilir.

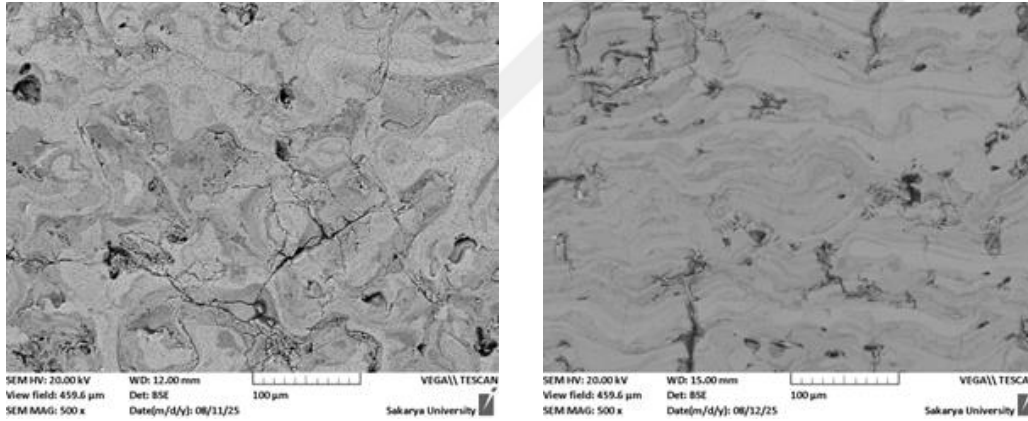


Şekil 5.47. Focus nozul 35V/200A seviyelerinde 6 bar hava /2 bar Ar+%5H₂ sekonder gazı ile üretilen HZ kaplamasının üst yüzey ve kesit SEM görüntüsü.

Benzer şekilde Fauchais ve ark. (2014), oksijen içeriği yüksek ortamlarda üretilen titanyum kaplamaların oksitlenme eğiliminin arttığını ve bunun çatlak yoğunluğunu yükselttiğini rapor etmiştir [58]. Ayrıca Mrdak ve ark. (2021), oksit fazlarının kaplama bütünlüğünü zayıflatarak mikroyapısal kusurları artırdığını bildirmiştir [61].

Azot atmosferinde üretilen kaplamalar, kısmen ince lamel yapılı ve yoğun bir mikroyapı sergilemiş, ancak az sayıda çatlak gözlenmiştir (Şekil 5.48). Bu durum, azotun titanyumla reaksiyona girerek sert ve kompakt TiN fazlarını oluşturmamasından kaynaklanabilir. Nitrür fazları yapısal bütünlüğü artırmış, çatlak ilerlemesini kısmen engellemiştir.

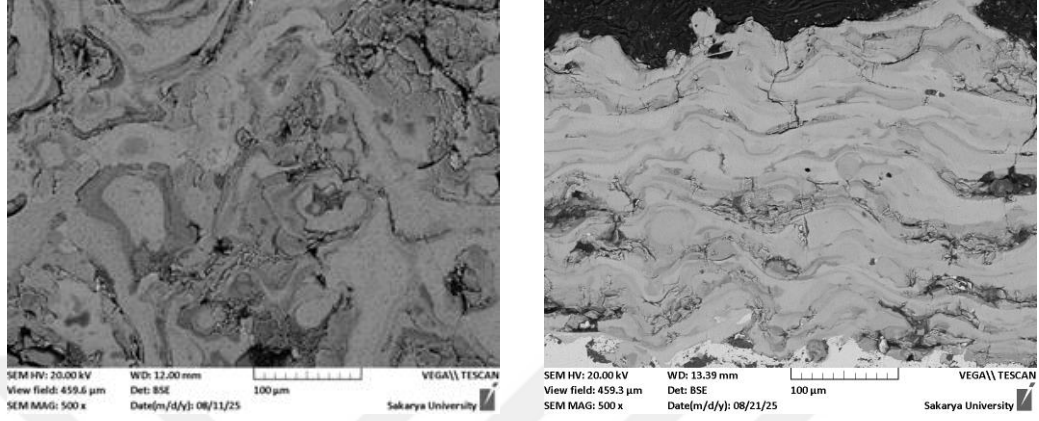
Zhou & Liu (2019), N₂ atmosferinde üretilen Ti kaplamalarda nitrür fazlarının baskın hale geldiğini ve bunun mikroyapıda daha yoğun ancak kırılgan özelliklere yol açtığını rapor etmiştir [62]. Ayrıca Valente ve ark. (2000), reaktif plazma sprey ile nitrür faz içeriğinin artmasının kaplama sertliğini ve yoğunluğunu belirgin şekilde iyileştirdiğini ifade etmektedir [94].



Şekil 5.48. Focus nozul 35V/200A seviyelerinde 6 bar Azot /2 bar Ar+%5H₂ sekonder gazı ile üretilen NZ kaplamasının üst yüzey ve kesit SEM görüntüsü.

Argon atmosferinde üretilen kaplamalar ise nispeten daha kalın lamel yapılarıyla dikkat çekmiş, tabakanın daha kaba bir mikro yapı sergilediği belirlenmiştir (Şekil 5.49). Bu durum, argon gazının inert yapısı ve düşük özgül ısı kapasitesine bağlı olarak püskürtme sırasında daha düşük sıcaklıkların oluşmasıyla açıklanabilir. Yer yer lameller arası çatlaklar gözlenmiş olsa da, argon atmosferi oksidasyon ve nitrürlenmeyi sınırladığı için kaplamalarda metalik titanyum fazının korunma oranı artmıştır.

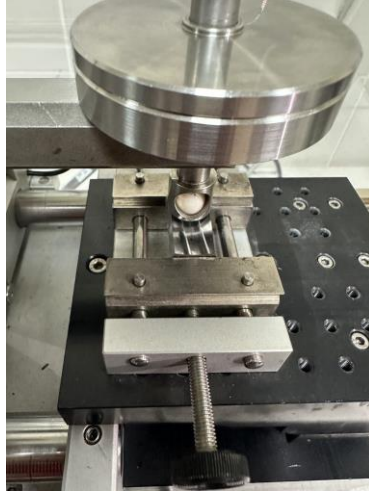
Davis (2004), argon atmosferinde üretilen kaplamaların oksitlenmeye daha az eğilim gösterdiğini ve metalik Ti fazının korunma oranının daha yüksek olduğunu vurgulamıştır [16]. Pawlowski (2008)'de inert gaz kullanımının kaplama yoğunluğunu artırdığını ve oksit faz oluşumunu azalttığını bildirmiştir [88].



Şekil 5.49. Focus nozul 35V/200A seviyelerinde 6 bar Argon/2 bar Ar+%5H₂ gazı ile üretilen AZ kaplamasının üst yüzey ve kesit SEM görüntüsü.

5.6.1. Abrazif aşınma test sonuçları ve tartışma

Elektrik ark püskürtme yöntemiyle üretilen Ti esaslı optimize bu kaplamaların aşınma davranışları ball on disc yöntemiyle incelenmiştir. Şekil 5.50'de CSM marka cihaza ait test düzeneği gösterilmiştir. Yüzey pürüzlülüğü etkisi minimize edilmesi amacıyla kaplamalar aşınma testinden önce zımparalanmış ve parlatılmıştır. Optimum parametrelerle üç farklı gaz atmosferi altında üretilen kaplamalardan 10×25 mm boyutlarında numuneler hazırlanarak 10 mm çapında alümina bilye ile 5 N basınç altında kaplamanın üzerinde 1000 m ileri geri git gel hareketiyle kaplamalar aşındırılmıştır (Şekil 5.51). AZ, HZ ve NZ nolu kaplamaların ball-on-disk (5 N, 1000 m, alümina bilye) abrazif (aşındırıcı) aşınma testlerine ait SEM analizleri Şekil 5.52–5.54'de verilmiştir.



Şekil 5.50. Abrazif aşınma test cihazı.

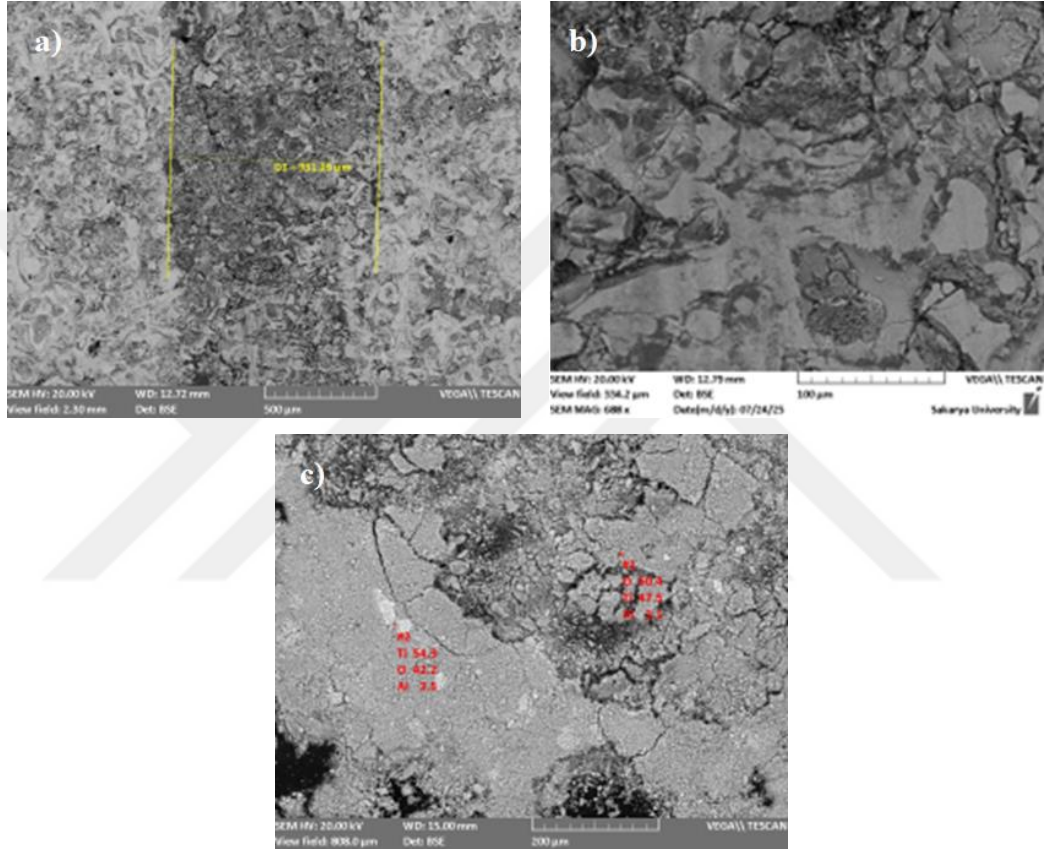


Şekil 5.51. Abrazif aşınma test numuneleri ve aşınma izleri.

AZ (Ar-atomize) kaplamalarında geniş aşınma izleri (931 μm) ve belirgin plastik deformasyon gözlenmiştir. Aşınma ürünleri metalik karakterde olup yüzeyde yığınlar meydana gelmiştir (Şekil 5.52). Bu davranış, metalik α -Ti fazının düşük sertlik ve yüksek plastik deformasyon eğilimiyle uyusmaktadır. Bu nedenle AZ kaplamaları en düşük aşınma direncini göstermişlerdir. Bu sonuç, Archard tipi aşınma ilişkisi ve plastik aşınma literatürüyle de uyumludur [95,96].

Aşınma izlerinde geniş plastisite alanları ve yığın oluşumları gözlenmiştir. Aşındırıcı alümina bilye, düşük sertlik gösteren metal esaslı kaplamanın üzerinde aşırı plastik deformasyona sebep olarak, kaplama yüzeyini kazıyıp aşınma izinin çevresine yığılmasını sağlamıştır. Aşırı plastik deformasyona zorlanan yüzeyler üzerindeki bazı bölgeler pekleşip şekil değiştirme kabiliyeti azaldığı için bilye hareketine dik mikro çatlaklar oluşmuştur (Şekil 5.52a, b). Aşınma sonrası yüzeyde kalan parçacıkların üzerine yapılan SEM-EDS çalışmaları (Şekil 5.52c), yukarıda açıklanan aşınma mekanizma önerisini desteklemektedir. EDS analizlerinde Ti yoğunluğu yüksek olup oksijen seviyelerinin sınırlı olduğunu, bu da oksit film tabakasının zayıf olduğunu (Pawlowski, 2008) çalışmasında göstermiştir [88].

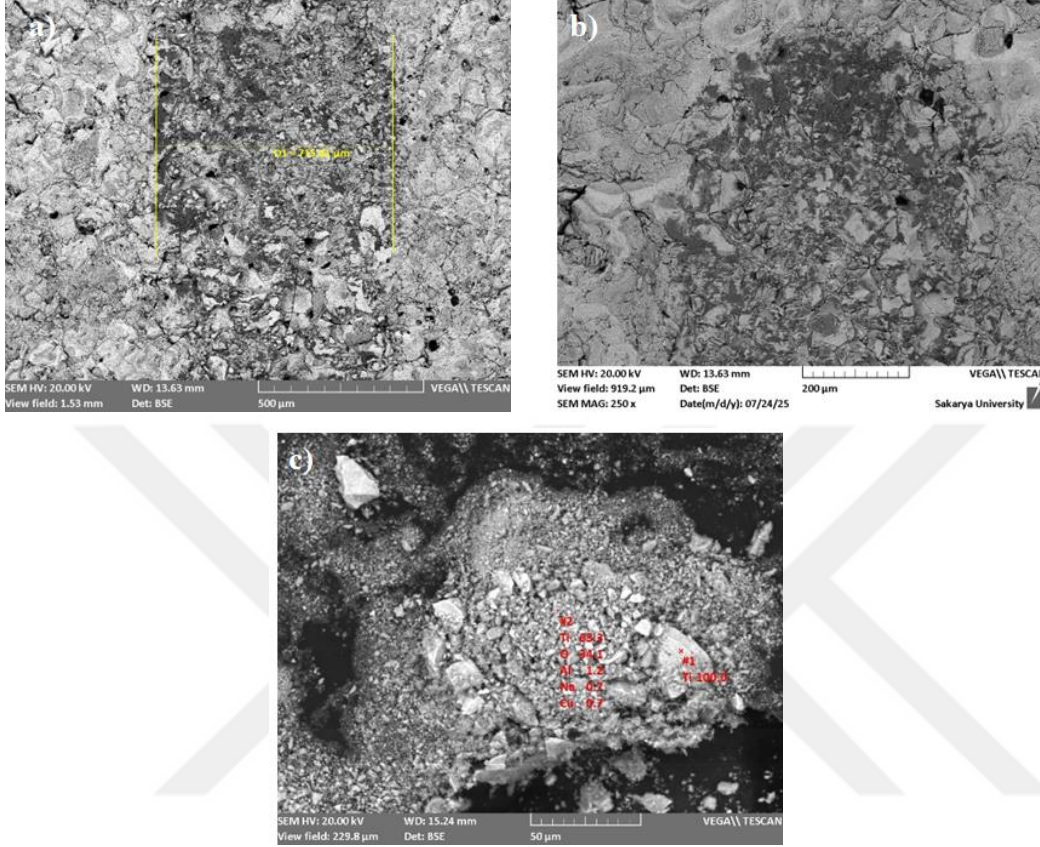
Aşınan ve yüzeyden ayrılan tozlar metalik karakterli olup daha masif yapıdadır. Bir başka deyişle, diğer kaplamalar gibi gevrek şekilde ufalanmamıştır. Aşınma ürünleri metalik karakterli ve sünek deformasyona işaret etmektedir. Bu davranış, Archard tipi aşınma ilişkisi ve plastik aşınma literatürüyle uyumludur [95]. Ayrıca yüksek temas yükü ve alt tabaka sertliği koşullarında oluşan koruyucu tabakaların sürtünme ve aşınma davranışını etkilediği Stott ve Jordan (2001) tarafından da gösterilmiştir [97]. Yüzeyden ayrılan partiküllere az miktarda bilyeden kopan parçalar da sıvanmıştır.



Şekil 5.52. Focus nozul 35V/200A seviyelerinde 6 bar Ar atomizasyon/2 bar Ar+%5H₂ sekonder gazı ile üretilen AZ kaplamasının aşınma izinin SEM görüntüsü. a)Aşınma iz genişliği b)Aşınma bölgesi c)Aşınma tozları.

HZ (hava-atomize) kaplamasının mikro yapısal aşınma görüntüleri Şekil 5.53’da verilmiştir. HZ kaplamasında daha küçük parçacıklar halinde ufalanma ve kırılğan aşınma ürünleri gözlenmiştir. Bu kaplamada oksit fazlarının yüksekliği, plastik deformasyonu sınırlandırıp aşınma izlerini küçültmüş (715 µm), ancak oluşan ufak parçacıklar üç cisimli aşındırıcı olarak davranmıştır. Bu mekanizma, Al₂O₃–TiO₂ tabanlı çalışmalar ve three-body abrasion literatüründeki Michalak (2020) ve Gheisari (2018)’nin yaptığı gözlemlerle tutarlıdır. Michalak (2020), Al₂O₃–TiO₂ kaplamalarda gevrek seramik parçacıklarının aşındırıcı bilye ile kaplama arasında ek bir üçüncü

cisim tabakası oluşturarak aşınmayı artırdığını rapor etmiştir [98]. Gheisari (2018) ise sert kaplamalarda kopan parçacıkların alümina aşındırıcılarla birleşerek arayüzde aşındırıcı etki yarattığını bildirmiştir [99].

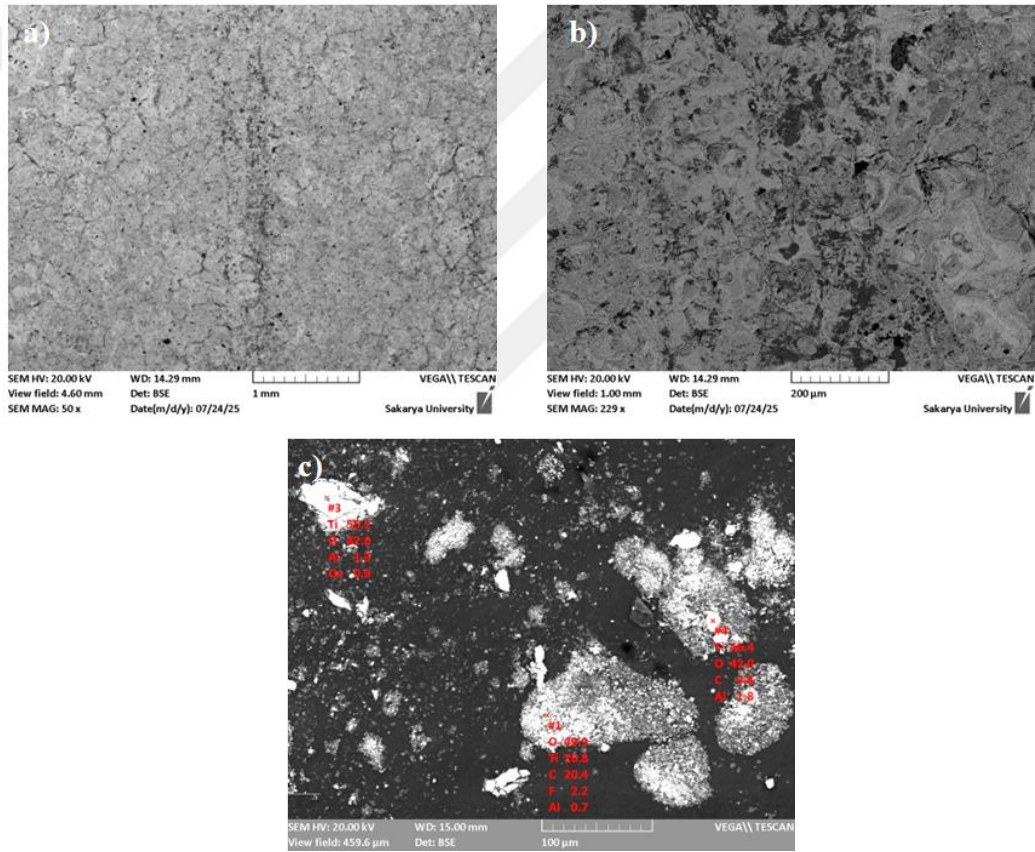


Şekil 5.53. Focus nozul 35V/200A seviyelerinde 6 bar hava atomizasyon/2 bar Ar+%5H₂ sekonder gazı ile üretilen HZ kaplamasının aşınma izinin SEM görüntüsü. a)Aşınma iz genişliği b)Aşınma bölgesi c)Aşınma tozları.

Hava ile gerçekleştirilen kaplamaların göreceli yüksek sertliği, alümina aşındırıcı karşısında aşınma direncini arttırmıştır. Hatta alümina bilye aşınarak altlık (kaplama) yüzeyine bir miktar sıvanmıştır. Oksit fazların düşük şekil değiştirme kabiliyeti nedeniyle aşınma izlerinde herhangi bir plastik deformasyon emaresine rastlanılmamıştır (Şekil 5.53a, b). Kaplama yüzeyinde lamellerin kısmen ayrıldığı, fakat daha kompakt bir yapı korunduğu benzer bulgular (Davis, 2004) tarafından da gözlenmiştir [16]. Şekil 5.53c’de kaplama yüzeyinden ayrılan aşınma ürününün SEM-EDS fotoğrafı gösterilmiştir. EDS analizlerinde oksijen oranı AZ’ye kıyasla daha yüksek olup ince oksit filmler aşınmaya direnç sağlamıştır. Argon atmosferinde atılan kaplamalarla karşılaştırıldığında, hava atmosferinde atılan kaplamalardan daha masif partiküller yerine gevrekliği sebebiyle oksit esaslı küçük partiküller kaplamadan ayrılmıştır. Gevrek oksit kaplamaların aşınma şartlarında ufalanarak aşındığı

görülmüştür. Aşınma ürünleri ince parçacıklar şeklinde olup, yarı-sünek/yarı-kırılgan davranış gösterdiği (Stott, 1998) tarafından da tespit edilmiştir [100]. Bu partiküller alümina bilyeden kopan partiküllerle birbirleriyle harmanlandığı tespit edilmiştir.

NZ (N_2 -atomize) kaplaması için elde edilen SEM görüntüleri Şekil 5.54'te gösterilmiştir. Aynı test koşullarında (5 N, 1000 m) NZ kaplamaları en yüksek aşınma direncini sunmuş, ortalama aşınma izi kalınlığı 540 μm olarak ölçülmüştür. XRD/EDS ile tespit edilen zengin TiN içeriği, yüksek sertliğin ve sınırlı yivlenmenin nedenidir. Ancak nitrür fazlarının kırılganlığı koşullara bağlı olarak üç cisimli aşındırıcılara dönüşebildiğinden, bu durum test parametrik koşullara göre değişkenlik gösterebilir ancak genel aşınmayı olumsuz etkilememiştir.



Şekil 5.54. Focus nozul 35V/200A seviyelerinde 6 bar azot atomizasyon/2 bar Ar+%5H₂ sekonder gazı ile üretilen NZ kaplamasının aşınma izinin SEM görüntüsü. a)Aşınma iz genişliği b)Aşınma bölgesi c)Aşınma tozları.

Benzer şekilde Santecchia ve ark. (2015) yoğun TiN tabakaları yüksek aşınma direnci sağladığını; ancak kırılganlığın sürtünme katsayısını yükseltebileceğini belirtmiştir [101]. Pawłowski (2008) ve Molak (2017) sertlik artışının termal sprey kaplamaların aşınma direncini doğrudan iyileştirdiğini belirtmiştir [88,102]. Michalak (2020) ve Gheisari (2018) üç-cisimli aşınmada gevrek parçacıkların aşınmayı hızlandırıcı

etkisini rapor etmiştir [198,99]. Ayrıca Stott (1998) sert ve kırılğan fazların ufalanmasıyla oluşan küçük parçacıklar, üç-cisimli aşınmada belirleyici rol oynadığını bildirmiştir [100].

Nitrür esaslı kaplamaların aşınma mekanizması hava atmosferinde üretilen oksit esaslı kaplamalara benzerdir. Bir miktar alümina partikülleri yüzeye sıvanmış olup kaplamada oluşan belli belirsiz aşınma izleri abrazif aşınma mekanizmasını göstermektedir (Şekil 5.54a,b). Aşınma yüzeyinde çok sayıda kırılğan parçacık ve tepecik formunda nitrür kalıntıları olduğu benzer bulgular (Zhou & Liu, 2018) tarafından da gözlenmiştir [63]. Şekil 5.54c'de kaplama yüzeyinden ayrılan aşınma ürününün SEM-EDS fotoğrafı gösterilmektedir. Aşınma ürünleri, hava ortamında üretilen kaplamalarınkine benzerdir. EDS analizlerinde N ve O elementleri belirgin şekilde yüksek olup nitrür ve oksit fazlarının baskın olduğu (Mrdak ve ark. 2021) tarafından da gösterilmiştir [61]. Kırılğan aşınma mekanizması, sert nitrür fazlarının parçalanmasıyla ilişkili olduğu (Stott, 1998; Zhou & Liu, 2018) tarafından da kanıtlanmıştır [100,63]. Yüzeyden kopan küçük partiküller aşınan alümina ile harmanlanarak bilye-kaplama arayüzeyinde kalmıştır.

Hava ve azot atmosferi altında üretilen kaplamalarda, kullanılan gazın cinsine bağlı olarak atomize edilen ve yüksek hızlarda altlık üstüne yönelen damlacıklarda yüzeyden başlayıp merkeze doğru bir oksidasyon ve/veya nitrasyon meydana gelmiştir. Argon atmosferinde üretilen kapmalarda bu olay çok daha az meydana gelerek daha metalik yoğunluklu kaplamalar üretilmiştir. Mikroyapıdaki bu farklılık aşınma mekanizmalarını da etkilemiştir. AZ, HZ ve NZ kaplamalarının SEM görüntüleri birlikte değerlendirildiğinde, argon atmosferinde üretilen metalik Ti ağırlıklı kaplamalar plastik deformasyonla bağlı olarak aşınmaya maruz kalmışken, sert fazlar içeren kaplamalar abrazif olarak aşınmıştır. Oksit esaslı kaplamaların yüksek sertliği sayesinde, metalik esaslı kaplamaya göre daha yüksek aşınma direnci göstermiştir. Yüksek sertlik ve düşük plastik deformasyon kaplamaların alümina karşısında bütünlüğünü korumasını sağlamıştır. Bununla birlikte bir miktar da alümina partikülleri bilyeden koparak oksit kaplamaların yüzeyine sıvanmıştır. En yüksek sertliğe sahip olan nitrür esaslı kaplamalar oksit esaslı kaplamalara benzer aşınma mekanizmasına ve sertlikleri sebebiyle en yüksek aşınma direncine sahiptir. Bu bağlamda, sertlik artışı, aşınma direncinin artmasıyla uyumlu bir korelasyon göstermiştir.

Aşınma ürünlerinin mikroyapısal incelemesi de sert ve yumuşak kaplamaların aşınması üzerine yapılan önermeyi destekler niteliktedir. Metalik kaplamalardan daha masif metalik parçacıklar ayrılmıştır (Şekil 5.52c). Fakat oksit ve nitrür esaslı kaplamalarda yüzeyden kopan küçük partiküller alümina partikülleri ile harmanlanarak bilye-kaplama arasında arayüzey oluşturmuştur ve bu sayede kaplama, bilye ve aşınma ürünlerinin yer aldığı üç cisimli aşınma (three-body abrasion) meydana gelmiştir (Şekil 5.53c ve Şekil 5.54c). Bu katstrofik ortama rağmen oksit ve nitür esaslı kaplamalar yüksek sertliği sebebiyle, üç cisimli aşınmadan nispeten az etkilenmiş olup argon ortamında elde edilen metalik kaplamalardan daha yüksek aşınma direnci göstermiştir.

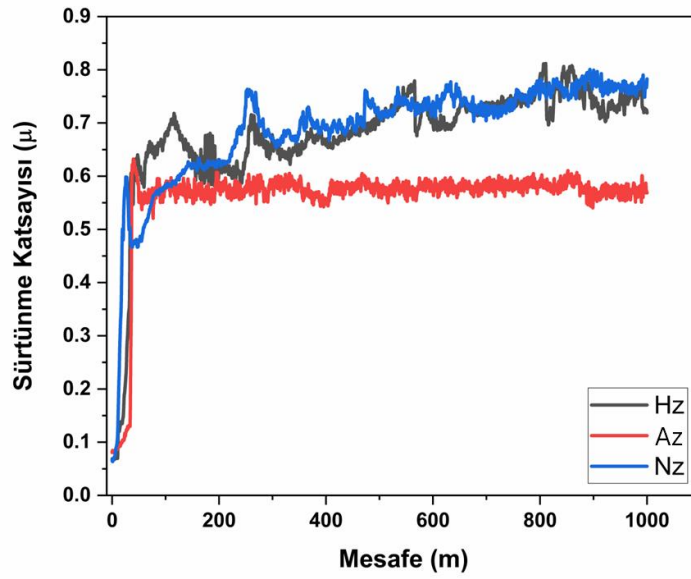
Sonuç olarak, elde edilen veriler sertlik-aşınma korelasyonunu doğrulamakla birlikte (daha sert faz → daha yüksek aşınma direnci), test sonuçları üzerindeki üç-cisimli aşınma, parçacık transferi ve porozite gibi mikro-mekanizmaların etkisi de belirleyici olmuştur. Bu nedenle aşınma sonuçlarının tam yorumu için aşınma izlerinin SEM/EDS ile ayrıntılı morfolojik ve kimyasal incelenmesi gereklidir [99,101,103]

5.6.2. Kaplamaların sürtünme katsayıları ve tartışma

Sürtünme katsayısı, mekanik sistemlerin tribolojik performansındaki anahtar parametrelerden biridir. Tribolojik sistemin önemli bir parametresi olan sürtünme katsayısı, teğetsel sürtünme kuvveti ile temas eden cisimler arasındaki normal kuvvetin oranı anlamına gelir. Hafif normal yük ve düşük git-gel hızı durumunda, kuru kayma temasında pürüzlü yüzeyli disk üzerindeki bilyenin sürtünme katsayıları deneysel olarak incelenmiştir. Sonuçlar, sürtünme katsayısının önce arttığını ve daha sonra alıştırma ve kararlı durum periyotlarının dahil edildiğinde kararlı hale geldiğini göstermiştir. Bu yöntem kaplamaların tekrarlanan sürtünme durumlarındaki performansını test etmek için idealdir. Kaplamaların uzun vadeli performansını ve dayanıklılığını değerlendirmek için kullanılmaktadır. Benzer şekilde Zhou & Liu (2019) ve Stachowiak & Batchelor (2013) tarafından da kaplamaların sürtünme katsayılarının tribolojik davranışı anlamada kritik parametre olduğunu vurgulamıştır [62,93].

Optimum parametrelerle üretilmiş olan AZ, HZ ve NZ kaplamalarının ileri-geri hareketli bilye-disk yöntemi ile aşınma davranışlarıyla birlikte kaplama sürtünme katsayıları (coefficient of friction, CoF)'da belirlenmiştir.

Ball-on-disk (ileri/geri, 5N, 1000 m) deneyleri sonucunda elde edilen sürtünme katsayıları (μ), AZ (Ar-atomize) kaplamasında ortalama $\mu \approx 0.55$ ile en düşük; NZ (N_2 -atomize) kaplamasında $\mu \approx 0.75$ ile en yüksek ve HZ (hava-atomize) kaplamasında $\mu \approx 0.60$ – 0.80 aralığında dalgalı bir seyir göstermiştir (Şekil 5.55). Bu ilk artış-alıştırma (run-in) periyodunun ardından kararlı (steady-state) sürtünme bölgesi oluşması yaygın bir gözlemdir ve bu süreçte yüzey asperitelerinin kırılması, aşınma ürünlerinin birikimi ve transfer-film oluşumu CoF davranışını belirlemektedir [104, 105].



Şekil 5.55. Ball-on-disk yöntemi kullanılarak, 10 mm çapındaki bir bilye ile 5 N basınç altında, 10 mm kaplama yüzeyinde ileri-geri hareketle ölçülen sürtünme katsayıları.

AZ kaplamasının daha düşük CoF göstermesi, Ar atmosferinde kaplamanın daha metalik/ α -Ti bakımından zengin ve oksit/nitrür içeriğinin nispeten düşük olmasına bağlı olabilir. AZ kaplaması inert ortamda daha homojen ve daha düşük gözenekli bir mikroyapı, temas sırasında daha stabil transfer-film oluşumuna olanak verebilir ve böylece sürtünmeyi azaltabilir. Bu gözlem, Ar atmosferinde oluşan daha az oksidasyon ve daha iyi splat yayılımının CoF’u iyileştirdiğini bildiren Jaiswal ve ark. (2023) ve Kengesbekov ve ark. (2022) tarafından yapılan çalışmalara uygundur [106, 107].

NZ kaplamasında gözlenen daha yüksek CoF ise N_2 atmosferinde in-flight nitrürleşme sonucu artmış TiN içeriği, sert-gevrek faz dağılımı ve oluşan üçüncü-parça aşındırmasının bir sonucu olabilir; literatürde nitrürleşmenin sertliği artırdığı, ancak

yerel gevrekleşme ve aşındırıcı parçacık etkileriyle sürtünme ve aşınmayı olumsuz etkileyebildiği belirtilmiştir. Bu mekanizma, NZ'nin HZ ve AZ'a kıyasla daha yüksek CoF göstermesini açıklamaya uygundur [108,109]. Kengesbekov (2022), hava plazma sprey ile elde ettiği TiN kaplamalarda düşük porozite ve iyi tribolojik performansla ilişkilendirdiği düşük sürtünme davranışlarını rapor etmiştir [107].

Genel olarak elde edilen CoF değerleri ($\mu \approx 0.55-0.75$) termal/ark-sprey türü titanyum kaplamalar için literatürde raporlanan aralıklarla tutarlıdır. Kuru kayma koşullarında benzer çalışmalar Ali et al. (2024) tarafından da yapılmış, TiN-bazlı kaplamalarda $\mu \approx 0.4-0.8$ aralığında CoF bildirmiş, yüksek sertlik ve düşük yüzey pürüzlülüğünün sürtünmeyi düşürdüğünü öne sürmüşlerdir [110]. Dolayısıyla bulgular hem büyüklük hem eğilim açısından literatür ile uyumludur, ancak kesin mekanizma ayrıştırması için (i) kopan-alanların SEM/EDS ile noktasal kimyasal analizi, (ii) aşınma izi morfolojisi analizi ve (iii) mümkünse in-flight partikül hız/sıcaklık ölçümlerinin yapılması önerilir [104,111].



6. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmanın temel amacı, Ti esaslı kaplamaların üretimi için AISI 316L östenitik paslanmaz çelik altlıklar üzerine elektrik ark sprey yöntemiyle metalik titanyum kaplamalar oluşturmaktır. Bu amaç doğrultusunda, yüksek birikme hızına sahip elektrik ark sprey püskürtme prosesi tercih edilmiş ve Ti teller kullanılarak akım/voltaj değerleri, nozul tipi, atomizasyon gazı tipi ve basıncı gibi temel proses parametrelerinin kaplama özellikleri üzerindeki etkileri deneysel olarak araştırılmıştır.

Üretilen kaplamalar, oluşan TiO_x ve TiN esaslı fazlara göre karakterize edilmiş; yüzey morfolojisi, mekanik özellikleri, mikroyapı ve faz yapısı analizleri gerçekleştirilmiştir. Kaplamaların yapışma dayanımı, ASTM C633 standardına uygun olarak yapışma testleri ile belirlenmiş; aşınma davranışları ise ASTM G99-17 standardına göre “ball-on-disc” yöntemi kullanılarak incelenmiştir.

Deneysel çalışmalar sonucunda, kaplamaların yüzey pürüzlülüğü, mikrosertliği, porozitesi, yapışma dayanımı ve aşınma performansı ile proses parametreleri arasında anlamlı ilişkiler ortaya konmuştur. Elde edilen bulgular, işlem parametrelerinin kaplamaların faz kompozisyonunu, mikroyapısını ve mekanik özelliklerini doğrudan etkilediğini göstermektedir. Bu kapsamda, optimum proses parametreleri belirlenmiş ve genel sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

6.1. Genel Sonuçlar

Bu çalışmada kullanılan ticari saflıktaki Cp Ti grade 2 kalite telin yapılan SEM incelemesi ve EDS analizi sonucunda %100 titanyum olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.1). Ayrıca X-ışınları incelemesinde telin dış kısmının sadece α -Ti fazından oluştuğu tespit edilmiştir (Şekil 4.2).

Elektrik ark püskürtme yöntemiyle farklı nozul tipleri, akım/voltaj değerleri, primer gaz tipi ve basıncı ile sekonder gaz tipine bağlı olarak üretilen kaplamalarda mikroyapı ve splat oluşumlarında belirgin farklılıklar gözlenmiştir. Bu bulgu, literatürde de rapor edildiği üzere, nozul geometrisi ve gaz basıncının parçacıkların sıcaklığı ve hızını

etkileyerek kaplama yapısını doğrudan değiştirdiğini ortaya koyan Pawlowski (2008) ve Molak (2017) çalışmalarının sonuçlarıyla uyumludur [88,102].

Genel olarak, kaplamaların mikroyapısında splatların düzgün şekilde oluştuğu gözlenmiştir. Ancak, özellikle hava ve N_2 atmosferlerinde üretilen kaplamalarda belirgin çatlaklar tespit edilmiştir. XRD analizleri, kaplamalarda oksitli ve nitrürlü fazların varlığını ortaya koymuştur.

Elektrik ark püskürtme sistemiyle iki farklı nozul tipinde üretilen Ti tel kaplamaların bütün parametreleri aynı olduğu halde Focus nozuldan HV nozula geçilmesi durumunda daha yüksek parçacık hızından dolayı mikrosertlik değerlerinde artış görülmüştür (Şekil 5.39).

30V/175A değerlerinde 6 bar Ar ile üretilen kaplamanın pürüzlülük değerlerinde nozul tipinin focus nozuldan HV nozula değişmesiyle pürüzlülük oranlarında azalma görülmüştür (Şekil 5.40). Bu durum Argon'un inertliği ve HV'nin partikül hızını artırmasıyla açıklanmıştır.

HV nozul, 30V/175A değerlerinde 3,5 bar N_2 atomizasyon gazı ile üretilen K8 nolu kaplamada en yüksek mikro sertlik ($1256 HV_{0,3}$) değeri elde edilmiştir.

Focus nozul, 35V/200A değerlerinde 6 bar Ar/2 bar Ar ile üretilen K13 nolu kaplamada en düşük mikro sertlik ($572,3 HV_{0,3}$) değeri elde edilmiştir.

Ar atomizasyon/ $Ar+\%5H_2$ sekonder gaz türü ile çalışılan deneylerde oksit içeriği az miktarda görülmüştür (ör. K14 ve K15 nolu kaplamalar). Focus nozulda ikincil gaz olarak argon mix gazı ($Ar+\%5H_2$) kullanıldığında, akım ve voltaj azaldıkça ve atomizasyon gaz basıncı da azaldıkça nitrür (TiN) içeriğinde azalış gözlenmiştir. Aynı şekilde HV nozulda Ar atomizasyonu ile üretilen kaplamalarda atomizasyon gaz basıncı arttıkça nitrür (TiN) içeriğinde azalış gözlenmiştir.

Yüzey pürüzlülüğü ve mikro sertlik değerleri birlikte değerlendirildiğinde, uygulanan gaz basıncı arttıkça mikro sertlik değerlerinin arttığı (Şekil 5.20) ve yüzey pürüzlülüğünün ise azaldığı (Şekil 5.21) gözlenmiştir. Üretim sırasında basınç değerleri sabit tutulup farklı nozul tipleri kullanıldığında ise; Focus nozul ile üretilen kaplamaların mikro sertlik değerlerinin, HV nozul ile üretilen kaplamalara kıyasla daha düşük olduğu tespit edilmiştir (Şekil 5.39).

Farklı nozul, akım, voltaj, primer gaz türü ve basıncı değiştirilerek üretilen kaplamalar arasında, ASTM C633 standardına göre test edilen en düşük yapışma mukavemeti (15 MPa), Focus nozul kullanılarak 35V/200A, 6 bar Ar primer gaz/2 bar Ar+%5H₂ sekonder gaz ile üretilen K14 numaralı kaplamada gözlenmiştir. Bu kaplama aynı zamanda %5,32 oranında porozite ve 722 HV_{0,3} mikro sertliğe ve 29 Ra pürüzlülüğe sahiptir. Buna karşılık, en yüksek yapışma mukavemeti (34 MPa) gösteren kaplama, yine Focus nozul kullanılarak, 35V/200A, 6 bar Ar primer/2 bar Ar sekonder gaz ile üretilen K13 numaralı kaplama olmuştur. Bu kaplama ise %4,95 oranında poroziteye, 694 HV_{0,3} mikro sertliğe ve 23 Ra pürüzlülüğe sahiptir.

Porozite oranının, her iki nozul tipinde (Focus ve HV) en fazla, primer gaz olarak hava kullanıldığında ve gaz basıncının azalması durumunda arttığı tespit edilmiştir (ör. KA, K9). Havanın inert gazlara kıyasla kaplama partiküllerinde daha fazla oksidasyona neden olduğu belirlenmiştir (ör. KB). Ayrıca, düşük gaz basıncı, partiküllerin yeterli hızlanmayı sağlayamamasına ve kaplama yüzeyinde düzensiz bir yapı oluşmasına yol açmıştır (ör. K9). Bu durum, kaplama içerisindeki porozite oranının artmasına, dolayısıyla kaplamanın yapışma dayanımı ve mekanik özelliklerinin olumsuz etkilenmesine sebep olmuştur.

Kaplamalardaki oksit miktarının akım ve voltaj değerlerine bağlı olarak değişim gösterdiği tespit edilmiştir. Yüksek akım ve voltaj değerleri parçacıkların sıcaklığını artırarak oksijenle reaksiyon eğilimini yükseltmiş, ancak aynı zamanda parçacık hızını da artırarak oksijenle temas süresini kısaltmıştır. Bu nedenle, bazı koşullarda oksit fazlarının miktarında artış gözlenirken (örn. hava, K16), inert gaz atmosferlerinde (örn. Ar, K13) oksitlenmenin sınırlı kaldığı belirlenmiştir. Hava atmosferinde gerçekleştirilen püskürtme işlemleri, bünyesindeki yüksek oksijen nedeniyle kaplamalarda oksidasyon eğilimini artırmış; bu durum yüzeyde ve lameller arası bölgelerde oksit fazlarının birikmesine yol açmıştır. Ayrıca, düşük akım ve voltaj değerlerinde ergiyen partiküllerin tam olarak ergimemesi ve yüzeye yeterince bağlanamaması, parçacıkların oksijenle daha fazla etkileşmesine neden olmuştur. Bu etkileşim sonucunda TiO_x fazlarının oluşumu belirgin şekilde artış göstermiştir (örn. KA, K0).

Nitrür içeriğinin yüksek olduğu kaplamalarda, yüzeyde nitrür fazlarının (TiN) birikimi gözlenmiş olup, bu fazların kaplamanın mikrosertliğini ve aşınma direncini artırdığı gözlenmiştir (ör. K16, NZ).

Optimum parametrelerle üretilen kaplamaların aşınma davranışları karşılaştırıldığında, kaplamaların faz içeriği ve buna bağlı olarak sertlik değerleri, aşınma performansını belirleyici ana faktör olmuştur. Argon atmosferinde püskürtülen ve daha metalik karakterli tabakalar (ör. AZ), nispeten düşük sertlikleri ve yüksek plastik deformasyon kabiliyetleri nedeniyle daha düşük aşınma direnci sergilemiştir. Bu kaplamalar, alümina bilye altında plastik deformasyona uğrayarak aşınma izinin çevresine itilmiş; yüzeyden kopan parçacıklar ise bütünlüklü (masif) şekilde kalmıştır (Şekil 5.52).

Hava atmosferinde üretilen HZ kaplamanın aşınma testinde ise daha küçük parçacıklar halinde ufalanma ve kırılma aşınma ürünleri gözlenmiştir. Bu kaplamada oksit fazlarının yüksekliği, plastik deformasyonu sınırlandırıp aşınma izlerini küçültmüş, ancak oluşan ufak parçacıklar üçüncü-cisimli aşındırıcı olarak davranmıştır. Buna karşılık, kaplamalardaki oksit ve özellikle nitrür fazlarının artışı, sertlikte gözlenen yükselmeye birlikte aşınma dayanımını artırmıştır. Yüksek sertlik, kaplamanın yapısal bütünlüğünü korumasının yanı sıra, karşı malzeme olan aluminada daha fazla aşınmaya yol açmıştır (Şekil 5.53). Dolayısıyla sertlik ile aşınma direncinin doğru orantılı olduğu görülmüştür.

En yüksek sertliğe sahip olan ve azot atmosferinde püskürtülen kaplamalar, en iyi aşınma direncini göstermiştir (ör. NZ). Aşınma mekanizması esas olarak abrazif modda gerçekleşmiş; oluşan aşınma ürünleri ufalanarak ince partiküllere dönüşmüştür. Bu partiküller, alümina aşındırıcılarla birlikte yüzeyde bulunmuş ve üç cisimli aşınmaya (three-body abrasive wear) sebep olmuştur (Şekil 5.54). Ancak, bu durum kaplamaların genel aşınma performansını olumsuz yönde etkilememiştir.

En düşük sürtünme katsayısı AZ (Ar-atomize) kaplamasında ortalama $\mu \approx 0.55$ olarak belirlenmiştir. NZ (N_2 -atomize) kaplamasında $\mu \approx 0.75$ en yüksek, HZ (hava-atomize) kaplamasında ise $\mu \approx 0.60-0.80$ aralığında dalgalı bir seyir göstermiştir (Şekil 5.55). Bu sonuçlar termal/ark-sprey türü titanyum kaplamalar için literatürde raporlanan aralıklarla ($\mu \approx 0.4-0.8$) tutarlılık göstermektedir.

6.2. Öneriler

Bu tez çalışması, elektrik ark sprej (EAS) yöntemiyle üretilen Ti esaslı kaplamalarda işlem parametrelerinin mikroyapı, faz bileşimi ve mekanik özellikler üzerindeki etkilerini kapsamlı biçimde ortaya koymuştur. Elde edilen sonuçlar, yöntemin

özellikle gaz atmosferi, ark gücü ve nozul geometrisi gibi parametrelere yüksek duyarlılık gösterdiğini doğrulamıştır. Bu bulgular doğrultusunda, gelecekte yürütülecek çalışmalar için aşağıdaki öneriler sunulmuştur:

- Sekonder gaz tipinin etkisinin derinlemesine incelenmesi: Bu çalışmada sekonder gaz tipi değişiminin (Ar, N₂, Ar+5%H₂, Hava) kaplama özellikleri üzerindeki etkilerinin belirleyici olduğu görülmüştür. Gelecek çalışmalarda farklı oranlarda hidrojen katkılı inert gaz karışımlarının (örneğin Ar+1–10%H₂) kullanılmasıyla oksidasyonun sınırlandırılması ve nitrürleşme eğiliminin dengelenmesi üzerine odaklanılabilir.
- Püskürtme–altlık mesafesinin etkisinin belirlenmesi: Bu tezde 120 mm sabit tutulan püskürtme–altlık mesafesinin, kaplama yoğunluğu, lamel istiflenmesi ve faz oluşumları üzerindeki etkisi gelecekte kapsamlı biçimde araştırılmalıdır. Optimum püskürtme mesafesinin belirlenmesi, kaplama yoğunluğu, yüzey pürüzlülüğü ve yapışma dayanımı arasındaki optimum dengenin sağlanması açısından önem taşımaktadır.
- İleri istatistiksel deney tasarımı ve parametre optimizasyonu: Deneysel süreçte Taguchi veya Design of Experiments (DoE) yöntemlerinin kullanılması, parametrelerin karşılıklı etkileşimlerinin istatistiksel olarak modellenmesine olanak sağlayabilir. Bu yaklaşımlar, en uygun akım, voltaj, gaz basıncı ve nozul tipi kombinasyonlarının belirlenmesiyle hem deneysel maliyetin azaltılmasına hem de süreç optimizasyonunun bilimsel temellere oturtulmasına katkı sunabilir.
- Kaplamaların biyoyuymululuk ve antibakteriyel özelliklerinin geliştirilmesi: Optimum parametrelerle üretilen Ti kaplamalar, AgNO₃ veya ZnO gibi biyosidik katkılarla (biocidal additives) kaplama yüzeyi fonksiyonelleştirilerek antibakteriyel özellik kazandırılabilir. Bu tür katkılандırılmış kaplamaların biyoyuymululuk performansları in vitro hücre kültürü testleri, protein adsorpsiyon analizleri ve iyon salınım deneyleriyle değerlendirilebilir. Ayrıca, kaplamaların yüzey morfolojisi ve biyolojik etkileşimleri Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM), Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) ve X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) teknikleriyle detaylandırılarak, biyolojik ortamlarla etkileşim mekanizmaları daha iyi anlaşılabilir.

- Kaplamaların uzun dönem stabilite ve korozyon davranışı: Üretilen Ti kaplamaların fizyolojik ortamlardaki (örn; Simulated Body Fluid – SBF) uzun dönem stabilitesi ve korozyon davranışı elektrokimyasal yöntemlerle (Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi – EIS) incelenmelidir. Bu çalışmalar, biyomedikal implant uygulamalarındaki kaplamaların ömür, dayanıklılık ve yüzey stabilitesi hakkında doğrudan veri sağlayacaktır.

Bu öneriler doğrultusunda yürütülecek ileri çalışmalar, elektrik ark sprej yöntemiyle üretilen Ti kaplamaların hem biyomedikal uygulamalara uygunluğunu artıracak hem de yöntemin endüstriyel optimizasyonuna bilimsel bir katkı sağlayacaktır.



KAYNAKLAR

- [1] Wintermantel, E., Mayer, J., Blum, J., Eckert, K.-L., Lüscher, P., & Mathey, M. (1996). Tissue engineering scaffolds using superstructures. *Biomaterials*, 17(2), 83–91. [https://doi.org/10.1016/0142-9612\(96\)85753-X](https://doi.org/10.1016/0142-9612(96)85753-X)
- [2] Nakashima, Y., Hayashi, K., Inadome, T., Uenoyama, K., Hara, T., Kanemaru, T., Sugioka, Y., & Noda, I. (1997). Hydroxyapatite-coating on titanium arc sprayed titanium implants. *Journal of Biomedical Materials Research*, 35(3), 287–298. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4636\(19970605\)35:3](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4636(19970605)35:3)
- [3] Gümüşderelioğlu, M. (2002, Temmuz). Biyomalzemeler. *Bilim ve Teknik Dergisi, Yeni Ufuklara Doğru eki*, 416.
- [4] Sakoda, N. (2003). Influence of atomization gas on coating properties under Ti arc spraying. *Materials Science and Engineering: A*, 342(1–2), 264–269. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(02\)00281-2](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(02)00281-2)
- [5] Jaworski, R., Pawlowski, L., Pierlot, C., Roudet, F., Kozerski, S., & Petit, F. (2010). Recent developments in suspension plasma sprayed titanium oxide and hydroxyapatite coatings. *Journal of Thermal Spray Technology*, 19(1–2), 240–247. <https://doi.org/10.1007/s11666-009-9425-z>
- [6] Çiftçi, N. (2009). *Sol-jel yöntemi ile 316L SS ve Ti implant malzemelerin üzerine HAP kaplamaların üretilmesi ve korozyon davranışlarının elektrokimyasal yöntemle incelenmesi* (Yüksek lisans tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Afyonkarahisar, Türkiye).
- [7] Tucker, R. C. (1994). Thermal spray coatings. In *ASM handbook: Vol. 5. Surface engineering* (pp. 497–509). ASM International.
- [8] Soykan, Ş., Üstel, F., & Çelik, E. (2006). Termal sprej teknolojisi: Çelik yüzeylerin kaplanması. *Erdemir Bilim ve Teknolojisi Serisi*, 221–248.
- [9] Gan, J. A. (2015). Thermal spray forming of titanium and its alloys. In M. Qian & F. H. Froes (Eds.), *Titanium powder metallurgy: Science, technology and applications* (pp. 425–446). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-800054-0.00023-X>
- [10] Wang, X., Heberlein, J., Pfender, E., & Gerberich, W. (1999). Effect of nozzle configuration, gas pressure, and gas type on coating properties in wire arc spray. *Journal of Thermal Spray Technology*, 8(4), 565–575. <https://doi.org/10.1361/105996399770350269>
- [11] Newbery, P., Grant, P. S., & Neiser, R. A. (2005). The velocity and temperature of steel droplets during electric arc spraying. *Surface and Coatings Technology*, 195(1), 91–101. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.12.035>
- [12] Güleç, A. (2006). *Termal püskürtme tekniği ile yüksek performanslı ZnAl (85/15) kaplamaların üretimi ve karakterizasyonu* (Yüksek lisans tezi, Sakarya Üniversitesi, Sakarya, Türkiye).

- [13] Sulzer Metco. (2013, Ocak 20). *Electric arc wire thermal spray unit, FLEXI ARC 300*. Erişim adresi: <http://www.sulzer.com>
- [14] Oğuz, B. (1989). *Ark kaynağı*. Oerlikon Yayını.
- [15] Hussary, N. (2003). *Investigations into the wire arc spraying process* (Doktora tezi, University of Minnesota, Minneapolis, ABD).
- [16] Davis, J. R. (2004). *Handbook of thermal spray technology*. ASM International.
- [17] Yüksek, E. (2008). *Ark sprej teknolojisi ile şekilli parça üretimi* (Yüksek lisans tezi, Sakarya Üniversitesi, Sakarya, Türkiye).
- [18] Steffens, H. D. (1966). Metallurgical changes of the arc spraying of steel. *British Welding Journal*, 13(10), 597–605.
- [19] Wang, X. (1996). *Investigations into the two arc spraying process* (Doktora tezi, University of Minnesota, Minneapolis, ABD).
- [20] Watanabe, T., Wang, X., Pfender, E., & Heberlein, J. (1998). Correlations between electrode phenomena and coating properties in wire arc spraying. *Thin Solid Films*, 316(1–2), 169–173. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(98\)00409-X](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(98)00409-X)
- [21] Kaya, A. (2010). *Ark sprej tekniği ile kaplanan dökme demir borularda yüzey özelliklerinin geliştirilmesi ve korozyon davranışının incelenmesi* (Yüksek lisans tezi, Kocaeli Üniversitesi, Kocaeli, Türkiye).
- [22] Planche, M. P., Liao, H., & Coddet, C. (2004). Relationships between in-flight particle characteristics and coating microstructure with a twin wire arc spray process and different working conditions. *Surface and Coatings Technology*, 182, 215–226. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(03\)00873-9](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(03)00873-9)
- [23] Terzi, T. (2009). *Paslanmaz çeliğin ark sprej yöntemiyle kaplanması ve proses parametrelerinin belirlenmesi* (Yüksek lisans tezi, Sakarya Üniversitesi, Sakarya, Türkiye).
- [24] Praxair and TAFA. (2012, Aralık 25). *Arc spray equipment solutions*. Erişim adresi: <http://www.praxair.com/thermalspray>
- [25] Atalay, A. S. (2016). *Elektrik ark sprej yöntemi ile püskürtülmüş özlü tel kaplamaların aşınma davranışlarının incelenmesi* (Yüksek lisans tezi, Sakarya Üniversitesi, Sakarya, Türkiye).
- [26] Sungur, M. (2005). *Isıl püskürtme yöntemi ile oluşturulan paslanmaz çelik kaplamada alev parametrelerinin kaplama özelliklerine etkisi* (Yüksek lisans tezi, Marmara Üniversitesi, İstanbul, Türkiye).
- [27] Metal Spray Supplies. (2024, Şubat 30). *Otomotiv endüstrisi*. Erişim adresi: <https://www.metalspraysupplies.com/metal-spray-industry-applications/automotive?showall=1>
- [28] Autoblog. (2024, Ocak 30). *Motor silindir blok içlerinin aşınmaya karşı ark sprej kullanılarak kaplanması*. Erişim adresi: <https://www.autoblog.com/2009/06/03/ford-gets-inventor-of-the-year-award-for-engine-block-coating-sy/>

- [29] Metallisation Ltd. (2024, Ekim 30). *Elektrik ve elektronik endüstrisinde termal püskürtme uygulamaları*. Erişim adresi: <https://www.metallisation.com/solutions/solution-by-industry/electrical/>
- [30] Szycher, M. (1988). Biomaterials. In J. Kline (Ed.), *Handbook of biomedical engineering* (pp. 441–457). Academic Press, California.
- [31] Önder, A. (2008). *Hydroxyapatite coating on Ti and Ti6Al4V substrates by using electrophoretic deposition method* (Doktora tezi, Boğaziçi Üniversitesi, İstanbul, Türkiye).
- [32] Brunki, J. B. (2004). Metals. In B. D. Ratner (Ed.), *Biomaterials science: An introduction to materials in medicine* (pp. 137–153). Elsevier Academic Press, California.
- [33] Fortune Business Insights. (2024, Nisan 30). *Biomaterials market size report by Fortune Business Insights, 2032*. Erişim adresi: <https://www.fortunebusinessinsights.com/biomaterials-market-102770>
- [34] Grand View Research. (2024, Nisan 30). *Biomaterials market size, share and trends report, 2030*. Erişim adresi: <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/biomaterials-industry>
- [35] Park, J. B. (2000). Biomaterials. In J. D. Bronzino (Ed.), *The biomedical engineering handbook* (2nd ed.). CRC Press LLC.
- [36] Brunette, D. M., Tengvall, P., Textor, M., & Thomsen, P. (2002). *Titanium in medicine*. *Biomaterials*, 23(18), 3913–3914.
- [37] Paital, S. R., & Dahotre, N. B. (2009). Calcium phosphate coatings for bio-implant applications: Materials, performance factors, and methodologies. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 66(1–3), 1–70. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2009.05.001>
- [38] Black, J., & Hastings, G. W. (1998). *Handbook of biomaterials properties*. Chapman & Hall, London.
- [39] Hussein, M. A., Mohammed, A. S., & Al-Aqeeli, N. (2015). Wear characteristics of metallic biomaterials: A review. *Materials*, 8(5), 2749–2768. <https://doi.org/10.3390/ma8052749>
- [40] Niinomi, M. (2002). Recent metallic materials for biomedical applications. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 33(2), 477–486. <https://doi.org/10.1007/s11661-002-0109-2>
- [41] Imam, M. A., & Fraker, A. C. (1996). Titanium alloys as implant materials. In S. A. Brown & J. E. Lemons (Eds.), *Medical applications of titanium and its alloys* (pp. 3–16). ASTM International. <https://doi.org/10.1520/STP16066S>
- [42] Dee, K. C., Puleo, D. A., & Bizios, R. (2002). *An introduction to tissue–biomaterial interactions*. John Wiley & Sons, Inc., New York.
- [43] Park, J. B., & Kim, Y. K. (2003). *Biomaterials: Principles and applications* (pp. 1–17). CRC Press LLC, Florida, USA.
- [44] Liao, Y., Hoffman, E., Wimmer, M., Fischer, A., Jacobs, J., & Marks, L. (2013). *CoCrMo metal-on-metal hip replacements*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15, 746–756. <https://doi.org/10.1039/C2CP42968C>

- [45] Oshida, Y. (2007). *Bioscience and bioengineering of titanium materials*. Elsevier Academic Press, Great Britain.
- [46] Niinomi, M. (2008). Metallic biomaterials. *Journal of Artificial Organs*, 11(3), 105–110. <https://doi.org/10.1007/s10047-008-0422-7>
- [47] Gür, A. K., & Taşkın, M. (2004). *Metallic biomaterials and biocompatibility*. DAUM, Fırat Üniversitesi, Elazığ, Türkiye.
- [48] Essentra Components. (2024, Şubat 2). *What is surgical steel? The role of stainless in healthcare*. Erişim adresi: <https://www.essentracomponents.com/en-us/news/industries/medical-equipment/what-is-surgical-steel-the-role-of-stainless-in-healthcare>
- [49] Shih, C. C. (2004). Effect of surface oxide properties on corrosion resistance of 316L stainless steel. *Corrosion Science*, 46(2), 265–276. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(03\)00148-3](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(03)00148-3)
- [50] Metalspiping. (2024, Mart 20). *The crystal structure of titanium*. Erişim adresi: <http://www.metalspiping.com/the-crystal-structure-of-titanium.html>
- [51] Pederson, R. (2002). *Microstructure and phase transformation of Ti–6Al–4V* (Licentiate tezi, Luleå University of Technology, Luleå, İsveç).
- [52] Majumdar, J. D., & Manna, I. (2015). Laser surface engineering of titanium and its alloys for improved wear, corrosion and high-temperature oxidation resistance. In *Laser surface engineering: Processes and applications* (pp. 483–521). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-074-3.00021-0>
- [53] Azom. (2013, Şubat 14). *Titanium and titanium alloys as biomaterials: Densities of selected biomaterials and cortical bone*. Erişim adresi: <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=1520>
- [54] Geetha, M., Singh, A. K., Asokamani, R., & Gogia, A. K. (2009). Ti-based biomaterials: The ultimate choice for orthopaedic implants – A review. *Progress in Materials Science*, 54(3), 397–425. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2008.06.004>
- [55] Niinomi, M. (1998). Mechanical properties of biomedical titanium alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 243(1–2), 231–236. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(97\)00806-X](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(97)00806-X)
- [56] Balla, V. K., Bodhak, S., Bose, S., & Bandyopadhyay, A. (2010). Porous tantalum structures for bone implants: Fabrication, mechanical and in vitro biological properties. *Acta Biomaterialia*, 6(8), 3349–3359. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2010.01.046>
- [57] Ergün, Y. (2010). *Titanyum yüzeyine sol-jel ve biyomimetik yöntemleriyle ince film şeklinde hidroksiapatitin kaplanması ve karakterizasyonu* (Doktora tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Afyonkarahisar, Türkiye).
- [58] Fauchais, P. L., Heberlein, J. V. R., & Boulos, M. I. (2014). *Thermal spray fundamentals: From powder to part* (pp. 383–384). Springer US, Boston, MA.
- [59] Meyer, P. J., & Hawley, D. (1991, Mayıs). *LPPS production systems*. Electro-Plasma Inc.

- [60] Kumar, A., Nayak, S. K., Bijalwan, P., Dutta, M., Banerjee, A., & Laha, T. (2019). Optimization of mechanical and corrosion properties of plasma sprayed low-chromium containing Fe-based amorphous/nanocrystalline composite coating. *Surface & Coatings Technology*, 370, 255–268. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.05.010>
- [61] Mrdak, M., Bajić, D., Veljić, D., & Rakin, M. (2021). Characterisation of biomedical titanium layers deposited by a vacuum plasma spray process. *Materials and Technologies*, 55(2), 147–153. <https://doi.org/10.17222/mit.2020.135>
- [62] Zhou, H., & Liu, Z. (2019). *Microstructural characterization of shrouded plasma-sprayed titanium coatings*. *Journal of Manufacturing and Materials Processing*, 3(1), 4. <https://doi.org/10.3390/jmmp3010004>
- [63] Zhou, H., & Liu, Z. (2018). *Microstructure and Phase Composition of Titanium Coatings Plasma Sprayed with a Shroud*. *MATEC Web of Conferences*, 153, 03006. <https://doi.org/10.1051/mateconf/201815303006>
- [64] Hayden Corp. (2024, Mayıs 20). *Arc spray: What is it and how does it work*. Erişim adresi: <https://www.haydencorp.com/arc-spray-what-is-it-and-how-does-it-work>
- [65] ResearchGate. (2024, Eylül 20). *Schematic twin wire arc spraying process* [Şema]. Erişim adresi: https://www.researchgate.net/figure/Schematic-twin-wire-arc-spraying-process_fig1_338441528
- [66] Mecpl. (2013, Temmuz 21). *Thermal spray* [PDF]. Erişim adresi: <http://www.mecpl.com/images/thermalspray.pdf>
- [67] Gedzevičius, I., & Valiulis, A. V. (2003). Influence of the particles velocity on the arc spraying coating adhesion. *Materials Science*, 9(4), 334–337.
- [68] Wagner, N. (2021). Effect of process parameters on twin wire arc sprayed steel coatings. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 30(9), 6650–6655.
- [69] Steffens, H. D., & Nassenstein, K. (1999). Influence of the spray velocity on arc-sprayed coating structures. *Journal of Thermal Spray Technology*, 8, 454–460. <https://doi.org/10.1361/105996399770350421>
- [70] Outokumpu. (2023, Şubat 24). *Supra* [Ürün sayfası]. Erişim adresi: <https://www.outokumpu.com/en/products/product-ranges/supra>
- [71] AK Steel. (2022, Nisan 21). *AISI 316L paslanmaz çelik kimyasal bileşimi, fiziksel ve mekanik özellikleri*. Erişim adresi: <https://www.aksteel.com>
- [72] Titanium Metals. (2024, Mayıs 20). *Titanium (CP)*. Erişim adresi: http://www.titanium-metals.com/titanium_cp.htm
- [73] ASM MatWeb. (2024, Mayıs 20). *CP Ti telin kimyasal bileşimi, fiziksel ve mekanik özellikleri*. Erişim adresi: <http://asm.matweb.com/search/SpecificMaterial.asp?bassnum=MTU020>

- [74] Nango-Blanco, M., Brizuela-Colmenares, N., Pérez, S., Bedoya-Trujillo, I. F., Benítez-Castro, A. M., Cáceres-Díaz, L. A., & Muñoz-Saldaña, J. (2024). Oxynitrided Ti-6Al-4V coatings deposited by twin wire arc spray for protection of aluminum die-casting molds. *Journal of Thermal Spray Technology*, 33, 2801–2814. <https://doi.org/10.1007/s11666-024-01881-6>
- [75] Sulzer Metco. (2013, Temmuz 21). *SmartArc: Arc spray system technical specification* [PDF]. Erişim adresi: http://www.sulzermetco.com/en/Portaldata/13/Resources/DOCUMENTS2/DSE/DSE_SmartArc_EN1.pdf
- [76] Struers. (2024, Eylül 20). *Labotom-3* [Kullanım kılavuzu]. Erişim adresi: <https://www.struers.com/-/media/Library/Instruction-Manuals/Discontinued-combined/Labotom-3.pdf>
- [77] Sulzer Metco. (2013, Temmuz 21). *Product Leaflet 40933* [PDF]. Erişim adresi: http://www.sulzermetco.com/en/portaldata/13/Resources//documents2/PL/PL_40933_EN_05.pdf
- [78] Pawlowski, L. (1998). Quality improvement of coating by a prespray and postspray process. *Journal of Thermal Spray Technology*, 7(1), 3–6. <https://doi.org/10.1007/s11666-998-0036-x>.
- [79] Asl, S. K., & Sohi, M. H. (2010). Effect of grit-blasting parameters on the surface roughness and adhesion strength of sprayed coating. *Surface and Interface Analysis*, 42(6–7), 551–554. <https://doi.org/10.1002/sia.3184>
- [80] Varicelle, D. J., Lundberg, L. B., Hartley, L. S., Walker, J., & Riggs, W. L. (1995). *Surface preparation via grit-blasting for thermal spraying* [Teknik rapor]. OSTI. <https://www.osti.gov/servlets/purl/123249>
- [81] Altuncu, E. (2011). *YSZ ve CSZ esaslı termal bariyer kaplamaların üretimi, karakterizasyonu ve termal çevrim performanslarının karşılaştırılması* (Doktora tezi, Sakarya Üniversitesi, Sakarya, Türkiye).
- [82] CKS Seals. (2024, Aralık 20). *Yüzey pürüzlülüğü* [Web sayfası]. Erişim adresi: https://www.cksseals.com/yuzey-puruzlulugu_14_t_tr.html
- [83] ASTM C633-01(2008) Standard test method for adhesion or cohesion strenght of thermal spray coatings, DOI: 10.1520/C0633-01R08
- [84] Leigh, S. H., & Berndt, C. C. (1994). A test for coating adhesion on flat substrates—A technical note. *Journal of Thermal Spray Technology*, 3(2), 184–190. <https://doi.org/10.1007/BF02648276>.
- [85] Evans, K. A. (1996). *Tensile bond strength variance of thermally sprayed coatings with respect to adhesive type* (Proceedings, Thermal Spray Conf., pp. 803–806). ASM International
- [86] TU Darmstadt (Materials Science). *Ball-on-Disk Tribometer*. Erişim adresi: https://www.mawi.tu-darmstadt.de/kompetenzzentrum/kompetenzzentrum_details_7680.en.jsp
- [87] Jandin, G., Liao, H., Feng, Z. Q., & Coddet, C. (2003). Correlations between operating conditions, microstructure and mechanical properties of twin wire arc sprayed steel coatings. *Materials Science and Engineering A*, 349(1–2), 298–305. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(02\)00767-0](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(02)00767-0)

- [88] Pawlowski, L. (2008). *The science and engineering of thermal spray coatings* (2nd ed.). John Wiley & Sons, Chichester, UK.
- [89] Torkashvand, K., Gupta, M., Björklund, S., Marra, F., Baiamonte, L., & Joshi, S. (2021). Influence of nozzle configuration and particle size on characteristics and sliding wear behaviour of HVOF-sprayed WC-CoCr coatings. *Surface and Coatings Technology*, 423, 127585. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127585>
- [90] Forero-Sossa, P. A., Giraldo-Betancur, A. L., Poblano-Salas, C. A., Gutierrez-Pérez, A. I., Rodríguez-Vigueras, E. M., Corona-Castuera, J., & Henao, J. (2022). Nozzle geometry and particle size influence on the behavior of low pressure cold sprayed hydroxyapatite particles. *Coatings*, 12(12), 1845. <https://doi.org/10.3390/coatings12121845>
- [91] Masterbond. (2020). *How to Select an Adhesive for ASTM C633 Tensile Testing*. Master Bond Technical Article. Erişim adresi: <https://www.masterbond.com/>
- [92] Odhiambo, D. O. (2019). *Porosity and Its Significance in Plasma-Sprayed Coatings*. *Coatings*, 9(7), 460. <https://doi.org/10.3390/coatings9070460>.
- [93] Stachowiak, G. W., & Batchelor, A. W. (2013). *Engineering Tribology* (4th ed.). Butterworth-Heinemann.
- [94] Valente, T., Carassiti, F., Suzuki, M., & Tului, M. (2000). High pressure reactive plasma spray synthesis of titanium nitride based coatings. *Surface Engineering*, 16(4), 339–343. <https://doi.org/10.1179/026708400101517233>
- [95] Archard, J. F. (1953). *Contact and rubbing of flat surfaces*. *Journal of Applied Physics*, 24(8), 981–988. <https://doi.org/10.1063/1.1721448>
- [96] Zum Gahr, K. H. (1987). *Microstructure and wear of materials*. Elsevier
- [97] Stott, F. H., & Jordan, M. P. (2001). *The effects of load and substrate hardness on the development and maintenance of wear-protective layers during sliding at elevated temperatures*. *Wear*, 250(1–12), 391–400. [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(01\)00601-9](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(01)00601-9)
- [98] Michalak, M., et al. (2020). “The microstructure and selected mechanical properties of Al₂O₃+13TiO₂ coatings.” *Coatings*, 10(2), 173. <https://doi.org/10.3390/coatings10020173>
- [99] Gheisari, R., et al. (2018). “Three-body abrasive wear of hard coatings.” *Wear*, 406–407, 150–158. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.07.052>
- [100] Stott, F. H. (1998). *The role of oxidation in the wear of alloys*. *Tribology International*, 31(1–3), 61–71. [https://doi.org/10.1016/S0301-679X\(98\)00008-5](https://doi.org/10.1016/S0301-679X(98)00008-5)
- [101] Santecchia, E., Hamouda, A. M., Musharavati, F., Zalnezhad, E., Cabibbo, M., & Spigarelli, S. (2015). Wear resistance investigation of titanium nitride-based coatings. *Ceramics International*, 41(9), 10349–10379.
- [102] Molak, R. M. (2017). *Effects of spray parameters and post-spray heat treatment on the tensile strength of coatings*. *Surface & Coatings Technology*, 325, 120–128.

- [103] Delaney, B., & Wang, Q. J. (2025). Archard's Law: Foundations, Extensions, and Critiques. *Encyclopedia*, 5(3), 124. <https://doi.org/10.3390/encyclopedia5030124>
- [104] Vaz, R. F., Silvello, A., Albaladejo, V., Sanchez, J., & Cano, I. G. (2021). Improving the Wear and Corrosion Resistance of Maraging Part Obtained by Cold Gas Spray Additive Manufacturing. *Metals*, 11(7), 1092. <https://doi.org/10.3390/met11071092>
- [105] Ching, H. A., Choudhury, D., Nine, M. J., & Abu Osman, N. A. (2014). Effects of surface coating on reducing friction and wear of orthopaedic implants. *Science and Technology of Advanced Materials*, 15(1), 014402. <https://doi.org/10.1088/1468-6996/15/1/014402>
- [106] Jaiswal, A. K., Govande, A. R., Kiran, K. U. V., Sunil, B. R., & Dumpala, R. (2023). Effect of argon gas environment on high temperature sliding wear characteristics of NiCrBSi laser clad. *Materials Today: Proceedings*, 78, 682–687. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.12.188>
- [107] Kengesbekov, A., Rakhadilov, B., Sagdoldina, Z., Buitkenov, D., Dosymov, Y., & Kylyshkanov, M. (2022). Improving the Efficiency of Air Plasma Spraying of Titanium Nitride Powder. *Coatings*, 12(11), 1644. <https://doi.org/10.3390/coatings12111644>
- [108] Hamzah, E., Ourdjini, A., Ali, M., Akhter, P., Toff, M. R. M., & Abdul Hamid, M. (2007). Influence of nitrogen flow rate on friction coefficient and surface roughness of TiN coatings deposited on tool steel using arc method. *Surface Review and Letters*, 14(5), 1007–1013. <https://doi.org/10.1142/S0218625X07010408>
- [109] Takesue, S., Morita, T., Misaka, Y., & Komotori, J. (2023). Rapid formation of titanium nitride coating by atmospheric-controlled induction-heating fine particle peening and investigation of its wear and corrosion resistance. *Results in Surfaces and Interfaces*, 11, Article 100121. <https://doi.org/10.1016/j.rsurfi.2023.100121>
- [110] Ali, O. I., Gyurika, I. G., Korim, T., & Jakab, M. (2024). Comparison of the wear and friction properties of titanium nitride-based coatings. *Hungarian Journal of Industry and Chemistry*, 52(2), 35–46. <https://doi.org/10.33927/hjic-2024-17>
- [111] Anto, T., & Rejeesh, C. R. (2021). Investigations into the tribological properties of titanium-dioxide alumina coated mild steel. *Materials Today: Proceedings*, 47(15), 5386–5390. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.06.099>

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Ersan ÇEVLİK

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 1994, ODTÜ, Mühendislik Fak., Metalurji Müh.
- **Yüksek lisans** : 1998, Sakarya Üniversitesi, Metalurji ve Malz. Anabilim Dalı

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

1994 yılında İstanbul Büyükşehir Belediyesi iştiraklerinden İGDAŞ'ta mühendis olarak göreve başladı. 1994–2019 yılları arasında İGDAŞ'ta mühendis, uzman, müdür, genel müdür danışmanı ve proje danışmanı unvanlarıyla görev yaptı. Bu süre zarfında altyapı projelerinde (kaynak kontrol, tahribatsız muayene [NDT], katodik koruma vb.) aktif rol aldı. Nisan 2020 tarihinde Bakü–Tiflis–Ceyhan (BTC) Ham Petrol Boru Hattı işletmesini yürüten BOTAŞ International A.Ş.'ye Kalite Müdürü olarak atandı. Bu görev süresince kalite yönetim sisteminin belgelendirilmesi, uygulanması ve sürdürülmesi; prosedür ve diğer dokümantasyonların hazırlanması, iç ve dış tetkik süreçlerinin yönetimi; Yönetimin Gözden Geçirmesi (YGG) toplantılarının gerçekleştirilmesi gibi faaliyetleri yürüttü. Ayrıca kurumda iç denetçi ve baş denetçi olarak görev aldı. Sahip olduğu bilgi birikimi ve deneyimle çalışmalarını sürdürmektedir.

DİĞER ESERLER:

Ozkan D., Binal G., Ozgurluk Y., Odabas O., Yilmaz S. E., Gok M. S., Ozbek Y. Y., **Cevlik E.** & Karaoglanli A. C. (2024). Characterization and Tribology Performance of Refractory Materials Coatings with Blast Furnace Slag (BFS) Fabricated by Thermal Spraying, *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society*. <https://doi.org/10.1007/s11837-024-06993-6>