

**T.C.
ERZİNCAN BİNALİ YILDIRIM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**NİTRÜRLENMİŞ VE BORLANMIŞ AISI 316L PASLANMAZ
ÇELİĞİN YAPISAL, TRİBOLOJİK VE ELEKTROKİMYASAL
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Burak KÖSEOĞLU

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Mevra ASLAN

**MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI**

**ERZİNCAN
2021**

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

NİTRÜRLENMİŞ VE BORLANMIŞ AISI 316L PASLANMAZ ÇELİĞİN YAPISAL, TRİBOLOJİK VE ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Burak KÖSEOĞLU

Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Mevra ASLAN

İnsan vücudunda implant malzemesi olarak kullanılan bir biyomalzemenin, yeterli mekanik özellikler, yüksek aşınma ve korozyon direnci gibi başlıca özellikleri karşılaması beklenir. İmplant malzemesi olarak sıkça kullanılan metalik biyomalzemelerden birisi de AISI 316L paslanmaz çeliktir. AISI 316L paslanmaz çeliklerin özelliklerini iyileştirmek amacıyla çeşitli termokimyasal yüzey işlemleri yapılmaktadır. Bu çalışmada, biyomalzeme olarak kullanılan AISI 316L paslanmaz çeliğe 500 °C sıcaklıkta 3 ve 6 saat boyunca plazma nitrürlenme işlemi ile 950 °C'de 2 ve 6 saat boyunca paket (kutu) borlama işlemi uygulanmıştır. İşlemler sonrası yapısal özellikler XRD, SEM ve EDS analizleri ile, ıslanabilirlik özellikler temas açısı ölçümleri ile, mekanik özellikler mikrosertlik ölçümleri ile ve yüzey pürüzlülüğü 3D profilometre ile karakterize edilmiştir. Kaplama işleminden sonra elektrokimyasal özelliklerin belirlenmesi için açık devre potansiyeli (OCP) ve potansiyodinamik polarizasyon deneyleri laboratuvar şartlarında hazırlanan yapay vücut sıvısı (SBF) içerisinde yapılmıştır. İşlemsiz ve kaplanmış numunelerin tribolojik özelliklerinin belirlenmesi için hem kuru hem de sıvı ortamda aşınma testleri yapılmıştır. Yapılan çalışma sonucunda, uygulanan yüzey işlemlerinin her ikisinin de AISI 316L paslanmaz çeliğin yapısal, tribolojik ve mekanik özelliklerini iyileştirdiği görülmüştür. Elde edilen sonuçlara göre en iyi aşınma performansı ve sertlik değeri 950 °C'de 6 saat paket borlanmış numunelerden elde edilmiştir. Yapılan elektrokimyasal deneyler sonucunda plazma nitrürlenmiş numunelerin işlemsiz numunelere göre korozyon direnci değerlerinin yakın olmasına karşın, sonuç olarak işlemsiz 316L paslanmaz çeliğin korozyon direncinin, plazma nitrürlenmiş numunelere göre daha iyi olduğu görülmektedir.

2021, 116 Sayfa

Anahtar Kelimeler: AISI 316L paslanmaz çelik, Aşınma, Elektrokimyasal korozyon, Paket (kutu) borlama, Plazma nitrürlenme

ABSTRACT

MSc Thesis

INVESTIGATION OF THE STRUCTURAL, TRIBOLOGICAL AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF NITRIDED AND BORONIZED AISI 316L STAINLESS STEEL

Burak KÖSEOĞLU

Erzincan Binali Yıldırım University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Mechanical Engineering

Supervisor: Asist. Prof. Dr. Mevra ASLAN

A biomaterial used as an implant material in the human body is expected to meet the main properties such as sufficient mechanical properties, high wear and corrosion resistance. One of the metallic biomaterials frequently used as implant material is AISI 316L stainless steel. Various thermochemical surface treatments are performed to improve the properties of AISI 316L stainless steels. In this study, plasma nitriding process at 500 °C temperature for 3 and 6 hours and packet (box) boronization at 950 °C for 2 and 6 hours was applied to AISI 316L stainless steel used as a biomaterial. Post-processing structural properties were characterized by XRD, SEM and EDS analysis, wettability properties contact angle measurements, mechanical properties microhardness measurements and surface roughness 3D profilometer. After the coating process, open circuit potential (OCP) and potentiodynamic polarization experiments were performed in artificial body fluid (SBF) prepared under laboratory conditions in order to determine the electrochemical properties. In order to determine the tribological properties of untreated and coated samples, wear tests were carried out in both dry and liquid environments. As a result of the study, it has been observed that both the applied surface treatments improve the structural, tribological and mechanical properties of AISI 316L stainless steel. According to the results, the best wear performance and hardness value were obtained from 6 hours packed boronized samples at 950 °C. As a result of the electrochemical experiments, although the corrosion resistance values of plasma nitrided samples are close compared to untreated samples, as a result, it is seen that the corrosion resistance of untreated 316L stainless steel is better than plasma nitrided samples.

2021, 116 Pages

Keywords: AISI 316L stainless steel, Electrochemical corrosion, Pack (box) boriding, Plasma nitriding, Wear

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın tamamlanmasında yardımını, anlayışını, desteğini ve zamanını esirgemeyen değerli tez danışmanım Sayın Dr. Öğr. Üyesi Mevra ASLAN'a sonsuz saygılarımı ve teşekkürlerimi sunarım.

Daima yol gösterici olan, bilgilerini ve ilgilerini hiçbir zaman esirgemeyen değerli hocalarım Sayın Prof. Dr. Ayhan ÇELİK'e, Sayın Prof. Dr. Ali Fatih YETİM'e ve Sayın Arş. Gör. Yusuf Burak BOZKURT'a teşekkürlerimi sunarım. Çalışmamın tamamlanmasında emeği geçen Sayın Dr. Öğr. Üyesi Yakup UZUN'a, Sayın Dr. Öğr. Üyesi Onur ÇOMAKLI'ya ve Sayın Öğr. Gör. Mustafa YAZICI'ya teşekkürlerimi sunarım.

Tezimin deneysel çalışmalarında yapılan kaplamalarda emeği geçen DÖKSAN ISIL İŞLEM ve ARGE MERKEZİ A.Ş ve VEZNELİ AŞINDIRICI SANAYİ A.Ş.'ne teşekkürlerimi sunarım.

Hayatımın her döneminde yanımda olan, maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen, bugünlere gelmemi sağlayan canım aileme teşekkürlerimi ve şükranlarımı sunarım.

Burak KÖSEOĞLU

Temmuz, 2021

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	i
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vii
TABLolar LİSTESİ.....	x
SİMGELER ve KISALTMALAR	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	12
2.1. Biyomalzemeler	12
2.1.1. Polimerik biyomalzemeler.....	13
2.1.2. Seramik biyomalzemeler	13
2.1.3. Kompozit biyomalzemeler.....	14
2.1.4. Metalik biyomalzemeler	15
2.1.4.1. Kobalt esaslı alaşımlar	16
2.1.4.2. Titanyum ve alaşımları.....	17
2.1.4.3. Paslanmaz çelikler.....	18
2.2. Biyomalzemelerin Korozyon Direnci	20
2.3. Termokimyasal Yüzey İşlemler	22
2.4. Difüzyon	23
2.5. Plazma Hali	24
2.6 Plazmanın Elemanları ve Özellikleri.....	27
2.6.1. Plazmanın özellikleri	28
2.7. Plazmanın Elde Edilme Yöntemi	28
2.8. Plazma ile Yapılan Termokimyasal Yüzey İşlemleri.....	31
2.8.1. Plazma nitrüleme işlemi	31
2.8.1.1. Plazma nitrüleme işleminin mekanizması	32
2.9. Borlama	33
2.9.1. Bor elementi.....	34
2.9.2. Borür tabakası ve borür tabakasının oluşumu	34

2.9.3. Borür tabakasına alaşım elementinin etkisi	38
2.9.4. Borlama işleminin avantaj ve dezavantajları	39
2.9.5. Borlama yöntemleri	40
2.9.5.1. Gaz borlama	40
2.9.5.2. Sıvı borlama	42
2.9.5.3. Plazma borlama	42
2.9.5.4. Katı borlama	42
2.9.5.4.1. Macunlama (pasta) ile borlama	43
2.9.5.4.2. Paket (kutu) Borlama	43
2.9.5.4.2.1. Paket Borlama İşleminin Mekanizması	45
2.10. Korozyon Mekanizması	46
2.11. Elektrokimyasal polarizasyon	47
2.12. Triboloji	52
2.12.1. Sürtünme	53
2.12.2. Aşınma	54
2.12.2.1. Adeziv aşınma	55
2.12.2.2. Abraziv aşınma	55
2.12.2.3. Yorulma aşınması	56
2.12.2.4. Eroziv aşınma	57
2.12.2.5. Koroziv aşınma	57
3. MATERYAL ve YÖNTEM	58
3.1. Materyal	58
3.2. Yöntem	58
3.2.1. Plazma nitrüleme işlemi	58
3.2.2. Paket borlama işlemi	60
3.2.3. XRD, SEM ve EDS analizi	61
3.2.4. Mikrosertlik ölçümleri	62
3.2.5. Tribolojik deneyler	62
3.2.6. 3D yüzey profilometre analizleri	63

3.2.7. Elektrokimyasal deneyler	64
3.2.8. Temas açısı ölçümleri	66
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	67
4.1. XRD Analizleri	67
4.2. Mikroyapı Analizleri	68
4.3. Mikrosertlik İncelemeleri	76
4.4. Tribolojik Test Sonuçları	78
4.4.1. Sürtünme analizleri	78
4.4.2. Aşınma analizleri	81
4.4.3. Aşınma testi sonrası SEM görüntüleri	84
4.5. Elektrokimyasal Analizler	91
4.5.1. Açık devre potansiyeli (OCP) ölçümleri	91
4.5.2. Tafel analizleri	93
4.5.3. Korozyon testi sonrası SEM görüntüleri	95
5. SONUÇ ve ÖNERİLER	98
KAYNAKLAR	101
EKLER	116
Ek-1. Tez Çalışması Süresince Yapılan Akademik Çalışmalar	116

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1. 316L paslanmaz çeliğin krom içeriğini gösteren (kesikli kırmızı çizgi ile) demir-krom denge diyagramı	20
Şekil 2.2. Boşluk difüzyonu (a) ve ara yer difüzyon (b) şematik gösterimleri	24
Şekil 2.3. Maddenin dört hali	25
Şekil 2.4. Farklı boşalma tiplerinin voltaj-akım karakteristiği	31
Şekil 2.5. Plazma nitrürleme işleminin metalik malzemeler için mekanizması	33
Şekil 2.6. Yüzeyde borür tabakası oluşumunun şematik gösterimi	35
Şekil 2.7. Fe ₂ B katmanı boyunca bor konsantrasyon profili	36
Şekil 2.8. Fe ₂ B kristallerinin termokimyasal büyüme aşamalarının şematik gösterimi	38
Şekil 2.9. Borlama tekniklerinin sınıflandırılması	41
Şekil 2.10. Paket borlama işlem mekanizması	45
Şekil 2.11. Teorik bir polarizasyon diyagramı	48
Şekil 2.12. Tafel ekstrapolasyonu polarizasyon eğrisi	49
Şekil 2.13. Pasifleşebilen bir malzemenin örnek polarizasyon eğrisi	51
Şekil 2.14. Sürtünme kuvvetini meydana getiren kuvvetler	54
Şekil 2.15. Adeziv aşınma mekanizması	55
Şekil 2.16. İki ve üç elemanlı abraziv aşınma mekanizması	56
Şekil 2.17. Yorulma aşınması mekanizması	56
Şekil 2.18. Eroziv aşınma mekanizması	57
Şekil 2.19. Koroziv aşınma mekanizması	57
Şekil 3.1. Plazma yüzey işlem ünitesinin şematik gösterimi	60
Şekil 3.2. Katı borlama işleminin şematik gösterimi	61
Şekil 3.3. Pim-disk aşınma cihazının şematik gösterimi	63
Şekil 3.4. 3D optik mikroskobu (profilometre)	63
Şekil 3.5. Korozyon test düzeneği	65
Şekil 3.6. Temas açısı ölçüm cihazı	66
Şekil 4.1. İşlemsiz ve farklı işlem şartlarında plazma ile nitrürlenmiş ve paket borlama yöntemi ile borlanmış olan 316L paslanmaz çeliğe ait XRD grafiği	67

Şekil 4.2. 316L paslanmaz çeliğin yüzey morfolojisi a) İşlemsiz b) 500 °C 3 saat plazma nitrülenmiş c) 500 °C 6 saat plazma nitrülenmiş d) 950 °C 2 saat paket borlanmış e) 950 °C 6 saat paket borlanmış.....	69
Şekil 4.3. 500 °C’de 3 (a) ve 6 (b) saat boyunca nitrüleme uygulanmış olan numunelere ait kesit görüntüsü.....	70
Şekil 4.4. 950 °C’de 2 (a) ve 6 (b) saat boyunca paket borlama uygulanmış olan numunelere ait kesit görüntüsü.....	71
Şekil 4.5. 316L paslanmaz çeliğin EDS analiz sonuç grafikleri a) 500 °C-3 saat plazma nitrülenmiş b) 500 °C-6 saat plazma nitrülenmiş c) 950 °C-2 saat paket borlanmış d) 950 °C-6 saat paket borlanmış	72
Şekil 4.6. İşlemsiz, nitrülenmiş ve borlanmış 316L paslanmaz çeliğin temas açısı-yüzey pürüzlülüğü ilişkisi	74
Şekil 4.7. İşlemsiz (a), 500 °C’de 3 (b) ve 6 (c) saat plazma nitrülenmiş, 950 °C’de 2 (d) ve 6(e) saat paket borlanmış numune yüzeylerine ait temas açısı ölçümleri..	75
Şekil 4.8. Farklı şartlarda plazma nitrülenmiş ve paket borlanmış 316L paslanmaz çeliğin sertlik dağılımı.....	76
Şekil 4.9. Alümina bilye kullanılarak kuru ortam şartlarında yapılan aşınma testleri sonrası elde edilen sürtünme katsayısı-zaman grafikleri.....	78
Şekil 4.10. Alümina bilye kullanılarak yapay vücut sıvısı (SBF) içinde yapılan aşınma testleri sonrası elde edilen sürtünme katsayısı-zaman grafikleri.....	79
Şekil 4.11. 316L bilye kullanılarak kuru ortam şartlarında yapılan aşınma testleri sonrası elde edilen sürtünme katsayısı-zaman grafikleri	79
Şekil 4.12. 316L bilye kullanılarak yapay vücut sıvısı (SBF) içinde yapılan aşınma testleri sonrası elde edilen sürtünme katsayısı-zaman grafikleri.....	80
Şekil 4.13. Alümina (a) ve 316L (b) aşındırıcı bilye kullanılarak elde edilen aşınma oranı grafikleri	82
Şekil 4.14. Alümina bilye kullanılarak kuru ortamda aşınmaya maruz kalan işlemsiz (a) ve 950°C’de 6 saat borlanmış (b) numuneler ile SBF ortamında aşınmaya maruz kalan işlemsiz (c) ve 950°C’de 6 saat borlanmış (d) numunelerin aşınma işlemi sonrası 3D yüzey görüntüleri	83
Şekil 4.15. 316L bilye kullanılarak kuru ortamda aşınmaya maruz kalan işlemsiz (a) ve 950°C’de 6 saat borlanmış (b) numuneler ile SBF ortamında aşınmaya maruz	

kalan işlemsiz (c) ve 950°C’de 6 saat borlanmış (d) numunelerin aşınma işlemi sonrası 3 boyutlu yüzey görüntüleri	83
Şekil 4.16. a) İşlemsiz b)500 °C-3s c) 500 °C-6s plazma nitrülenmiş ve d) 950 °C-2s e) 950 °C-6s paket borlanmış numunelerin alümina bilye ile kuru ortamda aşınma işlemi sonrası SEM görüntüleri	85
Şekil 4.17. a) İşlemsiz b)500 °C-3s c) 500 °C-6s plazma nitrülenmiş ve d) 950 °C-2s e) 950 °C-6s paket borlanmış numunelerin alümina bilye ile SBF ortamda aşınma işlemi sonrası SEM görüntüleri	87
Şekil 4.18. a) İşlemsiz b)500 °C-3s c) 500 °C-6s plazma nitrülenmiş ve d) 950 °C-2s e) 950 °C-6s paket borlanmış numunelerin 316L bilye ile kuru ortamda aşınma işlemi sonrası SEM görüntüleri.....	89
Şekil 4.19. a) İşlemsiz b)500 °C-3s c) 500 °C-6s plazma nitrülenmiş ve d) 950 °C-2s e) 950 °C-6s paket borlanmış numunelerin 316L bilye ile SBF ortamda aşınma işlemi sonrası SEM görüntüleri.....	90
Şekil 4.20. İşlemsiz, nitrülenmiş ve borlanmış AISI 316L paslanmaz çeliğe ait açık devre potansiyel (OCP) eğrileri	92
Şekil 4.21. İşlemsiz, nitrülenmiş ve borlanmış AISI 316L paslanmaz çeliğe ait akım yoğunluğu-gerilim eğrileri	95
Şekil 4.22. İşlemsiz (a), 500 °C’de 3 (b) ve 6 (c) saat nitrülenmiş, 950 °C’de 2 (d) ve 6 (e) saat borlanmış numunelerin korozyon testi sonrası elde edilen SEM görüntüleri	96

TABLÖLAR LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1. Titanyum ve alaşımlarının mekanik özellikleri.....	17
Tablo 2.2. Yüzey işleme metodlarının sınıflandırılması	23
Tablo 2.3. Plazmaların kökeni, güç kaynağı, sıcaklığı ve basıncına göre sınıflandırılması	29
Tablo 2.4. Farklı substrat malzemelerinin borlanması sırasında oluşan farklı borür fazlarının erime noktası ve mikro sertliği	34
Tablo 2.5. Bazı ticari EKABOR® tozları.....	45
Tablo 2.6. Tribolojinin yapısı.....	52
Tablo 2.7. Aşınma çeşitleri.....	55
Tablo 3.1. AISI 316L paslanmaz çelik malzemesinin kimyasal kompozisyonu (Ağırlıkça %)	58
Tablo 3.2. AISI 316L paslanmaz çelik malzemesinin mekanik özellikleri.....	58
Tablo 3.3. Borlama işleminde kullanılan Ekabor II borlama tozunun özellikleri	61
Tablo 3.4. Aşınma deney şartları.....	63
Tablo 3.5. pH 7,25, 1L için SBF'nin hazırlanması	64
Tablo 3.6. Tafel tekniğinde kullanılan kurulum verileri	66
Tablo 4.1. Farklı işlem şartlarında kaplanmış olan 316L paslanmaz çeliğin elementel analizi	73
Tablo 4.2. 316L paslanmaz çeliğin farklı şartlarda plazma nitrüleme ve paket borlama işlemi sonrası elde edilen yüzey sertliği, tabaka kalınlığı ve yüzey pürüzlülük değerleri.....	77
Tablo 4.3. İşlemsiz, nitrülenmiş ve borlanmış olan 316L paslanmaz çeliğin farklı ortam ve farklı aşındırıcı bilye kullanılarak yapılan aşınma sonrası test sonuçları	81
Tablo 4.4. İşlemsiz, nitrülenmiş ve borlanmış AISI 316L paslanmaz çeliğe ait korozyon test sonuçları.....	94

SİMGELER ve KISALTMALAR

Simgeler

B	Bor
C	Karbon
Co	Kobalt
E_{ip}	İlk Pasifleşme Gerilimi
E_{kor}	Korozyon Potansiyel
E_p	Birinci Pasivasyon Bölgesi
eV	Elektron Volt
Fe	Demir
F_N	Normal Kuvvet
F_S	Sürtünme Kuvveti
H	Hidrojen
HV	Vickers Sertlik Birimi
I_{kor}	Korozyon Akım Yoğunluğu
i_a	Anodik Akım Yoğunluğu
i_c	Katodik Akım Yoğunluğu
mm	Milimetre
N	Azot
N	Newton
O ₂	Oksijen
Q	Aktivasyon Enerjisi
V	Volt
α	HMK Yapılı Demir Fazı
γ	YMK Yapılı Demir Fazı
γ_N	Genişlemiş Ostenit Fazı
η_a	Anodik Polarizasyon
η_c	Katodik Polarizasyon
μ	Sürtünme Katsayısı
μm	Mikrometre

Kısaltmalar

AISI	American Iron and Steel Institute (Amerikan Demir ve Çelik Enstitüsü)
Al ₂ O ₃	Alümina
ASTM	Amerikan Test ve Materyaller Topluluğu
B ₂ H ₆	Diboran
B ₄ C	Bor Karbür
BBBr ₃	Bor Bromür
BCl ₃	Bor Klorür
°C	Santigrat Derece
(C ₂ H ₅) ₃ B	Trietil Boran
CrN	Krom Nitrür
ÇE	Çalışma Elektrodu
DC	Doğru Akım
EDS	Enerji Dağılımlı X-Işını Spektrometresi
EIS	Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
Fe ₂ B	Demir Diborür
FeB	Demir Borür
GPa	Gigapascal
HMK	Hacim Merkezli Kübik Kafes Sistemi
H ₂ SO ₄	Sülfirik Asit
HSP	Hegzagonal Sıkı Paket Kafes Sistemi
ICDD	Uluslararası Kırınım Verileri Merkezi
KBF ₄	Potasyum Tetrafloroborat
KE	Karşıt Elektrodu
MPa	Megapaskal
NaCl	Sodyum Klorür
OCP	Açık Devre Potansiyeli
OECD	Ekonomik Kalkınma ve İşbirliği Örgütü
RE	Referans Elektrodu

RF	Radyo Frekansı
SBF	Yapay Vücut Sıvısı
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SiC	Silisyum Karbür
WC	Tungsten Karbür
XRD	X-Işını Kırınım Ölçer
YMK	Yüzey Merkezli Kübik Kafes Sistemi



1. GİRİŞ

Hastalık ya da yaralanma tedavilerinde çeşitli cihazlar ve materyaller kullanılmaktadır (Park ve Lakes, 2007). Bu cihazlar “implante edilebilir tıbbi cihazlar” olarak adlandırılır ve bunları üretmek için kullanılan uygun malzemeler de “biyomalzemeler” olarak adlandırılır (Jensen, 2009). Bir biyomalzeme, canlı dokuların veya organların işlevlerini desteklemek ya da değiştirmek için canlı bir sistem içine implantasyon veya bu sisteme dahil olmak için kullanılan herhangi bir sistemik, farmakolojik olarak eylemsiz madde veya madde kombinasyonu olarak tanımlanır (Bhat, 2002).

Yaşlandıkça, eklemlerin artritik hale gelmesi, kemiklerin kırılma eğilimi, dişlerin aşınmaya başlaması, işitme ve görmede azalma meydana gelmesi gibi çeşitli hastalıkların ortaya çıkma oranlarının artması ve böylece yaşam şartlarının sınırlandırılması ile birlikte sosyal baskı ile karşı karşıya kalınmaktadır (Wilson, 2018). Bu ve benzeri sorunlardan kurtulmak ya da sorunları azaltmak için biyomalzemelere ihtiyaç duyulmaktadır.

Tarihe bakıldığında, biyomalzemelerin geçmiş zamanda da kullanıldığı gözlemlenmiştir. 3000 yaşındaki bir mumyada, hastaya yardım etmek amacıyla protez hazırlandığına, 2000 yıl önce Çin, Aztek ve Romalılar tarafından diş onarımında altının kullanıldığına dair kanıtlar vardır (Santos vd., 2017). Son 50 yılda ise geliştirilen kalp pilleri, lensler, eklem implantları ve yapay kalp kapakçıkları gibi yenilikçi cihazlar sayesinde toplumun yaşam süresi ve yaşam kalitesi önemli ölçüde artmıştır (Jensen, 2009). Sonuç olarak biyomalzemelere dayalı implantlar ve tedavi yöntemleri günümüzde sağlık hizmetlerinin ayrılmaz bir parçası haline gelmiştir (Agrawal vd., 2014).

Bir malzemenin biyomalzeme olarak kabul edilebilmesi için bazı özellikler sağlaması beklenir. Bunlar (Santos vd., 2017; Park ve Lakes, 2007):

- Biyouyumlu olması
- Biyofonksiyonel olması
- Yeterli mekanik dayanıma sahip olması
- Alerjik semptomlara neden olmaması
- Ekonomik ve tekrar üretilebilir olması
- Sterilize edilebilir olması
- Uygun ağırlık ve yoğunluğa sahip olması

Biyomalzemeler metalik, seramik, polimerik ve kompozitler gibi farklı sınıflandırma materyallerinden oluşabilir. Metaller, biyomedikal cihazlar, implantlar ve cerrahi aletler için materyal olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Biyomalzemelerin üretimi için kullanılan malzemeler arasında, metaller iyi mekanik özellikleri, yüksek mukavemetleri, üretim kolaylığı ve düşük maliyetleri ile öne çıkmaktadırlar. Biyomedikal alanda kullanılan metaller: paslanmaz çelikler, kobalt bazlı alaşımlar, titanyum ve alaşımları ve diğer metaller- metal bazlı alaşımlar olmak üzere dört kategoride sınıflandırılmaktadırlar (Agrawal vd., 2014; Santos vd., 2017).

Düşük karbonlu östenitik bir çelik olan 316L paslanmaz çeliğin kimyasal bileşimi, hassaslaşma olasılığını azalttığı için malzemeyi kaynak bağlantılarında, giydirmede ve katmanlı imalatla kullanım için mükemmel kılar. 316L paslanmaz çelik malzemenin sertleşmeye karşı bir eğilimi olmasına rağmen iyi bir işlenebilirlik sergiler. 316L paslanmaz çelikler kriyojenik sıcaklıklarda bile iyi süneklik, kaynak yapılabilirlik ve tokluk sağlarlar. Yüksek sıcaklıklarda sünme, kopma gerilimi ve gerilme mukavemeti, diğer krom-nikel paslanmaz çeliklere kıyasla daha yüksektir (Belsvik, 2018).

Bu özelliklerinden dolayı, 316L paslanmaz çelikler karadan açık deniz yapılarına, deniz ortamlarından gıda endüstrisine ve tıbbi implantlara kadar çok çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır (Belsvik, 2018). Biyomedikal uygulamalarda, 316L paslanmaz çelikler, çivi, vida, plaka ve tel gibi uygulamalarla ortopedik cerrahide, elektrik terminali ve stent gibi uygulamalarla kardiyovasküler cerrahide ve bıçaklar, iğneler gibi çok sayıda cerrahi aletde yaygın olarak kullanılmaktadır (Choi,2019).

Bir biyomalzemenin temel şartı, materyalin ve çevresindeki fizyolojik ortamın birbiri üzerinde istenmeyen bir etkiye sahip olmadan bir arada bulunması gerektiğidir (Nouri ve Wen, 2015). Fakat özellikle yapılan kalça protezi ameliyatlarının yaklaşık %10 ile 20'si başarısız implantların değiştirilmesinden dolayı yapılmaktadır. On yıllık tipik implant ömrü süresi, aynı hastanın yaşamı boyunca birkaç kez aynı prosedürden geçmek zorunda kalmasına sebep olur. Bu, düşük bir yaşam kalitesi sunar ve hem hasta hem de devlet için ekstra bir maliyet oluşturur. İmplantın gevşemesi ve aşınması nedeniyle iyonların salınması implantın başarısız olmasının en önemli sebepleridir (Chikarakara, 2012). Ek olarak vücut sıvısının oluşturduğu korozyon ortamından dolayı da implant ömrünün azaldığı gözlemlenmiştir (Prasad vd., 2017).

Biyouyumluluk, biyomalzemelerin en önemli özelliklerinden biri olup, bir maddenin insan vücudunda var olabilme kabiliyeti ve bunların uyumluluğudur (Rezaie vd., 2015). Biyomalzeme olarak kullanılacak her malzemenin biyouyumluluk testlerinden geçmesi gerekmektedir. Biyouyumluluğunun belirlenmesinde kullanılmakta olan çeşitli yöntemler vardır. Biyouyumluluğun değerlendirilmesi, klinik uygulamalarından önce tüm materyaller veya cihazlar için zorunlu bir ön koşuldur. Bu testlerden bazıları canlılar üzerinde gerçekleştirilen (in vivo) deneyler iken bazıları da laboratuvar ortamında gerçekleştirilen (in vitro) deneylerdir. Eğer malzemeler ya da cihazlar, testlerin gerekliliklerini karşılırsa biyolojik güvenliğe sahip olduğu kabul edilir (Williams, 2012; Giardino vd., 2017).

Yüzey, biyomalzemelerin biyolojik ortamla (kemik, yumuşak doku, kan) bulunduğu ve etkileştiği bir arayüz olduğundan, yüzey özellikleri, sonuçta vücuttaki bir biyomalzemenin reddini veya kabulünü belirleyen ana faktörlerdir (Nouri ve Wen, 2015). Bir biyomalzemenin belirli bir uygulama için uygun özellikleri vermesi istendiğinde, çevre ile temas eden parçanın veya yüzeyinin değiştirilmesi ya da işleme tabi tutulması gerekir (Nedela vd., 2017).

Termokimyasal bir işlem sırasında, karbon, azot veya bor gibi yabancı atomlar metal kafese sokulur, kafes distorsiyonu yaratması ve ayrıca demir ve alaşım elementleriyle reaksiyona girmesi amaçlanır. Termokimyasal işlemlerden bazıları yüksek yüklere dayanabilen derin sertleşmeyi hedeflerken, diğerleri darbelere karşı direnci arttırmak, sürtünme katsayısını düşürmek ve korozyon direncini artırmak için sadece yüzeyde yüzeysel sertleşme ve bazı durumlarda sadece bir faz dönüşümünü hedefler (Winter vd., 2015).

Termokimyasal yüzey işlemlerinden biri olan borlama, termokimyasal bir işlemle malzeme yüzeyinin bor ile zenginleştirilmesi olarak tanımlanır. Borlama birçok metal ve metal alaşımına uygulanabilir. Borlama prosesi, fiziksel ve kimyasal borlama teknikleri olmak üzere 2 ana gruba ayrılır. Kimyasal borlama teknikleri ise katı ortamda borlama, sıvı ortamda borlama ve gaz ortamında borlama olmak üzere 3 farklı gruba ayrılır (Kulka, 2019).

Termokimyasal yüzey işlemlerinden biri olan paket (kutu) borlama, daha az ambalajlama ekipmanı gerektirmesi, borlama tozu karışımının bileşimini değiştirme olasılığı, işlemin

düşük maliyetli ve kolay olması gibi avantajlarından dolayı diğer tekniklere göre daha çok tercih edilir (Joshi ve Hosmani, 2014). Bu avantajlarından dolayı, gerçekleştirilen çalışmada paket borlama yöntemi tercih edilmiştir.

Selçuk vd. (2000) yaptıkları çalışmada borlanmış ve karbonlanmış AISI 1020 ve 5115 çeliklerin aşınma davranışını, mikroyapısını, aşınmış yüzeyini ve sertlik dağılımını incelemiştir. Numunelerin aşınma davranışı ve sürtünme özellikleri, kayma mesafesi ve yükün bir fonksiyonu olarak belirlenmiş ve sonuçlar birbiriyle karşılaştırılmıştır. Borlanmış AISI 1020 çeliğinin ağırlık kaybının karbonlanmış AISI 5115 çeliklere göre daha düşük olduğu görülmüştür. AISI 1020 çeliği üzerinde elde edilen borlanmış tabakaların sertliği, karbürleşmiş AISI 1020 ve 5115 çeliklerinkinden daha yüksektir. Borlanmış katman üzerinde karbonlanmış olandan daha düşük bir sürtünme kuvveti elde edilmiştir. Kuru kayma koşulları altında, borlanmış 1020 çeliğin aşınma direnci, karbonlanmış 1020 ve 5115 çeliklerinkinden daha yüksektir.

Jain ve Sundararajan (2002) yaptıkları çalışma ile 940 °C’de 2 saat boyunca borlanmış düşük karbonlu çelikte yeterli kalınlık ve özellikte borid kaplama oluşturmak için gereken optimum paket kalınlığını tahmin etmeye çalışmışlardır. Düşük karbonlu çelik numuneler 2–25 mm aralığında değişen paket kalınlıkları ile borlanmış ve ortaya çıkan borid kaplamalar kalınlık, mikroyapı, mikro sertlik profili ve aşınma direnci açısından incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde düşük karbonlu çelikte optimum kalınlık, mikro yapı ve özelliklere sahip borid kaplamaları elde etmek için minimum 10 mm paket kalınlığının gerekli olduğu belirlenmiştir.

Mejía-Caballero vd. (2015) yapmış olduğu bir çalışmada işlemsiz ve borlanmış AISI 316L çeliklerin korozyon direncini, simüle edilmiş bir vücut sıvısına (Hanks çözeltisi) 10 günlük daldırma sırasında değerlendirilmiştir. 1223 K ve 6 saat maruziyette toz paket borlama işlemi kullanılarak FeB / Fe₂B tabakası elde edilmiştir. SEM, XPS, EDS gibi cihazlar ile analiz yapılmış olup elde edilen sonuçlar değerlendirilmiştir. AISI 316 L borlanmış çelik makul bir korozyon direnci sağlamasına rağmen, işlemsiz çelik numuneler daha yüksek direnç değerleri sergilemiştir. Ayrıca, borid kaplama, elektrokimyasal test sırasında biriken yüksek korozyon ürünü içeriği gösteren bir çatlak kırılması meydana getirmiştir.

Özdemir vd. (2009) 316L paslanmaz çelik üzerine paket borlama işlemi yapmıştır. Bu borlama 2, 4 ve 8 saat boyunca 1073, 1148 ve 1223 K'de katı bir Ekabor toz ortamı kullanılarak yapılmıştır. Borür tabakasının kalınlığı işlem süresi ve sıcaklığa bağlı olarak 7 ile 87 mm arasında değişmiştir. Borür tabakasının sertliği 1700 HV'nin üzerindeyken, taban malzemenin sertliği yaklaşık 180 HV olmuştur. Bu çalışma için borür büyümesinin aktivasyon enerjisi 199 kJ/mol olarak belirlenmiştir.

Demir borid kaplamalarının çelikleri agresif korozyon ortamlarına karşı koruyup koruyamayacağını bulmak amacıyla Kariofillis vd. (2006), AISI H13 çeliğini paket borlama yöntemiyle kaplamış ve oda sıcaklığında, asit solüsyonları kullanarak AISI H13 çeliğinin korozyon davranışını incelemiştir. Borlanmış numunelerin, işlemsiz numunelerden daha elektropozitif olduğunu tespit etmişlerdir. Borlanmış numunelerin, işlemsiz numunelere göre daha iyi bir korozyon direncine sahip olduğunu tespit etmişlerdir.

Campos vd. (2006), 4 ve 6 saat boyunca 1173, 1223 ve 1273 K sıcaklıkta macun borlama yöntemi ile borlanmış AISI 304 çeliğindeki kaplamaların korozyon direncini incelemiştir. Çelik yüzeye 4 ve 5 mm bor pasta kalınlıkları uygulanmıştır. En iyi korozyon direncinin, 4 saat boyunca 1273 K sıcaklıkta yapılan kaplamada elde edildiğini belirlemişlerdir.

Literatürde, α fazından β fazına geçiş sıcaklığına yakın bir sıcaklıkta borlanmış Cp-Ti'nin mekanik ve korozyon özellikleri ile ilgili çok az araştırma bulunabilmiştir. Duan vd. (2020), 860, 880, 900 ve 920 °C sıcaklıklarda 5, 10, 15 ve 20 saat paket borlama işlemi yapmış ve Cp-Ti numunelerin korozyon özelliklerini incelemiştir. Hem α hem de β fazı sıcaklıklarında, borür katmanının dış tarafı TiB₂ katmanından, iç tarafının ise TiB katmanından oluştuğunu belirtmişlerdir. 920 °C'de 20 saat boyunca borlanan numunenin, 20 saat 880 °C'de borlanan numunenin aşınma direncinden daha iyi olduğunu tespit etmişlerdir. Paket borlama metodu ile kaplanmış olan Cp-Ti'nin korozyon potansiyelinin NaCl (ağırlıkça %3,5) ve H₂SO₄ (ağırlıkça %5) çözeltilerinde incelenmesi sonucunda, 920 °C'de 20 saat boyunca borlanan numunenin, 20 saat boyunca 880 °C'de borlanan numunenin korozyon direncinden daha iyi olduğunu tespit etmişlerdir.

Mejia-Caballero vd. (2020), nötr klorür-sülfat sulu çözeltisine 5 gün batırılmış, borlanmış X12CrNiMoV12-3 çeliğinin korozyon davranışını incelemiştir. 6 saat boyunca 1223 K sıcaklıkta toz paket borlama metodu kullanılarak yapılan kaplama sonucunda numune

yüzeyinde borid tabakası (FeB /Fe₂B) oluştuğu gözlemlenmiştir. İşlemsiz numunenin klorür çözeltisine daldırılmasının 1. ve 5. günlerindeki açık devre potansiyeli (E_{OCP}) değerlerinin, borlanmış X12CrNiMoV12-3 çelik için tahmin edilen değerlere (- 0,462 ve - 0,469 V) göre daha pozitif değerlere (0,058 ve 0,040 V) kaydığını tespit etmişlerdir. Ayrıca nötr klorür-sülfat sulu çözeltisine daldırmanın 5. gününden sonra, borlanmış X12CrNiMoV12-3 çeliğin yüzeyinde veya enine kesitinde korozyona uğradığına dair hiçbir kanıt görülmemiştir.

García-Léon vd. (2020) yapmış oldukları çalışmada paket borlama metodu ile kaplanmış olan 316L paslanmaz çeliğin aşınma direncini ve borlanmış tabakanın mekanik özelliklerini tespit etmeyi amaçlamıştır. 1273 K sıcaklıkta, 4 saat boyunca borlanmış olan 316L paslanmaz çeliğin yüzeyinde 57 µm kalınlığında bir tabaka elde edildiğini ifade etmişlerdir. Aşınma testleri 5-20 N yük aralığında ve 30 mm/s kayma hızında gerçekleştirilmiştir. Paket borlama metodu ile kaplanmış olan malzemenin aşınma direncinin, işlemsiz malzemenin aşınma direncinden 41 kat daha fazla olduğunu tespit etmişlerdir.

Hernández-Sánchez vd. (2018), 850, 900 ve 950 °C sıcaklıklarda 2, 4 ve 6 saat boyunca borlanmış 316L paslanmaz çeliğin tribolojik özelliklerini incelemeyi amaçlamışlardır. Aşınma testleri, 5 N'lik bir normal yük altında ve 10 rpm'lik sabit bir dönüş hızında, tungsten karbür (WC) top kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Borlama metodu ile kaplanmış olan yüzeylerin sürtünme katsayısının (0,29), işlemsiz yüzeyin sürtünme katsayısından (0,8) daha düşük olduğunu tespit etmişlerdir. Ayrıca en yüksek sertlik değerinin 950 °C'de 6 saat boyunca kaplanmış olan numunelerden elde edildiğini ifade etmişlerdir.

Termokimyasal yüzey işlemlerinden bir diğeri ise difüzyon esaslı nitrürleme işlemidir. 316L paslanmaz çelikler, düşük sertlik ve zayıf tribolojik özellikler gibi bazı dezavantajlara sahiptir. Bu dezavantajları ortadan kaldırmak için farklı yüzey modifikasyon teknikleri uygulanmaktadır. Termokimyasal yüzey işlemlerinden plazma nitrürleme işlemi bu dezavantajları gidermek için çokça tercih edilir (Sathish, 2018).

Östenitik paslanmaz çeliğin plazma nitrürlenmesi, yüzey sertliğini, aşınma ve korozyon direncini iyileştirme kabiliyeti nedeniyle yüksek teknolojik öneme sahiptir. Bu nedenle Heras vd. (2017) %25 N₂ ve %20 N₂ olmak üzere 2 farklı N₂-H₂ atmosferi kullanarak AISI 316L östenitik paslanmaz çeliği plazma nitrürledi. %25 N₂ bulunan ortamda işlem

gören numunelerde genişletilmiş östenit γ_N , CrN, Fe₃N ve Fe₄N fazları tespit edilirken %20 N₂ bulunan ortamda işlem gören numunelerde sadece genişletilmiş östenit ve Fe₄N pikleri gözlemlenmiştir. Korozyon sonuçlarına bakıldığında %20 N₂ bulunan ortamda işlem gören numunelerin, %25 N₂ bulunan ortamda işlem gören numunelere göre daha iyi korozyon direnci gösterdiği tespit edilmiştir.

Mendes vd. (2014) düşük sıcaklıkta sinterlenmiş PIM 316L paslanmaz çeliğe plazma nitrürleme yapmışlardır. İşlem sıcaklığı ve süresinin nitrürlenmiş numunelerin proses kinetiğine, mikroyapısına ve yüzey özelliklerine etkisi incelenmiştir. Nitrürleme işlemi 350, 380, 410 ve 440 °C sıcaklıklarda ve 4, 8 ve 16 saatlik sürelerde, %60 N₂ +%20 H₂ +%20 Ar içeren bir gaz karışımı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. İşlem gören numuneler SEM vb. cihazlar ile karakterize edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre işlem sıcaklığı ve süresi ne kadar yüksek olursa elde edilen yüzey sertliğinin de o kadar yüksek olduğu gözlemlenmiştir. 440 °C’de nitrürlenmiş numuneler için 1343 HV_{0.025}’e kadar sertlik doğrulanmıştır. İncelenen tüm koşullar için gözeneklere komşu bölgelerde çatlak oluşumu kanıtlanmış ve daha yüksek nitrasyon sıcaklıkları ve daha uzun işlem süreleri için çatlak sayısında artış eğilimi gözlenmiştir.

Mingolo vd. (2006) farklı nitrürleme gaz karışımları altında düşük (400 °C) ve yüksek sıcaklıklarda (550 °C) bir AISI 316L östenitik paslanmaz çeliğin plazma nitrürlenme işlemi yapmışlardır. Düşük sıcaklıkta nitrürleme işlemi sırasında özel bir triklinik (t) kristal yapıya sahip genişletilmiş östenit " γ_N " oluşmuştur. Fe₃N, Fe₄N ve Cr₂N nitrürlerinin küçük hacim fraksiyonları da bulunmuştur. Numuneler 550 °C’de nitrürlendikten sonra, yüksek hacimli Fe₄N, Cr₂N ve CrN nitrür fraksiyonlarından oluşmuştur ve bu da orijinal kübik kafesi koruyarak ana östenitik fazda düşük bir distorsiyona yol açmıştır.

Stinville vd. (2010) düşük sıcaklıkta (~ 400 °C) plazma nitrürlemenin 316L paslanmaz çeliğin kristalografik dokusu ve yorulma dayanımı üzerindeki etkisini araştırmıştır. 316L paslanmaz çeliği 20 dakikadan 160 saate kadar nitrürlemek için düşük sıcaklık plazma işlemi kullanılmıştır. Nitrürleme süresine bağlı olarak 1 µm ile yaklaşık 25 µm arasında değişen bir kalınlığa sahip katmanlara yüksek konsantrasyonda azot eklenmiştir. Daha uzun işlem süreleri boyunca ortaya çıkan yüzey hasarı, streslerin yararlı etkilerini

sınırlamaya başladığından, 3 saatlik nitrürlemeye karşılık gelen optimal bir etki bulunmuştur.

Li vd. (2014) azotla genişletilmiş östenit tabakasını yüksek sıcaklıkta kısa sürede üretmeyi amaçlamışlardır. AISI 316L östenitik paslanmaz çeliğin nitrürlenmesi, 5 ile 120 dakika arasında değişen süreler boyunca yüksek sıcaklıklarda ($>520\text{ }^{\circ}\text{C}$) gerçekleştirilmiştir. İşlemsiz ve nitrürlenmiş numunelerin korozyon özellikleri, %3,5 NaCl çözeltisinde anodik polarizasyon testleri kullanılarak değerlendirilmiştir. Sonuçlar nitrürlenmiş katmanın N, az miktarda serbest CrN ve demir nitrürlerden oluştuğunu doğrulamıştır. Yüksek sıcaklıkta plazma nitrürleme sadece yüzey sertliğini arttırmakla kalmamış, aynı zamanda östenitik paslanmaz çeliğin korozyon direncini de geliştirmiştir. Yüzey mikro sertliği, işlem görmemiş substrata kıyasla yaklaşık 4,5 kat daha yüksek, yaklaşık $980\text{ HV}_{0.05}$ olarak bulunmuştur.

Junior vd. (2019) işlemsiz ve iyonik plazma nitrürleme işlemine maruz kalan AISI 316L östenitik paslanmaz çelik ve AISI 470 süper ferritik paslanmaz çeliklerin aşınma ve korozyon dirençlerini karşılaştırmayı amaçlamıştır. Uygulanan bu termokimyasal işlem, %25 H_2 ve %75 N_2 gaz karışımı ile farklı zamanlarda ve sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar, işlem süresinin artmasıyla oluşan tabakanın kalınlığında ve incelenen malzemelerin aşınma direncinde bir artış olduğunu göstermektedir. 4 saat boyunca $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de işlenmiş AISI 316L östenitik paslanmaz çelik, incelenen tüm malzemeler arasında en iyi korozyon davranışını sunmaktadır. İşlem görmemiş iki malzeme için benzer sertlik, aşınma direnci ve korozyon davranışları gözlemlenmiştir.

Yetim vd. (2015)'in yaptıkları çalışmada 316L paslanmaz çeliğin aşınma oranı yapay sinir ağı (YSA) kullanılarak tahmin edilmiştir. Plazma nitrürlemenin 316L paslanmaz çeliklerin mekanik ve tribolojik özellikleri üzerindeki etkisi çeşitli cihazlar kullanılarak araştırılmıştır. Plazma nitrürleme işlemleri $350, 375, 400, 425, 450$ ve $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıklarda %50 H_2 -%50 N_2 gaz karışımında 1, 4 ve 8 saat boyunca yapılmıştır. Sonuçlar, $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'nin altındaki sıcaklıklarda CrN ve $\gamma\text{'-Fe}_4\text{N}$ fazlarının gözlemlendiğini, $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'nin altındaki sıcaklıklarda ise S fazının oluştuğunu göstermektedir. Uygulama sıcaklığı ile yüzey pürüzlülüğü, sertliği ve kalınlığı artmıştır. 316L paslanmaz çeliğin aşınma direnci, işlem sıcaklığıyla artması ile önemli ölçüde iyileşmiştir. Ayrıca modelleme sonuçları, 316L paslanmaz çeliğin aşınma oranının YSA tarafından yüksek doğrulukta tahmin edildiğini göstermiştir.

Li ve Bell (2006), plazma nitrürlemenin ve nitrürleme sıcaklığının AISI 410 martensitik paslanmaz çeliğin korozyon direnci üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Numunelerin 20 saat boyunca 420, 460 ve 500  C sıcaklıkta nitrürlenmesi sonucunda 1000 HV sertliğinde bir tabaka oluşturmuşlardır. İşlemsiz ve nitrürlenmiş numunelerin korozyon özellikleri anodik polarizasyon testleri tuzlu su ve (%3,5 NaCl) asidik su çözeltisine daldırma testleri (%1 HCl) kullanılarak tespit edilmiştir. Nitrürlenmiş numunelerin ağırlık kaybının ve korozyon oranının işlemsiz numunelere göre daha düşük olduğu belirtilmiştir. Korozyon potansiyeli (E_{corr}), işlemsiz numune için -312 mV, 420, 460 ve 500  C’de nitrürlenmiş numuneler için ise sırasıyla -190, -30 ve -205 mV olarak tespit edilmiştir. Ayrıca nitrürlenmiş numunelerin daha yüksek korozyon ve çukurlaşma potansiyeline sahip olduğunu ifade etmişlerdir. Plazma nitrürleme işleminin hem yüzey sertliğini hem de korozyon direncini geliştirdiğini belirtmişlerdir.

Sobiecki vd. (2004), plazma nitrürleme metodunu kullanarak H9S2  eliğini kaplamış ve nitrürlenmiş martensitik çeliğin mikroyapısı ve performans özelliklerini incelemişlerdir. Korozyon potansiyelinin -250’den -500 mV’ye kaydığını ve plazma nitrürleme metodunun H9S2  eliğinin korozyon direncini iyileştirdiğini tespit etmişlerdir. Ayrıca 500  C’nin üzerinde gerçekleştirilmiş olan nitrürleme sırasında krom nitrür (CrN)   keltilerinin oluşması nedeniyle, korozyon akımı değerlerinin işlemsiz çeliğe göre arttığını ifade etmişlerdir.

Düşük sıcaklıkta plazma nitrürleme metodu ile 316 ve 304 gibi ostenitik paslanmaz çeliklerin aşınma direncinin iyileştirilmesi üzerine pek çok yayın vardır. Fakat şu ana kadar plazma nitrürleme metodu uygulanmış A286   kelme sertleşmeli paslanmaz çeliğin özellikleri ile ilgili bir çalışmaya rastlanmamıştır. Esfandiari ve Dong (2007), düşük sıcaklıkta (350-500  C aralığında) ve 5-30 saat süre aralığında plazma nitrürleme metodunu kullanarak A286   kelme sertleşmeli paslanmaz çeliğin korozyon direncini incelemiştir. Plazma nitrürleme metodunun A286 paslanmaz çeliğin sertliğini ve aşınma direncini önemli ölçüde iyileştirdiğini belirtmişlerdir. 460  C’de 10 saat boyunca nitrürlenmiş numunenin sertlik değerinin (1300 HV), işlemsiz numunenin sertlik değerinden (410 HV) yaklaşık 3 kat daha fazla olduğunu ifade etmişlerdir. 350, 370 ve 390  C’de plazma nitrürlenmiş numunelerin işlemsiz numunelere göre daha iyi korozyon direnci sergilediğini tespit etmişlerdir.

Literatürde, ferritik çeliğin aşınma direncini iyileştirmek amacıyla plazma nitrürleme metodunun kullanılması üzerine çok sayıda çalışma yapılmıştır. Fakat plazma nitrürlenmiş ferritik çeliğin korozyon davranışı ayrıntılı olarak çalışılmamıştır. Basu vd. (2008), plazma nitrürlenmiş SAE 52100 yüksek karbonlu düşük alaşımlı çeliğin korozyon direncini incelemiştir. 450-560 °C sıcaklık aralığında 1-5 saat zaman aralığında plazma nitrürleme metodunun uygulanması sonucunda yüzeyde γ' -Fe₄N ve ϵ -Fe₃N-Fe₂N fazlarının oluştuğu ifade edilmiştir. Nitrürleme sıcaklığının artması sonucunda korozyon potansiyeli (E_{corr}) ve polarizasyon direncinin (R_p) arttığı, korozyon akımı yoğunluğunun (I_{corr}) ve korozyon hızının azaldığı tespit edilmiştir. Artan nitrürleme süresi ve sıcaklık ile korozyon direncinin iyileştiği tespit edilmiştir.

Fernandes vd. (2010) yapmış oldukları çalışmada 450 °C'de plazma nitrürleme ve nitrokarbürleme işlemleri uygulanmış olan 316L paslanmaz çeliğin sürtünme ve aşınma davranışını incelemiştir. 5 saat boyunca plazma nitrürleme tekniği kullanılarak kaplanan malzemenin yüzey sertliğinin 1100 HV, 10 saat boyunca nitrokarbürleme tekniği kullanılarak kaplanan malzemenin yüzey sertliğinin ise 1300 HV olduğunu ifade etmişlerdir. Mikro aşınma testlerini, aşındırıcı kullanılmadan sabit bilyalı bir makine kullanılarak gerçekleştirmişlerdir. Aşınma testlerini kuru ve yağlı koşullar altında yaptığını ve kuru kayma koşulu için uygulanan yükün 245 g (2.45 N) ve yağlama ile testler için yükün 1325 g (13.25 N) olduğunu belirtmişlerdir. Plazma nitrürleme metodu ile kaplanan malzemelerin hem kuru hem de yağlı koşullarda en iyi aşınma performansına sahip olduğunu ifade etmişlerdir.

Diaz-Guillen vd. (2020), plazma nitrürleme tekniğini kullanarak 316L östenitik paslanmaz çeliğin mekanik, aşınma ve korozyon özelliklerini incelemiştir. 510, 530 ve 550 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen plazma nitrürleme sonucunda homojen bir krom nitrür (CrN) tabakası oluştuğunu ve oluşan bu tabakanın tribolojik özellikler açısından oldukça önemli olduğunu ve korozyon direncini arttırdığını ifade etmişlerdir. Aşınma testlerini 6 mm yarıçaplı safir bir top kullanarak gerçekleştirmişlerdir. İşlemsiz numuneye göre aşınma direncinin arttığını ve en yüksek aşınma direncinin 550 °C'de edildiğini belirtmişlerdir.

Li vd. (2008), 400-480 °C sıcaklık aralığında plazma nitrürleme metodunu kullanmış ve 316L paslanmaz çeliğin aşınma özelliklerini ve mekanizmasını incelemiştir. 400 °C'de

tek bir genişletilmiş östenit fazı (S fazı), 480 °C’de ise tek bir krom nitrid (CrN) fazı olduğunu tespit etmişlerdir. 480 °C’de plazma nitridleme ile kaplanan yüzeyin sertliğinin (1100 HV), işlemsiz yüzeyin sertliğinden (219 HV) yaklaşık 5 kat daha fazla olduğunu ifade etmişlerdir. Kuru koşullar altında yapılan tribolojik testler, 3600 s’lik süre boyunca 200 rpm’lik bir dönme hızı ve 30 N’lik normal çalışma yükü kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Aşınma testi sonucunda en iyi aşınma direncinin 400 °C’de kaplanmış olan malzemelerden elde edildiğini tespit etmişlerdir.

Bu çalışmada, implant malzemesi olarak sıkça kullanılan AISI 316L paslanmaz çelik, paket (kutu) borlama ve plazma nitridleme yöntemi ile kaplanmış olup işlemsiz, nitridlenmiş ve borlanmış numunelerin yapısal, mekanik, tribolojik ve elektrokimyasal özellikleri karşılaştırılmıştır. Nitridleme işlemi %50 H₂+%50 N₂ gaz karışımı ortamında, 500 °C sıcaklıkta, 3 ve 6 saatlik işlem süresinde gerçekleştirilmiştir. AISI 316L paslanmaz çelik numuneler ayrıca 950 °C’de 2 ve 6 saat süre ile borlanmıştır. Kaplama işleminden sonra elektrokimyasal özelliklerin belirlenmesi için potansiyostat/galvanostat cihazı kullanılmış olup, açık devre potansiyeli (OCP) ve potansiyodinamik polarizasyon deneyleri laboratuvar şartlarında hazırlanan yapay vücut sıvısı (SBF) içerisinde gerçekleştirilmiştir. İşlemsiz ve kaplanmış numunelerin tribolojik özelliklerinin belirlenmesi için hem kuru hem de sıvı ortamda pim-disk aşınma testleri yapılmıştır. Aşındırıcı bilye olarak alümina (Al₂O₃) ve 316L bilye kullanılmıştır. Nitridlenmiş ve borlanmış numunelerin yapısal özellikleri XRD, SEM ve EDS cihazları ile belirlenmiştir. Mekanik özellikler mikrosertlik ölçümleri ile, ıslanabilirlik özellikleri temas açısı ölçümleri ve yüzey pürüzlülüğü özellikleri ise 3D profilometre cihazları ile tespit edilmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Biyomalzemeler

Biyomalzemeler, insan vücudundaki canlı dokuların görevlerini yerine getirmek, değiştirmek ya da desteklemek için kullanıldığı biyolojik ortamda uygun şekilde işlev görmesi amaçlanan doğal veya yapay malzemelerdir. İmplant formundaki biyomalzemeler (sütürler, kemik plakaları, eklem replasmanları, ligamanlar, vasküler greftler, kalp kapakçıkları, göz içi lensler, diş implantları vb.) ve tıbbi cihazlar (kalp pilleri, biyosensörler, yapay kalpler, kan tüpleri vb.) travmatize veya dejenere olmuş doku veya organların fonksiyonlarını değiştirmek, eski haline getirmek, iyileşmeye yardımcı olmak, fonksiyonu geliştirmek, anormallikleri düzeltmek ve daha sonra hastaların yaşam kalitesini iyileştirmek için yaygın olarak kullanılır (Rezaie vd., 2015).

Bir biyomalzeme biyolojik sistemlerle etkileşim halinde olan ve tıbbi cihaz amacıyla kullanılan cansız malzeme olarak da tanımlanabilir (Rodrigues vd., 2017). Tanımlanan bu malzeme vücut içerisinde kullanıldığı zaman vücutta bulunan vücut sıvısı ile sürekli temas halinde kalır. Biyomalzemenin tasarımı ve seçimi, faydalı olması ve özelliklerinin vücut tarafından reddedilmemesi için çok önemlidir.

Bir malzemenin biyomalzeme olarak kabul edilebilmesi için, vücutta toksik reaksiyonlar, iltihaplanma ve alerjenik semptomlara neden olmamakla birlikte, biyouyumlu, biyofonksiyonel, biyoinert, biyoaktif ve sterilize edilebilir olması beklenmektedir (Santos vd., 2017).

Biyoiimplantların ve biyocihazların üretimi için kullanılan farklı biyomalzeme sınıfları bulunmaktadır. Bunlar (Rezaie vd., 2015):

- Polimerler
- Seramikler
- Kompozitler
- Metalik biyomalzemeler olarak sınıflandırılmaktadır.

2.1.1. Polimerik biyomalzemeler

Polimerler, çok sayıda, tekrar eden, küçük monomerlerden oluşan uzun zincirli moleküller olarak tanımlanır. Polimerler, yapay organik kaynaklardan ya da doğal kaynaklardan türetilir (Rezaie vd., 2015). Büyük çoğunluğu karbon temellidir. Bu malzeme sınıfı, tıbbi cihazların tasarımında, doku mühendisliğinde ve ilaç dağıtım sistemlerinde uygulanabilir kılan bir dizi ayarlanabilir özelliğe sahiptir. Polimerlerin benzersiz özelliklerinden bazıları; iyi biyouyumluluk, iyi karakterize edilmiş mekanik ve fiziksel özelliklere sahip geniş bir bileşim yelpazesi, esneklik ve kullanım kolaylığıdır. İstenilen şekle ve özelliğe sahip ürünler haline getirilir. Bu özelliklerinden dolayı tıpta kullanılan en büyük malzeme sınıfını temsil eder (Rodrigues vd., 2017).

Polimerik biyomalzemelere poliamid, polietilen, polipropilen, poliakrilatlar, kauçuklar ve florokarbon polimerler örnek olarak verilmektedir. Poliakrilatlar, sert kontakt lenslerde ve implante edilebilir oküler lenslerde yaygın olarak kullanılmaktadır. İmplant üretiminde silikon, doğal ve sentetik olmak üzere 3 farklı kauçuk kullanılmaktadır (Park ve Lakes, 2007).

2.1.2. Seramik biyomalzemeler

Seramik malzemeler, ametal ve metallere (iyonik ve/veya kovalent bağlarla bağlanmış) oluşan organik olmayan bileşiklerdir. Bu bağlarda elektronlar, kristal yapıları oluşturan atomların ya da iyonların arasına yerleştirilir. Bu nedenle, seramikler düşük termal ve elektriksel iletkenlik gibi davranış gösterirler. Seramikler, fizyolojik ortamına, kemik ve dişler gibi sert dokularla üstün kimyasal uyumluluğuna ve kristalografik özelliklerine göre tıbbi alanda geniş uygulama alanı bulurlar (Santos vd., 2017). Seramiklerin tıpta kullanılması, Mısır mumyalarında bulunan yapay dişlerden elde edilen bilgiler ile yüzyıllar öncesine dayanmaktadır. Tıbbi uygulamalar için geliştirilen seramiklerin yanı sıra, diğer mühendislik seramikleri dielektrikler, mıknatıslar, piezoelektrikler, yüksek sıcaklık süper iletkenleri ve yarı iletkenlerdir (Agrawal vd., 2014).

Seramikler, malzemenin özellikleri üzerinde önemli bir etkiye sahip olan ısı ve ardından soğutma etkisiyle hazırlanır. Bu işlemin sonucunda seramikler kristalli, kısmen kristalli ve amorf yapılara sahip olabilmektedir. Seramikler biyoinert, biyoaktif ve yeniden soğutulabilir (emilebilir) olarak sınıflandırılır. Biyoinert seramikler, yüksek

mukavemete, pürüzsüzlüğe, yüksek aşınma ve korozyon direncine sahiptir. Ortopedi ve diş hekimliğinde yük taşıyan uygulamalar için kullanılmaktadır. Biyoaktif seramikler, kemik ve yumuşak dokularla kimyasal bağlar oluşturarak sabitlemeyi destekleyen malzemelerdir. Yeniden emilebilir seramikler, zamanla bozunan ve doğal doku ile yer değiştiren malzemelerdir (Rodrigues vd., 2017).

2.1.3. Kompozit biyomalzemeler

Kompozit kelimesi, belirli fiziksel, mekanik ve kimyasal özellikler üretmek için yapılan, morfoloji, bileşim ve fiziksel özellikler bakımından farklılık gösteren iki ya da daha fazla malzemenin kombinasyonu olarak ifade edilir (Salernitano vd., 2003). Farklı matrisler ve takviyeler farklı kompozitler oluşturur. Temel olarak donatı şekli, takviye özellikleri, matris özellikleri, takviye-matris ara yüzey durumu gibi faktörler kompozit yapıyı etkileyen faktörler arasındadır (Rezaie vd., 2015).

Biyomalzeme olarak üretilen kompozitlerin her bir bileşeninin biyouyumlu olması önemlidir. Dahası bileşenler arasındaki arayüz, vücut çevresi tarafından bozulmamalıdır (Park ve Kim, 2002). Kompozit biyomalzemeler diş dolgu kompozitleri, eklem protezleri, kateterler, omurga çubukları vb. birçok tıbbi uygulamada kullanılmaktadır (Santos vd., 2017; Park ve Kim, 2002; Rezaie vd., 2015; Salernitano vd., 2003).

Kompozit biyomalzemeler metalik, seramik ve polimerik matrisli olmak üzere 3 farklı gruba ayrılabilir (Santos vd., 2017). Kompozit biyomateryallerde en yaygın kullanılan polimerik matrisler, polisülfon, poli eter-eter-keton (PEEK), ultra yüksek molekül ağırlıklı polietilen (UHMWPE) ve epoksi reçinelerdir (Santos vd., 2017). Bir metal matris kompozitinde, sünek metalik bir matrise seramik gibi daha sert ve daha güçlü bir faz eklenir. Metal matris kompozitleri, yüksek özgül mukavemet ve modül, düşük ısı genleşme katsayısı, daha iyi aşınma direnci ve iyileştirilmiş yüksek sıcaklık özellikleri gibi bir dizi çekici özellik nedeniyle ilgi görmektedir. Metal matris kompozitlerde yaygın olarak kullanılan takviyeler Al_2O_3 , SiC, B_4C , AlN ve Gr'dir (Bauri ve Yadav, 2018). Seramik matris, diğerlerinin yanı sıra, bir lif demetine nüfuz edebilmeli, takviye ile mekanik veya sürtünmeli bir bağ oluşturabilmeli, iyi tokluğa sahip olmalı ve sünme, yorulma ve etkiye karşı iyi bir dirence sahip olmalıdır. Seramik matris kompozitlerinde kullanılan seramik matris malzemeleri arasında silikon karbür, silikon nitrür, alümina, bor nitrür, bor karbür ve karbon bulunur. Seramik matris kompozitlerin uygulamalarının

çoğu havacılık endüstrisinde olmakla birlikte tıbbi implantlar, otomotiv motorları, otomotiv fren tertibatı gibi uygulamalarda da kullanılmaktadır (Sapuan, 2017).

2.1.4. Metalik biyomalzemeler

Metalik biyomalzemelerin ilk uygulamaları 100 yıl öncesine dayanmaktadır. Aslında bu uygulamanın daha eskiye dayandığı hatta 1565 senesinde yarık-damak defektlerinin onarımında bir altın (Au) plakanın kullanıldığı bildirilmiştir. Geçmişten günümüze, paladyum (Pd), gümüş (Ag), platin (Pt), bakır (Cu), nikel (Ni), tantal (Ta), çinko (Zn), alüminyum (Al), magnezyum (Mg), demir (Fe), paslanmaz çelikler, karbon çelikleri, kobalt-krom (Co-Cr) alaşımları, titanyum (Ti) ve alaşımları ve Nitinol (NiTi alaşımları) insan vücuduna implante edilmiştir (Zheng vd., 2017).

Metal ve alaşımları (farklı metallerin çözeltileri ya da karışımları) metalik bağa sahiptir, bu yapıdaki metal atomları, değerlik elektronların atom merkezleri arasında göç yaptığı ve bir çeşit elektronik bulut oluşturduğu üç boyutlu bir düzendedir. Bu düzene kristal yapı denir (Zheng vd., 2017). Bahsedilen kristal yapısı ve güçlü metalik bağları nedeniyle metalik malzemelerin biyomalzeme olarak pek çok avantajı vardır. Bu nedenle tıbbi enstrüman seçiminde metalik biyomalzemeler yaygın olarak kullanılmaktadır.

Metalik biyomalzemelerden üretilen implantların kullanım alanları içerisinde, ortopedik rekonstrüksiyonlar (yapay kalça, omuz, dirsek ve diz eklemleri için implantlar), kırık fiksasyonu (çiviler, vidalar, pimler, çubuklar ve plakalar), oral ve çene yüz rekonstrüksiyonları (miniplaklar ve diş implantları) ve kardiyovasküler müdahaleler (kalp pilleri, stentler ve kalp kapakçıkları) gibi uygulamalar yer almaktadır. Genellikle bir metalik biyomalzemenin implant olarak kullanılabilmesi için aşağıdaki özellikleri taşıması gerekir (Agrawal vd., 2014):

- Yüksek korozyon direnci
- Biyouyumluluk
- Yüksek aşınma direnci
- Mükemmel mekanik özellikler

Biyomedikal alanda kullanılan metalik biyomalzemeler, genel olarak üç temel malzeme grubu altında sınıflandırılabilir. Bunlar (Santos vd., 2017):

- Paslanmaz çelikler
- Kobalt bazlı alaşımlar
- Titanyum ve alaşımlarıdır.

2.1.4.1. Kobalt esaslı alaşımlar

Çoğunlukla hasta tarafından artan fiziksel aktivite seviyeleri nedeniyle, hastalar daha önce düşünülenenden daha kısa bir yaşam beklentisiyle karşı karşıyaydı (Jenko vd., 2018). Yaşam kalitesini arttırmak için kullanılan implant malzemelerinden biri olan CoCrMo alaşımları iyi bir aşınma direnci ile korozyonun neden olduğu yorulma ve çatlamaya karşı yüksek direnç gibi üstün mekanik özelliklere sahiptir. Bu malzemeler, paslanmaz çeliğe (yaklaşık 200 GPa) benzer, kortikal kemiğinkinden (20-30 GPa) daha yüksek olan yüksek bir elastik modülüne (220–230 GPa) sahiptir (Nasab ve Hassan, 2010). Bu avantajlarından dolayı biyomalzeme olarak kullanılacak kobalt alaşımları; omuz, diz ve kalça ortopedik protezlerinde; çene, yüz ve diş implantlarında ve kırık sabitleme cihazlarında kullanılır (Santos vd., 2017). Kobalt alaşımları arasında Co-Cr temelli alaşımlar, biyomedikal uygulamalarda en yaygın kullanılan alaşımlardır (Rezaie vd., 2015).

Temel olarak iki tip Co-Cr alaşımı mevcuttur. Bunlardan biri genellikle bir ürünü dökmek amacıyla kullanılan CoCrMo alaşımı, diğeri ise genellikle sıcak dövme ile dövülmüş olan CoNiCrMo alaşımıdır. Dökme CoCrMo alaşımı uzun yıllardan beri suni eklemlerin yapımında ve dişçilikte kullanılmaktadır. Dövme CoNiCrMo alaşımı, ağır yük taşıyan eklemlerin (diz ve kalça gibi) protez gövdelerinin yapımında kullanılır (Park ve Lakes, 2007).

Co-Cr alaşımlarının aşınma dayanımı, titanyum alaşımları ve paslanmaz çeliklere göre daha yüksektir. Bu alaşımların dezavantajları arasında zor işlenebilirlik ve düşük plastisite özellikleri bulunmaktadır. Molibden, tungsten ve demir gibi başka elementlerin eser miktarda alaşım elementi olarak kullanılması ile yüksek sıcaklıklarda özelliklerin gelişmesi ve aşınma direncinin artması sağlanır (Santos vd., 2017).

ASTM standardına göre, CoCr alaşımları cerrahi implant uygulamalarındaki kullanımları göz önüne alınarak aşağıdaki gibi tasnif edilebilir (Park ve Lakes, 2007):

- CoCrMo alaşımı (F75)
- CoCrWNi alaşımı (F90)
- CoNiCrMo alaşımı (F562)
- CoNiCrMoWFe alaşımı (F563)

2.1.4.2. Titanyum ve alaşımları

Titanyum 1960'lardan beri üstün mekanik özellikleri (Bkz. Tablo 2.1) nedeniyle kabul edilmiş metalik bir biyomalzeme iken, günümüzde biyomedikal mühendisliği ve diğer alanlarda en çok tercih edilen malzemeler grubundan biri haline gelmiştir. Üstün korozyon direnci, biyouyumluluk özelliği ve yüksek elastisite modülü/yoğunluk oranı nedeniyle biyomalzeme olarak sıkça kullanılmaktadır (Mohammed vd., 2012).

Tablo 2.1. Titanyum ve alaşımlarının mekanik özellikleri (Osman ve Swain, 2015)

Özellik	1.	2.	3.	4.	Ti6Al4V
	Kalite	Kalite	Kalite	Kalite	
Çekme Mukavemeti (MPa)	240	345	450	550	930
Akma Mukavemeti (MPa)	170	275	380	483	860
Uzama %	24	20	18	15	10
Mikroyapı	α	α	α	α	$\alpha+\beta$

Titanyum allotropik bir elementtir, yani titanyum birden fazla kristalografik formda bulunur (Panus, 2006). Titanyum, 882 °C'nin altındaki sıcaklıklarda hegzagonal sıkı paket (HSP) kafes yapısında bulunabilir. Sıcaklık 882 °C'nin üzerine çıkarken, bir kafes yapısı olan hacim merkezli kübik (HMK) β fazına allotropik bir dönüşüm geçirir. Alfa (α) alaşımlarını stabil hale getirmek ve dönüşüm sıcaklığını yükseltmek amacıyla eklenen alüminyum (Al), oksijen (O), galyum (Ga), azot (N) ve karbon (C) gibi elementlere α stabilizatörü denir. Beta (β) alaşımlarını stabil hale getirmek ve dönüşüm sıcaklığını düşürmek amacıyla eklenen vanadyum (V), molibden (Mo), niyobyum (Nb), nikel (Ni), demir (Fe), krom (Cr), mangan (Mn) ve kobalt (Co) gibi elementlere β stabilizatörü denir (Hosseini ve Kishawy, 2014). Titanyum alaşımları, oda sıcaklığında baskın olan fazlara karar veren alaşım elementlerinin tipine ve miktarına bağlı olarak α alaşımları, β alaşımları ve $\alpha + \beta$ alaşımları olmak üzere 3 ana gruba ayrılır (Pederson, 2004).

2.1.4.3. Paslanmaz çelikler

En az %10,5 oranında krom içeren demir esaslı alaşımlara paslanmaz çelik denir. Paslanmaz çelikler diğer metallere göre düşük maliyete, yüksek kullanılabilirliğe, iyi mekanik özelliklere ve kolay işlenebilirliğe sahiptir (Santos vd., 2017). Paslanmaz çeliğin yüksek korozyon direnci, kimyasal kompozisyonunda yer alan krom (Cr) ve nikel (Ni) elementlerinin oksijen affinitesiyle ilişkilidir. Diğer fiziksel ve mekanik özellikler, bazı alaşım elementlerinin ilave edilmesiyle geliştirilebilir. Metalografik yapıları incelendiğinde paslanmaz çelik alaşımları 5 ayrı kategoriye ayrılır. Bunlar (Agrawal vd., 2014):

- Martensitik paslanmaz çelik biyomalzemeler,
- Ferritik paslanmaz çelik biyomalzemeler,
- Östenitik paslanmaz çelik biyomalzemeler,
- Dupleks paslanmaz çelik biyomalzemeler,
- Çökeltmeyle sertleştirilmiş olarak paslanmaz çelik biyomalzemeler olarak sınıflandırılmaktadır.

Martensitik paslanmaz çelikler, sertleştirilmiş durumda hacim merkezli kübik (HMK) kristal yapıya sahip, krom (ağırlıkça %10,5-18) ve karbon (ağırlıkça %0,1-1,2) içeren Fe-Cr-C alaşımları olarak tanımlanabilir. Zayıf kaynaklanabilirliğe, düşük kırılma tokluğuna ve orta derecede korozyon direncine sahiptirler (Abdullah, 2015; Mazinianian, 2016; Mukahiwa, 2016). Martensitik paslanmaz çeliklerin tıp endüstrisindeki uygulamaları arasında pense, neşter, diş frezesi gibi cerrahi ve diş aletleri bulunmaktadır (Pilliar, 2009).

Ferritik paslanmaz çelikler, ağırlıkça %11-17 krom içeriğine sahip olan ve düşük miktarlarda nikel içeren malzemelerdir (Mukahiwa, 2016). Hacim merkezli kübik (HMK) kafes yapısına sahiptirler. Ferritik paslanmaz çelikler, normal, agresif olmayan atmosferlerde korozyona direnir ve zayıf alaşım içeriği bu çelik türünü ekonomik kılar (Hedström, 2007). Ferritik paslanmaz çeliklerin biyomedikal alandaki uygulamalarına aletler, kılavuz pimler ve aletlerin el ile tutulacak kısımları örnek verilebilir (Abdullah, 2015).

Dupleks paslanmaz çelikler, mikro yapılarında eşit oranda ferritik ve östenitik fazlar içeren iki fazlı alaşımlardır (Torzi vd., 2019). Ana alaşım elementleri olarak krom

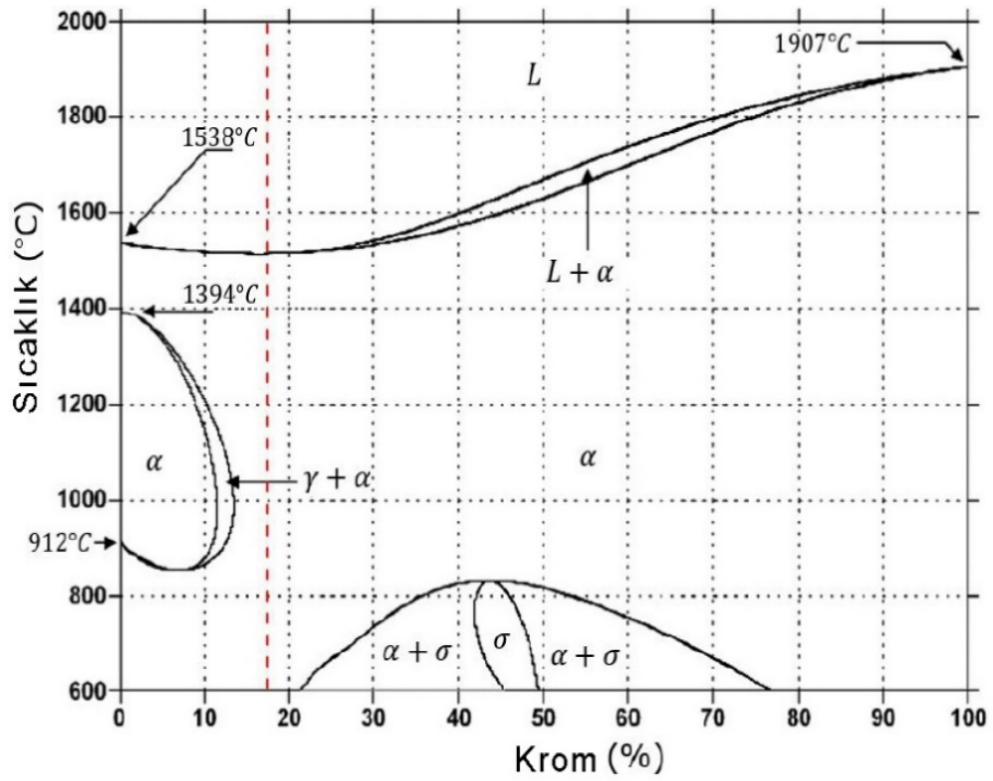
(ağırlıkça %20-25) ve nikel (ağırlıkça %1,5-7) içerir (Mazinanian, 2016). Ferritik mikro yapı, gerilme korozyon direncini artırırken östenitik mikro yapı şekillendirilebilirliği ve tokluğu artırır (Mukahiwa, 2016). Ancak bu alaşımlar henüz tıbbi implantlar ve cihazlar için kullanılmamaktadır (Agrawal vd., 2014).

Östenitik paslanmaz çelikler, yüzey merkezli kübik (YMK) kafes yapısına sahiptir (Mukahiwa, 2016). Ağırlıkça %16-28 arasında değişen krom ve ağırlıkça %3,5-32 arasında değişen nikel içeren çok çeşitli bileşimler mevcuttur. Östenitik paslanmaz çelikler, ferritik ve martenzitik paslanmaz çeliklere kıyasla daha yüksek korozyon direncine sahiptir (Hedström, 2007).

Kullanılma alanına göre molibden, silikon gibi alaşımlar eklenerek paslanmaz çeliğin oksidasyon ve korozyon direnci artırılabilir (Tanzi vd., 2019). Bu tür paslanmaz çelikler tıbbi cihazlar ve implantlar için yaygın olarak kullanılmaktadır (Agrawal vd., 2014).

302 tip paslanmaz çelik implant üretimi için kullanılan ilk paslanmaz çeliktir. Zaman içerisinde 302 tip paslanmaz çelik yerine korozyon direncini geliştirmek için küçük bir miktar molibden içeren 316 tip paslanmaz çelik kullanılmaya başlanmıştır. 1950 yılında, taneler arası korozyon riskini azaltmak için 316 paslanmaz çeliğin karbon içeriği %0,08'den maksimum %0,03 olacak şekilde düşürülerek iyileştirilmiştir. 316L paslanmaz çeliğin "L" harfi 316 paslanmaz çelikte düşük karbon içeriği olduğunu ifade etmektedir. 316L paslanmaz çelik, gelişmiş korozyon direnci özellikleri nedeniyle biyomedikal implantlar için kullanılan en popüler paslanmaz çelik haline gelmiştir (Chikarakara, 2012).

316L paslanmaz çelik, demir, krom ve nikel içeren yüksek alaşımlı bir paslanmaz çeliktir. 316L paslanmaz çeliğin krom içeriğini gösteren demir-karbon diyagramı aşağıdaki gibidir (Belsvik, 2018). 316L paslanmaz çeliğin üçlü faz diyagramı (Bkz. Şekil 2.1), katılma davranışını ve faz dönüşümünü anlamak için faydalıdır. Dikey, kesik kırmızı çizgi, 316L paslanmaz çeliğin krom ve nikel bileşimlerini göstermektedir. Faz dönüşümü hem peritektik dönüşüme $L \rightarrow L + \gamma \rightarrow \gamma$ hem de üçlü peritektik dönüşüme $L \rightarrow L + \gamma + \delta \rightarrow \gamma$ yakınlıktadır (Belsvik, 2018).



Şekil 2.1. 316L paslanmaz çeliğin krom içeriğini gösteren (kesikli kırmızı çizgi ile) demir-krom denge diyagramı (Belsvik, 2018)

2.2. Biyomalzemelerin Korozyon Direnci

Kimyasal veya elektrokimyasal yollarla ortaya çıkan bir ortamda, metallerin ve alaşımlarının bozulması veya tahrip olmasına korozyon denir (Natarajan, 2020). Korozyon, köprüler, binalar, boru hatları, otomobiller vb. alanları olumsuz etkilemektedir. Korozyona bağlı kayıpların çok büyük olması sebebiyle ülkelerin ekonomileri olumsuz etkilenmektedir (Dhawan vd., 2020).

Mühendislik malzemelerinin korozyon davranışı birçok faktörden etkilenmektedir. Bunlar (Landolt, 2007);

- Metalin kimyasal bileşimi ve mikro yapısı
- Çevrenin kimyasal bileşimi
- Sıcaklık, konveksiyon gibi fiziksel parametreler
- Çekme gerilmeleri ve mekanik kuvvetler

Metaller, metalin mikro yapısı, sıcaklık, çözünmüş oksijen konsantrasyonu gibi çeşitli faktörlerden etkilendiğinden, çeşitli korozyon morfolojileri gösterir. Korozyon

morfolojisi, genel (üniform) korozyon ve yerel (üniform olmayan) korozyon olarak sınıflandırılır (Hiromoto, 2019). Genel korozyon, metal alt tabakanın yüzeyinde eşit olarak meydana gelen yaygın bir korozyon türüdür. Metal yapı üzerindeki koruyucu bir kaplamanın veya bariyer filminin bozulması, genel korozyona neden olur. Öngörülebilir, kontrol edilebilir ve önlenabilir bir korozyon türüdür.

Metalik malzemeler insan vücudunda ortopedi, kalça ve diz protezi, kalp kapakçığı ve pilleri gibi pek çok uygulamada kullanılmaktadır (Pedferri, 2018). Metalik bir biyomalzemeden beklenen özellikler arasında en önemlisi biyouyumluluktur. Biyomalzeme olarak kullanılan metal ve alaşımlarının biyouyumluluğunu etkileyen en önemli faktörlerden biri korozyondur (Dikici vd., 2015). İmplantlar, vücut sıvısı sisteminde sodyum, su, klor, aminoasit, tükürük ve protein gibi büyük elementler bulunduğundan, özellikle insan kanında ve vücut sıvısında şiddetli korozyona maruz kalır (Jha vd., 2019).

Ortopedik ve spinal implantlarda kullanılan östenitik paslanmaz çeliklerin çukurlaşma ve çatlak korozyonuna uğradığı görülmektedir. Dental implantlarda ve ortopedik kırık plakalarında kullanılan kobalt-krom alaşımları, metal toksisitesine neden olan serum proteinlerinin varlığında çözünmeye uğrar (Natarajan, 2020). Ortopedi alanında kullanılan metallerin tamamı bir dereceye kadar korozyona uğrar ve implant çevresindeki dokulardan iyonlar açığa çıkar. Bu iyonların bir kısmı fizyolojik mekanizmalarla emilirken diğerleri (krom, nikel, kobalt) belirli organlarda (karaciğer, böbrek, dalak) yoğunlaşır (Pedferri, 2018).

İyi biyouyumluluğa sahip olmasına rağmen, metalik biyomateryaller fizyolojik sıvıda zayıf korozyon direnci gösterir. Nikel ve kobalt gibi metal iyonlarının süzülmesi materyalin sitotoksitesini artırır ve bu da alerjik reaksiyonlara, bölgesel olan ve kemik dokusunun aşamalı yıkımı anlamına gelen osteolize ve implant başarısızlığına yol açabilir (Shih vd., 2000; Bozic ve Ries, 2005).

Kemik matriksi üretiminden ve mineralizasyondan sorumlu özel mezenkimal hücreler olan osteoblastların çoğalması ve yaşayabilirliği üzerine yapılan bir çalışmaya göre, metal iyonlarının toksisitesi şu sırayla artar: Na <Cr <Mg <Mo, toksik olmayan veya hafif toksik; Al <Ta <Co, orta derecede toksik; ve Ni <Fe <Cu <Mn <V, toksik (Hallab vd., 2002; Alekos vd., 2020).

Plazma yüzey modifikasyonu, metal substratlar üzerinde bir bariyer tabakası oluşturarak metalik biyomalzemelerin korozyon direncini artırır, böylece yüzey altı alaşımından iyon difüzyonunu sınırlar.

2.3. Termokimyasal Yüzey İşlemler

Malzeme yüzeyi, birçok uygulamada servis ömrünü kontrol etmesi sebebiyle malzemenin fiziksel, kimyasal, elektrik, elektronik, manyetik veya mekanik dahil olmak üzere temel substrattan farklı çok çeşitli fonksiyonel özelliklerin geliştirilmesinde etken rol oynamaktadır. Bu amaçla son yıllarda malzemelerin yüzey modifikasyonları için kullanılan tekniklerde sürekli gelişmeler olmuştur (Bkz. Tablo 2.2).

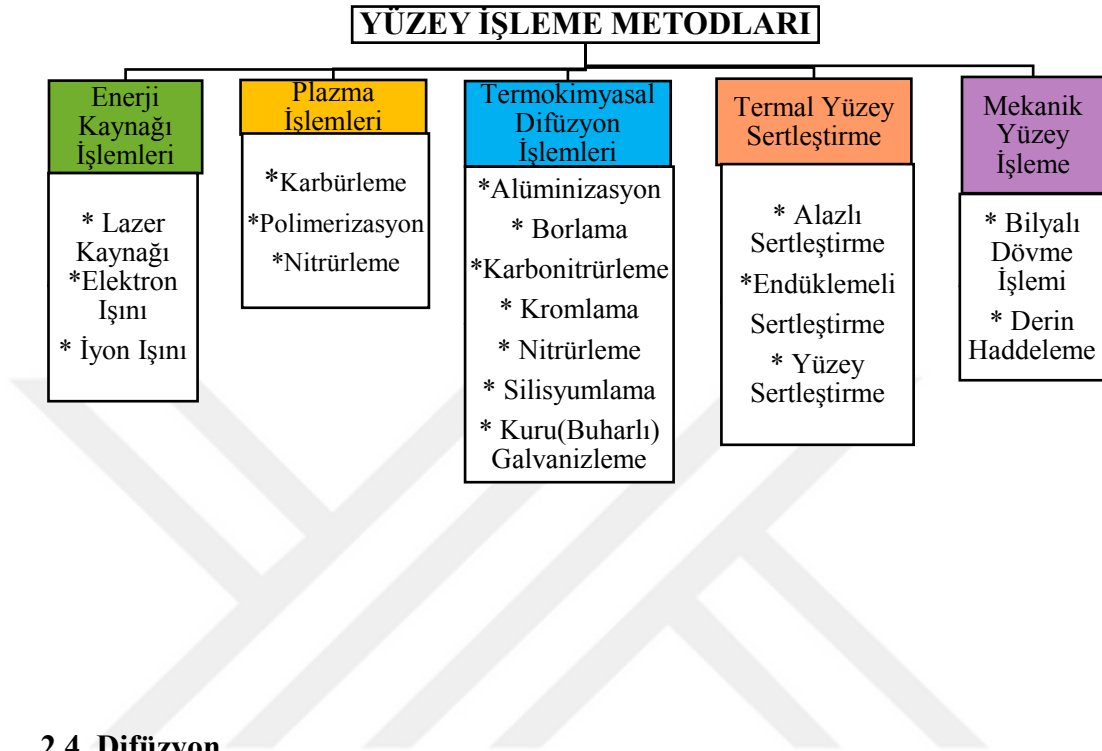
Termokimyasal işlem, bir malzemenin mikro yapısını ve kimyasını değiştirmek için metal ya da metal olmayan atomları malzeme yüzeyine dahil etmeyi amaçlayan, esas olarak difüzyona dayanan bir işlemdir. Termokimyasal işlemlerin çoğunluğu için mekanizma, katı, sıvı ya da gaz fazındaki türlerin ayrışmasını, yeni oluşan atomları oluşturmak için gazlı moleküllerin ayrılmasını, atomların emilmesini, metalik bir kafese difüzyonunu ve son olarak yeni fazları değiştirmek için substrat yapısı içindeki reaksiyonları içerir.

Termokimyasal yüzey işlemlerine nitrürleme, borlama, kromlama, karbürleme, nitrokarbürizasyon gibi işlemler örnek olarak verilebilir (Czerwinski, 2012; Damin vd., 2016; Tahchieva vd., 2020; Liu vd., 2019).

Isıl işlemin bir dalı olan yüzey sertleştirme işlemleri, parçanın tamamı yerine sadece yüzeyinde gerçekleştirilen termokimyasal olaylardır. Yüzey sertleştirme işlemi, malzeme çekirdeğinde yüksek darbe dayanımı ve tokluk dayanımının arandığı aynı zamanda malzeme yüzeyinde yüksek aşınma dayanımının da istendiği parçalar için uygundur.

Yüzey sertleştirme, bir parçanın daha sert veya yumuşak iç kısmını etkilemeden parçaların aşınma direncini geliştirmek amacıyla kullanılan çok çeşitli teknikleri içeren bir işlemdir. Özellikle çeliklere uygulanan yüzey sertleştirme işlemleri, düşük karbonlu çeliklerin kalın kesitlerinin tamamen sertleştirilmesi işleminde ortaya çıkan bozulma ve çatlama problemlerini ortadan kaldırmaktadır (Haar, 2013).

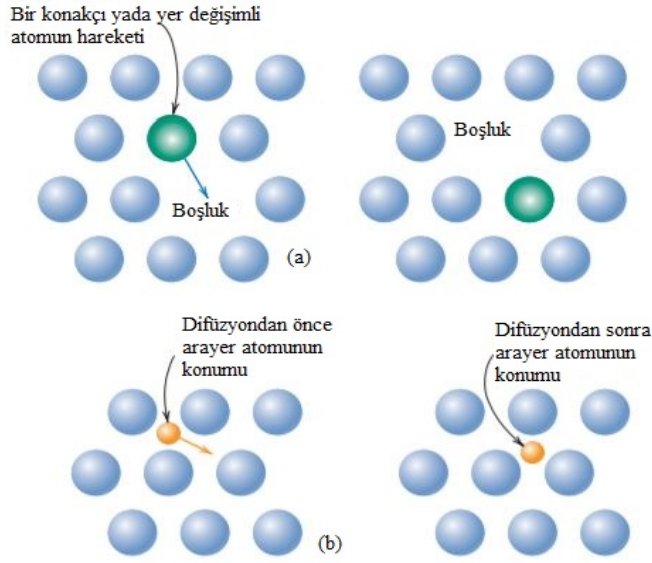
Tablo 2.2. Yüzey işleme metodlarının sınıflandırılması (Tillmann vd., 2006)



2.4. Difüzyon

Rastgele, bireysel atomik göç adımları (sıçramalar) yoluyla malzemelerde gerçekleşen taşınmaya difüzyon denir (Balogh ve Schmitz, 2014). Difüzyon, tam karışmaya yol açan atomların veya moleküllerin Brown hareketinden kaynaklanır. Gazlarda difüzyon saniyede santimetre hızında ilerlerken, sıvılarda, hızı tipik olarak saniyede milimetre fraksiyonu şeklinde ilerler. Katılar da ise difüzyon oldukça yavaş bir işlemdir (Mehrer, 2007).

Katı haldeki difüzyon, yani katı fazlardaki atomların hareketi ve taşınması yoluyla, katılarda çok sayıda kimyasal reaksiyon veya mikro-yapısal değişiklikler meydana gelir. Difüzyon, katılarda kusurların varlığı nedeniyle gerçekleşir. Boşluklar ve interstisyel iyonlar gibi nokta kusurları kafes difüzyonundan sorumludur (Bkz. Şekil 2.2). Difüzyon ayrıca, tane sınırları ve dislokasyonlar içeren çizgi ve yüzey kusurları boyunca meydana gelmektedir (Kofstad ve Norby, 2007). Atomik sıçrama işleminin ayrıntılı özellikleri, difüzyon atomunun kristal yapısı, boyutu, kimyasal doğası ve difüzyonun kusurlardan kaynaklanıp kaynaklanmadığı gibi çeşitli faktörlere bağlıdır (Mehrer, 2007).



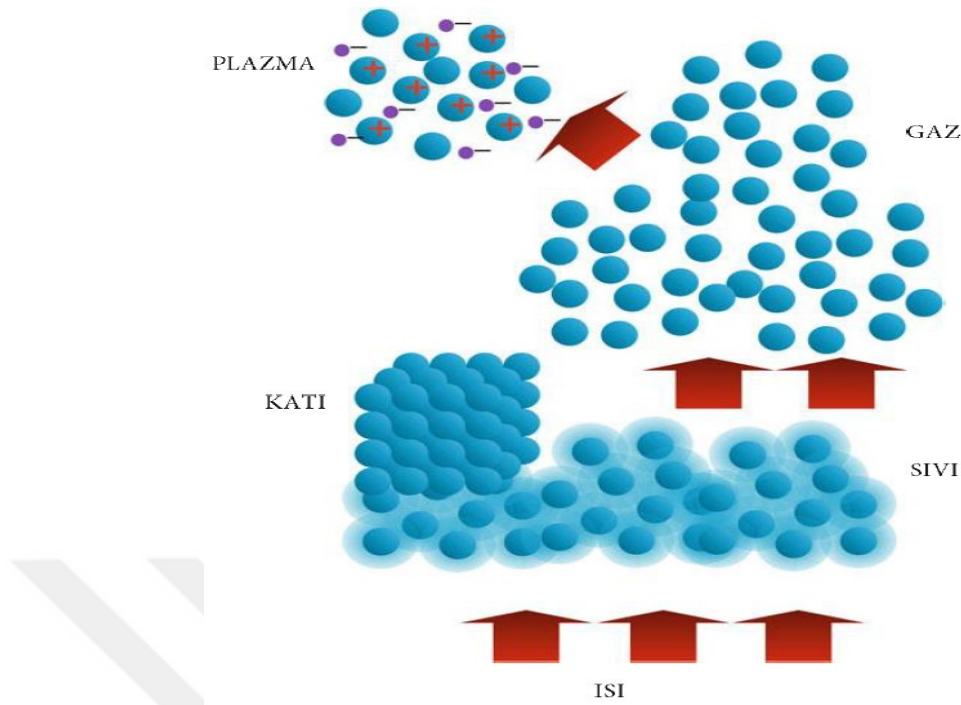
Şekil 2.2. Boşluk difüzyonu (a) ve ara yer difüzyon (b) şematik gösterimleri (Callister ve Rethwisch 2007)

Atomik bir perspektiften bakıldığında zaman, difüzyon, atomların kafes bölgesinden kafes bölgesine aşamalı göçüdür. Bir atomun böyle bir hareket yapabilmesi için bitişik boş bir bölgeye sahip olmak ve komşu atomlarla bağları koparmak için yeterli enerjiye sahip olmak şartlarını karşılaması gerekir. Atomun yer değiştirmesi sırasında bir miktar kafes distorsiyonu oluşur. Ortaya çıkan bu enerji doğası gereği titreşimseldir. Belirli bir sıcaklıkta toplam atom sayısının küçük bir kısmı difüzyon hareket kabiliyetine sahiptir. Bu atomik hareket için önerilen modeller arasında ikisi metalik difüzyon için baskındır. Bu difüzyon hareketlerinden ilki, bir atomun normal bir kafes pozisyonundan bitişik bir boş kafes sahasına veya boşluğa yer değiştirmesini içeren boşluk difüzyonu, ikinci difüzyon türü ise bir ara konumdan boş olan bir komşu konuma göç eden atomları içeren ara yer difüzyonudur (Callister ve Rethwisch 2007).

2.5. Plazma Hali

Katı haldeki bir maddeyi, o maddeye özel bir enerji vermek suretiyle sıvı, sıvı hali de belirli bir enerji vererek gaz hale dönüştürmek mümkündür (Bkz. Şekil 2.3). Daha fazla enerji verilmesinin ardından, gaz bir plazmaya iyonize edilebilmektedir (Chen, 2016).

Plazma terimi ilk kez 1927’de Langmuir tarafından kullanılmıştır (Harry, 2010). Plazma, maddenin dördüncü durumu olarak kabul edilir. Kısmen iyonlaşmış halde bulunan gaz molekülleri olarak da tanımlanmaktadır.



Şekil 2.3. Maddenin dört hali (Wong ve Mongkolnavin, 2016)

Düşük ya da yüksek atmosferik basınç şartlarında, serbest elektronlardan, pozitif iyonlardan, yüksek enerjili atomlardan ve moleküllerden oluşur. Plazma, serbest elektronlar ve pozitif iyonlar oluşturmak için plazma gazı molekülleri ya da iyonize atomlar ile üretilir. Plazma oluşturmak için iyonlaşma çoğunlukla elektrik gücü ile gerçekleştirilirken kimyasal plazmalar ile ya da şok dalgası ile uyarma şeklinde de olabilir (Gan ve Berndt, 2015).

Plazma kaynakları, denge derecelerine ve çalışma basıncına göre sınıflandırılabilir. Denge derecesi, plazma içindeki elektronların, iyonların ve nötr türlerin nispi sıcaklığı ile tanımlanan plazmanın termal dengesini ifade eder. Sıcak veya yüksek sıcaklıklı plazma olarak da bilinen termal plazma, iyonların nispi sıcaklığının (T_i) elektronların sıcaklığına (T_e) göre küçük olduğu ve neredeyse tek bir sıcaklıkla tanımlanabildiği termal dengede olan bir plazmadır. Öte yandan, termal olmayan veya soğuk bir plazma, plazma sıcaklığının, elektronların sıcaklığından çok daha düşük olan ($T_e > T_{iyon} \approx T_{gaz}$) iyonların sıcaklığı ile tanımlandığı termal dengede değildir (Gan ve Berndt, 2015).

Plazma sistemlerinin termal enerjisindeki farklılıklar, elektronlar, iyonlar, atomlar ve moleküller arasındaki çarpışma hızına ve kinetik enerji dağılımına atfedilir. Bu nedenle, bir plazma sisteminin termodinamik dengesi büyük ölçüde sistemin basıncına bağlıdır.

Genel olarak, termal olmayan bir plazma genellikle düşük basınçla ilişkilendirilirken, termal plazmalar yüksek basınçta çalışır, ancak son araştırmalar atmosferik basınçta termal olmayan plazmalar etrafında dönmektedir. Elektronlar ve diğer türler arasındaki kütle farkı, kinetik enerjideki uyumsuzluk nedeniyle elastik çarpışmalarla verimsiz enerji transferine neden olur (Friedrich, 2012). Elektronlardan gelen kinetik enerji ancak elastik olmayan çarpışmalarla atomlara ve moleküllere aktarılabilirken, kinetik enerji iyonlar, atomlar ve moleküller gibi ağır parçacıklar arasında verimli bir şekilde aktarılabilir (Gan ve Berndt, 2015).

Düşük basınçta, gaz halindeki atomların ve moleküllerin yoğunluğu düşüktür, dolayısıyla çarpışma oranı da düşüktür. Bu durumda, elektronlar kendi aralarında termodinamik dengeye, iyonlar ve nötr türlerle dengeye ulaşmaktan çok daha hızlı ulaşırlar (Friedrich, 2012). Böylece, ağır parçacıklar ortam sıcaklığına yakın bir yerde soğutulurken, elektronlar yüksek enerjili kalır. Sonuç olarak, iyon sıcaklığı, termal olmayan bir plazmadaki elektron sıcaklığından çok daha düşüktür. Yüksek basınçta, çarpışma hızı çok daha yüksektir ve elektronlardan ağır parçacıklara kinetik enerji transferi daha verimli hale gelir. Bu nedenle, plazma içindeki tüm türler termal dengeye ulaşır ve benzer bir sıcaklığı korur (Gan ve Berndt, 2015).

Biyomalzemelerin yüzeylerini modifiye etmek için çeşitli plazma teknolojilerinin kullanımının, biyoaktivitelerini, biyouyumluluklarını ve yaşam sürelerini iyileştirmede etkili olduğu kanıtlanmıştır (Chu, 2006; Lombardi vd., 2009; Wu vd., 2007). Bununla birlikte, sert ve yumuşak dokuların plazma yüzey modifikasyonunda belirgin farklılıklar olduğu unutulmamalıdır. Sert dokular, kemikler gibi sert bir hücreler arası maddeye sahip dokulara veya mineralize dokulara atıfta bulunurken, yumuşak dokular, diğer vücut yapılarını birbirine bağlayan, destekleyen veya çevreleyen kemikler ve eklemler dışındaki dokulardır. Örneğin; lifli dokular (Gan ve Berndt, 2015).

Bir malzemenin biyomateryal olarak nitelendirilmesi için yerine getirilmesi gereken belirli gereksinimler vardır. Örneğin, yapay bir eklem, iyi ıslanabilirlik, korozyon ve aşınmaya karşı dirençli ve biyouyumlu olmayı sürdürürken, yüksek gerilime ve yüke dayanmak için de mekanik güç gerektirmektedir. Nadiren tek bir malzeme tüm bu gereksinimlere sahiptir. Mekanik mukavemet, malzemenin toplu özelliklerine göre belirlenirken ıslanabilirlik, korozyon ve aşınma direnci ve biyouyumluluk yüzey

özelliklerine bağlıdır. Bu nedenle, biyomalzemelerin işlevselliklerini ve ömürlerini iyileştirmeleri için genellikle yüzey modifikasyonu gereklidir (Gan ve Berndt, 2015).

Plazma yüzey modifikasyon tekniklerinin çok yönlülüğü, yüksek mukavemet ve kırılma direncinden dolayı sıklıkla biyomalzeme olarak kullanılan paslanmaz çelik, titanyum, titanyum alaşımı ve kobalt krom molibden alaşımı gibi metalik malzemelerin osseointegrasyonu için gerekli fonksiyonel özellikleri kazandırmak için etkili ve ekonomik bir araç haline getirmiştir (Pilliar, 2009). Plazma teknolojisi, metalik biyomalzemelerin yüzeyini, atomik veya moleküler ölçekte kimyasal veya fiziksel olarak değiştirerek ve/veya farklı bileşime sahip bir malzeme ile bir yüzeyi kaplayarak değiştirmek için kullanılır (Chu vd., 2002).

2.6 Plazmanın Elemanları ve Özellikleri

Plazma karışımını oluşturan elemanlar şöyle sıralanabilir (Gaffney ve Marley, 2018; Fridman ve Kennedy, 2011; Xiao, 2016):

Nötr atom ve nötral molekül: Atom çekirdeğindeki proton sayısı, elementin atom numarasıdır ve yaygın olarak Z sembolü ile gösterilir. Nötr bir atom için, negatif yüklerin (elektron) sayısı, pozitif yüklerin (proton) sayısına eşittir.

İyon: Eşit sayıda pozitif yüke (proton) ve negatif yüke (elektron) sahip olan bir atom iyon olarak adlandırılır ve yüksüz atomdan iyon oluşturma işlemine iyonizasyon adı verilir.

Elektron: Elektronlar, iyon kütlesi ve nötr parçacıklardan yaklaşık üç ila dört kat büyüklükte bir kütleye sahip temel, negatif yüklü parçacıklardır ($e = 1.6 \times 10^{-19}$ C, kütle $m_e = 9.11 \times 10^{-31}$ kg). Hafiflikleri ve yüksek hareket kabiliyetleri nedeniyle, elektronlar elektrik alanlarından enerji alan ilk parçacıklardır. Daha sonra, elektronlar enerjiyi diğer tüm plazma bileşenlerine ileterek iyonlaşma, uyarma ve ayrışmayı sağlarlar.

Foton: Fotonlar, durgun kütlesi sıfır, yayılma hızı ise bir boşluktaki ışığın hızıyla aynı olan, elektromanyetik etkileşimleri iletebilen temel parçacıklardır.

Uyarılmış Atom: Üzerine iyonizasyon enerjisinden daha küçük bir enerji almış, fakat henüz elektron kaybetmemiş atomdur. Eğer bu atoma o elementin iyonizasyon

enerjisinden daha küçük bir enerji verilirse, bu atomun çevresindeki elektronlar atomu terk etmezler ve bu elektronlardan bir veya birkaçı yörünge değiştirir.

2.6.1. Plazmanın özellikleri

Plazmanın özelliklerini aşağıdaki gibi sıralayabiliriz (Fridman, 2008; Mizuno ve Craven, 2019; Bogaerts vd., 2002).

- Bir plazma tamamen iyonize edilebilir, böylece pratik olarak tüm gaz türleri iyonlara dönüştürülebilir veya zayıf iyonize edilir.
- Plazmalar doğal olarak meydana geldiği gibi termonükleer sentez, florasan lambalar, elektronik gibi çok sayıda uygulama için fırsatlar sağlayan laboratuvarlarda ve endüstride insan tarafından da oluşturulabilir.
- Plazma, basınç, uygulanma süresi, kimyasal girdi, elektromanyetik alan yapısı, deşarj konfigürasyonu gibi parametrelere bağlıdır.
- Plazma içerisindeki partiküller bir enerji taşıyıcısı olduğu için plazma iyi bir ısı ve elektrik iletkenidir.

2.7. Plazmanın Elde Edilme Yöntemi

Plazmalar mekanik (adyabatik sıkıştırma), termal (elektrikli fırınlarda ısıtma), kimyasal (ekzotermik reaksiyonlar yoluyla), radyant (elektromanyetik ve partikül radyasyonu, örneğin elektron ışınları), nükleer (nükleer reaksiyonlarla kontrol edilen), elektrik (boşalmalar) gibi farklı yollarla üretilebilmektedir. Plazmanın özellikleri elektronik yoğunluk, basınç ve sıcaklık gibi değişkenler tarafından değiştirilebilmektedir. Bu değişkenler plazmanın sıcak ve soğuk plazmalar gibi farklı kategorilere ayrılmasına sebep olur. Sıcak plazmalar arasında elektrik arkları, roket motorlarının plazma jetleri ve termonükleer reaksiyonla üretilen plazmalar bulunurken soğuk plazmalarda ise düşük basınçlı doğru akım (DC) ve radyo frekansı (RF) deşarjları bulunmaktadır (Heras vd., 2009). Plazmaların sınıflandırması Tablo 2.3'te gösterilmektedir.

Sınıflandırılan yöntemler arasında plazma üretimi için en yaygın kullanılan yöntem elektrik boşalması ile plazma elde etme yöntemidir (Conrads ve Schmidt, 2000). Bir gaza yerleştirilen iki elektrot arasında yeterince yüksek bir potansiyel fark uygulandığında, ikincisi pozitif iyonlara ve elektronlara bölünerek bir gaz deşarjına yol açar. Gaz

yıkımının mekanizması şu şekilde açıklanabilir: her yerde bulunan kozmik radyasyon nedeniyle elektrotlardan birkaç elektron yayılır. Potansiyel bir fark uygulamadan katottan yayılan elektronlar deşarjı sürdüremez.

Tablo 2.3. Plazmaların kökeni, güç kaynağı, sıcaklığı ve basıncına göre sınıflandırılması (Heras vd., 2009)

Plazma Türleri	Türler
Kökenine Göre	-Mekanik -Termal -Kimyasal -Radyan (Işınlı) -Nükleer -Elektromanyetik
Kaynağına Göre (Elektromanyetik Köken)	-Doğru Akım (DC) -Darbeli Doğru Akım (~kHz) (PDC) -Radyo Dalgaları (RF) -Mikrodalga (~GHz) (MW)
Sıcaklığa Göre	-Sıcak, termal veya dengeye yakın plazmalar -Soğuk ya da termal olmayan plazmalar
Basınca Göre	-Alçak Basınç Deşarjları ❖ Parıltı deşarjlı plazmalar ❖ Kapasitif/indüktif olarak eşleşmiş plazmalar -Atmosferik Basınç Deşarjları ❖ Ark deşarjı ❖ Elektrik Deşarjı

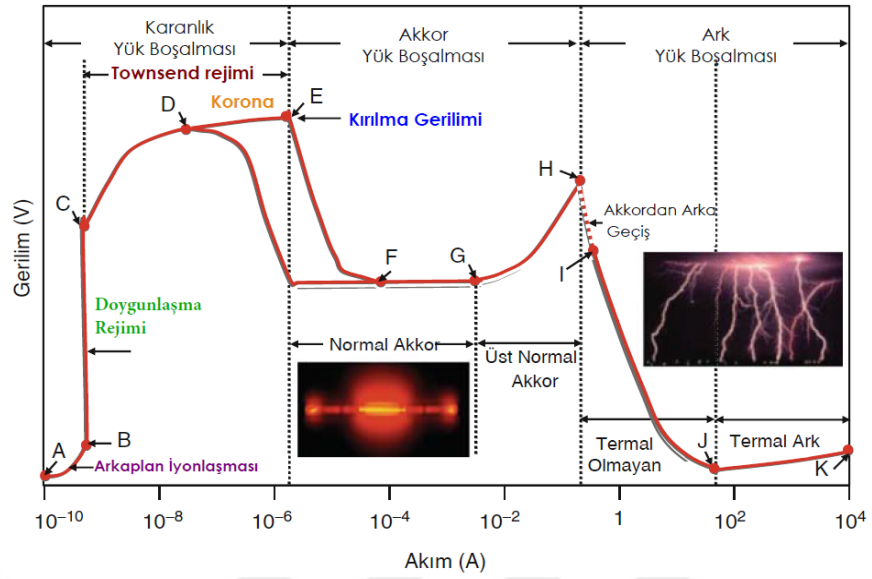
Bununla birlikte, potansiyel bir fark uygulandığında, elektronlar katodun önündeki elektrik alanı tarafından hızlandırılır ve gaz atomları ile çarpışır. Gerçekleşen bu çarpışmalar arasından en önemlileri, uyarılma ve iyonizasyona yol açan esnek olmayan çarpışmalardır. İyonlaşma çarpışmaları yeni elektronlar ve iyonlar oluşturur. İyonlar, elektrik alan tarafından katoda doğru hızlandırılır ve burada iyon kaynaklı sekonder elektron emisyonu ile yeni elektronlar salarlar. Elektronlar yeni iyonlaşma çarpışmalarına yol açarak yeni iyonlar ve elektronlar oluşturur. Katottaki elektron emisyonu ve plazma

da ki iyonizasyon işlemleri, kızdırma deşarjını kendi kendine devam eden bir plazma yapar (Bogaerts vd., 2002).

Boşaltma tüpünün ekseni boyunca uygulanan elektrik alanı, arka plan radyasyonundan iyonizasyon ile oluşturulan iyonları ve elektronları süpürür. Kozmik ışınlardan, radyoaktif minerallerden veya diğer kaynaklardan gelen arka plan radyasyonu, atmosferik basınçta havada sabit ve ölçülebilir bir iyonlaşma derecesi üretir. İyonlar ve elektronlar, uygulanan elektrik alanındaki elektrotlara göç ederek zayıf bir elektrik akımı oluşturur. A ve K noktaları arasında, akım-gerilim oranlarına bağlı olarak farklı yük boşalma bölgeleri ortaya çıkmaktadır (Bkz. Şekil 2.4). Bu olayların gerçekleştiği A-B noktaları arasına arka plan iyonlaşması adı verilir. Elektrotlar arasındaki voltaj yeterince arttırılırsa, sonunda mevcut tüm elektronlar ile iyonlar süpürülür ve akım doyurulur. B-C noktaları arasındaki bu bölge doygunlaşma rejimi olarak ifade edilir. Düşük basınç tahliye borusundaki voltaj C noktasının üzerine çıkarsa, akım katlanarak artar. Böylece gazda başlangıçta bulunan elektronlar, nötr bir atomu iyonize etmek için anoda ulaşmadan önce yeterli enerji elde edebilir. Korona deşarjları D-E noktaları arasında elektriksel kırılımdan önce gazlardaki keskin noktaların, kenarların veya tellerin yakınında, yüksek elektrik alan bölgelerinde Townsend karanlık deşarjlarında korona deşarjları meydana gelir. Bu bölgeye korona denilirken C ve E noktaları arasına da townsend rejimi adı verilir (Chung,2018).

Akkor yük boşalması E ve H arasındaki bölgede gerçekleşir. E ile G noktası arasındaki bölgeye ise normal akkor bölgesi denir. Daha yüksek akımlarda, normal ışıma anormal ışıma dönüşür, tüp boyunca voltaj yavaş yavaş artar ve ışıma deşarjı elektrotların yüzeyinin daha fazlasını kaplar. Bu olayların gerçekleştiği G ile H noktaları arasındaki bölgeye ise üst normal akkor adı verilir (Boulos vd., 2016). Plazma nitrüleme işlemi abnormal kızdırma deşarjı bölgesinde gerçekleştirilir (Xu ve Xiong, 2017).

Ark yük boşalması, H'den K' ya kadar olan yüksek akımlarda meydana gelir. Katot, akkor deşarj rejimine kıyasla çok daha verimli bir elektron emisyon mekanizması olan termiyonik elektron emisyonu için yeterli sıcaklıklara ısıtılır (Boulos vd., 2016). DC güç kaynağının yeterince düşük bir iç direnci varsa, deşarj bir parlama-ark geçişine (H-I) geçecektir. I'dan K'ya kadar olan ark rejimi, J noktasında büyük akımlar elde edilene kadar, akım arttıkça deşarj voltajının azaldığı bir rejimdir. J noktasından sonra akım arttıkça voltajda yavaşça artmaktadır (Chung,2018).



Şekil 2.4. Farklı boşalma tiplerinin voltaj-akım karakteristiği (Boulos vd., 2016)

2.8. Plazma ile Yapılan Termokimyasal Yüzey İşlemleri

Plazma ile yapılan termokimyasal işlemleri plazma ile nitrürleme, kükürtleme, karbürleme, nitrokarbürleme vb. işlemleri içerir (Xu ve Xiong, 2017).

2.8.1. Plazma nitrürleme işlemi

İyon nitrürleme olarak da adlandırılan plazma nitrürleme, 1932’de Wehneldt ve Berghause tarafından icat edilmiştir ancak 1970’lerin sonlarında ticari amaçlı olarak kullanılmaya başlanmıştır (Czerwinski, 2012). Plazma nitrürleme, plazma deşarj fiziği kullanan geleneksel nitrürleme işlemlerinin bir uzantısıdır (Santuliano, 2011).

Gaz nitrürleme işleminde yalnızca tane sınırında difüzyon gerçekleşirken plazma işlemi hem tane hacim hem de tane sınırı difüzyonuna izin verir. ϵ fazı $\text{Fe}_2\text{N}_{1-x}$ nitrür olarak da bilinmektedir. 680°C ’nin üzerine çıkıldığında $\text{Fe}_4\text{N}_{1-x}$ nitrür olarak bilinen γ^1 fazı ϵ ($\text{Fe}_2\text{N}_{1-x}$) fazına dönüşmektedir (Babul, 2013). Geleneksel nitrürlemede oluşan karışık ($\gamma^1 + \epsilon$) fazının aksine plazma nitrürlemede tek fazlı γ^1 veya ϵ -nitrür oluşturmak mümkündür (Chattopadhyay, 2004). Plazma nitrürlemede, elementel nitrojen, metale daha sonra da difüzyon için iş parçalarının yüzeylerine verilir. Yüksek voltajlı elektrik enerjisi, nitrojen atomlarının iş parçasına çarpması için hızlandırıldığı bir plazma oluşturur. İyon bombardımanı iş parçalarını ısıtır, yüzeyleri temizler ve aktif nitrojen sağlar (Aghajani ve Behrangi, 2017).

Plazma nitrürleme işlemi sıcaklık, basınç, gaz karışımı, gaz akışı, akım ve voltaj gibi parametrelere bağlıdır. Gaz karışımındaki azot miktarı artırılması bileşik tabakasının artmasına neden olurken sıcaklık ise nitrürleme derinliğinde önemli bir rol oynar (Santuliana, 2011; Aghajani ve Behrangi, 2017).

Plazma nitrürleme işleminin diğer işlemlere göre bazı avantajları vardır. Bunlar (Aghajani ve Behrangi, 2017):

- İşlem süresini düşürür.
- Bozulmayı ve boyutsal değişiklikleri azaltır.
- Son bitirme işlemlerine gerek kalmaz.
- Karmaşık geometriye sahip numunelerin yüzey homojenliği sağlanır.
- Yüzeyde hızlı bir reaksiyon kinetiği sağlar.

Yukarıda belirtilen göze çarpan avantajlara rağmen, plazma nitrürleme yöntemi için de bazı sorunlar vardır. Bunlardan bazıları şunlardır (Aghajani ve Behrangi, 2017):

- Sürecin uzman kişiler tarafından ele alınması gerekmektedir.
- Küçük parçalarda aşırı ısınma meydana gelebilir.
- Ark nedeniyle yüzey hasarı oluşabilir.

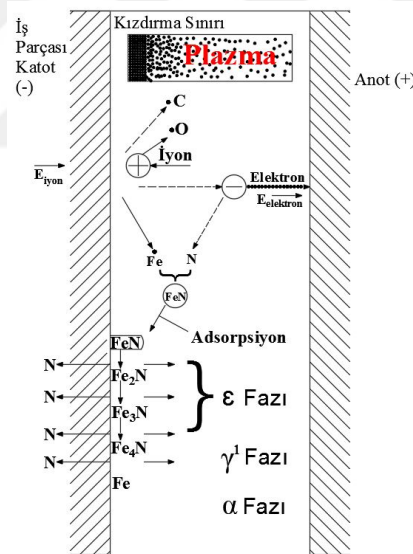
2.8.1.1. Plazma nitrürleme işleminin mekanizması

Yük taşıyıcılarının oluşumuna neden olan nötr bir gazı enerji verilerek plazma ortamı oluşturulmaktadır. Düşük sıcaklıkta bir plazma oluşturmak ve sürekliliğini sağlayabilmek için en yaygın kullanılan yöntem nötr bir gazı elektrik alanı uygulamaktır. Nötr bir gazın hacmi, kozmik ışınlar ya da radyoaktif radyasyon ile etkileşime girmesi sonucu oluşan birkaç elektron ve iyon içerir. Bu serbest yük taşıyıcıları elektrik alanı tarafından hızlandırılır ve bu yük taşıyıcıları, elektrotlar, gazdaki atomlar veya moleküllerle çarpışarak yeni yüklü parçacıklar oluşturur. Bu en sonunda bir yüklü parçacık çığına yol açar ve böylece kararlı bir plazma gelişir (Conrads ve Schmidt, 2000).

Çeliklerin plazma nitrürleme işlemi sırasında, nitrürleme reaksiyonu substratın yüzey ve yüzey altında gerçekleşir. Sonuç olarak, bileşik (beyaz) katman ve difüzyon bölgesi olarak adlandırılan iki farklı yapı ortaya çıkar (Salavat vd., 2016). En dışta bulunan bileşik katman çok serttir ve γ' demir nitrür (Fe_4N) ve ϵ -demir nitrürden (Fe_{2-3}N) oluşur (Bkz.

Şekil 2.5). Nitrür seramik olarak adlandırılan bileşik katman ayrıca "beyaz katman" olarak da adlandırılır çünkü çelik nital (alkolde HNO_3) ile aşındırıldığında beyaz kalır. Bileşik tabakasının altında, temel çelik ile katı çözelti içinde nitrojen içeren difüzyon bölgesi vardır. Ek olarak, difüzyon bölgesi çeliğin çeşitli alaşım elementlerinin oluşturduğu kararlı metal nitrürlere sahiptir. Bu metal nitrürlerden dolayı difüzyon bölgesi ana metalden daha serttir (Björnsom, 2013).

Plazma nitrüleme, su soğutmalı boşaltılmış bir odada gerçekleştirilir. Anot ve katot üzerindeki voltaj 500 ila 1000 V arasında değişir. Parıltı deşarjı 1-10 eV elektron voltunda, 0.1-10 mA/cm² akım yoğunluğunda ve 10⁶-10¹⁴ cm⁻³ plazma yoğunluğunda gerçekleşir. Nitrüleme için yaygın olarak kullanılan plazmajenik gazlar $\text{N}_2 + \text{Ar}$ veya H_2 veya $\text{NH}_3 + \text{Ar}$ 'dır. Nitrülemeden önce argon sıçratma işlemi, nitrür tabakasının oluşumuna elverişli olduğu bulunan düzensiz temiz yüzeyi oluşturur (Chattopadhyay, 2004).



Şekil 2.5. Plazma nitrüleme işleminin metalik malzemeler için mekanizması (Aghajani ve Behrangi, 2017)

2.9. Borlama

Borlama, çok çeşitli demir, demir dışı ve sermet malzemelerine uygulanabilen bir termo-kimyasal yüzey sertleştirme işlemidir (Bkz. Tablo 2.4). İşlem, iyi temizlenmiş malzemenin, boronlu bir katı toz (borize edici bileşik), macun, sıvı veya gaz ile temas halinde, 700 ile 1000 °C (1300-1830 °F), tercihen 1 ile 12 saat arasında ısıtılmasını içerir (Sinha ve Division, 1991).

Borlama sırasında, bor atomları metal substrata dağılır ve metal substratın atomları ile birleşir. Substrattaki birleşik metal ve bor atomları, tek fazlı borid veya çok fazlı borid katmanları oluşturur. İşlem, borid tabakasının istenen kalınlığına bağlı olarak birkaç saat sürer (Panus, 2006). İşlem, yüksek sertlik, iyi aşınma ve korozyon direnci ve yüksek sıcaklıklarda orta derecede oksidasyon direnci gibi üstün özellikler sağlayan, yaklaşık 20-300 μm kalınlığında metalik borid tabakasının oluşturulmasıyla sonuçlanır (Suwattananont, 2010).

Tablo 2.4. Farklı substrat malzemelerinin borlanması sırasında oluşan farklı borür fazlarının erime noktası ve mikro sertliği (Sinha ve Division, 1991)

Substrat	Borür Tabakasındaki Bileşen Fazları	Katmanın Mikro Sertliği HV veya kg/mm^2	Erime Noktaları	
			$^{\circ}\text{C}$	F
Fe	FeB	1900-2100	1390	2535
	Fe ₂ B	1800-2000		
Ti	TiB	2500	~1900	3450
	TiB ₂	3370	2980	5395
Ti-6Al-4V	TiB			
	TiB ₂	3000(100 g)		

2.9.1. Bor elementi

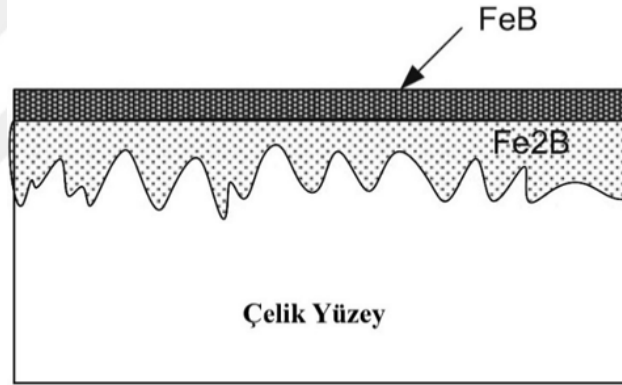
Bor; 2. Periyot 3A grubunda yer alan, B simgesi ile gösterilen, atom numarası 5, atom ağırlığı 10,811 olan bir elementtir (Krukovich vd., 2016; Tanaka ve Fujiwara, 2008). Berrak siyah kristalize bir renge sahiptir. Metalurjide, çeliklerin aşınma direncini ve yüksek sıcaklık dayanımını arttıran bir alaşım elementi olarak kullanılmaktadır (Krukovich vd., 2016). Bor, metal ve metal olmayan malzemelerin özelliklerine sahip olan yarı iletken bir elementtir. Bor, endüstride sıkça kullanılmaktadır. Ticari açıdan en çok kullanılan bor türleri arasında pentahidrat, boraks, üleksit, kolemanit ve borik asit yer almaktadır (Rondanelli vd., 2020).

2.9.2. Borür tabakası ve borür tabakasının oluşumu

Borlama, çeliklerin, metallerin ve alaşımlarının, sertlik, mekanik ve korozyon direnci gibi özelliklerini iyileştirmek için kullanılan termokimyasal işlemlerden biridir

(Dybkov vd., 2006). Çelikler ve dökme demirler gibi demirli alaşımların borlanması iki tip demir borid tabakası gözlenmektedir (Zouzou ve Keddani, 2020). Bor atomlarının termodifüzyonu ile bir demir borid (Fe_2B) veya iki tür demir borid (FeB ve Fe_2B) fazı oluşur. FeB fazı ağırlıkça %16,23 bor içeriğine sahip ortorombik bir yapıya sahipken, Fe_2B fazı ağırlıkça %8,83 bor içeriğiyle hacim merkezli tetragonal bir yapıya sahiptir (Keddani, 2009). Tek fazlı bir borür katmanı Fe_2B fazından (yaklaşık $60 \times 10^3 \text{ mol/m}^3$ içerir) oluşurken, çift fazlı bir katman bir dış FeB fazından (yaklaşık $100 \times 10^3 \text{ mol/m}^3$ içerir) ve bir Fe_2B iç fazından oluşmaktadır (Ortiz-Domínguez vd., 2014).

FeB ve Fe_2B fazları, difüzyon eksenini boyunca testere dişi morfolojisine sahiptir (Bkz. Şekil 2.6). Alaşım elementlerinin konsantrasyonu ve karbon arttıkça testere dişi morfolojisi baskılanır. Yüksek alaşımlı çeliklerde demir borürler düzgün bir morfoloji gösterir (Joshi ve Hosmani, 2014).



Şekil 2.6. Yüzeyde borür tabakası oluşumunun şematik gösterimi (Dwivedi, 2018)

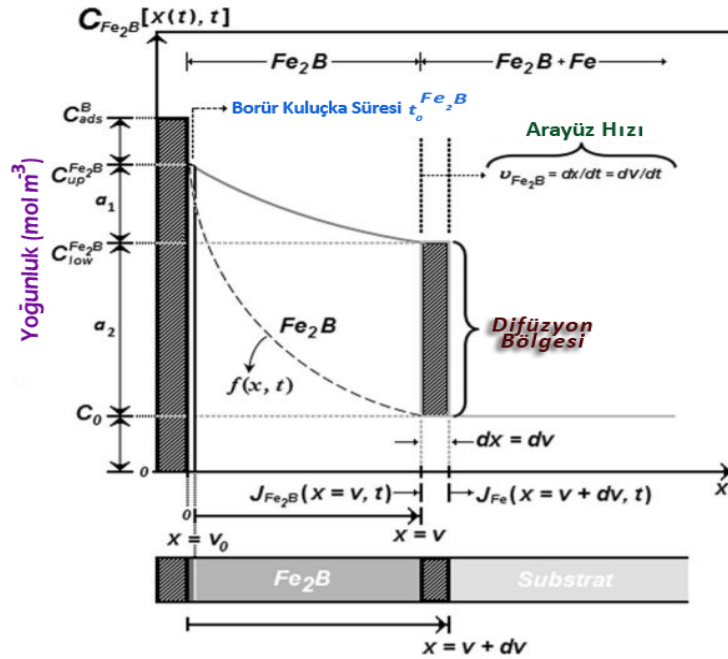
Borlama işleminden sonra oluşan tabakanın kalınlığı (kabuk derinliği), borlama sıcaklığına, işlem süresine ve numune yüzeyini çevreleyen bor potansiyeline bağlıdır. İşlem süresi ve sıcaklık arttırıldığında, FeB fazının bulunduğu bölgeler çok daha derin hale gelir (Malikov vd., 2019). Düşük karbonlu ve düşük alaşımlı çelikler için optimum borür tabakası kalınlığı 50 ile 250 μm arasında değişirken, yüksek alaşımlı çelikler için optimum borür tabakası kalınlığı 25 μm ile 76 μm arasındadır. Ayrıca borür tabakasının kalınlığı, işleme tabi tutulan malzemelerin boyutlarına ve yüzeyel pürüzlülüğüne etki etmektedir (Campos-Silva vd., 2012).

Sürekli demir borid tabakalarının büyümesi genellikle difüzyon kontrollü bir süreç olarak kabul edilmektedir (Palombarini ve Carbuicchio, 1987). Şekil 2.7’de gösterilmekte olan

model, Fe_2B katmanını oluşturarak doymuş bir yüzeye bor atomlarının difüzyonunu dikkate almaktadır. Bu difüzyon modeli bazı varsayımları dikkate alarak oluşturulmuştur.

Bu varsayımlar bazıları şunlardır (Ortiz-Domínguez vd., 2014):

- Büyüme kinetiği, Fe_2B tabakasındaki bor difüzyonu ile kontrol edilir.
- Fe_2B demir borid, belirli bir inkübasyon süresinden sonra çekirdeklenir.
- Numune yüzeyine dik olan bor difüzyonu nedeniyle borür tabakası büyür.
- İşlem sırasında bor tabakasında bor konsantrasyonları sabit kalır.
- Alaşım elementlerinin tabakanın büyüme kinetiği üzerindeki etkisi dikkate alınmaz.
- Borür tabakası numune kalınlığına göre incedir.
- Numune boyunca homojen bir sıcaklık varsayılır.
- Faz arayüzü için düzlemsel morfoloji varsayılır.



Şekil 2.7. Fe_2B katmanı boyunca bor konsantrasyon profili (Elias-Espinosa vd., 2014)

Başlangıçta, bor atomları, doymuş bir katı çözelti oluşturmak için demir kafes içine yayılır. Bor konsantrasyon profili $f(x, t)$ ile tanımlanır. Borür inkübasyon (oluşma) süresi $t_0^{\text{Fe}_2\text{B}}$ aşıldıktan sonra Fe_2B tabakası oluşmaya başlar ve uzun bir süre sonra sürekli ve daha kompakt hale gelir. $C_{\text{up}}^{\text{Fe}_2\text{B}}$, Fe_2B cinsinden bor içeriğinin üst sınırını temsil ederken ($= 60 \times 10^3 \text{ mol/m}^3$), $C_{\text{low}}^{\text{Fe}_2\text{B}}$ ise Fe_2B 'deki bor içeriğinin alt sınırını ($= 59,8 \times 10^3 \text{ mol/m}^3$)

temsil etmektedir. C_{ads}^B terimi borid tabakasında adsorbe edilen bor konsantrasyonunu (mol/m^3) ifade etmektedir.

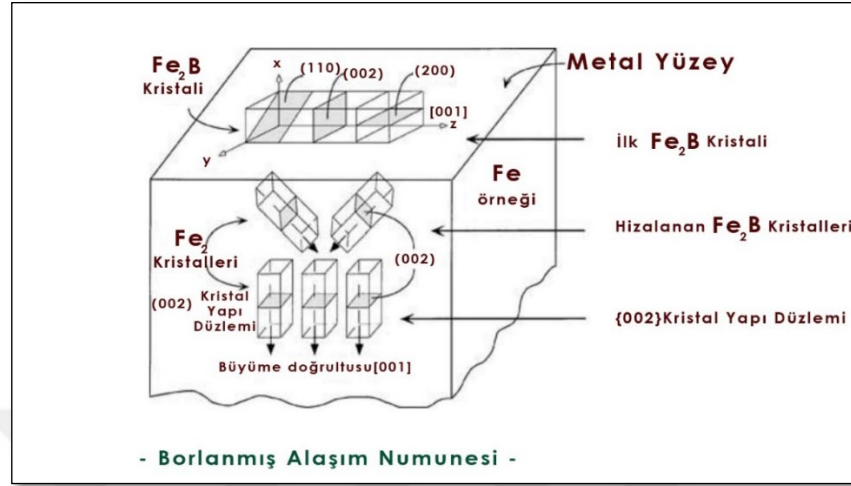
Şekil 2.7'deki $a_1 = C_{up}^{Fe_2B} - C_{low}^{Fe_2B}$, Fe_2B katmanının homojenlik aralığını (mol/m^3), $a_2 = C_{low}^{Fe_2B} - C_0$ ifadesinde karıştırılabilirlik aralığını (mol/m^3) ifade etmektedir. Bileşik tabakasının altındaki substrattaki difüzyon bölgesi ($C_0 \approx 0 \text{ mol/m}^3$) göz ardı edilebilmektedir. Q_{Fe_2B} bor aktivasyon enerjisini (J/mol), $C_{Fe_2B}[x(t)]$ Fe_2B katmanındaki bor konsantrasyonu profilini (mol/m^3), u_0 ilk Fe_2B katmanını (m), ε ($Fe_2B/\text{substrat}$) arabirimi için normalleştirilmiş büyüme parametresini ve D_{Fe_2B} Fe_2B fazındaki bor difüzyon katsayısını (m^2/s) ifade etmektedir (Elias-Espinosa vd., 2014).

Bor atomları nispeten küçük boyutlara ve yüksek hareketliliğe sahiptir (Malikov vd., 2019). Termal enerji aracılığıyla, bor atomları ana malzemenin kafesine aktarılır ve ilgili boridler oluşturur (Ortiz-Domínguez vd., 2014). Demirli alaşımların borlanması sırasında genellikle yüzeye bitişik bir FeB fazı ve alt tabakada ise Fe_2B fazından oluşan bir bor bileşiği tabakası gelişir. FeB fazı ikinci tabakadan daha sert ve kırılgandır. Borid konsantrasyonu %9 civarında tutulursa Fe_2B fazı büyür. Eğer bor konsantrasyonu %16'ya yükseltirirse FeB fazı oluşur ve Fe_2B fazı üstünde büyür (Muhammad, 2014).

FeB ve Fe_2B alt tabakalarındaki bor difüzyonu, numune yüzeyine dik olan bor difüzyonunun bir sonucu olarak tabaka büyümesini kontrol eder. Borür tabakasının kalınlığı $d^2 = k \times t$ türünde bir parabolik ilişkiye göre değişmektedir. Burada d ve t sırasıyla borid tabakası kalınlığı ve işlem süresini temsil etmektedir. k ise bor büyüme hızını ifade eder ve sabittir (Casteletti vd., 2013). FeB ve Fe_2B demir borürlerinin oluşumu, borlama ortamının bor aktivitesi, substratın kimyasal bileşimi, işlem sıcaklığı ve işlem süresi gibi çeşitli faktörlere bağlıdır (Abdellah ve Keddami, 2014).

Fe_2B fazı birbirini izleyen üç aşamayı içeren bir büyüme mekanizmasına sahiptir. İlk aşamada Fe_2B 'nin birinci iğnemi kristalleri metal yüzeyi üzerinde büyür ve eksenleri reaksiyon yüzeyine paralel olarak yönlendirilir. Farklı yönlendirilmiş kristallerden oluşan bir yüzey tabakası oluşturulur. İkinci aşamada, metal yüzey kaplandıkça, artan Fe_2B kristali bitişik kristallerle temas eder ve iğnemi şekli koruyarak metalin içinde büyümeye zorlanır. Son aşamada ise güçlü yönlendirilmiş (0 0 2) ve mekanik olarak kompakt yapıda olan Fe_2B bölgelerinin kaplanması söz konusudur (Martini vd., 2004). Termokimyasal

büyüme aşamalarında, Fe_2B kristallerinin kristalografik yapı düzlem ve doğrultuları Şekil 2.8’de gösterilmektedir.



Şekil 2.8. Fe_2B kristallerinin termokimyasal büyüme aşamalarının şematik gösterimi (Martini vd., 2004; Dybkov, 2016)

2.9.3. Borür tabakasına alaşım elementinin etkisi

Borür katmanlarının morfolojisi, matristeki alaşım elementlerinin varlığından etkilenmektedir (Abdellah ve Keddani, 2014). Nikel, kobalt ve manganez haricindeki alaşım elementleri borun çeliğe difüzyonunu sınırlayan ve tabakadaki FeB miktarını arttıran bir difüzyon bariyeri oluşturarak borid tabakasının büyümesini geciktirir. Karbon, silikon ve alüminyum, $\text{FeB-Fe}_2\text{B}$ tabakasında çözünmez ve büyümesi sırasında katmanın önüne geçer. Silikon ve alüminyum, kırılma yapılarının oluşmasına teşvik eder. Bu yapıların mevcudiyeti, yumurta kabuğu olarak adlandırılan, borid tabakasının altında yer alan, yumuşak bir ferrit fazının oluşmasına neden olur (Casteletti vd., 2013). Yüksek yüzey basıncı altında, bu yumuşak ferrit bölgesine giren sert borid tabakası nedeniyle arıza meydana gelebilmektedir (Suwattananont, 2010).

Nikel, borür tabakasının mikro sertlik değerini biraz düşürür ve FeB fazının oluşumunu engellemeye yardımcı olur. Krom, borür tabakasının yapısının ve özelliklerinin krom, borür tabakasının yapısının ve özelliklerinin değişmesine sebep olur. Kromun Fe_2B fazındaki çözünürlüğü, demirin kromla yer değiştirmesine neden olur ve yüzeyde $(\text{Fe, Cr})\text{B}$ ve $(\text{Fe, Cr})_2\text{B}$ oluşturur. Krom ilavesi borür tabakasının mikro sertliğini artırır ancak aynı zamanda borun tane sınırları boyunca dağılmasına neden olur. Manganez, tungsten,

molibden ve vanadyum genellikle borid kalınlığını azaltmak ve testere dişi morfolojisini düzeltmek için kullanılır (Suwattananont, 2010).

2.9.4. Borlama işleminin avantaj ve dezavantajları

Yüzey ve yüzeye yakın katmanların kimyasal bileşiminin değiştirildiği difüzyon temelli işlemlere sementasyon, nitrürleme, siyanürleme ve borlama işlemleri örnek olarak verilmektedir (Dwivedi, 2018). Her yöntemin kendi içinde avantaj ve dezavantajları vardır. Borlama işleminin avantajları şunlardır (Vangaveti, 2006; Casteletti vd., 2013; Ortiz-Domínguez vd., 2014; Joshi ve Hosmani, 2014; Malikov vd., 2019):

- Borlamanın diğer kaplama tekniklerine (karbürleme, nitrasyon, kromlaştırma vd.) göre avantajı, elde edilen boridlerin ısıya dayanıklı olması ve birçok kimyasal ortama da dirençli olmasıdır.
- Biriktirilen borür tabakaları son derece yüksek sertlik değerlerine (çelikler için 2.000 HV'ye kadar) sahiptir ve aynı zamanda düşük bir yüzey sürtünme katsayısı sergiler.
- Borlama, oksitleyici olmayan seyreltik asitler ve alkali ortamlarda demirli malzemelerin korozyon-erozyon direncini önemli ölçüde artırabilmektedir ve bu avantaj nedeniyle birçok endüstriyel uygulamada giderek daha fazla kullanılmaktadır.
- Borür tabakaları, düşük gözenekliliğe ve yüksek korozyon direncine sahiptir.
- Borlama aşınma direncini artırır ve çok çeşitli metal ve alaşımlara uygulanabilir. Özellikle krom içerikli düşük alaşımlı çeliklerde çok etkilidir.

Ayrıca borlama işleminin bazı dezavantajları özetlenecek olursa: (Casteletti vd., 2013; Dwivedi, 2018; Joshi ve Hosmani, 2014; Malikov vd., 2019).

- Düşük erime noktaları nedeniyle alüminyum ve magnezyum alaşımlarında kararlı boridler oluşturulamamaktadır.
- Benzer sertlik değerleri elde edilmek istendiği zaman borlama, karbonlama ve nitrürlemeden daha pahalıdır.
- Borlama yapılan ortam gaz ve plazma ise kullanılan gazlar pahalıdır, zehirlidir ve dikkatli kullanılmazsa patlayıcı olabilmektedir.
- Katmanlardaki FeB fazının varlığı katmanların kırılgenliğine ve FeB-Fe₂B arayüzünde yüksek gerilme yoğunluğuna yol açar.

2.9.5. Borlama yöntemleri

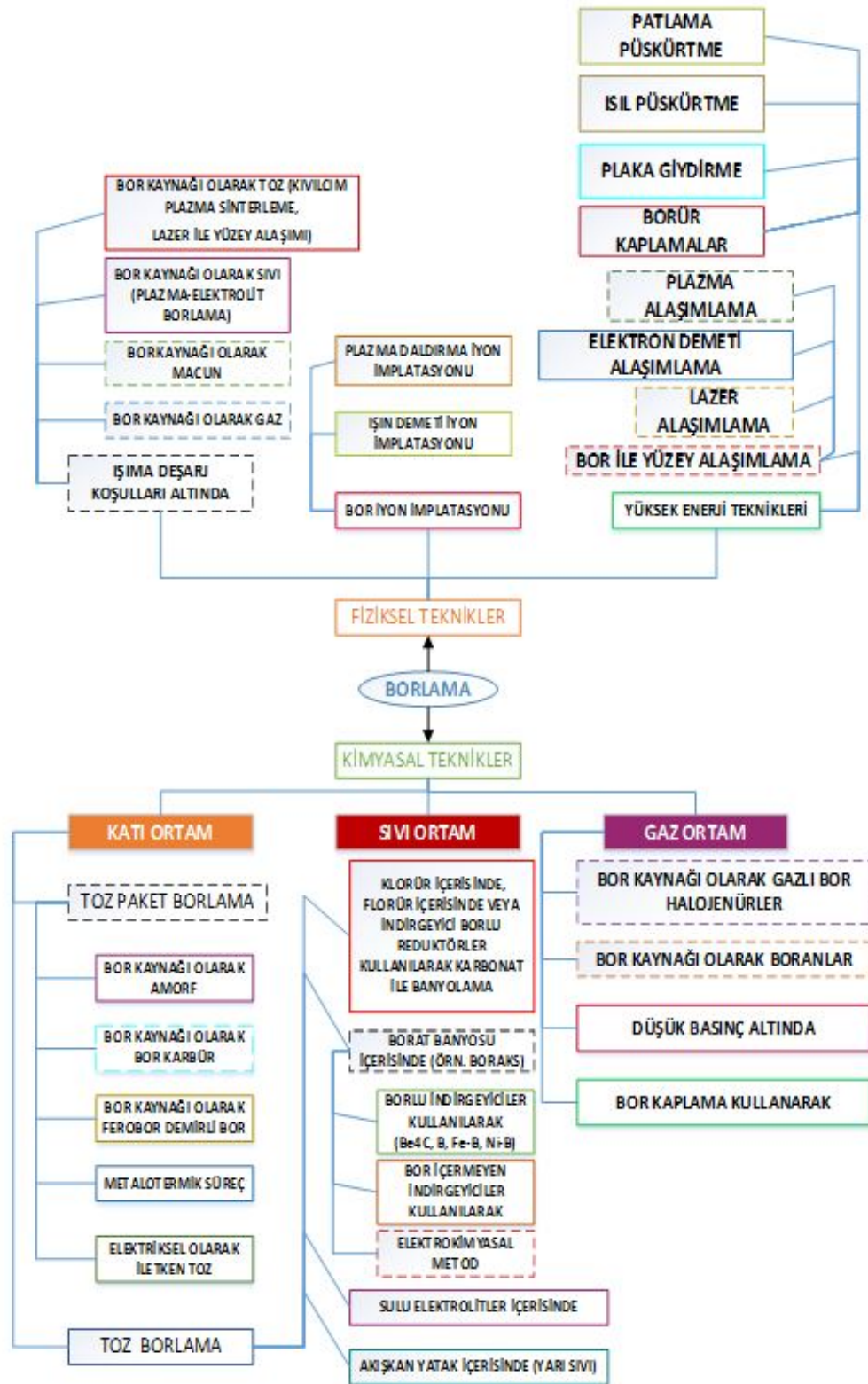
Borlama işlemlerinin teorisi ve pratiği, yıllar içinde önemli sayıda bilim adamı ve mühendis tarafından geliştirilmiştir (Krukovich vd., 2016). Borlama işlemleri kimyasal ve fiziksel teknikler olmak üzere iki ana gruba ayrılmaktadır (Bkz. Şekil 2.9). Bu sınıflandırma, metal alaşımlarının yüzeyine adsorbe edilebilen ve substrat malzemesine yayılabilen serbest atomların veya bor iyonlarının oluşum mekanizmasına dayanmaktadır. Kimyasal teknikler arasında, katı, sıvı ve gazlı ortamlarda tipik termokimyasal borlama yer alırken fiziksel teknikler arasında ise kızdırma-deşarj koşulları altında borlama, borla yüzey alaşımlama, tipik termal püskürtme ve borla kaplama yer almaktadır (Kulka, 2019). Verilen sınıflandırmalar 4 kritere göre incelenmektedir. Bunlar (Krukovich vd., 2016):

- Doyurucu bor atomlarının gelişim mekanizması
- Bilinen tüm teknikler dahil olmak üzere teknolojik özellikler
- Faz bileşimi ve yapısı
- İşlemin sıcaklığı ve amacıdır.

2.9.5.1. Gaz borlama

Gaz borlama, bor kaynağının gaz formunda olduğu başka bir borlama türüdür (Prince, 2011). Gaz borlama, diboranın (B_2H_6) termal olarak ayrıştırılması veya bir bor halojenürünün, genellikle BCl_3 'ün hidrojen ile indirgenmesiyle veya $(CH_3)_3B$ ve $(C_2H_5)_3B$ gibi organik bor bileşiklerini kullanılarak gerçekleştirilebilir (Casteletti vd., 2013). $B_2H_6-H_2$ karışımının yüksek toksik ve patlayıcı yapısı, bor bromürün (BBr_3) pahalı ve kullanımının zor olması, bor florürün ise yüksek indirgeme sıcaklığına sahip olup, yan ürün olarak hidroflorik duman üretmesi gibi dezavantajlar göz önünde bulundurulduğunda gaz borlama işlemi için en cazip seçenek bor klorür (BCl_3) olmaktadır (Panus, 2006).

Parçalar, 700 ile 950 °C (1300 ile 1740 °F) sıcaklıkta ve 67 kPa'a (0.67 bar) kadar bir basınçta seyreltik (1:15) bir BCl_3-H_2 gaz karışımında gazla borlandığında, 2 saat içerisinde yaklaşık 150 µm kalınlığında bir borür katmanı elde edilir (Sinha ve Division, 1991).



Şekil 2.9. Borlama tekniklerinin sınıflandırılması (Kulka, 2019)

2.9.5.2. Sıvı borlama

Borlama yöntemlerinden biri olarak bilinen sıvı borlama, tuz banyosu borlama olarak da bilinir (Panus, 2006). Sıvı borlama ilk olarak sanayide kullanılmıştır (Pengxun, 1992). Sıvı veya tuz banyosu borlama işlemi, 900 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda elektroliz ile ya da elektroliz olmadan boraks bazlı tuz eritmeleri ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) kullanılarak gerçekleştirilir.

İşlem, karmaşık gövdeleri borlamak için uygundur (Suwattananont, 2010). Akımsız ve elektrolitik olmak üzere iki teknik vardır ve her ikisi de genellikle 900 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda gerçekleştirilmektedir (Casteletti vd., 2013).

Her iki teknikte de dikkat edilmesi gereken noktalar vardır. Malzeme örneği banyoya daldırılırken ya da banyodan çıkarılırken termal şoka karşı dayanıklı olmalıdır; aksi takdirde deformasyon ve çatlama meydana gelir (Suwattananont, 2010). Her iki teknik için bakım maliyetleri yüksektir, çünkü her ikisi de reaksiyon ürünlerinin birikmesinden kaynaklanan banyo viskozitesindeki artış nedeniyle tuzla düzenli olarak yeniden şarj edilmesini gerektirir (Casteletti vd., 2013).

2.9.5.3. Plazma borlama

Plazma borlama prosesi ticari endüstrilerde henüz mevcut değildir. Çünkü, bor klorürün (BCl_3) ve diboranın (B_2H_6) yüksek derecede toksik ve patlayıcı yapısı nedeniyle gaz borlama prosesinde meydana getirdiği sorunların aynısıyla kullanılan bu bor ortamında da karşılaşılmaktadır (Panus, 2006; Suwattananont, 2010).

Bor tozu birkaç ısıtma işleminden geçer ve ardından argon ve hidrojen ile birleşir. Isıtılan gaz, basınçlı bir bölmede (300 Pa ile 1500 Pa) hızlandırılır ve bir işlem bölmesine toplanır. Isıtılan gazlar (700 °C ile 900 °C), nozuldan geçerken plazmaya dönüştürülür. Püskürtülen plazma daha sonra soğutulur ve kalan bor iyonlarını gidermek için yüzey sodyum hidroksit ile yıkanır (Panus, 2006).

2.9.5.4. Katı borlama

Katı ortamlarda borlama işlemi iki farklı teknikle yapılmaktadır. Bu teknikler macunlama (pasta) borlama ve paket (kutu) borlama teknikleridir (Kulka, 2019).

2.9.5.4.1. Macunlama (pasta) ile borlama

Macun borlama 1959'dan beri esas olarak çeliklerde borür tabakalarını üretmek amacıyla geliştirilmiştir. İlk başta yöntem, malzeme yüzeyinin, bor kaynağı ve kriyolit ya da aktivatör içeren aktif bir macun ile kaplanmasından ve devamında, birinci macun ile kurutulduktan sonra, ikinci macunla, oksidasyona karşı korunmadan oluşuyordu (Kulka, 2019). Macun borlama, paket borlamanın zor, daha pahalı veya zaman alıcı olduğu durumlarda ticari olarak kullanılır (Sinha ve Division, 1991).

Macunun genellikle metal üzerine firalanarak veya püskürtülerek uygulanmasına ve başka bir uygulamadan önce kurumasına izin verilir. Macun tabakasının kalınlığı 1-2 mm kalınlığındadır. İstenen kalınlık elde edildikten sonra metal, oksidasyonu önlemek için argon ya da vakum gibi koruyucu bir atmosferde ısıtılır (Panus, 2006).

İşlemiden sonra, borlama macunu firalama, kumlama ya da yıkama yoluyla uzaklaştırılır (Suwattananont, 2010). Macun borlama, malzemenin sadece bir kısmının borlanması gereken uygulamalar için idealdir. Örneğin, yapay kalça implantının femur başı, implante edilen saptan daha fazla aşınma korozyonuna uğrar (Panus, 2006).

Bunun gibi malzemenin bir kısmının borlanması gereken durumlarda macun borlama yöntemi ideal bir yöntemdir.

2.9.5.4.2. Paket (kutu) Borlama

Paket borlama yöntemi, bor kaynağı, aktivatör ve seyreltici içeren bir toz karışımın kullanılmasından oluşmaktadır (Kulka, 2019). Paket borlama, kullanım kolaylığı, güvenlik, toz karışımının bileşimini değiştirme imkânı, daha az ekipman gerektirmesi ve işlemin düşük maliyetli olması nedeniyle en yaygın kullanılan borlama işlemidir.

İşlem, tavlınmış, temizlenmiş, pürüzsüz parçaların 3 ile 5 mm (0,1 ile 0,2 in) kalınlığında, ısıya dayanıklı elik bir kutuda bulunan borlayıcı bir toz karışımında paketlenmesini içermektedir (Sinha ve Division, 1991).

Paket borlama işleminde kullanılan bor kaynaklarına bor karbür (B_4C), ferroboron ve amorf bor, aktivatrlere $NaBF_4$, KBF_4 , $Na_2B_4O_7$ ve seyrelticilere de silisyum karbür (SiC) ile alümina (Al_2O_3) bileşikleri örnek verilebilir (Suwattananont, 2010). Silisyum karbür (SiC), bor miktarını kontrol eder ve borlama tozlarının kekleşmesini engeller. Aktivatör,

seyreltici ve bor kaynaklarının farklı oranlarda bir arada kullanıldığı çeşitli bileşimler mevcuttur (Bkz. Tablo 2.5).

Katı borlama tozlarının tipik bileşimleri şunlardır (Sinha ve Division, 1991):

- 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 B içeren)
- 95% amorf bor, 5% KBF₄

Bu ticari toz karışımlarının kullanım alanları aşağıdaki gibidir (Krukovich vd., 2016):

EKABOR1, alt tabaka ile yüksek kalite ve iyi etkileşim sağlar. Sonuçların tekrarlanabilirliği yüksektir. Ayrıntılar minimum toleransla işlenir.

EKABOR2, son derece yüksek kalitede yüzey tabakası sağlar. Sonuçların tekrarlanabilirliği yüksektir. Ayrıntılar minimum toleransla işlenir. İşlemden sonra kolay açılır.

EKABOR3, yüksek kalitede yüzey tabakası sağlar. Tozun akışkanlığı iyidir. Bir katmanın küçük detayları için tercih edilir.

EKABORHM, iyi katman yüzeyi sağlar. Küçük profil, ebat detayları ve ince borür tabakası için tercih edilir. Her türlü işlenmiş malzemeye uygundur.

EKABOR-MACUN, büyük detayların yerel olarak sertleşmesi için ekonomik olarak verimlidir. Macun, daldırma veya püskürtme yoluyla uygulanır. Koruyucu atmosfer (NH₃, Ar, N₂) işleme için tercih edilir. Endotermik atmosfer ve CO içeren gazlar tavsiye edilmez.

Borlama Ajantı	Kimyasal Kompozisyon (%) Ağırlık)			Tane Büyüklüğü (μm)	Yoğunluk (g/cm^3)
	B ₄ C	KBF ₄	SiC		
EKABOR® I	5	5	90	≤150	~1.8
EKABOR® II	5	5	90	≤850	~1.5
EKABOR® III	5	5	90	≤1400	~0,95
EKABOR® HM	Bilinmiyor			≤150	~0,95 ~1.5

Paket borlama işleminin ekipmanları arasında borlama tozu karışımı, paslanmaz çelikten yapılmış olan bir pota, iş parçası ve ağırlık bulunmaktadır (Bkz. Şekil 2.10). Bu işlem gerçekleştirilirken dikkat edilmesi gereken noktalar vardır. Bunlar (Prince, 2011; Sinha ve Division, 1991; Suwattananont, 2010);

-
- Ağırlik (Demir Külçe, Taş)
- Decksidan (EKit) veya Borlama Tozu
- 100 mm
- 10-20 mm
- Pota
- İş Parçası
- Borlama Tozu
- 10-20 mm
- 10-20 mm
- Ön Görünüş

45

Bir numuneye paket borlama işlemi uygulanırken izlenecek adımlar aşağıdaki gibidir (Davis, 2002).

- Bu işlemle, parçalar borlama maddesine (toz) daldırılır, daha sonra kapalı, ısıya dayanıklı çelik bir kaba yerleştirilir.
- Parçalar birbirinden en az 10 mm (0,4 inç) borlama maddesi ile ayrılır ve yaklaşık 50 ila 100 mm (2 ila 4 inç) derinlikte bir malzeme tabakası ile kaplanır.
- Daha sonra 900 ila 1000 °C'de (1650 ila 1830 °F) fırın ısıtması sırasında bor metale yayılır ve borid tabakasını oluşturur.
- Borlama sıcaklığında yeterli bir süre geçtikten sonra kutu fırından çıkarılır ve oda sıcaklığında soğumaya bırakılır.

2.10. Korozyon Mekanizması

Metal yüzeyde elektrokimyasal bir reaksiyon meydana gelirse, bu reaksiyon metalin bozulmasına sebep olur. Bu elektrokimyasal sürece korozyon adı verilir (Perez, 2016). Elektrokimyasal reaksiyon, elektron transferini içeren bir kimyasal reaksiyon olarak tanımlanmaktadır (Roberge, 2008). Anot ve katot arasındaki potansiyel fark, elektronların anottan katoda akmasına neden olan elektrokimyasal hücreyi oluşturur (Stansbury ve Buchanan, 2000). Bir korozyon hücresi aşağıdaki temel bileşenlere sahip olmalıdır (Kelly, 2003; Schweitzer, 2010).

- Anot (Metal oksidasyonunun meydana geldiği yer)
- Katot (Farklı bir türün indirgenmesinin meydana geldiği yer)
- İki reaksiyon bölgesi arasındaki iyonik iletim için bir elektron yolu
- Elektrolit (Çözelti)

İki elektrot, elektronların akmasını sağlayan metalik bir iletken ile bağlıdır. Elektrolitik hücrenin negatif kutbu olarak da bilinen anotta meydana gelen kimyasal değişimler sonucunda elektron salınır. Salınan elektronların iletildiği bu yola elektron yolu denmektedir. Salınan bu elektronlar sulu çözeltide çözünemezler ve tel bağlantısı yoluyla katoda doğru taşınırlar. Ortamda bulunan bir veya daha fazla kimyasal türü azaltmak için, salınan elektronlar indirgenir ve tüketilir (Lazzari, 2017; Ahmad, 2006). Elektronların emildiği bu yere katot adı verilir (Schweitzer, 2010).

2.11. Elektrokimyasal polarizasyon

Elektrokimyasal reaksiyonlar, korozyon potansiyelinde (E_{kor}) ya da açık devre potansiyelinde (OCP) gerçekleşmektedir. Elektrokimyasal reaksiyonlar genellikle üç elektrot sistemi ile gerçekleştirilmektedir (Duanjie, 2010). Üç elektrot sistemi, iki elektrot sisteminde karşılaşılan birçok sorununu çözmektedir. Üç elektrot sistemi, çalışma elektrodu (ÇE), karşıt elektrot (KE) ve referans elektrottan (RE) oluşur. Referans elektrodunun rolü, çalışan elektrot potansiyelini herhangi bir akım geçirmeden ölçmek ve kontrol etmek için bir referans görevi görmektir. Referans elektrot, düşük akım yoğunluğunda sabit bir elektrokimyasal potansiyele sahip olmalıdır. Ek olarak, referans elektrottan ihmal edilebilir bir akım geçtiği için, referans ve çalışma elektrotu arasındaki ohmik potansiyel ($V=I \cdot R$) düşüşü genellikle çok küçüktür. Bu nedenle, üç elektrotlu sistemde, referans potansiyel çok daha karardır ve çözelti boyunca ohmik potansiyel düşüşü telafi edilebilir. Bu, çalışan elektrot potansiyeli üzerinde üstün kontrol anlamına gelmektedir. En yaygın laboratuvar referans elektrotları, doymuş kalomel elektrotu ve Ag/AgCl elektrotudur. Üç elektrot konfigürasyonunda, karşıt elektrotun tek rolü, çalışma elektrotunda gözlemlenen akımı dengelemek için gereken tüm akımı geçirmektir. Karşıt elektrot, bu görevi yerine getirmek için genellikle aşırı potansiyellere doğru sallanır (Bard ve Faulkner, 2001; Hawkridge, 1996).

Elektrik akımının bir elektrokimyasal hücreden geçişine bağı olarak, elektrot reaksiyonları, çalışma elektrotu (ÇE) potansiyelinde bir değışikliğe neden olmaktadır ve bu değışikliğin dengeden sapmalara sebep olduğı varsayılmaktadır. Bu elektrokimyasal olay, polarizasyon olarak adlandırılır. Polarizasyon ölçümleri, çeşitli elektrokimyasal olayların araştırılmasında önemli bir araştırma aracıdır. Bu tür ölçümler, metal biriktirme ve korozyon olaylarının kinetiğı ve reaksiyon mekanizması ile ilgili çalışmalara olanak sağlar.

Geniş uygulanabilirliklerine ve yaygın kullanımlarına rağmen, polarizasyon ölçümlerinin yorumlanmasında önemli bir belirsizlik hala mevcuttur. Belirsizliklerden bazıları, doğru veri çizim yöntemini ve polarizasyon eğrilerindeki "kırmaların" doğru yorumlanmasını içerir. Aşırı gerilim eğiminde ve logaritmik akımda meydana gelen ani değışimler, son birkaç yılda oldukça önem kazanmıştır (Stern ve Geary, 1957). Logan (1954), bir sistemin tam katodik koruması için gerekli akım ile potansiyel kesilmedeki akım akışı arasındaki uygunluğu değıerlendirmek için katodik polarizasyon ölçümlerini çizmenin çeşitli

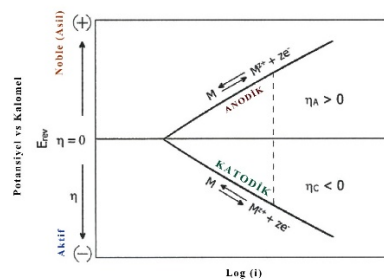
yöntemlerini inceledi. Potansiyel kırılma yönteminin, diğer kriterler tarafından belirtilenden farklı bir mevcut gereksinimi gösterdiğini bildirmiştir. Ek olarak, potansiyelin uygulanan akımın doğrusal veya logaritmik bir fonksiyonu olarak çizilip çizilmediğine bakılmaksızın, kırılmalar elde edilebilmektedir. Fakat, sunulan verilerin incelenmesi, kırılmaların varlığına işaret eden gerçek deneysel kanıtların olmadığını göstermektedir.

Katodik polarizasyonda (η_c), elektronlar çalışma elektrodunun (ÇE) yüzeyine birikir ve dolayısıyla yüzey potansiyelinin (E), denge potansiyeline göre negatif bir değere düşmesine sebep olur. Diğer yandan, anodik polarizasyonda, elektronlar çalışma elektrodunun yüzeyinden uzaklaştırılır ve yüzey potansiyelinin, denge potansiyeline göre pozitif bir değere sahip olmasına neden olur. Korozyon potansiyelinde (E_{kor}), ileri reaksiyon (oksidasyon) hızı (i_f), ters reaksiyon hızına (i_r) eşittir ve dolayısıyla aşırı voltaj (η) sıfırdır (Ahmad,2006). Aktivasyon polarizasyonu ile reaksiyon hızı arasındaki ilişki Tafel denklemleriyle ifade edilmiştir. Anodik ve katodik polarizasyon için Tafel denklemleri sırasıyla Eşitlik 2.1 ve 2.2 ile ifade edilmektedir (Ahmad,2006).

$$\eta_a = \beta_a \log \frac{i_a}{i_0} \quad (2.1)$$

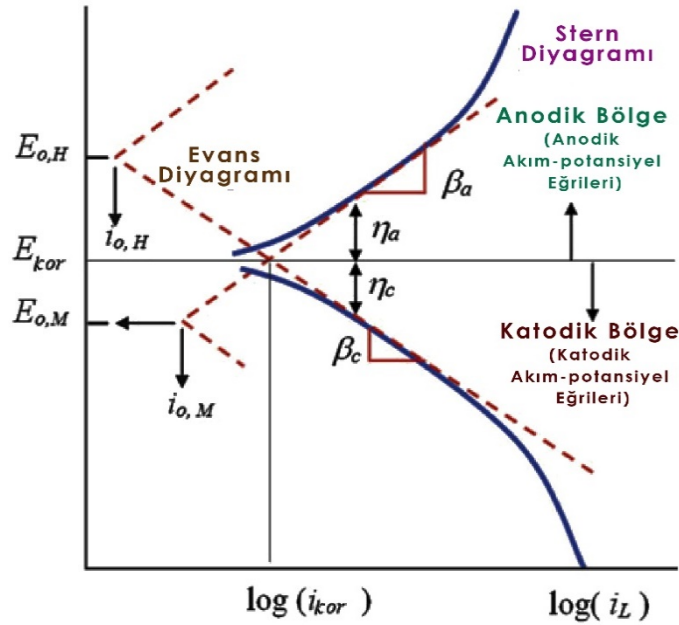
$$\eta_c = \beta_c \log \frac{i_c}{i_0} \quad (2.2)$$

Eşitlik 2.1 ve 2.2’de bulunan i_a ve i_c sırasıyla anodik ve katodik akım yoğunluğunu, i_0 ise değişim akımı yoğunluğunu temsil etmektedir. β_a ve β_c ise Tafel eğimleri olarak adlandırılmaktadır. Şekil 2.11’de gösterilen, akım yoğunluğunun logaritmik olarak çizdirileceği ($\log(i)$) aşırı polarizasyon grafiği hem anodik hem de katodik polarizasyon için doğrusaldır. Teorik bir polarizasyon grafiği Şekil 2.11’de verilmiştir (Ahmad,2006).



Şekil 2.11. Teorik bir polarizasyon diyagramı (Ahmad,2006)

Polarizasyon sürecinde meydana gelen dengeden sapma, polarize (kutuplanmış) ve dengede (polarize olmayan) elektrot potansiyeli arasında, aşırı potansiyel (η) olarak bilinen bir elektrik potansiyeli farkına neden olur. Şekil 2.12, kısmi bir polarizasyon diyagramını ve ilgili kinetik parametreleri göstermektedir. Şekil 2.12’de hidrojen içeren bir elektrolit içindeki polarize metal elektrotun elektrokimyasal davranışının önemini anlamak için hem Evans hem de Stern diyagramları tek bir diyagramda toplanmıştır. Elektrokimyasal korozyon analizlerinde taranacak gerilim aralığı açık devre potansiyeli esas alınarak belirlenir. Şekil 2.12’de, sırasıyla, $E_{o,H}$ ve $E_{o,M}$ hidrojen ve metal için açık devre potansiyellerini (OCP), $i_{o,H}$ ve $i_{o,M}$ değişim akım yoğunluklarını ve i_L sınırlayıcı akım yoğunluğunu temsil etmektedir (Perez, 2016).



Şekil 2.12. Tafel ekstrapolasyonu polarizasyon eğrisi (Perez, 2016)

Tersinir bir elektrot için Evans diyagramı hem katodik hem de anodik hattın kesiştiği korozyon noktasının belirlenmesine izin verir. Öte yandan, katodik ve anodik Stern diyagramı ile gösterilen tersinmez elektrokimyasal davranış, Şekil 2.12’de gösterilen kesişme noktasına kadar her iki eğrinin lineer bölümlerini kolayca tahmin ederek korozyon noktasını belirlemek için de kullanılır. Bu diyagram, saf metaller ve alaşımlarının elektrokimyasal çalışmalarında çok yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu nedenle hem Evans hem de Stern polarizasyon diyagramları, korozyon potansiyelini

(E_{kor}) ve korozyon akım yoğunluğunu (i_{kor}) vermektedir. Korozyon davranışının değerlendirilmesi Şekil 2.12’de gösterilen kinetik parametrelere bağlı olan bir fonksiyon aracılığıyla yapılır. Bu nedenle, kararlı durum koşullarında ve kütle taşıma etkisi olmayan tek adımlı reaksiyon için, mevcut yoğunluk fonksiyonu aşağıdaki Eşitlik 2.3 ile ifade edilir (Perez, 2016).

$$i = i_{kor} \left\{ \exp \left[\frac{\alpha z F \eta}{RT} \right]_f - \exp \left[- \frac{(1-\alpha) z F \eta}{RT} \right]_r \right\} \quad (2.3)$$

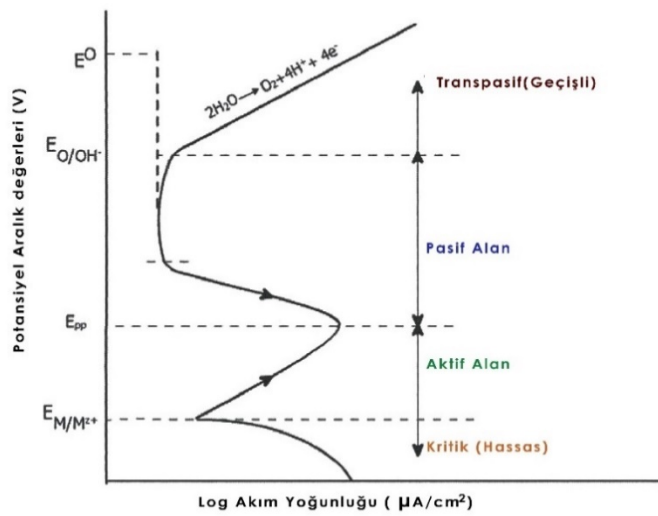
Burada R gaz sabitini ($8,314510 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T mutlak sıcaklığı (K), zF 1 mol elektroaktif türün reaksiyona girmesi için gerekli olan Coulomb sayısını ifade ederken α değeri 0,5’e eşittir. Aşırı potansiyel $\eta = (E - E_{kor}) > 0$ ’ın neden olduğu anodik polarizasyon, bir metal yüzeyin elektron kaybederek oksitlendiği (korozyona uğradığı) bir elektrokimyasal proses olarak adlandırılır. Sonuç olarak, metal yüzeyin elektron kaybı nedeniyle, yüzey pozitif olarak yüklenir. Oluşan bu elektrokimyasal polarizasyon η_a ile ölçülmektedir. Diğer yandan, katodik polarizasyon için, $\eta = (E - E_{kor}) < 0$ şartını sağlayan yani $E < E_{kor}$ anlamına gelen bir aşırı potansiyel uygulanmalıdır. Bu elektrokimyasal polarizasyon ise η_c ile ölçülür (Perez, 2016).

Demir (Fe), krom (Cr), titanyum (Ti) ve nikel (Ni) gibi bazı geçiş metalleri, sulu çözeltilerde aktif-pasif bir davranış sergiler. Bu tür metallere aktif-pasif metaller denir. Pasifleşmeye yatkın olan bu metaller, bu tür metallerin karakteristiği olan S şekilli polarizasyon eğrileri sergilerler. Pasifleşebilen bir malzemenin örnek polarizasyon eğrisi Şekil 2.13’te şematik olarak gösterilmektedir. Varsayımsal metal M’nin tersinir potansiyeli $E_{\left(\frac{M}{M^{z+}}\right)}$ ile oksijen ise $E_{rev}(O)$ ile gösterilir.

Aktif bölgedeki anodik ve katodik polarizasyon eğrileri, korozyon potansiyeli olan E_{kor} ’da kesişir. Anodik eğri, β_a eğimli bir Tafel davranışını gösterir. Benzer şekilde, katodik eğri, aktif yönde E_{kor} ’dan sapma ile elde edilebilir ve katodik Tafel eğimi β_c ile gösterilir. Metalin E_{kor} ’dan asil yönde polarize edilmesinde, potansiyel arttıkça metalin çözünme hızının da arttığı gözlenmektedir. En yüksek korozyon oranı, kritik akım yoğunluğu olarak da adlandırılan maksimum akım yoğunluğunda elde edilir (Ahmad, 2006).

Anodik eğrinin alt kısmı (eğrinin burnu) kritik akıma kadar bir Tafel ilişkisi sergiler ve bu da yüzey yapısının çekirdekleşme ve büyümenin devam edebileceği metal katyonların yeterince yüksek konsantrasyonunu oluşturmak için gerekli akım olarak kabul edilebilir. Kritik akım yoğunluğuna karşılık gelen potansiyel, bir metalin aktif durumdan pasif duruma geçişini temsil ettiği için birincil pasifleşme potansiyeli (E_{pp} veya E_{ip}) olarak adlandırılır. Bu potansiyele karşılık gelen bölgeye ise birinci pasivasyon bölgesi (E_p) denir (Ahmad, 2006).

Birincil pasifleşme potansiyeline (E_{pp}) ulaşıldığında, akım yoğunluğu azalmaya başlar ve pasif bölge olarak ifade edilen aralık boyunca nispeten sabit kalır. Akımın, potansiyelden neredeyse bağımsız hale geldiği ve neredeyse sabit kaldığı potansiyele flade potansiyeli (E_p) denir. Akım yoğunluğundaki bu düşüşün nedeni, malzeme yüzeyinde anodik çözünme reaksiyonuna karşı bariyer görevi gören ince oksit bir filmin oluşmasıdır. Yüzeyde oluşan film, metal yüzeyde tam pasifliğin başlangıcını temsil etmektedir. Metali pasif durumda tutmak için gereken minimum akım yoğunluğuna pasif akım yoğunluğu (i_p) denir. Potansiyel arttırılmaya devam ettiğinde yüzeydeki pasif film bozulur ve akımda yeniden bir artış meydana gelir. Bu son bölgeye geçiş bölgesi (pasif üstü bölge) denir. Titanyum alaşımları ve paslanmaz çelikler gibi pek çok metalin korozyon ditenci pasifliğe bağlıdır (Ahmad, 2006; Duanjie, 2010).



Şekil 2.13. Pasifleşebilen bir malzemenin örnek polarizasyon eğrisi (Ahmad, 2006)

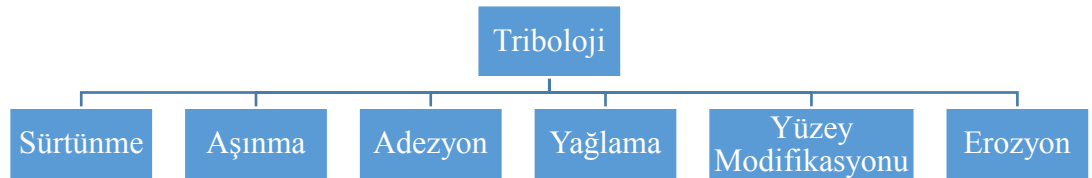
2.12. Triboloji

Triboloji terimi, yunanca sürtünme anlamına gelen “tribos” ve üzerinde çalışma anlamına gelen “ology” kelimelerinden türemiştir (Rathaur vd., 2020). Triboloji, 1967 yılında Ekonomik Kalkınma ve İş birliği Örgütü (OECD) tarafından bir bilim alanı olarak tanımlanmıştır (Stachowiak ve Batchelor, 2014). Triboloji, çok disiplinli bir çalışma alanıdır ve iki temel amacı vardır. Tribolojinin en temel amaçları arasında, mekanik sistemlerin ömrünü ve güvenilirliğini arttırmak, malzemenin aşınmasını azaltmak ve sürtünmeyi kontrol etmek yer almaktadır (Takadoun, 2008).

Aşınma, mekanik performans kaybının ve malzeme israfının başlıca nedenlerinden biridir ve aşınmadaki herhangi bir azalma, önemli derecede tasarruf sağlamaktadır. Dünya genelindeki enerji kaynaklarının %30’u doğrudan ya da dolaylı olarak sürtünmenin yenilmesi için harcanmaktadır. Sürtünme, aşınma ve enerji kaybının temel nedenidir ve iki yüzey arasındaki sürtünme ve aşınma, iyileştirilmiş sürtünme kontrolü ve yağlama uygulamaları yardımıyla giderilmektedir (Stachowiak ve Batchelor, 2014; Rathaur vd., 2020).

Triboloji bilimi, kendi içerisinde sürtünme, aşınma, adezyon, yağlama, yüzey modifikasyonları ve erozyon olmak üzere 6 ana başlık altında (Bkz. Tablo 2.6) tanımlanmaktadır (Rathaur vd., 2020).

Tablo 2.6. Tribolojinin yapısı (Rathaur vd., 2020)



2.12.1. Sürtünme

Sürtünme, kayan veya yuvarlanan yüzeyler arasındaki harekete (dinamik veya statik sürtünme) direnç gösteren veya hareketi (statik sürtünme) engelleyen mekanik bir kuvvettir. Bu sürtünme kuvveti aynı zamanda dış sürtünme olarak da adlandırılır. Sürtünme hem istenen hem de istenmeyen bir durumdur. Sürtünme olmadan, yürümek, otomobil kullanmak ve nesneleri alabilmek imkansızdır. Sürtünme, araç frenleri, sürtünmeli güç aktarım sistemleri gibi bazı makine uygulamalarında istenen bir durumdur. Fakat yataklar gibi dönen ve kayan bileşenlerin çoğunda istenmeyen bir durumdur. Sürtünmeyle yapılan iş, deformasyona, aşınmaya ve ısıya dönüşmektedir. Yağlayıcılar kullanıldığında, yağ molekülleri arasındaki sürtünmeden dolayı iç sürtünme meydana gelir. Bu olay viskozite olarak tanımlanmaktadır. Sürtünmenin, aşınma, ısı ve deformasyona dönüşmesinin sebebi olarak farklı teoriler ileri sürülmüştür (Mang vd., 2011; Bhushan, 2013).

Triboloji alanında yapılan bilimsel çalışmaların uzun bir tarihi vardır ve sürtünme konusunda bilinen ilk sistematik araştırmanın (1452-1519) Leonardo da Vinci tarafından yapılmış olduğuna inanılmaktadır (Stachowiak ve Batchelor, 2014). Amontons bugün hala kendi adını taşıyan ilk iki sürtünme yasasını, 1699 yılında tespit etmiştir (Takadoun, 2008). Coulomb (1736-1806), sürtünmenin, pürüz tepelerinin birbirine temas etmesi sonucunda oluştuğunu ileri sürmüştür. Ancak bu teori, sürtünmede ortaya çıkan enerji kaybını açıklayamamaktadır (Ludema ve Ajayi, 2019).

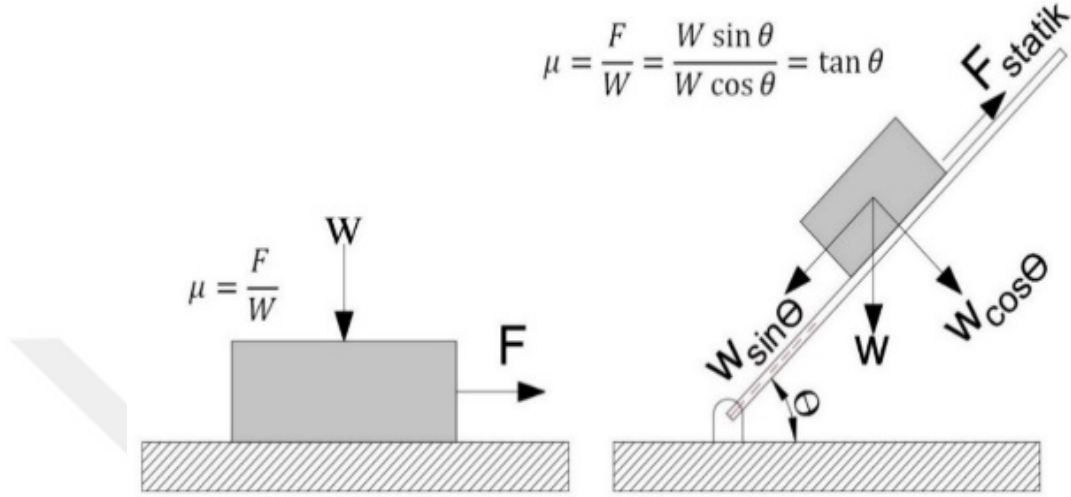
Coulomb, Amontons'un yaptığı çalışmaları ilerletmiştir ve dört temel sürtünme yasasını tespit etmiştir (Wen ve Huang, 2018):

1. Sürtünme kuvveti (F_S), normal kuvvet (F_N) ile doğru orantılıdır (Eşitlik 2.4). Bu orantı sabitine sürtünme katsayısı (μ) adı verilir (Bkz. Şekil 2.14).

$$\mu = \frac{F_S}{F_N} \quad (2.4)$$

2. Sürtünme katsayısı, temas eden cisimler arasındaki görünen temas alanından bağımsızdır.

3. Statik sürtünme katsayısı, dinamik sürtünme katsayısından daha büyüktür.
4. Sürtünme katsayısı veya sürtünme kuvveti, kayma hızından bağımsızdır.



Şekil 2.14. Sürtünme kuvvetini meydana getiren kuvvetler (Bhushan,2013)

Bir cisimde kayma hareketinin başlaması için gerekli olan kuvvete statik sürtünme kuvveti, kayma hareketini sürdürebilmek için gereken kuvvete ise dinamik (kinetik) sürtünme kuvveti denir (Ludema ve Ajayi, 2019). Statik sürtünme katsayısı, iki cisim arasındaki makroskobik hareketi başlatmak için aşılması gereken maksimum kuvvete karşılık gelen sürtünme katsayısı olarak tanımlanmaktadır. Statik sürtünmeden farklı olarak kinetik sürtünme, bağıl hareket koşulları altında meydana gelmektedir (Mang vd., 2011).

2.12.2. Aşınma

Aşınma, bir temas yüzeyinin diğer yüzey üzerinde hareket etmesi sonucunda ortaya çıkan malzeme kaybı olarak tanımlanır (Holmberg ve Matthews, 2009). Bağıl hareket sırasında temas eden yüzey üzerindeki malzemeler yer değiştirebilir fakat yüzeylerden biri aşınmış olmasına rağmen net hacmi veya kütle kaybı sıfır olarak tespit edilebilir. Bu yüzden aşınmanın sadece kütle kaybı olarak düşünülmesi doğru değildir (Bhushan, 2013). Aşınma mekanizması, malzemenin çevre şartlarına, kayma hızına, temas durumuna ve şekline bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. Temas halinde bulunan malzemelerde oluşan plastik deformasyona bağlı olarak değişik aşınma mekanizmaları meydana

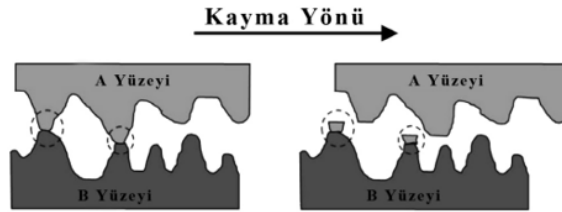
gelmektedir (Mate, 2008). Aşınma sonucunda malzemede meydana gelen hasarın türü ve aşınma çeşitleri Tablo 2.7’ de verilmiştir.

Tablo 2.7. Aşınma çeşitleri (Davis, 2001; Hirani, 2016; Rathaur vd., 2020)

AŞINMA				
Abraziv	Adeziv	Eroziv	Koroziv	Yüzey Yorulması
Parlatma	Adezif	Bulamaç		Çukurcuklanma
Düşük Gerilme	Tutukluk	Erozyonu		Yüzey Çatlaması
Yüksek Gerilme	Kazıma	Kavitasyon		Darbe
Oluklaşma	Parça Kalkması	Katı Çarpması		Brinelleşme
		Akışkan Çarpması		

2.12.2.1. Adeziv aşınma

Adeziv aşınma, iki yüzey kayarak temas ettiğinde veya birbirlerine bastırıldığında ortaya çıkan ve mekanik sistemlerde en sık karşılaşılan aşınma şeklidir (Abdelbary, 2020). İki yüzey temas halinde olduğunda, pürüzlerde adezyon meydana gelir ve yumuşak pürüz tepeleri kopar (Bkz. Şekil 2.15). Malzeme yüzeyinden kopan bu partiküller karşı yüzeye aktarılabilir malzeme yüzeyine yapışır (Jiménez ve Bermúdez, 2011). Adeziv aşınma mekanizmasında, yüzey malzemesinin özelliklerinin yanı sıra koruyucu yüzey filmleri veya kirleticiler de önemli role sahiptir (Holmberg ve Matthews, 2009).

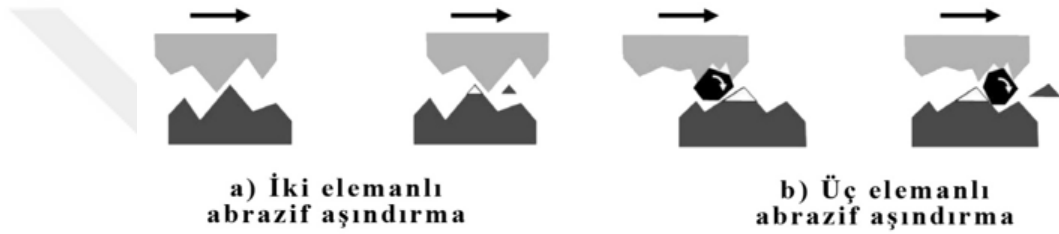


Şekil 2.15. Adeziv aşınma mekanizması (Abdelbary, 2020)

2.12.2.2. Abraziv aşınma

Abraziv aşınma, günlük yaşamda karşılaşılan en belirgin aşınma türüdür (Abdelbary, 2020). Abraziv aşınma, birinin sert (en az 1,5 kat daha sert) diğerinin yumuşak olduğu iki

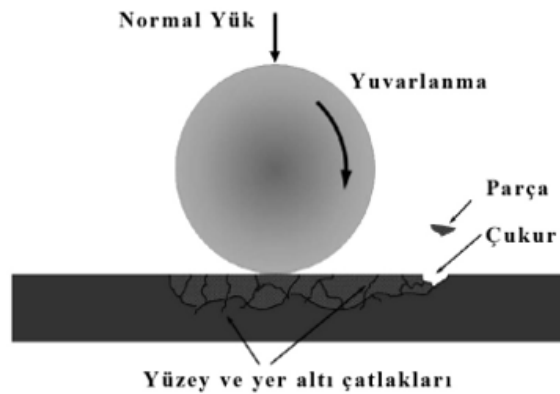
cismin doğrudan temas etmesi sonucunda ortaya çıkan bir aşınma şeklidir (Rathaur vd., 2020; Mate, 2008). Abraziv aşınma, iki elemanlı ve üç elemanlı aşınma olmak üzere iki farklı mekanizma ile gerçekleşmektedir (Bkz. Şekil 2.16). İki elemanlı abraziv aşınma, daha sert ve pürüzlü olan malzemenin pürüz tepelerinin, yumuşak olan malzemenin içine girmesi sonucunda plastik deformasyon meydana gelmesi olarak tanımlanmaktadır. Bu aşınma mekanizmasına taşlama ve metal kesme uygulamaları örnek olarak verilebilir. Üç elemanlı aşınma mekanizması, sert, aşındırıcı parçacıkların, temas halinde bulunan yüzeylerin arasına girmesi sonucu bu yüzeylerde aşınma meydana getirmesi olarak tanımlanmaktadır (Abdelbary, 2020).



Şekil 2.16. İki ve üç elemanlı abraziv aşınma mekanizması (Abdelbary, 2020)

2.12.2.3. Yorulma aşınması

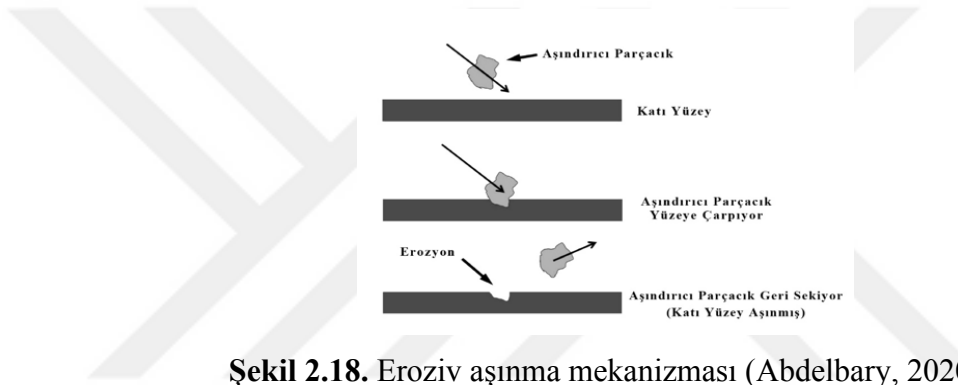
Yorulma aşınması, malzeme yüzeyinin tekrarlı gerilmelere maruz kalması sonucunda meydana gelen çatlağın, yüzeyde ilerlemesi sonucunda yüzeyde meydana gelen aşınma şeklidir. Delaminasyon aşınması olarak da bilinen bu olay, kritik bir boyuta ulaştıktan sonra malzeme yüzeyinde pul benzeri bir döküntü oluşturur (Bkz. Şekil 2.17) (Takadoun, 2008).



Şekil 2.17. Yorulma aşınması mekanizması (Abdelbary, 2020)

2.12.2.4. Eroziv aşınma

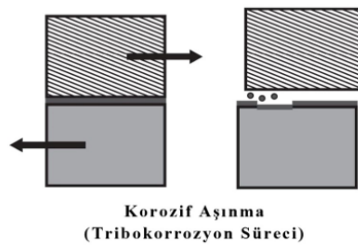
Eroziv aşınma, sert, katı parçacıkların bir yüzeye çarpması sonucunda yüzeyde oluşan kütle kaybı olarak tanımlanmaktadır (Bkz. Şekil 2.18) (Jiménez ve Bermúdez, 2011). Aşınma miktarı, parçacık boyutu, çarpma açısı ve çarpma hızının yanı sıra parçacıkların çarptıkları yüzeye göre ne kadar sert olduğuna da bağlıdır (Rathaur vd., 2020). Eroziv aşınma mekanizması, aşındırıcı parçacıkların olduğu ortama bağlı olarak sınıflandırmaktadır. Parçacıkların oluşması veya taşınması, akışın çok olduğu bir ortamda meydana gelirse çarpışma korozyonu, kuvvetli türbülans bölgelerinde meydana gelirse türbülans erozyonu olarak tanımlanmaktadır (Abdelbary, 2020).



Şekil 2.18. Eroziv aşınma mekanizması (Abdelbary, 2020)

2.12.2.5. Koroziv aşınma

Koroziv aşınma (tribokorozyon), eş zamanlı meydana gelen aşınma ve korozyon sonucunda malzeme yüzeyinde oluşan bir aşınma türüdür (Bkz. Şekil 2.19). Bu koşullar altındaki malzemenin, aşınmaya, korozyona ve bunların birleşik etkilerine dayanması gerekmektedir. Atmosferik bir ortamda en önemli parametre oksijendir ve metallerin havada maruz kaldığı koroziv aşınma, oksidatif aşınma olarak da adlandırılmaktadır (Abdelbary, 2020).



Şekil 2.19. Koroziv aşınma mekanizması (Yao vd., 2017)

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

Bu çalışmada taban malzeme olarak olarak AISI 316L östenitik paslanmaz çelik numuneler 15 mm çaplı dairesel kesitli çubuktan, 5 mm kalınlığında kesildikten sonra kullanılmıştır. Kimyasal kompozisyonu Tablo 3.1’de verilen AISI 316L numuneler, sırasıyla 80, 120, 400, 600, 800 ve 1200 SiC zımpara kağıdı kullanılarak zımparalanmış olup 5 ve 3 µm tanecik boyutlu alümina tozu kullanılarak parlatılmıştır. Daha sonra, numuneler önce su sonra etil alkolle yıkanıp, kurutulmuştur. AISI 316L östenitik paslanmaz çeliğin mekanik özellikleri Tablo 3.2’de verilmiştir.

Tablo 3.1. AISI 316L paslanmaz çelik malzemesinin kimyasal kompozisyonu (Ağırlıkça %) (Toderaşcu vd., 2015)

Element	Nb	Cu	C	Mn	P	S	Si	Cr	Ni	Mo	Fe
%	0,07	0,3	0,02	1,92	<0,007	<0,03	0,47	17,5	13,3	2,04	Kalan
Ağırlık											

Tablo 3.2. AISI 316L paslanmaz çelik malzemesinin mekanik özellikleri (Kaivosoja vd., 2012)

Özellik	Değer
Akma Gerilmesi (MPa)	205-310
Çekme Gerilmesi (MPa)	515-620
Elastisite Modülü (GPa)	200
Sertlik HV (MPa)	1500-3100
Yoğunluk (g/cm ³)	7,9
Korozyon Potansiyeli (mV) ¹	-400

3.2. Yöntem

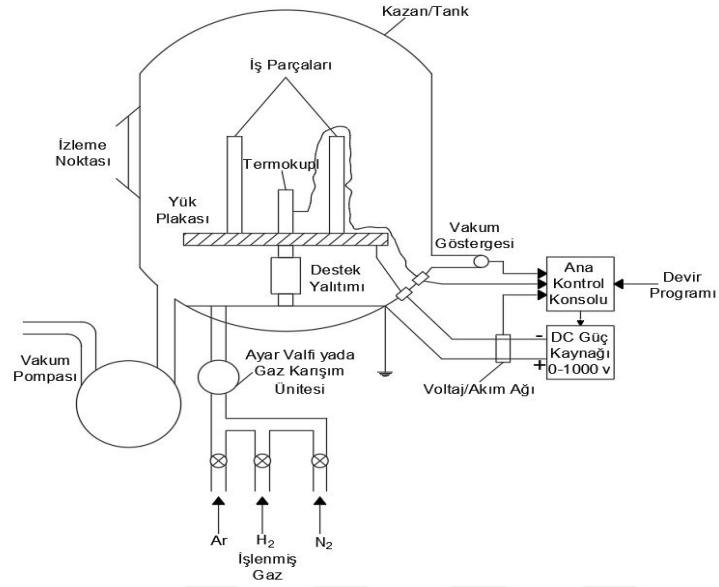
3.2.1. Plazma nitrürleme işlemi

Plazma nitrürleme yüzey işlemleri, Atatürk Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümünde bulunan ve Şekil 3.1’de gösterilen Atatürk Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümü bünyesinde imal edilmiş olan termokimyasal plazma yüzey işlemleri ünitesinde gerçekleştirilmiştir. Vakum ünitesi, gaz dağıtım tertibatı, doğru akım güç ünitesi ve paslanmaz çelik vakum odası bu sistemin temel elemanlarını oluşturmaktadır.

Vakum odası içerisine, anot ve katot olarak kullanılan iki iletken yerleştirilmiş olup, numune tutucu olarak tam ortaya yerleştirilen katot kullanılmaktadır. Katoda elektrik izoleli bir şekilde güç ünitesinin negatif kutbu ve termokupl bağlanmıştır. Sıcaklık ölçümleri katot üzerinde bulunan numunelerin altından açılan delikten geçirilen 0,5 mm çapındaki K-Tipi (Ni-Cr-Ni) termokupldan alınmıştır. Numuneler silindirik bir anot ile çevrilidir. Bu silindirik anot vasıtası ile numuneler, plazma içerisinde homojen bir şekilde bombardıman edilmektedir.

Plazma ile nitrürleme işlemi aşağıdaki adımlar takip edilerek gerçekleştirilmiştir:

- Zımparalanarak ve parlatılarak hazırlanan numuneler, alkol ile temizlenip kurutulduktan sonra numune tutucuya yerleştirilmiş ve ortam vakum pompası vasıtasıyla 3 Pa (3×10^{-2} mbar) basınca kadar vakumlanmıştır.
- Plazma nitrürleme işlemine başlamadan önce numuneler üzerinde bulunabilecek kirliliklerin ve yabancı maddelerin giderilmesi amacıyla 500 V gerilim altında, 15 dakika süre ile ortama H_2 gazı verilerek bir ön saçılma işlemi yapılmıştır.
- Sistem tekrar vakumlanmış ve plazma nitrürleme işlemi için vakum hücresine %50 H_2 ve %50 N_2 gaz karışımı verilmiştir.
- Vakum hücresinin ortam basıncı iğne vanalar vasıtasıyla 4 mbar'a (4×10^2 Pa) değerine sabitlenmiştir.
- Güç ünitesinin açılmasıyla elektriksel boşalma başlamıştır.
- Uygulanan gerilim arttırılarak, numunelerin sıcaklığının önceden belirlenen sıcaklığa kadar ısıtılması sağlanmıştır. Numuneler, numune tutucuya simetri olarak yerleştirildiği için bir numuneden alınan sıcaklık değeri bütün numuneler için aynı kabul edilmiştir.
- Deney planında belirlenen sıcaklık değerine ulaşır ulaşmaz, nitrürleme işlem süresi başlatılmıştır.
- Numunelere, 500 °C sıcaklıkta 3 ve 6 saat süre ile plazma nitrürleme işlemi uygulanmıştır.
- Vakum hücresindeki numuneler, nitrürleme işlem süresi bitip gazlar kesildikten sonra oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur.



Şekil 3.1. Plazma yüzey işlem ünitesinin şematik gösterimi

3.2.2. Paket borlama işlemi

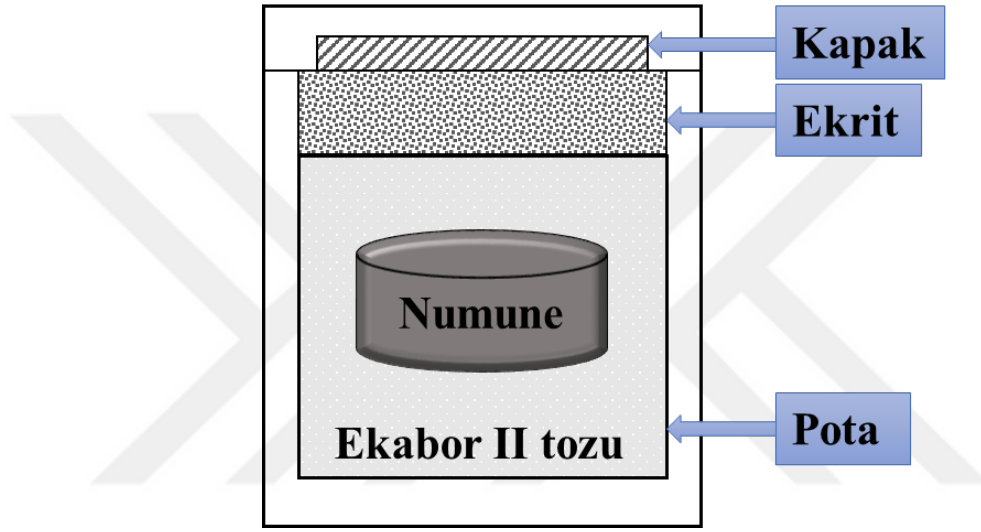
Numunelerin borlama işlemi Vezneli A.Ş (Salihli/Manisa) Firmasında gerçekleştirilmiştir. Borlama işleminin aşamaları:

1. Borlama işlemi için bor verici tozlar önceden hazırlanmış yüksek sıcaklığa dayanıklı seramik pota içerisine pota duvarlarından ve birbirlerine eşit uzaklıkta olacak şekilde yaklaşık olarak 5 cm kalınlığında ekabor II tozu (bortec) yerleştirilmiştir (Bkz. Tablo 3.3).
2. Yüksek sıcaklıkta oluşabilecek oksitlenmeyi engellemek amacıyla üst kısım ise 1 cm'den az olmayacak şekilde Ekrit tozu (bortec) ile kaplanmış ve seramik potanın kapağı kapatılmıştır ve kapaktan hava girişi önlemek için etrafı şamot harcı ile sıvanmıştır.
3. Borlama işlemi 1200°C sıcaklık kontrollü ve $\pm 5^\circ\text{C}$ hassasiyetli mikro işlemci kontrollü, elektrik rezistanslı, dijital göstergeli ve 200x250x200 mm kapasiteli kül fırını kullanılmış ve katı borlama işlemi ile kaplama yapılmıştır.
4. Bu şekilde hazırlanan seramik potalar içerisinde 316L paslanmaz çelikler 950 °C'de 2 ve 6 saat Ekabor-II ile borlanmıştır (Bkz. Şekil 3.2).
5. Borlama işlemi bittiğinde fırın kapağı hemen açılarak, numunelerin oda sıcaklığına kadar soğuması sağlanmıştır.

6. Borlanan numuneler, yüzeylerde olabilecek borlama tozu kalıntıları sebebiyle ultrasonik cihazda alkol ve saf su ile temizlenmiştir.

Tablo 3.3. Borlama işleminde kullanılan Ekabor II borlama tozunun özellikleri

Toz Türü	Tane Büyüklüğü	Yoğunluk	Açıklamalar
Ekabor II tozu (bortec)	$\leq 850 \mu\text{m}$	1.50 g/cm^3	Granüllüdür. Yüzey pürüzlülüğü bakımından ileri seviye kalitededir.



Şekil 3.2. Katı borlama işleminin şematik gösterimi

3.2.3. XRD, SEM ve EDS analizi

Plazma ile nitrülenmiş ve paket borlanmış, 316L paslanmaz çelik numuneler üzerinde oluşan fazlar, Cu-K α radyasyon kaynaklı Panalytical Empyrean-XRD cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Elde edilen XRD sonuçları ICDD (The International Centre for Diffraction Data) pik listeleri ile karşılaştırılarak oluşan fazların kimyasal kompozisyonları tespit edilmiştir.

Numunelerin yüzey ve kesit görüntüleri, aşınma izleri ve metalürjik mikro yapılarının incelenmesi için Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi Temel Bilimler Uygulama ve Araştırma Merkezi bünyesinde bulunan FEI Quanta FEG-450 SEM (taramalı elektron mikroskobu) kullanılarak incelenmiştir. Kaplama sonrası yüzeydeki filmin elementel kompozisyonunu tanımlamak için Enerji dağılımlı x-ışınları analizi (EDS; FEI QUANTA 250) yapılmıştır.

3.2.4. Mikrosertlik ölçümleri

İşlemsiz ve yüzey işlemi uygulanmış numunelerin yüzey sertlik ölçümleri 100 gr yük altında ve 15 sn yükleme süresinde Buehler mikrosertlik cihazı ile yapılmıştır. Plazma nitrürleme ve paket borlama işlemlerinden sonra, 15 mm çapındaki ve 5 mm yüksekliğindeki numuneler bakalite alınmış ve yüzeyleri ıslak zımpara ile zımparalanıp, parlatılmıştır. Parlatıldıktan sonra, farklı iç yapıların bir kontrast oluşturabilmesi için kimyasal olarak dağlanmıştır.

Sertlik dağılımını belirlemek amacıyla, numune yüzeyinden başlayarak numune merkezine doğru, birbirini etkilemeyecek şekilde, belirli mesafelerden ölçümler yapılmış ve bu değerlerin ortalaması alınmıştır. Yüzeye yakın ölçülen ilk sertlik değeri yüzey sertliği olarak kabul edilirken, merkeze doğru çekirdek malzeme sertliğine ulaşıncaya kadar gidilen mesafe difüzyon derinliği olarak kaydedilmiştir.

3.2.5. Tribolojik deneyler

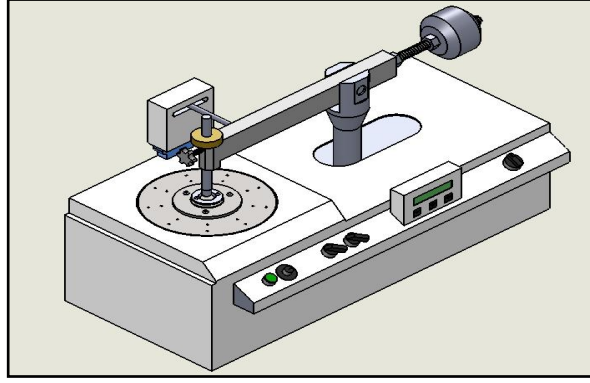
Aşınma, temas eden yüzeylerin birinde veya her ikisinde meydana gelen malzeme kaybı ya da bir yüzeyin diğerine sürtünmesinden dolayı meydana gelen bir yüzey hasarıdır (Mate, 2008). Plazma nitrürlenmiş ve paket borlanmış 316L paslanmaz çeliğin tribolojik özelliklerini belirlemek amacıyla Şekil 3.3'te gösterilen Turkeyus PODT&RWT marka aşınma cihazı kullanılmıştır. Oda şartlarında doğrusal zıt yönlü düzlem-pim aşınma (reciprocating ball-on-flat) yöntemi kullanılarak 3 N'luk normal yük altında aşınma deneyleri gerçekleştirilmiştir.

Numuneler, 6 mm çapındaki Al₂O₃ (alümina) bilye ve 316L (paslanmaz çelik) ile kuru ve sulu ortam sürtünme şartlarında aşındırılmıştır. Sulu ortam şartları için pH değeri 7.4 ve sıcaklığı 37 °C olacak şekilde hazırlanan SBF (yapay vücut sıvısı) çözeltisi kullanılmıştır. Aşınma deney şartları Tablo 3.4'te belirlenen verilmiştir. Deney için belirlenen parametrelere göre cihaz ayarlanarak aşınma deneyi yapılmıştır.

Hacimsel aşınma oranını bulmak için aşağıdaki Eşitlik 3.1 ve 3.2'den faydalanılmıştır.

$$\text{Aşınma Mesafesi} = \text{Aşınma izinin çevresi} \times \text{Dönme devri} \times \text{Aşınma Zamanı} \quad (3.1)$$

$$\text{Aşınma Oranı} = \frac{\text{Aşınan hacim}}{\text{Uygulanan yük} \times \text{Aşınma mesafesi}} \quad (3.2)$$



Şekil 3.3. Pim-disk aşınma cihazının şematik gösterimi (Aslan, 2011)

Tablo 3.4. Aşınma deney şartları

Uygulanan yükler	3N
Aşınma izi çapı	8 mm
Sıcaklık	20±2 °C
Nem	%50±5
Aşındırma hızı	32 mm/s
Aşındırma süresi	5000 s
Aşındırma mesafesi	141 m

3.2.6. 3D yüzey profilometre analizleri

İşlemsiz, plazma nitrürlenmiş ve paket borlanmış numunelerin aşınma deneylerinden sonra oluşan aşınma izlerinin pürüzlülük ve aşınma hacimlerinin değerlerini hesaplamak için Şekil 3.4'te gösterilen ve Erzurum Teknik Üniversitesi Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi bünyesinde bulunan Bruker-Contour GT markalı 3D optik mikroskobu (profilometre) kullanılmıştır.



Şekil 3.4. 3D optik mikroskobu (profilometre) (Seçer, 2019)

3.2.7. Elektrokimyasal deneyler

Korozyon, metalik malzemelerin içinde bulundukları ortam ile kimyasal ya da elektrokimyasal reaksiyonlar oluşturarak metalik özelliklerini kaybetmesi olayıdır. Korozyon testleri işlemsiz, plazma nitrülenmiş ve paket borlanmış 316L paslanmaz çelik numuneler üzerine uygulanmıştır. Yapılan plazma nitrüleme ve paket borlama işleminin 316L paslanmaz çelik numunenin korozyon karakterini nasıl etkilediği incelenmiştir.

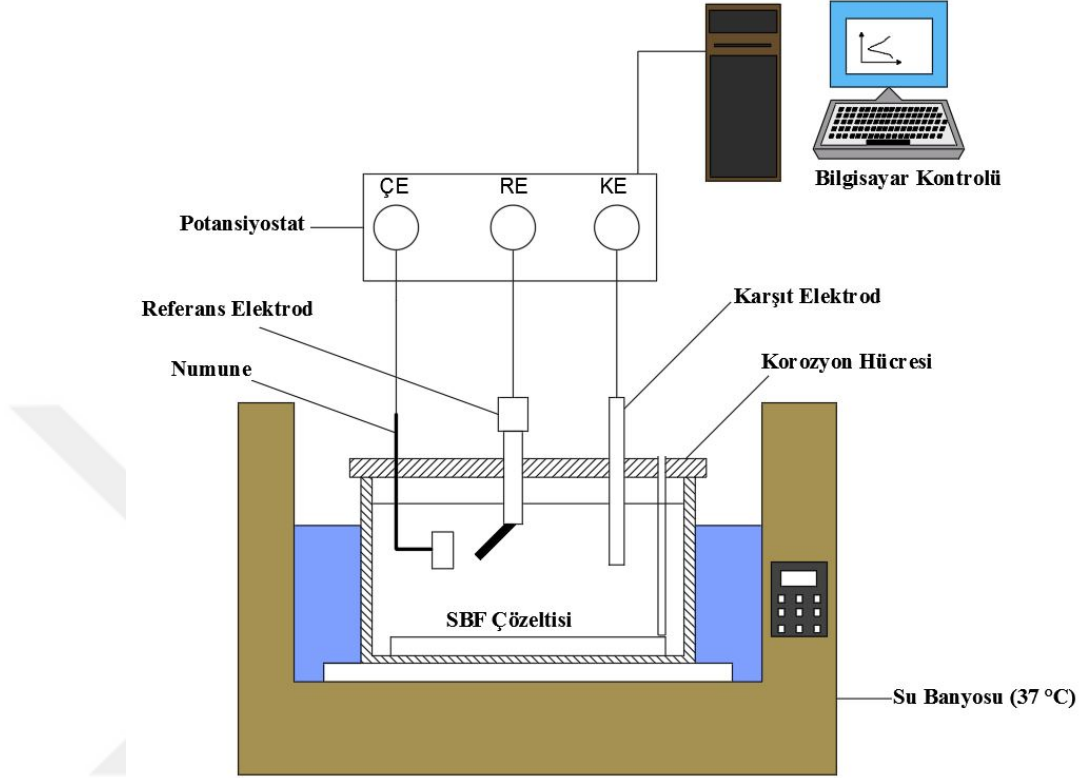
Korozyon deneyleri için pH değeri 7.4 ve solüsyon sıcaklığı 37 °C olacak şekilde SBF (yapay vücut sıvısı) Atatürk Üniversitesi Makine Mühendisliği bölümünde hazırlanmıştır. SBF içeriği Tablo 3.5’ de verilmiştir.

Tablo 3.5. pH 7,25, 1L için SBF’nin hazırlanması (Kokubo ve Takadama, 2006)

Sıra	Reaktif	Miktar
1	NaCl	7,996 gr
2	NaHCO ₃	0,350 gr
3	KCl	0,224 gr
4	K ₂ HPO ₄ • 3H ₂ O	0,228 gr
5	MgCl ₂ • 6 H ₂ O	0,305 gr
6	1 kmol/m ³ HCl	40 cm ³
7	CaCl ₂	0,278 gr
8	Na ₂ SO ₄	0,071 gr
9	(CH ₂ OH) ₃ CNH ₂	6,057 gr
10	1 kmol/m ³ HCl	pH 7,4 için yeteri kadar

Korozyon deneyler GAMRY firmasının Reference 3000 Potansiyostat/ Galvanostat/ ZRA cihazında, Tafel Tekniği ve OCP (Açık Devre Potansiyel) Tekniği kullanılarak gerçekleştirildi. Polarizasyon ölçümleri referans elektrot (RE) olarak Ag/AgCl, karşıt elektrot (KE) olarak grafit ve çalışma elektrotu (ÇE) olarakta deney numunesi kullanılarak üç elektrot tekniğine göre bir korozyon hücresi içerisinde yapılmıştır. Korozyon test düzeneği Şekil 3.5’te verilmiştir. Korozyon deneyi yapılan numunelerin ilk önce OCP (açık devre potansiyel, potansiyel-zaman eğrileri) değişimleri ölçülmüş ve

numune ile elektrolitin denge haline ulaşması için, SBF ortamındaki her bir deney süresi 5400 sn olarak ayarlanmıştır.



Şekil 3.5. Korozyon test düzeneği

Bir korozyon hücresinde akım geçmesine izin vermeyecek mertebede yüksek direnç bulunuyorsa devre açıktır ve potansiyel farkı en yüksek değerdedir. Bu potansiyele açık devre potansiyeli adı verilmektedir. Eğer direnç küçülürse akım geçmeye başlar ve anot, katot potansiyellerinde sapmalar olur. Bu durumda, her iki kutup da polarize hale gelmiştir. Korozyonun başlaması için polarizasyonun uygun seviyede meydana gelmesi gerekir. Bu nedenle tafel tekniği öncesinde farklı parametrelerde plazma nitrürleme yapılan numunelere OCP (açık devre potansiyeli) tekniği uygulanmıştır.

Korozyon potansiyelinden başlayarak anodik ve/veya katodik yönde çizilen yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri, korozyon hızının belirlenmesinde kullanılır ve bu eğrilere Tafel eğrileri denir. Yaptığımız Tafel tekniğinde kullanılan veriler Tablo 3.6'de verilmiştir. Yapılan deneyler OCP (açık devre potansiyel) değerlerine göre yapılmıştır.

Tablo 3.6. Tafel tekniğinde kullanılan kurulum verileri

Kurulum Parametreleri	Değerler
Başlangıç Potansiyeli (V)	-1
Bitiş Potansiyeli (V)	2,5
Tarama Hızı (mV/sn)	1
Numune Veri Alım Periyodu (sn)	1
Numune Yüzey Alanı (cm ²)	0,38
Numune Yoğunluğu (gr/cm ³)	8
Eşdeğer Ağırlık	19,652

3.2.8. Temas açısı ölçümleri

İşlemsiz numune, plazma nitrürleme ile ince film kaplanmış numuneler ve paket borlama ile kaplanmış numunelerin temas açısı ölçümleri Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi Temel Bilimler Uygulama ve Araştırma Merkezi bünyesinde bulunan Attension Theta Lite tensiometer cihazı (Bkz. Şekil 3.6) kullanılarak yapılmıştır. Ölçümler boyunca, 10 μ L'lik saf su numune yüzeylerine damlatılmış, her bir yüzey için 3 kez ölçüm yapılmıştır. Alınan ölçümlerin ortalaması alınarak temas açısı ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

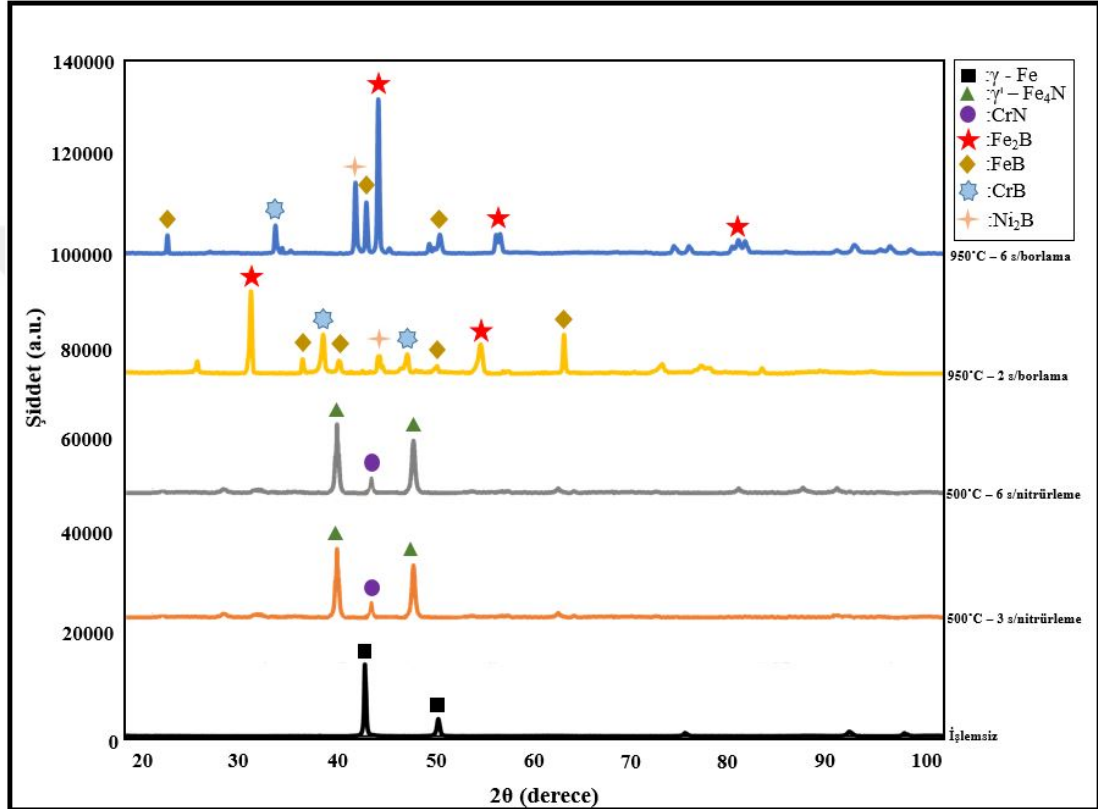


Şekil 3.6. Temas açısı ölçüm cihazı (Aslan, 2017)

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. XRD Analizleri

Çalışma kapsamında 316L paslanmaz çeliğe ait işlemsiz ve farklı şartlarda nitrürlenmiş ve borlanmış numunelere ait XRD grafikleri Şekil 4.1’de verilmiştir.



Şekil 4.1. İşlemsiz ve farklı işlem şartlarında plazma ile nitrürlenmiş ve paket borlama yöntemi ile borlanmış olan 316L paslanmaz çeliğe ait XRD grafiği

XRD grafiği incelendiğinde, işlem görmemiş taban malzemenin tamamen ostenit yapısından oluştuğu görülmektedir. Plazma nitrüleme sonrası ise işlem parametrelerine bağlı olarak değişen γ' -Fe₄N ve CrN nitrürlerinin oluştuğu gözlemlenmiştir. Yüzey merkezli kübik (YMK) kristal yapısına sahip olan ostenit yapısına arayer olarak azot atomları kolay bir şekilde difüze olabilir ve ostenit kafesini genişletir. Ostenitin genişlemesinden dolayı oluşan faza genişlemiş ostenit (γ_N) denir. Optimum azot yoğunluğu artışında sertlik vb. mekanik özelliklerde iyileşme görülür (Fossati vd., 2006). Plazma ile nitrürlenmiş numunelerin XRD analizi, nitrüleme işleminin taban malzeme üzerinde modifiye edilmiş bir katman ürettiğini göstermektedir. Ayrıca nitrürlenmiş numunelerde işlem süresine bağlı olarak modifiye olmuş tabaka içerisinde γ' -Fe₄N ve

CrN fazları meydana gelmiştir. Paslanmaz çeliklerin paslanmazlık özelliği yapısında bulundurduğu serbest krom miktarına bağlıdır. Yapı içerisinde serbest kalan krom atomları, katı çözelti içerisinde oksijen ile reaksiyona girerek koruyucu pasif oksit tabakasının oluşmasını sağlarlar (Borgioli vd., 2006). Nitrürleme işlemi uygulandıktan sonra ostenit piklerinin tamamen kaybolduğu görülmektedir. γ^1 -Fe₄N fazının (111) ve (200) düzlemlerine karşılık gelen spektrumlarda, 41,2° ve 47,91°'de iki ana geniş kırınım tepe noktası olduğu görülmektedir. 500 °C sıcaklık ve 3 ila 6 saatlik işlem sürelerinin sonunda yapının tamamen nitrür fazlarından (CrN ve γ^1 -Fe₄N) oluştuğu görülmüştür.

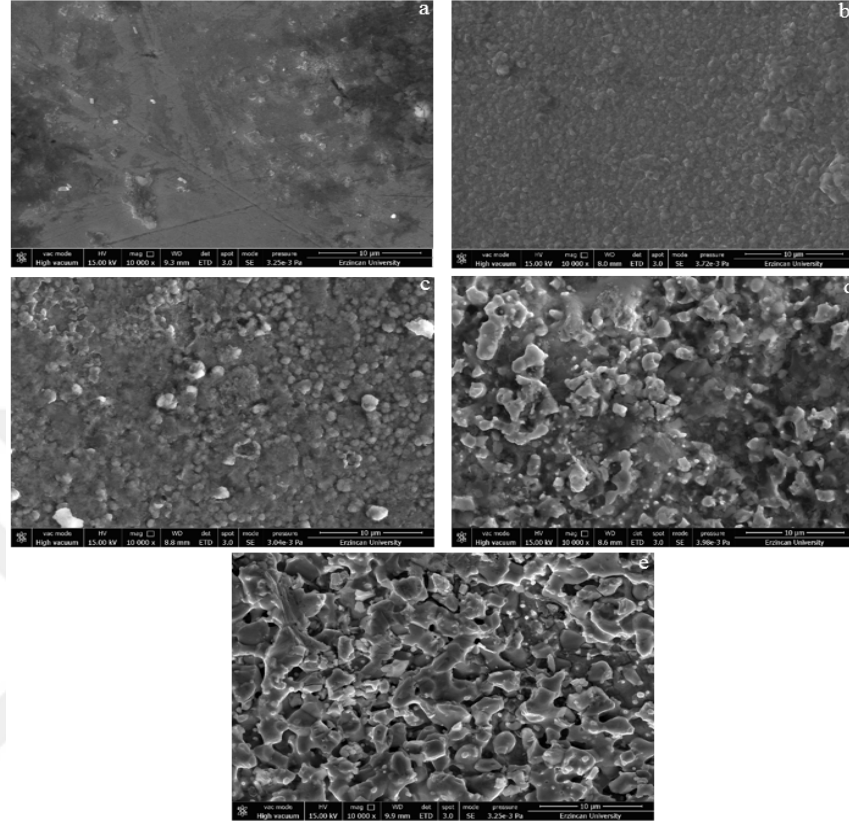
950 °C sıcaklıkta 2 ve 6 saat sürelerde borlama işlemine tabi tutulan 316L paslanmaz çelik numunelerinin yüzeyinde oluşan borür tabakasındaki fazların tayini için X-ışınları difraksiyon analiz sonuçları Şekil 4.1'de görülmektedir. XRD analizlerine göre borlama işlemi sonrası oluşan borür tabakasının FeB, Fe₂B, CrB ve Ni₂B fazlarından oluştuğu görülmektedir. AISI 316L için farklı borlama koşulları altında elde edilen XRD sonuçları, demir boridler (FeB ve Fe₂B) dışındaki boridlerin varlığını göstermiştir. AISI 316L paslanmaz çeliğin iki temel alaşım elementi olan Cr ve Ni elementlerinden CrB ve Ni₂B ek boridler oluşturmak için borla reaksiyona girmiştir. Krom, borür tabakasının yapısını ve özelliklerini değiştirebilir. Kromun Fe₂B fazındaki çözünürlüğü, demirden kroma geçişe neden olur ve yüzeyde (Fe, Cr)B ve (Fe, Cr)₂B oluşturmaya neden olur. FeB fazı gibi bor bakımından zengin fazın oluşumunu da destekler (Cárdenas vd., 2016). İşlem süresi arttıkça borlanmış tabaka içerisinde Ni₂B fazının şiddetinin arttığı ve bu fazın difraksiyon tepe setinde sola doğru kaydığı gözlemlenmiştir.

4.2. Mikroyapı Analizleri

Şekil 4.2'de işlemsiz, 500 °C'de 3 ve 6 saat boyunca plazma ortamında nitrürlenmiş ve 950 °C'de 2 ve 6 saat boyunca paket borlanmış 316L paslanmaz çeliğe ait yüzey topografyasının SEM resimleri görülmektedir. Görüldüğü gibi hem plazma nitrürleme hem de paket borlama işlemi sonucunda numunelerin yüzey morfolojisi değişmiş ve yüzey pürüzlülük değerleri artmıştır.

Tablo 4.2'de verilen yüzey pürüzlülüğü değerleri, nitrürleme ve borlama sürelerinin artışı ile yüzey pürüzlülüğünün arttığını göstermiştir. En düşük yüzey pürüzlülüğü 500 °C'de 3 saat işlem görmüş numunelerde ölçülürken, en yüksek yüzey pürüzlülüğü değerleri 950 °C'de 6 saat işlem görmüş numunelerden elde edilmiştir. Plazma ile nitrürleme işlemi

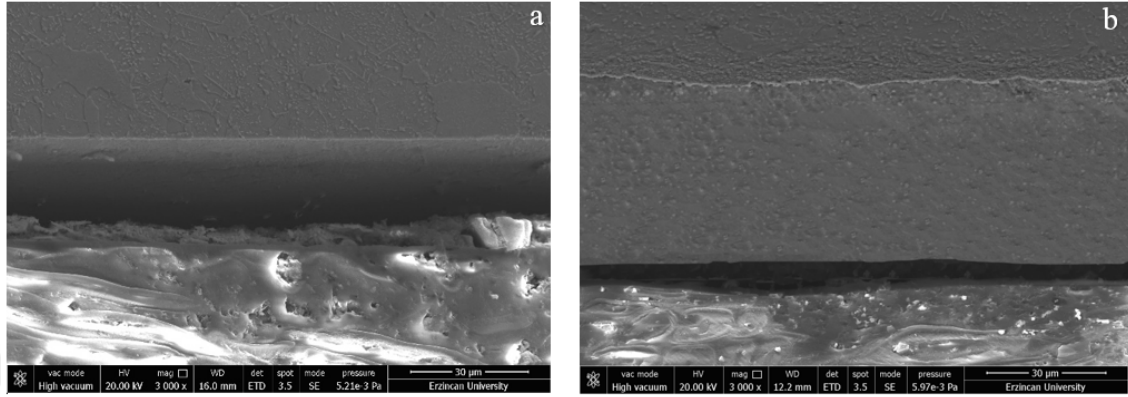
sonucunda elde edilen sertlik değerleri işlem görmemiş numunelerle karşılaştırıldığında, işlem parametrelerine bağlı olarak 5 ile 7 kat artmıştır.



Şekil 4.2. 316L paslanmaz çeliğin yüzey morfolojisi a) İşlemsiz b) 500 °C 3 saat plazma nitrürlenmiş c) 500 °C 6 saat plazma nitrürlenmiş d) 950 °C 2 saat paket borlanmış e) 950 °C 6 saat paket borlanmış

Şekil 4.3'te farklı işlem sürelerinde nitrürlenmiş numunelere ait kesitlerin SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 4.3'te görüldüğü gibi, nitrüleme işlemlerinden sonra malzeme yüzeyinde modifiye tabaka olarak isimlendirilen, taban malzeme ile belirgin bir çizgi ile ayrılmış, homojen bir kalınlığa sahip modifiye olmuş tabaka oluşumu gözlemlenmiştir. İşlem parametrelerine göre elde edilen tabaka kalınlıkları Tablo 4.2'de verilmiştir. İşlem süresinin artışı, difüzyonu arttırır ve daha kalın tabakaların elde edilmesine sebep olur. 500 °C'de 3 saat işlem görmüş numunelerde elde edilen tabaka kalınlığı yaklaşık 30 μm olarak ölçülürken, aynı sıcaklıkta işlem süresinin 6 saate çıkarılması ile tabaka kalınlığı yaklaşık 50 μm olarak ölçülmüştür. Kesit SEM görüntülerine dikkatlice bakıldığında modifiye olmuş tabakanın hemen altında ise işlemsiz numunenin ostenitik iç yapısı görülmektedir. XRD sonuçlarından da görüldüğü gibi, işlem süresi arttıkça azot atomlarının bir kısmı Cr atomları ile birleşerek CrN

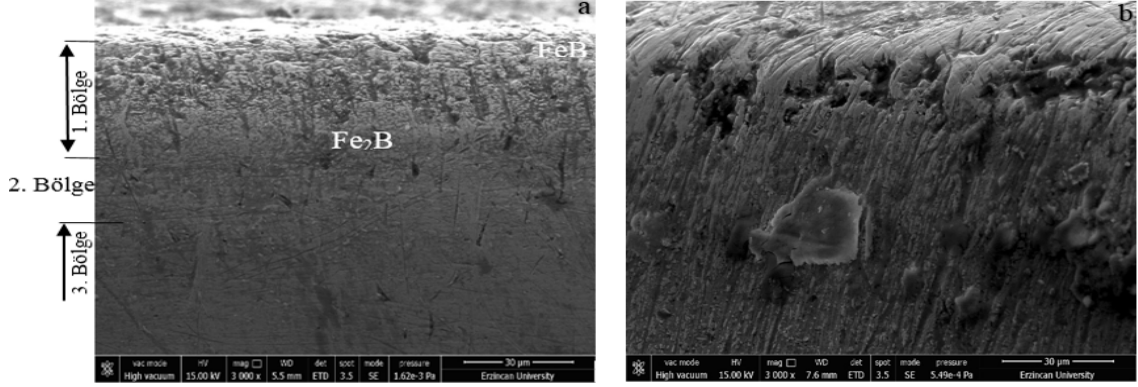
oluşturma eğilimine girerken, diğer bir kısmı kararlı bir faz olan γ^1 -Fe₄N fazını oluşturur. Numune yüzeyine yerleşen CrN yapısı, işlem süresinin artması ile iç kısımlara doğru difüze olmaya başlar (Oliviera vd., 2003).



Şekil 4.3. 500 °C’de 3 (a) ve 6 (b) saat boyunca nitrürleme uygulanmış olan numunelere ait kesit görüntüsü

Şekil 4.4’te 950 °C’de 2 ve 6 saat süreleri boyunca ticari Ekabor-II® tozu ile paket borlama işlemine tabi tutulan AISI 316L paslanmaz çeliğin kesit SEM görüntüleri verilmiştir. Paket borlama işlemi sonucunda numunelerde meydana gelen borür tabakaları gözlemlenmektedir. Borlama sonucunda dış formunda bor tabakası olduğu görülmektedir. Oluşan bu tabaka sıcaklığın etkisi ile yüzeyin kimyasal yapısının değişmesi sonucu meydana gelmektedir. Yüzeyde Fe₂B ve FeB kimyasal yapısına sahip tabaka oluşmaktadır. FeB fazı Fe₂B fazından daha sert ve gevrektr. Çeliklerde krom (Cr) elementi borür tabakasının derinliğine ve morfolojisine önemli ölçüde etki etmektedir. Yaklaşık %4 Cr içeren çeliklerde kolonsal karakterde ve 65-95 µm kalınlığa sahip borür tabakaları elde edilmekteyken, %12 oranında krom elementi içeren çeliklerde ise 65 µm kalınlığında ve düz karaktere sahip borür tabakası elde edilmektedir. Çeliklerin modifiye edilmiş tabakalarında mevcut (Fe, Cr)₂B ve (Fe, Cr)B fazlarının sertliğindeki artış, krom miktarının artmasıyla doğru orantılıdır (Kesici, 2019). Bazen Fe₂B, bazen FeB, bazen de her iki tabaka birlikte meydana gelebilmektedir (Fichtl, 1981). Şekil 4.4’te görüldüğü gibi AISI 316L paslanmaz çelikte oluşan kaplama tabakası 3 bölgeden oluşmaktadır. 1. bölge borür katmanı bölgesi (FeB, Fe₂B, CrB, Cr₂B, NiB ve Ni₂B), 2. bölge borür katmanının altında kalan bölge ve 3. bölge ise çeliğin borlama işleminden etkilenmeyen matris bölgesi olarak adlandırılmaktadır (Kayali vd., 2013). Borlama süresinin artması ile borür tabaka kalınlığında bir artış gözlemlenmiştir. 950 °C’de 2 saat işlem görmüş numunelerde

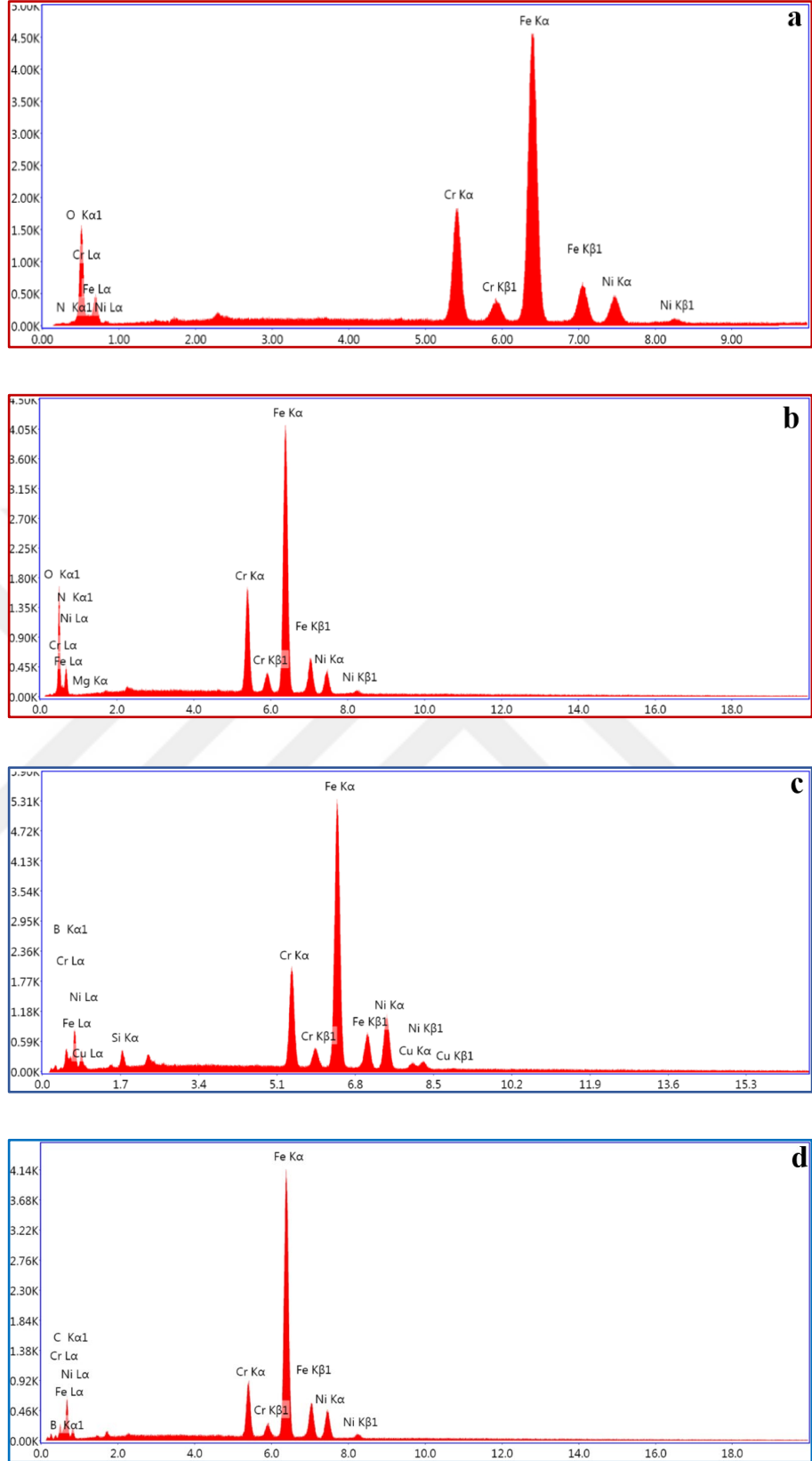
elde edilen tabaka kalınlığı yaklaşık 30 µm olarak ölçülürken, aynı sıcaklıkta işlem süresinin 6 saate çıkarılması ile tabaka kalınlığı yaklaşık 50 µm olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.4. 950 °C’de 2 (a) ve 6 (b) saat boyunca paket borlama uygulanmış olan numunelere ait kesit görüntüsü

Plazma nitrüleme ve paket borlama işlemleri sonrasında yüzeydeki filmin elementel kompozisyonunu tanımlamak için Enerji dağılımlı x-ışınları analizi (EDS) yapılmıştır. Şekil 4.5’te nitrülenmiş ve borlanmış numunelerin yüzeyinden alınmış filmin EDS analizi sonuçları verilmiştir. Yüzeyde oluşan filmde olması beklenen elementleri % ağırlık oranı ve atomik ağırlığı Tablo 4.1’de gösterilmektedir.

Plazma nitrülenmiş yüzeyde oluşan filmde oluşması beklenen Cr, N ve Fe’nin kaplama tabakasında olduğu EDS sonuçlarında görülmektedir (Bkz. Tablo 4.1). Sonuçlar incelendiğinde 500 °C’de 3 saat nitrüleme sonucu oluşan kaplama bileşenlerinin atomik ağırlıkları; oksijen (%9,85), azot (%0,5), krom (%14,35), nikel (%8,96) ve kalan miktarda da demir elementinin olduğu, 500 °C’de 6 saat nitrüleme sonucu oluşan kaplama bileşenlerinin atomik ağırlıkları ise oksijen (%45,22), azot (%5,62), krom (%8,98), magnezyum (%0,14), nikel (%3,99) ve kalan miktarda demir elementinin olduğu tespit edilmiştir. Paket borlama işlem sonrası EDS grafiklerinde (Bkz. Şekil 4.5c-d) demir, krom, nikel, bakır, silisyum ve bor piklerinin meydana geldiği görülmüştür. 950 °C’de 2 saat borlama sonucu oluşan kaplama bileşenlerinin elementel kompozisyonu; bor (%57,86), silisyum (%0,67), krom (%6,53), nikel (%7,36), bakır (%0,88) ve kalan miktarda da demir elementinin olduğu, ayrıca 950 °C’de 6 saat borlama sonucu oluşan kaplama bileşenlerinin elementel kompozisyonu; bor (%46,46), krom (%2,97), nikel (%3,34), karbon (%24,03) ve kalan miktarda ise demir elementinin olduğu tespit edilmiştir.



şekil 4.5. 316L paslanmaz  eliğin EDS analiz sonuç grafikleri a) 500  C-3 saat plazma nitrürlenmiş b) 500  C-6 saat plazma nitrürlenmiş c) 950  C-2 saat paket borlanmış d) 950  C-6 saat paket borlanmış

Tablo 4.1. Farklı işlem şartlarında kaplanmış olan 316L paslanmaz çeliğin elementel analizi

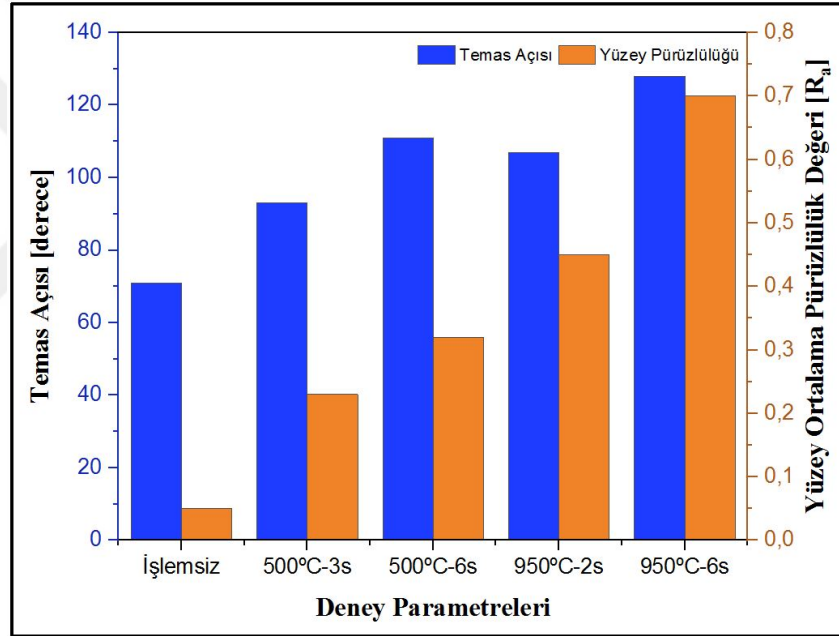
Deney Parametreleri	Element	% Ağırlık Oranı	% Atomik Ağırlık
500 °C-3s/nitrürleme	N	0,14	0,5
	O	3,07	9,85
	Cr	14,51	14,35
	Fe	72,06	66,34
	Ni	10,23	8,96
500 °C-6s/nitrürleme	N	2,24	5,62
	O	20,56	45,22
	Mg	0,1	0,14
	Cr	13,27	8,98
	Fe	57,18	36,04
	Ni	6,66	3,99
950 °C-2s/borlama	B	21,11	57,86
	Si	0,63	0,67
	Cr	11,46	6,53
	Fe	50,33	26,71
	Ni	14,58	7,36
	Cu	1,89	0,88
950 °C-6s/borlama	B	20,61	46,46
	C	11,84	24,03
	Cr	6,34	2,97
	Fe	53,16	23,2
	Ni	8,05	3,34

Islanabilirlik derecesi, bir sıvının katı bir yüzeyle temas ettirilmesi durumunda ortaya çıkan tepkiyi ifade eder. Temas açısı (θ), iki faz ve üçüncü çevreleyen faz arasındaki temas çevresinde sıvı ve katı yüzeylere teğet olan iki düzlemin kesişmesiyle oluşturulan açı olarak tanımlanmaktadır. Katı yüzeylerin ıslanabilirlik dereceleri temas açısı ile karakterize edilmektedir. Bir yüzey üzerinde ilerleyen sıvının temas açısı ne kadar küçükse, katı yüzeyi ıslatmaya karşı o kadar duyarlıdır (McGinnis, 2001). Sıvı katı yüzeye tamamen yayılacaksa ve temas açısı sıfır dereceye yakın olacaksa bu tür yüzeylere süperhidrofilik yüzey, 150°'den büyük temas açısına sahip yüzeylere ise süperhidrofobik

yüzey denir (Cieřliński ve Krygier, 2014). Üç ara yüzeydeki (katı-sıvı-gaz) gerilimlerin, katı-buhar arayüz enerjisi (γ_{SG}), katı-sıvı (γ_{SL}) ve sıvı-buhar (γ_{LG}) ara yüz enerjilerinin çeşitli bağıl denge halleri vardır ve bu bağımlılık Young denge eşitliği (Eşitlik 4.1) olarak adlandırılmaktadır (Feng, 2016).

$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cos \theta_Y \quad (4.1)$$

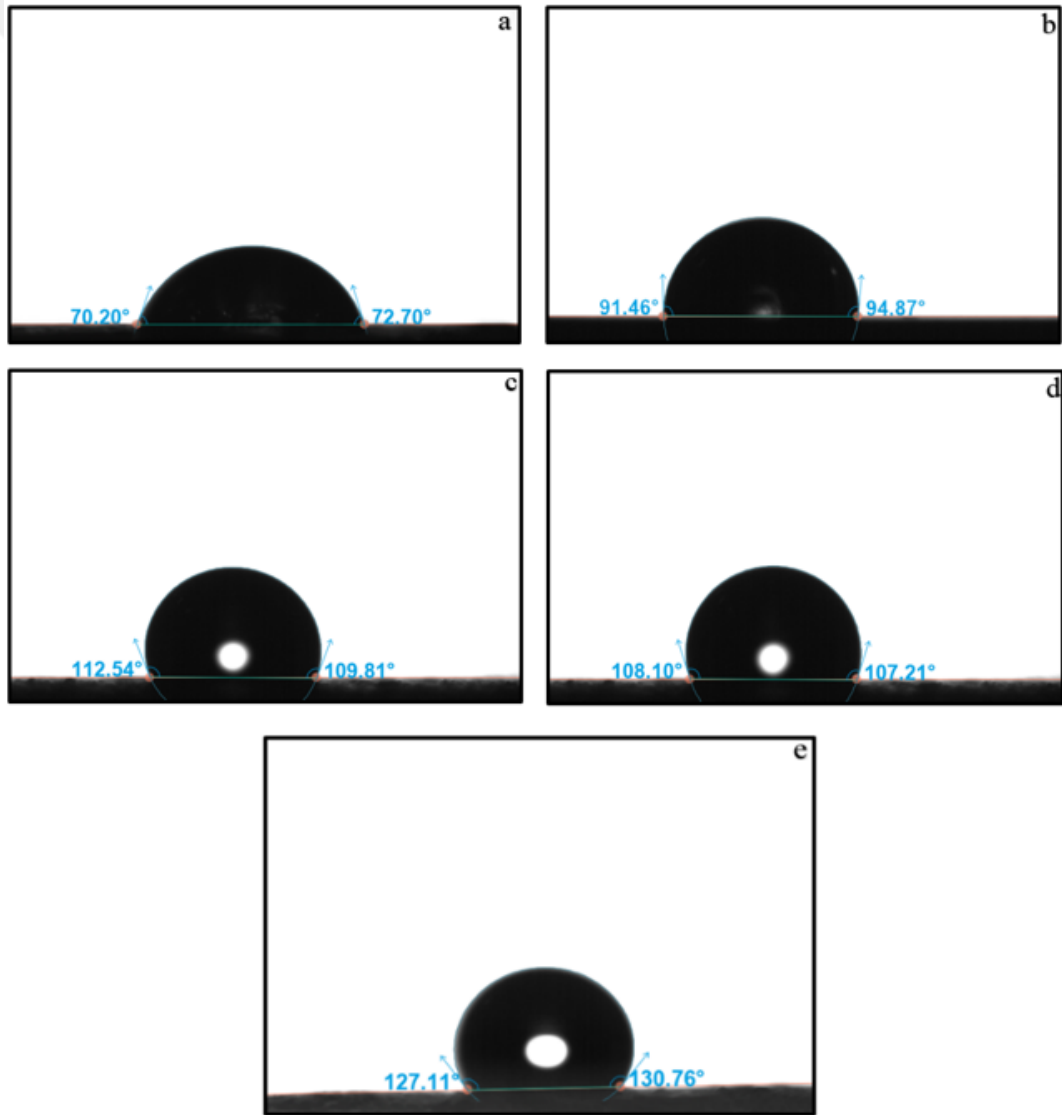
Şekil 4.6 incelendiğinde, yüzey pürüzlülüğü ile temas açısı arasında doğru orantılı bir ilişki olduğu görülmektedir. Bundan dolayı yüzey pürüzlülüğünün temas açısını arttırdığı düşünülmektedir. Bunun sebebi ise yüzey pürüzlülüğünün ıslanabilirlik özelliğini etkilemesidir.



Şekil 4.6. İşlemsiz, nitrülenmiş ve borlanmış 316L paslanmaz çeliğin temas açısı-yüzey pürüzlülüğü ilişkisi

İşlemsiz, plazma nitrülenmiş ve paket borlanmış numunelerin yüzeylerinden su ile alınan temas açısı ölçümleri Şekil 4.7’de verilmiştir. Numune yüzeyine yapılan kaplamalardan sonra yüzey yapısı değişmiştir ve değişen bu yüzey yapısından dolayı numune yüzeyinden farklı temas açıları ölçülmüştür. Ayrıca bu durum numunenin hidrofobiklik ve hidrofiliklik özelliklerini de etkilemiştir. Su damlası ile katı yüzey arasındaki temas açısı 0° ile 90° arasında ise bu duruma hidrofilik durum denir (Bruus, 2008). Şekil 4.7 (a)’da açıkça görüldüğü gibi işlemsiz numunenin temas açısı 71° - 72° aralığındadır ve hidrofilik özelliğe sahiptir. Eğer su damlası ile katı yüzey arasındaki temas açısı 90° ile

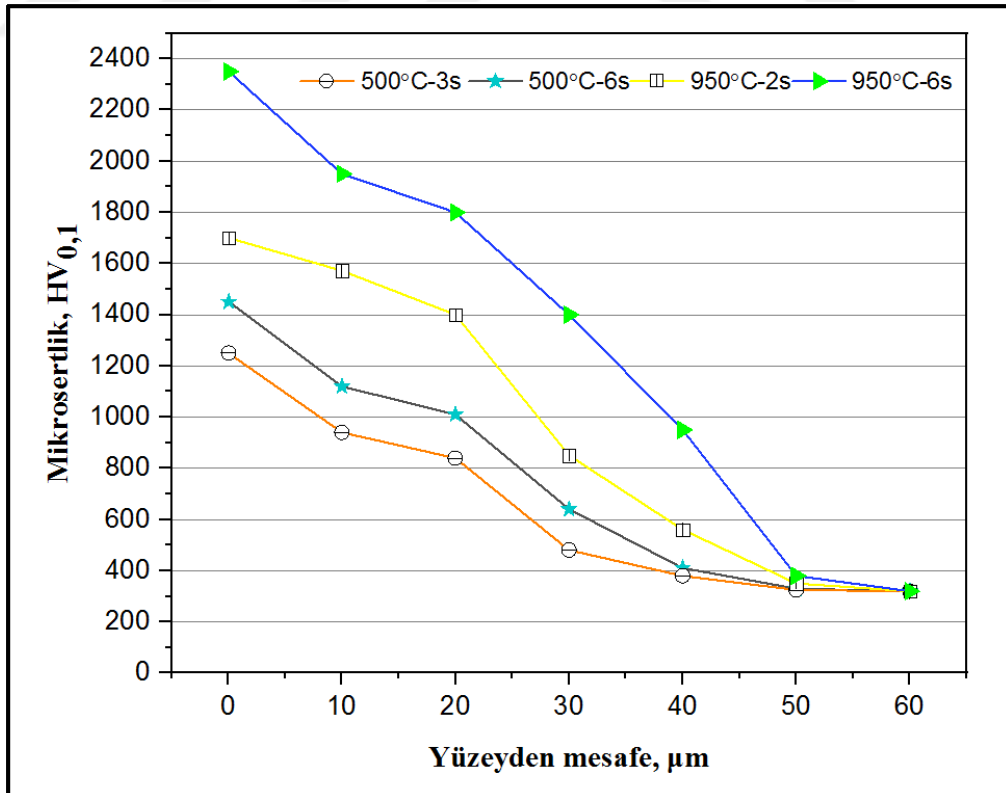
180° arasında ise bu durum hidrofobik durum olarak isimlendirilir (Bruus, 2008). Şekil 4.7 (b) incelendiğinde, temas açısının 93°-94° aralığında olduğu, Şekil 4.7 (c) incelendiğinde ise temas açısının 111°-112° aralığında olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca plazma nitrüleme işleminde, işlem süresinin arttırılmasıyla birlikte temas açısının da arttığı gözlemlenmiştir. Temas açısının artmasıyla nitrürlenmiş numunelerin hidrofobik özelliğe sahip olduğu görülmüştür. 950 °C’de 2 saat borlanmış numunenin temas açısı 107°-108° aralığında iken 6 saat borlanmış numunenin temas açısı 128°-129° aralığındadır. İşlem süresinin arttırılmasıyla borlanmış numunelerin temas açısı da artmıştır. Borlanmış numunelerin temas açısı değerleri 90° ile 180° arasında olduğu için borlanmış numunelerde hidrofobik özelliğe sahip olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.7. İşlemsiz (a), 500 °C’de 3 (b) ve 6 (c) saat plazma nitrülenmiş, 950 °C’de 2 (d) ve 6(e) saat paket borlanmış numune yüzeylerine ait temas açısı ölçümleri

4.3. Mikrosertlik İncelemeleri

İşlem görmemiş, farklı işlem şartlarında plazma ile nitrürlenmiş ve paket borlanmış AISI 316L paslanmaz çelik numunelere ait sertlik ölçümleri Şekil 4.8 ve Tablo 4.2’de verilmiştir. İşlem görmemiş 316L paslanmaz çeliğin sertliği yaklaşık 300 HV_{0,1} iken, nitrürlenme sonucu işlem süresine bağlı olarak sertlik 1450 HV_{0,1} değerine kadar çıkmıştır. En yüksek sertlik değeri 950 °C’de 6 saat boyunca borlanmış olan numune yüzeyinden yaklaşık 2350 HV_{0,1} olarak ölçülmüştür. İşlem görmemiş 316L paslanmaz çelik ile kıyaslandığında 500 °C’de 3 saat boyunca yapılmış olan nitrürlenme işlemi sonrası sertlik değeri yaklaşık 4 kat artarak 1240-1250 HV_{0,1} aralığında ölçülmüştür. 950 °C’de 6 saat boyunca yapılmış olan borlama işlemi sonunda ise yaklaşık 8 katına çıkarak 2300-2350 HV_{0,1} değer aralığına kadar çıkmıştır. Sertlik değerleri incelendiğinde, işlem süresinin artması ile modifiye olmuş tabaka kalınlığının ve sertlik değerinin arttığı gözlemlenmiştir. Nitrürlenmiş numunelere ait EDS analizleri incelendiğinde, işlem süresinin artmasıyla modifiye olmuş difüzyon tabakasında bulunan azot oranının arttığı, artan azot oranına bağlı olarak yüzey sertliğinin arttığı tespit edilmiştir.



Şekil 4.8. Farklı şartlarda plazma nitrürlenmiş ve paket borlanmış 316L paslanmaz çeliğin sertlik dağılımı

Plazma nitrürleme ve paket borlama sonunda elde edilen sertlik değerleri taban malzemenin sertliğine ve işlem sonucunda oluşan tabakanın kalınlığına bağlıdır. Plazma nitrürleme işlemi sonucunda, ara yer atomu olarak azot atomlarının yoğunluğunun artması ostenit kafesi çarpıtır ve o bölgedeki mukavemeti arttıran bir gerilme alanı oluşturur. Oluşan gerilme alanı dislokasyon hareketini engeller ve sertlikte artışa sebep olur (Aslan, 2011). Nitrürleme işlemi sonucunda ölçülen yüksek sertlik değerleri, modifiye olmuş tabaka içerisinde oluşan fazlardan kaynaklanmaktadır. XRD grafiği (Bkz. Şekil 4.1) incelendiğinde plazma nitrürleme işlemi sonucunda yapıda CrN ve γ' -Fe₄N fazlarının, paket borlama işlemi sonucunda ise yapıda FeB, CrB gibi çok sert fazların oluştuğu görülmektedir. Hem CrN ve γ' -Fe₄N'den oluşan çift fazlı yapının sertlik değerinin yüksek olması hem de kaplama tabakasında FeB, Fe₂B ve CrB gibi çok sert fazların meydana gelmesinden dolayı nitrürlenmiş ve borlanmış numunelerin sertlik değerlerinde artış meydana gelmiştir. XRD analizleri incelendiğinde, işlem süresinin artmasıyla birlikte Fe₂B fazının daha baskın olduğu görülmektedir. Borlama süresi, Fe₂B fazının baskınlığı ve sertlik değeri arasında bir doğru orantı olduğu gözlemlenmiştir. 950 °C'de 2 saat boyunca borlanmış numunelerin sertlik değeri 1700 HV_{0,1}, 950 °C'de 6 saat boyunca borlanmış numunelerin sertlik değeri ise 2350 HV_{0,1} olarak tespit edilmiştir. Elde edilen bu veriler incelendiğinde borlama işlem süresinin arttırılmasıyla birlikte sertlik değerlerinin de arttığı açık bir şekilde görülmektedir.

Tablo 4.2. 316L paslanmaz çeliğin farklı şartlarda plazma nitrürleme ve paket borlama işlemi sonrası elde edilen yüzey sertliği, tabaka kalınlığı ve yüzey pürüzlülük değerleri

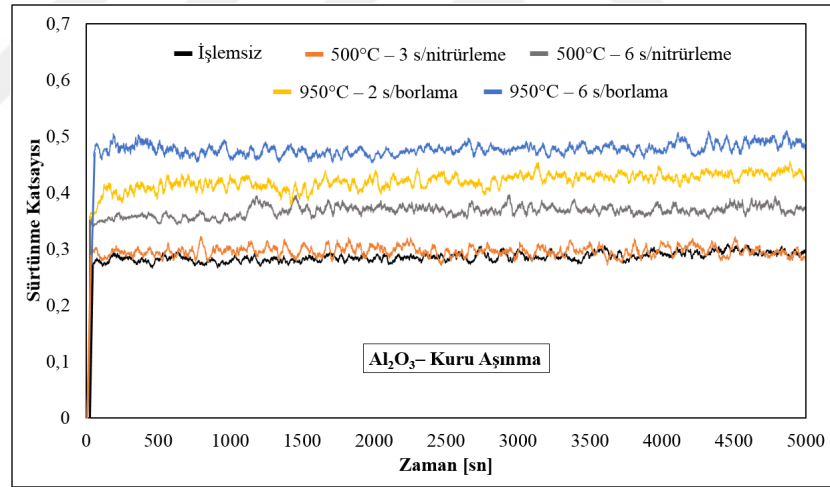
Deney Parametreleri	Modifiye Tabaka Kalınlığı (µm)	Ortalama Sertlik Değeri (HV _{0,1})	Ortalama Pürüzlülük Değeri (Ra- µm)
İşlemsiz-316L	-	270–300	0.05
500 °C - 3s/nitrürleme	30-35	1240-1250	0.23
500 °C - 6s/nitrürleme	50-55	1440-1450	0.32
950 °C -2s/borlama	30-35	1650-1700	0.45
950 °C -6s/borlama	50-55	2300-2350	0.70

4.4. Tribolojik Test Sonuçları

4.4.1. Sürtünme analizleri

İşlemsiz, plazma nitrürlenmiş ve paket borlanmış 316L paslanmaz çeliğin tribolojik özellikleri pim-disk aşınma cihazı kullanılarak belirlenmiş olup test sonuçları Tablo 4.3'te verilmiştir. İşlemsiz, plazma nitrürlenmiş ve paket borlanmış yüzeylere 3N'luk yük altında, alümina (Al_2O_3) ve 316L bilye ile aşınma testleri yapılmıştır. Aşınma testleri kuru ve sıvı (yapay vücut sıvısı) olmak üzere 2 farklı ortamda gerçekleştirilmiştir. Alümina bilye ile kuru ortamda yapılan test sonuçlarına göre en düşük sürtünme katsayısı yaklaşık 0,29 seviyesinde işlemsiz numunede görülürken, en yüksek sürtünme katsayısı ise 0,48 seviyesinde 950 °C'de 6 saat borlanmış numunelerde görülmüştür.

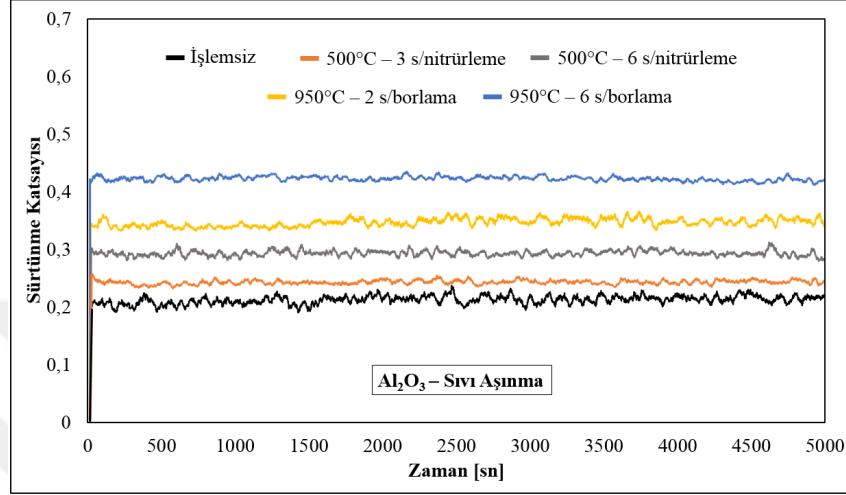
Alümina bilye kullanılarak kuru ortamda aşınma testi uygulanmış olan numunelere ait sürtünme katsayısı-zaman grafikleri Şekil 4.9'da verilmiştir.



Şekil 4.9. Alümina bilye kullanılarak kuru ortam şartlarında yapılan aşınma testleri sonrası elde edilen sürtünme katsayısı-zaman grafikleri

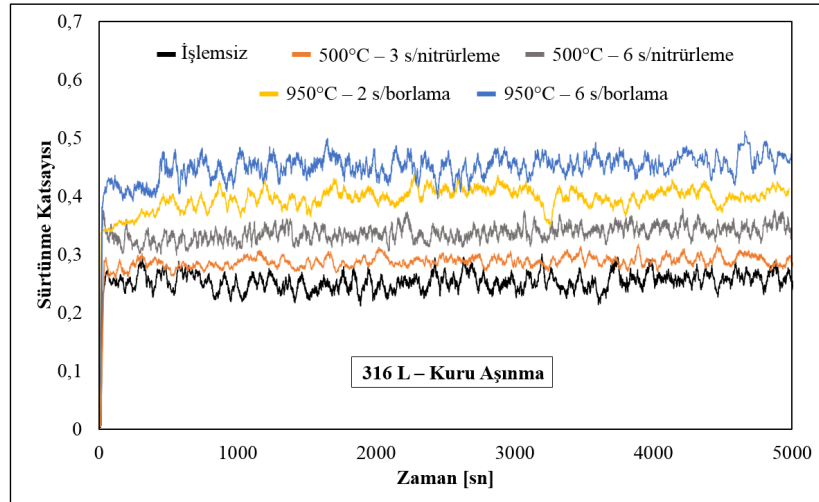
Alümina bilye ile yapay vücut sıvısı (SBF) içinde yapılan aşınma testleri sonucunda ise en düşük sürtünme katsayısı yaklaşık olarak 0,20 seviyesinde işlemsiz numunede görülürken, en yüksek sürtünme katsayısı ise 0,42 seviyesinde 950 °C'de 6 saat borlanmış numunelerde görülmüştür. Şekil 4.9 incelendiğinde sürtünme katsayısı eğrilerinin daha az dalgalandığı görülmektedir. Aşınma testinin yapıldığı ortam şartının değiştirilmesiyle birlikte sürtünme katsayı değerlerinde bir düşüş gözlemlenmiştir. Alümina bilye ile hem kuru hem de SBF içinde gerçekleştirilen aşınma testleri sonucunda elde edilen sürtünme

katsayısı-zaman grafikleri incelendiğinde, işlem süresinin artmasıyla sürtünme katsayısında da bir artış gözlemlenmiştir. Alümina bilye kullanılarak, SBF içerisinde aşınma testi uygulanmış olan numunelere ait sürtünme katsayısı-zaman grafikleri Şekil 4.10’da verilmiştir.



Şekil 4.10. Alümina bilye kullanılarak yapay vücut sıvısı (SBF) içinde yapılan aşınma testleri sonrası elde edilen sürtünme katsayısı-zaman grafikleri

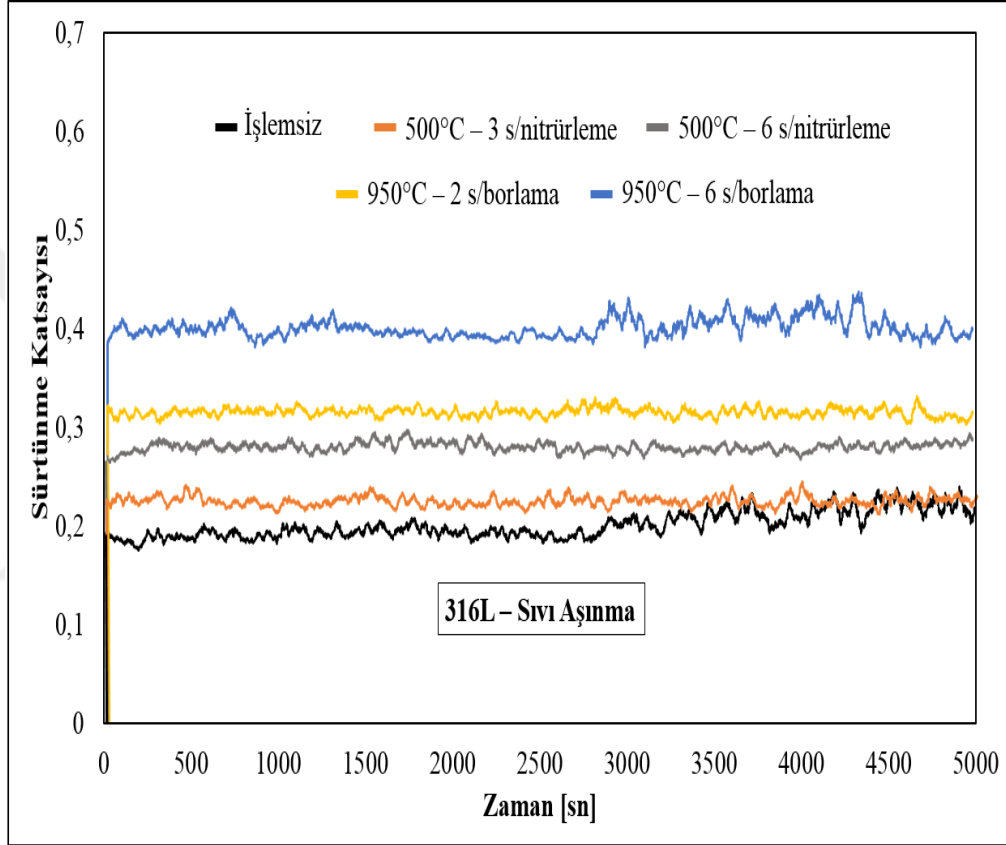
Şekil 4.11 incelendiğinde en düşük sürtünme katsayısı işlemsiz numunelerden elde edilmiş olup, değeri yaklaşık olarak 0,25 seviyesindedir. İşlem parametrelerine bağlı olarak sürtünme katsayısında bir artış gözlemlenmiş olup en yüksek sürtünme katsayısı değeri 0,44 seviyesinde 950 °C’de 6 saat borlanmış numunelerde görülmüştür.



Şekil 4.11. 316L bilye kullanılarak kuru ortam şartlarında yapılan aşınma testleri sonrası elde edilen sürtünme katsayısı-zaman grafikleri

Şekil 4.12 incelendiğinde, SBF ortamında 316L bilye ile yapılan aşınma testlerinde yine en düşük sürtünme katsayısı işlemsiz numunelerde (0,19), en yüksek sürtünme katsayısı ise 950 °C’de 6 saat borlanmış numunelerde (0,40) tespit edilmiştir.

Şekil 4.11 ile 4.12 karşılaştırıldığında sürtünme katsayılarında bir düşüş görülmektedir ve sürtünme katsayısı eğrilerinin daha az dalgalandığı gözlemlenmektedir.



Şekil 4.12. 316L bilye kullanılarak yapay vücut sıvısı (SBF) içinde yapılan aşınma testleri sonrası elde edilen sürtünme katsayısı-zaman grafikleri

Aşınma testleri sonucu elde edilen sürtünme katsayısı-zaman grafiklerinde test başladığında sürtünme katsayısında ani bir artış meydana geldiği görülmektedir. Bunun başlıca sebepleri arasında, uygulanan yük fazla iken yüzey alanının düşük olması ve bilye ile yüzeyin ilk kez temas ediyor olması yer almaktadır. Yüzeyler birbirine alıştıkça sürtünme katsayısı eğrileri de daha kararlı hale gelmektedir.

Tablo 4.3 incelendiğinde sürtünme katsayılarında önemli bir değişikliğe rastlanmamıştır ve bu da yüzeyde oluşan tabakanın kararlı olduğunu göstermektedir.

Tablo 4.3. İşlemsiz, nitrürlenmiş ve borlanmış olan 316L paslanmaz çeliğin farklı ortam ve farklı aşındırıcı bilye kullanılarak yapılan aşınma sonrası test sonuçları

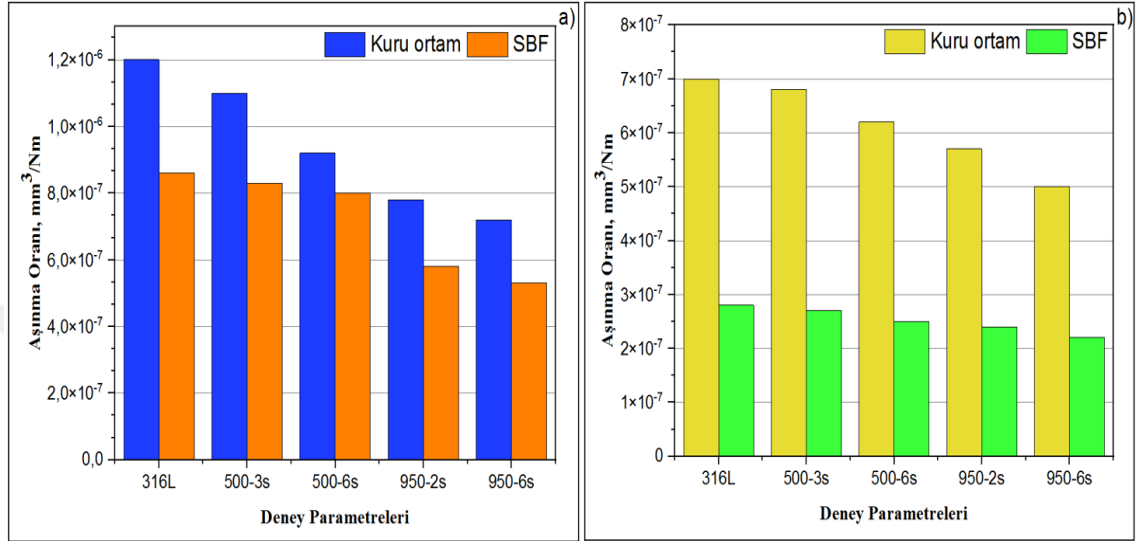
Deney Parametreleri	Ortalama Sürtünme Katsayısı (μ)				Ortalama Aşınma oranı ($\times 10^{-6} mm^3/Nm$)			
	Al ₂ O ₃		316L		Al ₂ O ₃		316L	
	Kuru	SBF	Kuru	SBF	Kuru	SBF	Kuru	SBF
İşlemsiz	0,29	0,20	0,25	0,19	1,20	0,86	0,70	0,28
500 °C-3s nitrürleme	0,31	0,24	0,28	0,22	1,10	0,83	0,68	0,27
500 °C-6s nitrürleme	0,34	0,30	0,32	0,28	0,92	0,80	0,62	0,25
950 °C-2s borlama	0,40	0,34	0,38	0,31	0,78	0,58	0,57	0,24
950 °C-6s borlama	0,48	0,42	0,44	0,40	0,72	0,53	0,50	0,22

4.4.2. Aşınma analizleri

Şekil 4.13'te işlemsiz, plazma nitrürlenmiş ve paket borlanmış olan numunelerin Alümina (Al₂O₃) ve 316L aşındırıcı bilye kullanılarak yapılan aşınma testleri sonrası elde edilen aşınma oranları verilmiştir. Görüldüğü gibi hem nitrürlenmiş hem de borlanmış yüzeylerin aşınma oranı, işlem süresinin artırılmasıyla birlikte azalmıştır. Alümina bilyenin kullanıldığı aşınma testlerinde, nitrürlenmiş numuneler içerisinde en düşük aşınma oranı 500 °C'de 6 saat nitrürlenmiş numunelerde görülürken, borlanmış numunelerde ise en düşük aşınma oranı 950 °C'de 6 saat borlanmış numunelerde görülmüştür. 316L bilyenin kullanıldığı aşınma testlerinde aşınma oranlarının değeri birbirine yakın olsa da en düşük aşınma oranı nitrürlenmiş numuneler içerisinde 500 °C'de 6 saat nitrürlenmiş numunelerde ve borlanmış numuneler içerisinde de 950 °C'de 6 saat borlanmış numunelerden elde edilmiştir.

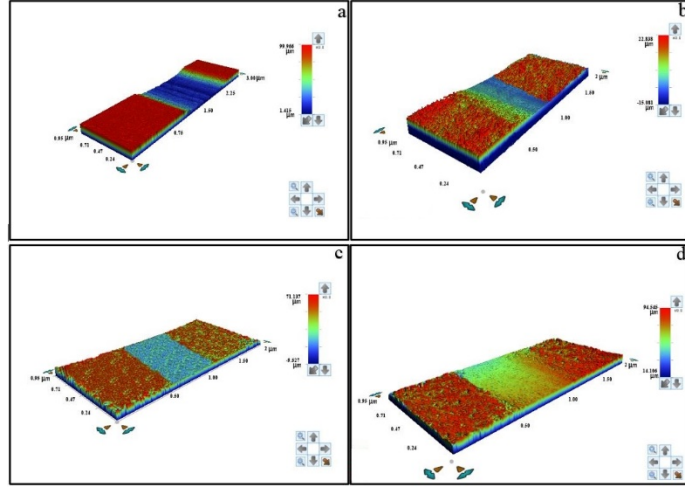
500 °C'de 6 saat nitrürlenmiş numunenin aşınma direnci aynı sıcaklıkta 3 saat nitrürlenmiş numunenin direncinden daha yüksektir. Bunun nedeni 6 saat nitrürlenmiş numunelerde oluşan CrN-Fe₄N çift fazlı yapı ve tabaka kalınlığının artmasıdır. Aynı şekilde borlama işleminde de işlem süresi arttıkça numunenin aşınma direncinin arttığı görülmektedir. Hem alümina hem de 316L bilye kullanılarak gerçekleştirilen aşınma testleri sonucunda en düşük aşınma oranları borlanmış numunelerden elde edilmiştir. Şekil 4.4 incelendiğinde bunun nedeni iç yapıda meydana gelen FeB ve Fe₂B fazlarıdır. 1. bölgede oluşan FeB tabakası, Fe₂B fazının olduğu 2. bölgeden daha sert ve kırılgan olmasına rağmen ciddi bir aşınma meydana gelmemiştir. Bu da FeB tabakasının 2.

bölgeye iyi bir bağlanma kuvveti ile bağlandığını göstermektedir. Sonuç olarak, nitrürleme ve borlama sonucunda işlem süresine bağlı olarak yüzeyde oluşan tabakanın kalınlığı arttıkça yüzey sertliği artmıştır ve bu da 316L paslanmaz çeliğin aşınma direncini arttırmıştır.



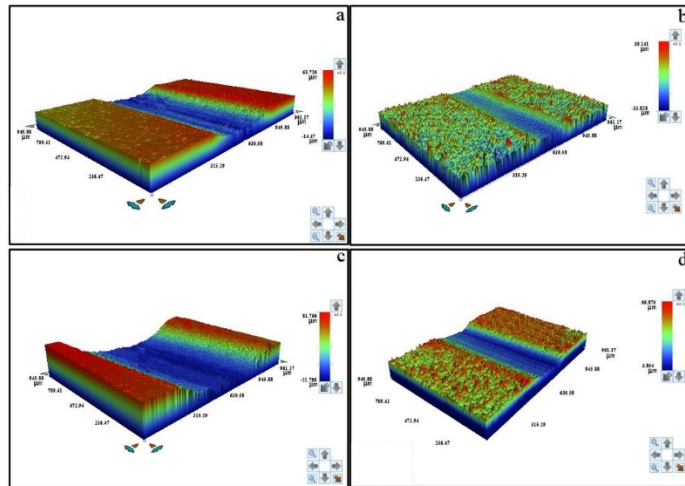
Şekil 4.13. Alümina (a) ve 316L (b) aşındırıcı bilye kullanılarak elde edilen aşınma oranı grafikleri

Şekil 4.13 ve Tablo 4.3'te görüldüğü gibi 316L paslanmaz çelik numune için en iyi aşınma direnci 950 °C'de 6 saat borlanmış numunelerden elde edilmiştir. Farklı aşındırıcı topraklarla yapılan aşınma testleri sonucunda en kötü ve en iyi sonuç veren deney parametrelerine ait 3D yüzey görüntüleri Şekil 4.14 ve 4.15'te verilmiştir. Şekil 4.14 (a) incelendiğinde, işlemsiz numunede meydana gelen aşınmanın bir hat boyunca pürüzsüz bir şekilde gerçekleştiği görülmektedir. Şekil 4.14 (b) incelendiğinde ise 950 °C'de 6 saat paket borlama sonucunda oluşan tabaka sayesinde işlemsiz numuneye göre aşınma derinliğinin ve hacminin azaldığı tespit edilmiştir. Ayrıca 950 °C'de 6 saat borlanmış numunelerin yüzey pürüzlülüğünün arttığı da gözlemlenmiştir. SBF ortamında aşınma testi uygulanmış olan işlemsiz numunelerin aşınma derinliğinin ve hacminin, kuru ortamda aşınmaya maruz kalan işlemsiz numunelerden daha az olduğu gözlemlenmektedir. Şekil 4.14 (d)'de görüldüğü gibi en düşük aşınma derinliği ve hacmi, SBF ortamında aşınma testi uygulanmış olan, 950 °C'de 6 saat boyunca borlanmış numunelerden elde edilmiştir.



Şekil 4.14. Alümina bilye kullanılarak kuru ortamda aşınmaya maruz kalan işlemsiz (a) ve 950°C’de 6 saat borlanmış (b) numuneler ile SBF ortamında aşınmaya maruz kalan işlemsiz (c) ve 950°C’de 6 saat borlanmış (d) numunelerin aşınma işlemi sonrası 3D yüzey görüntüleri

Kuru ortamda gerçekleştirilen aşınma deneylerine ait olan Şekil 4.15 (a) ve (b) incelendiğinde işlemsiz numunenin aşınma derinliğinin ve hacminin, 950 °C’de 6 saat borlanmış numuneninkine göre daha fazla olduğu görülmektedir. Şekil 4.15 (c) ve (d) karşılaştırıldığında ise 950 °C’de 6 saat borlanmış numunenin aşınma hacmi ve derinliği daha az iken yüzey pürüzlülüğü daha fazladır. Hem kuru hem de SBF ortamındaki testler incelendiğine, 950 °C’de 6 saat borlanmış numune hem en düşük aşınma derinliğine hem de en yüksek aşınma direncine sahip olan numunedir.



Şekil 4.15. 316L bilye kullanılarak kuru ortamda aşınmaya maruz kalan işlemsiz (a) ve 950°C’de 6 saat borlanmış (b) numuneler ile SBF ortamında aşınmaya maruz kalan işlemsiz (c) ve 950°C’de 6 saat borlanmış (d) numunelerin aşınma işlemi sonrası 3 boyutlu yüzey görüntüleri

Alümina ve 316L bilye ile yapılan aşınmaların 3 boyutlu yüzey görüntüleri karşılaştırıldığında hem kuru hem de SBF ortam şartlarında en geniş aşınma izi ve en derin aşınma derinliği alümina bilye ile yapılan aşınma izlerinde gözlemlenmiştir. Bunun en büyük nedeni seramik yapıya sahip olan alümina bilyenin yüzey sertliğinin 316L bilyeye göre daha fazla olmasıdır.

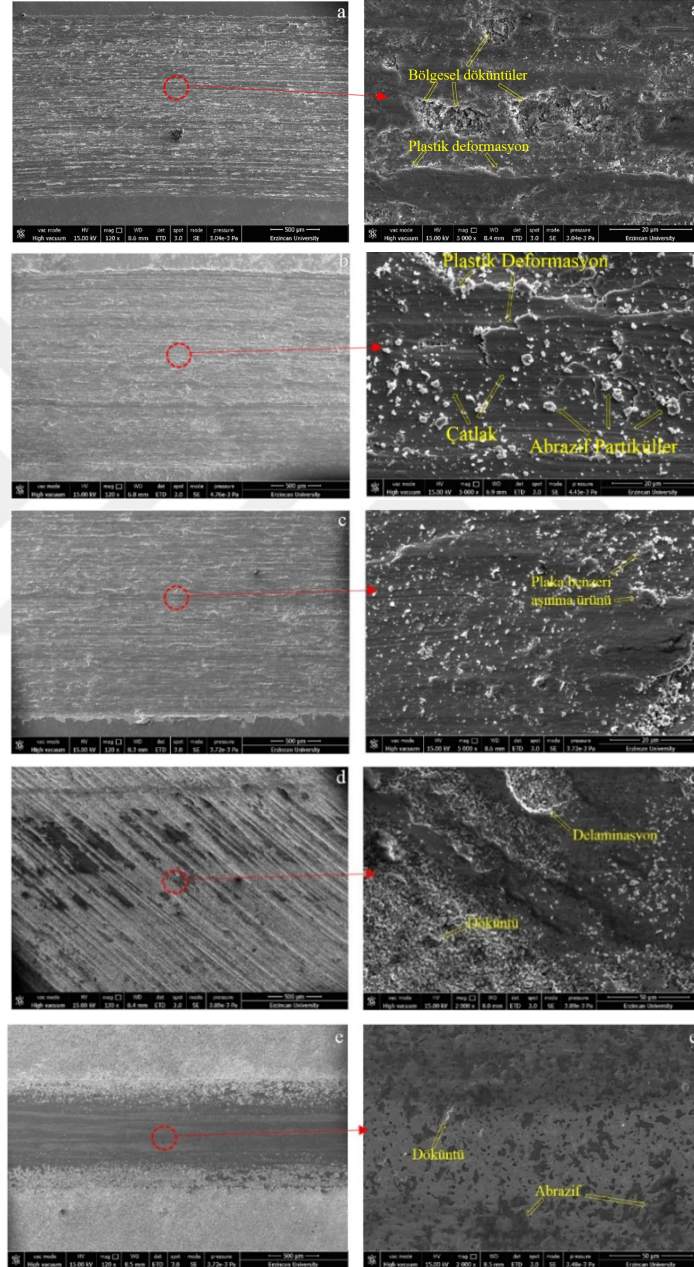
Genel olarak sonucunu özetleyecek olursak, aynı kalınlıkta kaplanan nitrür ve bor tabakalarının 316L paslanmaz çeliklere tribolojik etkisinin incelenmesiyle hem plazma nitrürleme hem de paket borlama işlemi sonrası aynı sıcaklıkta işlem süresinin artışına bağlı olarak aşınma dirençleri de artmıştır.

4.4.3. Aşınma testi sonrası SEM görüntüleri

Şekil 4.16'da alümina aşındırıcı bilye kullanılarak kuru ortamda gerçekleştirilen aşınma testi sonrası elde edilen aşınma izlerinin SEM görüntüleri verilmektedir. SEM görüntüleri incelendiğinde işlemsiz, nitrürlenmiş ve borlanmış numunelerin farklı aşınma karakterine sahip olduğu görülmektedir. Şekil 4.16 (a)'da işlemsiz numunede adezif ve abrazif aşınmanın yanı sıra plastik deformasyon ve bölgesel dökülmelerinde olduğu gözlemlenmiştir. Nitrürlenmiş ve borlanmış numunelerde aşınma izlerinin gittikçe kaybolduğu tespit edilmiştir. Çünkü hem nitrürleme hem de borlama sonucunda yüzeyde oluşan tabaka malzemenin aşınma direncini ve yüzey sertliğini arttırmıştır. Plazma nitrürleme de işlem süresinin arttırılmasıyla tabaka kalınlığı artmış ve dolayısıyla aşınma direnci de artmıştır. Bundan dolayı 500 °C'de 6 saat nitrürlenmiş numuneye kıyasla 500 °C'de 3 saat nitrürlenmiş numunede daha fazla aşınma meydana gelmiştir. 500 °C'de 3 saat nitrürlenmiş numunenin aşınma izinden alınan SEM görüntüsü incelendiğinde, numune yüzeyinde abrazif partiküllerin, çatlakların ve plastik deformasyonun görüldüğü tespit edilmiştir. Şekil 4.16 (c)'ye bakıldığında ise adezif aşınmanın 3 saat boyunca nitrürlenmiş olan numuneye göre daha az olduğu ve ek olarak plaka benzeri aşınma ürünlerinin olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca nitrürlenmiş numuneleri aşınma izlerinden alınan SEM görüntülerinde mikro abrazif aşınma sonucunda meydana gelen yivler tespit edilmiştir.

Şekil 4.16 (d) incelendiğinde delaminasyon, döküntü ve adezif aşınma sonucu ortaya çıkan parçacıkların olduğu gözlemlenmiştir. İşlemsiz, nitrürlenmiş ve borlanmış numuneler karşılaştırıldığında uygulanan en dar aşınma izinin 950 °C'de 6 saat borlanmış

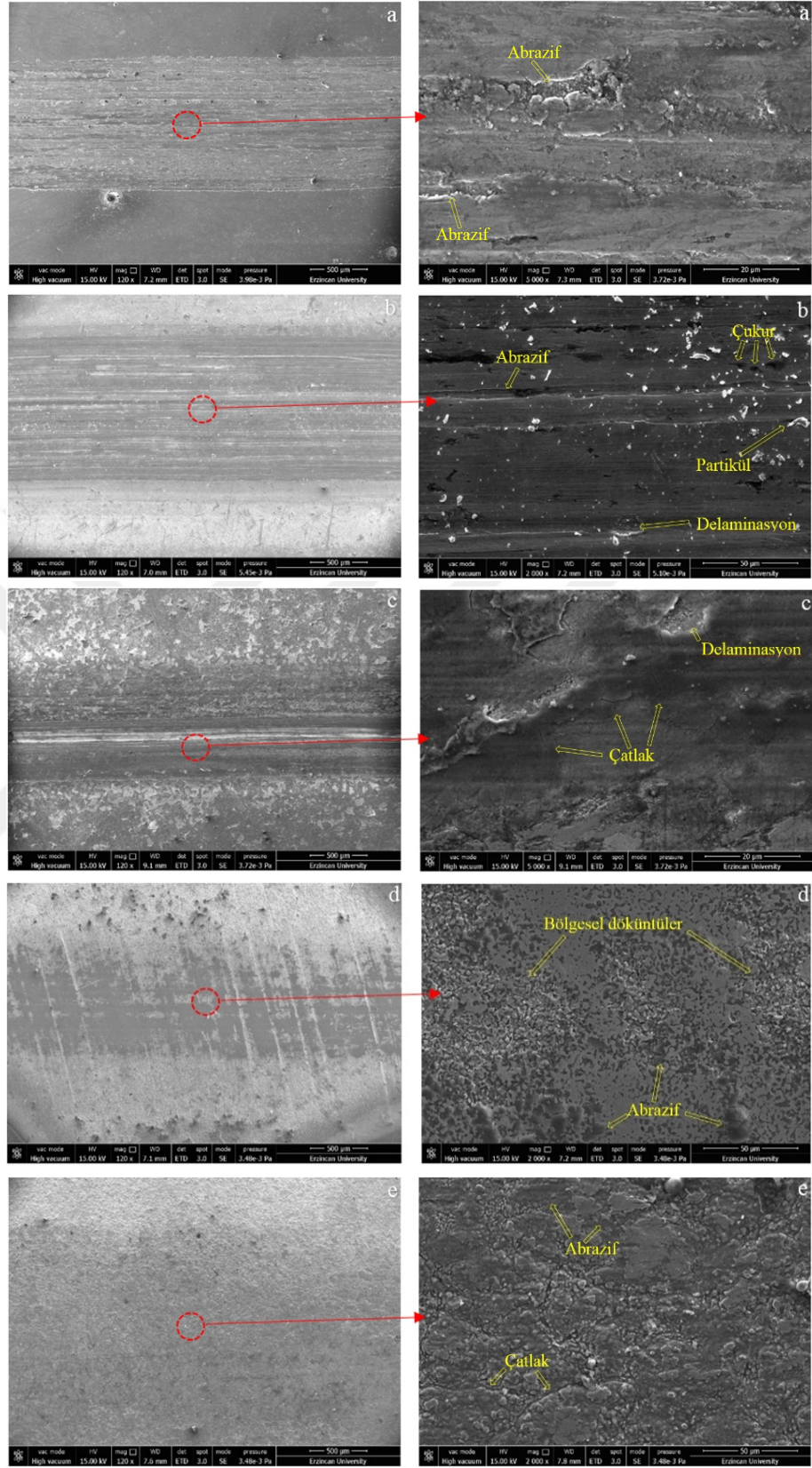
numunelerde gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Bu sonuç yüzeyde oluşan borür tabakasının plastik deformasyon oranını düşürdüğünü ve daha düşük temas alanı sağladığını göstermektedir. 950  C’de 6 saat borlanmış numunenin aşınma izinden alınan SEM görüntüsü incelendiğinde ise yer yer adezif ve abrazyif aşınmanın olduğu ve döküntülerin de oluştuğu gözlemlenmiştir.



şekil 4.16. a) İşlemsiz b)500  C-3s c) 500  C-6s plazma nitrürlenmiş ve d) 950  C-2s e) 950  C-6s paket borlanmış numunelerin alümina bilye ile kuru ortamda aşınma işlemi sonrası SEM görüntüleri

Şekil 4.17’de alümina aşındırıcı bilye kullanılarak SBF ortamında gerçekleştirilen aşınma testi sonrası elde edilen aşınma izlerinin SEM görüntüleri verilmektedir. Şekil 4.17 incelendiğinde işlemsiz, nitrülenmiş ve borlanmış numunelerin farklı aşınma mekanizmaları gösterdikleri net bir şekilde görülmektedir. İşlemsiz numuneye ait SEM görüntüsü incelendiğinde, çatlakların, döküntülerin ve abrazif aşınmanın etkili olduğu görülmektedir. Plazma nitrüleme işlemi sonrasında numune yüzeyinde sert CrN ve Fe₄N tabakaları meydana gelmektedir. Aşınma testleri sırasında temas basıncının bölgesel olarak ani artışı, oluşan bu tabakaların ince partiküller şeklinde yüzeyden kopmasına ve aşınma anında abrazif etki göstererek aşınma mekanizmasının adezif aşınmadan abrazif aşınmaya dönüşmesine sebep olmuştur. Şekil 4.17 (b) incelendiğinde numune yüzeyinde oluşan tabakadan kopan parçalar aşınma esnasında abrazif etkiye neden olmuş ve aşınma izi üzerinde parçacıklar tarafından oluşturulan kanallar meydana gelmiştir. Ayrıca adezif aşınma ile taşınan parçacıklar, delaminasyon ve çukurlar da gözlemlenmiştir. 500 °C’de 6 saat nitrülenmiş numunenin aşınma izinden alınan SEM görüntüsü incelendiğinde ise adezif aşınmanın etkisiyle taşınan parçacıkların, delaminasyonun ve ağırlıklı olarak yüzeyde çatlakların olduğu tespit edilmiştir. Şekil 4.17 (d) incelendiğinde ise bölgesel döküntülerin olduğu ve aşınma türünün abrazif aşınma olduğu net bir şekilde görülmektedir. 950 °C’de 6 saat borlanmış numunenin aşınma izinden alınan SEM görüntüsü incelendiğinde ise yer yer çatlakların olduğu ve abrazif aşınmanın meydana geldiği görülmektedir. Alümina aşındırıcı bilye kullanılarak farklı deney parametreleri uygulanmış numunelerin SBF ortamında gerçekleştirilen aşınma testi sonrası elde edilen aşınma izlerinin SEM görüntüleri incelendiğinde, 950 °C’de 6 saat borlama işlemi sonucunda oluşan tabakanın numunenin aşınma direncini arttırdığı ve en iyi aşınma direncini sağlayan deney parametresinin yine bu parametre olduğu hem SEM görüntülerinde hem Şekil 4.14’te hem de Tablo 4.3’te açıkça görülmektedir.

Alümina bilye kullanılarak kuru ve SBF ortamda gerçekleştirilen aşınma testleri sonucunda elde edilen aşınma izlerinin SEM görüntüleri karşılaştırıldığında, her deney parametresinde kuru ortamda yapılan testlerde numunelerin daha fazla aşınmaya maruz kaldığı tespit edilmiştir. Bunun sebebinin, SBF ortamının alümina bilye ile numune yüzeyi arasındaki sürtünme oranını düşürdüğü düşünülmektedir ve SBF ortamındaki numunelerin ortalama sürtünme katsayısının daha düşük olduğu Tablo 4.3’te açıkça görülmektedir.



Şekil 4.17. a) İşlemsiz b) 500 °C-3s c) 500 °C-6s plazma nitrürlenmiş ve d) 950 °C-2s e) 950 °C-6s paket borlanmış numunelerin alümina bilye ile SBF ortamda aşınma işlemi sonrası SEM görüntüleri

Şekil 4.18’de 316L aşındırıcı bilye kullanılarak kuru ortamda gerçekleştirilen aşınma testi sonrası elde edilen aşınma izlerinin SEM görüntüleri verilmektedir. SEM görüntüleri incelendiğinde işlemsiz numune yüzeyinde adezif aşınma sonucu taşınan parçacıkların, plastik deformasyonun, çatlakların ve döküntülerin olduğu görülmektedir. Ayrıca numune yüzeyinde görülen birbirine paralel ince çizgi şeklindeki izler numune yüzeyinde mikro abrazif aşınmanın da meydana geldiğini göstermektedir.

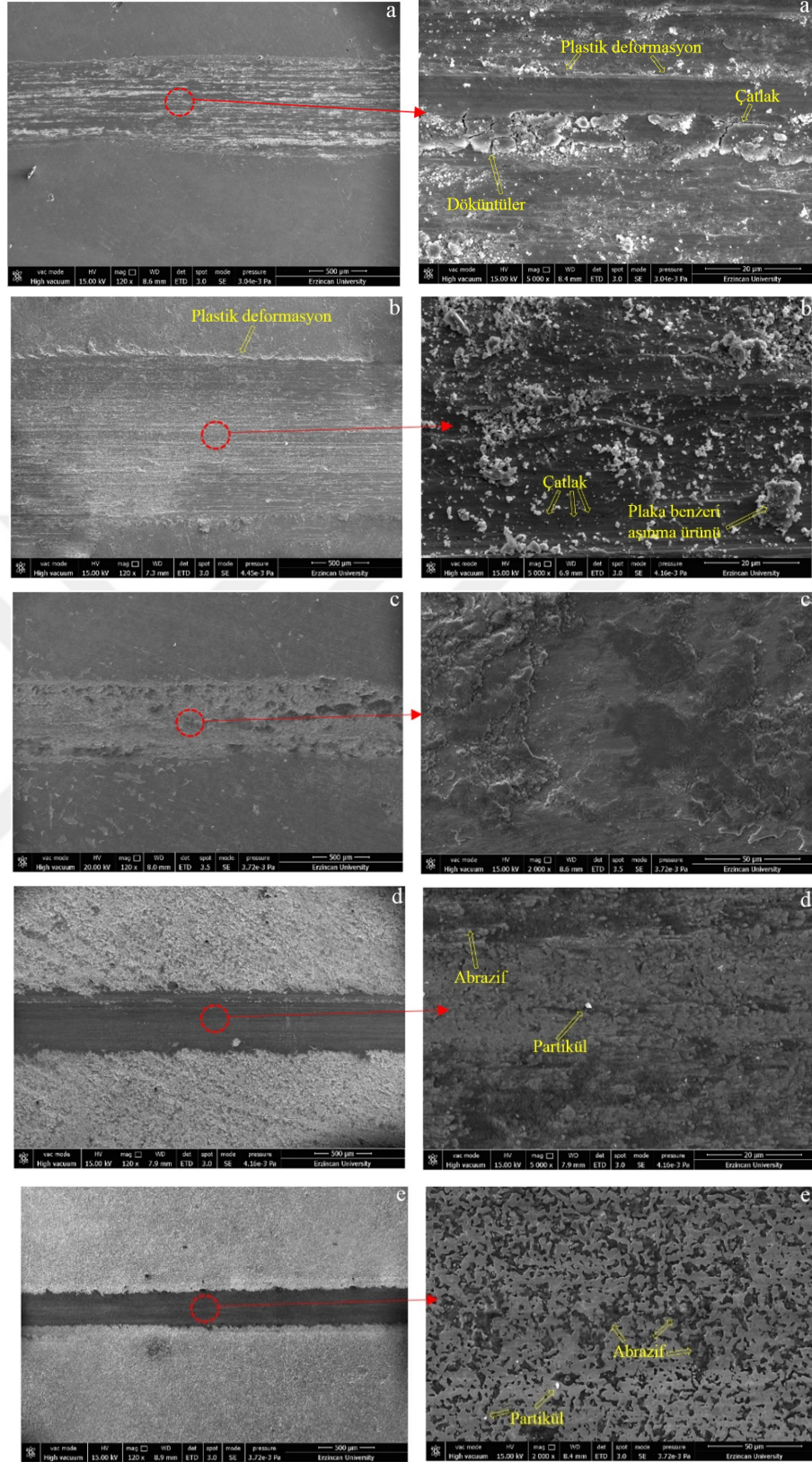
Şekil 4.18 (b) incelendiğinde ise 500 °C’de 3 saat nitrülenmiş numune yüzeyinde mikro abrazif aşınma, çatlaklar ve plaka benzeri aşınma ürünlerinin olduğu açık bir şekilde görülmektedir. Numune yüzeyinde görülen plaka benzeri aşınma ürünleri numune yüzeyinde adezif aşınmanın da meydana geldiğini göstermektedir.

500 °C’de 6 saat nitrülenmiş numunenin aşınma izinden alınan SEM görüntüsü incelendiğinde ise 500 °C’de 3 saat nitrülenmiş numunenin aşınma izinde görüldüğü gibi çatlaklar ve adezif aşınma sonucu oluşan partiküller görünmemektedir. Fakat numune yüzeyinde parça kopmaları olduğu tespit edilmiştir. İşlemsiz ve nitrülenmiş numuneler karşılaştırıldığında 500 °C’de 6 saat nitrülenmiş numunenin aşınma direncinin daha iyi olduğu ve aşınma iz genişliğinin daha dar olduğu gözlemlenmiştir.

Şekil 4.18 (d) 950 °C’de 2 saat borlanmış numunelerin SEM görüntüleri incelendiğinde ise numune yüzeyinde yer yer adezif aşınma sonucu taşınan parçacıkların olduğunu ve aynı zamanda abrazif aşınmanın da olduğu görülmektedir. Aynı zamanda aşınma iz genişliğinin de hem işlemsiz hem de nitrülenmiş numunelerden daha dar olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuç, borlanmış numune yüzeyinde oluşan borür tabakasının, işlemsiz ve nitrülenmiş numunelere göre daha düşük bir kontak alanına neden olduğunu göstermektedir.

950 °C’de 6 saat borlanmış numunenin aşınma izinden alınan SEM görüntüsü incelendiğinde ise abrazif aşınmanın etkili olduğunu fakat aynı zamanda aşınmanın az olduğu ve en dar aşınma izinin bu deney parametresinden elde edildiği tespit edilmiştir.

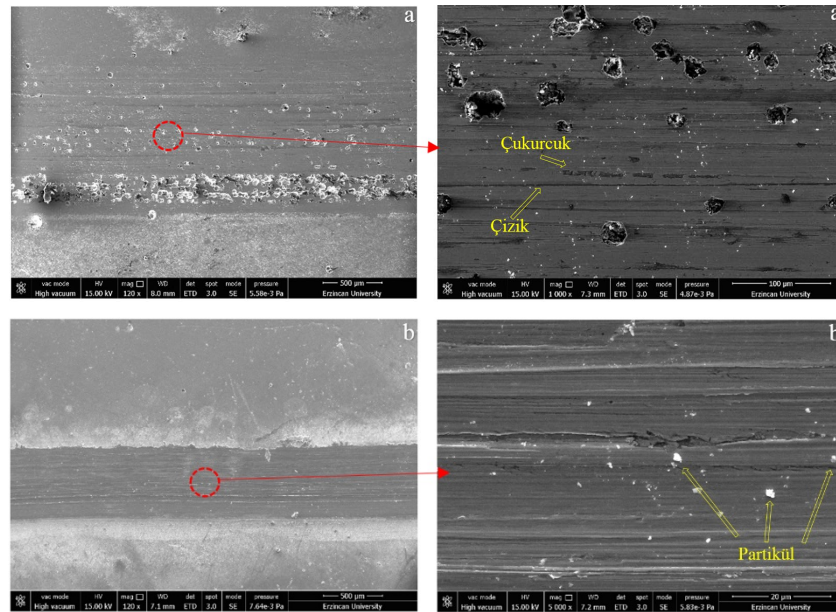
Tablo 4.3, Şekil 4.13, 4.15 ve 4.18’de görüldüğü gibi, en iyi aşınma direnci yine 950 °C’de 6 saat borlanmış numuneden elde edilmiştir.



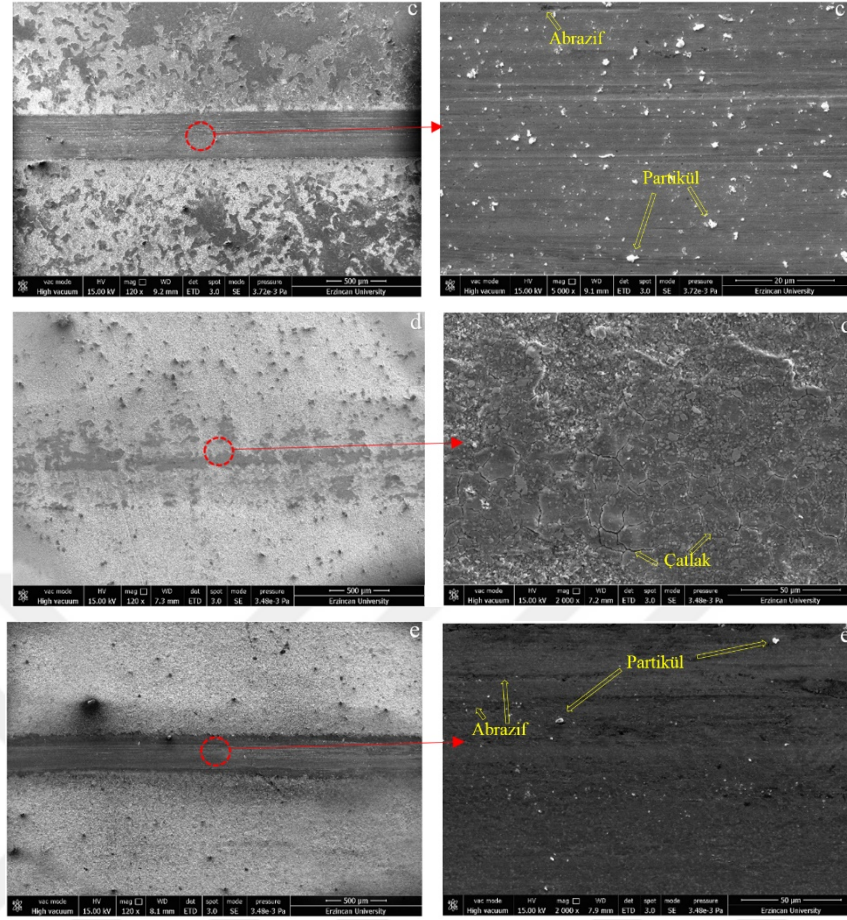
Şekil 4.18. a) İşlemsiz b) 500 °C-3s c) 500 °C-6s plazma nitrülenmiş ve d) 950 °C-2s e) 950 °C-6s paket borlanmış numunelerin 316L bilye ile kuru ortamda aşınma işlemi sonrası SEM görüntüleri

Şekil 4.19’da 316L aşındırıcı bilye kullanılarak SBF ortamında gerçekleştirilen aşınma testi sonrası elde edilen aşınma izlerinin SEM görüntüleri verilmektedir. İşlemsiz numune yüzeyinde delaminasyon, çizikler, mikro abrazyif aşınma ve abrazyif aşınma meydana geldiği görülmektedir. Şekil 4.19 (b) incelendiğinde 500 °C’de 3 saat nitrülenmiş numunelerde ise aşınma iz çapının daha dar olduğu fakat aşınma izlerinin daha derin olduğu görülmüştür. Ayrıca numune yüzeyinde mikro abrazyif, abrazyif ve adezif aşınma sonucu oluşan partiküllerin oluştuğu da görülmektedir. Şekil 4.19 (c)’de 500 °C’de 6 saat nitrülenmiş numunede ise 500 °C’de 3 saat nitrülenmiş numuneye göre aşınma iz çapının daha da daraldığı, mikro abrazyif ve abrazyif aşınma etkisinin azaldığı fakat adezif aşınma sonucu oluşan partiküllerin arttığı gözlemlenmiştir. 950 °C’de 2 saat borlanmış numunenin aşınma izinden alınan SEM görüntüsü incelendiğinde ise numune yüzeyinde çatlaklar ve pul pul dökülmeler gözlemlenmiştir. Şekil 4.19 (e)’de ise yer yer abrazyif aşınmanın ve adezif aşınma sonucu oluşan parçacıkların olduğu görülmektedir. Ayrıca en dar aşınma izi de bu parametrede elde edilmiştir.

Alümina ve 316L bilyenin numune yüzeyindeki aşınma üzerindeki etkisi incelendiğinde, alümina bilye ile yapılan aşınma testi sonucunda numune yüzeylerinin daha fazla aşındığı ve aşınma iz çapının daha büyük olduğu gözlemlenmiştir. Bunun sebebi seramik yapıya sahip olan alümina bilyenin yüzey sertliğinin 316L bilyeye göre daha fazla olmasıdır.



Şekil 4.19. a) İşlemsiz b)500 °C-3s c) 500 °C-6s plazma nitrülenmiş ve d) 950 °C-2s e) 950 °C-6s paket borlanmış numunelerin 316L bilye ile SBF ortamda aşınma işlemi sonrası SEM görüntüleri



Şekil 4.19. Devam a) İşlemsiz b) 500 °C-3s c) 500 °C-6s plazma nitrürlenmiş ve d) 950 °C-2s e) 950 °C-6s paket borlanmış numunelerin 316L bilçe ile SBF ortamda aşınma işlemi sonrası SEM görüntüleri

4.5. Elektrokimyasal Analizler

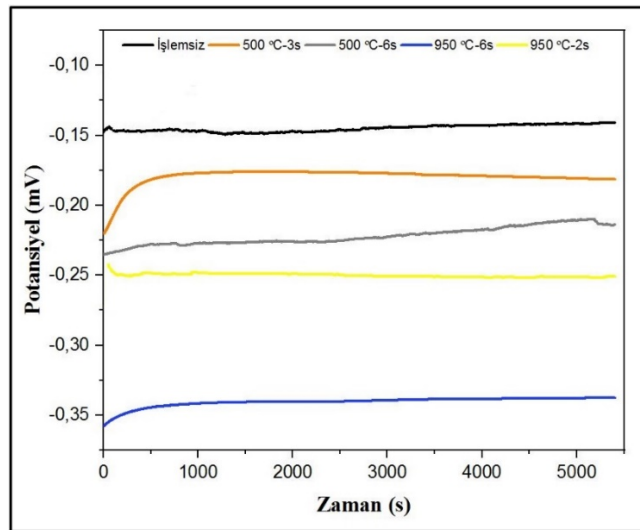
4.5.1. Açık devre potansiyeli (OCP) ölçümleri

Açık devre potansiyeli (aynı zamanda denge potansiyeli veya dinlenme potansiyeli olarak da adlandırılır) akımın olmadığı potansiyeldir. Buna bağlı olarak açık devre potansiyelinin ölçülmesine dayanan deneyler, potansiyometrik deneylerdir. Açık devre potansiyeli (OCP) değerlerinin daha pozitif olması malzemenin korozyona karşı daha dirençli olduğunu göstermektedir (Aslan, 2017).

İşlemsiz, plazma nitrürlenmiş ve paket borlanmış numuneler yapay vücut sıvısı (SBF) içerisinde 5400 saniye boyunca açık devre şartlarında tutulmuş olup potansiyellerindeki değişim izlenerek, numunelerin denge potansiyelinin belirlenmiştir. Şekil 4.20’de AISI 316L paslanmaz çeliğin işlemsiz, nitrürlenmiş ve borlanmış numuneleri için elde edilen

açık devre potansiyel (OCP) eğrileri gösterilmektedir. Şekil 4.20 incelendiğinde, işlemsiz numunenin, nitrürlenmiş ve borlanmış numunelere göre daha pozitif potansiyel eğiliminde olduğu görülmektedir. Açık devre potansiyeli (OCP) değerleri ne kadar pozitif değerlere yakın olursa, numunenin korozyona karşı gösterdiği direnç de o kadar fazla olmaktadır. Buna göre, işlemsiz numunenin, nitrürlenmiş ve borlanmış numunelere göre daha soy bir karaktere sahip olduğu görülmektedir. Ölçümün başlangıcında eğrilerde meydana gelen düşüşler, malzeme yüzeyinde aktifleşmenin olduğu göstermektedir. Buna göre, en aktif değer ise 950 °C’de 2 saat borlanmış numunelere aittir.

Başlangıçta, işlemsiz numunenin açık devre potansiyel değeri -154,3 mV iken, 5400 saniye sonundaki açık devre potansiyeli -152 mV değerine ulaşmıştır. 3 saat nitrürlenmiş numunelerin başlangıç ve bitiş açık devre potansiyel değerleri sırasıyla -220 ile -180 mV iken 6 saat nitrürlenmiş numunelerin başlangıç ve bitiş açık devre potansiyel değerleri sırasıyla -234 ile -213 mV arasındadır. 2 saat borlanmış numunelerin başlangıç ve bitiş açık devre potansiyel değerleri sırasıyla -242 ile -250 mV iken 6 saat borlanmış numunelerin başlangıç ve bitiş açık devre potansiyel değerleri sırasıyla -357 ile -337 mV arasındadır. Özellikle 500 °C’de 6 saat nitrürlenmiş numune dışındaki tüm kaplanmış yüzeylerin OCP eğrisinin stabil halde ilerlemesi sonucu, bu numunelerin yüzeyindeki filmin pasif davranış sergilediğini göstermektedir. İşlemsiz 316L paslanmaz çelikten elde edilen OCP eğrisinin nitrürlenmiş ve borlanmış 316L numunelere göre daha soy bir karaktere sahip olduğu Şekil 4.20’de açıkça görülmektedir.



Şekil 4.20. İşlemsiz, nitrürlenmiş ve borlanmış AISI 316L paslanmaz çeliğe ait açık devre potansiyel (OCP) eğrileri

4.5.2. Tafel analizleri

İşlemsiz, nitrürlenmiş ve borlanmış numunelerin korozyon parametrelerini belirlemek için, açık devre potansiyellerinin 250 mV altından 250 mV üzerine kadar olan bölgedeki okunan akım yoğunluğu değerleri kaydedilerek Tafel analizleri gerçekleştirilmiştir. Korozyon potansiyeli (E_{corr}), korozyon akımı (I_{corr}), korozyon direnci (R_p), anodik akım ($I_{corr,a}$) ve katodik akım ($I_{corr,c}$) değerleri gibi korozyon parametreleri Tablo 4.4'te verilmiştir. İşlemsiz, nitrürlenmiş ve borlanmış numunelerin korozyon test sonuçları Tablo 4.4'te, akım yoğunluğu-gerilim eğrileri ise Şekil 4.21'de verilmiştir. Şekil 4.21'den anodik ve katodik sabitler (β_a ve β_c), eğrilerin polarizasyon direnci (R_p) ise Stern-Geary denklemi (Eşitlik 4.2) kullanılarak belirlenmiştir.

$$R_p = \frac{\beta_a \times \beta_c}{2.3 \times I_{corr}(\beta_a + \beta_c)} \quad (4.2)$$

Tablo 4.4 incelendiğinde, en küçük korozyon akım yoğunluğu (I_{corr}) ve korozyon miktarının işlemsiz numuneden elde edildiği, en yüksek korozyon akım yoğunluğu (I_{corr}) ve korozyon miktarının ise 950 °C'de 6 saat borlanmış numunelerden elde edildiği tespit edilmiştir. İşlemsiz AISI 316L paslanmaz çeliğin korozyon potansiyel (E_{corr}) değeri -154 mV, korozyon akım yoğunluğu (I_{corr}) değeri 14,50 $\mu A/cm^2$ 'dir. Ayrıca işlemsiz numunenin korozyon potansiyelinin (E_{corr}), nitrürlenmiş ve borlanmış numunelerin korozyon potansiyelinden büyük olması, işlemsiz numunede korozyonun geç başlayacağını göstermektedir. 500 °C'de 3 saat nitrürlenmiş 316L paslanmaz çeliğin korozyon akımı değeri 14,80 $\mu A/cm^2$ ve 500 °C'de 6 saat nitrürlenmiş 316L paslanmaz çeliğin korozyon akımı değeri ise 30 $\mu A/cm^2$ 'dir. Nitrürlenmiş numunelerin korozyon davranışları, modifiye edilmiş tabakanın kalınlığı ile ilişkilidir. Modifiye edilmiş katman S-fazı içeriyorsa ve yeterli kalınlığa sahipse, işlem görmemiş 316L'ye kıyasla korozyon direnci artar. Şekil 4.1 incelendiğinde, XRD grafiğinde S fazına rastlanmadığı görülmektedir. Plazma nitrüleme işleminde sıcaklık 420 °C'yi (693 K) aşarsa, azotun ostenit fazındaki maksimum çözünürlüğüne ulaşılır ve yarı kararlı bir faz olan S fazı (γ_N) bozulur, bunun sonucunda CrN çökmesi meydana gelir. CrN'nin çökmesi, östenitik matristen serbest Cr oranının düşmesine ve bu da nitrürlenmiş tabakanın daha düşük korozyon direncine sahip olmasına neden olur (Heras vd., 2017). Şekil 4.21 incelendiğine, tabaka kalınlığının daha ince olduğu yani CrN miktarının az olduğu 500 °C'de 3 saat nitrürlenmiş numunelerin korozyon direncinin, tabaka kalınlığının daha

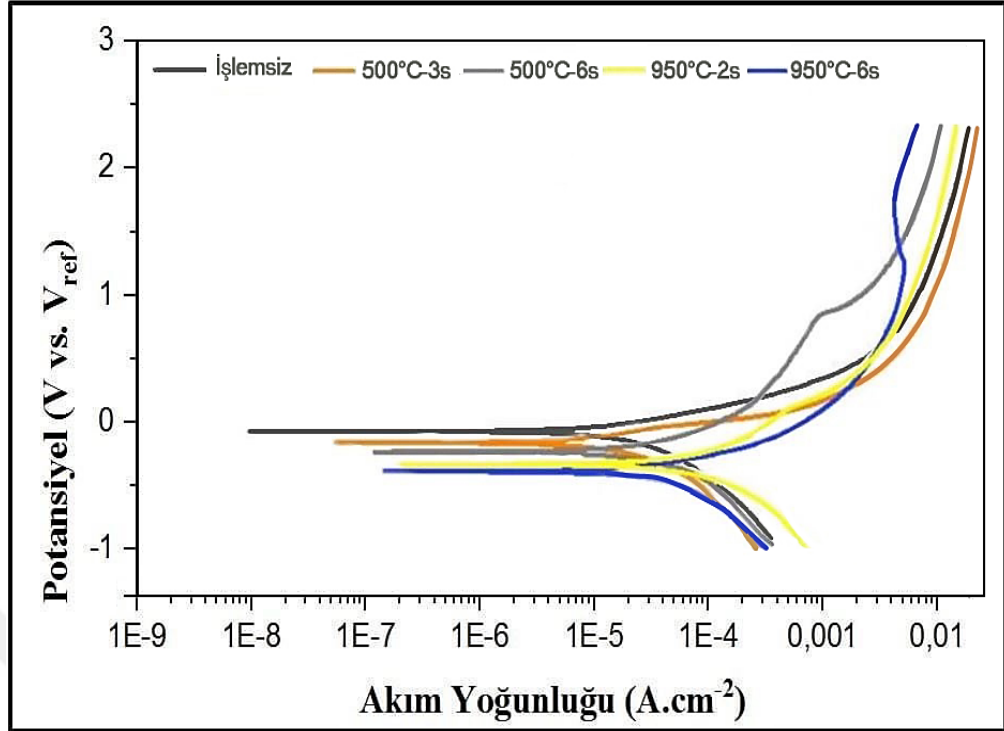
kalın olduğu 500 °C’de 6 saat nitrülenmiş numunelerin korozyon direncinden daha iyi olduğu tespit edilmiştir. Yapılan elektrokimyasal deneyler sonucunda plazma nitrülenmiş numunelerin işlemsiz numunelere göre korozyon direnci değerlerinin yakın olmasına karşın, sonuç olarak işlemsiz 316L paslanmaz çeliğin korozyon direncinin, plazma nitrülenmiş numunelere göre daha iyi olduğu görülmektedir.

Tablo 4.4. İşlemsiz, nitrülenmiş ve borlanmış AISI 316L paslanmaz çeliğe ait korozyon test sonuçları

Malzeme	E_{corr} (mV)	I_{corr} ($\mu A/cm^2$)	β_a (mV/dec)	β_c (mV/dec)	R_p ($k\Omega cm^2$)	Korozyon Miktarı (mm/yıl)
İşlemsiz	-154	14,50	211,9	370,7	4,0428462	12,11E-3
500 °C – 3 s/nitrüleme	-215	14,80	214,5	361,7	3,9556057	12,32E-3
500 °C – 6 s/nitrüleme	-202	30,0	123,4	474,2	1,4191131	25,01E-3
950 °C – 2 s/borlama	-438	59,10	310,1	738,3	1,6065428	49,22E-3
950 °C – 6 s/borlama	-384	168,0	798,9	817,1	1,0454160	139,8E-3

Borlanmış çeliklerin korozyon direnci, kaplamada meydana gelen mikro-çatlakların ve gözeneklerin miktarına bağlıdır. Gözenekli veya çatlamış bir kaplama, aşındırıcı ortamın ana malzemeye nüfuz etmesine izin vermektedir. Bundan dolayı, oluşan bu gözenekler, yüzeyde oluşan tabakanın sıklığını olumsuz etkiler ve modifiye olmuş tabakanın korozyon direncini önemli ölçüde azaltır (Campos vd., 2007).

İşlemsiz, nitrülenmiş ve borlanmış numunelerin gerilim-akım yoğunluğu eğrileri incelendiğinde, borlama işlem süresinin artmasıyla korozyon direncinin negatif yönde etkilendiği gözlemlenmiştir. Şekil 4.21 incelendiğinde, tabaka kalınlığının daha ince olduğu 950 °C’de 2 saat borlanmış numunelerin korozyon direncinin, tabaka kalınlığının daha kalın olduğu 950 °C’de 6 saat borlanmış numunelere göre daha iyi olduğu görülmüştür. Korozyon potansiyeli ve miktarı göz önünde bulundurularak korozyon dirençleri (KD) ile bir sıralama yapılırsa; $KD_{950^{\circ}C-6s} < KD_{950^{\circ}C-2s} < KD_{500^{\circ}C-3s} < KD_{500^{\circ}C-6s} < KD_{işlemsiz}$ şeklinde bir sonuç elde edilebilir.



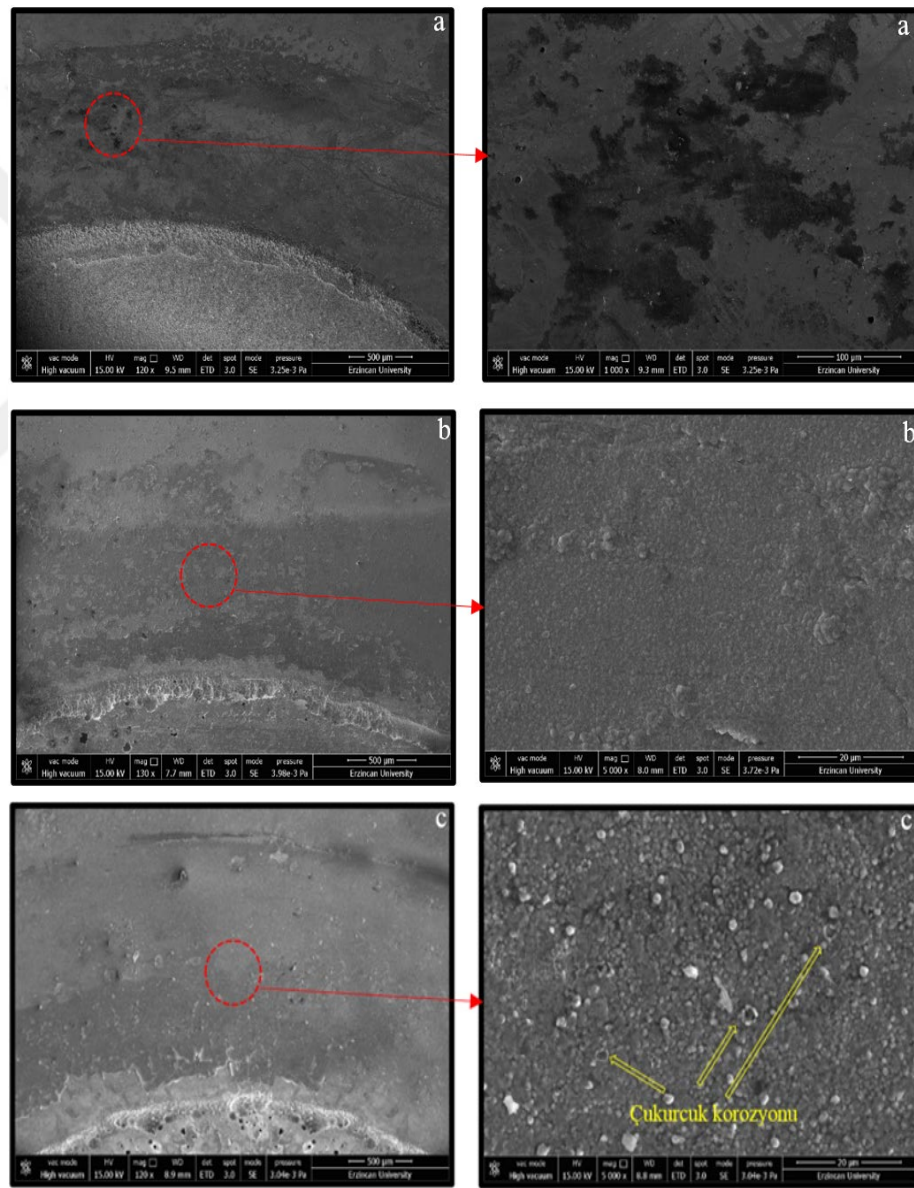
Şekil 4.21. İşlemsiz, nitrürlenmiş ve borlanmış AISI 316L paslanmaz çeliğe ait akım yoğunluğu-gerilim eğrileri

4.5.3. Korozyon testi sonrası SEM görüntüleri

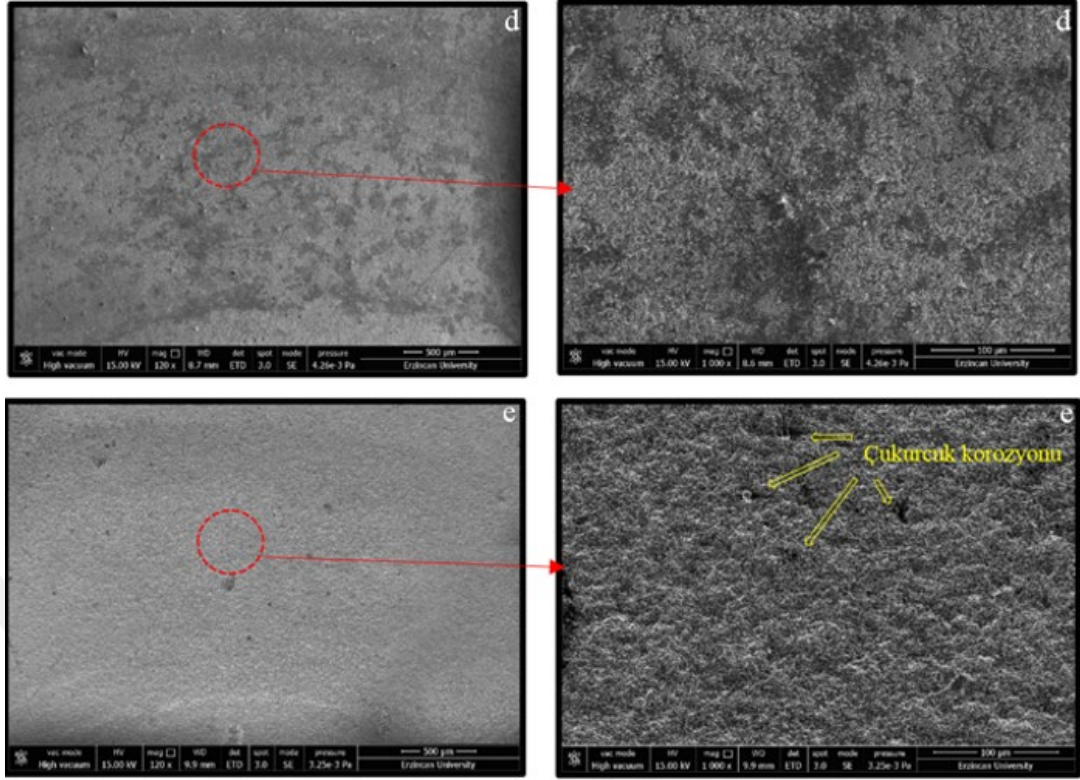
Şekil 4.22’de işlemsiz, plazma nitrürlenmiş ve paket borlanmış 316L paslanmaz çeliğin yapay vücut sıvısında (SBF) korozyon testi sonrası elde edilen SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 4.22 incelendiğinde, numunelerde etkin olan korozyon tipinin çukurcuk tipi (pitting) korozyon olduğu gözlemlenmiştir. Şekil 4.22 (a) incelendiğinde, işlemsiz numune yüzeyinde çeşitli yerlerde çukurcukların olduğu görülmektedir. 500 °C’de 3 saat nitrürlenmiş numunenin korozyon testi sonrası alınan SEM görüntüsü incelendiğinde ise numune yüzeyinde bölgesel çukurcukların ve çatlakların olduğu tespit edilmiştir. 500 °C’de 6 saat işlem görmüş numunede ise çukurcuk sayısı ve bu çukurcukların büyüklüğü iyice artmıştır. Bundan dolayı yüzeyde oluşan CrN fazının ağırlıklı olarak bulunduğu tabakaların korozyon anında kırılarak yüzeyden uzaklaştığı düşünülmektedir.

Çukurlar gibi yüzey kusurlarının meydana gelmesi, borlanmış AISI 316L çeliğin daha kötü korozyon direncine sahip olmasına neden olan oyuk korozyonu, çatlak korozyonu ve galvanik korozyona yol açabilir (Mejía-Caballero vd., 2015). Şekil 4.22 (c)’de 950 °C’de 2 saat borlanmış numunelerde korozyon testi sonrası yüzeylerde az miktarda çatlak ve çukurcukların varlığı görülmektedir. Şekil 4.22 (d) incelendiğinde ise, korozyon

sonucunda numunelerin yüzeyinde parçaların koptuğu ve tabaka kırılmalarının gerçekleştiği açık bir şekilde görülmektedir. 950 °C’de 6 saat borlanmış ve 950 °C’de 2 saat borlanmış numunenin korozyon testi sonrası alınan SEM görüntüsü kıyaslandığında, 950 °C’de 6 saat borlanmış numunenin korozyon testi sonrası numune yüzeyinde çukurcukların, çatlakların ve tabaka kırılmalarının daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Bu durum borlama işlem süresinin artışıyla yüzeyde elde edilen borür tabakasının ve yüzey pürüzlülüğünün artmasına bağlı olarak, korozyon sonrası çukurcuklarında fazla olmasıyla açıklanmaktadır.



Şekil 4.22. İşlemsiz (a), 500 °C’de 3 (b) ve 6 (c) saat nitrülenmiş, 950 °C’de 2 (d) ve 6 (e) saat borlanmış numunelerin korozyon testi sonrası elde edilen SEM görüntüleri



Şekil 4.22. Devam İşlemsiz (a), 500 °C’de 3 (b) ve 6 (c) saat nitrülenmiş, 950 °C’de 2 (d) ve 6 (e) saat borlanmış numunelerin korozyon testi sonrası elde edilen SEM görüntüleri

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu çalışmada, biyomalzeme olarak sıklıkla kullanılan AISI 316L paslanmaz çeliğin tribolojik ve elektrokimyasal özelliklerinin araştırılması içiniki farklı türde termokimyasal yüzey işlemi olarak; plazma nitrürleme ve paket borlama işlemleri uygulanmıştır. Uygulanan yüzey işlemleri sonucunda elde edilen numunelerin yapısal, ıslanabilirlik, mekanik, tribolojik ve korozyon özellikleri incelenmiş ve elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

- Plazma ile nitrürleme sonucunda işlem süresine bağlı olarak farklı fazlara ait pikler elde edilmiştir. İşlemsiz numunede γ -Fe fazı baskın durumdayken, plazma nitrürleme işlemi sonunda yapıda γ^1 -Fe₄N ve CrN fazlarının oluştuğu gözlemlenmiştir. Paket borlama işlemi sonucunda ise yapıda FeB, Fe₂B, CrB ve Ni₂B fazlarının oluştuğu görülmüştür.
- Kesit SEM görüntüleri incelendiğinde, 500 °C’de 3 saat nitrürlenmiş ve 950 °C’de 2 saat borlanmış numunelerin tabaka kalınlığı yaklaşık 30 µm iken 500 °C’de 6 saat nitrürlenmiş ve 950 °C’de 6 saat borlanmış numunelerin tabaka kalınlığının ise yaklaşık 50 µm olduğu gözlemlenmiştir. Hem nitrürleme hem de borlama işleminde, işlem süresinin artmasıyla tabaka kalınlığının da arttığı görülmüştür.
- İşlemsiz numunenin yüzey sertliği 270-300 HV_{0,1} iken nitrürleme ve borlama işlemlerinin yüzey sertliğini arttırdığı tespit edilmiştir. Plazma nitrürlenmiş numunelerin yüzey sertliği işlem süresine bağlı olarak 1240-1250 (3 saat) ve 1440-1450 (6 saat) HV_{0,1} arasında, paket borlanmış numunelerin yüzey sertliği ise işlem süresine bağlı olarak 1650-1700 (2 saat) ve 2300-2350 (6 saat) HV_{0,1} arasında ölçülmüştür. En yüksek sertlik değeri 950 °C’de 6 saat borlanmış numunelerden elde edilmiştir. En düşük sertlik değeri olan 500 °C’de 3 saat nitrürleme işleminde dahi sertliğin 4 kat arttığı tespit edilmiştir.
- Temas açısı testleri sonucunda elde edilen sonuçlar incelendiğinde, işlemsiz numunelerin hidrofilik, nitrürlenmiş ve borlanmış numunelerin ise hidrofobik özelliğe sahip olduğu görülmüştür. İşlem süresinin artmasıyla temas açısının da arttığı gözlemlenmiştir. Yapılan su ile temas açısı ölçümleri kıyaslandığında temas açıları 950 °C-6s (128°)>500 °C-6s (111°)>950 °C-2s (107°)>500 °C-3s (93°)>İşlemsiz (71°) şeklinde çıkmıştır.

- Plazma nitrürleme ve paket borlama işlemlerinin yüzey pürüzlülüğünü arttırdığı ve işlem süresinin arttırılmasıyla pürüzlülük değerinin de arttığı gözlemlenmiştir. Nitrürleme ve borlama işlemleri sonrası yüzey pürüzlülüğünün artmasından dolayı sürtünme katsayısının da arttığı tespit edilmiştir. Alümina ve 316L bilyelerle kuru ve SBF ortamında yapılan aşınma testlerinde, en düşük sürtünme katsayısı 500 °C’de 3 saat nitrürlenmiş numuneden, en yüksek sürtünme katsayısı ise 950 °C’de 6 saat borlanmış numuneden elde edilmiştir.
- Aşınma testleri 3 N yük altında, alümina (Al_2O_3) ve 316L bilye kullanılarak, kuru ve SBF ortam şartlarında gerçekleştirilmiş olup, AISI 316L paslanmaz çeliğin aşınma direncinin plazma nitrürleme ve paket borlama işlemleriyle arttığı tespit edilmiştir. İşlem sıcaklığı arttıkça yüzey sertliğinin de arttığı ve dolayısıyla aşınma direncinin de arttığı görülmüştür.
- Kuru ve SBF ortam şartlarında hem alümina hem de 316L aşındırıcı bilye kullanılarak gerçekleştirilen aşınma testlerinde en yüksek aşınma oranı 500 °C’de 3 saat nitrürlenmiş numuneden, en düşük aşınma oranı ise 950 °C’de 6 saat borlanmış numuneden elde edilmiştir. 950 °C’de 6 saat borlanmış numuneler incelendiğinde, aşınma oranının alümina bilye ile yapılan deneyde 1,6 kat, 316L bilye ile yapılan deneyde ise 1,3 kat azaldığı tespit edilmiştir.
- Alümina bilye ile kuru ortamda yapılan testlerde işlemsiz numunenin aşınma karakterini çatlak, adezif ve plastik deformasyon oluştururken, nitrürlenmiş numunede bu aşınma türleri yerini plaka benzeri aşınma ürünlerine ve çatlaklara bıraktığı ve en iyi aşınma direncini sağlayan 950 °C’de 6 saat borlanmış numunelerde ise döküntülerin ve ufak abrazyiflerin olduğu tespit edilmiştir.
- Alümina bilye ile SBF ortamında yapılan aşınma testleri sonucunda işlemsiz numunede abrazyif aşınma baskınken, en düşük aşınma oranını sağlayan 950 °C’de 6 saat borlanmış numunede ise yer yer ufak çatlak ve abrazyiflerin olduğu tespit edilmiştir.
- 316L aşındırıcı bilye ile kuru ortamda yapılan testlerin sonucunda işlemsiz numunede çatlaklar, döküntüler ve plastik deformasyon, nitrürlenmiş numunede ise plaka benzeri aşınma ürünlerinin olduğu görülürken, 6 saat boyunca borlanmış numunelerin çok az abrazyif aşınmaya maruz kaldığı görülmüştür.
- 316L aşındırıcı bilye ile SBF ortamında yapılan testlerin sonucunda en iyi aşınma dayanımı yine 6 saat borlanmış numunelerden elde edilmiştir.

- 3D yüzey görüntüleri incelendiğinde, en derin ve geniş aşınma izinin işlemsiz numunelerden elde edildiği, aşınma hacmi ve derinliği en az olan izlerin ise 950 °C’de 6 saat borlanmış numunelerden elde edildiği görülmüştür.
- Açık devre potansiyeli (OCP) eğrileri incelendiğinde, OCP eğrisinin stabil halde ilerlemesi sonucu, bu numunelerin yüzeyindeki filmin pasif davranış sergilediği ve işlemsiz 316L paslanmaz çelikten elde edilen OCP eğrisinin nitrürlenmiş ve borlanmış 316L numunelere göre daha soy bir karaktere sahip olduğu tespit edilmiştir.
- Yapılan elektrokimyasal deneyler sonucunda plazma nitrürlenmiş numunelerin işlemsiz numunelere göre korozyon direnci değerlerinin yakın olmasına karşın, sonuç olarak işlemsiz 316L paslanmaz çeliğin korozyon direncinin, plazma nitrürlenmiş numunelere göre daha iyi olduğu görülmektedir.
- Korozyon testi sonrası SEM görüntüleri incelendiğinde, kaplanmış numunelerde etkin olan korozyon tipinin çukurcuk tipi (pitting) korozyon olduğu gözlemlenmiştir.

KAYNAKLAR

- Abdelbary, A. (2020) Extreme Tribology: Fundamentals And Challenges, *Taylor & Francis Group*, London, 72-86.
- Abdellah, Z.N. and Keddarn, M. (2014) “Estimation of the boron diffusion coefficients in FeB and Fe2B layers during the pack-boriding of a high-alloy steel”, *Materials and technology*, 48(2), 237-238.
- Abdullah, Z. B. (2015) “Fabrication of 316L stainless steel (SS316L) foam via powder compaction method”, Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi, *Faculty of Mechanical and Manufacturing Engineering Universiti Tun Hussein Onn Malaysia*, Malaysia, 8-14.
- Aghajani, H. and Behrangi, S. (2017) Plasma Nitriding of Steels **1st ed.**, Bergmann, C.P., *Springer*, Switzerland, 3-7.
- Agrawal, C.M., Ong, J.L., Appleford, M.R. and Mani, G. (2014) Introduction to Biomaterials, *Cambridge University Press*, Cambridge, 113-165.
- Agrawal, C.M., Ong, J.L., Appleford, M.R. and Mani, G. (2014) Introduction to Biomaterials, *Cambridge University Press*, Cambridge, 11-16.
- Ahmad, Z. (2006) Principles Of Corrosion Engineering And Corrosion Control, *Elsevier*, Heinemann, 120-150.
- Ahmad, Z. (2006) Principles Of Corrosion Engineering And Corrosion Control, *Elsevier*, Heinemann, 69-80.
- Ahmad, Z. (2006) Principles Of Corrosion Engineering And Corrosion Control, *Elsevier*, Heinemann, 94-100.
- Alekos, N.S., Moorer, M.C. and Riddle, R.C. (2020) “Dual effects of lipid metabolism on osteoblast function”, *Frontiers in Endocrinology*, 11(578194), 1-2.
- Aslan, M. (2011) “İmplant Malzemesi Olarak Kullanılan CoCrMo Malzemesinin Plazma Oksidasyonu”, Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi, *Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Erzurum, 35-45.
- Aslan, M. (2017) “Farklı yöntemlerle kaplanmış süperhidrofobik ve süperoleofobik çpti malzemenin elektrokimyasal, optik, in vitro ve in vivo özelliklerinin araştırılması”, Yayınlanmamış Doktora Tezi, *Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Erzurum, 108-109.
- Babul, T. (2013) “Gas nitriding”, Encyclopedia of Tribology, Wang, Q.J. and Chung, Y.W., *Springer Science & Business Media*, New York, 1455-1456.
- Balogh, Z. and Schmitz, G. (2014) “Diffusion in metals and alloys”, Physical Metallurgy 5th ed., Laughlin, D.E. and Hono, K., *Elsevier*, Oxford, 389-390.

- Bard, A.J. and Faulkner, L.R. (2001) *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications* 2nd ed., **John Wiley & Sons**, New York, 632-633.
- Basu, A., Majumdar, J. D., Alphonsa, J., Mukherjee, S. and Manna, I. (2008) “Corrosion resistance improvement of high carbon low alloy steel by plasma nitriding”, *Materials Letters*, 62, 3117–3120.
- Bauri, R. and Yadav, D. (2018) *Metal Matrix Composites by Friction Stir Processing*, **Butterworth-Heinemann**, Oxford, 1-2.
- Belsvik, M. A. (2018) “Specification of resulting microstructure from additive manufacturing by direct laser deposition of SS316L-Si on stainless steel base materials”, Unpublished Master Thesis, *Faculty of Science and Technology University of Stavanger*, Norway, 7-14.
- Bhat, S.V. (2002) *Biomaterials*, **Kluwer Academic Publishers**, New Delhi, 2-30.
- Bhushan, B. (2013) *Introduction To Tribology* 2nd ed., **John Wiley & Sons**, Hoboken, 199-230.
- Bhushan, B. (2013) *Introduction To Tribology* 2nd ed., **John Wiley & Sons**, Hoboken, 315-360.
- Bjørnsom, H.B. (2013) “Investigation of the compound layer and diffusion zone of pulsed plasma nitrided 51CrV4-steel”, *Yayımlanmamış Yüksek Lisans Tezi, Department of Physics at the University of Oslo*, Oslo, 14-15.
- Bogaerts, A., Neyts, E., Gijbels, R. and Mullen, J.V.D. (2002) “Gas discharge plasmas and their applications”, *Spectrochimica Acta Part B*, 57, 609-613.
- Borgioli, F., Fossati, A., Galvanetto, E., Bacci, T. and Pradelli, G. (2006) “Glow discharge nitriding of AISI 316L austenitic stainless steel: Influence of treatment pressure”, *Surface & Coatings Technology*, 200(11), 3511-3517.
- Boulos, M.I., Fauchais, P.L. and Pfender, E. “The Plasma State”, *Handbook of Thermal Plasmas*, **Springer**, 12-16.
- Bozic, K.J. and Ries, M.D. (2005) “Wear and osteolysis in total hip arthroplasty”, *Seminars in Arthroplasty*, 16(2), 142-152.
- Bruus, H. (2008) *Theoretical Microfluidics*, **Oxford University Press**, New York, 127-130.
- Mejía-Caballero, I., Palomar-Pardavé, M., Martínez Trinidad, J., Romero-Romo, M., Pasten-Borja, R.P., Lartundo-Rojas, L., López-García, C. and Campos-Silva, I. (2015) “Corrosion behavior of AISI 316 L borided and non-borided steels immersed in a simulated body fluid solution”, *Surface & Coatings Technology*, 280, 384-395.
- Callister, W.D. and Rethwisch, D.G. (2007) *Materials Science and Engineering: An Introduction* 7th ed., **John Wiley & Sons**, New York, 110-118.

- Campos, I., Palomar, M., Amador, A., Ganem, R. and Martinez, J. (2006) “Evaluation of the corrosion resistance of iron boride coatings obtained by paste boriding process”, *Surface & Coatings Technology*, 201, 2438–2442.
- Campos, I., Palomar-Pardave M., Amador A., Villaveazquez C. and Hadad J. (2007) “Corrosion behavior of boride layers evaluated by EIS technique”, *Applied Surface Science*, 253(23), 9061-9066.
- Campos-Silva, I., Ortiz-Dominguez, M., Tapia-Quintero, C., Rodriguez-Castro, G., Jimenez-Reyes, M.Y. and Chavez-Gutierrez, E. (2012) “Kinetics and boron diffusion in the FeB/Fe₂B layers formed at the surface of borided high-alloy steel”, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 21(8), 1714-1715.
- Campos-Silva, I.E. and Rodríguez-Castro, G.A. (2015) “Boriding to improve the mechanical properties and corrosion resistance of steels”, *Thermochemical Surface Engineering of Steels*, Mittemeijer, E.J. and Somers, M.A.J., **Woodhead Publishing**, Cambridge, 694-695.
- Cárdenas, E.E.V., Lewis, R., Pérez, A., Ponce, J., Pinal, F., Domínguez, M. and Arreola, E.D.R. (2016) “Characterization and wear performance of boride phases over tool steel substrates”, *Advances in Mechanical Engineering*, 8(2), 1-10.
- Casteletti, L.C., Lombardi, A.N. and Totten, G.E. (2013) “Boriding”, *Encyclopedia of Tribology*, Wang, Q.J. and Chung, Y.W., **Springer Science+Business Media**, New York, 252-254.
- Casteletti, L.C., Lombardi, A.N. and Totten, G.E. (2013) “Boriding”, *Encyclopedia of Tribology*, Wang, Q.J. and Chung, Y.W., **Springer**, New York, 249-250.
- Casteletti, L.C., Lombardi, A.N. and Totten, G.E. (2013) “Boriding”, *Encyclopedia of Tribology*, Wang, Q.J. and Chung, Y.W., **Springer**, New York, 249-250.
- Chattopadhyay, R. (2004) *Advanced Thermally Assisted Surface Engineering Processes*, **Kluwer Academic Publishers**, Dordrecht, 90-93.
- Chen, F.F. (2016) *Introduction to Plasma Physics and Controlled Fusion* 3rd ed., **Springer**, Switzerland, 1-2.
- Chikarakara, E. (2012) “Laser surface modification of biomedical alloys”, *Yayımlanmamış Doktora Tezi*, **Faculty of Engineering and Computing Dublin City University**, Dublin, 10-12.
- Chikarakara, E. (2012) “Laser surface modification of biomedical alloys”, *Yayımlanmamış Doktora Tezi*, **Faculty of Engineering and Computing Dublin City University**, Dublin, 1-2.
- Choi, K.H. (2019) “Electrochemical passivation of 316L stainless steel for biomedical applications: a method for improving pitting corrosion resistance via cyclic potentiodynamic polarization”, *Yayımlanmamış Yüksek Lisans Tezi*, **McGill University**, Montreal, 6-7.

- Chu, P. K. (2006) “Bioactivity of plasma implanted biomaterials”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 242, 1-7.
- Chu, P. K., Chen, J. Y., Wang, L. P. and Huang, N. (2002) “Plasma-surface modification of biomaterials”, *Materials Science and Engineering R*, 36, 143-206.
- Chung, K.J. “Electrical Breakdown in Gases”, http://ocw.snu.ac.kr/sites/default/files/NOTE/Lecture_06_Electrical%20breakdown%20in%20gases.pdf Son Erişim Tarihi: 15.05.2021.
- Cieśliński, J.T. and Krygier, K. (2014) “Wettability of horizontal stainless steel tube by nanofluid droplets”, *Key Engineering Materials*, 597, 21-27.
- Conrads, H. and Schmidt, M. (2000) “Plasma generation and plasma sources”, *Plasma Sources Science and Technology*, 9, 441-443.
- Czerwinski, F. (2012) “Thermochemical treatment of metals”, Heat Treatment, *IntechOpen*, Rijeka, 247-255.
- Damin, K.V.S., Lamim, T.D.S., Neto, F.C., Binder, C., Klein, A.N. and Maliska, A.M. (2016) “AISI 1005 steel plasma treated by different thermochemical surface treatments”, *Materials Research*, 19(5), 1049-1050.
- Davis, J.R. (2001) Surface Engineering for Corrosion and Wear Resistance. *ASM International*, Ohio, 56-57.
- Davis, J.R. (2002) “Boriding”, Surface Hardening of Steels: Understanding the Basics, *ASM International*, Ohio, 217-218.
- Dhawan, S.K., Bhandari, H., Ruhi, G., Bisht, B.M.S. and Sambyal, P. (2020) Corrosion Preventive Materials and Corrosion Testing, *CRC Press*, New York, 1-10.
- Diaz-Guillen, J.C., Naeem, M., Acevedo-Davila, J.L., Hdz-Garcia, H.M., Iqbal, J., Khan, M.A. and Mayen, J. (2020) “Improved mechanical properties, wear and corrosion resistance of 316L steel by homogeneous chromium nitride layer synthesis using plasma nitriding”, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 29, 877–889.
- Dikici, B., Esen, Z., Duygulu, O. and Gungor, S. (2015) “Corrosion of Metallic Biomaterials”, Advances in Metallic Biomaterials, Niinomi, M., Nakai, M. and Narushima, T., *Springer-Verlag Berlin Heidelberg*, Heidelberg, 275-294.
- Duan, Y., Wang, X., Liu, D., Bao, W., Li, P. and Peng, M. (2020) “Characteristics, wear and corrosion properties of borided pure titanium by pack boriding near $\alpha \rightarrow \beta$ phase transition temperature”, *Ceramics International*, 46(10), 16380-16387.
- Duanjie, L. (2010) “Microstructure and Corrosion and TriboCorrosion Behaviors of Si-Based and Ti-Based Aerospace Coatings Produced by PECVD”, Yayınlanmamış Doktora Tezi, *Department of Mining and Materials Engineering McGill University*, Montreal, 17-21.
- Dwivedi, D.K. (2018) Surface Engineering, *Springer*, New Delhi, 114-116.

- Dwivedi, D.K. (2018) Surface Engineering, **Springer**, New Delhi, 5-6.
- Dybkov, V.I. (2016) “Basics of formation of iron boride coatings”, **Journal of Mineral Metal and Material Engineering**, 2, 30-46.
- Dybkov, V.I., Lengauer, W. and Gas, P. (2006) “Formation of boride layers at the Fe–25% Cr alloy–boron interface”, **Journal of Materials Science**, 41, 4948-4949.
- Elias-Espinosa, M., Ortiz-Dominguez, M., Keddani, M., Flores-Renteria, M.A., Damian-Mejia, O., Zuno-Silva, J., Hernandez-Avila, J., Cardoso-Legorreta, E. and Arenas-Flores, A. (2014) “Growth kinetics of the Fe₂B layers and adhesion on armco iron substrate”, **Journal of Materials Engineering and Performance**, 23(8), 2943–2952.
- Esfandiari, M. and Dong, H. (2007) “Improving the surface properties of A286 precipitation-hardening stainless steel by low-temperature plasma nitriding”, **Surface & Coatings Technology**, 201, 6189–6196.
- Feng, D.X. (2016) “Effect of contact angle and contact angle hysteresis on the stability and detachment of floating particles”, Yayınlanmamış Doktora Tezi, **University of Queensland**, Queensland, 19-30.
- Fernandes, F.A.P., Heck, S.C., Pereira, R.G., Lombardi-Neto, A., Totten, G.E. and Casteletti, L.C. (2010) “Wear of plasma nitrided and nitrocarburized AISI 316L austenitic stainless steel”, **Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering**, 40(2), 175-179.
- Fichtl, W. (1981) “Boronizing and its practical applications”, **Materials & Design**, 2(6), 276-286.
- Fossati, A., Borgioli, F., Galvanetto, E. and Bacci, T. (2006) “Corrosion resistance properties of glow-discharge nitrided AISI 316L austenitic stainless steel in NaCl solutions”, **Corrosion Science**, 48, 1513–1527.
- Fridman, A. (2008) Plasma Chemistry 1st ed., **Cambridge University Press**, New York, 1-12.
- Fridman, A. and Kennedy, L.A. (2011) Plasma Physics and Engineering 2nd ed., **CRC Press**, New York, 15-17.
- Friedrich, J. (2012) The Plasma Chemistry Of Polymer Surfaces, **Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA**, Weinheim, 35-53.
- Gaffney, J.S. and Marley, N.A. (2018) General Chemistry For Engineers, **Elsevier**, Cambridge, 42-47.
- Gan, J.A. and Bemdt, C.C. (2015) “Plasma surface modification of metallic biomaterials”, Surface Coating and Modification of Metallic Biomaterials, Wen, C., **Woodhead Publishing**, Cambridge, 103-104.

- Gan, J.A. and Berndt, C.C. (2015) “Plasma surface modification of metallic biomaterials”, *Surface Coating and Modification of Metallic Biomaterials*, Wen, C., **Woodhead Publishing**, Cambridge, 103-105.
- Gan, J.A. and Berndt, C.C. (2015) “Plasma surface modification of metallic biomaterials”, *Surface Coating and Modification of Metallic Biomaterials*, Wen, C., **Woodhead Publishing**, Cambridge, 132-136.
- García-Léon, R.A., Martínez-Trinidad, J., Campos-Silva, I. and Wong-Angel, W. (2020) “Mechanical characterization of the AISI 316L alloy exposed to boring process”, *Revista DYNA*, 87(213), 34-41.
- Giardino, R., Fini, M., Aldini, N.N. and Parrilli, A. (2017) “Testing the in vivo biocompatibility of biocomposites”, *Biomedical Composites 2nd ed.*, Ambrosio, L., **Elsevier Science & Technology**, Cambridge, 357-358.
- Haar, G. (2013) “Low temperature thermo mechanical treatment of corrosion resistant alloys”, *Yayımlanmamış Yüksek Lisans Tezi*, **Stavanger University Faculty of Science and Technology**, Stavanger, 35-36.
- Hallab, N. J., Vermes, C., Messina, C., Roebuck, K. A., Glant, T. T. and Jacobs, J. J. (2002) “Concentration- and composition-dependent effects of metal ions on human MG-63 osteoblasts”, *Journal of Biomedical Materials Research*, 60(3), 420-421.
- Hawkrigde, F.M. (1996) “Electrochemical cells”, *Techniques in Electroanalytical Chemistry 2nd ed.*, Kissinger, P.T. and Heineman, W.R., **Marcel Dekker**, New York, 267-289.
- Hedström, P. (2007) “Deformation and martensitic phase transformation in stainless steels”, *Yayımlanmamış Doktora Tezi*, **Division of Engineering Materials Department of Applied Physics and Mechanical Engineering Luleå University of Technology**, Luleå, 3-19.
- Heras, E.D.L., Ybarra, G., Lamas, D., Cabo, A., Dalibon, E.L. and Brühl, S.P. (2017) “Plasma nitriding of 316L stainless steel in two different N₂-H₂ atmospheres- Influence on microstructure and corrosion resistance”, *Surface & Coatings Technology*, 47-54.
- Heras, H.D.L., Ybarra, G., Braceras, I. and Corengia, P. (2009) “Surface modification by plasma-based processes”, *Functional Properties of Bio-Inspired Surfaces*, **World Scientific Publishing**, Singapore, 345-347.
- Hernández-Sánchez, E., Velázquez, J.C., Castrejón-Flores, J.L., Chino-Ulloa, A., Avila, I.P.T., Carrera-Espinoza, R., Yescas-Hernández, J.A. and Orozco-Alvarez, C. (2018) “Tribological behavior of borided AISI 316L steel with reduced friction coefficient and enhanced wear resistance”, *Materials Transactions*, 60(1), 156-164.
- Hirani, H. (2016) *Fundamentals of Engineering Tribology with Applications*, **Cambridge University Press**, Delhi, 74-92.

- Hiromoto, S. (2019) “Corrosion of metallic biomaterials”, *Metals for Biomedical Devices* 2nd ed., Niinomi, M., **Woodhead Publishing**, Cambridge, 131-150.
- Holmberg, K. and Matthews, A. (2009) *Coatings Tribology: Properties, Mechanisms, Techniques and Applications in Surface Engineering* 2nd ed., **Elsevier**, Oxford, 41-60.
- Jain, V. and Sundararajan, G. (2002) “Influence of the pack thickness of the boronizing mixture on the boriding of steel”, ***Surface and Coatings Technology***, 149, 21-26.
- Jenko, M., Gorenssek, M., Godec, M., Hodnik, M., Batic, B.S., Donik, C., Grant, J.T. and Dolinar, D. (2018) “Surface chemistry and microstructure of metallic biomaterials for hip and knee endoprostheses”, ***Applied Surface Science***, 427, 3-5.
- Jensen, T.H.L. (2009) “Development of a novel biomaterial: a nanotechnological approach”, Unpublished Doctoral Thesis, ***Faculty of Health Sciences University of Aarhus***, Aarhus 9-10.
- Jha, K., Verma, J. and Prakash, C. (2019) “Fabrication and in vitro corrosion characterization of 316L stainless steel for medical application”, *Biomaterials in Orthopaedics and Bone Regeneration*, Bains, P.S., Sidhu, S.S., Bahraminasab, M. and Prakash, C., **Springer**, Singapore, 220-223.
- Jiménez, A.E. and Bermúdez, M.D. (2011) “Friction and wear”, *Tribology for Engineers: A Practical Guide*, Davim, J.P., **Woodhead Publishing Limited**, Cambridge, 33-60.
- Joshi, A.A. and Hosmani, S.S. (2014) “Pack-boronizing of AISI 4140 steel: boronizing mechanism and the role of container design”, ***Materials and Manufacturing Processes***, 29, 1062–1065.
- Joshi, A.A. and Hosmani, S.S. (2014) “Pack-boronizing of AISI 4140 steel: boronizing mechanism and the role of container design”, ***Materials and Manufacturing Processes***, 29, 1062–1065.
- Joshi, A.A. and Hosmani, S.S. (2014) “Pack-boronizing of AISI 4140 steel: boronizing mechanism and the role of container design”, ***Materials and Manufacturing Processes***, 29, 1062–1065.
- Junior, E.A., o Bandeira, R.M., Manfrinato, M.D., Moreto, J.A., Borges, R., Vales, S.D.S., Suzuki, P.A. and Rossino, L.S. (2019) ‘Effect of ionic plasma nitriding process on the corrosion and micro-abrasive wear behavior of AISI 316L austenitic and AISI 470 super-ferritic stainless steels’, ***Journal of Materials Research and Technology***, 8(2), 2180-2191.
- Kaivosoja, E., Tiainen, V.M., Takakubo, Y., Rajchel, B., Sobiecki, J., Konttinen, Y.T. and Takagi, M. (2012) “Materials used for hip and knee implants”, *Wear of Orthopaedic Implants and Artificial Joints*, Affatato, S., **Woodhead Publishing**, Cambridge, 178-206.

- Kariofillis, G.K., Kiourtsidis, G.E. and Tsipas, D.N. (2006) “Corrosion behavior of borided AISI H13 hot work steel”, *Surface & Coatings Technology*, 201, 19-24.
- Kayali, Y., Büyüksağış, A. and Yalçın, Y. (2013) “Corrosion and Wear Behaviors of Boronized AISI 316L Stainless Steel”, *Metals and Materials International*, 19(5), 1053-1061.
- Keddam, M. (2009) “Simulation of the growth kinetics of FeB and Fe₂B phases on the AISI M2 borided steel: Effect of the paste thickness”, *International Journal of Materials Research*, 100, 901-902.
- Kelly, R.G. (2003) “Introduction”, Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering, Kelly, R.G., Scully, J.R., Shoesmith, D.W. and Buchheit, R.G., *Marcel Dekker*, New York, 1-5.
- Kesici, O.F. (2019) “Farklı sıcaklık ve sürelerde borlanmış östenitik paslanmaz çeliğin aşınma özelliklerinin incelenmesi”, Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi, *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Afyon, 41-42.
- Kofstad, P. and Norby, T. (2007) “Diffusion”, Defects and Transport in Crystalline Solids, *University of Oslo*, Oslo, 100-110.
- Kokubo, T. and Takadama, H. (2006) “How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity?”, *Biomaterials*, 27(15), 2907–2915.
- Krukovich, M.G., Prusakov, B.A. and Sizov, I.G. (2016) Plasticity of Boronized Layers, *Springer*, Switzerland, 127-130.
- Krukovich, M.G., Prusakov, B.A. and Sizov, I.G. (2016) Plasticity of Boronized Layers, *Springer*, Switzerland, 127-130.
- Krukovich, M.G., Prusakov, B.A. and Sizov, I.G. (2016) Plasticity of Boronized Layers, *Springer*, Switzerland, 3-6.
- Kulka, M. (2019) Current Trends in Boriding, *Springer*, Cham, 6-35.
- Landolt, D. (2007) Corrosion And Surface Chemistry Of Metals, *EPFL Press*, Boca Raton, 1-13.
- Lazzari, L. (2017) Engineering Tools for Corrosion, *Woodhead Publishing*, Cambridge, 1-5.
- Li, C. X. and Bell, T. (2006) “Corrosion properties of plasma nitrided AISI 410 martensitic stainless steel in 3.5% NaCl and 1% HCl aqueous solutions”, *Corrosion Science*, 48, 2036–2049.
- Li, G.J., Peng, Q., Li, C., Wang, Y., Gao, J., Chen, S.Y., Wang, J. and Shen, B.L. (2008) “Effect of DC plasma nitriding temperature on microstructure and dry-sliding wear properties of 316L stainless steel”, *Surface & Coatings Technology*, 202(12), 2749–2754.

- Li, Y., Wang, Z. and Wang, L. (2014) “Surface properties of nitrided layer on AISI 316L austenitic stainless steel produced by high temperature plasma nitriding in short time”, *Applied Surface Science*, 298, 243-250.
- Liu, R.L., Yan, F. and Yan, M.F. (2019) “Surface grain nanocrystallization of Fe-Cr-Ni alloy steel by plasma thermochemical treatment”, *Surface & Coatings Technology*, 370, 136-137.
- Logan, K.H. (1954) “Comparisons of Cathodic Protection Test Methods”, *Corrosion*, 10(7), 206-211.
- Lombardi, A. V., Berend, K. R., Mallory, T. H., Skeels, M. D. and Adams, J. B. (2009) “Survivorship of 2000 tapered titanium porous plasma-sprayed femoral components”, *Clinical Orthopaedics and Related Research*, 467(1), 146-154.
- Ludema, K.C. and Ajayi, O.O. (2019) Friction, Wear, Lubrication: A Textbook in Tribology 2nd ed., *Taylor & Francis Group*, Boca Raton, 73-80.
- Malikov, V., Ishkov, A., Sagalakov, A. and Dmitriev, S. (2019) “Research of structure and properties of boride hardening coatings”, *MATEC Web of Conferences*, Yujno-Sahalinsk, 1-3.
- Mang, T., Bobzin, K. and Bartels, T. (2011) Industrial Tribology: Tribosystems, Friction, Wear and Surface Engineering, Lubrication, *WILEY-VCH Verlag & Co. KGaA*, Weinheim, 25-43.
- Martini, C., Palombarini, G. and Carbucicchio, M. (2004) “Mechanism of thermochemical growth of iron borides on iron”, *Journal Of Materials Science*, 39, 933-937.
- Mate, C.M. (2008) Tribology on the Small Scale, *Oxford University Press*, Oxford, 313-323.
- Mazinanian, N. (2016) “Metal release and corrosion of stainless steel in simulated food contact”, Yayınlanmamış Doktora Tezi, *KTH Royal Institute of Technology School of Chemical Science and Engineering Division of Surface and Corrosion Science*, Stockholm, 5-10.
- McGinnis, T.L. (2001) “Determining contact angle of solutions with varying surface tension on dry and pre-wetted silica sands”, Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi, *University of Oregon State*, Oregon, 1-20.
- Mehrer, H. (2007) Diffusion in Solids 1st ed., Cardona, M., Fulde, P., Klitzing, K.V., Queisser, H, J, Merlin, R. and Störmer, H., *Springer-Verlag Berlin Heidelberg*, Leipzig, 1-5.
- Mejia-Caballero, I., Escobar-Martinez, C., Palomar-Pardave, M., Manh, T.L., Romero-Romo, M., Rodriguez-Clemente, E., Lartundo-Rojas, L. and Campos-Silva, I. (2020) “On the corrosion mechanism of borided X12CRNIMOV12-3 steel immersed in a neutral aqueous solution containing chloride and sulfate ions”, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 51(9), 4868-4879.

- Mendes, A.F., Scheuer, C.J., Joanidis, I.L., Cardoso, R.P., Mafra, M., Klein, A.N. and Brunatto, S.F. (2014) “Low-temperature plasma nitriding of sintered PIM 316L austenitic stainless steel”, *Materials Research*, 17, 100-108.
- Mingolo, N., Tschiptschin, A.P. and Pinedo, C.E. (2006) “On the formation of expanded austenite during plasma nitriding of an AISI 316L austenitic stainless steel”, *Surface & Coatings Technology*, 201, 4215–4218.
- Mizuno, A. and Craven, M. (2019) “Plasma catalysis systems”, *Plasma Catalysis Fundamentals and Applications*, Tu, X., Nozaki, T. and Whitehead, J.C., *Springer*, Cham, 21-25.
- Mohammed, M.T., Khan, Z.A. and Siddiquee, A.N. (2012) “Titanium and its Alloys, the Imperative Materials for Biomedical Applications”, *International Conference on Recent Trends in Engineering & Technology*, Chennai, 91-95.
- Muhammad, W. (2014) “Boriding of high carbon high chromium cold work tool steel”, *International Symposium on Advanced Materials*, Islamabad, 1-2.
- Muhammad, W. (2014) “Boriding of high carbon high chromium cold work tool steel”, *International Symposium on Advanced Materials*, Islamabad, 1-2.
- Mukahiwa, K. (2016) “Microstructural characterisation of type 316 austenitic stainless steels: implications for corrosion fatigue behaviour in pwr primary coolant”, *Yayımlanmamış Doktora Tezi, Faculty of Science and Engineering University of Manchester*, Manchester, 27-33.
- Nasab, M.B. and Hassan, M.R. (2010) “Metallic biomaterials of knee and hip- A review”, *Trends in Biomaterials and Artificial Organs*, 24(2), 72-73.
- Natarajan, K.A. (2020) “Principles of corrosion processes”, *Corrosion Processes*, Vachtsevanos, G., Rajamani, R., Natarajan, K.A. and Sandborn, P., *Springer*, Cham, 27-82.
- Nedela, O., Slepicka, P. and Švorčík, V. (2017) “Surface modification of polymer substrates for biomedical applications”, *Materials*, 10, 1-3.
- Nouri, A. and Wen, C. (2015) “Introduction to surface coating and modification for metallic biomaterials”, *Surface Coating and Modification of Metallic Biomaterials*, Wen, C., *Elsevier Science & Technology*, Cambridge, 3-6.
- Oliviera, A.M.D., Riofano, R.M.M., Casteletti, L.C., Tremiliosi, G.F., Bento, C.A.S. (2003) “Effect of the temperature of plasma nitriding in AISI 316L austenitic stainless steel”, *Revista Brasileira de Aplicações Vacuo*, 22(2), 63-66.
- Ortiz-Domínguez, M., Flores-Rentería, M.A., Keddám, M., Elias-Espinosa, M., Damián-Mejía, O., Aldana-González, J.I., Zuno-Silva, J., Medina-Moreno, S.A. and González-Reyes, J.G. (2014) “Simulation of growth kinetics of Fe₂B layers formed on gray cast iron during the powder-pack boriding”, *Materials and technology*, 48(6), 905-916.

- Osman, R.B. and Swain, M.V. (2015) “A critical review of dental implant materials with an emphasis on titanium versus zirconia”, *Materials*, 8, 934-935.
- Ozdemir, O., Omar, M.A., Usta, M., Zeytin, S., Bindal, C. and Ucisik, A.H. (2009) “An investigation on boriding kinetics of AISI 316 stainless steel”, *Vacuum*, 83, 175-179.
- Palombarini, G. and Carbucicchio, M. (1987) “Growth of boride coatings on iron”, *Journal of Materials Science Letters*, 6, 415-416.
- Panus, D.A. (2006) “In-vitro characterization of boronized titanium alloy by means of corrosion and electrochemical impedance spectroscopy methods in simulated body fluids”, Unpublished Master Thesis, *New Jersey Science and Technology University Institute of Technology*, New Jersey, 3-14.
- Park, J. and Lakes, R.S. (2007) *Biomaterials* 3rd ed., *Springer*, New York, 180-192.
- Park, J. and Lakes, R.S. (2007) *Biomaterials* 3rd ed., *Springer*, New York, 1-10.
- Park, J. and Lakes, R.S. (2007) *Biomaterials* 3rd ed., *Springer*, New York, 103-107.
- Park, J.B. and Kim, Y.K. (2002) “Composite biomaterials”, *Biomaterials*, Wong, J.Y. and Bronzino, J.D., *CRC Press*, Boca Raton, 97-98.
- Pedferri, P. (2018) *Corrosion Science and Engineering*, *Springer*, Cham, 575-580.
- Pedferri, P. (2018) *Corrosion Science and Engineering*, *Springer*, Cham, 7-9.
- Pederson, R. (2004) “The microstructures of Ti-6Al-4V and Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo and their relationship to processing and properties”, Unpublished Doctoral Thesis, *Luleå University of Technology*, Sweden, 4-7.
- Pengxun, Y. (1992) “Gaseous boronizing with solid boron-yielding agents”, *Thin Solid Films*, 214, 44-45.
- Perez, N. (2016) *Electrochemistry and Corrosion Science* 2nd ed., *Springer International Publishing*, Cham, 1-35.
- Perez, N. (2016) *Electrochemistry and Corrosion Science* 2nd ed., *Springer International Publishing*, Cham, 111-114.
- Pilliar, R.M. (2009) “Metallic Biomaterials”, *Biomedical Materials*, Narayan, R., *Springer Science+Business Media*, New York, 41-78.
- Prasad, K., Bazaka, O., Chua, M., Rochford, M., Fedrick, L., Spoor, J., Symes, R., Tieppo, M., Collins, C., Cao, A., Markwell, D., Ostrikov, K. and Bazaka, K. (2017) “Metallic biomaterials: current challenges and opportunities”, *Materials*, 10(8), 2-3.
- Prince, M. (2011) “Some studies on laser boriding of nickel and chromium electroplated AISI 1020 steel”, Unpublished Doctoral Thesis, *Anna University Institute of Technology*, Coimbatore, 6-17.

- Rathaur, A.S., Katiyar, J.K. and Patel, V.K. (2020) “Introduction and applications of tribology”, *Tribology in Materials and Applications*, Katiyar, J.K., Ramkumar, P., Rao, T.V.V.L.N. and Davim, J.P., **Springer**, Cham, 1-14.
- Rezaie, H.R., Bakhtiari, L. and Öchsner, A. (2015) *Biomaterials and Their Applications*, **Springer**, London, 14-16.
- Rezaie, H.R., Bakhtiari, L. and Öchsner, A. (2015) *Biomaterials and Their Applications*, **Springer**, London, 1-17.
- Roberge, P.R. (2008) *Corrosion Engineering: Principles and Practice*, **McGraw-Hill**, New York, 35-36.
- Rodrigues, D.C., Gindri, I.M., Sridhar, S., Rodriguez, L. and Aghyarian, S. (2017) “Biomaterials in devices and medicine”, *Biomaterial Mechanics*, Hayenga, H.N. and Espinoza, H.A., **CRC Press**, New York, 52-63.
- Rondanelli, M., Faliva, M.A., Peroni, G., Infantino, V., Gasparri, C., Iannello, G., Perna, S., Riva, A., Petrangolini, G. and Tartara, A. (2020) “Pivotal role of boron supplementation on bone health: A narrative review”, *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 62(126577), 1-11.
- Salavat, M.K., Soltanieh, M. and Niasari, M.H. (2016) “Diffusion layer growth mechanism in aspn method using an iron cage for st52 steel”, *Proceedings of the 2nd World Congress on Mechanical, Chemical, and Material Engineering*, Budapest, 1-2.
- Salernitano, E. and Migliaresi, C. (2003) “Composite materials for biomedical applications: a review”, *Journal of Applied Biomaterials and Biomechanics*, 1(1), 3-18.
- Santos, D.V., Brandalise, R.N. and Savaris, M. (2017) *Engineering of Biomaterials*, Bergmann, C.P., **Springer**, Cham, 1-35.
- Santos, D.V., Brandalise, R.N. and Savaris, M. (2017) *Engineering of Biomaterials*, Bergmann, C.P., **Springer**, Cham, 51-56.
- Santuliana, E. (2011) “Effect of surface treatments on mechanical properties of low alloy sintered steels”, *Yayımlanmamış Doktora Tezi*, **University of Trento**, Trento, 17-21.
- Sapuan, S.M. (2017) *Composite Materials*, **Butterworth-Heinemann**, Oxford, 84-85.
- Sathish, T. (2018) “BONN Technique: Tribological properties predictor for plasma nitrided 316L stainless steel”, *Materials Today: Proceedings*, 5, 14545–14552.
- Schweitzer, P.A. (2010) *Fundamentals of Corrosion: Mechanisms, Causes, and Preventative Methods*, **CRC Press**, Boca Raton, 6-23.
- Schweitzer, P.A. (2010) *Fundamentals of Corrosion: Mechanisms, Causes, and Preventative Methods*, **CRC Press**, Boca Raton, 89-90.

- Seçer, Y. (2019) “Seçici lazer ergitme yöntemi ile oluşturulan farklı yüzey tekstürlerinin ve plazma nitrürleme işleminin AISI 316L paslanmaz çeliğinin yapısal, mekanik ve tribolojik özelliklerine etkileri”, Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi, **Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Erzurum, 59-60.
- Selçuk, B., İpek, R., Karamış, M.B. and Kuzucu, V. (2000) “An investigation on surface properties of treated low carbon and alloyed steels (boriding and carburizing)”, **Journal of Materials Processing Technology**, 103, 310-317.
- Shih, C. C., Lin, S. J., Chen, Y. L., Su, Y. Y., Lai, S. T., Wu, G. J., Kwok, C.F. and Chung, K.H. (2000) “The cytotoxicity of corrosion products of nitinol stent wire on cultured smooth muscle cells”, **Journal of Biomedical Materials Research**, 52(2), 395-403.
- Sinha, A.K. and Division, B.P. (1991) “Heat treating”, ASM Handbook 10th ed., **ASM International**, Ohio, 979-996.
- Sobiecki, J. R., Mankowski, P. and Patejuk, A. (2004) “Improving the performance properties of valve martensitic steel by glow discharge-assisted nitriding”, **Vacuum**, 76, 57-61.
- Stachowiak, G.W. and Batchelor, A.W. (2014) Engineering Tribology 4th ed., **Elsevier**, Oxford, 1-10.
- Stansbury, E.E. and Buchanan, R.A. (2000) Fundamentals of Electrochemical Corrosion, **ASM International**, Ohio, 11-12.
- Stern, M. and Geary, A. L. (1957) “Electrochemical Polarization: I. A Theoretical analysis of the shape of polarization curves”, **Journal of the Electrochemical Society**, 104(1), 56-63.
- Stinville, J.C., Villechaise, P., Templier, C., Riviere, J.P. and Drouet, M. (2010) “Plasma nitriding of 316L austenitic stainless steel: Experimental investigation of fatigue life and surface evolution”, **Surface & Coatings Technology**, 204, 1947-1951.
- Suwattananont, N. (2010) “Multi-component boron coatings on low carbon steel AISI 1018”, Unpublished Doctoral Thesis, **New Jersey Science and Technology University Institute of Technology**, New Jersey, 9-16.
- Suwattananont, N. (2010) “Multi-component boron coatings on low carbon steel AISI 1018”, Unpublished Doctoral Thesis, **New Jersey Science and Technology University Institute of Technology**, New Jersey, 9-20.
- Tahchieva, A., Cabrera, J.M. and Llorca-Isern, N. (2020) “Study of the thermochemical surface treatment effect on the phase precipitation and degradation behaviour of DSS and SDSS”, **Materials**, 13(1), 1-2.
- Takadoun, J. (2008) Materials and Surface Engineering in Tribology, **ISTE Ltd and John Wiley & Sons**, London, 49-106.

- Tanaka, M. and Fujiwara, T. (2008) “Physiological roles and transport mechanisms of boron: perspectives from plants”, *Pflügers Archiv European Journal of Physiology*, 456(4), 671-677.
- Tanzi, M.C., Fare, S. and Candiani, G. (2019) Foundations Of Biomaterials Engineering, *Academic Press*, London, 249-254.
- Tillmann, W. and Vogli, E. (2006) “Selecting surface-treatment technologies”, Modern Surface Technology, Bach, F.W., Laarmann, A., Wenz, T. and Nakhosteen, C.B., *WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA*, Weinheim, 6-7.
- Toderaşcu, G., Dumitraşcu, V., Benea, L. and Chiriac, A. (2015) “Corrosion behaviour and biocompatibility of 316 stainless steel as biomaterial in physiological environment”, *The Annals of “Dunarea de Jos” University of Galati. Fascicle IX. Metallurgy and Materials Science*, 4, 16-17.
- Toderaşcu, G., Dumitraşcu, V., Benea, L. and Chiriac, A. (2015) “Corrosion behaviour and biocompatibility of 316 stainless steel as biomaterial in physiological environment”, *The Annals of “Dunarea de Jos” University of Galati Fascicle IX. Metallurgy and Materials Science*, 4, 16-21.
- Wen, S. and Huang, P. (2018) Principles of Tribology 2nd ed., *JohnWiley & Sons Inc*, New York, 225-230.
- Williams, D. (2012) “Concepts in biocompatibility: new biomaterials, new paradigms and new testing regimes”, Biocompatibility and Performance of Medical Devices, Boutrand, J.P., *Woodhead Publishing Limited*, Cambridge, 3-6.
- Wilson, J. (2018) “Metallic biomaterials: state of the art and new challenges”, Fundamental Biomaterials: Metals, Balakrishnan, P. and Thomas, S., *Woodhead Publishing*, Chennai, 1-7.
- Winter, K.M., Kalucki, J. and Koshel, D. (2015) “Process technologies for thermochemical surface engineering”, Thermochemical Surface Engineering of Steels, Mittemeijer, E.J. and Somers, M.A.J., *Woodhead Publishing*, Cambridge, 141-142.
- Wong, C.S. and Mongkolnavin, R. (2016) Elements of Plasma Technology 1st ed., *Springer*, Singapore, 2-16.
- Wu, E. Y., Wu, L.M., Chen, C.C., Pan, Y. N. and Ou, K. L. (2007) “Enhancement of biocompatibility on bioactive Ti-Nb-based alloy by high-density plasma modification”, *Materials Transactions*, 48(12), 3164-3169.
- Xiao, D. (2016) Gas Discharge and Gas Insulation, *Springer-Verlag Berlin Heidelberg*, Heidelberg, 20-22.
- Xu, Z. and Xiong, F.F. (2017) Plasma Surface Metallurgy, *Springer*, Beijing, 13-18.

- Yao, J.J., Lewallen, E.A., Trousdale, W.H., Xu, W., Thaler, R., Salib, C.G., Reina, N., Abdel, M.P., Lewallen, D.G. and Wijnen, A.J.V. (2017) “Local cellular responses to titanium dioxide from orthopedic implants”, *BioResearch Open Access*, 6(1), 94-103.
- Yazıcı, M. (2013) “S – Fazının kristolografik yapısı, elektrik, manyetik ve mekanik özelliklerinin incelenmesi”, Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi, *Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Erzurum, 30-38.
- Yetim, A.F., Codur, M.Y. and Yazici, M. (2015) “Using of artificial neural network for the prediction of tribological properties of plasma nitrided 316L stainless steel”, *Materials Letters*, 158, 170-173.
- Zheng, Y., Xu, X., Xu, Z., Wang, J. and Cai, H. (2017) *Metallic Biomaterials*, **Wiley-VCH**, Weinheim, 1-5.
- Zouzou, C. and Keddou, M. (2020) “Application of integral method for investigating the boriding kinetics of AISI 316 steel”, *Metallurgical Research and Technology*, 117, 1-2.

EKLER

Ek-1. Tez Çalışması Süresince Yapılan Akademik Çalışmalar

Köseoğlu, B., Aslan, M., Bozkurt, Y.B., Uzun, Y. And Çelik, A. (2021) ‘‘Plazma nitr rl nmiş ve paket borlanmış AISI 316L paslanmaz çeliğin korozyon davranışı’’, *III. Uluslararası Akdeniz Bilimsel Araştırmalar Kongresi*, Lefkoşa.

