

T.C.
BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**BİYOMALZEME OLARAK KULLANILAN Tİ6AL4V ALAŞIMININ BORLANMASI
VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ONUR YİĞİT ÖZGER

TEZ DANIŞMANI
DR. ÖĞR. ÜYESİ. ŞENOL AVCI

BİLECİK, 2023
10519353

T.C.
BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**BİYOMALZEME OLARAK KULLANILAN Tİ6AL4V ALAŞIMININ BORLANMASI
VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ONUR YİĞİT ÖZGER

TEZ DANIŞMANI
DR. ÖĞR. ÜYESİ. ŞENOL AVCI

BİLECİK, 2023
10519353

BEYAN

“Biyomalzeme olarak kullanılan Ti6Al4V alaşımının borlanması ve karakterisasyonu” adlı yüksek lisans tezinin hazırlık ve yazımı sırasında bilimsel araştırma ve etik kurallarına uyduğumu, başkalarının eserlerinden yararlandığım bölümlerde bilimsel kurallara uygun olarak atıfta bulunduğumu, kullandığım verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı, tezin herhangi bir kısmının Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunulmadığını, aksinin tespit edileceği muhtemel durumlarda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Bu çalışmanın, Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP), TÜBİTAK veya benzeri kuruluşlarca desteklenmesi durumunda; projenin ve destekleyen kurumun adı proje numarası ile birlikte, ETİK KURUL onayı alınması durumunda ise ETİK KURUL tarih karar ve sayı bilgilerinin beyan edilmesi gerekmektedir.	
DESTEK ALINMIŞTIR	DESTEK ALINMAMIŞTIR
Destek alındı ise;	
Destekleyen kurum;	
Desteğin Türü	Proje Numarası
1- BAP (Bilimsel Araştırma Projesi)	
2- TÜBİTAK	
Diğer;.....	
ETİK KURUL onayı var ise;	
ETİK KURUL karar tarih/sayı:	/.....

Onur Yiğit ÖZGER

.../.../2023

İmza

ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasının planlanmasında, araştırılmasında, yürütülmesinde ve oluşumunda ilgi ve desteğini esirgemeyen, engin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, yönlendirme ve bilgilendirmeleriyle çalışmamı bilimsel temeller ışığında şekillendiren saygıdeğer hocam Dr. Öğr. Üyesi. Şenol AVCI'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tezimin her aşamasında bilgileri ve tecrübeleri ile desteklerini esirgemeyen bir abi gibi sevdiğim saygıdeğer hocam Prof. Dr. Hasan YAMIK ve kardeş gibi gördüğüm saygı değer hocam Dr. Öğr. Üyesi Ali Osman SELVİ'ye teşekkür ederim.

Bu günlere gelmemdeki en büyük destekçim kıymetli annem Eda ÖZGER ve sevgili kızlarım Talya Lal ve Alin Ada ÖZGER'e, maddi ve manevi yardımlarını benden esirgemedi her zaman yanımda olduğunu bildiğim sevgili eşim Gamze AKAY ÖZGER'e sonsuz teşekkür ederim.

Onur Yiğit ÖZGER

2023

ÖZET

BİYOMALZEME OLARAK KULLANILAN Ti6Al4V ALAŞIMININ BORLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

Bu çalışmada, Ti6Al4V alaşımı atmosferik ortamda dört farklı borlama karışımı kullanılarak, 950, 1050, 1150 °C sıcaklık ve 5, 10, 15 saat sürelerde borlanmıştır. Borlama işlemi sonrası yüzeye yakın bölgede, düşük yoğunluk, yüksek sertlik, yüksek aşınma ve korozyon dayanımına sahip, TiB₂ ve TiB tabakaları oluşmuştur. Oluşan TiB₂ ve TiB tabakalarının, sertlik ve derinlikleri ölçülmüştür. Borlama sonrası optik mikroskop, XRD, SEM, EDX analizi ve mikro sertlik ölçümü çalışmaları yapılmış ve borlama kinetiği hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır.

1 no'lu karışım ile borlanan numunelerin optik mikroskop görüntüleri incelendiğinde en düşük TiB₂ tabaka kalınlığının 950 °C'de 5 saat süre ile borlanan numunelerde 1,66 µm olarak ve en yüksek tabaka kalınlığının ise 1150 °C'de 15 saat borlanan numunede 13,91 µm olarak elde edildiği tespit edilmiştir.

2 no'lu karışım ile borlanan numunelerde en düşük TiB₂ tabaka kalınlığının 1050 °C'de 5 saat süre ile borlanan numunelerde 4,15 µm olarak ve en yüksek tabaka kalınlığının ise 1150 °C'de 15 saat borlanan numunede 7,42 µm olarak elde edildiği tespit edilmiştir.

3 no'lu karışım ile borlanan numunelerin en düşük TiB₂ tabaka kalınlığının 950 °C'de 5 saat süre ile borlanan numunelerde 1,22 µm olarak ve en yüksek tabaka kalınlığının ise 1150 °C'de 15 saat borlanan numunede 13,39 µm olarak elde edildiği tespit edilmiştir.

4 no'lu karışım ile yapılan çalışmalarda en düşük TiB₂ tabaka kalınlığının 1050 °C'de 5 saat süre ile borlanan numunelerde 5,01 µm olarak ve en yüksek tabaka kalınlığının ise 1150 °C'de 15 saat borlanan numunede 9,27 µm olarak elde edildiği tespit edilmiştir.

Borlama karışımları, oluşturdukları TiB₂ tabaka kalınlığı açısından, kıyaslandığında en iyi sonucu 1 no'lu karışım ile borlanan numuneler vermiştir.

1, 2, 3 ve 4 no'lu karışım ile borlanan numunelerden alınan XRD desenleri incelendiğinde, TiB ve TiB₂ pik şiddetlerinin sıcaklık ve süre artışı ile arttığı görülmüştür.

Borlama karışımları ulaşılan en yüksek sertlik değeri açısından kıyaslandığında en iyi sonucu 27,51 GPa değeri ile 1 no'lu karışım vermiştir.

Numunelerden alınan SEM görüntüleri incelendiğinde, yüzeyde TiB₂ ve iğnesel yapıdaki TiB tabakaları görülmektedir.

1 no'lu karışım ile borlanan numunelerden elde verilen TiB_2 tabaka kalınlıklarının karesi ile borlama süresi arasında çizilen grafiklerin eğimleri yardımıyla difüzyon katsayıları (K) hesaplanmıştır. Elde edilen difüzyon katsayıları ile borlama sıcaklıkları arasında çizilen grafiklerin eğimleri ile borlama aktivasyon enerjisi 233,53 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. 3 no'lu karışım ile borlanan numuneler için borlama aktivasyon enerjisi ise 235,42 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Borlama kinetiği açısından değerlendirildiğinde 1 no'lu karışımın daha düşük aktivasyon değeri verdiği görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Ti6Al4V, Borlama, Biyomalzeme, Titanyum Alaşımı



ABSTRACT

BORONIZATION AND CHARACTERIZATION OF Ti6Al4V ALLOY USED AS A BIOMATERIAL

In this present study, Ti6Al4V alloy, was pack boronized at 950, 1050, 1150 °C and 5, 10, 15 hours using four different boronizing mixtures in atmospheric environment. After the boriding process, TiB₂ and TiB layers with low density, high hardness, high wear and corrosion resistance were formed in the near-surface area. The hardness and depth of the formed TiB₂ and TiB layers were measured. After boronization, optical microscope, XRD, SEM, EDX analysis and microhardness measurement studies were carried out and boriding kinetics were calculated. Obtained results were compared.

When the optical microscope images of the samples boronized with the mixture 1 are examined, the lowest TiB₂ layer thickness is 1,66 µm in the samples boronized at 950 °C for 5 hours, and the highest layer thickness is 13,91 µm in the samples boronized at 1150 °C for 15 hours. When the optical microscope images of the samples boronized with the mixture 2 are examined, the lowest TiB₂ layer thickness is 4,15 µm in the samples boronized at 1050 °C for 5 hours, and the highest layer thickness is 7,42 µm in the samples boronized at 1150 °C for 15 hours. When the optical microscope images of the samples boronized with the mixture 3 are examined, the lowest TiB₂ layer thickness is 1,22 µm in the samples boronized at 950 °C for 5 hours, and the highest layer thickness is 13,39 µm in the samples boronized at 1150 °C for 15 hours. When the optical microscope images of the samples boronized with the mixture 4 are examined, the lowest TiB₂ layer thickness is 5,01 µm in the samples boronized at 1050 °C for 5 hours, and the highest layer thickness is 9,27 µm in the samples boronized at 1150 °C for 15 hours. When the boriding mixtures are compared in terms of the TiB₂ layer thickness they form, the samples made with the mixture 1 borided with the mixture 1 gave the best results.

When the XRD patterns taken from the samples boronized with the 1, 2, 3 and 4 mixture were examined, it was observed that the peak intensities of TiB₂ and TiB and increased with the increase in temperature and time.

Boronizing mixtures were compared in terms of the highest hardness value reached, the mixture 1 gave the best result with a value of 27,51 GPa.

The SEM images taken from the samples are examined, TiB₂ and needle-like TiB layers were seen on the surface.

Diffusion coefficients (K) were calculated with the help of the slopes of the graphs drawn between the square of the TiB₂ layer thicknesses obtained from the samples boronized with the mixture 1 and the boriding time. With the slopes of the graphs drawn between the obtained diffusion coefficients and boriding temperatures, the boriding activation energy was calculated as 233,53 kJ/mol. The boriding activation energy for the samples boronized with the mixture 3 was calculated as 235,42 kJ/mol. When evaluated in terms of boriding kinetics, it is seen that the mixture 1 gives a lower activation value.

Keywords: Ti6Al4V, Boriding, Biomaterial, Titanium Alloy



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT	iv
İÇİNDEKİLER.....	vi
TABLolar LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xi
KISALTMALAR/SİMGELER LİSTESİ	xiv
1. GİRİŞ	1
2. BİYOMALZEME	3
2.1. İmplant yapımında kullanılan biyomalzemeler	3
2.1.1. Metalik biyomalzemeler	4
2.1.1.1. Paslanmaz çelikler	6
2.1.1.2. Kobalt-Krom alaşımları	6
2.1.1.3. Titanyum ve alaşımları.....	7
2.1.2. Seramik biyomalzemeler	13
2.1.3. Biyoseramikler.....	13
2.1.4. Polimer biyomalzemeler	14
2.1.5. Kompozit biyomalzemeler	14
2.2. İmplantların yüzey modifikasyon işlemleri	15
2.2.1. Mekanik yöntemler	16
2.2.1.1. Talashlı imalat	16
2.2.1.2. Zımparalama ve polisajlama	17
2.2.1.3. Kuşlama	17
2.2.2. Kimyasal yöntemler	17

2.2.2.1.	Sol-Jel kaplama	17
2.2.2.2.	Asitle daşlama	18
2.2.2.3.	Anodik oksidasyon	19
2.2.2.4.	Kimyasal buhar biriktirme (CVD).....	19
2.2.3.	Biyokimyasal yöntemler	20
2.2.4.	Fiziksel yöntemler	20
2.2.4.1.	Fiziksel buhar biriktirme (PVD)	20
2.2.4.2.	Termal sprey kaplama.....	21
2.2.4.3	İyon aşılama işlemi.....	22
2.3.	Termokimyasal yüzey işlemleri	22
2.3.1.	Karbürleme.....	23
2.3.2.	Nitrürleme.....	25
2.3.2.1.	Katı nitrürleme.....	25
2.3.2.2.	Sıvı nitrürleme.....	25
2.3.2.3.	Gaz nitrürleme	26
2.3.2.4.	Plazma nitrürleme	26
2.4.	Termal oksidasyon	26
2.5.	Borlama.....	27
2.5.1.	Sıvı borlama yöntemi	30
2.5.2.	Pasta borlama	31
2.5.3.	Gaz ortamında borlama.....	31
2.5.4.	Plazma (iyon) borlama.....	32
2.5.5.	Kutu (Katı) borlama yöntemi.....	32
3.	MALZEME VE YÖNTEM	35
3.1.	Numune üretimi	35
3.2.	Karakterizasyon çalışmaları	38

3.3. Borlama kinetiğinin hesaplanması	40
4. DENEYSEL SONUÇLAR.....	42
4.1. Optik mikroskop inceleme sonuçları.....	42
4.2. XRD analiz sonuçları	45
4.3. Mikro sertlik analiz sonuçları	49
4.4. SEM ve EDX analiz sonuçları	53
4.5. Borlama kinetiğinin hesaplanması	60
5. TARTIŞMA ve ÖNERİLER	69
KAYNAKLAR.....	73

TABLÖLER LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1. Günümüzde metalik biyomalzemelerde kullanılan elementler	5
Tablo 2.2. Biyomedikal uygulamalarda kullanılan metal alaşımlarının avantaj ve dezavantajları	5
Tablo 2.3. Kobalt-krom kimyasal bileşeni	7
Tablo 2.4. Kobalt-krom alaşımlarının mekanik özellikleri	7
Tablo 2.5. Metalik biyomalzemelerin özellikleri	8
Tablo 2.6. Titanyumun mekanik özellikleri	9
Tablo 2.7. Ticari saflıkta titanyumun ve Ti6Al4V alaşımının kimyasal bileşimi (%)	9
Tablo 2.8. α -tipi titanyum ve alaşımlarının nominal bileşim ve mekanik özellikleri.....	10
Tablo 2.9. ($\alpha+\beta$) tipi titanyum alaşımının nominal bileşimi ve mekanik özellikleri.....	11
Tablo 2.10. Bazı polimer biyomalzemelerin mekanik özellikleri	14
Tablo 2.11. Biyomalzemelerin avantaj ve dezavantajları.....	15
Tablo 2.12. Yüzey modifikasyon işlemleri	16
Tablo 2.13. TiC özellikleri	24
Tablo 2.14. Çeşitli yüzey işlemleri ile elde edilen sertlik değerleri	27
Tablo 2.15. Literatürde borlama için verilen bazı tuz banyosu içerikleri.....	30
Tablo 2.16. Gaz halindeki bor bileşikleri ve bazı özellikleri.....	31
Tablo 3.1. Ti6Al4V alaşımının kimyasal içeriği (% ağırlık).....	35
Tablo 3.2. Hazırlanan toz karışımlarının oranları.....	36
Tablo 4.1. Noktasal EDX analizleri.....	55
Tablo 4.2. İşaretli bölgelerdeki EDX analizleri.....	58
Tablo 4.3. İşaretli noktalardaki EDX analizleri.....	60
Tablo 4.4. 1 no'lu karışım ile borlanan numunenin borlama sıcaklığı, borlama süresi, TiB ₂ kalınlığı ve difüzyon katsayısı.....	63

Tablo 4.5. 3 no'lu karışım ile borlanan numunenin borlama sıcaklığı, borlama süresi, TiB_2 kalınlığı ve difüzyon katsayısı.....	65
Tablo 4.6. 1 no'lu karışımdan elde edilen sonuçların literatürle karşılaştırılması	67
Tablo 4.7. 3 no'lu karışımdan elde edilen sonuçların literatürle karşılaştırılması	67
Tablo 4.8. Tez kapsamında gerçekleştirilen deney ve analiz sonuçları.....	68



ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1. Biyomalzeme türlerinin sınıflandırılması	3
Şekil 2.2. Hegzagonal kristal kafes ve kübik hacim merkezli kristal kafes	8
Şekil 2.3. Ti-Al faz diyagramı	10
Şekil 2.4. Ti-V faz diyagramı.....	11
Şekil 2.5. Ti-Al-V üçlü sisteminin Ti6Al ve V arasında ikili sisteme dönüştürülmüş şeklinin ötektoid altı bölgesi	13
Şekil 2.6. Isı kaynaklarına göre termal spreycaplama yöntemleri	22
Şekil 2.7. Titanyum karbürün kristal yapısı.....	24
Şekil 2.8. Plazma borlama işlemi.....	32
Şekil 2.9. Kutu borlama yönteminin şematik gösterimi.....	33
Şekil 2.10. Kutu borlama işlemini ısı çevrimi	34
Şekil 3.1. Yüzey zımparalama ve temizleme aşamaları.....	35
Şekil 3.2. Borlama kutusu hazırlama aşamaları	36
Şekil 3.3. Ti6Al4V alaşımının çelik kutu içerisine konulması	37
Şekil 3.4. Nabertherm fırının resmi	37
Şekil 3.5. Borlanan numunelerin fotoğrafları	38
Şekil 3.6. Ti6Al4V alaşımının sertlik ölçüm noktaları	39
Şekil 3.7. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	39
Şekil 3.8. X-Işını kırınımı (XRD) cihazı.....	40
Şekil 4.1. 1 no'lu karışım ile borlanan numunelerin mikroskop görüntüleri.....	43
Şekil 4.2. 2 no'lu karışım ile borlanan numunelerin optik mikroskop görüntüleri.....	44
Şekil 4.3. 3 no'lu karışım ile borlanan numunelerin optik mikroskop görüntüleri.....	44
Şekil 4.4. 4 no'lu karışım ile borlanan numunelerin optik mikroskop görüntüleri.....	45
Şekil 4.5. 1 no'lu karışım ile borlanan numunelerin XRD deseni	46

Şekil 4.6. 2 no'lu karışım ile borlanan numunelerin XRD deseni	47
Şekil 4.7. 3 no'lu karışım ile borlanan numunelerin XRD deseni	48
Şekil 4.8. 4 no'lu karışım ile borlanan numunelerin XRD deseni	49
Şekil 4.9. 1 no'lu karışım ile borlanan numunelerin mikrosertlik grafiği.....	50
Şekil 4.10. 2 no'lu karışım ile borlanan numunelerin mikrosertlik grafiği.....	51
Şekil 4.11. 3 no'lu karışım ile borlanan numunelerin mikrosertlik grafiği.....	52
Şekil 4.12. 4 no'lu karışım ile borlanan numunelerin mikrosertlik grafiği.....	53
Şekil 4.13. 1 no'lu karışım ile borlanan numunelerin SEM analizleri,.....	54
Şekil 4.14. 1 nolu karışım ile 1050 °C'de 15 sa. borlanmış numunenin SEM görüntüsü, çizgisel hattın büyütülmüş hali, çizgisel EDX analizi	55
Şekil 4.15. 3 no'lu karışım ile borlanan numunelerin SEM analizleri.....	57
Şekil 4.16. 3 no'lu karışım ile, 1050 °C'de 15 sa. borlanmış numunenin SEM görüntüsü, çizgisel hattın büyütülmüş hali, çizgisel EDX analizi	58
Şekil 4.17. 4 no'lu karışım ile borlanan numunelerin SEM analizleri	59
Şekil 4.18. 4 nolu karışım ile 1050 °C'de 15 sa. borlanmış numunenin SEM görüntüsü, çizgisel hattın büyütülmüş hali, çizgisel EDX analizi	60
Şekil 4.19. 1 no'lu karışım ile 950 °C'de borlanan numunenin borlama tabaka kalınlığının karesinin borlama süresiyle değişimini gösteren grafik	61
Şekil 4.20. 1 no'lu karışım ile 1050 °C'de borlanan numunenin borlama tabaka kalınlığının karesinin borlama süresiyle değişimini gösteren grafik	62
Şekil 4.21. 1 no'lu karışım ile 1150 °C'de borlanan numunenin borlama tabaka kalınlığının karesinin borlama süresiyle değişimini gösteren grafik	62
Şekil 4.22. 1 no'lu karışım ile borlanan numunenin difüzyon katsayısı ile sıcaklık arasındaki değişim	63
Şekil 4.23. 3 no'lu karışım ile 950 °C'de borlanan numunenin borlama tabaka kalınlığının karesinin borlama süresiyle değişimini gösteren grafik	64
Şekil 4.24. 3 no'lu karışım ile 1050 °C'de borlanan numunenin borlama tabaka kalınlığının karesinin borlama süresiyle değişimini gösteren grafik	64

- Şekil 4.25.** 3 no'lu karışım ile 1150 °C'de borlanan numunenin borlama tabaka kalınlığının karesinin borlama süresiyle değişimini gösteren grafik 65
- Şekil 4.26.** 3 no'lu karışım ile borlanan numunenin difüzyon katsayısı ile sıcaklık arasındaki değişim 66



KISALTMALAR VE SİMGELER LİSTESİ

α : Alfa

β : Beta

Ti : Titanyum

Al : Alüminyum

V : Vanadyum

O : Oksijen

H : Hidrojen

N : Azot

Sn : Kalay

Zr : Zirkonyum

Mo : Molibden

Ni : Nikel

Pd : Paladyum

W : Tungsten

Ga : Galyum

Nb : Niyobyum

B : Bor

Ta : Tantal

Hf : Hafniyum

Cr : Krom

Fe : Demir

Cu : Bakır

Si : Silisyum

Co : Kobalt

FeB : Demir borür

Fe₂B : Demir diborür

TiB : Titanyum borür

TiB₂ : Titanyum diborür

B₄C : Bor karbür

BN : Bor nitrür

SiC : Silisyum karbür

Al₂O₃ : Alüminyum oksit

NaCl : Sodyum klorür

Na₂B₄O₇ : Susuz boraks

K₂CO₃ : Potasyum karbonat

Na₂CO₃ : Sodyum karbonat

KBF₄ : Potasyum tetrafloraborat

TiO₂ : Titanyum Dioksit

HV : Hardness Vickers

HRC : Hardness Rockwell C

XRD : X-Işını kırınımı difraktometresi

SEM : Taramalı elektron mikroskobu

AISI : Amerikan demir ve çelik enstitüsü

ISO : Uluslararası standartlar teşkilatı

TS : Türk standartları

HA : Hidroksiapatit

ASTM : American Society for Testing and Materials

µm : Mikrometre

nm : Nanometre

sa : Saat

CaP : Kalsiyum fosfat

1. GİRİŞ

Biyomalzemeler insan vücudunu oluşturan canlı dokuların yerine kullanılan doğal ya da sentetik malzemelerdir. İnsan yaşamının kalitesini artırmaya ve yaşam süresini uzatmaya yardımcı olan biyomalzemeler protez malzemesi olarak kullanılmaktadır. Biyomalzemeler vücut içerisinde toksik etki oluşturmayan, korozyona uğramayan, mekanik ve fiziksel özellikleri yüksek malzemelerden seçilmelidir.

Günümüzde biyomalzemelerin kullanım alanları aşağıdaki gibi sıralanmıştır.

- İnsan vücudundaki hasar görmüş parçaları değiştirmek (protez)
- İyileştirmeyi hızlandırmak (vida, tel)
- İşlevselliği artırmak için (lens, kalp pili)
- Görşelliği artırmak için (diş teli)
- Tedaviyi desteklemek için (kateter)
- Tanıyı hızlandırmak için (endoskopi, kolonoskopi)
- İşlevsel bozuklukları düzeltmek için (omurga fiksatorleri) (Güven, 2014:303-311).

Biyomalzeme olarak akma dayanımı yüksekliği, kırılma tokluğu, korozyona karşı dirençleri nedeniyle metal ve metal alaşımları tercih edilmektedir (Yeni, 2015:1).

Metal ve alaşımlarının arasında en çok tercih edilen malzemeler Co-Cr alaşımları, 316L çelikleri ve Titanyum alaşımlarıdır. (Gümüşderelioğlu, 2002:2-4). Titanyum ve alaşımları Co-Cr alaşımlarına ve 316L çeliklerine nazaran düşük sertlik, yüksek korozyon dayanımı, yüksek biyoyumluluk, düşük yoğunluk özellikleri sebebiyle ön plana çıkmıştır. Titanyum ve alaşımlarının zayıf tribolojik özellikler göstermesi bir dezavantaj oluşturmaktadır. Bu sebeple sürtünme ve aşınmanın önemli olduğu bölgelerde kullanımı tercih edilmemektedir. Ti6Al4V alaşımı titanyum alaşımlarında biyomalzeme olarak %85'lik bir kullanım oranına sahiptir (Subaşı ve Karataş, 2012:88).

Ti6Al4V alaşımı yüksek korozyon direnci, yüksek ısıl dayanımı, düşük yoğunluk ve kaynaklanabilirlik özellikleri nedeniyle, başta biyomalzeme, havacılık ve uzay alanları olmak üzere, gemicilik, kimya, güç ve otomotiv endüstrisi gibi birçok alanda kullanılmaktadır (Karacif, 2021:802).

Titanyum ve alaşımlarının sürtünme ve aşınma özelliklerini geliştirmek amacı ile çeşitli yüzey kaplama yöntemleri geliştirilmiştir. Bu yöntemler arasında en sık tercih edilenleri Borlama, Termal Oksidasyon ve Nitrürlemedir.

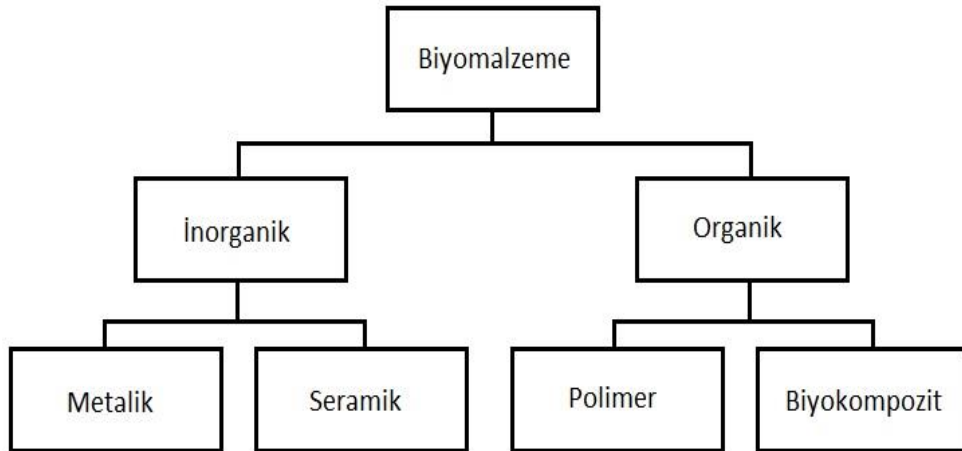
Borlama işlemi katı (kutu), sıvı, gaz ve pasta ortamlarında gerçekleştirilen bir termokimyasal yöntemdir. Kutu borlamanın en büyük avantajı kolay bir şekilde uygulanması ve ekonomik oluşudur. Diğer borlama yöntemlerine kıyasla borlama işlemi ile yüksek sertlik değerlerine ulaşılması ve bu sertlik değerlerinin yüksek sıcaklıklarda korunması korozyona karşı dayanıklılığının artması kutu borlama yönteminin avantajlı tarafıdır (Kaplan, 2107:3-4). Ti6Al4V alaşımının oksijen afinitesinin oldukça yüksek olması sebebiyle gevrekleşmesi ve atık tozların çevre kirliliğine sebep olması kutu borlama yöntemin dezavantajları olarak sayılabilir (Uluköy ve Can, 2006:190-191).



2. BİYOMALZEME

İnsan vücudunda işlevini kaybetmiş organ ve dokuların yerine geçmek veya desteklemek amacı ile kullanılan malzemelere biyomalzeme denir. Biyomalzemeler yapay ve doğal olmak üzere sınıflandırılabilir. 1800’lü yıllarda hayvan dokularından elde edilen protezler insan vücuduna uyarlanmıştır. 1938 yılında Venable ve Stuck, krom-kobalt alaşımını insan vücudunda kullanılmaya yönelik olarak geliştirmişlerdir. Aynı yılda kemik kırıklarını bir arada tutma amaçlı plaka ve vida olarak geliştirilen vanadyum çeliğinden yapılmış implant malzemesi yeniçağın ilk biyomalzemesi olarak tarihe geçmiştir (Kaplan, 2017:14). Kullanılan vanadyum çeliği Alzheimer hastalığını tetikleyici olduğu ve alerjik tepkilere yol açtığından ilerleyen yıllarda yerini alümina ve zirkonya bırakmıştır. Alümina ve zirkonyadan yapılan implantlar inert malzemelerdir. 1991 yılında Hench tarafından geliştirilen hidroksipatit (HA) ise biyoaktif bir malzemedir. (Ayhan, 2002:2-11 ve Pasinli, 2004:25-34).

Biyoseramikler; Toksik, alerjik, kanserojen ve iltihap yapıcı olmamalıdır. Bunun yanında bulunduğu ortam için gerekli mekanik özellikleri sağlamalıdır (Kaplan, 2017:14).



Şekil 2.1. Biyomalzeme türlerinin sınıflandırılması. (Ajmal, vd. 2022)

2.1. İmplant yapımında kullanılan biyomalzemeler

İnsan vücuduna dâhil edilen biyomalzemeler değişen koşullar nedeni ile farklı etkilerle karşılaşmaktadır. Hareket esnasında gerilme ve yüke maruz kalan, kemik dokusu olarak kullanılan biyomalzemelerin yüksek mekanik ve yorulma dayanımlarına sahip olması önemlidir. Ayrıca vücuttaki sıvıların protein ve oksijen barındıran tuzlu çözeltiler içermesi sebebiyle biyomalzeme olarak üretilecek implantların bu sıvılar ile etkileşime girerek

korozyona uğramamaları ve deforme olmamaları gerekmektedir. Oluşacak deformasyon malzemenin kullanımını olumsuz etkileyeceği gibi meydana gelen korozyon sonucu ortaya çıkan kimyasal bileşenler hücre içerisine nüfuz ederek sağlık problemlerinin ortaya çıkmasına sebebiyet verebilir. Bu sebeple biyomalzemelerin korozyona dayanımının yüksek olması sağlanmalıdır. Metalik implantlarda rastlanılan bu durum yüzey işleme işlemleri ile minimuma düşürülür ve implant kullanım süresi uzatılır. (Güven, 2014:303-311).

Temel olarak biyomalzemeler dörde ayrılır. Bunlar; metaller, seramikler, polimerler ve kompozit malzemelerdir. Genellikle ortopedi ve dental bölgelerde metal ve seramikler kullanılırken kalp damar hastalıklarında ve plastik cerrahide polimer implantlar tercih edilir (Pasinli, 2004:25-34). Kompozit malzemeler ise dental dolgu malzemesi ve ortopedik implantlarda tercih sebebidir (Elde, 2016:15).

2.1.1. Metalik biyomalzemeler

Metal ve metal alaşımlarından üretilen biyomalzemeler son yıllarda önemli ilerlemeler kaydetmiştir (Nishiguchi vd.,1999:491-500). Buna rağmen metal implantların insan vücudunda bulunan oksijen, klor, aminoasit ve proteinlerden etkilenecek korozyona uğramaları, canlı dokulara kıyasla sert oluşları, yoğunluklarının yüksek olması ve vücut içerisinde alerjik reaksiyon yapmaları gibi istenmeyen durumları vardır (Park ve Kim, 2013:37). Bu istenmeyen durumlara rağmen kristal bir yapıya sahip olmaları, mekanik özelliklerin iyi olması, insan vücuduna uyum sağlaması metalik biyomalzemelerin tercih sebebidir (Park ve Kim, 2013:37).

Metalik biyomalzemeler içerisinde bulundurdıkları metaller ya da alaşım elementlerine göre sıralanırlar. Saf metal, bir implantta beklenen tüm özellikleri karşılayamayabilir. Genellikle alaşım şeklinde kullanılan metalik biyomalzemeler saf şekilde çok nadir kullanılırlar. En çok kullanılan metalik biyomalzeme türleri Kobalt (Co), Titanyum (Ti), Vanadyum (V), Alüminyum (Al), Krom (Cr), Volfram (W), Molibden (Mo) ve Nikel (Ni)'dir. (Şimşek, 2017:9).

Günümüzde en yaygın kullanılan metal alaşımlı biyomalzemeler; 316L paslanmaz çelik, titanyum ve alaşımları, kobalt (Co) – krom (Cr) alaşımlarıdır. Bunlar Tablo 2.1'de verilmiştir (Ratner vd.,1996:484). Tablo 2.2'de biyomedikal uygulamalarda kullanılan metal alaşımlarının avantaj ve dezavantajları verilmiştir (Hussein vd., 2015:2749-2768).

Tablo 2.1. Günümüzde metalik biyomalzemelerde kullanılan elementler

Element	Sembol	Atom Numarası	Atom Ağırlığı	Kullanımı
Platin	Pt	78	195,1	Temel element
Kobalt	Co	27	58,93	Temel element
Demir	Fe	26	55,85	Temel element
Titanyum	Ti	22	47,90	Temel element
Alüminyum	Al	13	26,98	Alaşım elementi
Krom	Cr	24	52,00	Alaşım elementi
İridyum	Ir	77	192,2	Alaşım elementi
Manganez	Mn	25	55,94	Alaşım elementi
Molibden	Mo	42	95,94	Alaşım elementi
Nikel	Ni	28	58,71	Alaşım elementi
Niyobyum	Nb	41	92,91	Alaşım elementi
Paladyum	Pb	46	106,4	Alaşım elementi
Tantal	Ta	73	181,0	Alaşım elementi
Tungsten	W	74	183,9	Alaşım elementi
Vanadyum	V	23	50,94	Alaşım elementi
Zirkonyum	Zr	40	91,22	Alaşım elementi

Kaynak: (Hussein vd., 2015:2749-2768)**Tablo 2.2.** Biyomedikal uygulamalarda kullanılan metal alaşımlarının avantaj ve dezavantajları

Metaller ve Alaşımları	Seçilmiş Örnekler	Avantajları	Dezavantajları	Uygulanan Bölgeler
Titanyum Bazlı Alaşımlar	CP-Ti, Ti-Al-V, Ti-Al-Nb, Ti- 13Nb-13Zr, Ti-Mo-Zr-Fe	Yüksek Biyouyumluluk, Düşük Elastite, Mükemmel Korozyon Direnci, Düşük Yoğunluk	Zayıf Tribolojik Özellikler , Al ve V'nin Uzun Vadede Toksik Etkisi	Kemik ve Eklem, Kırık Tespiti, Diş İmplantı, Kalp Pili
Kobalt ve Krom Alaşımları	Co-Cr-Mo, Cr-Ni-Co-Mo	Yüksek Aşınma Direnci	Ni, Cr ve Co Alerjik olması, Yüksek Elastisite Modülü	Kemik ve Eklem, Diş İmplantı, Diş Bakımı, Kalp Kapakçığı
Paslanmaz Çelik	316L Paslanmaz Çelik	Yüksek Aşınma Direnci	Ni, Cr ve Co Alerjik olması, Yüksek Elastisite Modülü	Kırığı Sabitleme, Stentler, Cerrahi Aletler
Diğerleri	Ni-Ti	Düşük Elastite	Ni Alerjiye Neden Olur	Kemik Kırıkları, Stentler, Diş Telleri
	Platin ve Pt-Ir	Aşırı Gerilim Potansiyeli ve Yük Transfer Koşulları Altında Yüksek Korozyon Direnci	-	Elektrotlar
	Hg-Ag-Sn Amalgam	İstenilen Şekli Kolayca Alabilen, Ağız İçerisindeki Korozyondan Etkilenmez	Hg Zehirlenmesi Yaşanabilir	Diş Restorasyonu

Kaynak: (Hussein vd., 2015:2749-2768)

2.2.4.3 Paslanmaz elikler

Bu tür biyomalzemeler alaşım ve karbon çelikleri olmak üzere iki ana gruba ayrılır. Karbon elikleri demir-karbon, silisyum ve manganez ayrıca eser miktarda da fosfor ve kükürt içerir. Alaşımlı elikler ise, %1'in altında karbon ve alaşımı oluşturan diğerk metal ya da ametalleri ihtiva eder.

Alaşımlı eliklerde alaşımı oluşturan metal ya da ametallerin karışım oranları çok yüksek olduğundan maliyetlidir ayrıca işlenmeleri gttr. Alaşımlı çeliklere alüminyum ve krom ilave edilerek aşınma direnci yüksek korozyona dayanıklı paslanmaz çelikler üretilir. Biyomalzeme olarak da kullanılan paslanmaz çeliklerden en yaygını AISI 316L'dir. "316" paslanmaz eliğın Austenit bir yapıya sahip olduğunu "L" ise düşük bir karbon oranına sahip olduğunu ifade eder. 316L alaşımlı eliğın içerisinde demir, azot ve krom ana alaşım elemanları olarak bulunurken molibden, silisyum, mangan ve nikel katılarak dayanımları arttırılmaktadır (Pasinli, 2004:25-34, Hsu vd., 2004:100-109).

316L eliklerin dezavantajı vücut içerisinde kaldığı süre zarfında metal iyonu salgılamasıdır. Metal iyonları insan vücudunda kaldığı süre içerisinde alerjik reaksiyon ve nörolojik tepkimelere yol açmakta hatta çok uzun süre kullanımlarda kansere sebep vermektedir (elik, 2014:167-169).

2.2.4.4 Kobalt-Krom alaşımları

Kobalt-Krom alaşımları biyomalzeme türleri içinde Co-Cr-Mo ve Co-Cr-Mo-Ni olmak üzere ikiye ayrılır. Kobalt-Krom alaşımlı biyomalzemeler aşınmaya ve korozyona dirençli alaşımlardır. Bu nedenle özellikle Co-Ni-Cr-Mo alaşımları kalça ve diz implantlarında tercih sebebidir (Park ve Kim, 2013:37). Co-Cr-Mo alaşımları ise çok uzun süredir diş implant yapımında kullanılmaktadır (şimşek, 2017:11). Tablo 2.3'de Kobalt-Krom alaşımlarının kimyasal bileşimleri, Tablo 2.4'de mekanik özelliklerini gösteren tablolar verilmiştir.

Tablo 2.3. Kobalt-krom kimyasal bileşeni

Element	Co-Cr-Mo		Co-Cr-W-Ni		Co-Ni-Cr-Mo		Co-Ni-Cr-Mo-W-Fe	
	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max
Cr	27	30	19	1	19	21	18	2
Mo	5	7	-	-	9	0,5	3	4
Ni	-	2,5	9	1	33	7	15	5
Fe	-	0,75	-	3	-	1	4	6
C	-	0,35	0,05	0,15	-	0,0025	-	0,05
Si	-	1	-	1	-	0,15	-	0,5
Mn	-	1	-	2	-	0,15	-	1
W	-	-	14	16	-	-	3	4
P	-	-	-	-	-	0,015	-	-
S	-	-	-	-	-	0,01	-	0,01
Ti	-	-	-	-	-	1	0,5	3,5
Co	KALAN							

Kaynak: (Park ve Kim, 2013:37)

Tablo 2.4. Kobalt-krom alaşımlarının mekanik özellikleri

Özellik	Co-Cr-Mo	Co-Cr-W-Ni	Co-Ni-Cr-Mo	
			Tavlınmış	Soğuk İşl.
Çekme dayanımı (Mpa)	655	860	793-1000	min. 1793
Akma dayanımı (Mpa)	450	310	240-655	1585
Uzama (%)	8	10	50	8
Kesit daralması (%)	8	-	65	35
Yorulma dayanım(Mpa)	310	-	-	-

Kaynak: (Park ve Kim, 2013:37)

2.2.4.5 Titanyum ve alaşımları

Titanyum ve alaşımlarının implant olarak kullanılması 1930'lu yılların sonunda başlamıştır (Ataoğlu, 1995,:1).

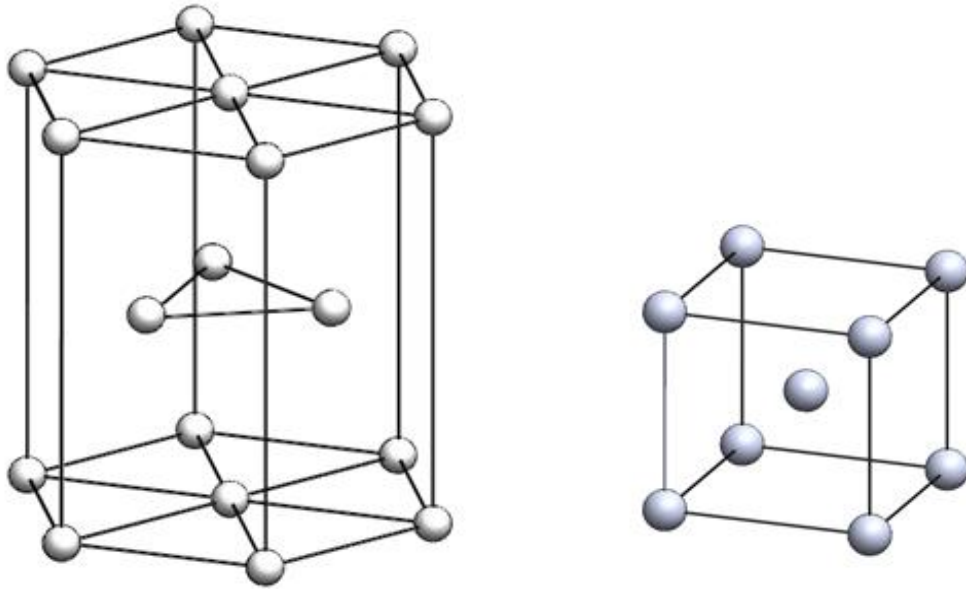
Titanyum, çeliğe nazaran %56 daha az yoğunluğa sahiptir. Titanyum, mekanik özelliklerinin ve korozyona karşı direncinin yüksek oluşu, biyouyumlu bir metal olması, alerjik reaksiyon vermemesi, insan kemiğine yakın bir elastiklik modülüne sahip oluşu sebebiyle özellikle ortopedik implantlarda yüksek kullanım oranına sahiptir (Ribeiro vd., 2009:1629-1636., ve Henriques vd., 2010:8544-5850 ve Park ve Bronzino, 2002:16).

Titanyum doğada en çok bulunan elementlerden bir tanesi olup hegzagonal kristal kafes yapısına sahiptir. 1670 °C ergime sıcaklığına 4,51 g/cm³ yoğunluğunda olan titanyumun çeliklere ve kobalt alaşımlarına göre fiziksel ve kimyasal özellikleri de oldukça iyidir. Tablo 2.5'de metalik biyomalzemelerin özellikleri verilmiştir (Güven, 2014:303-311).

Tablo 2.5. Metalik biyomalzemelerin özellikleri

Özellikler	316L Paslanmaz çelik	Co-Cr-Mo alaşımı	Co-Ni-Cr-Mo alaşımı	Ti6Al4V alaşımı	Tantalyum
Akma Dayanımı (0,2%) (MPa)	172-690	450	240-1585	795	138-345
Çekme Dayanımı (MPa)	485-860	655	793-1793	860	207-517
Uzama (%)	12-40	8	8-50	10	2-30
Kesit Daralması (%)	-	8	35-65	25	-
Yoğunluk (g/cm ³)	7,9	8,3	9,2	4,5	16,6
Korozyon Dayanımı	Yüksek gerilmelerde zayıf	Üstün	Üstün	Üstün	İyi

Kaynak: (Güven, 2014:303-311)



Şekil 2.2. Hegzagonal sıkı paket ve kübik hacim merkezli kristal kafes

Titanyum ve alaşımlarının biyomalzeme olarak kullanılmasının birtakım avantajları vardır bunlar;

- Uzun süreli implantasyonda (deri içine yerleştirme) en iyi biyouyumluluk
- Enjekte edilen maddelerle birlikte, kimyasal reaksiyona girme olasılığı en azdır
- Manyetik olmadığından, MR (Magnetik Rezonans) için uyumludur
- Yoğunluğu düşük olduğundan dolayı, hafif ağırlıktadır
- Hipoalerjiktir (alerjik özelliği az) (Pasinli, 2004:24-25).

Saf Titanyumun mekanik ve kimyasal özelliklerini daha iyi hale getirmek amacı ile alaşımları geliştirilmiştir. ASTM standartlarına göre toplam 4 sınıf ticari saflıkta titanyum

vardır ve yine ASTM'ye göre 3 sınıf titanyum alaşımı vardır. Titanyum alaşımları içerisinde Ti6Al4V alaşımı implant üretiminde tercih edilen malzemelerden biridir (Donachi, 2000:1-3).

Tablo 2.6'da Ticari saflıkta titanyum, Ti6Al4V ve Ti13Nb13Zr mekanik özellikleri (Davidson vd., 1994:231-243).

Tablo 2.6. Titanyumun mekanik özellikleri

	1.SINIF	2.SINIF	3.SINIF	4.SINIF	Ti6Al4V	Ti13Nb13Zr
Çekme dayanımı (min.) MPa	240	340	450	550	900	1030
%0.2Akma sınırı (min.) MPa	170	280	380	480	830	900
Uzama (%)	24	20	18	15	10	15
Kesit daralması (%)	30	30	30	25	25	45

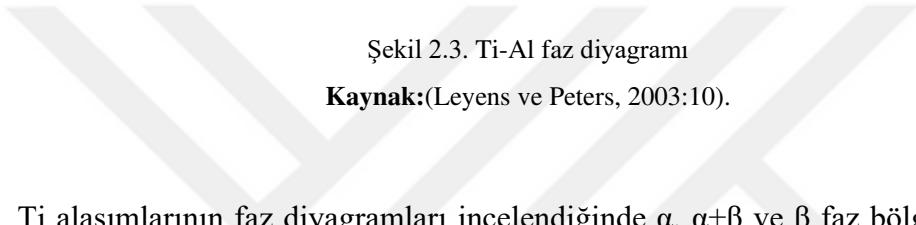
Kaynak: (Davidson vd., 1994:231-243)

Titanyum ve alaşımları, yüzeyinde kendi oksit tabakasını oluşturarak korozyona karşı direnç kazanırlar (Sutherland vd., 1993:893-899 ve Lausmaa, 1996:343-361). Son yıllarda titanyum ve alaşımlarını medikal, dental, uzay, uçak, gemicilik alanlarında kullanımı oldukça yaygınlaşmış durumdadır. Günümüzde biyomalzeme olarak dental implant, kron köprü, protez, damar stentleri gibi implantların yapımında titanyum ve alaşımları kullanılmaktadır (ASTM F-67-89., 1992:39, ASTM F-106-84., 1992:55). Tablo 2.7'de Ticari Saflıkta Titanyumun ve Ti6Al4V alaşımının kimyasal bileşimi verilmiştir.

Tablo 2.7. Ticari saflıkta titanyumun ve Ti6Al4V alaşımının kimyasal bileşimi (%)

Element	1.Sınıf	2.Sınıf	3.Sınıf	4.Sınıf	Ti6Al4V
Azot	0,03	0,03	0,05	0,05	0,05
Karbon	0,10	0,10	0,10	0,10	0,08
Hidrojen	0,015	0,015	0,015	0,015	0,0125
Demir	0,20	0,30	0,30	0,50	0,25
Oksijen	0,18	0,25	0,35	0,40	0,13
Titanyum	KALAN				

Kaynak:(Kaplan, 2017:19)



Kaynak:(Leyens ve Peters, 2003:10).

Şekilden de anlaşılabacağı gibi alüminyumun faz bölgesinin genişlemesiyle “ $\alpha+\beta$ ” oluşmaktadır. Ayrıca β dönüşüm sıcaklığı alüminyum miktarının yükselmesi ile doğru orantıdadır.

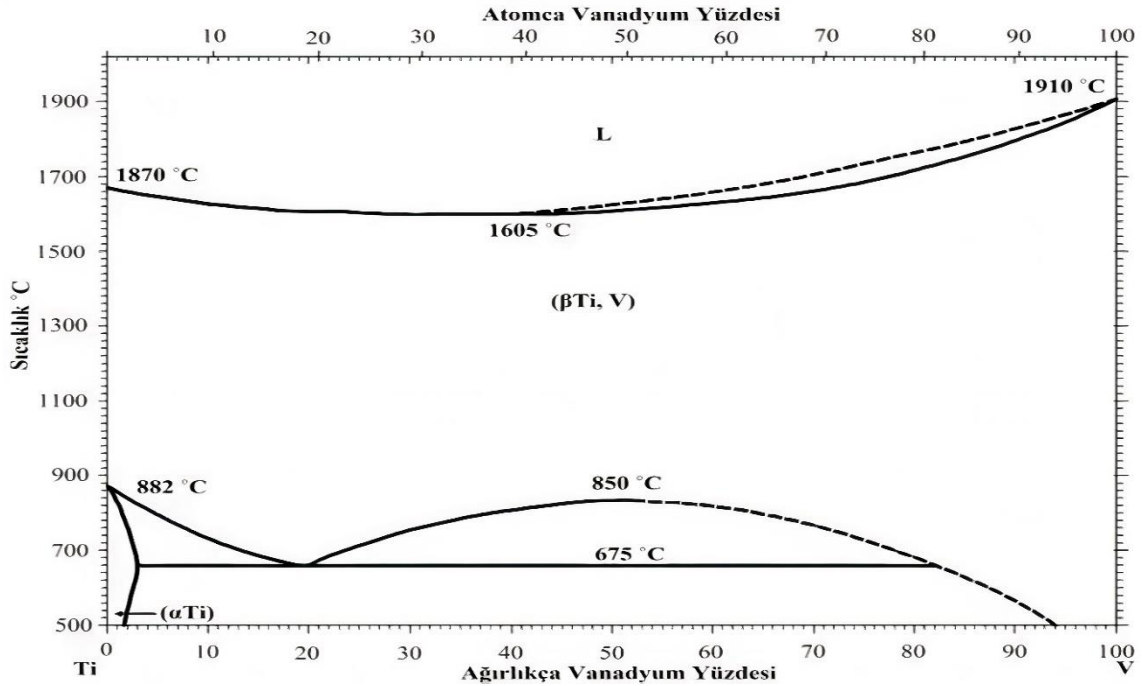
Tablo 2.8. α -tipi titanyum ve alaşımlarının nominal bileşim ve mekanik özellikleri

Alaşım Gsterimi	Nominal Bileşim (% Ađ.)							Mekanik zellikler			
	Fe	O	Al	Sn	Zr	Mo	Diğer	E (GPa)	σ _{0,2} (MPa)	σç (MPa)	Uzama (%)
Ti-0,2 Fe-0,18 O (Grade 1)	0,20	0,18	-	-	-	-	-	105	170	240	24
Ti-0,3 Fe-0,25 O (Grade 2)	0,30	0,25	-	-	-	-	-	105	275	345	20
Ti-0,3 Fe-0,35 O (Grade 3)	0,30	0,35	-	-	-	-	-	105	380	445	18
Ti-0,5 Fe-0,40 O (Grade 4)	0,50	0,40	-	-	-	-	-	105	480	550	15
Ti-5Al-2,5Sn (Grade 6)	0,50	0,20	5	2,5	-	-	-	109	827	861	11
Ti-0,15 Pd (Grade 7)	0,30	0,25	-	-	-	-	Pd:0,15	103	280	350	20
Ti-3Al-2,5V (Grade 9)	0,25	0,15	3	-	-	-	V:2,5	107	485	620	15
Ti-0,3 Mo-0,8 Ni (Grade 12)	0,30	0,25	-	-	-	0,3	Ni:0,8	103	345	485	18

Kaynak: (Long ve Rack, 1998:1621 – 1639)

“ α ” Alaşımları tek kristal kafes yapılı alaşımlar olup, “ β ” tipi yapılara nazaran sürtünme dirençleri ve kaynak edilebilirliği daha iyidir.

Ti-V faz diyagramında V oranı artıkça “ $\alpha+\beta$ ” ve “ β ” bölgeleri genişlemektedir (Şekil 2.4). Ötektoid bileşimine kadar V miktarının arttırılması β geçiş sıcaklığını düşürür. Bu iki metalin kimyasal yakınlığı ve yüksek çözünürlüğü nedeniyle intermetalik bileşik oluşumu gözlenmez (Leyens ve Peters, 2003: 423-451). “ β ” alaşımları genellikle sıcaklıkları düşürme özelliğine sahiptir. Bu tür alaşımlar titanyumu kırılgan hale getirebilir. Çok iyi ısıtıl işlem özelliklerine sahiptirler (Park ve Bronzino, 2002:6).



Şekil 2.4. Ti-V faz diyagramı

Kaynak:(Şimşek, 2017:14)

Titanyum, 882 °C'nin altında α olarak adlandırılan, altıgen, sıkı paketlenmiş (HSP) bir kristal yapıya ve 882 °C'nin üzerinde β olarak adlandırılan, hacim merkezli kübik (KHM) bir kristal yapıya sahiptir. Bu iki geçiş sıcaklığı arasındaki mikroyapı $\alpha+\beta$ olarak adlandırılır. Bu özelliği titanyumu allotropik bir element yapmaktadır (Leyens ve Peters, 2003: 4).

Tablo 2.9. ($\alpha+\beta$) tipi titanyum alaşımlarının nominal bileşimi ve mekanik özellikleri

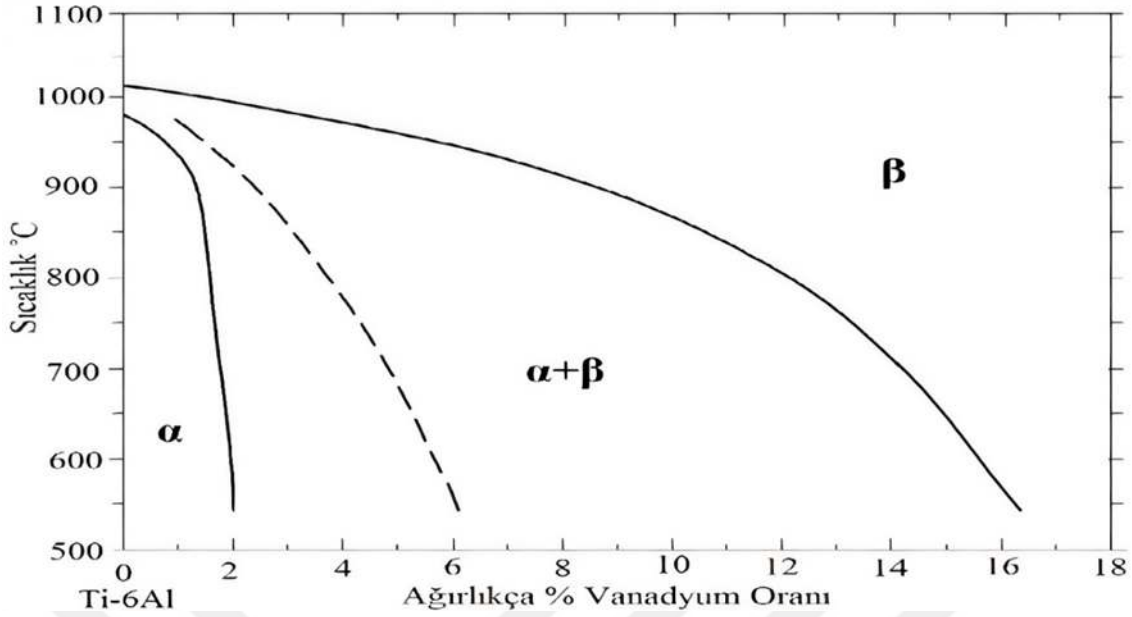
Alaşım Gösterimi	Nominal Bileşim (% Ağırlık)							Mekanik Özellikler			
	Fe	O	Al	Sn	Zr	Mo	Diğer	E(GPa)	$\sigma_{0,2}$ (MPa)	σ_c (MPa)	Uzama (%)
Ti-6Al-4V (Grade 5)	0,30	0,20	6	-	-	-	V:4	110	800	900	13
Ti-6Al-4V ELİ (Grade 23)	0,30	0,13	6	-	-	-	V:4	110	790	860	15
Ti-6Al-6V-2Sn	1	0,20	6	2	-	-	V:6	110	950	1000	19
Ti-6Al-2Sn-2Zr-2Mo-2Cr-0,25Si	0,25	14	6	2	2	2	Cr:2 Si:0,25	110	1000	1100	15
Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo	0,15	0,15	6	2	4	6	-	114	1000	1100	13
Ti-5Al-2Sn-2Zr-4Mo-4Cr	0,30	0,13	5	2	2	4	Cr:4	112	1050	1100	8
Ti-6Al-7Nb	0,25	0,20	6	-	-	-	Nb:7	114	880	900	8
Ti-4Al-4Mo-2Sn-0,5Si	0,12	0,20	4	2	-	4	Si:0,50	114	960	1100	9
Ti-4,5Al-3V-2Mo-2Fe	2	0,15	4,5	-	-	2	V:3	110	900	960	8

Kaynak:(Kaplan, 2017:19)

$\alpha+\beta$ alaşımına en iyi örnek Ti6Al4V'dir. Bu tip alaşımların mukavemetini ve korozyon direncini arttırmak için yüzey işlemleri uygulanabilir. Tablo 2.9'da ($\alpha+\beta$) tipi titanyum alaşımlarının nominal bileşimlerini ve mekanik özelliklerini göstermektedir.

Ti6Al-V faz diyagramı Şekil 2.5'te gösterilmiştir. Ti-Al-V sistemi T6Al-V'ye dönüşür ve ikili sisteme indirgenir ve V içeriği arttıkça β dönüşüm sıcaklığı düşer. Bu, Al'in α oluşturma etkisine rağmen V elementinin β oluşturma etkisinin baskın olduğunu gösterir. Saf Ti'nin β -dönüşüm sıcaklığı 882°C'dir, ancak bu sıcaklık Ti6Al4V bileşiminde 985–995°C'ye yükselir. V'nin izomorfik tesiri ile, genişleyen bir $\alpha+\beta$ ve β faz aralığı ve daralan bir α aralığı ile sonuçlanır (Leyens ve Peters, 2003: 13-14-15).

Aşağıda Şekil 2.5'de Ti-Al-V üçlü sistemin Ti6Al-V ikili sisteme dönüştürülmüş şekli verilmiştir.



Şekil 2.5. Ti-Al-V üçlü sisteminin Ti6Al ve V arasında ilköli sisteme dönüştürülmüş şeklinin ötektoid αAl bölgesi

Kaynak:(Leyens ve Peters, 2003:15)

2.1.2. Seramik biyomalzemeler

Seramik biyomalzemeler çok kuvvetli atomik bağ oluşturdıklarından dolayı kararlı biyomalzemedirler. Aşınmaya karşı dirençlilik, yüksek sıcaklıklara karşı dayanıklılık gibi önemli özellikleri olmasına rağmen metallere oranla tokluğun ve sünekliliğin düşük olması, sert ve kırılgan olmaları biyomalzemelerde istenmeyen özelliktir (Kaplan, 2017:23-24).

2.1.3. Biyoseramikler

Biyoaktif, biyobozunur ve biyoinert olmak üzere üç ana gruba ayrılırlar (Hench, 1991). Biyoinert seramikler oksijen iyonlarının metal iyonlarla oluşturduğu seramiklerdir. En önemli biyoinert seramikler alümina ve zirkonya'dır. ISO standartlarına göre %99,5'den daha saf alüminanın (Al_2O_3) dayanımı ve korozyona karşı direnci oldukça yüksek olduğundan kalça ve diş protezleri yapımında kullanılır (Pasinli, 2003:19-20)

Zirkonya (ZrO_2) tıpkı alümina gibi inert bir etki gösterir. Kırılma, çatlama ve bükülmelere karşı oldukça dayanıklıdır. Ancak, vücut içerisinde ortam sıvıları nedeniyle mukavemetinin düşmesi, kaplama özelliğinin düşüklüğü ve içerisinde radyoaktif elementler bulundurabilmesi gibi dezavantajları da vardır (Pasinli, 2003:19-20).

Hidroksiapatit, trikalsiyum fosfat ve okta kalsiyum fosfat gibi malzemeler ise kalsiyum fosfatlara örnek olarak verilir. Kalsiyum fosfat esaslı biyomalzemeler, ortopedik kaplamalar ve diş implantlarında, yüz kemiklerinde, kulak kemiklerinde, kalça ve diz protezlerinde "kemik tozu" olarak kullanılmaktadır (Pasinli, 2003:19-20).

2.1.4. Polimer biyomalzemeler

Polimer biyomalzemeler, metal ve seramik biyomalzemelere göre daha kolay işlenebilirler. Bunun yanında, ekonomik olmaları, geniş yelpazede kimyasal ve fiziksel özelliklerde üretilebilmeleri gibi avantajları da vardır. Ancak, zayıf mekanik özellikleri, zor steril edilmeleri ve kullanımları sırasında sağlığa zararlı bazı kimyasallar açığa çıkarmaları polimerlerin biyomalzeme olarak kullanılmalarını kısıtlar. Biyomalzeme alanında en çok kullanılan polimer esaslı malzemeler, polistiren (PS), polietilen (PE), polivinilklorür (PVC), poliamid ve polipropilen (PP) olarak sıralanabilir (Muhaffel, 2010, 19-20).

Polimerlerin, metal ve seramiklere nazaran çok daha düşük dayanımları vardır. Yüksek molekül ağırlıklı polietilen malzemeler (UHMWPE) hariç polimerler vücudun yük taşıyan kısımlarında kullanılmazlar. Tablo 2.10'da Bazı polimer biyomalzeme çeşitlerinin mekanik özellikleri gösterilmiştir (Öztuna vd., 2005:258-262).

Tablo 2.10. Bazı polimer biyomalzemelerin mekanik özellikleri

Malzeme	Kopma Dayanımı (MPa)	Young Modülü E (GPa)	% Uzama
PMMA	30	2,2	1,4
Naylon 6/6	76	2,8	90
Poli-laktik asit	28 -50	1,2-3	2-6
Polipropilen	28-36	1,1-1,55	400 - 900
Yüksek molekül ağırlıklı polietilen (UHMWPE)	>35	4-12	>300

Kaynak: (Öztun vd., 2005:258-262)

2.1.5. Kompozit biyomalzemeler

İnsan vücudu sert ve yumuşak dokulara ayrılır. Örnekleme gerekirse yumuşak dokulara kas ve damar, sert dokulara ise kemik verilebilir. Metal ve seramik malzemeler sert dokular için uygun biyomalzemelerdir. Polimerler ise yumuşak dokular için uygun biyomalzemelerdir. İnsan vücuduna takılan metal ya da seramik biyomalzemelerde görülen en büyük problem kemik ve biyomalzemenin sertlik derecelerinin farkının kabul edilebilir düzeyde olmamasıdır. Sertlik dereceleri farkı birbirine yakın olmaz ise yüke maruz kalan kemikte deformasyon başlar. Bu olumsuzluğu gidermek amacı ile liflerle güçlendirilmiş polimer kompozitler geliştirilmiştir (Sarsılmaz, 2003:116 ve Ayhan, 2002:2-11).

Kompozit malzeme birden fazla malzemenin kendi özelliklerini koruyarak oluşturduğu bileşik olarak tanımlanabilir. Böylece kompozit malzemeler kendini oluşturan bileşenlerden daha fazla özelliklere sahiptirler (Sarsılmaz, 2003:116-117 ve Ayhan, 2002:2-

11). Tablo 2.11’de implant yapımında kullanılan malzemelerin avantaj ve dezavantajları verilmiştir.

Tablo 2.11. Biyomalzemelerin avantaj ve dezavantajları

Malzeme	Avantajlar	Dezavantajlar
Metaller	Yüksek dayanım Yüksek aşınma direnci Kolay temin edilebilme İşlenebilirlik	Fizyolojik ortamda korozyon Düşük biyouyumluluk Yüksek yoğunluk Yüksek elastisite modülü
Paslanmaz çelikler Co-Cr alaşımları Ti ve Ti alaşımları		
Seramikler		
Al, Zr, Ti oksitler Hidroksiapatit Biyoaktif cam	Yüksek biyouyumluluk Korozyona dayanıklılık Kimyasal kararlılık	Düşük darbe direnci Yüksek yoğunluk Fabrikasyon zorluğu
Polimerler	Düşük yoğunluk Esneklik Fabrikasyon kolaylığı	Düşük dayanım Zamana bağlı bozulma
Polietilen Polimetil metakrilat		
Kompozitler	Yüksek biyouyumluluk Korozyona dayanıklılık Yüksek aşınma direnci	Fabrikasyon ve üretim zorluğu
Polimer kompozitler Seramik kaplı metaller		

Kaynak: (Kaplan, 2017: 24-25)

2.2. İmplantların yüzey modifikasyon işlemleri

Yüzey modifikasyon işlemleri biyomalzemelerin performansını arttırmak aynı zamanda kemiğin içe doğru büyümesini ve dokulara bağlanmasını hızlandırmak amacı ile uygulanır (Bozokalfa, 2012:14). Biyomalzeme kemiğin iyileşmesini engellemeyecek bir yüzeye sahip olması gerekmektedir. Vücut içerisine yerleştirilen implantın kemik dokusu ile tutunması için yapılan çeşitli fiziksel ve kimyasal yüzey işlemleri Tablo 2.12’de verilmiştir (Liu vd., 2004:61).

Tablo 2.12. Yüzey modifikasyon işlemleri

Yüzey İşlem Tekniği	İşlem Sonucu Oluşan Yüzey	Amaç
Mekanik Yöntemler	Pürüzlü ya da parlak yüzey	Pürüzlü yüzeyler elde ederek bağlanmada tutunmayı arttırmak
Talaşlı imalat Kumlama Zımparalama Polisaj (Parlatma)		
Kimyasal Yöntemler	10 nm – 1 µm TiO ₂ tabakası ve boşluklu dış yüzey	Kontaminasyonu önlemek, biyouyumluluğu, kemikle birleşimi arttırmak, korozyon ve aşınma direncini geliştirmek
Asitle dağlama Sol-gel Anodik oksidasyon Kimyasal buhar biriktirme (CVD)		
Biyokimyasal Yöntemler	Fotokimyasal olarak yüzeyde fonksiyonel gruplar oluşturma	Hücre ve doku cevabını tetikleyen peptid, protein vb. biyomoleküllerin yüzeye tutunmasını sağlamak
Fiziksel Yöntemler	Yüzeyde 30-200 µm kaplama (HA, TiO ₂ , kalsiyum silikat) oluşturma	Aşınma ve korozyon direncini artırıp kaplamalara biyolojik özellik kazandırmak
Plazma sprej İyon implantasyonu Fiziksel buhar biriktirme (PVD)		

Kaynak: (Liu vd., 2004:61).

Biyomalzemelerin yüzey işlemlerini dört ana başlık altında toplamak mümkündür (Bagno ve Di Bello, 2004:935-949). Bunlar mekanik, kimyasal, biyokimyasal ve fiziksel yöntemlerdir.

Mekanik yöntemler, implant malzemelere belli bir güç uygulanarak yüzeylerinin şekillendirilmesi işlemidir. Tornalama, frezeleme, kesme, kumlama ve zımparalama örnek olarak gösterilebilir. Kimyasal yöntemler metal implantların kimyasal yapısında ve yüzeyinde modifikasyon yaparak iyileştirmek amacıyla uygulanır. Asitle dağlama, Sol-Jel kaplama ve anodik oksidasyon bu yöntemlere örnek gösterilebilir. Fiziksel yöntemlerde kimyasal reaksiyon ortaya çıkmaz. Plazma sprej, iyon implantasyonu, PVD gibi yöntemleri mevcuttur (Liu vd., 2004:62-63, Bozokalfa, 2012:17-18).

2.2.1. Mekanik yöntemler

Katı bir malzeme ile implant yüzeyine bir kuvvet uygulayarak yüzey şekillendirme işlemine mekanik yöntemler denir. Talaşlı imalat, zımparalama, polisajlama ve kumlama en sık uygulanan mekanik yöntemlerdir.

2.2.4.6 Talaşlı imalat

Metalden yapılan biyomalzemelerin üretilmesinde uygulanan bir yöntemdir. Sert bir kesici ucun implantın yüzeyine kuvvet uygulayarak talaş kaldırması sonucunda işlem gerçekleşmektedir. Fakat talaş kaldırma esnasında oluşacak sürtünmeden dolayı kesici ucun

ve implantın ısınmaması için soğutma solüsyonları kullanılır. Bu solüsyonlardan arta kalan (Si, Ca, S, Cl, Fe ve benzeri) kirleticiler implant yüzeyine yapışabilir (Yeniyol, 2006:13-14).

2.2.4.7 Zımparalama ve polisajlama

Zımparalama ve parlatma temel olarak aynı prensipteki işlemlerdir. Metal implantların yüzeyine aşındırıcı tanecikler uygulanarak talaş kaldırması amaçlanır.

Zımparalamada aşındırıcı taneciklerin boyutları daha büyüktür. Böylece yüzeyden daha çok talaş kaldırılır ve yüzeyin topografileri daha pürüzlü çıkar.

Parlatma işleminde aşındırıcı tanecikler daha küçük boyutlu olup yüzeyden çok az talaş kaldırılır (Yeniyol, 2006:13-14). Dolayısıyla yüzeyin topografisi zımparalamaya nazaran daha düzgündür. Ayrıca parlatma işleminde implant yüzeyinin daha düzgün elde edilmesi için bir takım solüsyonlar kullanılır. Bu yöntemlerde aşındırıcı tanecikler SiC, Al₂O₃ veya elmas esastır. Çok ufak tanecikler kullanıldığından bu işlemlere maruz kalan implantların yüzeyleri cam parlaklığında çıkar (Yeniyol, 2006:13-14).

Zımparalama ve parlatma işlemlerinde özellikle titanyum implantların yüzeylerinde kalıcı şekil değişikliği ve gerilmeler meydana gelebilmektedir. Yine bu işlemler esnasında Titanyum implantların yüzeylerine zımpara ve parlatmada kullanılan tanecikler yapışabilmektedir. Bu durum implant yüzeyinin çok iyi temizlenmesi ile giderilebilir (Yeniyol, 2006:13-14).

2.2.4.8 Kumlama

Kumlama mikron boyutlarındaki kum taneciklerinin yüksek basınçla metal implantların yüzeylerine püskürtülmesi olarak ifade edilir. Böylece belirli bir hızla implantların yüzeylerine vuran kum tanecikleri çarptıkları alanlarda mikron boyutlarda plastik deformasyon oluştururlar. İmplant yüzeylerinin temizlenmesi ve istenilen durumlarda yüzey pürüzlülüğünün artırılması amacıyla kumlama işlemi yapılır. İmplant malzemelerin yüzeyine yapışan kum tanecikleri asit veya alkali solüsyonlarla temizlenebilir (Yeniyol, 2006:13-14., Novaes vd., 2002:377-383).

2.2.2. Kimyasal yöntemler

2.2.4.9 Sol-Jel kaplama

Sol-Jel, bir sıvı yapıdan (Sol), katı yapı (Jel) elde edilmesi yöntemi olarak açıklanabilir. Sol-Jel yöntemi ile çok hafif malzemeler ve tok seramikler üretilmiştir (Brinker ve Scherer, 2013:1-17). Sol-Jel yönteminin biyomalzemelerde kullanımı son 20 yılda oldukça

artış göstermiş olup Titanyum oksit (TiO_2), Kalsiyum fosfat (CaP) ve $\text{TiO}_2 - \text{CaP}$ kompozitlerin kaplama çalışmaları devam etmektedir (Liu vd., 2004:69-70).

Sol-Jel yönteminin avantajları aşağıdaki şekilde sıralanabilir;

- Düşük sıcaklıklarda homojen ve saf filmlerin elde edilmesi ve enerji tasarrufu sağlanabilmesi,
- İrili ufaklı girinti ve çıkıntılara sahip parçaların bu metot kullanılarak homojen bir şekilde kaplanabilmesi,
- Kimyasallarla ilgili bir sorun olmadığı sürece sol-jel yöntemi tehlikesizdir.
- Kaplanan filmin mikro yapısı kolay bir biçimde kontrol edilebilmektedir.
- Ayrıca, çok katlı kaplama yapılabilmekte ve yöntem, cismin geometrisi ile sınırlı olmamaktadır.
- Bu yöntem ile gözenekli yapı elde edilebildiği için düşük kırılma indisli filmler elde etmek mümkündür
- Çevre kirliliği olmaması yöntemin avantajları arasındadır.

Dezavantajları ise aşağıdaki şekilde sıralanabilir;

- Sol-jel yöntemi ile yapılan kaplama işlemi esnasında çok fazla malzeme kaybı olmasındır.
- Zor bulunan bir kimyasal malzeme kullanılıyor ise maliyet yükselir,
- Filmlerde karbon çözültisi kalır, kullanılan kimyasal sağlığa zararlı olabilir.
- Küçük gözeneklerin kalması, kaplama işleminin uzun sürmesi (Yelten, 2010:53-54).

2.2.4.10 Asitle dağlama

Titanyum ve alaşımların çok güçlü asitlerle dağlanarak yüzey pürüzlülüğü elde etmek amacıyla yapılan işleme Asitle dağlama denir.

Bu işlem için sülfürik asit (H_2SO_4), hidroklorik asit (HCl), nitrik asit (HNO_3), hidroflorik asit (HF) gibi asitler kullanılmaktadır. Asitle dağlama işlemine “pickling” de denmektedir. Pickling işleminde asit solüsyonlarının bileşimi yanında, sıcaklık ve süre de önemli bir parametredir (Takeuchi vd., 2003:1821-1827 ve Sykaras vd., 2000:675-690.).

Titanyum malzemelerde dağlama amaçlı kullanılan solüsyon, %10-30 HNO_3 , %1-3 Saf su ve HF asitten oluşur (Ünal vd., 2015:6-13).

2.2.4.11 Anodik oksidasyon

Anodik oksidasyon anot, katot, elektrolit, güç kaynağı ve karıştırıcı bulunan bir devreden oluşmaktadır (Kaplan, 2017:29). Devreye akım verilmesiyle solüsyon içerisinde bulunan metal ve negatif yüklü oksijen iyonları ayrışıp pozitif kutuplu anotun yüzeyine yapışarak numunenin yüzeyinde bir oksit tabakası oluşturur (Cealloy, 2020).

Titanyum ve alaşımlarının, anodik oksidasyonla yüzeylerin kaplanması, aşınma direnci başta olmak üzere, yüzey pürüzlülüğü, kalınlığı ve biyouyumluluk özelliklerine olumlu etkide bulunur (Karakafa, 2010:7).

Yapılan araştırmalar, biyomalzemelerde sıklıkla kullanılan titanyum ve alaşımlarının anodik oksidasyon yöntemiyle yüzeyleri kaplandığında osseointegrasyonun daha hızlı olduğunu ortaya koymuştur (Albrektesson, 2000:21-24).

2.2.4.12 Kimyasal buhar biriktirme (CVD)

Hava ile teması kesilmiş bir hazne içerisine ısıtılmış malzeme yüzeyinin buhar haldeki taşıyıcı gazın kimyasal reaksiyonu sonucu metal yüzeyinin kaplanması olayına kimyasal buhar biriktirme “CVD” denir (Rockett, 2008:573-609).

Yaklaşık 1000 °C işlem sıcaklığında gerçekleşen CVD’ye, 1880 yıllarında akkor lamba filamentlerinin daha dayanıklı hale getirilmesi amacıyla metallerle kaplanması örnek olarak verilebilir. Bu metot, 1960’lı yıllarda iş aletlerinin titanyum karbür (TiC) ile kaplanması ile başlamış elektronik sanayide kullanılması ile devam etmiştir. 1990’dan sonra ise yarı iletken malzemeler kullanarak, güneş pillerinde ve havacılık sektöründe kullanılmıştır (Rockett, 2008:573-609).

CVD işlemi ortalama üç saat süreyle yapılmakta olup, genellikle TiC, TiN ve TiC+TiN alaşımlar kullanılarak 3-6 µm kalınlığına ulaşılabilmektedir (Kaplan, 2017:31).

Bu yöntemin avantajlarını aşağıdaki gibi sıralamak mümkündür;

- Kaplama kalınlığı kolaylıkla ayarlanabilir.
- Ekonomiktir
- Karmaşık şekilli parçalar düzgün şekilde kaplanır.
- Düzgün yüzeyler elde edilir (Klimek, 2003:677-680).

dezavantajları ise;

- Bu yöntemde kullanılan gazların bir kısmı yanıcı ve zehirleyici özellik gösterdiğinden dolayı üst düzey güvenlik önlemlerine gereksinim vardır.
- Buharlaştırma değerleri farklı olan maddelerin bileşimi ile yapıldığı için yöntem oldukça zor bir süreç içerir (Carlsson vd., 2010:314-363).

şeklinde sıralanabilir.

CVD, biyomedikal uygulamalarda düşük sürtünme katsayısı, kimyasallara karşı yüksek dayanım ve sertlik gibi özellikleri nedeniyle yüksek kullanım potansiyeline sahiptir (Tang vd., 1995:483-488, Rats vd., 1995:177-183).

2.2.3. Biyokimyasal yöntemler

Bu yöntem, enzim, mikroorganizma ya da hücrelerin implant yüzeylerine tutunması ve çoğalmasını sağlamak amacıyla gerçekleştirilen biyokimyasal süreçlerden oluşur (Liu vd., 2004:80).

İnsan vücuduna yerleştirilen implantların kemik dokusu ile etkileşime girmesi için sert doku proteinleri tercih edilmelidir. Ayrıca biyomalzemelerin yüzeylerine organik molekül yerleştirilmesi biyoyumluluğu da arttırmaktadır (Liu vd., 2004:80, Bozokalfa, 2012:17). İmplant malzemesinin mekanik olarak kemik yüzeyine tutunabilmesi için titanyum alaşımının yüzeyi güçlü asitlerle, nano boyutlu gözenek oluşturma (reaksiyona sokulması) gerekir. Bu sayede titanyumun kemiğe tutulumu güçlendirilmiş olur (Le Guéhennec vd., 2007).

2.2.4. Fiziksel yöntemler

Kimyasal reaksiyon meydana gelmeden yapılan yüzey kaplama işlemleridir. Fiziksel buhar biriktirme (PVD), termal sprey kaplama ve iyon implantasyonu, fiziksel yöntemlere örnek olarak gösterilebilirler. Bu yöntem ince tabaka oluşumu gerçekleştirmek amacı ile uygulanır. Ancak çevre dokulara metal iyonları salınım yaptığından dolayı klinik uygulamalar için uygun değildir. Fiziksel buhar biriktirme yöntemleri ile kaplanan implant malzemelerinin çevresine kemik oluşumunu ve osseointegrasyonu destekleyen HA (Hidroksiapatit) içeren kaplamalar yapılmaktadır (Franchi vd., 2004 2239-2246.)

2.2.4.13 Fiziksel buhar biriktirme (PVD)

PVD, basınç altında kaplanacak numunenin fiziksel özelliklerini değiştirmek suretiyle yapılan bir işlemdir. İnce film kaplama ve kalın film kaplama gibi çeşitleri mevcuttur. Havası

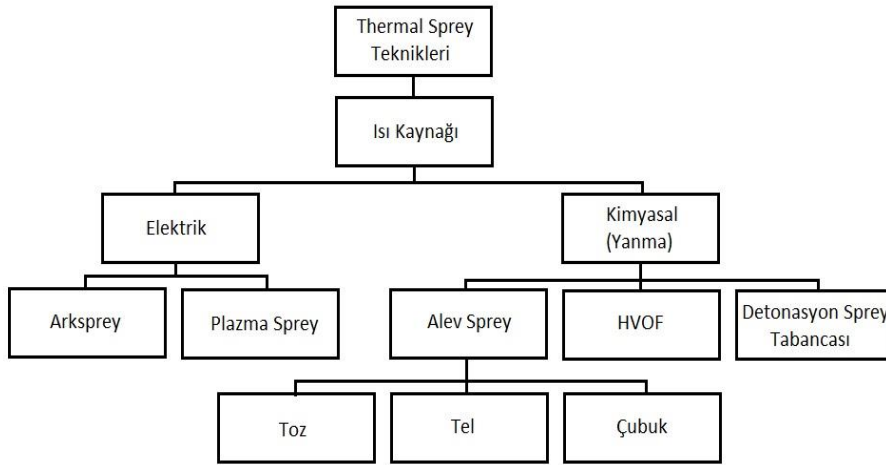
boşaltılmış bir kapta buhar haline getirilen elementin kimyasal reaksiyona girmeden kaplanacak malzeme üzerine birikmesi sürecidir. PVD işlemi aşağıdaki kademelerden oluşur;

- Kaplama malzemesinin ve kaplanacak malzemenin hazır hale getirilmesi
- Kaplama malzemesinin katıdan buhar hale dönüştürülmesi
- Buhar fazının kaplanacak numuneye ulaştırılması
- Buhar fazından kaplanacak malzeme üzerinde biriktirme (Kaplan, 2017:35).

İnce film kaplama, atomik düzeyde kesici takımların ve kalıp malzemelerinin aşınma dirençlerini artırmak için yapılan bir yöntemdir. İnce film kaplamalarının en büyük avantajı ise üretilen film kalitesi ve homojenliğinin çok iyi olmasıdır. Kalın film kaplamalar büyük partiküllerin transferi ile gerçekleşmektedir. Bu tür kaplamalara örnek olarak plazma sprej kaplama ve sıcak daldırma yöntemi gösterilebilir. Bu tip kaplamaların bir dezavantajı implant yüzeylerinin kaplanmasında büyük miktarlarda kopmaya sebep olması ve bu kaplamaların yabancı cisimlerle reaksiyona girmesi sonucunda insan vücudunda enfeksiyon oluşturmalarıdır. (Martini vd., 2003:1309-1316, Franchi vd., 2004:2239-2246). PVD yöntemi farklı teknikler ile uygulanabilir. Buharlaştırma, sıçratma ve iyon kaplama bu tekniklere birer örnektir (Kaplan, 2017:35).

2.2.4.14 Termal sprej kaplama

Toz halindeki materyalin eritilerek kaplanacak yüzeye püskürtülmesiyle yapılan kaplama çeşididir. Eriyik haldeki metal tozları kaplanacak yüzeye bir gaz yardımı ile çarptırılır, üst üste binen toz parçacıkları bir tabaka oluşturur ve bu şekilde kaplama gerçekleşir (AWS, 2017). Bu yöntemin en büyük avantajı geniş bir ürün yelpazesinde kullanılabilmesidir, böylece numunenin fiziksel özellikleri değişmeden parçaların kaplanmaları sağlanmış olur (Tucker, 1994:497-509). Püskürtme işleminde deformasyona uğramayan tüm malzemelere Termal Sprej Kaplama uygulanabilir. Termal sprej yüksek sıcaklık uygulamalarında öne çıkan üstün bir kaplama teknolojisidir. Şekil 2.6'da ısı kaynaklarına göre termal sprej kaplama yöntemleri verilmiştir.



Şekil 2.6. Isı kaynaklarına göre termal sprey kaplama yöntemleri

Kaynak:(Amin, 2016)

Farklı numunelerin kaplanması amacı ile çeşitli termal kaplama yöntemleri geliştirilmiştir. Alevli spre, yüksek hızlı oksji yakıt, plazma spre, detonasyon tabancası ve elektrik ark spreji örnek olarak verilebilir (Mohan, 2015:3-22).

2.2.4.15 İyon aşılama işlemi

Vakum ortamındaki iyonların ışın yoluyla kaplanacak yüzeyin iç kısmına girerek, yüzey ve yüzeye yakın kısımların kimyasal ve fiziksel özelliklerini değıştirmesi işlemidir. İyonların cinsi ve kütlesi, ayrıca numunenin kimyasal, elektriksel ve mikro yapısına göre birkaç nanometre ya da mikrometre kadar dağılım gösterir. Yüzeye ve yüzeye yakın bölgelere nüfuz eden iyonlar numunenin mekanik özelliklerini, iletkenliklerini ve korozyona karşı dirençlerini artırır. İyon aşılama yöntemi diğer yöntemlerdeki gibi bir ara yüz oluşturmadiğından kaplama sayılmamaktadır (Usta, 2020:30).

Bu yöntem 200 °C'den düşük sıcaklıklarda gerçekleştirildiğı için, numunede burkulma ya da bükülmeye bağı şekil değışiklikleri gözlenmemektedir. Ayrıca, iyon aşılama yöntemi ile yüzey ve yüzeye yakın yerlerde sertleşme, daha iç kısımlarda ise tokluğun artmasından dolayı mekanik özelliklerde iyileşme görülür. Bu yöntemin dezavantajı ise yüksek maliyet ve çok karmaşık parçalarda başarısız sonuçlar olarak sıralanabilir (Saklakoğlu ve Saklakoğlu, 2004:2-3).

2.3. Termokimyasal yüzey işlemleri

Bazı metal ve alaşımlar aşınma, korozyon ve yüksek sıcaklıklarda çok uzun süre performansını koruyamamaktadır (Üstel vd., 2005:31-37). Metal ve alaşımlardaki bu olumsuzluk ekonomik kayıplara yol açmaktadır. Bu durum termokimyasal yüzey işlemlerini

ön plana çıkarmıştır. Bu yöntemler oldukça ekonomik olup numunenin yüzey kalitesini yükseltir (Ürgen, 1997:333-348).

Termokimyasal yöntemler yüzeyin kimyasal bileşimini değiştirerek veya değiştirmeden yapılır. Karbürleme, nitrürleme, karbonitrürleme, borlama, alevle yüzey sertleştirme, indüksiyon ile yüzey sertleştirme ve lazerle yüzey sertleştirme gibi termokimyasal yüzey işlemleri mevcuttur (Kaplan, 2017:44-45).

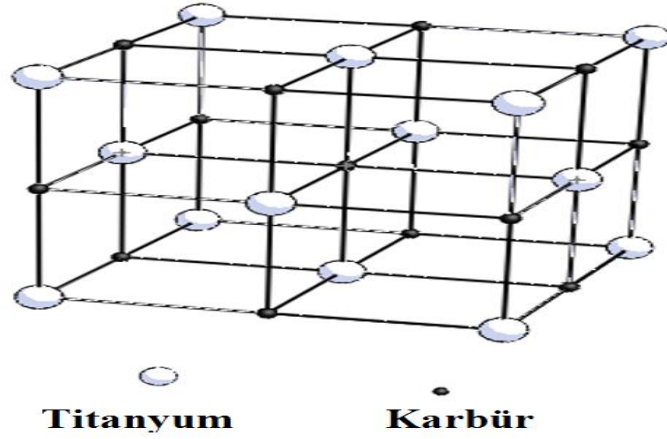
Bunlardan karbürleme, nitrürleme, karbonitrürleme ve borlama yüzeyin kimyasal yapısını değiştirerek yapılan alevle, indüksiyonla, lazerle, yüzey sertleştirmeyse yüzeyin kimyasal bileşimini değiştirmeden yapılan yüzey işlemleridir.

Yüzeyin kimyasal bileşimini değiştirerek yapılan yöntemlerde numunenin yüzeyine karbon, bor, azot gibi elementler difüze edilerek yüzey daha dayanıklı hale getirilir. Bunların haricinde kalan yüzey işlemleri oldukça maliyetli ve kalın kaplama tabakaları elde edilemediğinden tercih sebebi değildir. Özellikle Titanyum elementi ile yapılmış olan nitrürleme, karbürleme, oksitleme yaygın kullanılmıştır (Kaplan, 2017:44-45).

Titanyum ve alaşımları biyomalzeme olarak tercih edilen bir elementtir. Termokimyasal yüzey işlemlerinin titanyum ve alaşımlarına uygulanabilir oluşu, iyi mekanik, kimyasal özellikleri ve yoğunluğunun düşük olması bu elementin avantajları olarak sıralanabilir. Fakat oksijen ile çok çabuk reaksiyona girerek yüzeyi kalın, sert ve kırılgan hale getirmesinden dolayı titanyum alaşımları yüzey özelliklerini kaybetmektedir (Kaplan, 2017:44). Yüzey özelliğini kaybetmiş olan bu katmana “ α -Case” denir (Oyar, 2015:151-159). Titanyum dökümünün, oksijenle tepkimeye girmeyen ortamlarda yapılması ya da titanyum elementinin alaşımlandırılması ile α -Case tabakası azaltılır (Jaffee, 1962:588-589, Herø vd., 1993:15-18).

2.3.1. Karbürleme

Karbürleme, yüzey sertleştirme yöntemlerinden biridir. Kimyasal formülü TiC olan titanyum karbür, teorik olarak ağırlıkça %20,05 oranında karbon içeren gri renkli kararlı bir bileşiktir. Kübik hacim merkezli bir yapıya sahiptir (Kieffer ve Schwarzkopf, 2013:58-80). TiC, Şekil 2.7’de görüldüğü gibi, titanyum atomlarının arasına karbon atomlarının girmesiyle oluşur. 852 °C’nin altında HSP ve 852 °C’nin üstünde KHM olan titanyum yapısı içerisine karbon atomları yerleştiğinde yapı KYM’ye dönüşür. (Park ve Bronzino 2002:6, Pierson, 1996:12-13)



Şekil 2.7. Titanyum karbürün kristal yapısı

Saf titanyumun kristal kafesinde atomlar arası mesafe 0,2934 nm'dir. Titanyum atomlarının arasına arayer şeklinde karbon atomlarının girmesiyle atomlar arası mesafe % 4,46'lık artışla 0,3065 nm olmaktadır (Pierson, 1996:33).

Tablo 2.13. TiC özellikleri

TİTANYUM KARBÜR (TiC)	
Yapısı	KYM, B1, NaCl
Latis parametresi	0,4328 nm
Uzay grubu	Fm3m
Pearson sembolü	cF8
Kompozisyon	TiC 0,43-TiC 0,99
Molekül ağırlığı	59,91 g/mol
Renk	Gümüş gri
Sürtünme katsayısı %50 nem iş çeliği	0,25
Oksidasyon direnci	800 °C de havada yavaş
Kimyasal direnci	HNO ₃ , HF ve halojenlerle tepkimeye girmektedir
Karbon titanyum atomik yarıçap oranı	0,526
Yoğunluk	4,91 g/cm ³
Ergime noktası	3067
Bağ enerjisi (eV)	14,66
Karbon ve titanyum arasındaki elektronegativite farkı	1,0
Karbon-titanyum bağ uzunluğu	0,2158 nm
Kovalent bağ yarıçapı toplamı	0,2227
Termal iletkenlik, 20 °C	21,0 W/mK
Özgül ısı	33,8 J/mol.K
Termal genleşme	7,4 x 10 ⁻⁶ /°C
Elektrik direnci	68 µΩ.cm
Vickers sertliği	28-35 GPa
Young modülü	410-510
Kayma modülü	186
Poison oranı	0,191

Kaynak:(Pierson, 1996:55-72)

Titanyum karbür ergime derecesi yüksek, yoğunluğu az, sert, ısı ve elektrik iletkenliği iyi olan bir bileşik olup Tablo 2.13’de özellikleri verilmiştir (Pierson, 1996:52).

TiC kesme takımları, sert metaller ve aşınmaya karşı dirençli kaplamalarda kullanılan bir bileşiktir (Strzeczilsk, 2003:283-287). Genellikle titanyum ve alaşımlarının karbürleme işlemi 1050 °C üzerinde gerçekleşmekte olup işlem sonucunda 1-10 µm kalınlığında sert ve aşınmaya karşı dayanıklı yüzeyler elde edilir (Strzeczilsk, 2003:283-287, Zhecheva ve Sha, 2005:2192-2207).

2.3.2. Nitrürleme

Nitrürleme; azotun, titanyum alaşımlarının yüzeyine difüze edilerek yapılan yüzey sertleştirme yöntemi olup diğer sertleştirme yöntemlerinden ayıran en önemli özellik çok yüksek sıcaklıklara çıkılmadan (500-700°C) gerçekleştirilmesidir (Koyuncu, 2008:5, Topbaş, 1998:86, Dossett, 1991:376-436).

Nitrürleme işlemi sıcaklık kontrolü sağlanan fırınlarda yapılmaktadır. Ayrıca sıcaklık, süre, kimyasal yapı ve uygulanan ısıtma işlemleri sertleştirmenin nüfuzyetini etkileyen faktörlerdir (Uzun, 2013:4). Günümüzde nitrürleme işlemleri endüstride aşınmaya ve korozyona karşı dayanım elde etmek amacıyla kullanılmaktadır. Nitrürleme işlemi kendi arasında toz (katı) nitrürleme, sıvı (tuz) nitrürleme, gaz nitrürleme ve plazma iyon nitrürleme şeklinde dörde ayrılır (Kaplan, 2017:45).

2.2.4.16 Katı nitrürleme

Toz parçacıkları ile numune, fırına yerleştirilerek belli bir sıcaklıkta bekletilir. Numunenin yüzeyine azot yayılımı gerçekleşmesiyle işlem tamamlanır. Fırında bekleme süresinin artmasıyla numunenin yüzeyinde kabarcıklar oluşacağı için 12 saati aşmamalıdır (Çeğil, 2012:13-24).

2.2.4.17 Sıvı nitrürleme

Eriyik haldeki siyanürlü tuz banyosuna numunenin daldırılması sonucu azotun yüzeye difüze olmasıyla gerçekleşir. Düşük sıcaklıklarda sert yüzeylerin elde edilmesi ve işlemin tuz banyosuna daldırılıp çıkartılmasının kolay olması yöntemin avantajlı taraflarıdır (Çeğil, 2012:13-24).

2.2.4.18 Gaz nitrürleme

Yüzeyi sertleştirilecek olan numunenin yüzeyine belli bir sıcaklıkta azot gazı uygulanması ile gerçekleşen ve oldukça sert tabakalar elde edilen bir yöntemdir. Bu yöntem ile titanyum ve alüminyum alaşımlarında yüksek mukavemet ve korozyona karşı direnç gibi özellikler iyileştirildiğinden tercih sebebidir (Farokhzadeh ve Edrisy, 2017:107-136).

2.2.4.19 Plazma nitrürleme

Gaz haldeki azota elektrik enerjisi verilerek iyon haline getirilir, bu iyonlar numunenin yüzeyine çarptırılması ile difüze olur ve numunenin yüzeyi sertleşir. Çelik, alüminyum, titanyum ve alaşımları gibi malzemelerin aşınma, sürtünme ve korozyon dayanımlarını iyileştirmek amacı ile uygulanır (ASM Handbook 1991, Metin vd. 1989:1819-1832).

Nitrürleme yönteminin avantajları aşağıda maddeler halinde verilmiştir;

- Nitrürleme işlemi ile numunenin yüzeyi sertleştiğinden başka bir ısı işlem yapmaya gerek yoktur.
- Nitrürlenmiş parçalar iç kısımları kırılmaya karşı dayanıklı, yüzeyi ise oldukça sert ve aşınmaya karşı dayanıklıdır.
- Korozyon dirençleri oldukça yüksektir.
- 500 °C'ye kadar tüm özelliklerini koruyabilmektedirler.
- Nitrürleme tekniği uygulanan parçalar çok yüksek sıcaklıklara çıkmadığından dolayı çekme ve burulma görülmez (Uzun, 2013:8).

Nitrürleme yönteminin dezavantajı ise; aşırı zorlamalar (yüklemeler) yüzeydeki sert tabakanın pullanıp dökülmesine yol açabilir. Bu nedenle nitrürlenmiş malzemenin aşırı zorlanmasından kaçınılmalıdır (Uzun, 2013:8).

2.4. Termal oksidasyon

Titanyum ve alaşımlarının oksijen afinitesi oldukça yüksektir. Belli bir sıcaklık ve sürede titanyum ve alaşımlarının yüzeyi oksit tabakası ile kaplanır (Leyens ve Peters, 2003:78). Bu tabaka, yapının içerisine oksijenin girmesini engeller (Sivakumar, 2015:243-255). Titanyumda oda sıcaklığında üç katmanlı amorf yapıda oksit tabakası oluşur. 10 nm kalınlığındaki bu yapı sırasıyla TiO, T₂O₃ ve TiO₂ den ibarettir (Gemelli ve Camargo, 2007:525-531). Oluşan tabakanın korozyon direnci yüksektir fakat darbeli ortamlarda zarar görmekte ve özelliğini kaybetmektedir (Malinov ve Sha, 2009:413-496).

2.5. Borlama

Bor (B); atom numarası 5, atom ağırlığı 10,87 g/mol ve periyodik cetvelde 3A grubunda yer alan bir yarı iletken elementtir. Yeryüzünde az miktarda bulunur, saf halde bulunmaz. Genellikle karbon ve başka elementlerle bileşik haldedir. Saflaştırılması oldukça zor ve pahalı yöntemlerle gerçekleşir. Endüstride çok yaygın bir kullanım alanı vardır. Jet ve roket yakıtı, deterjan, kozmetik, fotoğrafçılık, cam ve cam elyafı, tekstil, tarım ilaçları, kâğıt ve tıp sektörlerinde tercih edilmektedir (Kaplan, 2017:46-47-48).

Doğada kernit ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), kolemenit ($\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ve uleksit ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) gibi bor mineralleri mevcuttur. Bor mineralleri Türkiye'nin orta ve batı bölgesinde oldukça zengindir (Şenol, 2021:1226).

Borlama, bor atomlarının sıcaklık etkisiyle malzeme yüzeyine difüze olarak bir tabaka oluşturmasıdır. Borlama işlemi titanyum, dökme demir, nikel ve çeliklere uygulanan termokimyasal sertleştirme yöntemidir (Özbek, 1999:9). Borlama sonrası numuneler çok yüksek sertlik değerlerine ulaşabilir (1500-5000 HV) ve bu değerleri yüksek sıcaklıklarda koruyabilmektedir (Kaplan, 2017:46). Çeşitli yüzey işlemleri ile oluşan sertlik değerleri Tablo 2.14'de verilmiştir.

Ti6Al4V alaşımının borlanmasıyla elde edilen sertlik değeri ise diğer tüm yüzey sertleştirme işlemleriyle elde edilen sertlik değerlerinden yüksektir.

Tablo 2.14. Çeşitli yüzey işlemleri ile elde edilen sertlik değerleri

Malzeme	Mikrosertlik (HV)
Borlanmış yumuşak çelik	1600
Borlanmış AISI H13 kalıp çeliği	1800
Borlanmış AISI A2 çeliği	1900
Borlanmış Ti6Al4V	2500-3370
Su verilmiş çelik	900
Su verilmiş ve temperlenmiş H13 çeliği	540-600
Su verilmiş ve temperlenmiş A2 çeliği	630-700
Yüksek hız çeliği BM 42	900-910
Nitrülenmiş çelik	650-1700
Sementasyonlu düşük alaşımlı çelik	650-950
Sert krom kaplama	1000-1200
WC-Co	1160-1820
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$ seramikler	1483
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiC} + \text{ZrO}_2$ seramikler	1730

Kaynak: (Sinha, 1991:978-999)

Tablo incelendiğinde tüm yüzey sertleştirme işlemleri arasında en yüksek sertlik değeri Ti6Al4V alaşımının borlanmasıyla elde edilmiştir. (Uluköy ve Can, 2006:190) Borlama işleminin avantajları olduğu gibi dezavantajları da mevcuttur (Özbek, 1999:10-12).

Aşağıda borlama işleminin avantajları ve dezavantajları verilmiştir (Özbek, 1999:10-12).

- Bor tabakasının oluşması ile yüzey yorulması, abrasif aşınma ve kimyasal tribo-oksidasyon oluşumunu engellemede fayda sağlar.
- Borür tabakası yüksek sıcaklıklarda bile sertliğini koruyabilmektedir.
- Kutu borlama ile yapılan borlama işleminde yüzey pürüzsüz çıkmakta, ekstra temizleme işlemine gerek duyulmamaktadır.
- Çelik sınıflandırılması içerisinde oldukça büyük bir çoğunluk bu yöntem kullanılarak borlanabilir,
- Borlanan yüzeylerin oksitlenme direnci 850 °C ye kadar çıkabilmektedir.
- Korozi ortamda çalışan borlanmış malzemelerin yorulma dayanımları oldukça yüksektir.
- Kutu ortamda borlamada maliyetin düşük oluşu, toz içeriklerinin değiştirilmesi ve kolay uygulanabilirliği avantaj olarak görülmektedir.
- Borlama işlemi, karmaşık şekilli parçalara homojen bir şekilde uygulanabilir.
- Demir içeren malzemelerde H_2SO_4 , H_3PO_4 ve HCl gibi asitlere karşı korozyon direncini yükseltir.
- Oksitleyici ve korozi ortamda malzemenin yorulma ömrünü uzatır.
- Borlanan malzemelerin yüzeylerini hassas bir şekilde parlatmak mümkündür. (Şen, 1997:14-17, Cabeo vd., 1999:116-233, Özbek, 1999:10-12, Küper vd., 2000:87-94, Kaestner vd., 2001:928-933)

Borlamanın dezavantajları ise; (Özbek, 1999:10-12).

- Gaz karbürleme ve plazma nitrürleme işlemine nazaran, işçiliğin fazla olması maliyeti artırmaktadır.
- Borlama işleminden sonra oluşan fiziksel büyüme, tabaka kalınlığının % 5 ila 25'i arasında değişmektedir.
- Borlanmış numuneye hassas işlem yapılmak istendiğinde bu sadece elmas lepleme ile yapılabilmekte, diğer taşlama yöntemleri borlanmış numunenin yüzeyinde çatlamalara yol açabilir.

- Borlama işleminden sonra korozyon-yorulma dayanımında artış olmakta, eğilme-yorulma dayanımında kayda değer bir yükselme sağlanmamaktadır,
- Karbürleşmiş ve nitrürlenmiş malzemelere nazaran borlanmış numunelerin noktasal yorulmaları daha düşüktür Bu nedenle dişli ve vida yapımında kullanılan malzemelerin borlanması tercih edilmez.
- Borlanan tabakanın özelliğini korumak amacı ile temperleme yapmak gereklidir.

Borlama işlemi çeliklerde 700-1000 °C sıcaklık aralığında 1-10 saat süreyle uygulanırken, titanyum ve alaşımlarında ise genellikle 1000-1200 °C sıcaklık aralığı kullanılır (Baştürk 2006:67). Ayrıca Ti6Al4V alaşımının borlanması ile 3225 °C ergime sıcaklığına, 3000 HV mikro sertlik değerine ulaşabilmektedir. Bu özellikler titanyum alaşımının endüstride birçok alanda tercih edilmesini sağlamaktadır. Yüksek sıcaklık reaktörleri, pompa pervaneleri, termokulp kılıfları, kesici takımlarda, aşınma direnci ekipmanlarında, zırh yapımında ön plana çıkmaktadır (Kaplan., 2017:49).

Termokimyasal bir yöntem olan borlama işlemi sementasyon çeliklerine, ıslah çeliklerine, takım çeliklerine, paslanmaz çeliklere, dökme çeliklere, dökme demirlere, sinterlenmiş metal tozlarına, nikel, kobalt, molibden ve titanyum gibi demir dışı metaller ve alaşımlarına uygulanabilir (Özbek, 2000:46-47). Borlama yöntemleri katı, sıvı, gaz, plazma ve pasta borlama olmak üzere beş kısma ayrılır (Kayalı, 2011:21).

Borlama işlemi ile yüzey sertliğinin yüksek, sürtünme katsayısının düşük olması korozyon ve yüksek sıcaklık oksidasyonuna karşı da önemli bir dayanım sağlar. Düşük alaşımlı çeliklerin aside karşı dayanımlarını arttırabilir. Borlama işlemi ile bizmut, altın, bakır, kurşun, tellür, antimon ve kadmiyum metallerinin dışındaki tüm metallerin borür yapısı oluşmaktadır (Kartal, 2004:12).

Endüstride kullanılan borlama yöntemleri aşağıda verilmiştir.

- Sıvı borlama yöntemi
- Gaz ortamda borlama
- Plazma borlama işlemi
- Pasta borlama yöntemi
- Kutu borlama yöntemi (Sarı, 2019:12)

2.5.1. Sıvı borlama yöntemi

Sıvı borlama yönteminde borlama banyosu sıvı halde bulunur. Bu işlem 700-1000 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirilir. Sıvı borlama işlemi, elektrolitli ve elektrolitsiz çözeltilerle yapılabilir (Sarı, 2019:14).

Sıvı borlama yönteminin birçok sakıncası vardır. Bunlar;

- Borlama işleminden sonra parça yüzeyinde tuz kalıntıları ve reaksiyona girmeyen bor bulunur. Bu durumu gidermek zaman ve para kaybına sebep olur.
- Borlama işleminin başarılı olarak tamamlanabilmesi için borlama sırasında banyo viskozitesinin artırılması gerekmektedir. Bu sebeple sıvı banyosuna tuz ilave edilmektedir. Bu durum da maliyeti arttırmaktadır.
- Koroziye şartlara dayanabilecek fırınlara gerek vardır.
- Elektrolitik sıvı borlama işlemi, demir esaslı malzemelere 900-950 °C sıcaklık aralığında uygulanmaktadır.
- Tuz banyosunda elektrolitik borlama işleminde, katot malzemesi olarak borlanacak demir esaslı malzeme, anot malzemesi olarak grafit ve elektrolit malzemesi olarak boraks kullanılmaktadır.
- Parçanın tüm bölgelerinde homojen bir kaplama tabaka kalınlığı elde edilebilmesi için elektroliz işlemi sırasında parça döndürülmektedir (Arslan, 2017:19).

Elektrolitik sıvı borlama işlemi demir esaslı malzemeler için 900-950 °C sıcaklık aralığında 4-6 saat süre ile 0,15-0,20 A/cm² akım altında gerçekleştirilir. Düşük alaşımlı çeliklerde yüksek akım yoğunluğu kullanılarak çok kısa sürelerde bor tabakası elde edilmektedir. Alaşımlı çeliklerde ise kalın bor tabakalarının elde edilmesi için düşük akım yoğunluğu ve uzun sürelerde borlama yapılması gerekmektedir (Matuschka, 1980:11-65, Sinha 1991:978-999, Özbek 1999:19-21). Tablo 2.15’de literatürde verilen bazı tuz banyosu içerikleri verilmiştir.

Tablo 2.15. Literatürde borlama için verilen bazı tuz banyosu içerikleri

Banyo içeriği(% ağırlık)								Araştırmacılar
Sıra	Na ₂ B ₄ O ₇	B ₄ C	KBF ₄	B ₂ O ₃	SiC	Ferro-Si	Al	
1	66	-	-	14	-	20	-	(Bindal 1991)
2	65	-	-	15	-	20	-	(Şen 1998)
3	70	-	-	-	30	-	-	(Yüksel ve diğ. 1995)
4	70	-	-	10	20	-	-	
5	60	40	-	-	-	-	-	
6	0	2,5	10	-	87,5	-	-	

Kaynak: (Uluköy ve Can, 2006:189-198).

2.5.2. Pasta borlama

Katı borlama işleminin zor ve yüksek maliyetli olduğu veya zaman kaybının yaşanacağı durumlarda tercih edilen bir tekniktir. Karmaşık şekilli parçaların borlanması için pasta borlama kullanılabilir. Bu işlemde borlama pastasını hazırlamak için %45 bor karbür (B_4C) ve %55 kriyolit (Na_3AlF_6) veya geleneksel borlama toz karışımı olan bor karbür (B_4C), silisyum karbür (SiC), potasyum tetrafloroborat (KBF_4) karışımı kullanılmaktadır. Hazırlanan borlama pastası borlanacak malzemenin yüzeyine 1-2 mm kalınlığında tabaka oluşturacak şekilde sürülerek kurutulur. Pasta borlama işlemi demir esaslı malzemeler için 800-1000 °C sıcaklıkta 5 saat süreyle uygulanır. Koruyucu atmosfer olarak argon (Ar), amonyak (NH_3) veya azot (N_2) kullanılmaktadır. 1000 °C'de 20 saat borlanan malzeme yüzeyinde 50 µm tabaka kalınlığı elde edilebilmektedir. Büyük parçaların veya belirli alanların borlanması için oldukça kullanışlı bir yöntemdir (Sinha 1991:978-999, Özbek 1999:18-19).

2.5.3. Gaz ortamında borlama

Gaz ortamında borlama bor halojenleri, diboran (B_2H_6) ve borun organik bileşikleri kullanılarak yapılmaktadır. BF_3 , BCl_3 , BBr_3 , B_2H_6 ve $(CH_3)_3B$, $(C_2H_5)_3B$ bor verici olarak kullanılmaktadır. Eğer herhangi biri ile diboran kullanılırsa çok daha iyi sonuçlar elde edilir. Ancak, diboran patlayıcı ve zehirleyici bir bileşiktir, bunun yanında borlama işlemi için diboranın hidrojen ile inceltilmesi gerekir. Gaz ile borlama, pahalı ve karışık ekipmanlar isteyen bir yöntemdir. Gaz ile borlamada üniform bir bor tabakasının elde edilmesi en önemli avantajıdır. Bu nedenle gaz ortamında borlama işlemi literatürde önemli yer bulmaktadır. Tablo 2.16'de gaz halindeki bor bileşikleri ve bazı özellikleri verilmiştir (Yılmaz vd., 2016:119-127).

Tablo 2.16. Gaz halindeki bor bileşikleri ve bazı özellikleri

Malzeme	Formül	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Teorik Bor Ağırlığı (%)	Donma Noktası (°C)
Bor Triflorid	BF_3	67,82	15,95	-128,8
Bor Triklorid	BCl_3	117,19	9,23	-107,3
Bor Tribromid	BBr_3	250,57	4,32	-46
Di-Boran	B_2H_6	27,69	39,08	-165,5
Bor Trimetil	$(CH_3)_3B$	55,92	19,35	-161,5
Bor Trietil	$(C_2H_5)_3B$	98,01	11,04	-95

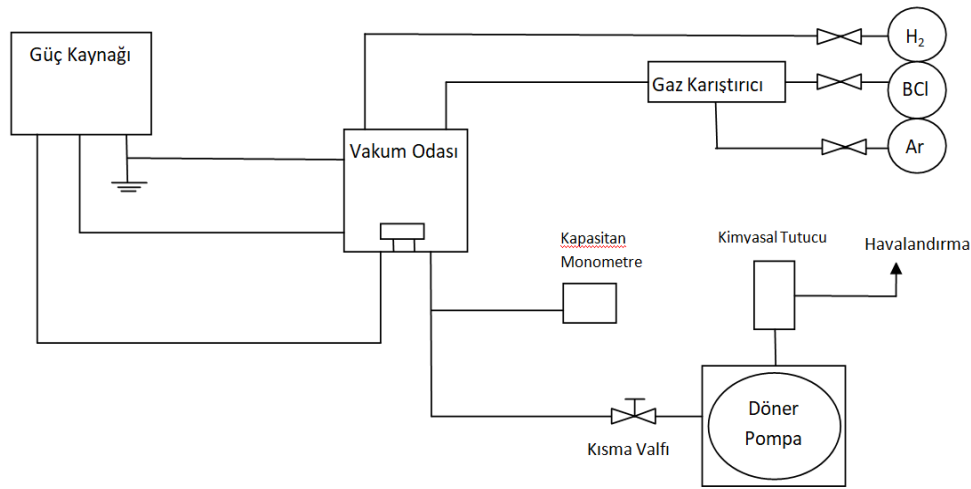
Kaynak:(Yılmaz vd., 2016:119-127)

2.5.4. Plazma (iyon) borlama

İçerisinde iyon, elektron, uyarılmış atom, foton ve nötral atom veya molekül içeren bir karışım olan plazma hali, ısı enerjisi verilerek, ışınlı veya elektriksel boşalma ile elde edilir (Uluköy ve Can, 2006:193).

Plazma borlama, 800–1000 °C sıcaklıkta, yaklaşık 10^{-2} Pa gibi düşük bir basınçta, Ar, H₂ atmosferinde, bor kaynağı olarak BCl₃, B₂H₆, BF₃ veya B(OCH₃)₃ (trimetilborat) kullanarak yapılır (Kutucu, 2013:19).

En iyi sonuç, düşük Cl iyonu yoğunluğu ve yüksek B iyonu yoğunluklarının olduğu plazma ortamında gerçekleşir. Klorun difüzyonu engelleme etkisi yanında, fazla Cl iyonu yoğunluğu plazma şiddetinde düşüşe, borür tabakası üzerinde Cl ve B birikmesine (kaplanmasına) ve mikro yapıda gözenekliliğe sebep olur. Bu nedenle, B/Cl oranının önemli bir parametredir (Kutucu, 2013:19).



Şekil 2.8. Plazma borlama işlemi

Kaynak: (Sarı, 2019:16)

2.5.5. Kutu (Katı) borlama yöntemi

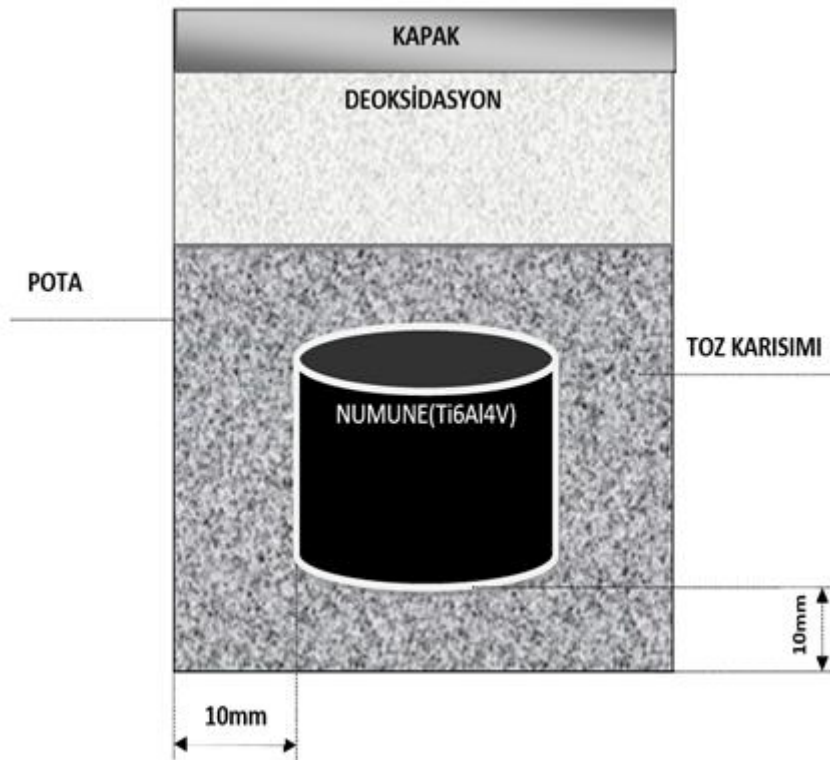
Kutu borlama, borlanacak parçanın, borlama tozu içerisinde belirli sıcaklık ve sürelerde bekletilmesi yöntemidir. Kolay uygulanabilirlik, ekonomiklik ve borlama karışımının içeriğinde değişiklik yapılabilmesi gibi avantajları vardır. Kutu borlama işleminde bor verici (B₄C, Na₂B₄O₇, B₂H₆) ile birlikte aktivatör (KBF₄), dolgu malzemesi ve oksijen tutucu elemanlar katılarak kutu borlama işlemi gerçekleştirilir. (Özbek, 1999:12-17). Bor vericiler ortama bor elementini sağlar. Aktivatör, kaplama tabakasının düzenli bir şekilde büyümesini ve bor elementinin malzeme yüzeyine yapışmasını hızlandırıcı özelliği sağlarken, dolgu malzemesi

ve deoksidanlar ise oksijeni tutarak redükleyici bir ortam oluşturmakta ve istenmeyen gazların ana malzemeye yapışmasını engellemektedir (Nişli, 2011:4).

Kutu borlama işlem süreci üç adımdan oluşmaktadır:

- Kutulama
- Isıtma
- Temizleme

Kutu borlama işleminde kaplanacak malzeme yüzeyi işlemden önce çok iyi temizlenmelidir. Numunenin hazırlanma aşamasında, numune yüzeyi üzerinde kalan yağ tabakası gibi kirliliklerin arındırılması gerekir. Numune yüzeyinde oksit tabakası (pas) varsa, ince gritli bir zımpara kâğıdı ile yüzeyden uzaklaştırılmalıdır. Numune yüzey kalitesi bor tabaka kalınlığını etkilediğinden, bu işlemlerin itinalı bir şekilde yapılması gerekmektedir (Uluköy ve Can, 2006:190-191). Kutu borlama yönteminin şematik gösterimi Şekil 2.9'da verilmiştir.

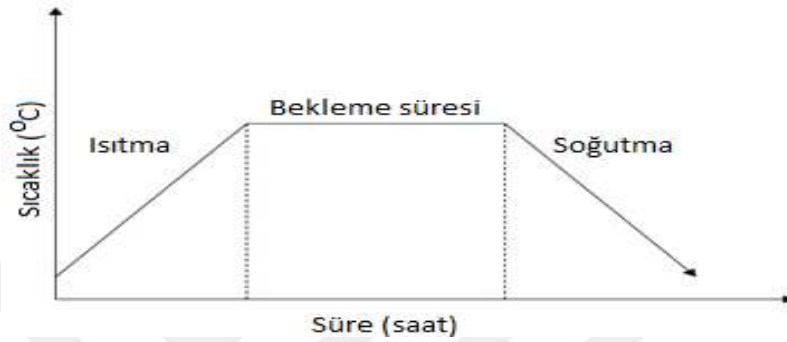


Şekil 2.9. Kutu borlama yönteminin şematik gösterimi

Kutu borlama işleminde, bor kaynağı olarak toz karışımlar kullanılmaktadır. Borlama karışımı, kutu borlama işlemi için hazırlanmış sıcaklığa karşı yüksek direnç gösteren bir kutu içine, numune yerleştirilmeden önce, kutunun tabanından 10-20 mm yüksekliğinde olacak

şekilde eklenir. Numune, yerleştirildikten sonra çevresi 10-20 mm kalınlıkta borlayıcı toz karışımı ile tekrar doldurulur (Üçkardeşler, 2013:13-17).

Kutu borlama işlemi, önceden belirlenmiş ve ayarlanmış genellikle atmosfer kontrollü bir ısıtma işlemi içerisinde gerçekleşir. Şekil 2.10'da gösterildiği üzere, belirlenen borlama sıcaklığına kadar malzeme fırın içerisinde ısıtılarak, belirli sıcaklık ve süre bekletilir. Borlama sıcaklığı ve süresi, metal alt malzemeye bağlı olarak değişmektedir (Üçkardeşler, 2013:13-17, Uluköy ve Can, 2006:191).



Şekil 2.10. Kutu borlama işleminin ısıtma süreci

Kaynak:(Yılmaz, vd. 2016:119-127)

Literatürde karşılaşılan toz karışımları ve ağırlıkça bileşimleri (Sinha, 1991:437-438, Özbek, 1999,13-14)

- % 5 B₄C, % 90 SiC, % 5 KBF₄
- % 50 B₄C, % 45 SiC, % 5 KBF₄
- % 85 B₄C, % 15 Na₂CO₃
- % 95 B₄C, % 5 Na₂B₄O₇
- % 84 B₄C, % 16 Na₂B₄O₇
- Amorf bor (% 95–97), % (3-5) KBF₄
- % (40–80) B₄C, % (20-60) Fe₂O₃
- % 60 B₄C, % 5 B₂O₃ , % 5 NaF, % 30 demir oksit
- % 50 Amorf bor, % 1 NH₄F.HF, % 49 Al₂O₃
- % 100 B₄C
- % 20 B₄C, %5 KBF₄, % 75 Grafit
- % 95 Amorf bor, % 5 KBF₄,

3. MALZEME VE YÖNTEM

Bu çalışmada implant malzemesi olarak da kullanılan Ti6Al4V alaşımı, atmosferik ortamda, 4 farklı borlayıcı toz karışımı kullanılarak, 3 farklı sıcaklık ve 3 farklı sürede kutu borlama yöntemi ile borlanmıştır. Borlanan Ti6Al4V alaşımının optik mikroskopla görüntüleri alınıp, Vickers mikrosertlik sertlik değerleri ölçülmüştür. Ayrıca numunelerin XRD analiz sonuçları ve SEM görüntüleri alınmış, borlama kinetiği hesaplanmıştır.

3.1. Numune üretimi

Birçelik Paslanmaz Çelik A.Ş'den, Ø10x3000 mm boyutlarında temin edilen Ti6Al4V alaşımı 20 mm uzunluğunda kesilmiştir. Kullanılan Ti6Al4V ait kimyasal bileşim Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1. Ti6Al4V alaşımının kimyasal içeriği (% ağırlık)

Al	C	H	Fe	O	N	V	Ti
5,5-6,5	<0,08	<0,015	<0,3	<0,2	<0,05	3,5-4,5	Kalan

Kesilen Ti6Al4V alaşımları, numuneler torna tezgâhına bağlanıp yüzeyleri 200, 400, 600, 800, 1200 ve 2500'lik SiC zımparalarla 3 dakika. zımparalanmıştır. Şekil 3.1'de numune yüzey hazırlama aşamaları görülmektedir.



Şekil 3.1. Yüzey zımparalama ve temizleme aşamaları

Zımparalanan numuneler Bandelin Sonorex marka titreşim cihazı kullanılarak aseton içerisinde 5 dakika ve iki kez 10 dakika olmak üzere saf su ile temizlenmiştir.

Kutu borlama çalışmasında Ø40X70mm ölçülerinde EN ISO 3183 çelik boru, alt ve üst kapak için Ç1060 malzemesi kullanılmıştır. Alt kapak hazırlandıktan sonra elektrik ark kaynağı ile kaynatılmış üst kapak ise Ø50X15mm çaplarında kesilmiş ve torna tezgâhında numunelerin atmosfer ile temasının kesilmesi amacıyla kanallar açılmıştır. Şekil 3.2'te borlama kutusu hazırlama aşamaları görülmektedir.



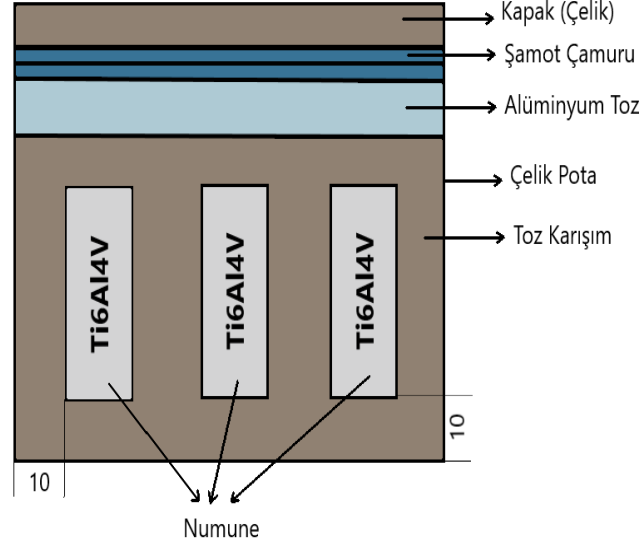
Şekil 3.2. Borlama kutusu hazırlama aşamaları

Pota içeresine konacak toz karışımlarının toz oranları hesaplandıktan sonra hassas terazide tartılıp homojenliği sağlamak amacıyla MSE bilyeli değirmen ile 8 saat karıştırılmıştır. Tablo 3.2’de deneylerde kullanılan borlama toz karışımlarının oranları verilmiştir.

Tablo 3.2. Hazırlanan toz karışımlarının oranları

Karışım no	Kullanılan Toz Karışımlar
1	%30 B ₄ C + %60 Na ₂ B ₄ O ₇ + 10 Al
2	%50 B ₄ C + %15 KBF ₄ + %35 SiC
3	%50 B ₄ C + %10 Na ₂ CO ₃ + %40 aktif C
4	%65 B ₄ C + %10 KBF ₄ + %25Al

Hazırlanan toz karışımlar Ti6Al4V alaşımı ile birlikte çelik kutu içeresine Şekil 3.3’te görüldüğü gibi konulmuştur. Çelik kutu taban kısmına yaklaşık 10 mm toz karışım konulduktan sonra, 3 numune, aralarında eşit mesafe kalacak şekilde, aynı kutu içeresine konulmuştur. Her kutuya 3 adet numune konulması hassasiyeti temin içindir. Pota içerisi borlama karışımları ile doldurulduktan sonra kapağı kapatmadan önce numuneleri atmosferden korumak amacıyla en üste yaklaşık 20 mm kalınlığında Al tozu konulmuştur. Üst kapak kapatıldıktan sonra dışarıdan oksijenle teması kesmek için kutu ile potanın kapağının birleştiği kısma yüksek sıcaklığa dayanıklı şamot çamuru sürülmüştür.



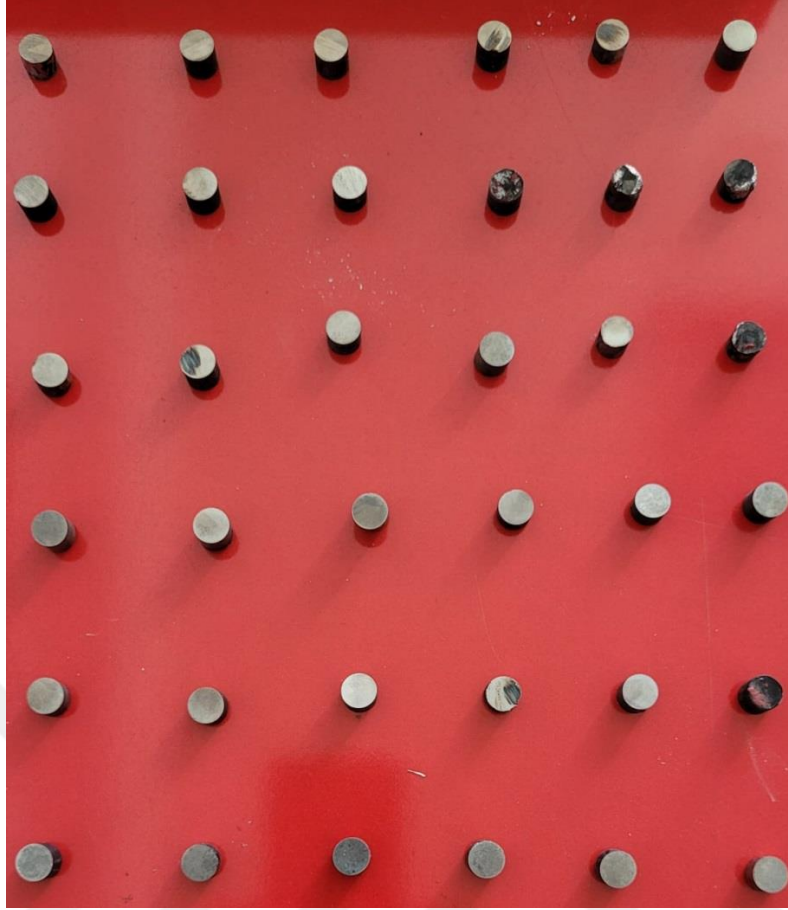
Şekil 3.3. Ti6Al4V alaşımının çelik kutu içerisine konulması

Numunelerin borlanması 1450 °C sıcaklığa çıkabilen Nabertherm marka tav fırını kullanılmıştır. Şekil 3.4’de Nabertherm fırının resmi verilmiştir.



Şekil 3.4. Nabertherm fırının resmi

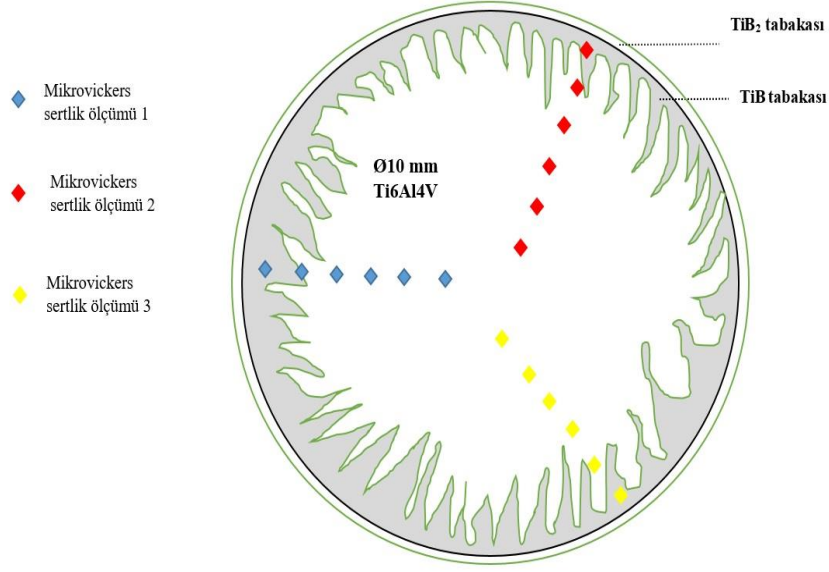
Borlama işlemi 950, 1050 ve 1150 °C sıcaklıklarda 5, 10 ve 15 saat sürelerde yapılmıştır. Borlama işlemi sonrasında fırından alınan numunelerin fotoğrafları Şekil 3.5’te görülmektedir.



Şekil 3.5. Borlanan numunelerin fotoğrafları

3.2. Karakterizasyon çalışmaları

Borlanan Ti6Al4V alaşımları Metkon METACUT 351 marka numune kesme cihazı ile ortadan ikiye kesilmiş, Metkon EKOPRESS 100 cihazı kullanılarak bakalite alınmıştır. Metkon FORCIPOL 2V cihazı ile 400, 800, 1000, 1200, 2500 numaralı SiC zımparalar ile 10'ar dakika zımparalanmış ve 3 μ elmas pasta ile parlatılmıştır. Parlatılan numuneler %85 saf su + %10 HF+%5 HNO₃ karışımından oluşan Kroll çözeltisi ile dağlanmış. Dağlanan numuneler saf su ile temizlendikten sonra Nikon ECLIPSE LV150NL marka optik mikroskobu ile 500X görüntüleri alınarak incelenmiştir. SHIMADZU/HMV marka mikro vickers sertlik ölçme aleti ile 50 g ve 10 s yük uygulanarak sertlikleri ölçülmüştür. Ölçümler yüzeyden merkeze doğru ilerleyen 3 farklı hat boyunca her birinde 3 adet olmak üzere ölçülüp, ortalamaları alınarak sertlik değerleri hesaplanmıştır. Şekil 3.6'de sertlik ölçüm noktaları şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.6. Ti6Al4V alaşımının sertlik ölçüm noktaları

Numunelerin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüleri ve EDX analizleri ZEISS / Supra 40 VP cihazı kullanılarak tespit edilmiştir. Kullanılan cihazın fotoğrafı Şekil 3.7’de görülmektedir.



Şekil 3.7. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Numunelerin faz analizleri Panalitica marka Empyrean model X-ışını kırınım cihazı (XRD) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. XRD ölçümlerinde $\lambda=1.54059 \text{ \AA}$ dalga boyuna sahip $\text{CuK}\alpha$ ışınımı kullanılmıştır. Kullanılan cihazı fotoğrafı Şekil 3.8’de görülmektedir.



Şekil 3.8. X-Işını kırınımı (XRD) cihazı

3.3. Borlama kinetiğinin hesaplanması

Borlama sıcaklığı ve süresi, numune içerisine bor difüzyonunu kontrol eden parametrelerdir. Büyüme kinetiğinin hesaplanmasında Fick'in ikinci yasasına dayanan difüzyon modeli kullanılır.

Aşağıdaki denklem borlama süresinin borür tabakalarının kalınlığı üzerindeki etkisini göstermektedir.

$$d^2 = K \cdot t \quad (3.1)$$

d; Tabaka kalınlığı (cm)

K; Difüzyon Katsayısı

t; Borlama Süresi (sn)

Eşitlik 3.1'e göre borlama tabakasının karesi ile borlama süresi arasında çizilen grafiğin eğimi Difüzyon Katsayısını verir.

Eşitlik 3.2'ye (Arrhenius denklemi) kullanılarak Difüzyon Aktivasyon enerjisi hesaplanabilir. Bunun için $\ln K$ ile $1/T$ arasında grafik çizilir. Çizilen grafiğin eğiminden faydalanarak aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır.

$$K = K_0 \cdot e^{-Q/RT} \quad (3.2)$$

K; Difüzyon Katsayısı (cm^2/sn)

K_0 ; Difüzyon Sabiti (cm^2/sn)

Q; Aktivasyon Enerjisi (J/mol)

T; Sıcaklık (K)

R; Gaz Sabiti ($8,3145 \text{ J/mol. K}$)



4. DENEYSEL SONUÇLAR

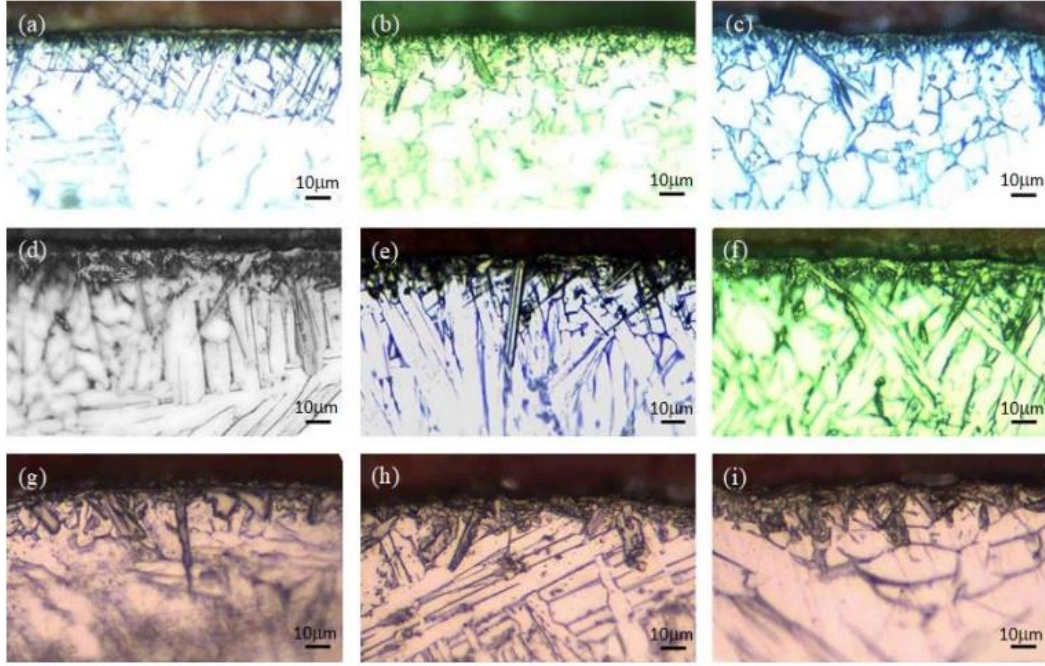
4.1. Optik mikroskop inceleme sonuçları

Ti6Al4V alaşımlı numunelere atmosferik şartlarda 950, 1050, 1150 °C’lerde, 5, 10, 15 saat süreyle kutu borlama işlemi uygulanmış, metalografik numune hazırlama çalışmalarından sonra 500X optik resimleri alınmıştır.

Resimler incelendiğinde (resim 4.1-4.4) sıcaklık ve süre artışı ile TiB₂ ve iğnesel görünümde olan TiB tabaka kalınlıklarının arttığı görülmektedir. 950 °C’de 5 saat borlanan numunede oluşan TiB₂ tabakasının kalınlığı 5, 10, 15 saat sürelerle borlanan titanyum alaşımının süre ve sıcaklığa bağlı olarak TiB₂ ve TiB oluşumlarının arttığı gözlemlenmektedir. İkinci satır incelendiğinde; Resim (d)’de oluşan iğnesel görünümlü TiB fazlarının kısa ve aralıklı, yüzeydeki TiB₂ fazının ise düzenli kalınlığına sahip olmadığı görülmektedir. Bunun yanı sıra resim (e ve f)’de TiB fazlarının Resim (d)’ye oranla daha uzun ve sık olduğu, yüzeyde oluşan TiB₂ tabakasının ise daha kalın olduğu görülmektedir. Üçüncü satır incelendiğinde; Resim (g ve h)’da bulunan iğnesel görünümlü TiB fazlarının çalışılan diğer sıcaklık ve sürelerle nazaran çok daha uzun ve sık aralıklarla oluştuğu bazı kesimlerde kalın ve geniş TiB fazlarının oluştuğu gözlemlenirken Şekil (i)’de ise TiB fazlarının tamamen kalınlaştığı görülmektedir. Kullanılan karışımın Titanyum alaşımını sıcaklık ve süre ile doğru orantılı olarak yeterli derecede borladığı görülmüştür.

1 no’lu karışım ile borlanan numunelerin optik mikroskop görüntüleri Şekil 4.1’de verilmiştir. Optik görüntüler incelendiğinde TiB₂ ve iğnesel yapıda TiB tabakaları görülmektedir. 950 °C’de 5 saat borlanmış numuneden elde edilen ve TiB iğneleri diğer sıcaklık ve sürelerde elde edilen TiB iğnelerine kıyasla boyca kısa, kalınlık olarak da incedir. Sıcaklık ve süre artışı ile birlikte TiB iğnelerinin hem uzunlukları (TiB tabaka kalınlığı) hem de kalınlıkları (her bir iğnenin kalınlığı) artmaktadır. 1150 °C’de 15 saat borlanan numunenin görüntüsü (Şekil 4,1-i) incelendiğinde elde edilen TiB tabaka kalınlığının 950 °C’de 5 saat borlanan numuneye göre çok fazla arttığı iğnelerinin ise kabalaştığı görülmektedir. Resimler TiB₂ tabaka kalınlığı açısından incelendiğinde ise 950 °C’de borlanan numunede TiB₂ tabaka kalınlığının nispeten ince olduğu sıcaklık ve süre artışı ile birlikte arttığı görülmektedir. 950 °C’de borlanan numunede TiB₂ tabaka kalınlığı ortalama olarak 1,66 µm olarak ölçülmüş, süre artışı ile birlikte tabaka kalınlığı artmış, 10 saat borlanan numunede 2,55 µm’ye 15 saat borlanan numunede ise 2,81 µm’ye ulaşmıştır. 1050 °C’de borlanan numunede TiB₂ tabaka kalınlığı 5, 10, 15 saat borlanan numunelerde sırasıyla 2,83, 5,25 ve 7,97 µm olarak

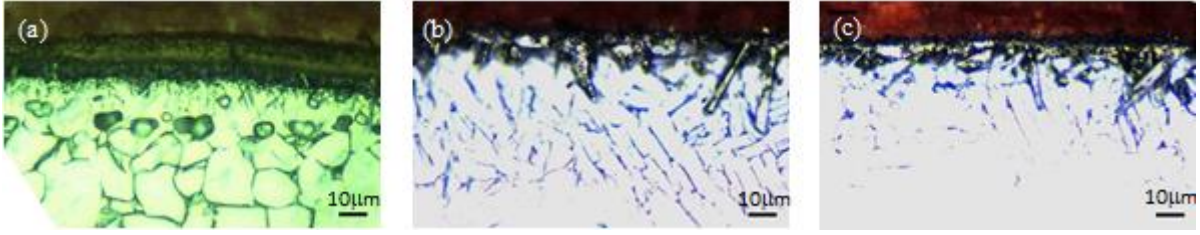
ölçülmüştür. 1150 °C’de borlanan numunede ise TiB₂ tabaka kalınlığı 5, 10, 15 saat borlanan numunelerde sırasıyla 8,25, 10,91 ve 13,91 µm olarak ölçülmüştür. 1150 °C’de 15 saat borlanan numunede ölçülen 13,91 µm TiB₂ tabakası kalınlığı elde edilen en yüksek kalınlık değeridir.



Şekil 4.1. 1 no’lu karışım ile borlanan numunelerin mikroskop görüntüleri; a) 950 °C 5 sa., b) 950 °C 10 sa., c) 950 °C 15 sa., d) 1050 °C 5 sa., e) 1050 °C 10 sa., f) 1050 °C 15 sa., g) 1150 °C 5sa., h) 1150 °C 10 sa., i) 1150 °C 15 sa.

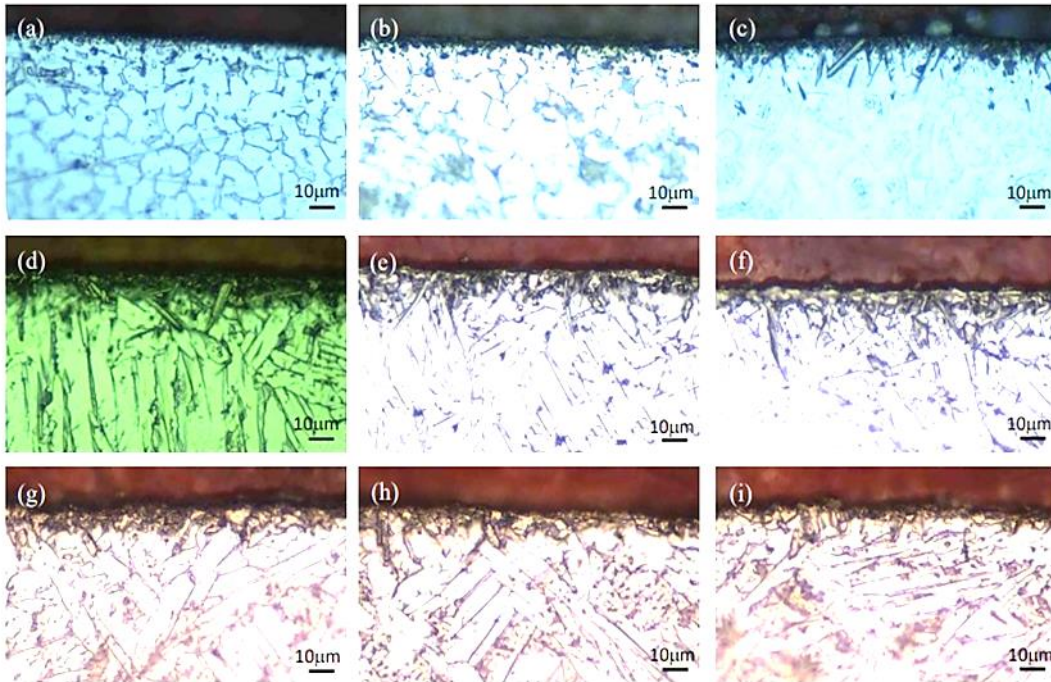
2 no’lu karışım ile 950 °C’de yapılan çalışmada numune üzerinde borür tabakası oluşmamıştır. 1150 °C’de sıcaklıklarda yapılan çalışmalarda ise numuneler fırında borlama işlemi esnasında deforme olmuş bu nedenle üzerinde çalışma yapılamamıştır.

1050 °C’de 5, 10 ve 15 saat borlanan numunelerin optik mikroskop görüntüleri Şekil 4.2’de verilmiştir. Optik görüntüler incelendiğinde süre artışı ile beraber TiB₂ ve TiB tabakalarının oluştuğu, sıcaklık ve süre artışı ile tabaka kalınlıklarının az da olsa arttığı görülmüştür. En yüksek tabaka kalınlığının 1050 °C’de 15 saat borlanan numunede 7,42 µm olarak elde edildiği tespit edilmiştir.



Şekil 4.2. 2 no'lu karışım ile borlanan numunelerin optik mikroskop görüntüleri; a) 1050 °C 5 sa., b) 1050 °C 10 sa., c) 1050 °C 15 sa.

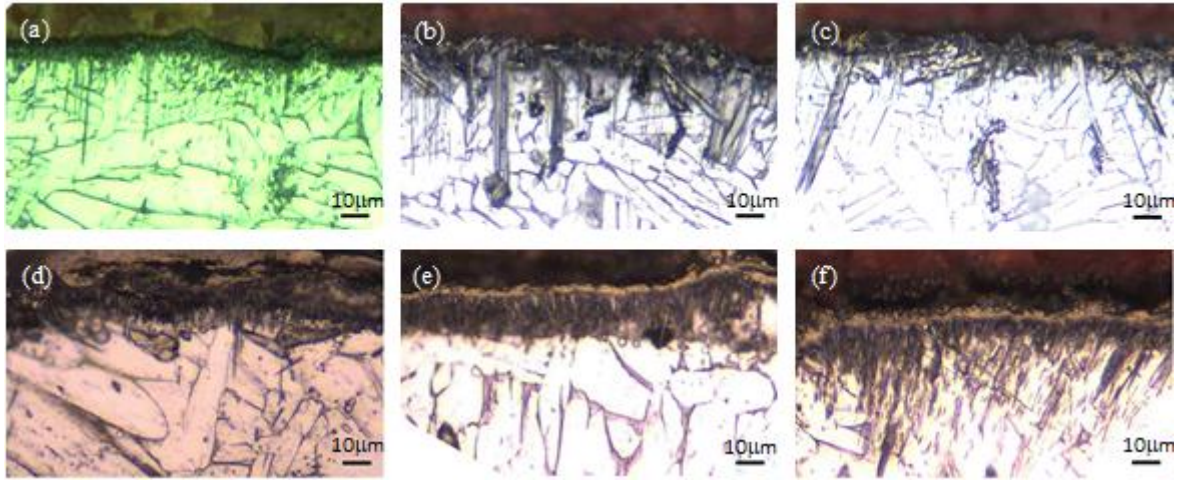
950, 1050 ve 1150 °C'lerde, 5, 10, 15 saat sürelerle 3 nolu karışım ile borlanan numunelerin optik mikroskop görüntüleri Şekil 4.3'te verilmiştir. Optik görüntüler incelendiğinde sıcaklık ve süre artışı ile birlikte TiB_2 ve TiB tabaka kalınlıklarının arttığı TiB iğnelerinin ise daha kaba hale geldiği görülmektedir. 950 °C'de borlanan numunede TiB_2 tabaka kalınlığı ortalama olarak 1,22 μm olarak ölçülmüş, süre artışı ile birlikte tabaka kalınlığı artmış, 10 saat borlanan numunede 1,95 μm 'ye 15 saat borlanan numunede ise 2,51 μm 'ye ulaşmıştır. 1050 °C'de borlanan numunede TiB_2 tabaka kalınlığı 5, 10, 15 saat borlanan numunelerde sırasıyla 2,81, 4,49 ve 7,11 μm olarak ölçülmüştür. 1150 °C'de borlanan numunede ise TiB_2 tabaka kalınlığı 5, 10, 15 saat borlanan numunelerde sırasıyla 7,58, 9,19 ve 13,39 μm olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.3. 3 no'lu karışım ile borlanan numunelerin optik mikroskop görüntüleri; a) 950 °C 5 sa., b) 950 °C 10 sa., c) 950 °C 15 sa., d) 1050 °C 5 sa., e) 1050 °C 10 sa., f) 1050 °C 15 sa., g) 1150 °C 5sa., h) 1150 °C 10 sa., i) 1150 °C 15 sa.

4 nolu karışım ile 1050 ve 1150 °C’lerde, 5, 10 ve 15 saat sürelerle borlanan numunelerin optik mikroskop görüntüleri Şekil 4.4’te verilmiştir. 950 °C’de yapılan çalışmalarda numuneler fırında borlama işlemi esnasında deforme olmuş bu nedenle üzerinde çalışma yapılamamıştır. 1050 ve 1150 °C’de yapılan borlama işlemlerinden elde edilen numunelerin optik mikroskop görüntüleri incelendiğinde ise TiB ve TiB₂ tabakalarının oluştuğu, sıcaklık ve süre artışı ile tabaka kalınlıklarının arttığı görülmüştür. En düşük TiB₂ tabaka kalınlığının 1050 °C’de 5 saat süre ile borlanan numunelerde 5,01 µm olarak ve en yüksek tabaka kalınlığının ise 1150 °C’de 15 saat borlanan numunede 9,27 µm olarak elde edildiği tespit edilmiştir. 1050 °C’de borlanan numunelerde oluşan TiB iğnesel yapıların uzunluklarının homojenlik arz etmedikleri görülmüştür. 1150 °C’de 5 ve 10 saat borlanan numunelerde ise 1100 °C’de borlanan numunelere göre da homojen ancak daha kısa TiB iğneleri oluşmuştur. 1150 °C’de borlanan numunelerde ise daha ince ve uzun TiB iğneleri oluşmuştur.

Borlama karışımları, oluşturdukları TiB₂ tabaka kalınlığı açısından, kıyaslandığında en iyi sonucu 1 no’lu karışım ile borlanan yapılan numuneler vermiştir.

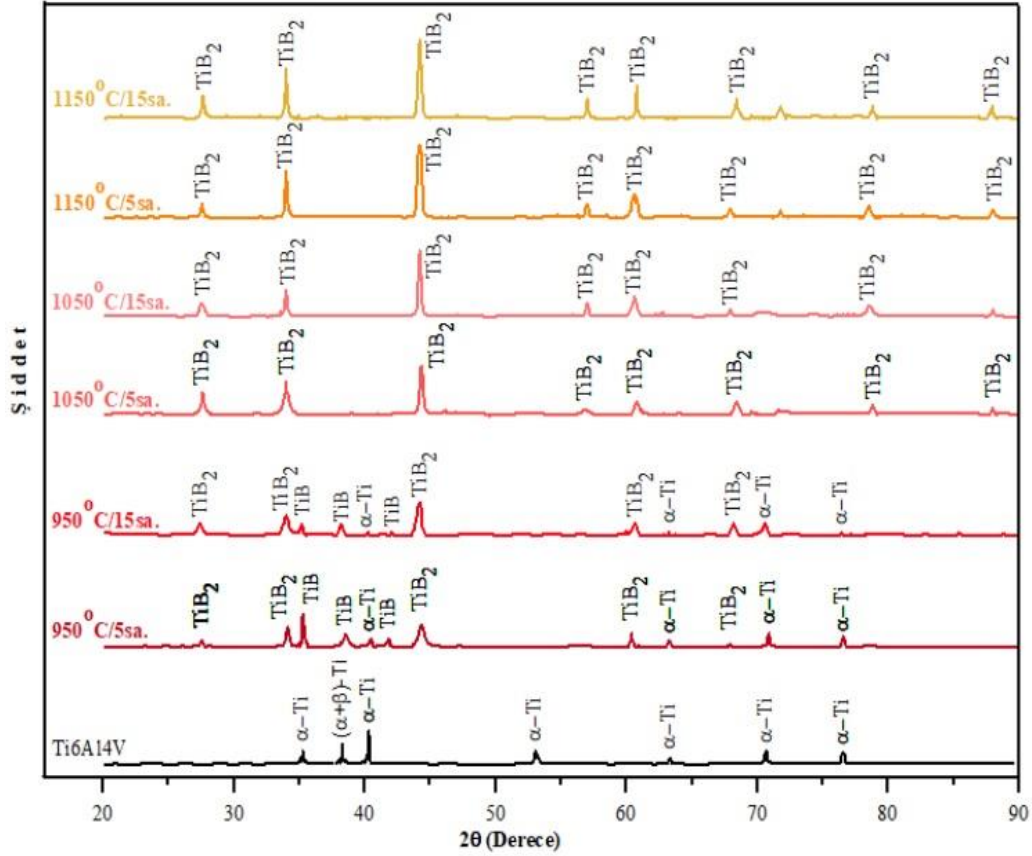


Şekil 4.4. 4 no’lu karışım ile borlanan numunelerin optik mikroskop görüntüleri; a) 1050 °C 5 sa., b) 1050 °C 10 sa., c) 1050 °C 15 sa., d) 1150 °C 5sa., e) 1150 °C 10 sa., f) 1150 °C 15 sa.

4.2. XRD analiz sonuçları

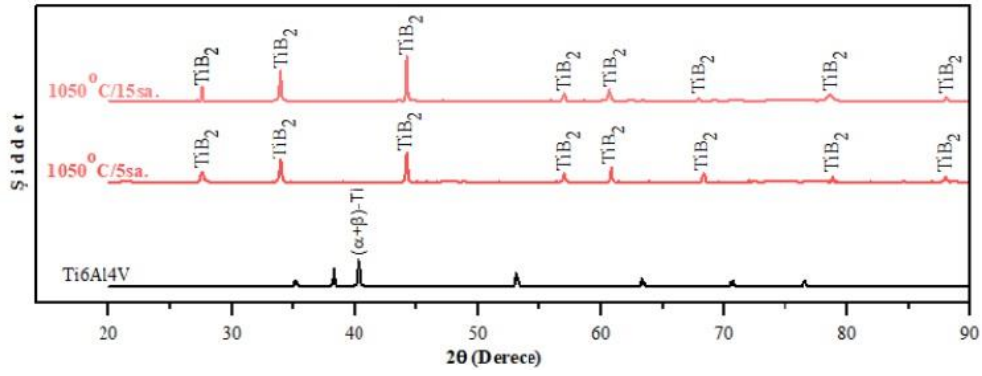
Şekil 4.5’te, 1 no’lu karışım ile 950, 1050 ve 1150 °C sıcaklıklarda ve 5, 15 saat sürelerde borlanan numunelerden alınan XRD desenleri verilmiştir. Kıyas amaçlı olarak borlanmamış Ti6Al4V alaşımının XRD deseni de şekilde yer almaktadır. Şekil incelendiğinde TiB₂ ve TiB pikleri oluştuğu ve artan sıcaklık ve süre ile beraber pik şiddetlerinin arttığı görülmektedir. 950 °C’de 5 ve 15 saat borlanan numunelerin XRD deseninde TiB pikleri görülürken 1050 ve 1150 °C’lerde TiB piklerinin yer almamasının ise, artan sıcaklık ve

süreler nedeniyle kalınlaşan TiB_2 tabakasının XRD demetinin TiB tabakasına geçişine izin vermemesinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Yonghua Duon 2018). 950 °C’de 5 saat borlanan numunenin XRD deseninde α -Ti piklerinin görülmesinin, oluşan bor tabakasının yeterince kalın olmamasından, dolayısıyla X-ışını demetinin TiB_2 ve TiB tabakalarını aşarak ana metale ulaşmalarından kaynaklandığı düşünülmektedir.



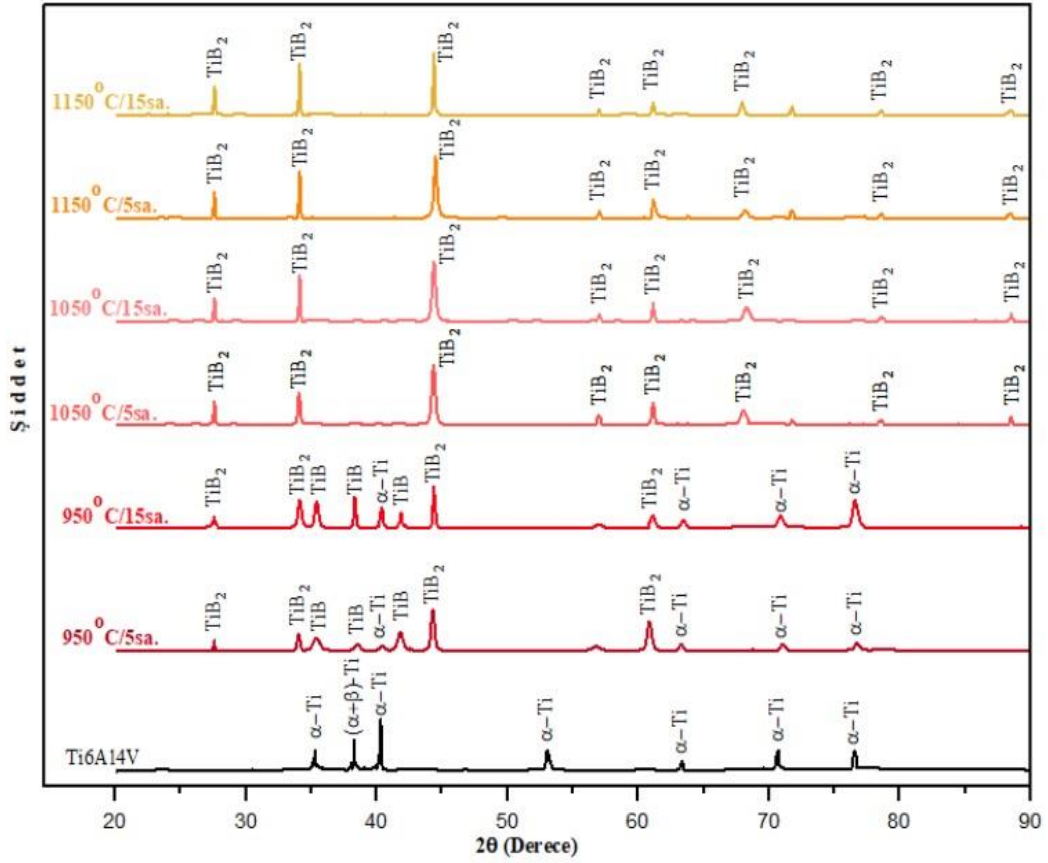
Şekil 4.5. 1 no’lu karışım ile borlanan numunelerin XRD deseni

2 no’lu karışım ile 1050 °C’de 5 saat ve 1050 °C’de 15 saat borlanan numunelerden alınan XRD desenleri incelendiğinde, sadece TiB_2 tabakasının pikleri tespit edilmiştir. 5 saat ve 15 saat borlanan numuneler kendi aralarında kıyaslandığında süre artışı ile pik şiddetlerinin arttığı görülmüştür. Kıyas amaçlı olarak borlanmamış $Ti6Al4V$ alaşımının XRD deseni de şekilde yer almaktadır.



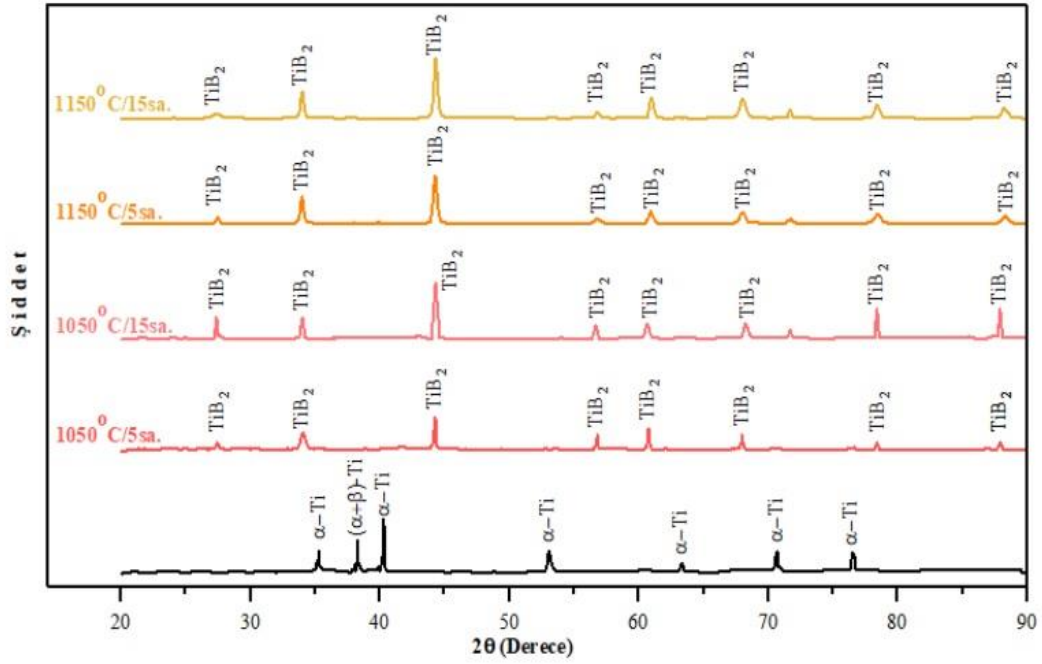
Şekil 4.6. 2 no'lu karışım ile borlanan numunelerin XRD deseni

3 no'lu karışım ile borlanan numunelerden alınan XRD desenleri incelendiğinde, 950, 1050 ve 1150 °C'de 5 ve 15 saat borlanan numunelerde TiB_2 ve TiB tabakalarının oluştuğu, sıcaklık ve süre artışı ile pik şiddetlerinin arttığı görülmüştür. 1 no'lu karışım ile borlanan numunelerde olduğu gibi, 950 °C'de 5 saat borlanan numunenin XRD deseninde de α -Ti pikleri görülmüştür. Bu durumun, oluşan bor tabakasının yeterince kalın olmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir. 950 °C'de 5 ve 15 saat borlanan numunelerin XRD deseninde TiB pikleri görülmüştür. Ancak 1050 ve 1150 °C'lerde TiB piklerinin yer almamaktadır. Bunun, artan sıcaklık ve süreler nedeniyle kalınlaşan TiB_2 tabakasının XRD demetinin TiB tabakasına geçişine izin vermemesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Kıyas amaçlı olarak borlanmamış Ti6Al4V alaşımının XRD deseni de şekilde yer almaktadır.



Şekil 4.7. 3 no'lu karışım ile borlanan numunelerin XRD deseni

4 no'lu karışım ile 950 °C'de yapılan çalışmalarda numuneler fırında borlama işlemi esnasında deforme olmuş bu nedenle üzerinde çalışma yapılamamıştır. 1050 °C'de 5 ve 15 saat ve 1150 °C'de 5 ve 15 saat borlanan numunelerde TiB₂ pikleri tespit edilmiş ve pik şiddetlerinin sıcaklık ve süre artışı ile arttığı görülmüştür. Artan sıcaklık ve süre nedeniyle oluşan kalın TiB₂ tabakasının, XRD demetinin TiB tabakasına ulaşmasını engellediği, bu nedenle TiB piklerinin desenlerde oluşmadığı düşünülmektedir. Kıyas amaçlı olarak borlanmamış Ti6Al4V alaşımının XRD deseni de şekilde yer almaktadır.



Şekil 4.8. 4 no'lu karışım ile borlanan numunelerin XRD deseni

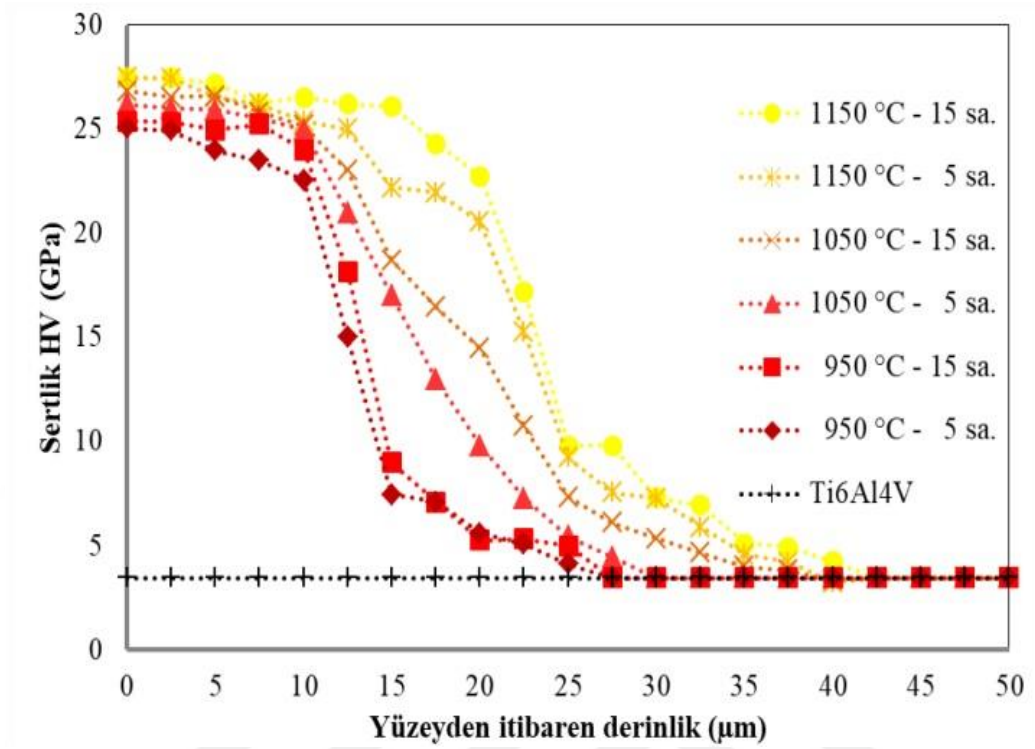
4.3. Mikro sertlik analiz sonuçları

Ti6Al4V alaşımının 950 °C'de, 5, 15 saat, 1050 °C'de 5, 15 saat ve 1150 °C'de 5, 15 saat süreyle 1 no'lu karışımlarıyla borlanması sonucu oluşan sertlik değişimleri Şekil 4.9'da verilmiştir. Grafikler, TiB₂ ve TiB tabakalarının oluştuğu en yüksek sertlik değerlerinin elde edildiği bölge, sertlik değerlerinin tedrici olarak düştüğü bor difüzyon bölgesi ve Ti6Al4V alaşımının sertlik değerine ulaşılan bölge olarak üç kısma ayrılabilir. Ayrıca oluşan TiB₂ ve TiB fazları arasında da sertlik farklılıklarının olduğu görülmüştür.

1 nolu karışımdan elde edilen en yüksek sertlik değeri borlanmamış alaşımın sertlik değerinin yaklaşık 7,97 katıdır. Şekilden de görüldüğü gibi sertlik değerleri yüzeyde maksimum olup numunenin merkezine doğru düşmektedir. Yüzeyde en yüksek sertlik değeri 27,51 GPa olup 1150 °C'de 15 saat borlanan numuneden elde edilmiştir. Devamında, yüzey sertlik değerleri sırasıyla; 1150 °C'de 5 saat için 27,49 GPa, 1050 °C'de 15 saat için 26,86 GPa, 1050 °C'de 5 saat için 26,21 GPa, 950 °C'de 15 saat için 25,41 GPa ve 950 °C'de 5 için 25,07 GPa olarak ölçülmüştür.

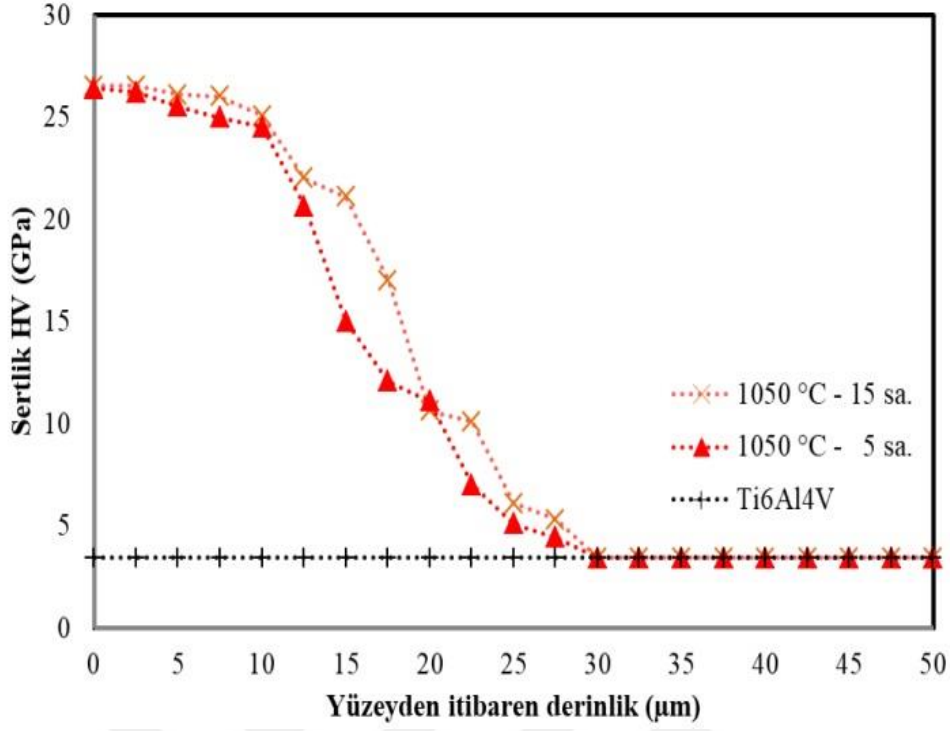
1150 °C'de 15 saat borlanan numunenin sertlik değeri yaklaşık 40 µm derinlikte borlanmamış alaşımın sertlik değerine düşmektedir. Benzer durum diğer sıcaklık ve süreler için de geçerli olup; sertlik değerleri, 1150 °C'de 5 saat borlanan numunede 37,5 µm'de, 1050 °C'de 15 saat borlanan numunede 35 µm'de, 1050 °C'de 5 saat borlanan numunede 27,5

μm 'de, 950 °C'de 15 saat ve 5 saat borlanan numunelerde ise 25 μm derinlikte, borlanmamış alaşımın sertlik değerine düşmüştür.



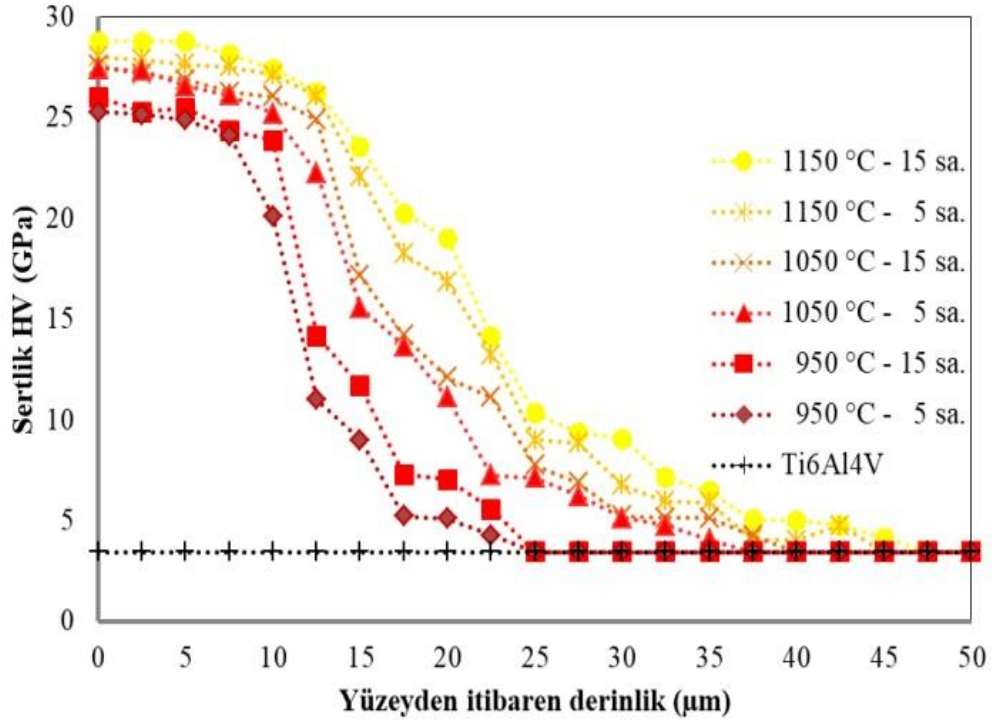
Şekil 4.9. 1 no'lu karışım ile borlanan numunelerin mikrosertlik grafiği

2 nolu karışımının mikrosertlik ölçümleri Şekil 4.10'da verilmiştir. Şekilden de anlaşıldığı gibi 950 °C ve 1150 °C'lerde borlanan numuneler üzerinde ölçüm yapılamadığından grafikte sadece 1050 °C'de borlanan numunelerin sertlik değerleri verilmiştir. Sertlik değerleri yüzeyde maksimum olup numune merkezine doğru azalmaktadır. Yüzeyde en yüksek sertlik değeri 26,55 olup 1050 °C'de 15 sa. borlanan numuneden elde edilmiştir. 1050 °C'de 5 saat süreyle borlanan numune sertlik değeri ise 26,42 GPa'dır. 2 nolu karışımdan elde edilen en yüksek sertlik değeri, borlanmamış alaşımın sertlik değerinin yaklaşık 7,69 katıdır.



Şekil 4.10. 2 no'lu karışım ile borlanan numunelerin mikrosertlik grafiği

Şekil 4.11'de, 3 nolu karışımın mikrosertlik ölçüm değerleri verilmiştir. Sertlik değerleri yüzeyde maksimum olup, numune merkezine doğru düşmektedir. Yüzey sertlik değerleri sırasıyla; 1150 °C'de 15 saat için 27,35 GPa, 1150 °C'de 5 saat için 26,99 GPa, 1050 °C'de 15 saat için 26,55 GPa, 1050 °C'de 5 saat için 26,42 GPa, 950 °C'de 15 saat için 25,99 GPa ve 950 °C'de 5 için 25,26 GPa olarak ölçülmüştür.



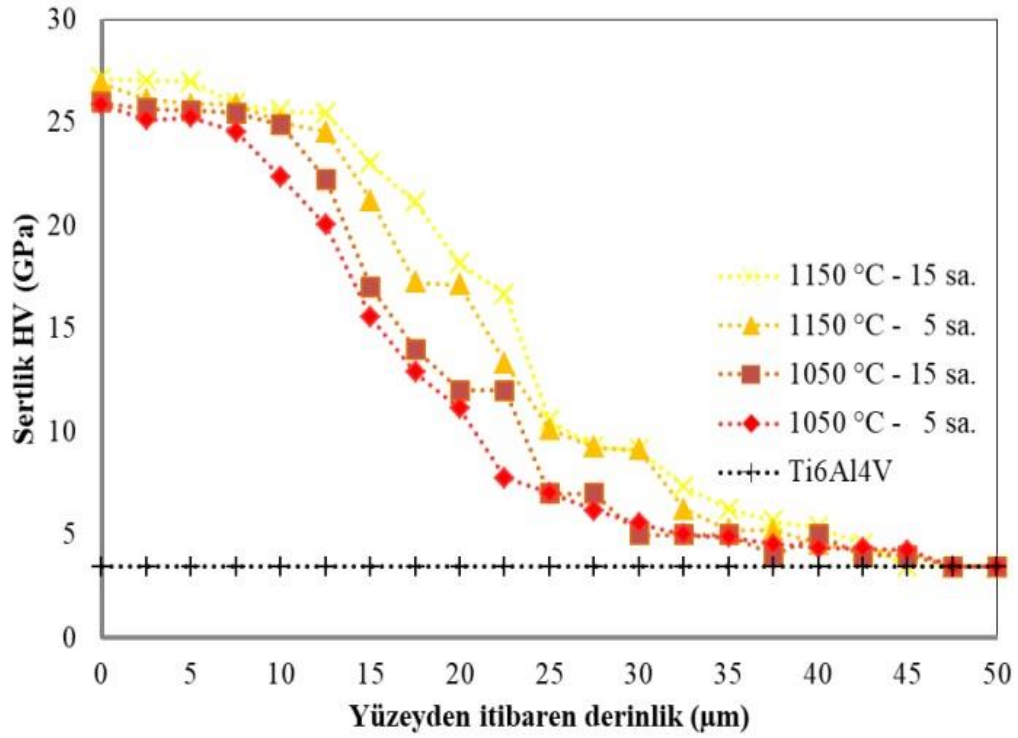
Şekil 4.11. 3 no'lu karışım ile borlanan numunelerin mikrosertlik grafiği

Sertlik değerleri; 1150 °C'de 15 saat borlanan numunede yaklaşık 35 µm, 1150 °C'de 5 saat borlanan numunede 32,5 µm'de, 1050 °C'de 15 saat borlanan numunede 30 µm'de, 1050 °C'de 5 saat borlanan numunede 30 µm'de, 950 °C'de 15 saat borlanan numunede 22,5 ve 950 °C'de 5 saat borlanan numunelerde ise 25 µm derinlikte, borlanmamış alaşımın sertlik değerine düşmüştür. 3 nolu karışımdan elde edilen en yüksek sertlik değeri borlanmamış alaşımın sertlik değerinin yaklaşık 7,92 katıdır.

4 nolu karışımın mikrosertlik ölçümleri değerleri Şekil 4.12'de verilmiştir. 950 °C'de 5 ve 15 saat borlanan numuneler üzerinde ölçüm yapılamadığından sertlik değerlerini gösteren eğriler grafikte yer almamıştır.

Yüzeyde en yüksek sertlik değeri 27,12 GPa olup 1150 °C'de 15 saat borlanan numuneden elde edilmiştir. Devamında, yüzey sertlik değerleri sırasıyla; 1150 °C'de 5 saat için 26,87 GPa, 1050 °C'de 15 saat için 25,95 GPa ve 1050 °C'de 5 saat için 25,88 GPa olarak ölçülmüştür.

1150 °C'de 15 saat, 1150 °C'de 5 saat, 1050 °C'de 15 saat ve 1050 °C'de 5 saat borlanan numunelerin sertlik değerleri sırasıyla 37,5 µm, 37,5 µm, 35 µm ve 32,5 µm derinlikte borlanmamış alaşımın sertlik değerine düşmüştür. 4 nolu karışımdan elde edilen en yüksek sertlik değeri borlanmamış alaşımın sertlik değerinin yaklaşık 7,86 katıdır.



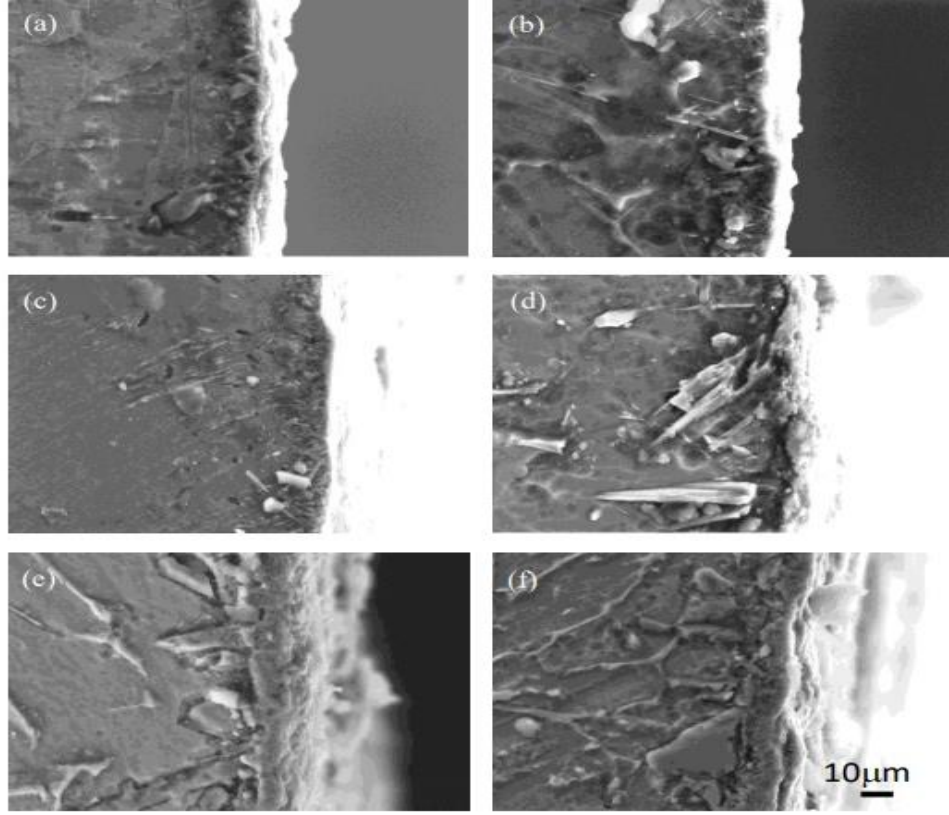
Şekil 4.12. 4 no'lu karışım ile borlanan numunelerin mikrosertlik grafiği

4.4. SEM ve EDX analiz sonuçları

Borlanan numunelerde oluşan TiB_2 ve TiB tabakalarının SEM görüntüleri alınmıştır. SEM görüntüleri üzerinde çizgisel ve noktasal EDX analizleri yapılmıştır.

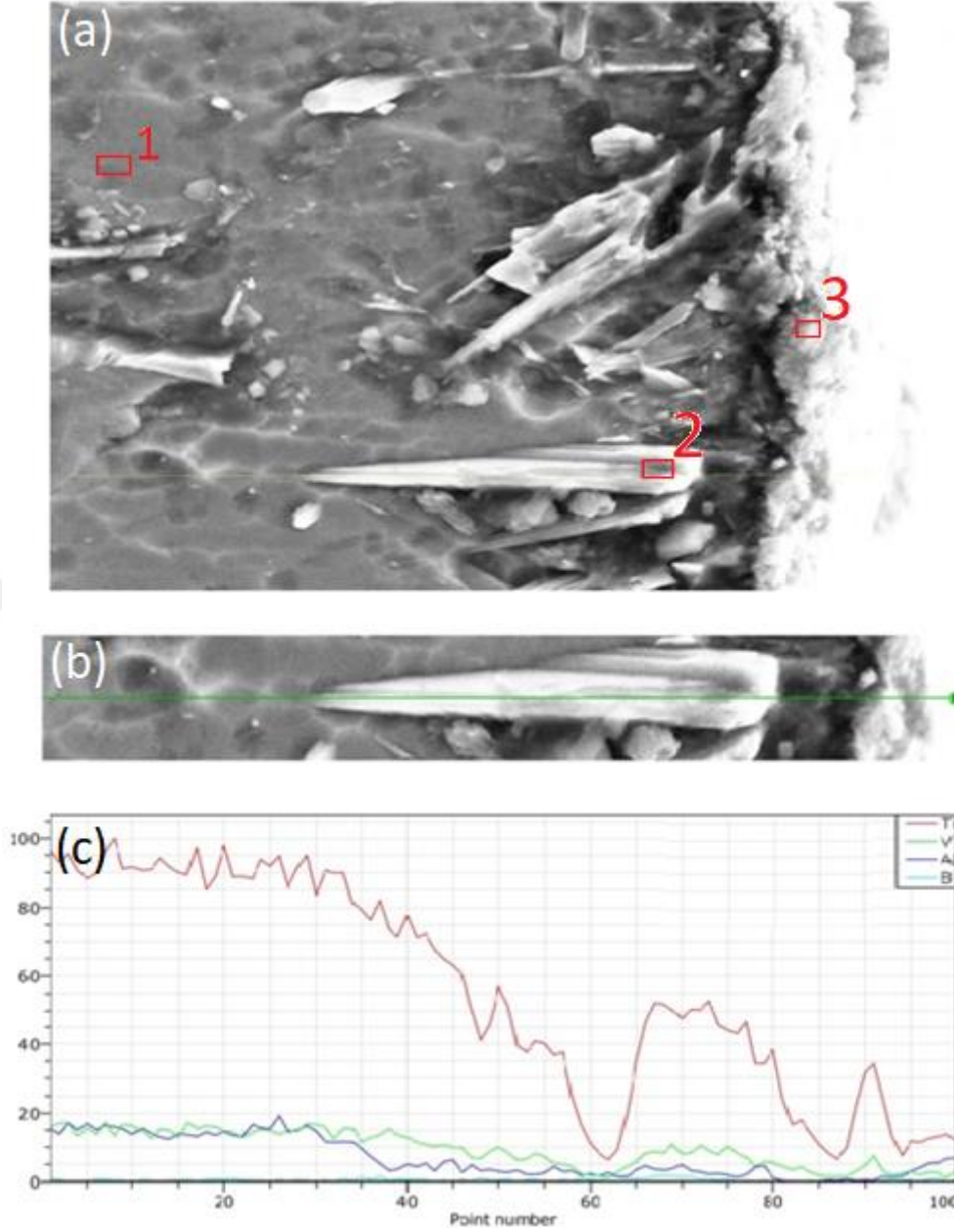
Şekil 4.13'de 1 nolu karışım ile, 950 °C'de 5 saat (a) ve 10 saat (b), 1050 °C'de 5 saat (c) ve 10 saat (d), 1150 °C'de 5 saat (e) ve 10 saat (f) borlanan numunelerin SEM görüntüleri verilmiştir. 950 °C'de 5 saat borlanan numunenin görüntüsü (a) incelendiğinde TiB_2 tabakasının çok ince olduğu, TiB iğnelerinin ise yüksek sıcaklıkta borlanan numunelerde oluşan TiB iğnelerine kıyasla oldukça kısa ve ince olduğu görülmektedir. 950 °C'de 15 saat borlanan numunenin görüntüsü (b) incelendiğinde TiB_2 tabaka kalınlığının arttığı, TiB iğnelerinin ise uzadığı görülmektedir. 950 °C'de borlanan numunenin XRD çalışmasında TiB ve α - Ti piklerinin bulunması, bu sıcaklığın yeteri kalınlıkta TiB_2 tabakası oluşturamadığının kanıtı olarak değerlendirilmiştir. 1050 °C'de 5 saat ve 15 saat borlanan numunenin görüntüsü (c ve d) incelendiğinde ise TiB_2 ve TiB tabaka kalınlıklarının arttığı özellikle 15 saat borlanan numunede daha kaba iğnelerin olduğu görülmüştür. 1150 °C sıcaklıkta borlanan numunelerde (e ve f) TiB_2 ve TiB tabaka kalınlığı artmış, TiB iğneleri ise uzamış ve 1050 °C sıcaklıkta borlanan numunelere kıyasla çok daha fazla kaba hale gelmiştir. 1050 ve 1150 °C sıcaklıklara ait SEM görüntülerindeki kalın TiB_2 tabakasının varlığı, bu sıcaklıklarda XRD

desenlerinde TiB piklerinin tespit edilememesini desteklediği düşünülmektedir. SEM görüntülerinin optik mikroskop ile yapılan boyut analizini desteklediği görülmüştür.



Şekil 4.13. 1 no'lu karışım ile borlanan numunelerin SEM analizleri, (a) 950 °C-5sa., (b) 950 °C-15 sa., (c) 1050 °C-5 sa., (d) 1050 °C-15 sa., (e) 1150 °C- 5 sa., (f) 1150 °C-15 sa.

Şekil 4.14'de 1 nolu karışım ile 1050 °C'de 15 saat borlanan numunenin SEM görüntüsü (a), çizgisel EDX analiz yapılan bölgenin büyütülmüş hali (b) ve çizgisel EDX grafiği (c) verilmiştir. Çizgisel EDX grafiğinde Ti miktarının numune yüzeyine yaklaştıkça düştüğü bor elementi miktarının ise arttığı görülmüştür. SEM görüntüsü üzerinde yapılan noktasal analizde ise, EDX analizinde olduğu gibi numune TiB₂ ve TiB tabakalarında iç bölgelere kıyasla bor element miktarının arttığı görülmüştür. Bor elementi miktarı TiB₂ tabakasında %13,02, TiB iğnesi üzerinde ise %13,49 olarak ölçülmüştür. TiB₂ ve TiB tabakasının dışında yer alan 1 noktasında ise bor elementinin %2,75 olarak tespit edilmesinin nedeni ise 1 noktasının bor difüzyon derinliğinde olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Noktasal analiz sonuçları Tablo 4.1'de verilmiştir.



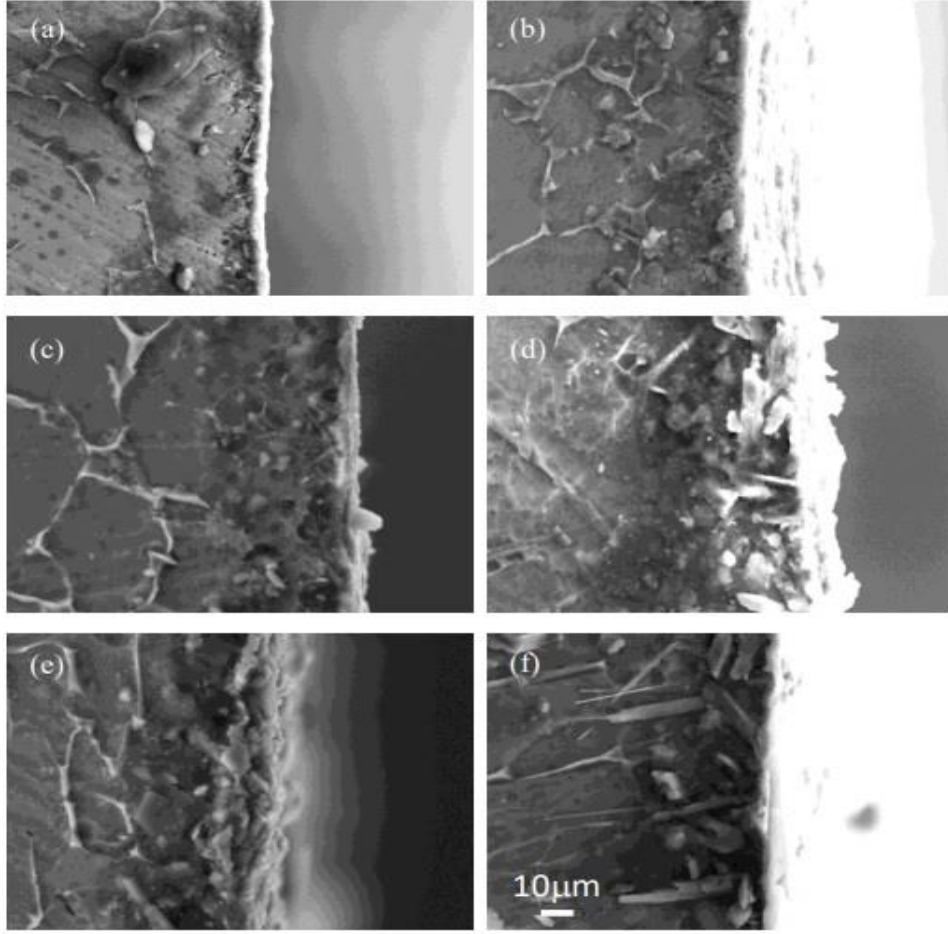
Şekil 4.14. 1 nolu karışım ile 1050 °C’de 15 sa. borlanmış numunenin (a) SEM Görüntüsü, (b) çizgisel hattın büyütülmüş hali, (c) Ti, Al, V ve B Elementlerinin X-Y Hattı Boyunca Çizgisel Analizi

Tablo 4.1. Noktasal EDX analizleri

NOKTA	Bor (B)	Titanyum (Ti)	Alüminyum (Al)	Vanadyum (V)
1	2,75	86,08	10,01	1,16
2	13,49	82,70	0,84	2,97
3	13,02	77,59	8,37	1,01

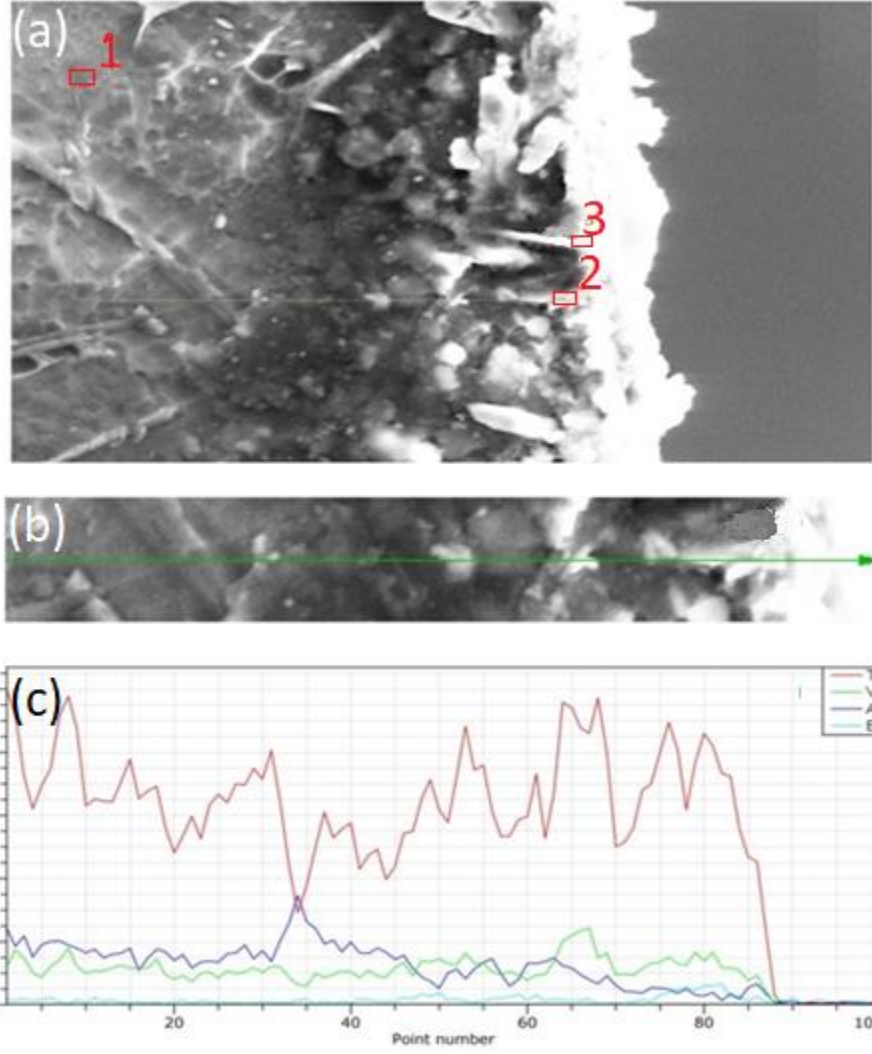
2 no’lu karışım ile 950 °C’de yapılan çalışmada numune üzerinde borür tabakası oluşmamıştır. 1150 °C’de sıcaklıklarda yapılan çalışmalarda ise numuneler fırında borlama işlemi esnasında deforme olmuştur. Bu nedenle 2’nolu karışım ile borlanan numunelerde SEM çalışması yapılmamıştır.

Şekil 4.15'te 3 nolu karışım ile 950 °C'de 5 saat (a), 950 °C'de 15 saat, (b), 1050 °C'de 5 saat (c), 1050 °C'de 15 saat (d), 1150 °C'de 5 saat (e), 1150 °C'de 15 saat (f) borlanan numunelerin SEM görüntüleri verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde TiB₂ ve TiB tabaka kalınlıklarının, optik mikroskop çalışmasını destekler şekilde, sıcaklık ve süre arttıkça arttığı görülmüştür. 950 °C'de 5 saat borlanan numunenin görüntüsü (a) incelendiğinde TiB₂ tabakasının çok ince olduğu, TiB iğnelerinin ise yüksek sıcaklıkta borlanan numunelerde oluşan TiB iğnelerine kıyasla oldukça kısa ve ince olduğu görülmektedir. 950 °C'de 15 saat borlanan numunenin görüntüsü (b) incelendiğinde TiB₂ tabaka kalınlığının arttığı, TiB iğnelerinin ise uzadığı görülmektedir. 1050 °C'de 5 saat ve 15 saat borlanan numunenin görüntüsü (c ve d) incelendiğinde ise TiB₂ ve TiB tabaka kalınlıklarının arttığı ancak TiB iğnelerinin 1 no'lu karışım ile borlanan numunelerin TiB iğneleri kadar kabalaşmadığı görülmüştür. 1150 °C sıcaklıkta borlanan numunelerde (e ve f) TiB₂ ve TiB tabaka kalınlığı artmış, TiB iğneleri ise uzamış özellikle 15 saat borlanan numunede (f) uzun TiB iğneleri oluşmuştur. TiB₂ ve TiB tabaka kalınlıklarını sıcaklık ve süre arttıkça artması, XRD deseninde 950 °C'de TiB ve α -Ti piklerinin görülmesi ve 1050 ve 1150 °C'lerde bu piklerin görülmemesinin kanıtı olarak değerlendirilmiştir.



Şekil 4.15. 3 no'lu karışım ile borlanan numunelerin SEM analizleri (a) 950 °C-5 sa., (b) 950 °C-15 sa., (c) 1050 °C-5 sa., (d) 1050 °C-15 sa., (e) 1150 °C-5 sa., (f) 1150 °C-15 sa.

Şekil 4.16'da 3 nolu karışım ile 1050 °C'de 15 saat borlanan numunenin SEM görüntüsü (a), SEM görüntüsünde çizgisel EDX analiz yapılan bölgenin büyütülmüş hali (b) ve çizgisel EDX grafiği (c) verilmiştir. Bor elementi miktarının, numune yüzeyine yaklaştıkça arttığı çizgisel EDX grafiğinde görülmüştür. Tablo 4.2'de görüldüğü gibi, SEM görüntüsü üzerinde yapılan noktasal analizde ise, çizgisel EDX analizinde olduğu gibi numune yüzeyine yaklaştıkça bor element miktarının arttığı TiB₂ tabakasında %13,02, TiB iğnesi üzerinde ise %13,49 olduğu görülmüştür. TiB₂ ve TiB tabakasının dışında yer alan 1 noktasında ise bor elementi tespit edilememiştir.



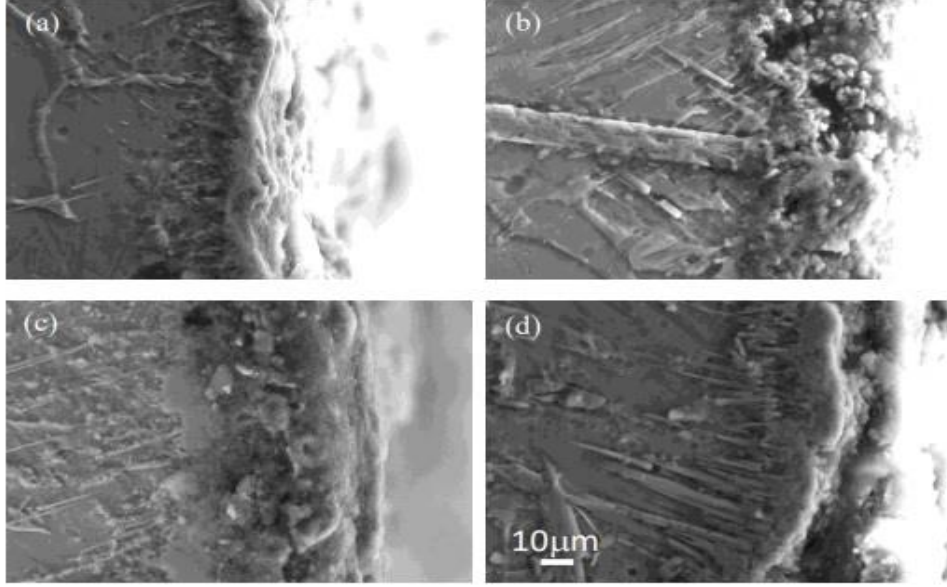
Şekil 4.16. 3 no'lu karışım ile, 1050 °C'de 15 sa. borlanmış numunenin (a) SEM görüntüsü, (b) çizgisel hattın büyütülmüş hali, (c) çizgisel EDX analizi

Tablo 4.2. İşaretli bölgelerdeki EDX analizleri

NOKTA	Bor (B)	Titanyum (Ti)	Alüminyum (Al)	Vanadyum (V)
1	0,00	87,86	11,57	0,57
2	79,04	19,91	0,55	0,50
3	61,06	36,11	2,42	0,41

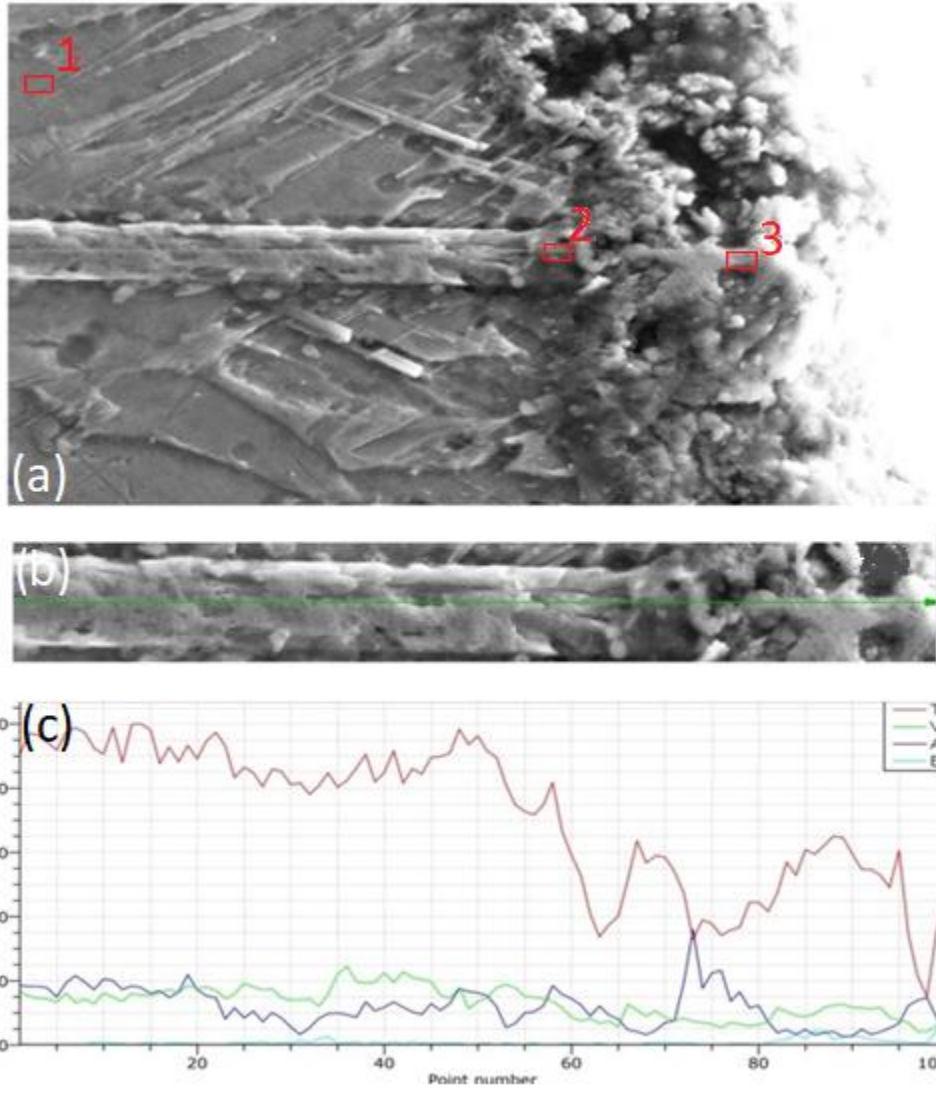
Şekil 4.17'de 4 nolu karışım ile 1050 °C'de 5 saat (a), 1050 °C'de 15 saat (b), 1150 °C'de 5 saat (c) ve 1150 °C'de 15 saat (d) borlanan numunelerin görüntüleri verilmiştir. 950 °C'de yapılan çalışmalarda numuneler fırında borlama işlemi esnasında deforme olduğundan SEM görüntüleri alınamamıştır. Görüntüler incelendiğinde 1050 °C'de 5 saat borlanan (a) numuneden alınan görüntüde TiB₂ ve TiB tabakalarının oluştuğu ancak kalınlıklarının yüksek sıcaklık ve sürelerle kıyasla yeterli olmadığı görülmektedir. 1050°C'de 15 saat borlanan numuneden alınan görüntüde (b) ise TiB₂ tabakası ve küçük TiB iğneleri yanında aşırı

büyümüş TiB iğneleri de tespit edilmiştir. 1150 °C’de 15 saat borlanan numunenin (d) SEM görüntüsü incelendiğinde TiB₂ ve TiB tabakalarının kalınlıklarının, diğer sıcaklık ve sürelerle göre arttığı ayrıca TiB iğnelerinin (b) görüntüsüne kıyasla daha ince ancak daha sürekli olduğu görülmüştür.



Şekil 4.17. 4 no’lu karışım ile borlanan numunelerin SEM analizleri (a) 950 °C-5 sa., (b) 950 °C-15 sa., (c) 1150 °C 5 sa., (d) 1150 °C 15 sa.

Şekil 4.18’de 4 nolu karışım ile 1050 °C’de 15 saat borlanan numunenin SEM görüntüsü (a) SEM görüntüsünde çizgisel EDX analiz yapılan bölgenin büyütülmüş hali (b) ve grafiği (c) verilmiştir. Çizgisel EDX analizi TiB iğnesi üzerinden alınmıştır. Çizgisel EDX grafiğinde Ti elementinin miktarının numune yüzeyine yaklaştıkça azaldığı, bor elementi miktarının, numune yüzeyine yaklaştıkça arttığı görülmüştür. Numune üzerinde 3 farklı noktada noktasal EDX analizi yapılmış analiz değerleri Tablo 4.3’te verilmiştir. 1 no’lu noktasal analiz, borür tabakasından uzakta numune merkezine daha yakın noktadan alınmış, tablodan da görüldüğü gibi bu noktada bor elementi tespit edilememiştir. TiB iğnesi üzerinden alınan 2 no’lu noktasal analizde %26,39, TiB₂ tabakasından alınan 3 no’lu noktasal analizde ise %71,40 bor elementi tespit edilmiştir.



Şekil 4.18. 4 nolu karışım ile 1050 °C’de 15 sa. borlanmış numunenin (a) SEM görüntüsü, (b) çizgisel hattın büyütülmüş hali, (c) çizgisel EDX analizi

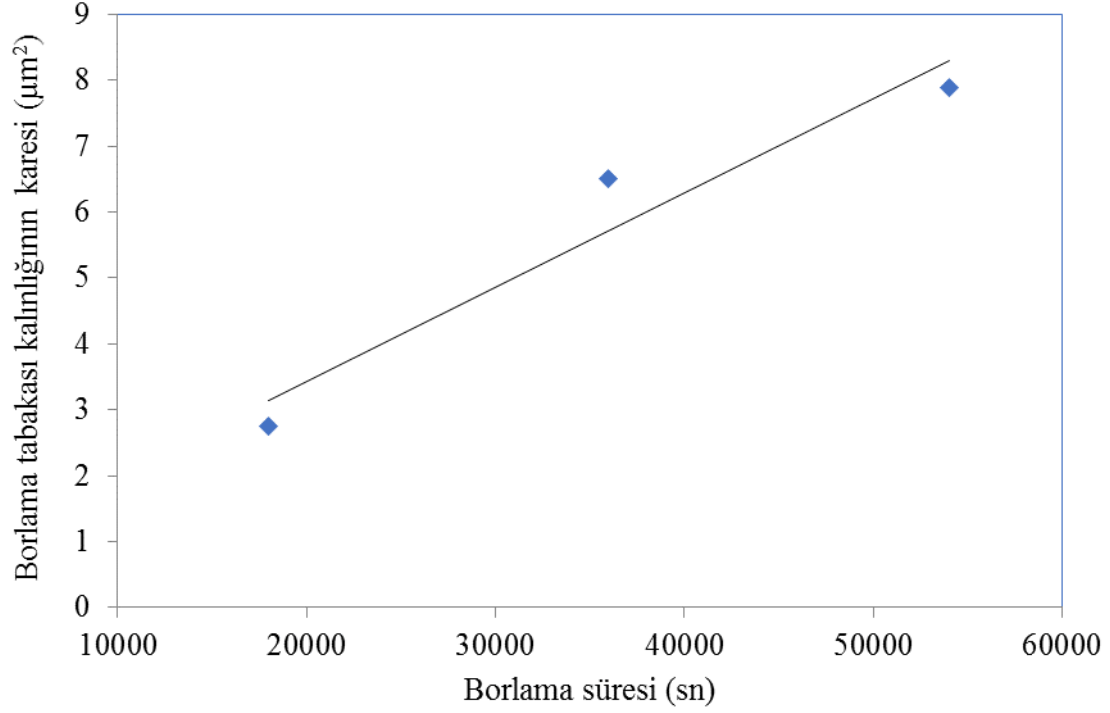
Tablo 4.3. İşaretli noktalardaki EDX analizleri

NOKTA	Bor (B)	Titanyum (Ti)	Alüminyum (Al)	Vanadyum (V)
1	0,00	84,39	8,71	6,89
2	26,39	62,77	9,32	1,52
3	71,40	23,19	4,94	0,47

4.5. Borlama kinetiğinin hesaplanması

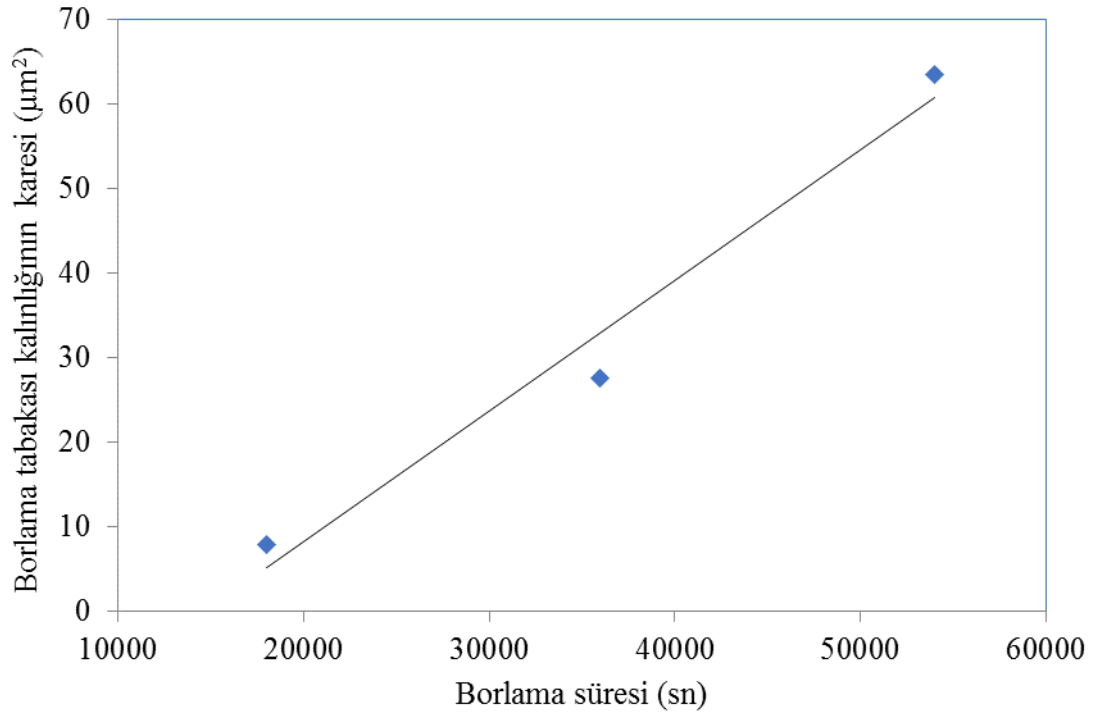
Borlama aktivasyon enerjisinin hesaplanması 1 ve 3 no’lu numuneler için yapılmıştır. 2 ve 4 no’lu numunelerden aktivasyon enerjisinin hesaplanması için gereken yeterli veri elde edilemediğinden hesaplama yapılamamıştır. Aktivasyon enerjisi hesaplaması TiB_2 tabakası için yapılmış, TiB tabakası için hesaplama yapılmamıştır. Bunun nedeni TiB tabakası kalınlığının değişkenlik göstermesidir.

Şekil 4.19'da, 1 nolu karışım ile 950 °C'de borlanan numunenin TiB₂ tabaka kalınlığının karesi (μm^2) ile borlama süresi (sn) arasında çizilen grafik görülmektedir. Grafikte çizilen “eğilim çizgisi” nin eğimi “difüzyon katsayısını (K, m^2/sn)” verir. 950°C için difüzyon katsayısı $1,43 \cdot 10^{-16}$ (m^2/sn) olarak bulunmuştur.

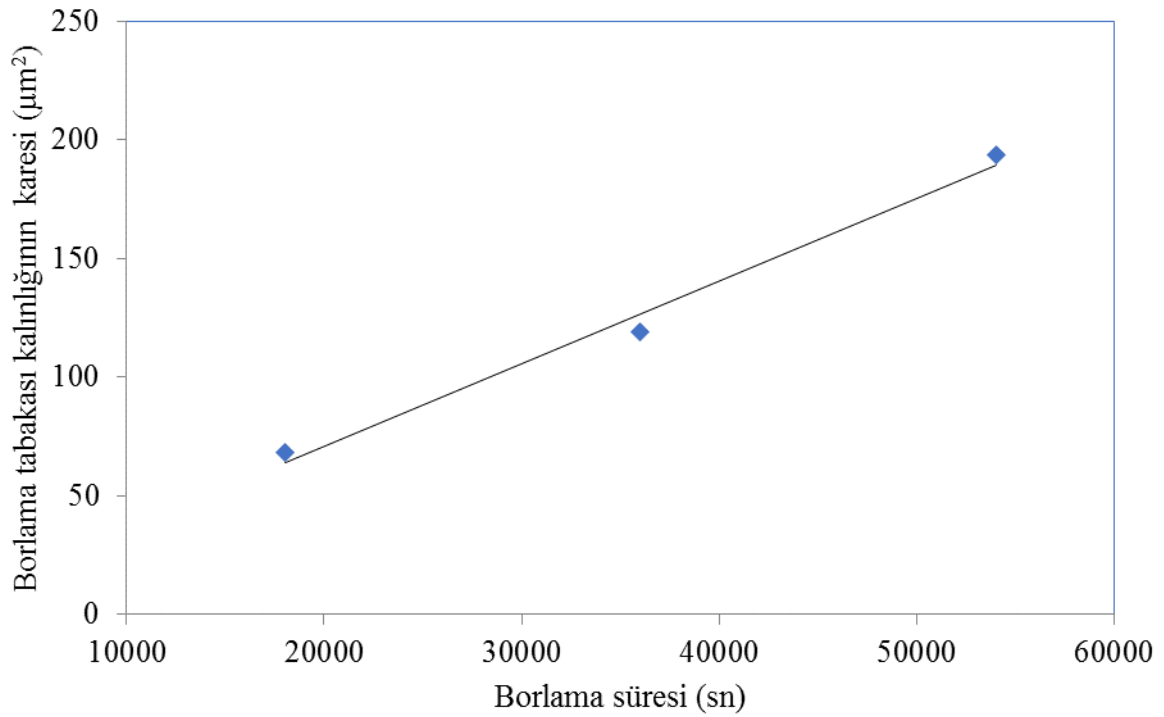


Şekil 4.19. 1 no’lu karışım ile 950 °C’de borlanan numunenin borlama tabaka kalınlığının karesinin borlama süresiyle değişimini gösteren grafik

Difüzyon katsayısı 1050 °C için Şekil 4.20’den faydalanılarak $1,542 \cdot 10^{-15}$ (m^2/sn) ve 1150 °C için Şekil 4.21’den faydalanılarak $3,48404 \cdot 10^{-15}$ (m^2/sn) olarak hesaplanmıştır.



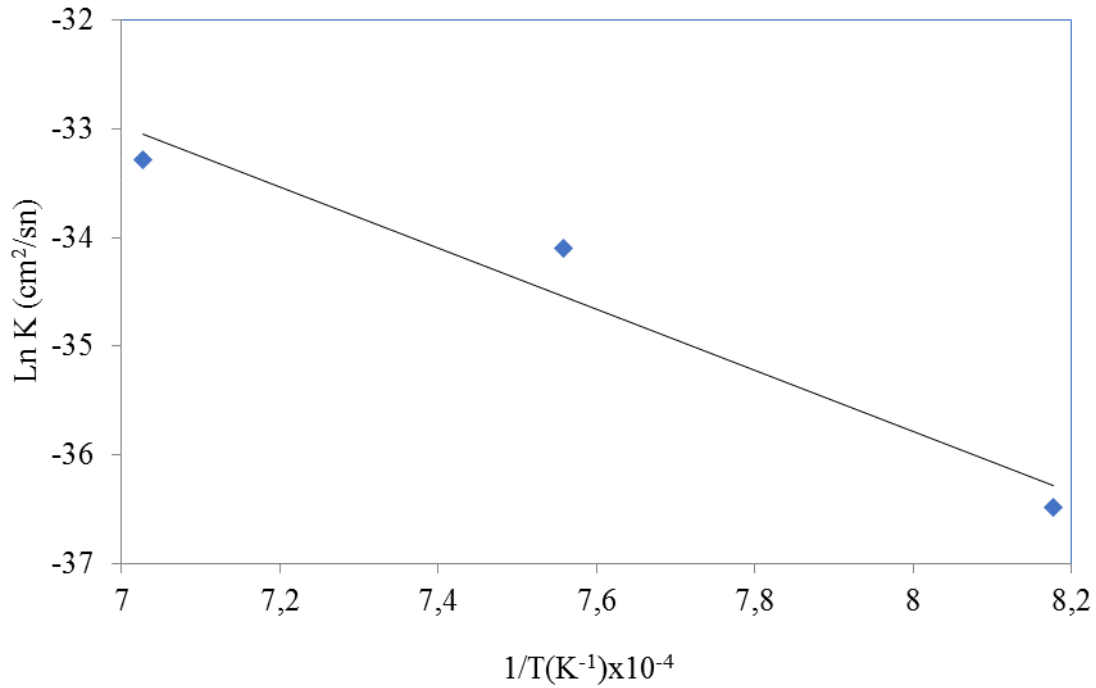
Şekil 4.20. 1 no'lu karışım ile 1050 °C'de borlanan numunenin borlama tabaka kalınlığının karesinin borlama süresiyle değişimini gösteren grafik



Şekil 4.21. 1 no'lu karışım ile 1150 °C'de borlanan numunenin borlama tabaka kalınlığının karesinin borlama süresiyle değişimini gösteren grafik

Tablo 4.4. 1 no'nolu karışım ile borlanan numunenin borlama sıcaklığı, borlama süresi, TiB₂ kalınlığı ve difüzyon katsayısı

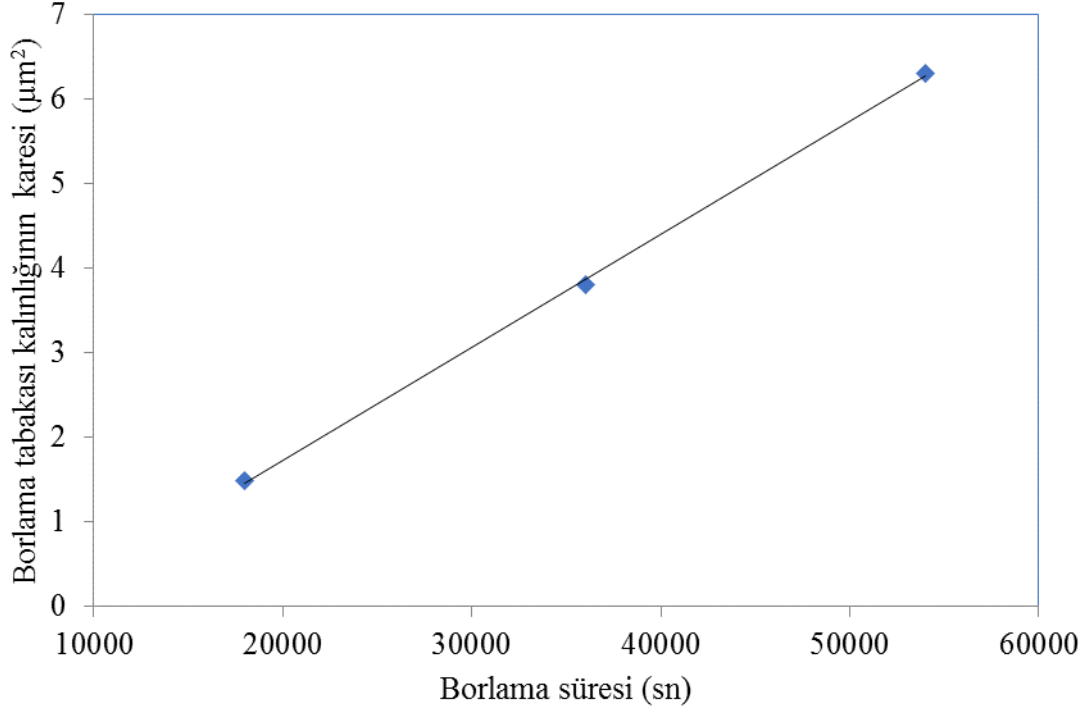
Sıcaklık [K (°C)]	Süre (Saat)	TiB ₂ kalınlığı (µm)	Difüzyon katsayısı (m ² /sn)
1223 (950)	5	1,66	1,43 10 ⁻¹⁶
	10	2,55	
	15	2,81	
1323 (1050)	5	2,83	1,542 10 ⁻¹⁵
	10	5,25	
	15	7,97	
1423 (1150)	5	8,25	3,48404 10 ⁻¹⁵
	10	10,91	
	15	13,91	



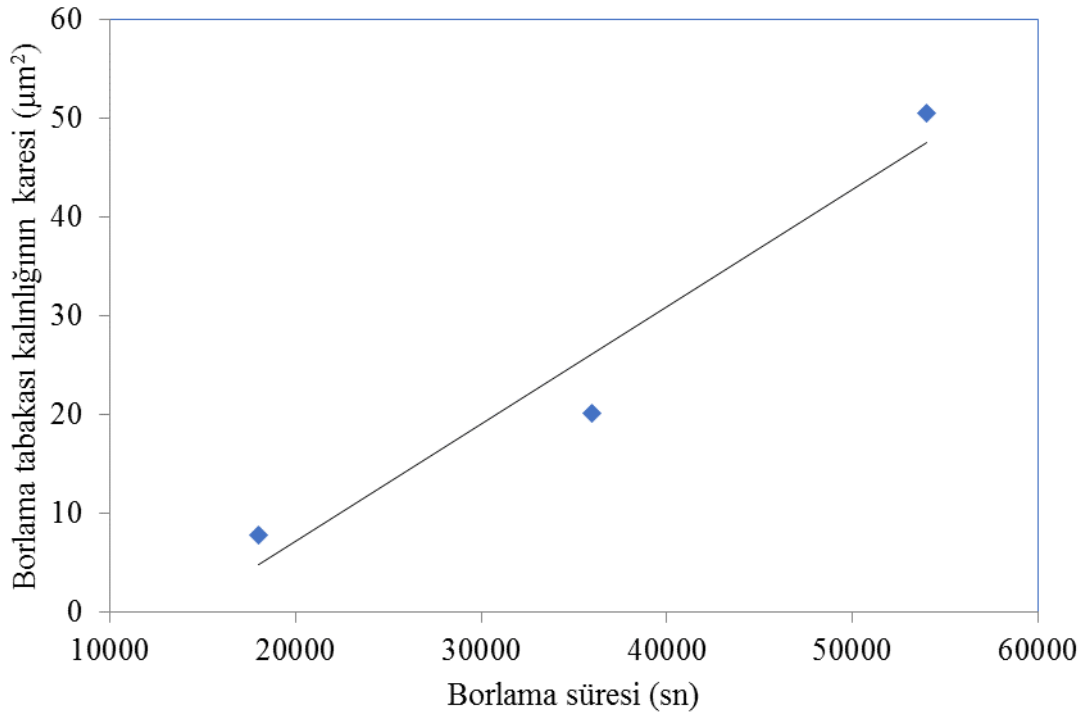
Şekil 4.22. 1' no lu karışım ile borlanan numunenin difüzyon katsayısı ile sıcaklık arasındaki değişim

Ln (K) ile 1/T arasında çizilen grafiğin noktalarından geçen eğilim çizgisinin eğimi “aktivasyon enerjisini (J/mol)” verir. 1 no’lu karışım ile borlanan numunelerde TiB₂ tabakasının aktivasyon enerjisi 233,53 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

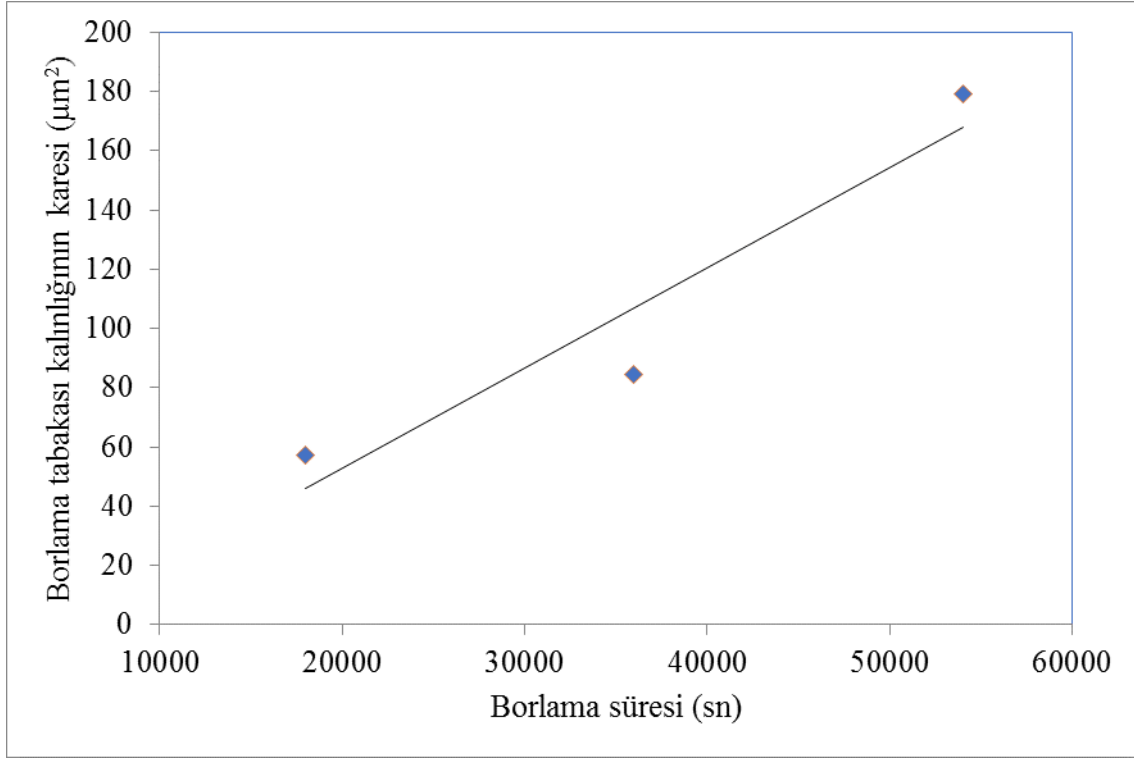
Şekil 4,23, 24, 25’te görüldüğü gibi, TiB₂ tabaka kalınlığının karesi (µm²) ile borlama süresi (sn) arasında, grafik çizilmiş ve grafiğin eğiminden difüzyon katsayıları hesaplanmıştır. 950, 1050 ve 1150 °C için difüzyon katsayıları sırası ile 1,34 10⁻¹⁶, 1,18489 10⁻¹⁵ ve 3,38433 10⁻¹⁵ (m²/sn) olarak bulunmuştur. Ln (K) ile 1/T arasında çizilen grafiğin noktalarından geçen eğilim çizgisinin eğimi “aktivasyon enerjisini (J/mol)” verir. 3 no’lu karışım ile borlanan numunelerde TiB₂ tabakasının aktivasyon enerjisi 235,42 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.23. 3 no'lu karışım ile 950 °C'de borlanan numunenin borlama tabaka kalınlığının karesinin borlama süresiyle değişimini gösteren grafik



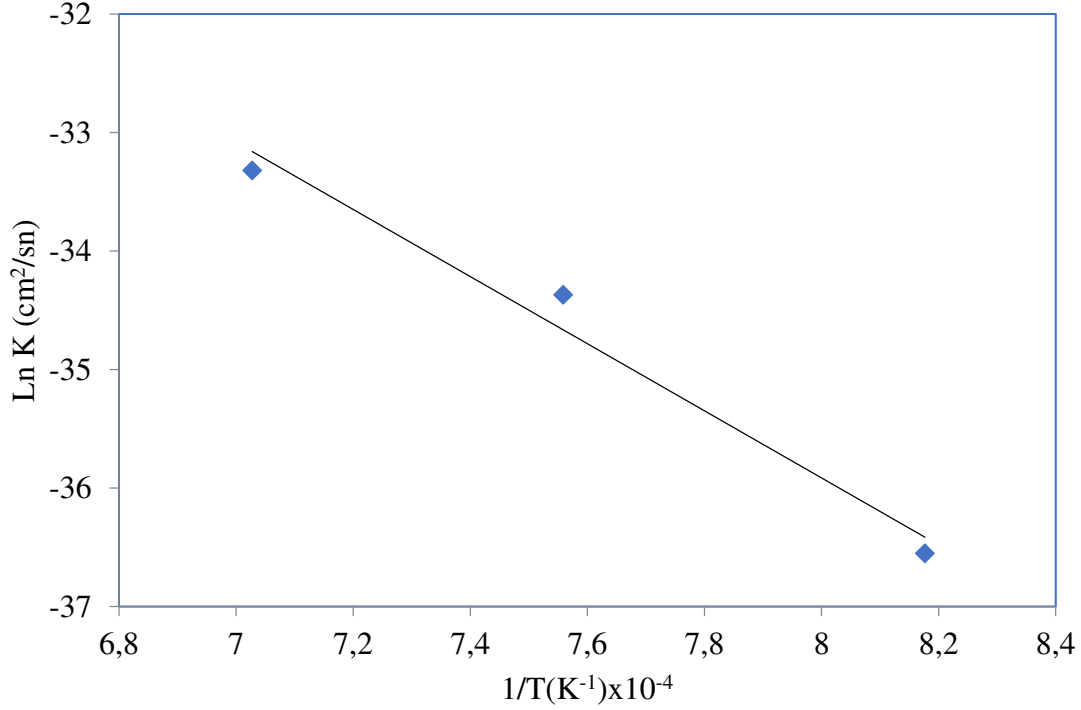
Şekil 4.24. 3 no'lu karışım ile 1050 °C'de borlanan numunenin borlama tabaka kalınlığının karesinin borlama süresiyle değişimini gösteren grafik



Şekil 4.25. 3 no'lu karışım ile 1150 °C'de borlanan numunenin borlama tabaka kalınlığının karesinin borlama süresiyle değişimini gösteren grafik

Tablo 4.5. 3 no'nolu karışım ile borlanan numunenin borlama sıcaklığı, borlama süresi, TiB₂ kalınlığı ve difüzyon katsayısı

Sıcaklık [K (°C)]	Süre (Saat)	TiB ₂ kalınlığı (μm)	Difüzyon katsayısı (m ² /sn)
1223 (950)	5	1,22	1,34 10 ⁻¹⁶
	10	1,95	
	15	2,51	
1323 (1050)	5	2,81	1,18489 10 ⁻¹⁵
	10	4,49	
	15	7,11	
1423 (1150)	5	7,58	3,38433 10 ⁻¹⁵
	10	9,19	
	15	13,39	



Şekil 4.26. 3'no lu karışım ile borlanan numunenin difüzyon katsayısı ile sıcaklık arasındaki değişim

1 ve 3 no'lu karışımları ile yapılan borlama işlemlerinde difüzyon katsayıları sıcaklık arttıkça artmıştır. Bor tabaka kalınlığının artması, sıcaklıkla birlikte bor atomunun difüzyon hareketlerinin artmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Kinetik hesaplamalardan elde edilen difüzyon katsayı değerleri arttıkça bor difüzyonu hızlı gerçekleşmekte, borür tabaka kalınlığı artmaktadır.

Diğer karakterizasyon çalışmalarının sonuçlarını doğrular nitelikte olmak üzere, kinetik çalışmadan elde edilen veriler de, 1 no'lu karışımın Ti6Al4V alaşımının borlanması diğer karışımlara göre en iyi sonucu verdiği tespit edilmiştir.

1 ve 3 no'lu karışımların deney sonuçlarının literatürle karşılaştırılması Tablo 4.6 ve Tablo 4.7'de verilmiştir.

Tablo 4.6. 1'nolu karışımdan elde edilen sonuçların literatürle karşılaştırılması

Kullanılan Karışım	Borlama Sıcaklığı (°C)	Borlama Süresi (saat)	Tabaka Kalınlığı (TiB ₂)	Sertlik (GPa)	Referans
%10 B ₄ C+ %70Na ₂ B ₄ O ₇ + %10Al	950 1000 1050 1100	5	5,1 µm 6,1 µm 8,4 µm 11,2 µm	- - - -	(Duon Yonghua 2018)
%10 B ₄ C+ %70Na ₂ B ₄ O ₇ + %10Al	950 1000 1050 1100	5	5,1 µm 6,1 µm 8,4 µm 11,2 µm	- - - -	(Duon Yonghua 2018)
%10 B ₄ C+ %70Na ₂ B ₄ O ₇ + %10Al	950 1000 1050 1100 1100	20 20 20 20 30	5,9 µm 10,1 µm 13,6 µm 16,3 µm 18 µm	- - - - 27	(Duon Yonghua 2018)
% 30 B ₄ C + %60 Na ₂ B ₄ O ₇ + %10Al	950	5 10 15	1,66 µm 2,55 µm 2,81 µm	25,07 - 25,41	Tezde Çıkan Sonuçlar
% 30 B ₄ C+%60 Na ₂ B ₄ O ₇ +%10Al	1050	5 10 15	2,83 µm 5,25 µm 7,97 µm	26,21 - 26,86	Tezde Çıkan Sonuçlar
% 30 B ₄ C+%60 Na ₂ B ₄ O ₇ +%10Al	1150	5 10 15	8,25 µm 10,91 µm 13,91 µm	27,49 - 27,51	Tezde Çıkan Sonuçlar

Tablo 4.7. 3'nolu karışımdan elde edilen sonuçların literatürle karşılaştırılması

Kullanılan Karışım	Borlama Sıcaklığı (°C)	Borlama Süresi (saat)	Tabaka Kalınlığı(TiB ₂)	Sertlik(GPa)	Referans
%50 B ₄ C+%15 Na ₂ CO ₃ +%35Aktif Karbon	950 1050 1150 1200	3 6 12 18	2,6-17 µm	- - - -	(Tikekar 2007)
%50 B ₄ C+%15 Na ₂ CO ₃ +%35Aktif Karbon	1000 1100	5 20	0,8 µm 15 µm	- -	(Li 2010)
%50B ₄ C+%15 Na ₂ CO ₃ +%35Aktif Karbon	750 1050	2,5 4,5	1,2 µm 6,4 µm	7 Gpa 34 Gpa	(Peretti V 2018)
%50 B ₄ C+%15 Na ₂ CO ₃ +%35Aktif Karbon	800 860 900 1000	24	15,5 µm 63,5 µm 55 µm 48,6 µm	350 kgf/mm ² 420 kgf/mm ² 490 kgf/mm ² 540 kgf/mm ²	S.Aich
%50 B ₄ C+%10 Na ₂ CO ₃ +%40Aktif Karbon	950	5 10 15	1,22 µm 1,95 µm 2,51 µm	25,26 GPa - 25,99 GPa	Tezde Çıkan Sonuçlar
%50 B ₄ C+%10 Na ₂ CO ₃ +%40Aktif Karbon	1050	5 10 15	2,81 µm 4,49 µm 7,11 µm	26,42 GPa - 26,55 GPa	Tezde Çıkan Sonuçlar
% 50 B ₄ C+%10 Na ₂ CO ₃ +%40Aktif Karbon	1150	5 10 15	7,58 µm 9,19 µm 13,39 µm	26,99 GPa - 27,35 GPa	Tezde Çıkan Sonuçlar

Tez kapsamında gerçekleştirilen deney ve analizlerin sonuçları Tablo 4.8’de özetlenmiştir.

Tablo 4.8. Tez kapsamında gerçekleştirilen deney ve analiz sonuçları

Kullanılan karışım	Borlama Sıcaklığı (°C)	Borlama Süresi (saat)	Tabaka Kalınlığı (TiB ₂) (μm)	Sertlik (GPa)	Aktivasyon Enerjisi
%30B ₄ C+%60 Na ₂ B ₄ O ₇ + %10Al 1 nolu karışım	950	5	1,66	25,07	TiB ₂ tabakasının aktivasyon enerjisi 233,53 kJ/mol
		10	2,55	-	
		15	2,81	25,41	
	1050	5	2,83	26,21	
		10	5,25	-	
		15	7,97	26,86	
	1150	5	8,25	27,49	
		10	10,91	-	
		15	13,91	27,51	
%50B ₄ C+%10Na ₂ CO ₃ +%40 Aktif Karbon 3 nolu karışım	950	5	1,22	25,26	TiB ₂ tabakasının aktivasyon enerjisi 235,42 kJ/mol
		10	1,95	-	
		15	2,51	25,99	
	1050	5	2,81	26,42	
		10	4,49	-	
		15	7,11	26,55	
	1150	5	7,58	26,99	
		10	9,19	-	
		15	13,39	27,35	
%50B ₄ C+%15KBF ₄ +%35SiC 2 nolu karışım	950	5	-	-	HESAPLANMADI
		10	-	-	
		15	-	-	
	1050	5	-	26,42	
		10	-	-	
		15	7,42	26,42	
	1150	5	-	-	
		10	-	-	
		15	-	26,55	
%65B ₄ C+%10KBF ₄ +%25Al 4 nolu karışım	950	5	-	-	HESAPLANMADI
		10	-	-	
		15	-	-	
	1050	5	5,01	25,88	
		10	-	-	
		15	-	25,95	
	1150	5	-	26,87	
		10	-	-	
		15	9,27	27,12	

5. TARTIŞMA ve ÖNERİLER

Bu çalışmada, Ti6Al4V alaşımı 4 farklı borlama karışımı kullanılarak, atmosferik şartlarda, kutu borlama yöntemi ile borlanmış ve numuneler üzerinde optik mikroskop ile inceleme, XRD ve SEM görüntüleme, mikrovickers sertlik ölçümü, borlama kinetiğinin hesaplanması çalışmaları yapılmıştır. Çalışmanın amacı, literatürde de yer alan farklı borlama karışımlarından en iyi sonuç elde edecek karışımın tespitidir. Karakterizasyon çalışmaları sonucunda 4 farklı borlama karışımından en uygun karışımın 1 no'lu karışım olduğu sonucuna varılmıştır. Karakterizasyon sonuçları aşağıdaki gibi sıralanabilir:

1 no'lu karışım ile borlanan numunelerin optik mikroskop görüntüleri incelendiğinde TiB ve TiB₂ tabakalarının oluştuğu, tabaka kalınlıklarının sıcaklık ve süre ile doğru orantılı olarak arttığı görülmüştür. En düşük TiB₂ tabaka kalınlığının 950 °C'de 5 saat süre ile borlanan numunelerde 1,66 µm olarak ve en yüksek tabaka kalınlığının ise 1150 °C'de 15 saat borlanan numunede 13,91 µm olarak elde edildiği tespit edilmiştir.

2 no'lu karışım ile 950 °C'de yapılan çalışmada numune üzerinde borür tabakası oluşmamıştır. 1150 °C'de sıcaklıklarda yapılan çalışmalarda ise numuneler fırında borlama işlemi esnasında deforme olmuş bu nedenle üzerinde çalışma yapılamamıştır. 1050 °C'de yapılan borlama işleminden elde edilen numunelerin optik mikroskop görüntüleri incelendiğinde ise TiB ve TiB₂ tabakalarının oluştuğu, sıcaklık ve süre artışı ile tabaka kalınlıklarının az da olsa arttığı görülmüştür. En yüksek tabaka kalınlığının ise 1050 °C'de 15 saat borlanan numunede 7,42 µm olarak elde edildiği tespit edilmiştir.

3 no'lu karışım ile borlanan numunelerin optik mikroskop görüntüleri incelendiğinde TiB ve TiB₂ tabakalarının oluştuğu, tabaka kalınlıklarının sıcaklık ve süre ile doğru orantılı olarak arttığı görülmüştür. En düşük TiB₂ tabaka kalınlığının 950 °C'de 5 saat süre ile borlanan numunelerde 1,22 µm olarak ve en yüksek tabaka kalınlığının ise 1150 °C'de 15 saat borlanan numunede 13,39 µm olarak elde edildiği tespit edilmiştir.

4 no'lu karışım ile 950 °C'de yapılan çalışmalarda numuneler fırında borlama işlemi esnasında deforme olmuş bu nedenle üzerinde çalışma yapılamamıştır. 1050 ve 1150 °C'de yapılan borlama işlemlerinden elde edilen numunelerin optik mikroskop görüntüleri incelendiğinde ise TiB ve TiB₂ tabakalarının oluştuğu, sıcaklık ve süre artışı ile tabaka kalınlıklarının arttığı görülmüştür. En düşük TiB₂ tabaka kalınlığının 1050 °C'de 5 saat süre ile borlanan numunelerde 5,01 µm olarak ve en yüksek tabaka kalınlığının ise 1150 °C'de 15 saat borlanan numunede 9,27 µm olarak elde edildiği tespit edilmiştir.

Borlama karışımları, oluşturdıkları TiB₂ tabaka kalınlığı açısından, kıyaslandığında en iyi sonucu 1 no'lu karışım ile borlanan yapılan numuneler vermiştir.

1 no'lu karışım ile borlanan numunelerden alınan XRD desenleri incelendiğinde, 950, 1050 ve 1150 °C borlama sıcaklıklarında, 5 ve 15 saat sürelerde TiB ve TiB₂ tabakalarının oluştuğu görülmüştür. 950 °C'de 5 saat borlanan numunenin XRD deseninde α -Ti piklerinin görülmesinin, oluşan bor tabakasının yeterince kalın olmamasından, dolayısıyla X-ışını demetinin TiB₂ ve TiB tabakalarını aşarak ana metale ulaşmalarından kaynaklandığı düşünülmektedir. TiB₂ ve TiB pik şiddetleri sıcaklık ve süre artışı ile artmaktadır.

1050 °C'de 5 saat ve 1050 °C'de 15 saat 2 no'lu karışım ile borlanan numunelerden alınan XRD desenleri incelendiğinde, sadece TiB₂ tabakasının pikleri tespit edilmiştir. 5 saat ve 15 saat borlanan numuneler kendi aralarında kıyaslandığında süre artışı ile pik şiddetlerinin arttığı görülmüştür.

3 no'lu karışım ile borlanan numunelerden alınan XRD desenleri incelendiğinde, 950, 1050 ve 1150 °C borlama sıcaklıklarında, 5 ve 15 saat sürelerde TiB ve TiB₂ tabakalarının oluştuğu, sıcaklık ve süre artışı ile pik şiddetlerinin arttığı görülmüştür. 1 no'lu karışım ile borlanan numunelerde olduğu gibi, 950 °C'de 5 saat borlanan numunenin XRD deseninde de α -Ti pikleri görülmüştür. Bu durumun, oluşan bor tabakasının yeterince kalın olmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

4 no'lu karışım ile 950 °C'de yapılan çalışmalarda numuneler fırında borlama işlemi esnasında deforme olmuş bu nedenle üzerinde çalışma yapılamamıştır. 1050 °C'de 5 ve 15 saat ve 1150 °C'de 5 ve 15 saat borlanan numunelerde TiB₂ pikleri tespit edilmiş ve pik şiddetlerinin sıcaklık ve süre artışı ile arttığı görülmüştür.

Yapılan mikrosertlik sertlik deneyi sonucunda borlama çalışması ile tüm sıcaklık ve sürelerde sertlik artışı gerçekleştiği görülmüştür. 1 no'lu karışım için en yüksek sertlik değeri 1150 °C'de 15 saat borlanan numunelerde 27,51 GPa olarak ölçülmüştür. 2 no'lu karışım için en yüksek sertlik değeri 1150 °C'de 15 saat borlanan numunelerde 26,55 GPa, 3 no'lu karışım için en yüksek sertlik değeri 1150 °C'de 15 saat borlanan numunelerde 27,35 GPa ve 4 no'lu karışım için en yüksek sertlik değeri 1150 °C'de 15 saat borlanan numunelerde 27,12 GPa olarak tespit edilmiştir. Borlama karışımları ulaşılan en yüksek sertlik değeri açısından kıyaslandığında en iyi sonucu 27,51 GPa değeri ile 1 no'lu karışım vermiştir. Sertlik değerlerinin numune yüzeyinden itibaren derinlik arttıkça düştüğü görülmüştür.

Numunelerden alınan SEM görüntüleri incelendiğinde, yüzeyde TiB_2 ve iğnesel yapıdaki TiB tabakaları görülmektedir. Sıcaklık ve süre artışı ile borür tabaka kalınlıklarının arttığı görülmüştür. Yapılan çizgisel ve noktasal EDX analizlerinde numune derinliği arttıkça B konsantrasyonunun azaldığı görülmüştür. 1 no'lu karışım ile 1050 °C'de 15 saat borlanan numunenin yapılan çizgisel EDX analizinde numune yüzeyine yaklaştıkça Ti konsantrasyonunun düştüğü B konsantrasyonunun arttığı görülmektedir. Noktasal EDX analizinde ise TiB_2 tabakasından alınan B analizi %13,02, iğnesel TiB tabakasından alınan B analizi %13,49 ve ana metalden alınan B analizi ise %2,75 değerini vermiştir. Ana metalden alınan EDX analizinde B konsantrasyonunun %2,75 olarak tespit edilmesinin, analiz noktasının bor difüzyon derinliğinde olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

3 no'lu karışım ile 1050 °C'de 15 saat borlanan numunenin çizgisel EDX analizinde numune yüzeyine yaklaştıkça Ti konsantrasyonunun düştüğü B konsantrasyonunun arttığı görülmektedir. Noktasal EDX analizinde ise TiB_2 tabakasından alınan B analizi %61,06, iğnesel TiB tabakasından alınan B analizi %79,04 olarak tespit edilmiştir. Ana metalde B tespit edilememiştir.

4 no'lu karışım ile 1050 °C'de 15 saat borlanan numunenin yapılan çizgisel EDX analizinde numune yüzeyine yaklaştıkça Ti konsantrasyonunun düştüğü B konsantrasyonunun arttığı görülmüştür. Noktasal EDX analizinde ise TiB_2 tabakasından alınan B analizi %71,40, iğnesel TiB tabakasından alınan B analizi %26,39 ve ana metalden alınan B analizi ise % 0,00 değerini vermiştir.

1 no'lu karışım ile borlanan numunelerden elde verilen TiB_2 tabaka kalınlıkları ile borlama süresi arasında çizilen grafiklerin eğimleri yardımıyla Difüzyon Katsayıları (K) hesaplanmıştır. Difüzyon katsayıları ile borlama sıcaklıkları arasında çizilen grafiklerin eğimleri ile borlama aktivasyon enerjisi 233,53 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. 3 no'lu karışım ile borlanan numuneler için borlama aktivasyon enerjisi ise 235,42 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Borlama kinetiği açısından değerlendirildiğinde 1 no'lu karışımın daha düşük aktivasyon değeri verdiği görülmektedir. 2 ve 4 no'lu karışımlar için yeterli veri elde edilemediğinden aktivasyon enerjileri hesaplanamamıştır.

Tez kapsamında yapılan çalışmalara ilave olarak aşağıdaki çalışmalar da yapılabilir;

1) Bu çalışmada en verimli borlama karışımı olarak tespit edilen 1 no'lu karışımın bileşenlerinin oranları değiştirilerek en uygun reçete çalışması yapılabilir.

2) Bu çalışmada en verimli borlama karışımı olarak tespit edilen 1 no'lu karışım, diğer borlama teknikleri için de kullanılarak (uygun olan yöntemler için) yeni çalışmalar yapılabilir.

3) Oksijen tutucu olarak kullanılan Al yerine başka oksijen tutucu elementler ile deneyler tekrarlanarak en uygun oksijen tutucu tespiti yapılabilir.



KAYNAKLAR

- Aich, S. ve Ravi Chandran, KS** (2002). TiB whisker coating on titanium surfaces by solid-state diffusion: Synthesis, microstructure, and mechanical properties. *Metall Mater Trans A* 33, 3489–3498.
- Albrektsson, T., Johansson, C., Lundgren, A. K., & Sul, Y. T. Gottlow J.** (2000). Experimental Studies on Oxidized Implants: A histomorphometrical and biomechanical analysis. *Applied Osseointegration Research*, 1, 21-24.
- Arıcıoğlu, M., Mert, B., & Soydan, Y.** (2000). Polimer Malzemelerin Mekanik Analiz Yöntemleri. *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 4(1-2), 51-58.
- Arslan D.** (2017). *Kutu Borlama İşlemi Uygulanmış Çeliklerin Yüksek Sıcaklık Yorulma Dayanımlarının İncelenmesi* (Yayımlanmış Yüksek Lisans Tezi). Manisa Celal Bayar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Manisa, 19.
- ASM Handbook**, (1992). Alloy Phase Diagrams, ASM International Handbook Committee, Volume 3, ABD.
- ASM Handbook**, (1991). Heat Treating, Vol 4, EDX Joseph R. Davis, Grace M. Davidson, Steven R. Lampman, Theodore B. Zorc, ASM International, Ohio.
- ASM Handbook**, (1998). Powder Metal Technologies and Applications, *ASM International Handbook Committee*, Volume 7.
- ASTM.** (1992). F-67-89, Chemical Composition of Ti and Its Alloys, 39.
- ASTM.** (1992). F136-84, Mechanical Properties of Ti and Its Alloys, 55.
- Ataoglu, H.** (1995). *Kemik içi Dental İmplantların Klinik, Radyolojik ve Mikrobiyolojik Olarak İncelenmesi*, (Yayınlanmış Doktora Tezi), Selçuk Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Konya, 1.
- Atar, E., Kayali, E. S., & Cimenoglu, H.** (2008). Characteristics and wear performance of borided Ti6Al4V alloy. *Surface and Coatings technology*, 202(19), 4583-4590.
- AWS.** (2017). International Thermal Spray Association.
- Ayhan H.** (2002). Biyomalzemeler, Bilim ve Teknik, Temmuz, 2-11.
- Badini, C., Bianco, M., Talentino S., Guo, X. B., & Gianoglio, C.** (1992). Laser boronizing of some titanium alloys. *Applied surface science*, 54, 374-380.

- Bagno, A., & Di Bello, C.** (2004). Surface treatments and roughness properties of Ti-based biomaterials. *Journal of materials science: materials in medicine*, 15(9), 935-949.
- Baştürk, S., & Erten, M.** (2006) Borlama ile Yüzey Sertleştirme Çalışmaları.563, 67
- Bozokalfa, G.** (2012). *Nano ölçekli yüzey modifikasyonlarının titanyum implant osteointegrasyonuna etkisi*, (Yayınlanmış Yüksek Lisans Tezi). Hacettepe Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü, Ankara,14-18.
- Brinker, C. J., & Scherer, G. W.** (2013). Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing. *Academic press*, 1-17.
- Cabeo, E. R., Laudien, G., Biemer, S., Rie, K.-T., & Hoppe, S.** (1999) Plasma-Assisted Boriding of Industrial Components in a Pulsed d.c. *Glow Discharge, Surface and Coatings Technology*, 116-119, 229-233.
- Carlsson, J. O., & Martin, P. M.** (2010). Chemical vapor deposition. In Handbook of Deposition Technologies for films and coatings. *William Andrew Publishing*, 314-363.
- Cealloy.** (2020).<http://tr.zy-cealloy.com/news/what-is-anodic-oxidation-36083933.html>.
- Çeğil Ö.** (2012). *Termoaktif Difüzyon Yöntemiyle Çeliklerin Yüzeyinde Ti-Al-N Esaslı Kaplamaların Oluşturulması ve Özelliklerinin İncelenmesi*, (Yayınlanmış Doktora Tezi), Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Sakarya,13-24.
- Çelik, İ.** (2014). Metalik Biyomalzemelerde İyon Sakınımı Problemi. *Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi* 2.3, 167-169.
- Çelikkan, H., Öztürk, M. K., Aydın, H., & Aksu, M. L.** (2007). Boriding titanium alloys at lower temperatures using electrochemical methods. *Thin Solid Films*, 515(13), 5348-5352.
- Davidson, J. A., Mishra, A. K., Kovacs, P., & Poggie, R. A.** (1994). New surface-hardened, low-modulus, corrosion-resistant Ti-13Nb-13Zr alloy for total hip arthroplasty. *Bio-medical materials and engineering*, 4(3), 231-243.
- Davis, J. R.** (2002). Boriding. Surface Hardening of Steels-Understanding the Basics. Ohio: *ASM International*, 213-226.
- Donachie, M. J.** (2000). Titanium: a technical guide, USA: ASM International, 1-3.
- Dossett, J.** (1991). ASM Handbook, V.4: Heat Treating, OH: ASM International, 376-436.

- Duan, Y., Li, P., Chen, Z., Shi, J., & Ma, L.** (2018). Surface evolution and growth kinetics of Ti6Al4V alloy in pack boriding. *Journal of Alloys and Compounds*, 742, 690-701.
- Ducato, A., Fratini, L., La Cascia, M., & Mazzola, G.** (2013). An automated visual inspection system for the classification of the phases of Ti-6Al-4V titanium alloy. In International Conference on Computer Analysis of Images and Patterns. Springer, Berlin, Heidelberg, 362-369.
- Elden, E.** (2016). *Metalik biyomalzemelerin vakum ark ergitme yöntemi ile üretimi ve özelliklerin incelenmesi* (Yayınlanmış Yüksek Lisans Tezi), Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 15.
- Er Ü., & Par B.** (2004). Bor yayınımla yüzeyi sertleştirilmiş AISI 1030 ve AISI 1050 çeliklerinin abrazif aşınma dayanımlarının incelenmesi. *Osmangazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 17(1), 1 - 12.
- Farokhzadeh, K., & Edrisy, A.** (2017). 2.4 Surface Hardening by Gas Nitriding, 107-136.
- Fichtl, W.** (1981). Boronizing and its practical applications. *Materials & Design*, 2(6), 276-286.
- Franchi M., Bacchelli B., Martini D., Pasquale V.D., Orsini E., & Ottani E.** (2004). Early detachment of titanium particles from various different surfaces of end osseous dental implants. *Biomaterials*; 25 (12), 2239-2246.
- Gemelli, E., & Camargo, N. H. A.** (2007). Oxidation kinetics of commercially pure titanium. *Matéria (Rio de Janeiro)*, 12, 525-531.
- Gülsün, K.** (2016). *Yüzey borlanmış ve farklı matriks yapılı küresel grafitli dökme demirin aşınma özelliklerinin incelenmesi* (Yayınlanmış Yüksek Lisans Tezi), Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, 12-13.
- Gümüşderelioğlu, M.** (2002). Tıbbın geleceği biyomalzemeler, *Bilim ve Teknik Dergisi*, 2-4.
- Güven, Ş. Y.** (2014). Biyouyumluluk Ve Biyomalzemelerin Seçimi, *Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi*, 2 (3), 303-311.
- Herø, H., Syverud, M., & Waarli, M.** (1993). Mold filling and porosity in castings of titanium. *Dental materials*, 9(1), 15-18.
- Handbook, A. M.** (1991). Heat treatment, vol. 4. New York: American Society for metals, 367-413.

- Hench, L. L.** (1991). Bioceramics from concept to clinic, *Jour. Amer. Ceram. Soc.*, 74, 1487-1510.
- Henriques, V. A. R., Galvani, E. T., Petroni, S. L. G., Paula, M. S. M., & Lemos, T. G.** (2010). Production of Ti-13Nb-13Zr alloy for surgical implants by powder metallurgy. *Journal of materials science*, 45(21), 5844-5850.
- Hsu, R. W. W., Yang, C. C., Huang, C. A., & Chen, Y. S.** (2004). Electrochemical corrosion properties of Ti-6Al-4V implant alloy in the biological environment. *Materials Science and Engineering: A*, 380(1-2), 100-109.
- Hussein, M. A., Mohammed, A. S., & Al-Aqeeli, N.** (2015). Wear characteristics of metallic biomaterials: a review. *Materials*, 8(5), 2749-2768.
- Imam, M. A., & Fraker, A. C.** (1996), Titanium alloys as implant materials, Medical applications of titanium and its alloys: *The material and biological issues*, ASTM International, 3-15.
- Jaffee, R. I.** (1962). Titanium in 1975. *JOM*, 14(8), 588-589.
- Kaestner, P., Olfe, J., He, J. W., & Rie, K. T.** (2001). Improvement in the load-bearing capacity and adhesion of TiC coatings on TiAl6V4 by duplex treatment. *Surface and Coatings Technology*, 142, 928-933.
- Kaplan Y.** (2017). *İmplant Yapımında Kullanılan Ti6Al4V Titanyum Alaşımının Mekanik Özelliklerine ve Biyouyumluluğuna Borlama İşleminin Etkisi* (Yayınlanmış Doktora Tezi). Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli. 3-49
- Karacif, K.** (2021). TIG Kaynak Yöntemi ile Birleştirilen Ti6Al4V Titanyum Alaşımının Mikro yapısının, Sertlik ve Asidik Ortamındaki Korozyon Özelliklerinin İncelenmesi. *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 9 (2) , 802-811 .
- Karakafa, H.** (2010). *Titanyumun anodik oksidasyon işlemi ile kaplanması*, (Yayınlanmış Yüksek Lisans Tezi). İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 7.
- Kartal, G.** (2004). *Ergimiş tuz elektroliz yöntemiyle çeliklerin borlanması ve proses parametrelerinin optimizasyonu*, (Yayınlanmış Yüksek Lisans Tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 12.

- Kayalı, Y.** (2011). *Borlanmış AISI 316L Paslanmaz Çeliğin Korozyon ve Aşınma Davranışlarının incelenmesi*, (Yayınlanmış Doktora Tezi). Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyon, 21.
- Kieffer, R., & Schwarzkopf, P.** (2013). Hartstoffe und Hartmetalle. Springer-Verlag, 58-80.
- Klimek, K. S., Ahn, H., Seebach, I., Wang, M., & Rie, K. T.** (2003). Duplex process applied for die-casting and forging tools. *Surface and Coatings Technology*, 174, 677-680.
- Korwin, M. J., Liliental, W. K., Morawski, C. D., & Tymowski, G. J.** (2004). Design of Nitrided and Nitocarbured Materials. *Materials Engineering-New York*, 24, 545-590.
- Koyuncu, E.** (2008). *Titanyumun Yüksek Sıcaklıklarda İyonitasyonda Sertleştirilip Yüzey Özelliklerinin İncelenmesi*. (Yayınlanmış Yüksek Lisans Tezi). Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 5.
- Kutucu, Y.K.** (2013). *Yüksek alaşımlı çeliklerin borlanması sonucunda oluşan ısıtıl artk gerilmelerin incelenmesi*. (Yayınlanmış Yüksek Lisans Tezi). Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 19.
- Krishna, D. S. R., Brama, Y. L., & Sun, Y.** (2007). Thick rutile layer on titanium for tribological applications. *Tribology International*, 40(2), 329-334.
- Küper, A., Qiao, X., Stock, H. R., & Mayr, P.** (2000). A novel approach to gas boronizing. *Surface and Coatings Technology*, 130(1), 87-94.
- Lausmaa, J.** (1996). Surface spectroscopic characterization of titanium imlant materials. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 81(3), 343-361.
- Le Guéhennec, L., Soueidan, A., Layrolle, P., & Amouriq, Y.** (2007). Surface treatments of titanium dental implants for rapid osseointegration, *Dent. Mater.*, 23, 844-854,
- Leyens, C., & Peters M.** (2003)., Titanium and titanium alloys-fundamentals and applications, *Wiley VCH Weinheim*,.3,10-15,78
- Li, P., Liu, D., Bao, W., Ma, L., & Duan, Y.** (2018). Surface characterization and diffusion model of pack borided TB₂ titanium alloy. *Ceramics International*, 44(15), 18429-18437.
- Liu, L., Ernst, F., Michal, G. M., & Heuer, A. H.** (2005). Surface hardening of Ti alloys by gas-phase nitridation: Kinetic control of the nitrogen surface activity. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 36(9), 2429-2434.

- Liu, X., Chu, P. K., & Ding, C.** (2004). Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications, *Mater. Sci. Eng. R*, 61-70, 80.
- Long, M., & Rack, H.J.** (1998). Titanium alloys in total joint replacement – a materials science perspective. *Biomaterials*, 19: 1621 – 1639.
- Lütjering, G., & Williams, J. C.** (2007). Titanium. Springer Science & Business Media, 25.
- Malinov, S., & Sha, W.** (2009). Titanium Alloys: Modelling of Microstructure, Properties and Applications. *Woodhead Publishing*. 413-496
- Martini D., Fini M., Franchi M., Pasquale VD., Bacchelli B., & Gamberini M.** (2003). Detachment of titanium and fluorohydroxyapatite particles in unloaded endosseous implants. *Biomaterials*; 24 (7): 1309-1316
- Matuschka, A. G.** (1980). Boronizing, The Alden Pres Ltd., Oxford, England, 11-65.
- Metin, E., & İnal, O.T.** (1989). İyon nitrürleşmiş titanyumda tabaka büyümesi ve çok fazlı difüzyon kinetiği. *Metalürjik İşlemler A*, 20(9), 1819-1832
- Mohan, S., & Mohan, A.** (2015). Wear, friction and prevention of tribo-surfaces by coatings/nanocoatings. In Anti-Abrasive Nanocoatings. *Woodhead Publishing*, 3-22.
- Muhaffel, F.** (2010). *Mikro Ark Yöntemiyle Titanyum Esaslı İmplantların Yüzey Özelliklerinin Geliştirilmesi*. Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye
- Nishiguchi, S., Nakamura, T., Kobayashi, M., Kim, H. M., Miyaji, F., & Kokubo, T.** (1999). The effect of heat treatment on bone-bonding ability of alkali-treated titanium. *Biomaterials*, 20(5), 491-500.
- Nişli, G.** (2011). *Bortemperlenmiş AISI 1040 Çeliğinin Yüzey Özelliklerinin ve Aşınma Davranışlarının incelenmesi*, (Yayınlanmış Yüksek Lisans Tezi). Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyon, 4,
- Novaes Jr, A. B., Souza, S. L., de Oliveira, P. T., & Souza, A. M.** (2002). Histomorphometric analysis of the bone-implant contact obtained with 4 different implant surface treatments placed side by side in the dog mandible. *International Journal of Oral & Maxillofacial Implants*, 17(3), 377-383
- Oyar P.** (2015). Atatürk Üniversitesi Diş Hekimliği Fakültesi Dergisi, c. 25, sayı. 1, ss. 0, Haz., doi:10.17567/dfd.54228. s:151-159

- Özbek, İ.** (1999). *Borlama yöntemiyle AISI M50, AISI M2 yüksek hız çeliklerinin ve AISI W1 çeliğinin yüzey performansının geliştirilmesi*, (Yayınlanmış Doktora Tezi). Sakarya Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 9-19.
- Özbek, I., Sen, S., Ipek, M., Bindal, C., Zeytin, S., & Ucisik, A. H.** (2004). A mechanical aspect of borides formed on the AISI 440C stainless-steel. *Vacuum*, 73(3-4), 643-648.
- Özkan A., Şişik, N., & Öztürk, U.** (2016). Kompozit Malzemelerin Ağız, Yüz, Çene Cerrahisinde Kullanımı ve Malzeme Uygunluklarının Belirlenmesi. *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 4(1), 235.
- Öztuna, V., Yilmaz, A., Yilmaz, C., Eskandari, M. M., Ayan, I., Milcan, A., & Kuyurtar, F.** (2005). The use of N-butyl-2-cyanoacrylate (Histoacryl) in primary tendon repair: a biomechanical study with sheep flexor tendons. *Acta Orthop Traumatol Turc*, 39(3), 258-262.
- Park, J. B., & Kim, Y. K.** (2013). Metallic biomaterials. *Biomedical Engineering*, 37(37.2), 3-31.
- Park, J. B., & Bronzino J. D.** (2002). *Biomaterials: Principles and Applications*, İngiltere: CRC Press, 6,16.
- Park, J. B., & Lakes, R. S.** (1992). *Biomaterials*, Plenum Press, New York and London, 66-115.
- Pasinli, A.** (2004). Biyomedikal uygulamalarda kullanılan biyomalzemeler, *Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 4, 25-34.
- Pasinli, A.** (2003). *Hidroksiapatit Biyoseramiklerin Biyomedikal uygulamaları* (Yayınlanmış Doktora Tezi), Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Manisa, 19-20
- Peretti, V., Ferraris, S., Gautier, G., Hellmich, C., Lahayne, O., Stella, B., & Spriano, S.** (2018). Surface treatments for boriding of Ti6Al4V alloy in view of applications as a biomaterial. *Tribology International*, 126, 21-28.
- Pierson, H. O.** (1996). Handbook of refractory carbides and nitrides: properties, characteristics, processing and applications. *William Andrew*, 12, 33, 52, 55-72.
- Qin, L., Liu, C., Yang, K., & Tang, B.** (2013). Characteristics and wear performance of borided Ti6Al4V alloy prepared by double glow plasma surface alloying. *Surface and Coatings Technology*, 225, 92-96.

- Ratner, B.D., Hoffman, A. S., Schoen, F. J., & Lemons, J. E.** (1996). An introduction to materials in medicine. *Biomaterials Science*, 484.
- Rats, D., Vandenbulcke, L., Herbin, R., Benoit, R., Erre, R., Serin, V., & Sevely, J.** (1995). Characterization of diamond films deposited on titanium and its alloys, *Thin Solid Films*, 270, 177-183.
- Ribeiro, A. L. R., Junior, R. C., Cardoso, F. F., Fernandes Filho, R. B., & Vaz, L. G.** (2009). Mechanical, physical, and chemical characterization of Ti-35Nb-5Zr and Ti35Nb-10Zr casting alloys, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 20 (8): 1629-1636.
- Sarı, M.** (2019). *Sementasyon Çeliğinin Kutu Borlama Yöntemiyle Kaplanması Mikroyapı ve Mekanik Özelliklerinin Araştırılması*. (Yayınlanmış Yüksek Lisans Tezi). Adıyaman Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adıyaman, 12-16.
- Sarsılmaz, F. & Sarsılmaz, C.** (2003). Ortopedi de Kullanılan Polimer Esaslı Kompozit Malzemeler. *Fırat Üniversitesi Doğu Araştırmaları Dergisi*, 1 (3), 113-117 .
- Sinha, A. K.** (1991). Division, B. P., ASM Metalshandbook: Volume 4 –Heat treating, ABD: ASM International, 978-999.
- Sivakumar, B., Singh, R., & Pathak, L. C.** (2015). Corrosion behavior of titanium boride composite coating fabricated on commercially pure titanium in Ringer's solution for bioimplant applications. *Materials Science and Engineering: C*, 48, 243-255.
- Strzeciwlk, D., Wokulski, Z., & Tkacz, P.** (2003). Growth and TEM and HREM characterisation of TiC crystals grown from high-temperature solutions. Crystal Research and Technology: *Journal of Experimental and Industrial Crystallography*, 38(3-5), 283-287.
- Subaşı, M., & Karataş, Ç.** (2012). Titanyum ve Titanyum Alaşımlarından Yapılan İmplantlar Üzerine İnceleme, *Politeknik Dergisi*, 15, 87-103.
- Sutherland, D. S., Forshaw, P. D., Allen, G. C., Brown, I. T., & Williams, K. R.** (1993). Surface analysis of titanium implants, *Biomaterials*, 14 (12). 893-899.
- Sykaras, N., Iacopino, A. M., Marker, V. A., Triplett, R. G., & Woody, R. D.** (2000). Implant materials, designs, and surface topographies: their effect on osseointegration. A literature review. *International Journal of Oral & Maxillofacial Implants*, 15(5). 675-690

- Şen, U.** (1997). *Küresel grafitli dökme demirlerin borlanması ve özellikleri* (Yayınlanmış Doktora Tezi), İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 14-17
- Şenol Arslan, D. İ. L. E. K.** (2021). Türkiye’de farklı yörelerde bulunan kolemanit minerallerinin fiziksel, kimyasal ve termal özelliklerinin tayini. *Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 11(4).
- Şimşek İ.** (2017). *Toz Metalürjisi ile Üretilen Titanyum Alaşımı Biyomalzemelerin Korozyon ve Aşınma Davranışlarının İncelenmesi* (Yayınlanmış Doktora Tezi). Karabük Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Karabük, 9-11-14.
- Taddei, E. B., Henriques, V. A. R., Silva, C. R. M. & Cairo, C. A. A.** (2004). Production of new titanium alloy for orthopedic implants, *Materials Science and Engineering: C*, 24 (5): 683-687.
- Takeuchi, M., Abe, Y., Yoshida, Y., Nakayama, Y., Okazaki, M., & Akagawa, Y.** (2003). Acid prereatment of titanium implants. *Biomaterials*, 24 (10), 1821-1827.
- Tang, L., Tsai, C., Gerberich, W. W., Kruckeberg, L., & Kania, D. R.** (1995). Biocompatibility of chemical-vapour-deposited diamond, *Biomaterials*, 16, 483-488.
- Tikekar, N. M., Chandran, K. R., & Sanders, A.** (2007). Nature of growth of dual titanium boride layers with nanostructured titanium boride whiskers on the surface of titanium. *Scripta materialia*, 57(3), 273-276.
- Topbaş, M. A.** (1998). Çelik ve Isıl İşlem El Kitabı. Prestij Yayıncılık, İstanbul, 86.
- Tucker, R.C.** (1994). Thermal Spray Coatings, ASM Handbook, 5: Surface Engineering, 497-509.
- Uluköy, A., & Can, A. Ç.** (2006). Çeliklerin Borlanması, *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 12, 189-198.
- Usta, M.** (2020). Foto Etkinleştirme ve iyon İmplantasyonu tekniklerinin yüzey pürüzlendirme kullanımı ve klinik etkileri
- Uzun, M.** (2013). *Kutu Sementasyonu Tekniği ile Kaplanan Krom Nitrür Kaplamalara Çeşitli Alaşım Elementlerinin Etkisi*. (Yayınlanmış Yüksek Lisans Tezi), Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 4.,8.

- Üçkardeşler, A.** (2013). *Çelik Dökümlerde Borlama Isıl İşleminin Abrasif Aşınma Direnci Üzerine Etkisi*. (Yayınlanmış Yüksek Lisans Tezi), Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 13-17.
- Ünal, E., Özçatal, M., Taktak, Ş., Evcin, A., & Kayalı, Y.** (2015). Saf Titanyum İmplantın Asit ve Alkali İşlemler ile Yüzey Modifikasyonu. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 15(3), 6-13.
- Ürgen, M.** (1997). Modern Yüzey İşlem Teknolojileri ve Türkiye'deki Gelişmeler. 9. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi Bildiriler Kitabı, 1, 333-348.
- Üstel, F., Soykan, Ş., Çelik, E., & Avcı, E.** (1995). Plazma Sprey Kaplama Teknolojisi, *Metalurji Dergisi*, Vol. 97, No. 1, 31-37.
- Xu, L. J., Xiao, S. L., Jing, T. I. A. N., & Chen, Y. Y.** (2013). Microstructure, mechanical properties and dry wear resistance of β -type Ti-15Mo-xNb alloys for biomedical applications. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 23(3), 692-698.
- Yelten A.** (2010). *Sol-Jel yöntemi ile üretilmiş Alümina-Bovine Hidroksiapatit (BHA) Kompozitlerinin özellikleri ve Karakterizasyonu* (Yayınlanmış Yüksek Lisans Tezi), İstanbul Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 53-54.
- Yeni, E.A.** (2015). *Biyomalzeme Uygulamalarında Gözenekli Ti6Al4V Alaşımının Yüzey Aktivasyonu ve Karakterizasyonu* (Yayınlanmış Yüksek Lisans Tezi), Anadolu Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 1.
- Yeniyol, S.** (2006). *Saf Titanyum İmplant Yüzeylerinin Değişik Yöntemlerle Modifikasyonu ve Karakterizasyonu- in vitro Çalışma*, (Yayınlanmış Doktora Tezi), İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 13-14.
- Yıldız, H.** (2010). *Biyomedikal Uygulamalarda Kullanılan Ti6Al4V Alaşımının Yüzey Modifikasyonu ve in vitro Biyoaktivitesinin İncelenmesi*, (Yayınlanmış Yüksek Lisans Tezi) Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 23-24.
- Yılmaz, S. O., Teker, T., & Karataş, S.** (2016). Wear behavior of iron boride coating on AISI 4140. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 52(1), 119-127.
- Zhecheva, A., Sha, W., Malinov, S., & Long, A.** (2005). Enhancing the microstructure and properties of titanium alloys through nitriding and other surface engineering methods. *Surface and Coatings technology*, 200(7), 2192-2207.