

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MAKİNA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**FARKLI KRİSTAL YAPILARDAKİ TİTANYUM VE ALAŞIMLARININ
BORLANMASI VE BORLAMANIN BU MALZEMELERİN MİKROYAPI,
MEKANİK VE BİYOUYUMLULUK ÖZELLİKLERİ ÜZERİNDEKİ
ETKİLERİNİN İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Met. ve Malz. Yük. Müh. Gökhan KARA

TEMMUZ 2017

TRABZON



**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

MAKİNA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**FARKLI KRİSTAL YAPILARDAKİ TİTANYUM VE ALAŞIMLARININ BORLANMASI
VE BORLAMANIN BU MALZEMELERİN MİKROYAPI, MEKANİK VE
BİYOUYUMLULUK ÖZELLİKLERİ ÜZERİNDEKİ ETKİLERİNİN İNCELENMESİ**

Gökhan KARA

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde

"DOKTOR (MAKİNA MÜHENDİSLİĞİ)"

Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 29 / 05 / 2017

Tezin Savunma Tarihi : 06 / 07 / 2017

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Gençğa Pürçek

Trabzon 2017

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Makine Mühendisliği Anabilim Dalında
Gökhan KARA Tarafından Hazırlanan

FARKLI KRİSTAL YAPILARDAKİ TİTANYUM VE ALAŞIMLARININ
BORLANMASI VE BORLAMANIN BU MALZEMELERİN MİKROYAPI, MEKANİK
VE BİYOUYUMLULUK ÖZELLİKLERİ ÜZERİNDEKİ ETKİLERİNİN
İNCELENMESİ

başlıklı bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulunun 06 /06 /2017 gün ve 1705 sayılı
kararıyla oluşturulan jüri tarafından yapılan sınavda
DOKTORA TEZİ
olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

- Başkan : Prof. Dr. Hüseyin ÇİMENÖĞLU
Üye : Prof. Dr. Gençğa PÜRÇEK
Üye : Prof. Dr. Emin BACAKSIZ
Üye : Prof. Dr. Ahmet KARAASLAN
Üye : Yrd. Doç. Dr. Ömer Necati CORA


The image shows four handwritten signatures in blue ink, each placed above a horizontal dotted line. The signatures are: 1. Hüseyin Çimenöğlü, 2. Gençğa Pürçek, 3. Emin BacaKSIZ, and 4. Ahmet KaraASLAN. The signature of Ömer Necati Cora is not visible in the image.

Prof. Dr. Sadettin KORKMAZ
Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ

Bu çalışmada, üç farklı kristal yapıdaki titanyum ve alaşımlarına (α -tipi ticari saflıktaki titanyum (Grade-2 Ti), ($\alpha+\beta$)-tipi Ti-6Al-4V alaşımı ve β -tipi Ti-45Nb alaşımı) katı halde borlama işlemi uygulandı. Bunun için optimum bileşimde borlama karışımı belirlendi ve bu karışım ile her üç malzeme belirli sıcaklıklarda borlandı. Borlama ile malzemelerin yüzeyinde gelişen tabakalarının mikroyapıları, mekanik özellikleri, aşınma davranışı ile biyouyumluluğu sistematik bir şekilde incelendi. Elde edilen sonuçlar her üç malzemenin yüzeyinde gelişen tabakaların altlık malzemeye bağlı olarak bir takım farklılıklar göstermesine rağmen, sözkonusu özelliklerde önemli iyileşmelerin elde edildiğini gösterdi.

Çalışmalarımda desteğinden dolayı doktora danışmanım Prof. Dr. Genççağ Pürçek'e, katkılarından dolayı Prof. Dr. Emin Bacaksız'a, Yrd. Doç. Dr. Ömer Necati Cora'ya, Araş. Gör. Yavuz Atasoy'a teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca biyouyumluluk testlerini yapan Atigen-Cell Hücre ve Gen Tedavi Merkezi Genel Müdürü Prof. Dr. Murat Ertürk'e, çizik testlerinin yapılması ve değerlendirilmesindeki desteğinden dolayı Erciyes Üniversitesi Öğretim Üyesi Doç. Dr. Şengül Danışman'a, GDOES analizlerini yapan Gebze Teknik Üniversitesi Malzeme Mühendisliği'nde Uzman Ömer Faruk Deniz'e teşekkür ederim.

Her zaman hep yanımda olan, doktora çalışmalarımın başlangıcından bitimine kadar maddi manevi desteklerini esirgemeyen anneme ve kardeşime teşekkür ederim.

Sevgili eşim Gülhan ve oğullarım Mehmet Ülgen ve Bilgehan'a...

Gökhan KARA

Trabzon 2017

TEZ ETİK BEYANNAMESİ

Doktora tezi olarak sunduğum “Farklı Kristal Yapılardaki Titanyum ve Alaşımlarının Borlanması ve Borlamanın Bu Malzemelerin Mikroyapı, Mekanik ve Biyouyumluluk Özellikleri Üzerindeki Etkilerinin İncelenmesi” başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Prof. Dr. Gençğa Pürçek’in sorumluluğunda tamamladığımı, verileri/örnekleri kendim topladığımı, deneyleri/analizleri ilgili laboratuvarlarda yaptığımı/yaptırdığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma sürecinde bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim. 06/07/2017

Gökhan Kara

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	III
TEZ ETİK BEYANNAMESİ.....	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
ÖZET.....	VIII
SUMMARY.....	IX
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	X
TABLolar DİZİNİ.....	XVII
SEMBOLLER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	XX
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Titanyum ve Titanyum Alaşımları.....	3
1.2.1. Ticari Saflıkta α -Tipi Titanyum Alaşımları.....	5
1.2.2. Yakın α -Tipi Titanyum Alaşımı.....	7
1.2.3. ($\alpha + \beta$)-tipi Titanyum Alaşımları.....	8
1.2.4. β -Tipi Titanyum Alaşımları.....	9
1.3. Titanyum ve Alaşımlarının Medikal Uygulamaları.....	11
1.4. Titanyum ve Alaşımlarının Sürtünme ve Aşınma Davranışı.....	15
1.5. Metal Yüzeylerine Uygulanan Borlama Yöntemleri.....	16
1.5.1. Katı Borlama Yöntemleri.....	16
1.5.1.1. Toz (Kutu) Borlama.....	16
1.5.1.1.1. Akışkan Yatakta Borlama.....	18
1.5.1.1.2. Çok Bileşenli Borlama.....	19
1.5.1.2. Pasta (Macun) Borlama.....	20
1.5.2. Sıvı Borlama Yöntemleri.....	21
1.5.3. Gaz Ortamda Borlama Yöntemi.....	21
1.5.4. Plazma Borlama Yöntemi.....	22
1.6. Titanyum ve Alaşımlarının Borlanması.....	23
1.7. Literatür Özeti ve Çalışmanın Amacı.....	28
2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	33

2.1.	Deney Malzemeleri.....	33
2.2.	Borlama İşlemi	33
2.2.1.	Optimum Borlama Karışımı Belirleme Çalışmaları	37
2.3.	Mikroyapı İncelemeleri	38
2.4.	Borlama Kinetiği İncelemeleri	39
2.5.	Mekanik Özelliklerin İncelenmesi.....	39
2.5.1.	Vickers Sertlik Testi	39
2.5.2.	Kırılma Tokluğu İncelemeleri	40
2.5.3.	Yapışma Testi	42
2.5.4.	Çizik Testi.....	44
2.5.5.	Aşınma Testi.....	46
2.6.	Biyouyumluluk İncelemeleri	47
2.6.1.	Hücre Kültürü	48
2.6.2.	Hücre Proliferasyon Testi ve SEM Analizi	49
3.	BULGULAR VE İRDELEME	51
3.1.	Mikroyapısal İncelemeler	51
3.1.1.	Optimum Borlama Karışımı Bileşen Oranlarının Belirlenmesi	51
3.1.2.	Optimum Bileşimde Optimum Borlama Sıcaklığının Belirlenmesi.....	59
3.1.2.1.	Ticari Saflıktaki α -Tipi (Grade-2) Titanyum.....	59
3.1.2.2.	$(\alpha+\beta)$ -Tipi Ti-6Al-4V Alaşımı	64
3.1.2.3.	β -tipi Ti-45Nb Alaşımı	69
3.1.2.4.	Titanyum ve Alaşımlarının Borlama Davranışlarının Karşılaştırılması	75
3.2.	Borlama Kinetiği İncelemeleri	86
3.3.	Borlanmış Malzemelerin Mekanik Özellikleri	95
3.3.1.	Sertlik.....	95
3.3.2.	Kırılma Tokluğu	99
3.3.3.	Yapışma Davranışı	101
3.3.3.1.	α -Tipi Grade-2 Titanyum.....	102
3.3.3.2.	$(\alpha+\beta)$ -Tipi Ti-6Al-4V Alaşımı	105
3.3.3.3.	β -Tipi Ti-45Nb alaşımı	107
3.3.4.	Çizik Testi Sonuçları	112
3.3.4.1.	α -Tipi Grade-2 Ti.....	113
3.3.4.2.	$(\alpha+\beta)$ -Tipi Ti-6Al-4V	117

3.3.4.3.	β -Tipi Ti-45Nb	121
3.4.	Aşınma Davranışı	124
3.4.1.	Borlanmamış Durum	124
3.4.1.1.	Titanyum Malzemelerin Aşınması	124
3.4.1.2.	Aşındırıcının (Karşı yüzey) Aşınması	127
3.4.1.3.	Aşınma Ürünleri	129
3.4.2.	Borlanmış Durum	131
3.4.2.1.	Titanyum Malzemelerin Aşınması	131
3.4.2.2.	Aşındırıcının (Karşı yüzey) Aşınması	141
3.4.2.3.	Aşınma Ürünleri	147
3.4.3.	Aşınma Sonuçlarının Değerlendirilmesi	149
3.5.	Biyouyumluluk Sonuçları	157
3.5.1.	Hücre Proliferasyonu ve Morfolojisi	157
4.	GENEL SONUÇLAR.....	162
5.	ÖNERİLER	166
6.	KAYNAKLAR.....	167

ÖZGEÇMİŞ

Doktora Tezi

ÖZET

FARKLI KRİSTAL YAPILARDAKİ TİTANYUM VE ALAŞIMLARININ
BORLANMASI VE BORLAMANIN BU MALZEMELERİN MİKROYAPI, MEKANİK
VE BİYOUYUMLULUK ÖZELLİKLERİ ÜZERİNDEKİ ETKİLERİNİN
İNCELENMESİ

Gökhan Kara

Karadeniz Teknik Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Makina Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Genççağa Pürçek
2017, 183 sayfa

Bu çalışmada, α -tipi Grade-2 Ti, $(\alpha+\beta)$ -tipi Ti-6Al-4V alaşımı ve β -tipi Ti-45Nb alaşımından üretilen numunelere amorf bor, susuz boraks ve aktif karbondan oluşan bir karışım içerisinde katı borlama işlemi uygulandı. Optimum karışım ve sıcaklıklarda uygulanan borlama sonucu söz konusu titanyum malzemelerden üretilen numune yüzeylerinde gelişen borür tabakalarının yapısal, mekanik özellikleri, aşınma davranışı ve biyouyumluluğu incelendi. Farklı büyüme kinetiği sonucu her bir malzemenin yüzeyinde bileşime de bağlı olarak farklı kalınlıklarda TiB₂(.NbB₂) ve TiB fazlarından oluşan ikili borür tabakası meydana geldi. Grade-2 Ti ve Ti-6Al-4V alaşımından üretilen numune yüzeylerinde geliştirilen borür tabakalarında en yüksek sertlik değeri 4000HV, Ti-45Nb alaşımından üretilen numunelerde ise 3500 HV olarak ölçüldü. Borür tabakalarının altlık malzemeye yapışmasının tüm malzemelerde yeterli olduğu tespit edildi. Çizik testinde en yüksek kritik yük değeri Grade-2 Ti'da elde edilirken onu sırasıyla Ti-6Al-4V ve Ti-45Nb alaşımlarının takip ettiği görüldü. Borlama işlemleri söz konusu titanyum malzemelerin aşınma dirence önemli ölçüde artırdı. Borür tabakalarının yapısal ve mekanik özelliklerine bağlı olarak Grade-2 Ti ve Ti-6Al-4V alaşımının Ti-45Nb alaşımına göre daha yüksek aşınma dayanımı gösterdiği tespit edildi. Uygulanan borlama işlemi her üç titanyum malzeme üzerindeki hücre proliferasyonu çok belirgin olmasa da bir miktar azalttı.

Anahtar Kelimeler: Borlama, α -tipi Grade-2 Ti, $(\alpha+\beta)$ -tipi Ti-6A4V, β -tipi Ti-45Nb, Mekanik Özellikler, Aşınma, Biyouyumluluk

Ph.D. Thesis

SUMMARY

BORIDING OF TITANIUM AND ITS ALLOYS INTO DIFFERENT CRYSTALLINE STRUCTURES AND INVESTIGATING THE EFFECT OF BORIDING ON THEIR MICROSTRUCTURE, MECHANICAL BEHAVIOR AND BIOCOMPATIBILITY

Gökhan Kara

Karadeniz Technical University
The Graduate School of Applied Sciences
Mechanical Engineering Graduate Program
Supervisor: Prof. Dr. Gençağa Pürçek
2017, 183 pages

In this study, solid state boriding technique was applied to the samples produced from α -type Grade-2 Ti, ($\alpha+\beta$)-type Ti-6Al-4V and β -type Ti-45Nb alloys, into a mixture of amorphous boron, anhydrous borax and active carbon. Dual boride layers comprised of $TiB_2(NbB_2)$ and TiB phases with various thicknesses were formed on the surfaces of the titanium samples due to their different growth kinetics. Structural, mechanical and tribological properties as well as biocompatibilities of borided layers developed on the surfaces of titanium samples at specific temperatures were investigated. The maximum hardness at upper most layer of the samples of Grade-2 Ti and Ti-6Al-4V alloy after boriding reached up to 4000 HV while that of Ti-45Nb alloy sample reached up to 3500 HV. Adhesions of borided layers to the titanium substrates were sufficient. While thick and adhered borided layer on Grade-2 Ti sample resulted in higher upper critical load, the borided layer of Ti-45Nb alloy sample showed lower critical load than those on others. The borided samples of all types of titanium materials exhibited excellent wear resistance compared to as-received ones. Borided Grade-2 Ti and Ti-6Al-4V alloy samples have superior wear resistance than borided Ti-45Nb alloy sample due to their different structural and mechanical properties. Boriding applied to all types of titanium samples slightly decreased cell proliferation compared to as-received ones.

Key Words: Boriding, α -type Grade-2 Ti, ($\alpha+\beta$)-type Ti-6Al-4V, β -type Ti-45Nb, Mechanical Properties, Wear, Biocompatibility

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.	Titanyum elementinin sıcaklığa bağlı olarak sahip olduğu iki temel birim hücre yapısı: a) Hegzagonal birim hücre yapısına sahip α -fazı ve b) hacim merkezli kübik birim hücre yapısına sahip β -fazı [35].....	4
Şekil 2.	Titanyum elementinde oksijen içeriğine göre oluşan α ve β faz bölgeleri [37].	5
Şekil 3.	İmplant aşınmaları sonucu ortama salınan aşınma partikülleri [89].....	12
Şekil 4.	Biyomedikal alanda kullanılan titanyum alaşımları ve bazı metalik malzemelerin elastisite modüllerinin karşılaştırılması [89].....	14
Şekil 5.	Akışkan yatakta borlama işleminin şematik gösterimi [19].	18
Şekil 6.	Plazma borlama tesisat şeması [31].....	22
Şekil 7.	İki farklı sıcaklıkta 24 saat süreyle gerçekleştirilen katı ortam borlaması sonucu ticari saflıktaki titanyumun yüzey ve yüzey altında oluşan borür tabakalarını gösteren SEM resimleri: (a) 850 °C ve (b) 1050 °C [69].....	25
Şekil 8.	Katı ortam borlamada kullanılan ve AISI 310 standardındaki paslanmaz çelikten yapılmış pota ve bu potaya altlık malzeme ve bor verici ortamın yerleştirilmesini gösteren şematik resim.....	36
Şekil 9.	Borlama işleminin gerçekleştirildiği boru tipi yatay fırının genel görünümünü.....	36
Şekil 10.	Vickers indentasyonu çatlak morfolojileri ve ölçüm parametreleri: a) Radial-median çatlak modu ve b) Palmqvist çatlak modu	41
Şekil 11.	Yapışma testi için kullanılan üniversal sertlik testi cihazı	43
Şekil 12.	Standart VDI Rockwell-C hasar tipleri şematik gösterimi.....	43
Şekil 13.	Çizik testi yönteminin şematik gösterimi	45
Şekil 14.	Borlanmış titanyum yüzeylerine çizik testinin uygulandığı Revetest CSM Çizik testi sistemi	46
Şekil 15.	Aşınma testlerinde kullanılan ileri-geri hareketli “pin-on-disk” tip (UTS TRIBOMETER T30M-HT) tribometre	47
Şekil 16.	(a) Kuyucuklar içerisine yerleştirilen diskler, (b) 48 saat sonra kuyucuklara MTT boyası eklenmesi üzerine SaOs hücre süspansiyonundan ilave edilmesi.....	50
Şekil 17.	(a) Kuyucuk içeriğinin dökülüp disk üzerindeki MTT ile boyanmış hücreler içerisindeki formazan kristallerin DMSO ile çözündürülmesi, (b) DMSO ilave edildikten sonra oluşan renk, (c) Renk yoğunluğunu	

	belirlemek için 24-kuyucuklu kaptan 96 kuyucuklu kaba örnek aktarımı, (d) Mikropleyt okuyucuda renk yoğunluğu ölçümü (570 nm).....	50
Şekil 18.	Farklı oranlardaki borlama karışımları ile yapılan borlama sonrası ticari saflıktaki Grade-2 Ti numunelerin borlama tabakalarına ait kesit SEM görüntüleri (karışım no (K.N.) (% amorf bor - % susuz boraks - % aktif karbon)): (a) 3 (10-60-30), (b) 6 (20-50-30), (c) 8 (35-35-30), (d) 9 (50-20-30) ve (e) 10 (65-5-30) nolu karışımlar	53
Şekil 19.	Bor karışımı bileşim oranlarının ticari saflıktaki Grade-2 Ti malzeme yüzeyinde elde edilen toplam borür tabaka kalınlığına etkisi	54
Şekil 20.	%35 amorf bor, %35 susuz boraks ve %30 aktif karbon içeren 8 nolu karışım ile 950 °C'de 24 saat borlanan Grade-2 Ti numuneden elde edilen x ışınları deseni	55
Şekil 21.	Farklı oranlarda borlama karışımları ile yapılan borlama sonrası ticari saflıktaki Grade-2 Ti numunelerin borlama tabakalarına ait kesit SEM görüntüleri (karışım no (K.N.) (% amorf bor - % susuz boraks - % aktif karbon)): (a) 1 (5-5-90), (b) 2 (5-20-75), (c) 4 (20-5-75), (d) 5 (20-20-60) ve (e) 7 (35-5-60) nolu karışımlar	56
Şekil 22.	Grade-2 Ti numunelerin farklı borlama karışımları ile 950 °C'de 24 saat borlanması sonucu elde edilen numune yüzeylerine ait makro görüntüler. Karışım no (K.N.) : (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4, (e) 5, (f) 6, (g) 7, (h) 8, (i) 9 ve (j) 10	58
Şekil 23.	α -tipi Grade-2 Ti'da oluşan borlama tabakasına borlama sıcaklığının etkisini gösteren SEM kesit resimleri. Borlama sıcaklıkları: (a) 850 °C, (b) 900 °C, (c) 950 °C, (d) 1000 °C, (e) 1050 °C, (f) 1100 °C ve (g) 1200 °C	61
Şekil 24.	α -tipi Grade-2 Ti'da oluşan borür tabaka kalınlıklarının 24 saat süreyle uygulanan borlama sıcaklığına göre değişim.....	62
Şekil 25.	900 °C ve 1100 °C'de 24 saat süreyle uygulanan borlama işlemleri sonrası Grade-2 Ti malzemede oluşan borür tabakalarına ait faz yapılarını gösteren XRD desenleri	63
Şekil 26.	1100 °C'de 24 saat borlama uygulanan Grade-2 Ti malzeme yüzeyinde gelişen borür tabakasının yüzeyden itibaren derinlik boyunca kimyasal konsantrasyon profilini gösteren GDOES analizi.....	64
Şekil 27.	Ti-6Al-4V alaşımından üretilen numunelerde oluşan borlama tabakasına borlama sıcaklığının etkisini gösteren SEM kesit resimleri. Borlama sıcaklıkları; (a) 850 °C, (b) 900 °C, (c) 950 °C, (d) 1000 °C, (e) 1050 °C, (f) 1100 °C ve (g) 1200 °C.....	66
Şekil 28.	Ti-6Al-4V numunelerde oluşan borür tabaka kalınlıklarının 24 saat süreyle uygulanan borlama sıcaklıklarına göre değişimi	67
Şekil 29.	900 °C ve 1100 °C'de 24 saat süreyle uygulanan borlama işlemleri sonrası Ti-6Al-4V alaşımında oluşan borür tabakalarına ait faz yapılarını gösteren XRD desenleri	68

Şekil 30.	1100 °C’de 24 saat borlama uygulanan Ti-6Al-4V malzeme yüzeyinde gelişen borür tabakasının yüzeyden itibaren derinlik boyunca kimyasal konsantrasyon profilini gösteren GDOES analizi.....	69
Şekil 31.	Ti-45Nb alaşımından üretilen numunelerde oluşan borür tabakasına borlama sıcaklığının etkisini gösteren SEM kesit resimleri. Borlama sıcaklıkları: (a) 850 °C, (b) 900 °C, (c) 950 °C, (d) 1000 °C, (e) 1050 °C, (f) 1100 °C ve (g) 1200 °C	71
Şekil 32.	Ti-45Nb alaşımından üretilen numunelere farklı sıcaklıklarda 24 saat uygulanan borlama işlemleri sonrası elde edilen monolitik ve toplam borür tabaka kalınlıkları.....	72
Şekil 33.	900 °C ve 1100 °C’de 24 saat süreyle uygulanan borlama işlemleri sonrası Ti-45Nb alaşımından üretilen numunelerde oluşan borür tabakalarına ait faz yapılarını gösteren XRD desenleri	74
Şekil 34.	Şekil 30. 1100 °C’de 24 saat borlama uygulanan Ti-45Nb alaşımından üretilen numune yüzeyinde gelişen borür tabakasının yüzeyden itibaren derinlik boyunca kimyasal konsantrasyon profilini gösteren GDOES analizi	75
Şekil 35.	Grade-2 Ti, Ti-6Al-4V ve Ti-45Nb alaşımlarından üretilen numunelere 24 saat sabit süre ile uygulanan borlama işlemleri sonrası elde edilen tabaka kalınlıklarının borlama sıcaklığı ile değişimi: (a) monolitik (TiB ₂ (.NbB ₂)) tabaka kalınlığı ve (b) toplam (TiB ₂ (.NbB ₂)+TiB) tabaka kalınlığı	83
Şekil 36.	Grade-2 Ti ve Ti-6Al-4V alaşımına ait numunelerin borlama öncesi ve 1100°C’de 24 saat süreyle uygulanan borlama işlemi sonrası sahip olduğu yüzeylere ait SEM görüntüleri: (a) borlama öncesi Grade-2 Ti, (b) borlama sonrası Grade-2 Ti, (c) borlama öncesi Ti-6Al-4V ve (d) borlama sonrası Ti-6Al-4V.....	84
Şekil 37.	Ti-45Nb alaşımına ait numunelerin borlama öncesi ve 1100 °C ve 1050 °C ve 1100 °C’de 24 saat süreyle uygulanan borlama işlemi sonrası sahip olduğu yüzeylere ait SEM görüntüleri: (a) Borlama öncesi, (b) 1000 °C’de borlanmış, (c) 1050°C’de borlanmış ve (d) 1100°C’de borlanmış	85
Şekil 38.	Ti-45Nb alaşımına ait numunelerin; a) 1000 °C ve b) 1050 °C ve c) 1100 °C’de 24 saat süreyle uygulanan borlama işlemi sonrası kesitlerine ait SEM görüntüleri.....	86
Şekil 39.	α-tipi Grade-2 titanyumdan üretilen numunelerde çeşitli borlama sıcaklıklarında oluşan monolitik TiB ₂ tabaka kalınlığının borlama süresine göre değişimi	88
Şekil 40.	(α+β)-tipi Ti-6Al-4V alaşımından üretilen numunelerde çeşitli borlama sıcaklıklarında oluşan monolitik TiB ₂ tabaka kalınlığının borlama süresine göre değişimi	88
Şekil 41.	β-tipi Ti-45Nb alaşımından üretilen numunelerde çeşitli borlama sıcaklıklarında oluşan borür tabaka kalınlıklarının borlama süresine	

	göre değişimi: (a) Monolitik ($TiB_2.NbB_2$) tabaka ve (b) toplam ($TiB_2.NbB_2 + TiB$) tabaka	89
Şekil 42.	α -tipi Grade-2 titanyumdan üretilen numunelerin çeşitli sıcaklıklarda borlanması ile oluşan monolitik TiB_2 tabakasına ait $LnK - 1/T$ diyagramı	90
Şekil 43.	$(\alpha+\beta)$ -tipi Ti-6Al-4V alaşımından üretilen numunelerin çeşitli sıcaklıklarda borlanması ile oluşan monolitik TiB_2 tabakasına ait $LnK - 1/T$ diyagramı	91
Şekil 44.	β -tipi Ti-45Nb alaşımından üretilen numunelerin çeşitli sıcaklıklarda borlanması ile oluşan borür tabakalarına ait $LnK - 1/T$ diyagramları: (a) Monolitik $TiB_2.NbB_2$ ve (b) toplam $TiB_2.NbB_2 + TiB$	92
Şekil 45.	1100 °C'de 24 saat süreyle borlanan Grade-2 Ti numunede ölçülen sertlik değerinin yüzeyden itibaren değişimi	96
Şekil 46.	1100 °C'de 24 saat süreyle borlanan Ti-6Al-4V numunede ölçülen sertlik değerinin yüzeyden itibaren değişimi	97
Şekil 47.	1000 °C'de 24 saat süreyle borlanan Ti-45Nb alaşımlı numunede ölçülen sertlik değerinin yüzeyden itibaren değişimi	99
Şekil 48.	950 °C'de 24 saat borlanan Grade-2 Ti numuneye uygulanan Rockwell-C yapışma testi sonucu oluşan ize ait SEM görüntüleri: a) İz kraterinin genel (global) görünümü, b) oluşan yanal ve radyal çatlakların görünümü ve c) çevresel bölgede oluşan konsantrik çatlakların görünümü	103
Şekil 49.	1100 °C'de 24 saat borlanan Grade-2 titanyum numuneye uygulanan Rockwell-C yapışma testi sonucu oluşan ize ait SEM görüntüleri: a) İz kraterinin genel (global) görünümü, b) oluşan yanal ve radyal çatlakların görünümü ve c) çevresel bölgede oluşan konsantrik çatlakların görünümü	104
Şekil 50.	950 °C'de 24 saat borlanan Ti-6Al-4V alaşımından üretilen numuneye uygulanan Rockwell-C yapışma testi sonucu oluşan ize ait SEM görüntüleri: a) İz kraterinin genel (global) görünümü, b) oluşan yanal ve radyal çatlakların görünümü ve c) çevresel bölgede oluşan konsantrik çatlakların görünümü	106
Şekil 51.	1100°C'de 24 saat borlanan Ti-6Al-4V alaşımından üretilen numuneye uygulanan Rockwell-C yapışma testi sonucu oluşan ize ait SEM görüntüleri: a) İz kraterinin genel (global) görünümü, b) oluşan yanal ve radyal çatlakların görünümü ve c) çevresel bölgede oluşan konsantrik çatlakların görünümü	107
Şekil 52.	950 °C'de 24 saat borlanan Ti-45Nb alaşımından üretilen numuneye uygulanan Rockwell-C yapışma testi sonucu oluşan ize ait SEM görüntüleri: a) İz kraterinin genel (global) görünümü, b) oluşan yanal ve radyal çatlakların görünümü ve c) çevresel bölgede oluşan konsantrik çatlakların görünümü	108
Şekil 53.	1000°C'de 24 saat borlanan Ti-45Nb alaşımından üretilen numuneye uygulanan Rockwell-C yapışma testi sonucu oluşan ize ait SEM	

	görüntüleri: a) İz kraterinin genel (global) görünümü, b) oluşan yanal ve radyal çatlakların görünümü ve c) çevresel bölgede oluşan konsantrik çatlakların görünümü	109
Şekil 54.	1100 °C'de 24 saat borlanan Grade-2 Ti numunelere uygulanan çizik testi sonucu oluşan çeşitli bölgelere ait SEM görüntüleri: a) Çizik izinin genel görünümü, b) alt kritik yük (L_{C1}) bölgesi, c) üst kritik yük (L_{C2}) bölgesi ve c) bor tabakasının tamamen kalktığı bölge	115
Şekil 55.	1100 °C'de 24 saat borlanan Grade-2 Ti numuneye uygulanan çizik testinde akustik emisyon değerinin ve sürtünme kuvvetinin uygulanan yüke göre değişimi.....	116
Şekil 56.	1100 °C'de 24 saat borlanan Grade-2 Ti numuneye uygulanan çizik testi sonucu oluşan çeşitli çatlakların yüksek büyütme SEM görüntüleri: (a) Alt kritik yük (L_{C1}) bölgesinde çizik izi kenarında oluşan çapraz ve yanal çatlaklar ve (b) üst kritik yükten (L_{C2}) hemen önce çizik izi merkezinde oluşan yay şeklindeki çatlaklar	116
Şekil 57.	1100 °C'de 24 saat borlanan Ti-6Al-4V alaşımlı numunelere uygulanan çizik testi sonucu oluşan çeşitli bölgelere ait SEM görüntüleri: a) Çizik izinin genel görünümü, b) alt kritik yük (L_{C1}) bölgesi, c) üst kritik yük (L_{C2}) bölgesi ve c) bor tabakasının kalktığı bölge	119
Şekil 58.	1100 °C'de 24 saat borlanan Ti-6Al-4V alaşımlı numuneye uygulanan çizik testinde akustik emisyon ve sürtünme kuvvetinin uygulanan yüke göre değişimi.....	120
Şekil 59.	1100 °C'de 24 saat borlanan Ti-6Al-4V alaşımlı numuneye uygulanan çizik testi sonucu oluşan çeşitli çatlakların yüksek büyütme SEM görüntüleri: (a) Alt kritik yük (L_{C1}) bölgesinde çizik izi kenarında oluşan çapraz ve yanal çatlaklar ve (b) üst kritik yükten (L_{C2}) hemen önce çizik izi merkezinde oluşan yay şeklindeki çatlaklar.....	120
Şekil 60.	1000 °C'de 24 saat borlanan Ti-45Nb alaşımı numunelere uygulanan çizik testi sonucu oluşan çeşitli bölgelere ait SEM görüntüleri: a) Çizik izinin genel görünümü, b) alt kritik yük (L_{C1}) bölgesi, c) üst kritik yük (L_{C2}) bölgesi ve c) bor tabakasının kalktığı bölge	122
Şekil 61.	1000 °C'de 24 saat borlanan Ti-45Nb alaşımlı numuneye uygulanan çizik testinde akustik emisyon ve sürtünme kuvvetinin uygulanan yüke göre değişimi.....	123
Şekil 62.	7N yük altında sürtünme ve aşınma testleri uygulanan borlanmamış titanyum ve alaşımlarının aşınma yüzeylerine ait SEM görüntüleri: (a)-(b) Grade-2 Ti, (c)-(d) Ti-6Al-4V alaşımı ve (e)-(f) Ti-45Nb alaşımı.....	125
Şekil 63.	Borlama öncesi Grade-2 titanyum, Ti-6Al-4V ve Ti-45Nb alaşımlarından üretilen numunelere 7N yük altında uygulanan aşınma testi sonucu meydana gelen hacimsel aşınma hızı ve hacimsel aşınma kaybı değerleri	126

Şekil 64.	Borlanmamış Ti ve alaşımları ile eş çalışan WC-Co bilyelerin aşınma testleri sonrası yüzeylerinden elde edilen optik mikroskop görüntüleri: a) Grade-2 Ti ile eş çalışan WC-Co bilye, b) Ti-6Al-4V alaşımından üretilen numune ile eş çalışan WC-Co bilye ve c)Ti-45Nb alaşımından üretilen numune ile eş çalışan WC-Co bilye.....	128
Şekil 65.	Borlanmamış Ti ve alaşımları ile eş çalışan WC-Co bilyelerin aşınma testleri sonrası yüzeylerinden elde edilen SEM görüntüleri: a) Grade-2 Ti ile eş çalışan WC-Co bilye, b) Ti-6Al-4V alaşımından üretilen numune ile eş çalışan WC-Co bilye ve c)Ti-45Nb alaşımından üretilen numune ile eş çalışan WC-Co bilye	129
Şekil 66.	7N yük altında aşınma testi uygulanan borlanmamış titanyum ve alaşımlarından üretilen numunelerin oluşturduğu aşınma ürünlerinin (aşınma parçacıklarının) SEM görüntüleri: (a) Grade-2 Ti, (b) Ti-6Al-4V ve (c) Ti-45Nb	130
Şekil 67.	Çeşitli yükler altında borlanmış Grade-2 Ti, Ti-6Al-4V ve Ti-45Nb alaşımlı numunelerin yüzeyinde oluşan aşınma izlerine ait SEM görüntüleri	133
Şekil 68.	Borlanmış numunelere 17 N yük altında uygulanan aşınma testi sonrası meydana gelen aşınmış yüzeylerine ait farklı modlardaki SEM görüntüleri: (a) Grade-2 Ti SEM-SE (b) Grade-2 Ti SEM-BSD, (c) Ti-6Al-4V SEM-SE ve (d) Ti-6Al-4V SEM-BSD görüntüleri	134
Şekil 69.	Borlanmış numunelere 17 N yük altında uygulanan aşınma testi sonrası meydana gelen aşınmış yüzeylere ait SEM görüntüleri: (a)-(b) Grade-2 Ti ve (c)-(d) Ti-6Al-4V	136
Şekil 70.	Borlanmış numunelere 27 N yük altında uygulanan aşınma testi sonrası meydana gelen aşınmış yüzeylere ait farklı modlardaki SEM görüntüleri: (a) Grade-2 Ti SEM-SE, (b) Grade-2 Ti SEM-BSD, (c) Ti-6Al-4V SEM-SE ve (d) Ti-6Al-4V SEM-BSD.....	137
Şekil 71.	Borlanmış numunelere 27 N yük altında uygulanan aşınma testi sonrası meydana gelen aşınmış yüzeylere ait SEM görüntüleri: (a)-(b) Grade-2 Ti ve (c)-(d)Ti-6Al-4V	138
Şekil 72.	Borlanmış Ti-45Nb alaşımından üretilen numuneye 12 N yük altında uygulanan aşınma testi sonucu oluşan aşınma yüzeyine ait iki farklı modda alınmış SEM görüntüleri: (a) SEM-SE ve (b) SEM-BSD görüntüleri	139
Şekil 73.	12 N yük altında test edilen borlanmış Ti-45Nb alaşımından üretilen numunenin: (a) aşınma bölgesinde pürüz içine aglomere olan aşınma ürünlerini gösteren SEM-SE görüntüsü ve (b) şekil (a)'da Ti, Nb, W, B, O elementlerinin yoğunlaştığı bölgeleri gösteren SEM-EDS haritalama görüntüsü	140
Şekil 74.	17 N yük altında aşınan borlanmış Ti-45Nb alaşımından üretilen numunenin aşınma yüzeyine ait SEM görüntüsü	141

Şekil 75.	Borlanmış Grade-2 Ti, Ti-6Al-4V ve Ti-45Nb alaşımlarına karşı çeşitli yükler altında aşındırıcı olarak çalışan WC-Co bilyede meydana gelen aşınma izlerine ait optik mikroskop görüntüleri.....	143
Şekil 76.	Borlanmış Grade-2 Ti, Ti-6Al-4V ve Ti-45Nb alaşımlarına karşı aşındırıcı olarak çalışan WC-Co bilyede meydana gelen hacimsel aşınma kaybının uygulanan yüke göre değişimi.....	144
Şekil 77.	Borlanmış Grade-2 Ti'a karşı aşındırıcı olarak çalışan WC-Co bilye yüzeyinde uygulanan iki farklı yüklemeye oluşan aşınma izlerine ait SEM görüntüleri: (a)-(c) 7 N ve (d)-(f) 27 N	144
Şekil 78.	Borlanmış T-6Al-4V alaşımından üretilen numunelere karşı aşındırıcı olarak çalışan WC-Co bilye yüzeyine uygulanan iki farklı yüklemeye oluşan aşınma izlerine ait SEM görüntüleri: (a)-(c) 7 N ve (d)-(f) 27 N	145
Şekil 79.	Borlanmış Ti-45Nb alaşımına karşı 7 N yük altında aşındırıcı olarak çalışan WC-Co bilye yüzeyinde oluşan aşınma izine ait SEM görüntüleri: (a) genel görünüm ve (b)-(c) yüksek büyütme görüntüleri	145
Şekil 80.	Grade-2 Ti, Ti-6Al-4V ve Ti-45Nb alaşımlarından üretilen numunelere uygulanan borlama sonrası bu numunelere karşı aşındırıcı olarak çalışan WC-Co bilye yüzeyinde oluşan aşınma izlerine ait SEM görüntüleri: (a) Grade-2 Ti 27 N yük altında, (b) Ti-6Al-4V alaşımı 27 N yük altında ve c) Ti45Nb alaşımı 7 N yük altında.....	146
Şekil 81.	7 N ve 27 N yükler altında çalışan borlanmış malzemelerde oluşan aşınma ürünlerine ait SEM resimleri:(a) Grade-2 Ti, 7 N yük, b) Grade-2 Ti, 27 N yük, (c) Ti-6Al-4V, 7 N yük, (d) Ti-6Al-4V, 27 N yük, (e) Ti-45Nb, 7 N yük ve (f) Ti-45Nb, 17 N yük.....	148
Şekil 82.	Hücre proliferasyon testi sonucu borlanmış ve borlanmamış (kontrol grubu olarak) Grade-2 Ti, Ti-6Al-4V ve Ti-45Nb alaşımlarından üretilen numunelerde gelişen hücre sayılarını gösteren grafik.....	158
Şekil 83.	Titanyum numuneler üzerinde gelişen SaoS-2 hücrelerin SEM görüntüleri: (a) Borlanmamış Grade-2 Ti, (b) borlanmamış Ti-6Al-4V, (c) borlanmamış Ti-45Nb, (d) borlanmış Grade-2 Ti, (e) borlanmış Ti-6Al-4V ve (f) borlanmış Ti-45Nb	159

TABLolar DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. α -tipi titanyum ve alaşımlarının nominal bileşim ve mekanik özellikleri [1, 2, 43]. (E: elastisite modülü, $\sigma_{0,2}$: akma dayanımı, σ_c : çekme dayanımı).....	7
Tablo 2. Yakın α -tipi titanyum alaşımlarının nominal bileşim ve mekanik özellikleri [1, 2, 43].	8
Tablo 3. ($\alpha+\beta$)-tipi titanyum alaşımlarının nominal bileşim ve mekanik özellikleri [1, 2, 43].	9
Tablo 4. β -tipi titanyum alaşımları, nominal bileşim ve mekanik özellikleri [1, 2, 43].	10
Tablo 5. Ticari bor karışımları [75, 79].	17
Tablo 6. Çok bileşenli borlama teknikleri [76].	20
Tablo 7. Cp-Ti ve diğer bazı titanyum alaşımlarına farklı sıcaklık ve sürelerde uygulanan katı ortam borlama işlemleri ve bu işlemler sonrası elde edilen borür tabaka kalınlıkları	26
Tablo 8. Deneysel çalışmalarda α -tipi ticari saflıktaki titanyum (Grade-2 Ti), ($\alpha+\beta$)- tipi Ti-6Al-4V ve β - tipi Ti-45Nb alaşımlarının kimyasal bileşimleri	33
Tablo 9. Bor verici malzeme olarak kullanılan amorf borun kimyasal ve fiziksel özellikleri	34
Tablo 10. Aktif karbonun uygulanan öğütme işlemi sonrası sahip olduğu partikül boyutu ve yüzde dağılımı	35
Tablo 11. Farklı kristallografik yapılardaki titanyum ve titanyum alaşımlarına uygulanacak borlama işlemlerinde yapı ve özellik optimizasyonu açısından çalışılacak borlama sıcaklık aralıkları	37
Tablo 12. Optimum borlama bileşiminin belirlenmesi için seçilen bileşen oranlar	38
Tablo 13. Ticari saflıktaki Grade-2 Ti, Ti-6Al-4V ve Ti-45Nb alaşımlarının 850 °C – 1200 °C sıcaklık aralığında 24 saat borlanması sonucu oluşan monolitik (TiB_2/NbB_2) ve toplam (TiB_2/NbB_2+TiB) borür tabaka kalınlık değerleri	82
Tablo 14. Grade-2 Ti, Ti-6Al-4V ve Ti-45Nb alaşımlarından üretilen numunelerin borlama öncesi ve 1000, 1050 ve 1100 sıcaklıklarda 24 saat süre ile borlanmaları sonrası elde edilen yüzey pürüzlülük (Ra) değerleri	84
Tablo 15. α -tipi Grade-2 Ti, ($\alpha+\beta$)-tipi Ti-6Al-4V ve β -tipi Ti-45Nb alaşımlarından üretilen numunelerde oluşan monolitik $TiB_2(NbB_2)$ ve	

	toplam $TiB_2(NbB_2) + TiB$ tabakalarının çeşitli sıcaklıklardaki büyüme hızı sabiti (K) değerleri.....	93
Tablo 16.	α -tipi Grade-2 Ti, $(\alpha+\beta)$ -tipi Ti-6Al-4V ve β -tipi Ti-45Nb alaşımlarından üretilen numunelerde oluşan monolitik TiB_2/NbB_2 ve toplam $TiB_2/NbB_2 + TiB$ tabakalarının aktivasyon enerji (Q) değerleri.....	94
Tablo 17.	Literatürde çeşitli alaşımların borlama kinetiği inceleme sonuçları.....	95
Tablo 18.	α -tipi Grade-2 Ti, $(\alpha+\beta)$ -tipi Ti-6Al-4V ve β -tipi Ti-45Nb alaşımlarından üretilen numunelerin oluşturulan monolitik ($TiB_2(NbB_2)$) borür tabakalarında ölçülen l/a (çatlak uzunluğu / izin köşegen uzunluğunun yarısı), c/a (yüzey çatlaklarının yarıçapı / izin köşegen uzunluğunun yarısı), çatlak modu ve kırılma tokluğu (K_{Ic}) değerleri.....	101
Tablo 19.	1100 °C'de 24 saat borlanan Grade-2 titanyum numunelere uygulanan çizik testinde farklı noktalardan ölçülen alt (L_{C1}) ve üst (L_{C2}) kritik yük değerleri.....	117
Tablo 20.	Şekil 54'de gösterilen A, B, C, D noktalarında uygulanan EDS analiz sonuçları.....	117
Tablo 21.	1100 °C'de 24 saat borlanan Ti-6Al-4V alaşımından üretilen numunelere uygulanan çizik testinde ölçülen alt (L_{C1})ve üst (L_{C2}) kritik yük değerleri.....	121
Tablo 22.	1100 °C'de 24 saat borlanan Ti-45Nb alaşımından üretilen numunelere uygulanan çizik testinde ölçülen alt (L_{C1})ve üst (L_{C2}) kritik yük değerleri.....	123
Tablo 23.	Borlanmamış Grade-2 Ti, Ti-6Al-4V ve Ti-45Nb alaşımlarından üretilen numunelere 7N yük altında uygulanan aşınma testi sonucu meydana gelen iz boyutları, hacimsel aşınma kaybı ve hacimsel aşınma hızı değerleri.....	126
Tablo 24.	Grade-2 Ti, Ti-6Al-4V ve Ti-45Nb alaşımları ile aşındırıcı WC-%6Co alaşımının mekanik özellikleri.....	126
Tablo 25.	Aşınma testleri uygulanan Ti ve alaşımlarından üretilen numunelerin aşınma yüzeylerinde yapılan SEM-EDS analiz sonuçları.....	127
Tablo 26.	Şekil 65 (a)'da verilen SEM resmi üzerinde A ve B ile işaretlenen noktalarının EDS analiz sonuçları.....	129
Tablo 27.	Şekil 66'de 'te A, B, C, D ve E ile gösterilen noktalardan alınan EDS elementel analiz sonuçları.....	131
Tablo 28.	Şekil 68'te gösterilen açık ve koyu gri bölgelerde yapılan SEM-EDS analizi sonuçları.....	135
Tablo 29.	Şekil 70 (b) ve (d)'de beyaz ok ile gösterilen beyaz kontrast veren aşınma ürünlerine ait EDS analizi sonucu.....	137
Tablo 30.	Şekil 72 (b)'de gösterilen açık ve koyu gri bölgelerde yapılan EDS analizi sonuçları.....	139

Tablo 31.	Şekil 73'te gösterilen aşınma ürünlerine ait EDS analizi sonucu.....	140
Tablo 32.	Şekil 77, 78, 79'de A, B ve C noktalarında yapılan EDS elementel analiz sonuçları	146
Tablo 33.	Şekil 81'de A, B, C, D, E, F, G noktalarında yapılan EDS analizi sonuçları.....	149
Tablo 34.	Hücre proliferasyon testi sonucu borlanmış ve borlanmamış (kontrol grubu olarak) Grade-2 Ti, Ti-6Al-4V ve Ti-45Nb alaşımlarından üretilen numunelerde gelişen hücre sayıları	159

SEMBOLLER ve KISALTMALAR DİZİNİ

CVD	Kimyasal buhar biriktirme
E	Elastisite modülü
GDOES	Akkor boşalımlı optik emisyon spektrometresi
HMK	Hacim merkezli kübik
K	Büyüme hız sabiti
MeO	Metal Oksit
Na₂B₄O₇	Di-Sodyum Tetraborat (Susuz boraks)
PVD	Fiziksel buhar biriktirme
Q	Aktivasyon enerjisi
SDH	Sıkı düzen hegzagonal
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopu
SEM-BSD	Taramalı Elektron Mikroskopu - Geri saçılmış elektron
SEM-SE	Taramalı Elektron Mikroskopu - İkincil elektron
XRD	X-ışınları kırınımı
$\sigma_{0,2}$	Akma dayanımı
σ_c	Çekme dayanımı

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Diğer metaller ile karşılaştırıldığında yüksek spesifik mukavemet, mükemmel korozyon dayanımı ve çok iyi biyouyumluluk gibi özellikleri titanyum (Ti) ve alaşımlarını; havacılık, kimya, otomobil, biyomedikal gibi kritik uygulamalarda tercih edilen bir metal haline getirmiştir. Özellikle biyomedikal sektöründe kullanılan paslanmaz çelik, Co-Cr-Mo alaşımları ve Au-Pd alaşımları gibi diğer malzemelerle karşılaştırıldığında titanyum ve alaşımları, nispeten düşük elastisite modülü, düşük yoğunluk, yüksek korozyon dayanımı ve yüksek biyouyumluluk gibi daha üstün özellikler sunmaktadır [1, 2]. Mukavemet, süneklik, elastisite modülü, sürünme dayanımı, kırılma tokluğu ve çatlak ilerleme direnci gibi mekanik özellikler, titanyumun daha çok termomekanik ve termal işlemler ile değişim gösteren mikroyapısına bağlıdır. Bu nedenle ticari saflıktaki Ti alaşımına belli başlı bazı elementlerin ilavesi ve uygulanacak termomekanik işlemler ile ortaya çıkan faz dönüşümleri bu alaşımlarda daha gelişmiş birtakım özelliklerin elde edilmesini sağlamaktadır. Temel mekanik özelliklerinden dolayı ilk kullanıma başlanan α kristal yapısına sahip ticari saflıktaki (CP) Ti'a belli elementlerin ilavesi ile bu malzemenin ısıl işlem uygulanabilirliği geliştirilmiş ve yüksek nispeten daha yüksek mukavemete sahip $\alpha+\beta$ kristal yapısına sahip Ti alaşımları elde edilmiştir. Öte yandan, son yıllardaki teknolojinin gelişimine de bağlı olarak özellikle havacılık ve medikal uygulamalarda talep edilen bazı spesifik özellikler ortaya çıkmış ve bu kapsamda tamamen β kristal yapılı, ısıl işlem sertleşmesi gösteren, düşük elastisite modülüne sahip ve yapısında toksik element içermeyen β -tipi Ti alaşımları da geliştirilmiştir [1- 4].

Bununla birlikte elde edilen tüm bu gelişmiş özelliklere rağmen, titanyum ve titanyum alaşımlarının yüzey özelliklerinin hala geliştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır. Gerek saf ve gerekse alaşım formundaki titanyum malzemelerin özellikle sürtünme ve aşınma gibi temel tribolojik özellikleri, hala pek çok uygulama için yetersiz kalmaktadır. Çünkü titanyum ve alaşımları normal şartlarda nispeten düşük sertlik ve mukavemete ve aynı zamanda eş çalışan sistemlerde olumsuz sürtünme ve aşınma davranışına sahiptir. Ayrıca, eş çalışan yüzeyler arasında tribo-kimyasal reaksiyon etkisi ile meydana gelen kararsız oksit filmi ve abrazif etki ile bu malzemelerde güçlü bir oksidatif aşınma da

meydana gelebilmektedir [5-7].

Tüm malzemelerde olduğu gibi titanyum ve alaşımlarında da yüzeyde başlayan ve tüm malzemeyi kullanılamaz hale getiren hasarı önleme veya minimuma indirmenin mühendislik çözümü, altlık malzemenin kendinden daha gelişmiş yüzey özelliklerine sahip bir malzeme ile kaplanması ve/veya yüzey özelliklerini geliştirici ikincil bir işleme tabi tutulmasıdır [8]. Yüzey mühendisliği kapsamında uygulanan bir dizi özel işlem ile özellikle titanyum ve alaşımların sertlik ve yorulma gibi mekanik özellikleri, sürtünme ve aşınma gibi tribolojik özellikleri ile oksidasyon ve korozyon özellikleri geliştirilebilmektedir [8, 9]. Diğer bazı metallere olduğu gibi titanyum ve alaşımlarının yüzeylerine de karbon, azot, oksijen ve bor gibi elementlerin girişiyle önemli ölçüde yüzey sertleşmesi elde edilebileceği uzun yıllardır bilinmektedir. Bu işlem difüzyon ile gerçekleşirken, uygulanan proses de karbürizasyon, nitrürasyon, oksidasyon, borürleme/borlama gibi difüze olan elementin adıyla anılmaktadır.

Bugüne kadar titanyum ve alaşımlarının yüzeylerine; PVD [10, 11], plazma [11, 12], elektron ışın radyasyonu [13], iyon [14-16] ve gaz [17] fazında nitrürleme; termal-boost oksitleme [18], gaz fazında oksidasyon [19], mikroark [20] ve anodik [21] yöntemler ile oksidasyon, kutu [22], toz [23] ve lazer ergitme [24] ile karbürizasyon ve CVD elmas kaplama [25] gibi birçok yüzey modifikasyon yöntemi uygulanmıştır. Bu yöntemler sonucu titanyum ve alaşımlarının yüzeylerinde sert ve aşınmaya dayanıklı tabakalar oluşturulabilmiştir. Tüm bu yöntemlerin ortak amacı; karbür, nitrür veya oksitlerden oluşan çok sert yüzey tabakaları ve/veya N, C, O bakımından zengin yüzeyaltı tabakaları elde etmektir. Ancak söz konusu yöntemlerin her birinin avantaj ve dezavantajları da vardır. Örneğin, nitrürleme ile elde edilen sertlik değerleri 500 – 2500 HV arasında değişirken, aşınma dayanımında ise orta derecede artış sağlanabilmektedir. Oksidasyon ile ancak 500 – 1500 HV aralığında bir yüzey sertliği elde edilmektedir. En yüksek oksit ve nitrür tabaka kalınlığı ise gaz fazında gerçekleştirilen işlemlerde 70 – 300 µm olarak tespit edilmiştir. Ancak, nitrürleme ve oksitleme ile elde edilen yüzey ve yüzey altı tabakaların kırılabilirliğinde artış bir dezavantaj oluşturmaktadır. Karbürizasyonda ise yüzeyde oluşan tabakada 700 – 2250 HV aralığında sertlik değerlerine ulaşıldığı, ancak kırılabilirlikte artış olduğu tespit edilmiştir. Toplam tabaka kalınlıkları, PVD, plazma ve iyon nitrürleme yöntemlerinde 20 µm değerinin altında kalmaktadır. Lazer yüzey işlemi ise proses karmaşıklığı ve maliyet, ergime esnasında yüzey oksidasyonu, sadece düzlemsel yüzeylere uygulanabilirlik gibi kısıtlamalara sahiptir [8, 14].

Yukarıda sayılan pek çok olumsuzluklar borlama benzeri yüzey işlemlerini daha çok ön plana çıkarmıştır. Son yıllarda borlama işleminin çeliklerin dışındaki metalik malzemelere de uygulanması konusunda önemli mesafeler kat edilmiş ve bu kapsamda titanyum ve alaşımları da dahil olmak üzere bazı metalik malzemelere uygulanmaya başlanmıştır. Yapılan çalışmalarda özellikle yüzey tabakalarında elde edilen sertlik seviyeleri bakımından, borlamanın daha etkin olduğu görülmektedir. Son yıllarda bu yöntemin titanyum ve alaşımlarına uygulanması ve bunun ticari uygulama haline getirilmesi konusunda da önemli çalışmalar yapıldığı göze çarpmaktadır. Bu çalışmalar halihazırda daha çok akademik nitelikte olup, ticarileşme potansiyeli her geçen gün artmaktadır.

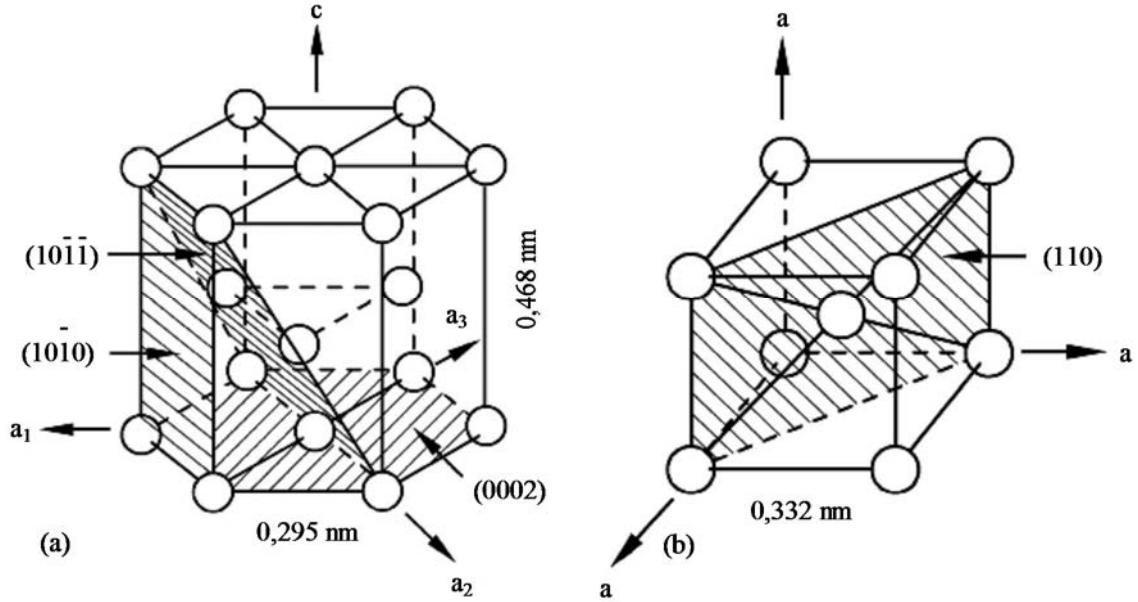
Yukarıda verilen yöntemler ile karşılaştırıldığında, borlama sonrası titanyum ve alaşımlarında nispeten daha yüksek tabaka sertlik değerleri elde edilmiştir. Nitekim, titanyum ve alaşımlarının borlanması ile 3500 HV'den daha yüksek sertlik değerlerine ulaşılabilmektedir [26-31]. Titanyum ve alaşımlarının borlanmasında, lazer yüzey işlemi [27], katı hal difüzyonu [28, 32, 33], plazma yöntemi [34], elektrokimyasal metod [35-38], akışkan yatakta borlama [39] ve elektron ışını buharlaştırma [40] gibi birçok borlama yöntemi uygulanmış ve her biri ile ilgili sonuçlar yayımlanmıştır. Öte yandan, sayılan bu yöntemler içinde kutu borlama yöntemi; basitlik, kompleks geometrilere parçalara uygulanabilirlik, düşük yatırım ve işlem maliyeti, en yüksek tabaka sertliği (>3500 HV) ve yeterli borür tabaka kalınlığı gibi avantajlarından dolayı tercih edilen yöntemlerinden biri olmuştur. Bu nedenle, bu tez çalışmasında farklı kristallografik yapıdaki titanyum ve alaşımlarının borlanmasında katı ortamda difüzyonel kutu borlama yöntemi tercih edilmiştir.

1.2. Titanyum ve Titanyum Alaşımları

Yüksek özgül mukavemete sahip olmasının rağmen nispeten yüksek maliyeti nedeniyle titanyum ve alaşımları ancak özel uygulamalar için tercih edilmektedir. Bu yüksek maliyet ise titanyumun imalat aşamasından gelmektedir. Çünkü titanyumun çok reaktif bir metal olması, üretim aşamasında özel tekniklerin uygulanmasını zorunlu kılmaktadır. Öte yandan, titanyumun oksijene olan yüksek ilgisi nedeniyle yüzeyinde koruyucu nitelikte ince bir oksit filminin de oluşmasına neden olmaktadır. Bu oksit filmi titanyumun özellikle sulu asidik ortamlarda çok yüksek korozyon dayanımına sahip

olmasını sağlamaktadır. Ancak bu avantaj, özellikle 600 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda bir dezavantaj haline gelmekte ve oksijen yüzeye çok daha fazla difüze olarak yüzey tabakasını kırılgan hale getirmekte ve titanyum ve alaşımlarının 600 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda kullanımını kısıtlamaktadır [1].

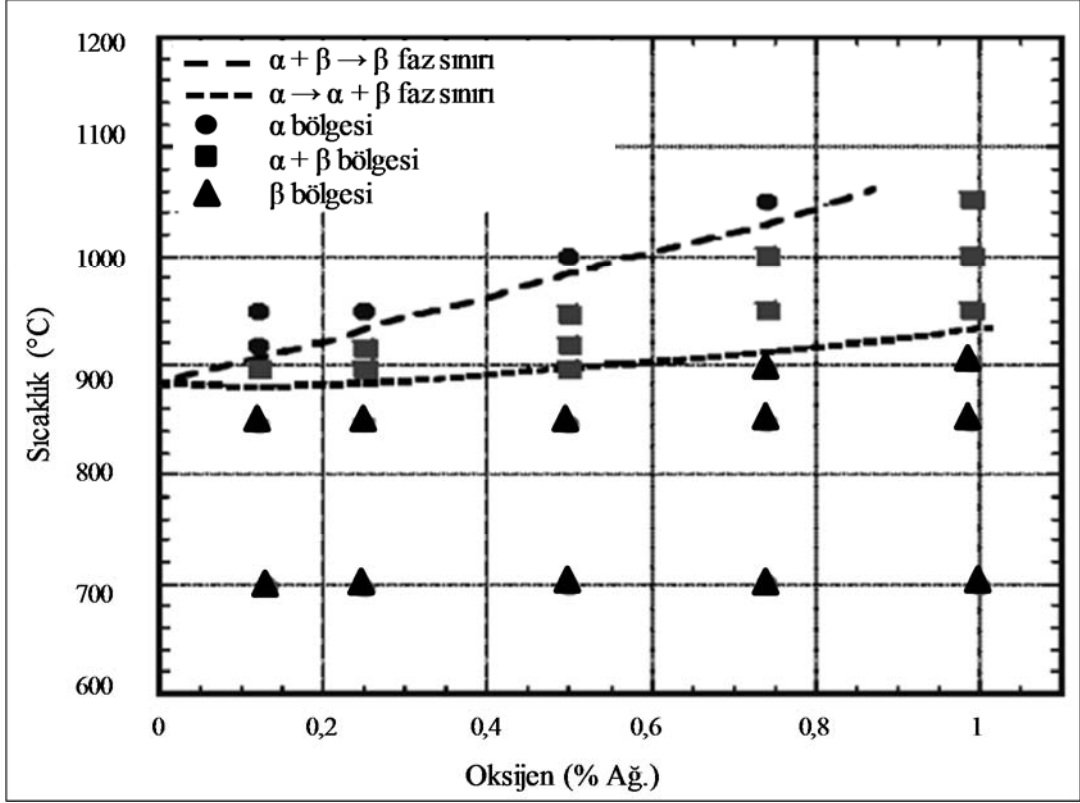
Bilindiği gibi saf titanyum 882°C'de allotropik faz dönüşümü gösterir. Yüksek sıcaklıklarda β olarak adlandırılan hacim merkezli kübik (HMK) yapıdan düşük sıcaklıklarda α olarak adlandırılan sıkı paket hegzagonal (SPH) yapıya dönüşür. Kesin dönüşüm sıcaklığı yer alan ve arayer elementlerin varlığından etkilendiği için metalin saflığına bağlıdır. Titanyumun hegzagonal ve hacim merkezli kübik birim hücre yapıları Şekil 1'de gösterilmektedir [1, 2].



Şekil 1. Titanyum elementinin sıcaklığa bağlı olarak sahip olduğu iki temel birim hücre yapısı: a) Hegzagonal birim hücre yapısına sahip α -fazı ve b) hacim merkezli kübik birim hücre yapısına sahip β -fazı [1].

Titanyum ve alaşımlarının yapı ve özellikleri içerdikleri C, O, N gibi arayer elementlerinin varlığından önemli ölçüde etkilenir. Bu arayer elementleri düşük sıcaklıklarda dahi mukavemeti artırıp sünekliği düşürür. Bu elementler içerisinde oksijen en güçlü etkiye sahiptir. Oksijenin % 0,18'den % 0,4'e yükselmesi akma mukavemetini 170 MPa'dan 480 MPa'a yükseltir. Öte yandan, O, N ve C'un varlığı titanyumun $\alpha \rightarrow \beta$ dönüşüm sıcaklığını da yükseltir. Özellikle O ve N miktarlarındaki küçük artışlar bile $\alpha + \beta$

faz bölgesini genişleterek geçiş sıcaklığında belirgin artışa neden olur. Şekil 2’de verilen diyagramda O varlığı ile bu genişleme iki solvüs hattı ile gösterilmektedir. α fazından $\alpha + \beta$ faz bölgesine geçiş $\alpha \rightarrow \alpha + \beta$ solvüs çizgisi ile belirlenmiş ve $\alpha + \beta$ fazından β fazına geçiş ise $\alpha + \beta \rightarrow \beta$ solvüs çizgisi ile işaretlenmiştir [2, 41].



Şekil 2. Titanyum elementinde oksijen içeriğine göre oluşan α ve β faz bölgeleri [41].

Mikroyapılarına göre titanyum alaşımları α alaşımları, β alaşımları ve ($\alpha + \beta$) alaşımları olarak sınıflandırılabilirler. β alaşımlarını da yakın- β alaşımları ve metastabil β alaşımları olarak kendi içinde gruplandırmak mümkündür [3]. Aşağıda bu kategoriye göre sınıflandırılmış titanyum ve alaşımları ile ilgili temel bilgiler verilmiştir.

1.2.1. Ticari Safılıkta α -Tipi Titanyum Alaşımları

α -tipi titanyum alaşımları, oda sıcaklığında sadece α fazına sahip α stabilizör (α fazını kararlı hale getiren) elementler içeren ticari safılıktaki alaşımlardan oluşur. α stabilizörler IIIA ve IVA grup metaller (Al ve Ga) ile C, N, O arayer elementleridir. α

stabilizörler allotropik dönüşüm sıcaklığında artışa neden olurlar. β stabilizörler ise sıcaklığı düşürürler [2]. Bu alaşımlar, yüksek sürünme dayanımına sahip olmalarından dolayı yüksek sıcaklık uygulamalarına uygundur. Yüksek sıcaklıktan soğutma sonrası yarı kararlı faz kalmadığı için ısıl işlem kullanılarak mikroyapı ve mekanik özelliklerde modifikasyon yapmak mümkün değildir. α fazı sünek-gevrek geçişine meyilli olmadığı için bu alaşımlar çok düşük sıcaklık uygulamaları için de uygundur. Mekanik ve metalurjik özellikler bakımından sıkı düzen hegzagonal (SDH) kristal yapısından dolayı α alaşımları makul seviyede mekanik özellikler, yüksek elastisite modülü, iyi kırılma tokluğu ve düşük dövülebilirlik gösterirler [42].

α -tipi titanyum alaşımları önceleri kimya ve imalat sanayiinde kullanılmıştır. Bu malzemelerde mükemmel korozyon dayanımı ve şekillendirilebilirlik birincil öncelikken, yüksek spesifik mukavemet ikinci sırada yer almaktadır. Çeşitli ticari saflıkta titanyum kaliteleri oksijen içeriği bakımından birbirinden ayrılmaktadır. Oksijen arayer elementi olarak mukavemeti büyük oranda yükseltirken sünekliği düşürmektedir. Ticari saflıkta titanyumda istenen mukavemet seviyelerine ulaşmak için sadece oksijen ile alaşımlandırma yapılırken, karbon ve demir gibi elementler üretim yönteminden kaynaklanan empirüteler olarak kabul edilirler [2]. Tablo 1’de belli başlı α -tipi titanyumun kimyasal bileşim ile mekanik özellikleri verilmiştir.

Tablo 1. α -tipi titanyum ve alaşımlarının nominal bileşim ve mekanik özellikleri [1, 2, 43]. (E: elastisite modülü, $\sigma_{0,2}$: akma dayanımı, σ_c : çekme dayanımı)

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

1.2.2. Yakın α -Tipi Titanyum Alaşımı

Küçük miktarlarda β stabilizör ilavesi ile hacimsel olarak %10'un altında β fazı içeren alaşımlara yakın α -tipi alaşımlar denir [1, 43]. Yakın α -tipi titanyum alaşımları klasik yüksek sıcaklık alaşımlarıdır. α -tipi alaşımların mükemmel sürünme dayanımı ile $\alpha + \beta$ alaşımlarının yüksek mukavemetini birleştiren bu alaşım sınıfı yüksek sıcaklıklar için idealdir. Günümüzde bu alaşımların üst kullanım sıcaklığı 500 – 550°C ile sınırlanmıştır [2]. Bu alaşımlara % 0,1 oranında Si ilavesi ile sürünme dayanımında yüksek artışlar elde edilir [44]. Tablo 2'de belli başlı yakın α -tipi titanyum alaşımlarının kimyasal bileşimi ve mekanik özellikleri verilmiştir.

Tablo 2. Yakın α -tipi titanyum alaşımlarının nominal bileşim ve mekanik özellikleri [1, 2, 43].

Alaşım Gösterimi (ASTM Grade)	Nominal Bileşim (% Ağı.)							Mekanik Özellikler			
	Fe	O	Al	Sn	Zr	Mo	Diğer	E (GPa)	$\sigma_{0,2}$ (MPa)	σ_c (MPa)	Uzama (%)
Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo-0,1Si	0,25	0,12	6	2	4	2	Si:0,10	114	990	1010	15
Ti-0,3Mo-0,8Ni (Grade 12)	0,30	0,25	0,30	Ni:0,8	103	345	485	18
Ti-8Al-V-Mo	0,12	...	8	1	V:1	128	827	931	10
Ti-6Al-2,7Sn-4Zr-0,4Mo- 0,4Si	6	2,7	4	0,40	Si:0,40	112	950	1050	16
Ti-6Al-5Zr-0,5Mo-0,25Si	6		5	0,50	Si:0,25	120	910	1020	11

1.2.3. ($\alpha + \beta$)-tipi Titanyum Alaşımları

Metalurjik olarak dengeli miktarda hem α hem de β stabilizörleri içeren titanyum esaslı alaşımlardır. Bu alaşımlardan istenen denge karakteristik özellikler olarak; yüksek çekme mukavemeti, yüksek kırılma tokluğu, iyi sürünme dayanımı ve yüksek çevrimli yorulma dayanımı sayılabilir. ($\alpha + \beta$)-tipi alaşımlarına uygulanan çeşitli proses ve ısıl işlem sonucu β fazının çökmesi sağlanabilir ve mikroyapı ayarlamaları yapılabilir [44]. Bu da söz konusu alaşımlarda daha gelişmiş özelliklerin elde edilmesini sağlar. Bu alaşımlar oda sıcaklığına kadar $\alpha + \beta$ alanını genişletmek için hem α hem de β stabilizörleri içerirler [1, 2].

($\alpha + \beta$)-tipi alaşımlar bir veya daha fazla alfa stabilizörleri (örn. alüminyum) içerir. Bunun yanında yakın α alaşımlarından daha yüksek oranda beta stabilizörleri (örn. vanadyum ve molibden) içerir. Bunlar alaşımın kimyasını α solvüs faz sınırından uzaklaştırarak önemli ölçüde β fazı oluştururlar. Yeterli miktarda β fazı olduğunda, β dönüşüm sıcaklığını aşmak kolaylaşır ve nihai soğutmadan önce alaşım tamamen β olur. ($\alpha + \beta$)-tipi alaşımlarında çözeltiliye alma işlemi ve soğutmadan sonra yapıda önemli miktarda dönüşmemiş β fazı kalır [43].

Ti-6Al-4V alaşımı ($\alpha + \beta$)-tipi titanyum alaşımlarına tipik bir örnektir. Çok iyi işlenebilirlik, düşük sıcaklıklarda bile yüksek mekanik özellikler, yüksek yorulma dayanımı ve bulunabilirlik gibi özellikler bu alaşımı birçok uygulamanın yanında ortopedik

uygulamalarda da tercih edilmesini sağlamaktadır. Tablo 3’de belli başlı ($\alpha+\beta$)-tipi titanyum alaşımlarının kimyasal bileşim ve mekanik özellikleri verilmiştir.

Tablo 3. ($\alpha+\beta$)-tipi titanyum alaşımlarının nominal bileşim ve mekanik özellikleri [1, 2, 43].

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

1.2.4. β -Tipi Titanyum Alaşımları

β -tipi titanyum alaşımları, titanyumun allotropik dönüşüm ($\alpha \rightarrow \beta$ dönüşüm) sıcaklığını düşüren yüksek miktarda β stabilizör elementlerinin titanyuma ilavesi ile elde edilirler [45]. β stabilizörler ise geçiş elementleri (V, Ta, Nb, Mo, Mg, Cu, Cr ve Fe) ve asil metallerdir. β stabilizörler allotropik dönüşüm sıcaklığını düşürürler [2]. Eğer β stabilizör içeriği martenzitik başlangıç sıcaklığını (M_s) oda sıcaklığının altındaki sıcaklıklara düşürmek için yeterli seviyede yüksek ise, α fazı engellenir ve böylece metastabil β fazı hızlı soğutmada oda sıcaklığında elde edilmiş olur. Bu tip alaşımlar ısı işlem prosedürleri kullanılarak sertleştirilirler [46]. β -tipi titanyum alaşımları sünek-gevrek dönüşümüne yatkındır ve bu nedenle kriyojenik sıcaklıklarda çok kırılgandır ve düşük sürünme dayanımı gösterdikleri için yüksek sıcaklıklarda kullanılmazlar [42, 43].

Birçok β -tipi alaşım oda sıcaklığında ve orta-yüksek sıcaklıklarda ikinci faz mukavemetlenmesine izin veren düşük miktarda alfa stabilizörleri içerirler. HMK β fazı sünektir ve bu nedenle β titanyum alaşımları kolaylıkla soğuk şekillendirilebilirler. β -tipi alaşımlarda kullanılan molibden, niobyum ve tantalum gibi ana alaşım elementleri biyouyumluluğu yüksek olan elementlerdir. β -tipi alaşımlar, β stabilizör ilavesi ile katı çözelti ile mukavemetlendirilebilirler. Ancak yüksek mukavemet artışları ancak ısıl işlem esnasında düşük miktarda ($< \%5$) ikinci faz çökmesi sonucu oluşur. Sıcak ve soğuk işlenebilirlik özelliklerinden dolayı spesifik uygulamalar için özel β -tipi alaşımlarının elde edilmesi amacıyla bir çok çalışma yapılmaktadır [44]. Tablo 4’de geliştirilmiş belli başlı β -tipi titanyum alaşımlarının nominal bileşim ve mekanik özellikleri verilmiştir.

Tablo 4. β -tipi titanyum alaşımları, nominal bileşim ve mekanik özellikleri [1, 2, 43].

Alaşım Gösterimi (ASTM Grade)	Nominal Bileşim (% Ağ.)							Mekanik Özellikler			
	Fe	O	Al	Sn	Zr	Mo	Diğer	E (GPa)	$\sigma_{0,2}$ (MPa)	σ_c (MPa)	Uzama (%)
Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr (Grade 19)	0,30	0,12	8	...	4	4	V:8 Cr:6	86	800	900	6
Ti-13Nb-13Zr	13	...	Nb:13	80	850	100	10
Ti-10V-2Fe-3Al	2	0,13	3	V:10	110	1000	1000	6
Ti-8Mo-8V-2Fe-3Al	2	0,17	3	8	V:8	120	960	1030	15
Ti-11,5Mo-6Zr-4,5Sn	0,35	0,18	...	4,5	6	11,5	...	83	800	900	8
Ti-13V-11Cr-3Al	0,35	0,17	3	V:13 Cr:11	110	1140	1210	7
Ti-15V-3Cr-3Al-3Sn	0,25	0,13	3	3	V:15 Cr:3	80	800	800	10
Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr	4,6	...	Nb:29 Ta:13	80	850	900	13
Ti-12Mo-6Zr-2Fe	2	6	12	...	75	1000	1050	18

1.3. Titanyum ve Alaşımlarının Medikal Uygulamaları

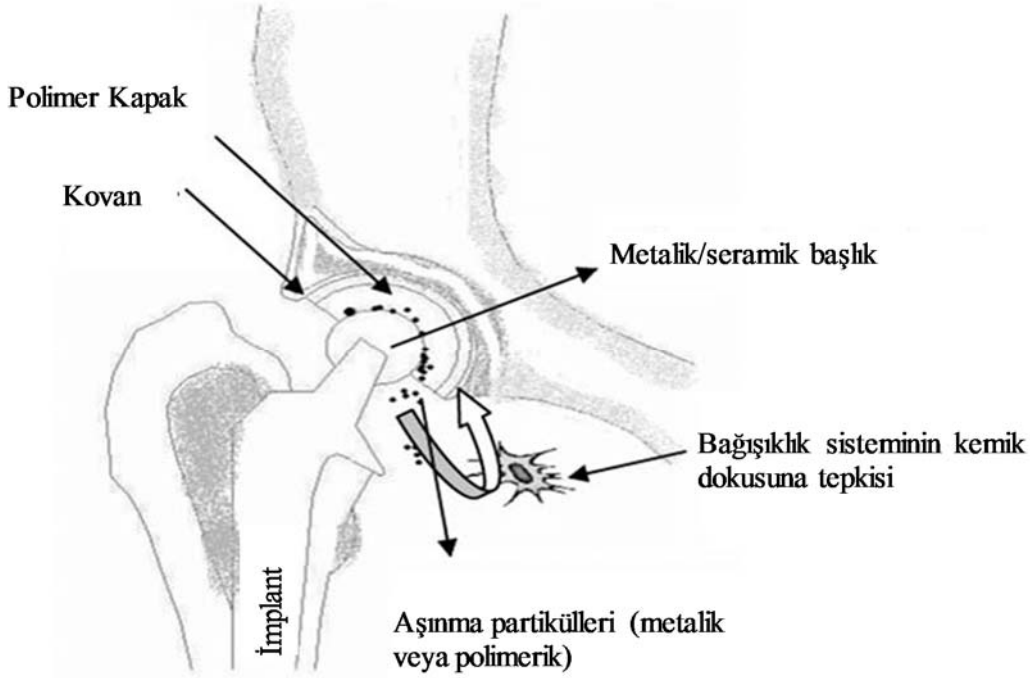
Medikal malzemeler, çalışma ortamı olan “insan vücudu” tarafından tanımlanmış fonksiyonellik ihtiyaçlarını karşılayan ürünlerdir. İnsan vücudunda kullanılan tüm medikal malzemelerin temel gereklilikleri; korozyon dayanımı, biyouyumluluk, biyobağlanma, biyofonksiyonellik, üretilebilirlik ve bulunabilirliktir [44]. İnsan vücudunda uzun kullanım sürelerinde herhangi bir olumsuz durumun gelişmesini önlemek için biyomalzemelerden beklenen özellikler genel hatları ile aşağıda verilmiştir.

Mekanik özellikler: Sertlik, çekme mukavemeti, elastisite modülü ve üniform kopma uzama miktarları implant malzeme seçiminde birincil önceliğe sahiptir. İmplantın kullanım yerine göre, yüksek çevrimsel yük ve şekil değişimlerine dayanım ve yüksek kırılma dayanımı gibi özellikler, implantın uzun süreli kullanımını ve biomekanik özelliklerini belirler. Kemiğin elastisite modülünden (~30 GPa) daha yüksek elastisite modülüne sahip implant malzemeleri, gerilmenin bitişikteki kemiğe aktarılmasını önler ve implant çevresinde kemik erimesi ve nihayetinde de implant gevşemesi meydana gelebilir. Kemik hücrelerinin ölmesine neden olan bu biomekanik uyumsuzluk gerilme kalkını etkisi (stress shielding effect) olarak adlandırılır. Bunun nedeni “Wolff’s kuralı” ile açıklanmaktadır. Bu kural gereği kemik, maruz kaldığı yüklere göre kendini tekrar modeller. Böylece, eğer kemiğe gelen yük azalırsa kemik yoğunluğu düşer ve güçsüzleşir. Çünkü kendi kütlemini devam ettirecek uyarıcı yoktur. Bu nedenle kemiğin elastisite modülüne sahip veya buna yakın malzemelerin implant yapımında kullanılması çok daha uygun görülmektedir [47-49].

Biouyumluluk: Biouyumluluk, bir malzemenin vücut içerisinde düzgün bir şekilde fonksiyonunu yerine getirirken zehirleyici bir etki oluşturmadan, yaralamadan veya bağışıklık sisteminde bir reaksiyona sebep olmadan yaşayan dokularla veya sistemlerle etkileşimde bulunabilme kabiliyeti [50] olarak açıklanır. Bunu yanında malzemenin komşu olduğu dokunun implanta gösterdiği uyumlu tepki kabiliyeti [51] ve uygulama sırasında malzemenin vücut sistemine uygun cevap verebilme yeteneği şeklinde de açıklanır [52]. İnsan vücudunun implant malzemeye olan reaksiyonuna bağlı olan biyouyumluluğa iki ana faktör etki eder. Bunlar; malzeme tarafından uyarılan taşıyıcı tepkisi ve vücut ortamında malzemelerin bozulması etkisidir [53].

Yüksek korozyon ve aşınma dayanımı: Vücut sıvıları içindeki düşük aşınma ve korozyon dayanımına sahip implantlar vücuda metal iyonları salarlar ve bu iyonlar da

vücutta toksik alerjik reaksiyonlara neden olurlar [54, 55]. İmplanttan çevresindeki dokuya aşınma partiküllerinin salınması implant gevşemesine ve kemik erimesine neden olur (Şekil 3). İmplanttaki bozulmaların bir nedeni de bu oluşumlardır.



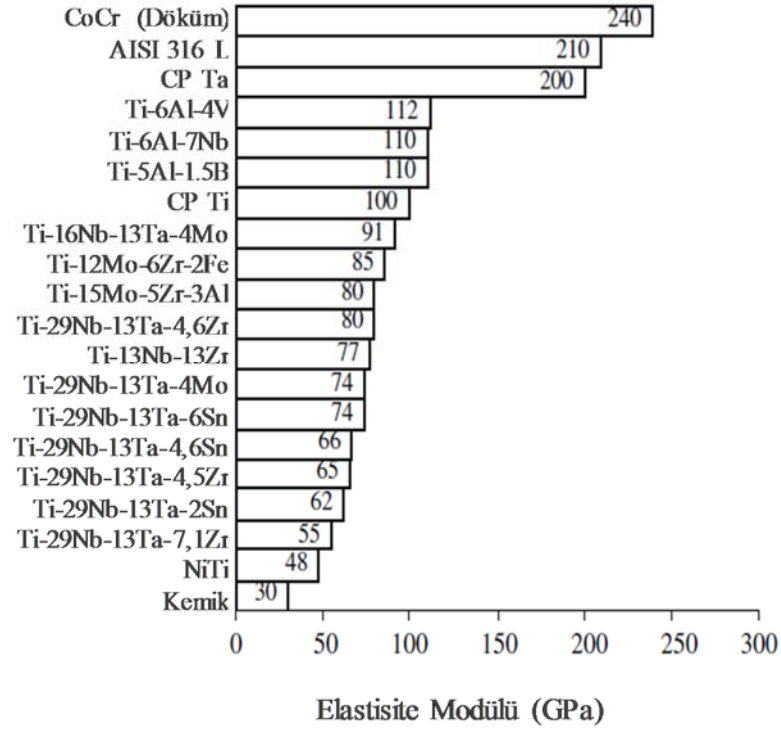
Şekil 3. Kalça protezindeki aşınma sonucu ortaya çıkan aşınma partikülleri [49].

Osseointegrasyon: Kemik ve implant arasında herhangi bir doku oluşmaksızın elde edilen ve gerilmeyi taşıyarak, yükün implanttan kemik içine dağılmasını sağlayan implant-kemik direkt kontağı olarak tanımlanmıştır. İyi integre olmayan implant ve kemik arasında fiberli bir doku oluşur. Bu nedenle yüzey kimyası, yüzey pürüzlülüğü ve yüzey topoğrafyası iyi bir osseointegrasyon için önem taşır [56, 57].

Çeşitli metalik malzemeler insan vücudu ortamında kendisinden beklenen fonksiyonları yerine getirecek özelliklere sahip olması amacıyla geliştirilmiştir. Bunların ilki vanadyum çelikleri olmak üzere, 316L paslanmaz çelik, Co-Cr-Mo alaşımları, titanyum alaşımları ve Au/Pd metalleri kullanılan diğer malzemelerdir [47]. Halihazırda geleneksel olarak kullanılan metalik malzemelerin biyomalzeme olarak kullanımında istenilen şartları tam olarak sağlayabildiğini söylemek zordur. Nitekim, paslanmaz çelik ve Co-Cr alaşımlarında Ni, Cr, Co gibi elementler korozyon ile vücut sıvısına bırakılırlar. Bu elementlerin vücutta toksik etki ile çeşitli hastalıklara neden olduğu rapor edilmiştir [58].

İlave olarak kemiğin elastisite modülü (~30 GPa) ile karşılaştırıldığında, 316L paslanmaz çeliğin (210 GPa) ve Cr-Co alaşımının (240 GPa) yüksek elastisite modülleri nedeniyle bu malzemelerden yapılmış implantlar birkaç yıl kullanımdan sonra kemiğe yetersiz gerilme transferi ile kemik erimesine ve implant gevşemesine neden olurlar [59]. İmplant olarak kullanılan titanyum alaşımları ve diğer malzemelerin elastisite modülleri Şekil 4'de verilmektedir.

Diğer metaller ile karşılaştırıldığında yüksek spesifik mukavemet, yüksek korozyon dayanımı, vücut ortamında tamamen inert olmaları, gelişmiş biouyumluluk, düşük elastisite modülü, kemik ve diğer dokularla yüksek birleşme kapasitesinden dolayı titanyum temelli malzemeler biyo-uygulamalarda öne çıkmaktadır [60]. Genel olarak titanyumun mukavemeti çeliğe çok yakın olmasına karşın yoğunluğu %55 daha düşüktür. Diğer özelliklerinin yanı sıra titanyum ve alaşımlarının özellikle diş hekimliği uygulamalarında tercih edilmelerinin en önemli nedeni, biyolojik uyum özellikleridir. Titanyum ve alaşımlarının biyoyum özellikleri sahip oldukları üstün korozyon direncinden kaynaklanmaktadır. Korozyon direnci ise yüzeyde oluşan ve malzemeyi elektrokimyasal saldırılara karşı koruyan pasif oksit tabakasının bir sonucudur [61]. Titanyumun yüzeyinde çok kararlı pasif TiO_2 tabakası oluşur ve bu tabaka korozyon açısından mükemmel biouyumluluk sağlar. TiO_2 kemik dokusundaki kalsiyum ile birleşerek toksik olmayan, kararlı, biyoyumlu $CaTiO_3$ oluşturarak kemik dokusu ile implant arasında bağ kurulmasını da kolaylaştırır [62]. Optimum şartlarda titanyum kemik ile osseointegrasyon yapma kabiliyetine sahiptir [63]. Biyolojik uyumu belirleyen diğer bir kriter de normal şartlar altında titanyumun kemikle osseointegrasyonunun mükemmel olması ve üzerinde hidroksiapatite benzer tarzda kalsiyum fosfattan zengin bir tabakanın şekillenmesine imkan tanınmasıdır [64, 65].



Şekil 4. Biyomedikal alanda kullanılan titanyum alaşımları ve bazı metalik malzemelerin elastisite modüllerinin karşılaştırılması [49].

Ticari saflıkta titanyumun mekanik özelliklerinin bazı implant uygulamaları için yetersiz kalması, özellikle yük taşıma kapasitesi açısından Ti-6Al-4V alaşımını ön plana çıkarmıştır [66]. Titanyum ve alaşımlarının korozyon direnci ve biyouyumluluk yönünden mükemmel özelliklerine rağmen, biyomedikal alanda en çok kullanılan Ti-6Al-4V alaşımında vücuda alüminyum ve vanadyum salıvermesi nedeniyle kaygılar ortaya çıkmıştır. Bu kapsamda Ti-6Al-V4 alaşımından salınan Al ve V iyonları uzun vadede bazı sağlık problemlerine neden olduğu rapor edilmiştir [67-69]. Ayrıca titanyumun zayıf kayma mukavemeti, temas ve sürtünme durumunda şiddetli aşınmaya uğraması, kemik erimesinden dolayı implant gevşemesi ve ağrı ile sonuçlanan aşınma partiküllerinin oluşumuna neden olan yüksek sürtünme katsayısı gibi özellikler birinci ticari saflıktaki titanyum ve Ti-6Al-4V gibi alaşımların kullanımını sınırlandırmıştır.

Birinci nesil titanyum malzemelerin yukarıda bahsedilen kısıtlamalarından dolayı β -tipi titanyum alaşımları geliştirilmiştir. Kemiğin değerlerine yaklaşan düşük elastisite modülü ve yüksek biyouyumluluk bu alaşımların kullanılma potansiyelini her geçen arttırmaktadır. β -tipi titanyum alaşımlarının elastisite modülleri 55 – 85 GPa aralığında değişmektedir. Bu yapıdaki alaşımlarda Nb, Ta, Zr gibi elementlerin β stabilizörü olarak

kullanılmasının yanında, bunlar aynı zamanda toksik özellik göstermeyen mükemmel biyoyoumlu malzemelerdir [70]. Birinci nesil titanyum alaşımları ile karşılaştırmalı olarak yapılan aşınma testlerinde, β -tipi titanyum alaşımları çok daha gelişmiş aşınma davranışı göstermiştir [71]. Ayrıca Nb içeren alaşımların yüzeylerinde Nb₂O₅ filmi oluşarak çok iyi kayma şartları ortaya çıkardığı ve Ti-6Al-4V'e göre daha üstün aşınma dayanımına sahip olduğu vurgulanmaktadır. Yapıda bulunan Nb ve Ta gibi elementler bu elementlerce zengin oksit filmini geliştirerek vücut içi uygulamalarda bu alaşımların korozyon dayanımını da artırırlar [72].

1.4. Titanyum ve Alaşımlarının Sürtünme ve Aşınma Davranışı

Titanyum ve alaşımları kendine has fiziksel, mekanik, kimyasal ve biyolojik özelliklerinden dolayı endüstriyel uygulamalarda yoğunlukla tercih edilmektedir. Ancak, titanyum ve alaşımları, yüksek ve kararsız sürtünme, şiddetli adezif aşınma, düşük abrazyon dayanımı, kazımalı-yenme (fretting) aşınmasına hassasiyet ve kaynamaya (seizure) yüksek eğilim gibi nedenlerden dolayı zayıf tribolojik davranış göstermektedirler. Bu zayıf tribolojik performans elektron konfigürasyonu, kristal yapısı, yağlamanın etkisizliği ve düşük termal iletkenliği gibi yapısal karakteristikleri ile yakından ilgilidir.

Bilindiği gibi atmosferik şartlarda tüm metal yüzeyler oksit tabakası ile kaplanır ve pürüz uçlarındaki oksit tabakalarının adezyonu zayıf olur. Bu adezyon ile birbirine bağlanmış noktalar düşük kayma dayanımlarına sahiptir. Bu oksit tabakaları çok ince (Ti için 5 – 10 nm) olup temas halindeki pürüzler tarafından kolayca penetre edilirler. Bu durum özellikle oksite karşı yeterli mekanik desteğin sağlanamadığı düşük sertlikteki metaller için geçerli olmaktadır. Böylece titanyum başka bir malzemeyle temas halindeyken yüzeyinde oluşan oksit tabakası kolayca kopabilmekte ve açığa çıkan metal hızlı bir şekilde oksitlenmektedir. Kopan oksit parçaları, temas eden yüzeyler arasında kalarak abrazif etki yapmakta ve bu da daha fazla oksit tabakasının yüzeyden ayrılmasına neden olmaktadır. Oksit tabakasının kopmasıyla açığa çıkan taban malzeme, tekrar oksijenle etkileşime girerek yüzeyde oksit tabakası oluşturarak bu kısır döngünün devam etmesine neden olmaktadır. Oksit filminin hasar görmesi ile şiddetli aşınmanın oluşması durumu yüzey pürüzlülüğü ve kaba metalik aşınma ürünleri ile karakterize edilmektedir. Oksidatif aşınma olarak adlandırılan bu durum, titanyumun zayıf aşınma direncinin temel sebebidir [73]. Titanyum ve alaşımları 200 – 350 HV gibi düşük sertliklere sahiptir ve

çeliklerdeki gibi martenzitik dönüşüm ile sertleştirilemezler. Bu nedenle titanyum alaşımlarının abrazif aşınma dayanımları düşüktür. Öte yandan titanyum yüzeylerin adezif aşınması esnasında titanyum karşı yüzeye transfer olur. Transfer olan malzeme titanyum yüzeyini aşındırmaya devam eder ve böylece şiddetli abrazif aşınmanın oluşmasına da katkı sağlar. Bu nedenle, titanyum alaşımlarının aşınmasında adezif ve abrazif aşınma birçok durumda birlikte oluşur. Aşınmış titanyum yüzeylerde oluşan derin paralel aşınma çizikleri bu duruma kanıt oluşturmaktadır [5, 74]. Pürüzlerin birbirine yapışma noktalarının adezyon mukavemetleri titanyum alaşımlarının mukavemetinden çok daha yüksektir ve böyle birleşen pürüzlü bölgelerde titanyum pürüzler koparak, aşınmış yüzeylerde kraterler oluşturur. Kopan titanyum ve karşıt yüzey parçaları da abrazif aşınmaya neden olurlar [5].

Titanyum ve alaşımlarının sahip olduğu bu tür yüzeysel olumsuzlukların giderilmesi ve/veya azaltılması ancak borlama gibi uygun yüzey işlemlerinin uygulanması ile mümkün olabilmektedir. Aşağıda metalik malzeme yüzeylerine uygulanan borlama ve mevcut durumu ile ilgili bilgiler verilmiştir.

1.5. Metal Yüzeyle Uygulanan Borlama Yöntemleri

Termokimyasal bor kaplama yöntemleri zaman ve sıcaklığa bağlı olarak bor atomunun metal yüzeyine difüzyonu prensibine dayanır. Bu yöntemler katı borlama, sıvı borlama, pasta borlama ve gaz ortamda borlama şeklinde sıralanabilir. Termokimyasal olmayan diğer borlama yöntemleri ise fiziksel buhar çöktürme (PVD), kimyasal buhar çöktürme (CVD), plazma sprey kaplama ve iyon biriktirme gibi yöntemlerdir.

1.5.1. Katı Borlama Yöntemleri

1.5.1.1. Toz (Kutu) Borlama

Kutu borlama, borlanacak malzemenin bor verici ortam olan bir toz karışımı içerisinde belirli sıcaklık ve sürelerde bekletilmesiyle gerçekleştirilmektedir [75, 76]. Düşük maliyetli bir yöntem olan kutu borlama, soy gaz atmosferinde uygulanabildiği gibi atmosferik ortamlarda da gerçekleştirilebilir. Ayrıca bu yöntemde çok özel teçhizat ve tekniklere ihtiyaç duyulmaz [77, 78]. Bu yöntemde borlanacak parçanın etrafı yeterli

miktarda borlama tozu ve diğer bileşikler ile kaplanarak pota ağzı bir kapak ile kapatılır. Hazırlanan kutu işlem sıcaklığına getirilmiş bir fırına yerleştirilir. İşlem sıcaklığı, borlanacak malzemeye, elde edilmesi istenen bor tabakası kalınlığına ve toz karışımının reaktifliğine bağlı olarak değişmektedir.

Borlama işlemi uygun bir toz karışımı ile yapılabileceği gibi ticari toz ile de yapılabilmektedir. Tablo 5’de bu kapsamda ticari olarak elde edilebilecek bor karışımları verilmiştir.

Tablo 5. Ticari bor karışımları [75, 79].

Tip	Tane Boyutu (μm)	Yoğunluk (gr/cm^3)	Özellik
Ekabor 1	≤ 150	1,80	Yüzey kalitesi en yüksek tabaka için parça yüzeyine yapışmaya eğilimli
Ekabor 2	≤ 850	1,50	Mükemmel yüzey kalitesi işlem sonrası parçadan kolaylıkla ayrılma
Ekabor 3	≤ 1400	0,95	Çok iyi yüzey kalitesi işlem sonrası toz akıcılığı hala iyidir.
Ekabor HM	≤ 150	0,95 -1,50	Çok iyi yüzey kalitesi, sert metal küçük delik ve kalın tabakalar için
Ekabor WB	220–350	0,95	Oksijensiz gaz atmosferde akışkan yatakta borlama için
Ekabor Pasta	-	1,90	Daldırma, fırça ile sürme ve püskürtme ile uygulanabilir soy gaz altında çalışma
Ekrit	≤ 420	1,55	Örtü malzemesi, borlama süresince toz borlama ürünlerine oksijen sızmasını önler

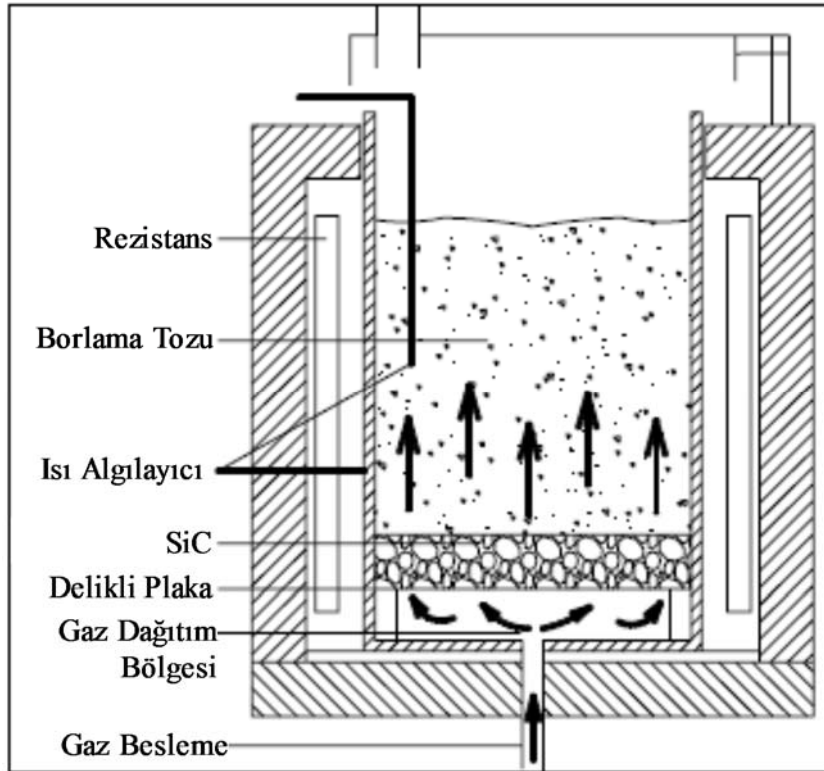
Tipik bor karışımları; bor kaynağı, aktivatör ve deoksidant bir doldurucu malzemeden oluşmaktadır. Aktivatörün amacı özellikle metalborür (MeB) viskerlerin büyümesini teşvik etmektir. Aktivatör, bor atomlarının altlık malzemeye difüzyon ve mobilitesini artırır. İlave olarak, uygun aktivatörler MeB viskerlerin oluşması için gerekli aktivasyon enerjisini düşürebilirler [80]. Yaygın olarak kullanılan bor kaynakları, bor karbür (B_4C), ferrobör ve amorf bördür. Kalın bördür tabakası eldesinde sırasıyla amorf bör, ferrobör ve B_4C etkili olur. Aktivatör olarak NaBF_4 , KBF_4 , $(\text{NH}_4)_3\text{BF}_4$, NH_4Cl , Na_2CO_3 , BaF , NaF , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ve TiCl_2 kullanılmaktadır. Doldurucu olarak çok çeşitli malzemeler

kullanılabilmektedir. Örneğin; karbon, talk, Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , SiO_2 ve MgO gibi seramik oksitler bu kapsamda kullanılabilirler [75, 81]. Yapılan çalışmalarda karbonun çok iyi sonuçlar verdiği ve ortamdan oksijenin giderilmesinde etkin katkı sağladığı görülmüştür [80].

1.5.1.1.1. Akışkan Yatakta Borlama

Katı ortamda borlamanın bir başka çeşitli olan bu yöntemde, bor verici olarak kullanılan Ekabor, WB ve SiC parçacıklarından oluşan toz karışımı N_2/H_2 oksijensiz gaz karışımı ile akıcı hale getirilir ve parça yüzeyleri borlanır.

Borlama işlemi sırasında damıtma kabı içerisindeki damıtma maddesinin soy gaz ile devamlı çalkalanması gerekir. Açığa çıkan atık gazlar zenginleşmiş florür içerdiklerinden temizlenmeleri gerekir. Bu işlemde $CaCO_3$ kalıntıları, emici ya da titreşimli bir hava tertibatıyla ortamdan uzaklaştırılabilir (Şekil 5). Bu durum, işlemin en önemli dezavantajı olarak görülmekte ve ilave masraflar gerektirmektedir [76, 82].



Şekil 5. Akışkan yatakta borlama işleminin şematik gösterimi [83].

Akışkan yatakta borlamanın avantajı yüksek kütle ve ısı transfer hızıdır. Tüm reaktör hacminde ve içindeki parçalarda üniform bir sıcaklık dağılımı ve bunun sonucu olarak yüksek kaliteli borlama elde edilir. Dezavantajı ise zayıf kaplama adezyonu ve bor kaplamanın üniform olmayışıdır [76, 82]. Şekil 5'te akışkan yatakta borlama işleminin şematik gösterimi verilmiştir.

1.5.1.1.2. Çok Bileşenli Borlama

Çok bileşenli borlama, borlama elementi yanında, alüminyum, krom, silisyum, vanadyum ve titanyum gibi metalik elementlerden biri veya birkaçının borlanacak malzeme yüzeyine aynı anda veya birbiri ardına yayındırılması esasına dayanan termokimyasal bir işlemdir [84]. Bu işlem katı ortamda yapılabildiği gibi sıvı boraks ortamında da yapılabilmektedir. Çok bileşenli borlama eşzamanlı veya ardışık adımlarda gerçekleştirilebilir.

Çok bileşenli borlama genellikle iki kademeli bir işlem olup, ilk aşamada borlama işlemi kutu borlama gibi geleneksel bir yöntem ile yapılmakta, ikinci aşamada ise elementin tabakaya difüzyonu gerçekleşmektedir [76, 85]. Çok bileşenli borlama işleminde Tablo 6'da verilen teknikler ile uygulanmaktadır.

Tablo 6. Çok bileşenli borlama teknikleri [76].

Çok bileşenli borlama tekniği	Yöntem	Bileşenler (% Ağı.)	Altlık	Sıcaklık (°C)
Bor-alüminalama	Elektrolitik banyo	Boraks içinde %3-20 Al ₂ O ₃	Karbon çeliği	900
Bor-alüminalama	Kutu	%84 B ₄ C + %16 Boraks %97 ferro-alüminyum + %3 NH ₄ Cl	Karbon çeliği	1050
Bor-kromlama	Kutu	%5 B ₄ C + %5 KBF ₄ + %90 SiC %78 ferrokrom + %20 Al ₂ O ₃ + %2 NH ₄ Cl	Karbon çeliği	900 – 1000
Bor-silikonlama	Kutu	%5 B ₄ C + %5 KBF ₄ + %90 SiC %100 Si	%0,4 C çeliği	900 – 1000
Bor-vanadyumlama	Kutu	%5 B ₄ C + %5 KBF ₄ + %90 SiC %60 ferro-vanadyum + %37 Al ₂ O ₃ + %3 NH ₄ Cl	%1 C çeliği	900 – 1000

1.5.1.2. Pasta (Macun) Borlama

Kutu borlamanın zor ve pahalı olduğu veya yavaş bir proses olarak değerlendirildiği durumlarda kullanılan bir yöntemdir. Karmaşık şekilli veya kitlesel üretilmiş parçaların tamamen veya kısmen seri bir şekilde borlanması bu yöntem ile yapılabilir [75, 86].

Bu yöntemde macun malzemesi olarak %45 bor karbür (B₄C), %55 kriyolit (Na₃AlF₆) veya geleneksel borlama toz karışımı olan B₄C+SiC+KBF₄ bağlayıcı ajan ile (hidrolize edilmiş etilsilikat, bütül asetatıta çözülmüş nitroselüloz vb) kullanılır. Hazırlanan pasta malzeme yüzeyine uygulanarak 1 – 2 mm kalınlıkta tabaka oluşturulur ve pasta kurutulur. Kurutma gerçekleşikten sonra parça daha önceden belirli bir dereceye getirilmiş fırına yerleştirilir ve sıcaklığı borlama sıcaklığına kadar artırılır. İşlem süresi dolduktan sonra borlanan parça fırından çıkarılarak soğumaya bırakılır. Yüzey temizlenerek işlem sonlandırılır [87]. Bu yöntemde koruyucu atmosfer olarak Ar, NH₃ ve N₂ kullanılır.

1.5.2. Sıvı Borlama Yöntemleri

Bu yöntem sıvı borlama veya tuz banyosu borlama olarak da bilinir. Bu yöntemde borlama, bor kaynaklarını içeren sıvı ortamda 800 °C – 1000 °C’de 2 - 6 saat aralıklarında uygulanır. İşlemin basit cihaz ve ekipmanlar ile normal atmosfer şartlarında yüksek hızda gerçekleşmesi avantajıdır. Parça yüzeylerinin temizleme gerekliliği, termal şok ve korozif ortam gibi durumlar da bu yöntemin bilinen dezavantajlarını oluşturmaktadır [76, 88, 89]. Sıvı borlamada işleminde “elektroliz tuz banyosunda borlama” ve “elektrolitik sıvı banyoda borlama” olmak üzere iki temel teknikte uygulanır.

1.5.3. Gaz Ortamda Borlama Yöntemi

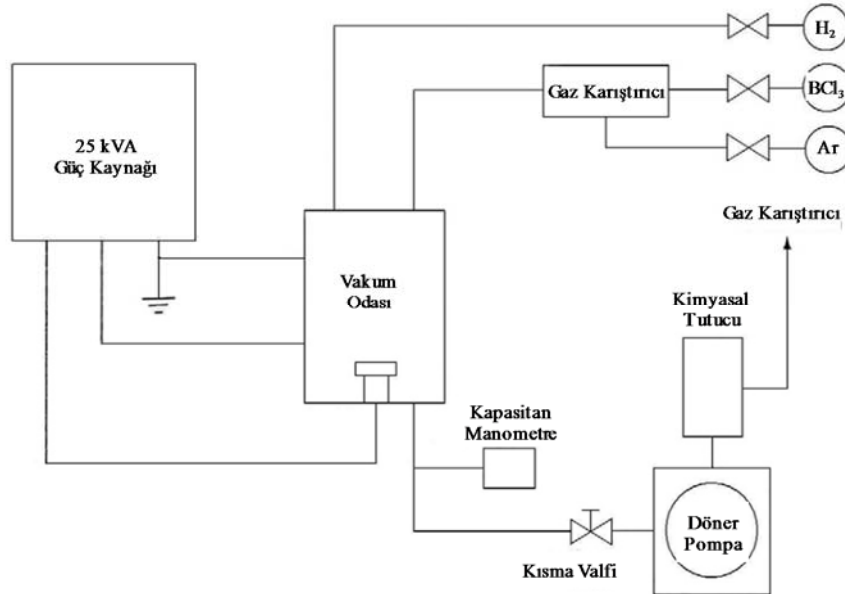
Borlama ortamının gaz fazında olduğu borlama işlemidir. Bu işlem Ar ve H₂ gazları ile bir evaporatörde gaz haline getirilmiş bor karışımının dış ortamla bağlantısı kesilmiş paslanmaz çelik kutu içerisindeki parça üzerine püskürtülerek gerçekleştirilir. Gaz ortamının bileşimi, basıncı ve gazın tanktan akış hızı borlamayı etkileyen parametrelerdir. Gaz borlamada en çok kullanılan ortamlar aşağıda verilmiştir;

- Diborane (B₂H₆)-H₂ karışımı,
- Bor halid-H₂ veya (75:25 N₂:H₂) gaz karışımı,
- (CH₃)₃B ve (C₂H₅)₃B gibi organik bor bileşikleri [76, 90]

Gaz ortamda borlama işleminin en büyük avantajı, gaz sirkülasyonu sonucunda daha homojen bir bor dağılımı sağlamasıdır. Dezavantajı ise diboranın çok zehirli olmasıdır [3, 91]. Gaz borlama işleminde en çok BCl₃ tercih edilmektedir. Parça 1:15 BCl₃+H₂ gaz karışımında 700 – 950 °C ve 0,67 bar basınç altında borlanır. H₂ yerine 75:25 N₂:H₂ kullanılmasıyla FeB fazının azaldığı ve daha iyi kalitede tabakaların elde edildiği ve bu işlemin titanyum ve alaşımlarına uygulanabildiği son zamanlardaki çalışmalar ile tespit edilmiştir [76, 90].

1.5.4. Plazma Borlama Yöntemi

Plazma borlama, bor kaynağı olarak BCl_3 , B_2H_6 , BF_3 veya $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ (trimetilborat) kullanılarak Ar ve H_2 gazları ile birlikte 800 – 1000 °C sıcaklıkta 10 – 20 Pa basınçta oluşturulmuş plazma içerisinde yapılır [89]. Plazma borlamanın mekanizması yüksek sıcaklıktaki malzemelerin taşıyıcı metal yüzeyine püskürtülmesini kapsar (Şekil 6) [92]. Bu yöntemde, bor tozu çeşitli ısıtma işlemlerinden geçerek Ar ve H_2 ile birleşir. Isıtılmış gaz basınçlı kamarada (300 – 1500 Pa) hızlandırılır ve işlem kamarasında biriktirilir. 700 – 900 °C'deki ısıtılmış nozüllerden geçerken gaz plazmaya dönüştürülür. Püskürtülen plazma daha sonra soğutulur ve kalıntı bor iyonlarını uzaklaştırmak için sodyum hidroksit ile yüzey yıkanır. Katı ve sıvı borlama uygulamalarında 600 °C gibi düşük sıcaklıklarda borlama işleminin mümkün olmadığı durumlarda, B_2H_6 - H_2 gaz karışımı ile çeşitli çelikler üzerinde bor tabakaları oluşturulmaktadır [89]. Bor klorit (BCl_3) ve diboran (B_2H_6)'ın yüksek toksik ve patlayıcı özelliklerinden dolayı, plazma fazı borlamanın yaygın olarak kullanımı bulunmamaktadır [89]. Bu problemi gidermek için plazma pasta borlama işlemi geliştirilmiştir. Pasta, amorf bor ve boraks ile hazırlanır. Pastadan plazma yöntemiyle elde edilen aktif bor demirin içerisine yayılır [76, 93].



Şekil 6. Plazma borlama tesisat şeması [89].

1.6. Titanyum ve Alaşımlarının Borlanması

Titanyum ve alaşımları önemli ölçüde savunma, havacılık ve medikal sanayinde kullanılmaktadır. Ancak nispeten düşük deformasyon sertleşme davranışı, zayıf aşınma dayanımı ve olumsuz yüzey özellikleri ve temas şartlarında arayüze yapışma ve tutunma eğilimine neden olmaktadır [5, 29, 94]. Bu nedenle titanyum ve alaşımlarının yüzeysel olarak sertleştirilmesi, söz konusu malzemelerin aşınma ve yorulma davranışlarını iyileştirmek için aktif olarak çalışılan bir konudur. Bu kapsamda; CVD yöntemi ile karbürleme [25], PVD yöntemi ile nitrürleme [10], lazer yüzey işlemi ile borlama [27], termal oksidasyon [95], iyon nitrürleme [14, 96], katı hal difüzyonu ile borlama [28, 32, 33] gibi birçok yüzey modifikasyon yöntemi kullanılmaktadır. Tüm bu yöntemlerin temel amacı; yüzey ve hemen altında nitrüt, karbür, borürden sert bileşikler ve/veya N, C ve O bakımından zengin sert yüzey altı tabakaları oluşturmaktır.

Ancak yukarıda sayılan yöntemlerin bazı dezavantajları da mevcuttur. Örneğin, nitrürleme işlemi malzemenin yüzey sertliğini 9 – 12 GPa'a kadar çıkarmakta, ancak aşınma dayanımında çok yüksek artışlar elde edilememektedir [15, 16]. Oksijen temelli yüzey sertleştirme işleminde (termal oksidasyon) ise yüzey sertliği ancak 5 – 12 GPa'a kadar yükseltilebilmektedir [18, 95, 16]. Bu ulaşılabilen seviyeler yüzeyi sertleştirilen çelik veya sertleştirilmemiş takım çelikleri ile yaklaşık aynıdır. Nitrürleme ve oksidasyon ile elde edilen yüzey ve yüzey altı tabakalarının aşırı kırılganlığı da diğer bir dezavantajı oluşturmaktadır [11]. Öte yandan PVD ve CVD yöntemlerinde ancak 1 – 10 µm gibi düşük kaplama kalınlıkları elde edilebilmektedir. Bunu yanısıra lazer yüzey işlemi hem proses karmaşıklığı ve yüksek maliyet hem de ergitmede sırasında oluşacak yüzey oksidasyonu gibi sorunları beraberinde getirmektedir.

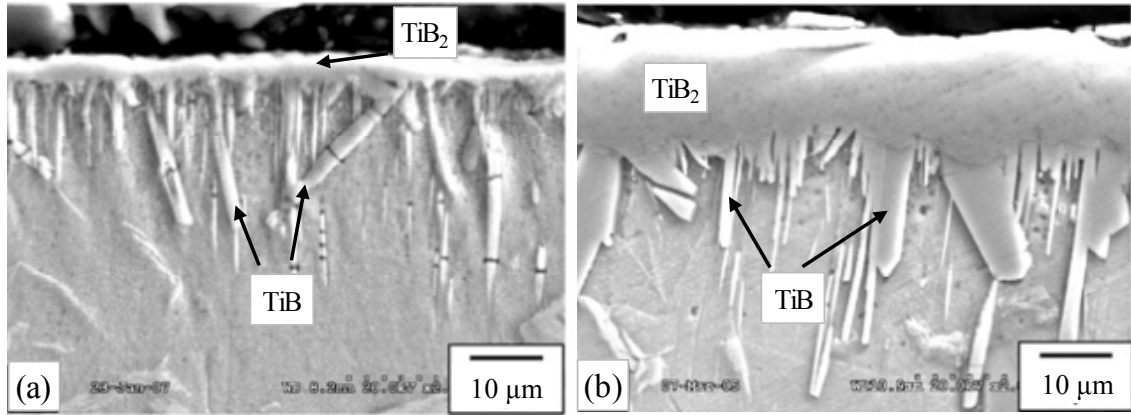
Bahsedilen bu yöntemlere göre daha basit, maliyeti daha düşük ve nispeten daha yüksek tabaka kalınlığının elde edildiği katı hal borlama yöntemi ile çok daha yüksek yüzey sertliği ve aşınma dayanımına ulaşılabilmektedir [30, 33]. Titanyum yüzeyinin borlanması TiB₂ ve TiB olarak adlandırılan iki sert borür tabakanın oluşmasına yolaçar. Dıştaki tabaka monolitik yapıdaki sürekli TiB₂ tabakası iken bu tabakanın altında yüzeye dik TiB viskerler yer alır (Şekil 7). Bu türden çift tabakalı kaplama, sert seramik bir dış tabakadan başlayarak bir sonraki tabaka boyunca metal altlığa kadar aşamalı bir geçiş sağlar. Sırasıyla en dışta bulunan TiB₂ tabakası 30 GPa, devamındaki TiB visker tabakası 20 GPa ve ana titanyum yapı ise 4 GPa sertlik değerlerine sahiptir [2, 97, 98]. Titanyum

üzerinde gelişen bu ikili tabakanın bir avantajı da TiB viskerlerinin yüzeydeki sert monolitik TiB₂ tabakasının altlık malzemeye tutunmasını sağlamasıdır.

Titanyum ve alaşımlarının yüzeyine bor kaplama konusunda yapılan ilk çalışmalarda; düşük oksijen basınçlı kontrollü atmosferde borlama işlemi yapıldığında katı bor ortamından difüzyon ile borür tabaka gelişiminin mümkün olduğu gösterilmiştir [26, 99]. Ar-BCl₃ atmosferinde, (700 – 900) °C aralığında ticari saflıkta titanyum ve Ti-6Al-4V alaşımı üzeri plazma borlama ile maksimum Knoop sertliği 2800 HK olan yaklaşık 4 µm kalınlığında TiB₂ ve TiB'den oluşan difüzyon tabakası elde edilmiştir [34].

Titanyumun borlanması konusunda en fazla kullanılan yöntem katı hal difüzyonuna dayalı yöntem olmuştur. Literatürde katı hal difüzyonu yöntemi kullanılarak yapılan belli başlı çalışmalar ve bu çalışmalarda elde edilen sonuçlar Tablo 7'de verilmiştir. Bu yöntem ile yapılan ilk borlama çalışmalarında ticari saflıktaki titanyum; amorf bor, sodyum karbonat ve kömür tozundan oluşan bir ortamda 800 °C ile 1000 °C aralığında değişen sıcaklıklarda 24 saat işleme tabi tutulmuş ve maksimum 540 HV yüzey sertliği elde edilmiştir [28]. Bu çalışmada toplam tabaka kalınlığının β geçiş sıcaklığına (880 °C) yakın sıcaklık olan 850 °C'de 218 µm ile maksimum değerine ulaştığı ve 1000 °C'ye doğru artan sıcaklık ile visker boyunun kısaldığı (ve kaplama kalınlığının azaldığı) ancak visker kalınlığının arttığı tespit edilmiştir. Ayrıca, borlanmış titanyumun borlanmamış titanyuma göre çok daha yüksek korozyon dayanımı göstermiştir. Aynı gurubun diğer çalışmalarında borlamanın kinetiği ve mekanizmasının belirleyici detay çalışmalar da yapılmıştır [29, 30, 94, 100-102]. Buna göre; amorf bor, Na₂B₄O₇ (di-sodyum tetraborat (susuz boraks)) ve kömür tozundan oluşan karışımın içerisine yerleştirilmiş ticari saflıktaki titanyuma (Grade-2) 850 °C – 1050 °C sıcaklık aralıklarında ısıl işlem uygulanmış ve 75 µm'luk en yüksek TiB visker tabaka kalınlığı (ve en yüksek toplam kaplama kalınlığı) β-geçiş sıcaklığına en yakın sıcaklık olan 910 °C'de elde edilmiştir. Yüzeydeki 4000 HK sertliğindeki monolitik fazın kalınlığının ancak 1050 °C'de belirgin bir şekilde arttığı tespit edilmiştir (Şekil 7). Bu sıcaklıkta elde edilen TiB₂ tabaka kalınlığı 17 µm ve TiB tabaka kalınlığı ise 37 µm olarak elde edilmiştir. Ancak bu çalışmaların hiçbirinde kullanılan bor karışımını oluşturan bileşenlerin oranları verilmemiştir. Aynı bor karışımı ve sıcaklık aralığında yapılan diğer bir çalışmada ise 15 µm gibi çok daha düşük kalınlıklarda monolitik TiB₂ + TiB viskerlerden oluşan ve yaklaşık 3000 HV sertliğe sahip ikili bor yapısı elde edilmiştir [103]. Öte yandan, Ti-6Al-4V titanyum alaşımı ve bor verici Ekabor II tozu ile yapılan bir çalışmada, alaşım 1100 °C'de 2,5 saat borlanmış ve sonuçta ancak 4 µm kalınlığında TiB₂

ve 6 μm kalınlığında TiB visker tabakası ile maksimum 2570 HV sertlik değeri elde edilmiştir. Aşınma testlerinde ise borlanmış Ti-6Al-4V alaşımı borlanmamış duruma göre çok daha üstün tribolojik performans sergilemiştir [33]. Başka bir çalışmada, ticari saflıktaki titanyumun amorf bor ve KBF_4 kullanılarak belli bir argon basıncı altında borlanmış ve uygulanan yüksek sıcaklığa (1300 $^{\circ}\text{C}$) rağmen nispeten daha düşük seviyelerde toplam tabaka kalınlıkları elde edilmiştir [104]. Toz metalürjisi ile üretilen ticari saflıkta titanyum ve Ti-6Al-4V alaşımının amorf bor ve B_4C kullanılarak borlandığı bir çalışmada ise poroziteli ve 5 – 10 μm gibi düşük kalınlıklarda bor tabakası elde edilmiştir [105]. Diğer bir çalışmada γ -yapılı Ti-46.6Al, Ti-45.2Al-7.2Nb, Ti-44.8Al-6.6Ta alaşımlarının amorf bor kullanılarak 1150 $^{\circ}\text{C}$ 'de borlanması ile 7 -17 μm aralığında değişen TiB_2 (ve/veya $\text{NbB}_2/\text{TaB}_2$) monolitik tabakalar oluşmuş ve bu tabakaların yaklaşık 3500 HV sertliğine ve yüksek aşınma dayanımına sahip olduğu belirlenmiştir [106]. Ayrıca γ -yapılı Ti-50Al alaşımı 940 $^{\circ}\text{C}$ gibi nispeten daha düşük sıcaklıklarda FeB kullanılarak borlanması ile elde edilen monolitik tabakanın $9\text{Al}_2\text{O}_3.\text{B}_2\text{O}_3$ fazından meydana geldiği gösterilmiştir [107].



Şekil 7. İki farklı sıcaklıkta 24 saat süreyle gerçekleştirilen katı ortam borlaması sonucu ticari saflıktaki titanyumun yüzey ve yüzey altında oluşan borür tabakalarını gösteren SEM resimleri: (a) 850 $^{\circ}\text{C}$ ve (b) 1050 $^{\circ}\text{C}$ [102].

Tablo 7. Cp-Ti ve bazı titanyum alaşımlarına farklı sıcaklık ve sürelerde uygulanan katı ortam borlama işlemleri ve bu işlemler sonrası elde edilen borür tabaka kalınlıkları

Malzeme	Borlama Karışımı	Sıcaklık (°C) / Süre (s)	Elde edilen Tabakalar	Tabaka Kalınlıkları ^a	Ref.
Cp-Ti	%50 Amorf Bor %15 Na ₂ CO ₃ %35 Karbon	850-1100/24	TiB	200	[28]
Cp-Ti	Amorf Bor Susuz Boraks Karbon	850-1050/24	TiB ₂ + TiB	17 + 37	[29]
Cp-Ti	Amorf Bor Susuz Boraks Aktivator	850-1050/24	TiB ₂ + TiB	17 + 37	[30]
Cp-Ti	Bor Kaynağı Aktivator İletim medyumu	850-1050/24	TiB ₂ + TiB	17 + 37	[100]
Ti-6Al-4V	Bor kaynağı Aktivatör Oksijen Giderici	1050/24	TiB ₂ + TiB	5 + 12	[101]
Ti-6Al-4V	Amorf Bor Aktivatör Oksijen tutucu	950-1050/24	TiB ₂ + TiB	10 + 15	[102]
Ti-6Al-4V	Ekabor-II® (%5B ₄ C, %5KBF ₄ , %90SiC)	1100/2,5	TiB ₂ + TiB	10 (toplam)	[33]
Cp-Ti	Amorf Bor Potasyumborflorür (Ar atmosferinde)	1300/3	TiB ₂ + TiB	8 + 20	[104]
TM ^b Cp-Ti TM ^b Ti-6Al-4V	B ₄ C – Amorf Bor (%20) NH ₄ Cl (%3) Al ₂ O ₃ (%77)	950/6	TiB ₂ (B ₄ C kullanıldığında TiB ₂ /TiB oluşmadı)	5-10 (poroziteli)	[105]
Ti-46.6Al, Ti-45.2Al- 7.2Nb Ti-44.8Al- 6.6Ta	%45 Amorf Bor %3 NH ₄ Cl %52 Al ₂ O ₃ (Ar atmosferinde)	1150/12	TiB ₂ TiB ₂ .NbB ₂ TiB ₂ .TaB ₂ + TiB	7 9 17	[106]

Tablo 7'nin devamı

Cp-Ti	%50 B tozu %15NaCO ₃ %35 Karbon	850-1050 / 1-5	TiB ₂ + TiB	3 + 15	[103]
Ti-50Al	%60 FeB %6 KBF ₄ %0.5 NH ₄ BF ₄ , %1(NH ₄) ₂ CO ₃ kalan Karbon	940/8	9Al ₂ O ₃ .B ₂ O ₃	15	[107]

^a Her bir çalışmanın yapıldığı sıcaklık aralığında elde edilen en yüksek tabaka kalınlıkları dikkate alınmıştır.

^b Toz metalurjisi

Öte yandan titanyum ve alaşımlarına katı ortam borlama dışında da bazı diğer yöntemler uygulanmıştır. Bu yöntemlerden biri de elektrokimyasal borlamadır. Bu yöntem ile BBr₃ ve NaBF₄ kullanılarak Ti-6Al-4V alaşımına yapılan borlama sonucu 500 °C gibi nispeten düşük sıcaklıklarda gelişmiş bor tabakasının elde edilebileceği gösterilmiştir [35]. Yine elektrokimyasal borlama yöntemi ile ticari saflıktaki titanyum Na₂B₄O₇ ve Na₂CO₃'ten oluşan tuz banyosunda 950 °C'de 2 saat süreyle borlanmış ve kutu borlamaya göre çok daha kısa sürede 8,5 µm tabaka kalınlığında ve 4100 HV sertliğinde monolitik TiB₂ tabakası elde edilmiştir [36]. Ayrıca, bu çalışmayı yapan araştırma grubu katodik indirgeme ve termal difüzyon (CRTD-bor) adlı yeni bir yöntem de geliştirmiştir. Söz konusu grup bu yöntemi kullanarak geniş sıcaklık ve süre aralığında çalışmalarına devam etmiş ve artan sıcaklık ile monolitik fazın artışının kinetiğini veren bir bağıntı da geliştirmişlerdir [37]. Başka bir çalışmada ise boraks tuz banyosunda ticari saflıktaki Grade-2 titanyum ve Ti-13Nb-13Zr alaşımı 1000 °C'de 4 saat süreyle elektrokimyasal borlama işlemine tabi tutulmuştur [38]. Bu işlem sonrası Grade-2 titanyum ve Ti-13Nb-13Zr alaşımında sırasıyla 12 µm ve 105 µm toplam borür tabaka kalınlıkları ve maksimum 1100 HV ve 1400 HV tabaka sertlikleri elde edilmiştir.

Ayrıca lazer ile borlama işlemi Ti-TiB kompozit yapılara uygulanmış ve bunların yüzeyleri TiB visker ile kaplanmıştır [27]. Bu çalışma sonucunda 1055 HV sertliğe sahip borlanmış tabakalar elde edilmiştir. Lazer yöntemiyle yapılan başka bir çalışmada ise, ticari saflıktaki Grade-2 titanyum malzeme yüzeyi amorf bor pasta ile kaplanmış ve ardından lazer ışını tatbik edilerek borlanmış [108]. Bu işlem sonucunda ergitilmiş yüzey

tabakasında maksimum 1650 HV sertlik değerine kadar çıkılmış ve mikroyapıda TiB-TiB₂ fazları elde edilmiştir. Öte yandan akışkan yatak tekniği ile de titanyum malzeme yüzeylerine borlama uygulanmıştır. Bu kapsamda yapılan bir çalışmada, Ti-6Al-4V alaşımının yüzeyine B₄C ve katı halojen bileşen kullanılarak 1000 °C’de borlama yapılmış ve toplamda 20 µm kalınlıkta bir borlanmış tabaka kalınlığı elde edilmiştir [39].

1.7. Literatür Özeti ve Çalışmanın Amacı

Yüksek mukavemet, düşük yoğunluk ve mükemmel korozyon dayanımı gibi spesifik özellikler titanyum ve alaşımlarını özellikle havacılık, biyomedikal, ulaşım ve spor aletleri alanlarında tercih edilen malzeme grubu haline getirmiştir. Bu kapsamda ilk olarak ticari saflıkta α -tipi kristal yapıda ve farklı kalitelerde birçok titanyum alaşımı geliştirilmiş ve uygulamaya aktarılmıştır. Ancak α -tipi ticari saflıktaki titanyum malzemeler, özellikle mukavemetin önemli olduğu pek çok uygulama için yetersiz performans sergilemektedir. Bu nedenle saf titanyuma uygun ikincil alaşım elementleri katılarak farklı kristal yapılarda ve özelliklerde pek çok yeni titanyum alaşımı geliştirilmiştir. Bu amaçla ilk geliştirilen alaşımlardan biri de ($\alpha+\beta$)-tipi kristal yapıya sahip Ti-6Al-4V alaşımı olmuştur. Bu alaşım öncelikle havacılık sektörü için geliştirilmiş, ancak sahip olduğu üstün mekanik özellikler nedeniyle daha sonra biyomedikal alanda özellikle implant uygulamalarında da tercih edilir duruma gelmiştir. Bu nedenle ($\alpha+\beta$)-tipi kristal yapıya sahip pek çok alaşım geliştirilmiştir. Bununla birlikte, Ti-6Al-4V alaşımının yapısında bulunan Al ve/veya V gibi toksik etkili alaşım elementleri nedeniyle özellikle biyomedikal uygulamalarda daha farklı bileşimde alaşımlara ihtiyaç duyulmuştur. Ayrıca hem α -tipi ticari saflıktaki Ti ve hem de ($\alpha+\beta$)-tipi kristal yapıya sahip titanyum alaşımları kemiğe göre çok yüksek olan elastisite modülleri nedeniyle de özellikle implantasyon sonrası ciddi sorunlara neden olmuşlardır. Bu nedenle, yapısında Al ve/veya V gibi toksik özellikte alaşım elementleri barındırmayan ve nispeten kemiğe yakın elastisite modülüne sahip yeni nesil titanyum alaşımlarının geliştirilmesine çalışılmıştır. Bu kapsamda önemli yol kat edilmiş ve β -tipi kristal yapıya sahip titanyum alaşımları geliştirilmiştir. Bu alaşımlar, ticari saflıktaki titanyuma Mo, Nb, Zr ve Ta gibi biyoyumlu β stabilizör elementlerin ilavesi ile geliştirilmiş ve geliştirilen bu alaşımlar yüksek tokluk ve mukavemete, dövülebilir bir yapıya ve nispeten daha düşük bir elastisite modülüne sahip olmuşlardır. Dolayısıyla pek çok mühendislik ve medikal uygulamalarda kullanılabilecek özellik seçiciliğine sahip α -, ($\alpha+\beta$)- ve β -tipi kristal yapıya sahip pek çok

farklı grup titanyum alaşımları halihazırda geliştirilmiş durumdadır.

Öte yandan titanyum ve alaşımlarının gelişmiş pek çok özelliklerine rağmen, özellikle sürtünme ve aşınma gibi etkiler altında bu malzemeler hala pek çok problemi de beraberinde taşımaktadır. Çünkü titanyum ve alaşımları sahip olduğu yapısal özelliklerinden dolayı, yüksek ve kararsız sürtünme, şiddetli adezif aşınma, düşük abrazyon dayanımı, kazımalı-yenme aşınmaya yatkınlık ve kaynamaya yüksek eğilim sergilemektedir. Bu nedenle, biyomedikal uygulamalarda olduğu gibi özellikle izafi hareketin olduğu uygulamalarda titanyum ve alaşımlarının yüzey özelliklerinin geliştirilmesi gereği ortaya çıkmaktadır. Ancak bu sayede titanyum ve alaşımları özellikle aşınma ve yorulma gibi etkiler altında daha başarılı ve etkin şekilde kullanılabilirler.

Günümüze kadar pek çok yüzey modifikasyon yöntemi geliştirilmiş ve bunlardan bazıları da titanyum ve alaşımlarının yüzeylerine uygulanmıştır. Bu yöntemlerin uygulanmasının temel amacı, nitrüt, karbür, borür ve oksit gibi sert bileşikler ihtiva eden yüzey tabakaları ve/veya N, C, O ve B gibi arayer elementleri bakımından zengin yüzey altı yapıları oluşturmaktır. Bu amaçla; PVD, CVD, plazma fazında kaplama, lazer ergitme, iyon biriktirme, termal oksidasyon, elektron ışın radyasyonu, mikroark ve anodik işlemler ile kutu-toz ortamında uygulanan katı hal difüzyonu gibi pek çok temel yöntem titanyum ve alaşımlarının yüzeylerine uygulanmıştır. Uygulanan bu yöntemlerin her birinin diğerine göre bazı üstünlük ve yetersizlikleri de tespit edilmiştir. Bu yöntemlerden bazıları yüzey tabakasında çok daha sert bir yapı oluştururken, diğerleri nispeten daha düşük sertlik seviyeleri sağlayabilmektedir. Nitekim nitrüleme ile elde edilen sertlik değerleri 500 – 2500 HV arasında değişirken, bu işlem sonrası aşınma dayanımı orta derecede artmaktadır. Oksidasyon işlemi ile titanyum ve alaşımlarında ancak 500 – 1500 HV aralığında bir sertlik seviyelerine ulaşılabilmektedir. En yüksek oksit ve nitrür tabaka kalınlığı ise gaz fazında gerçekleştirilen işlemlerde 70 – 300 µm olarak tespit edilmiştir. Ancak, nitrüleme ve oksitleme ile elde edilen yüzey ve yüzey altı tabakalarının aşırı kırılğan oluşu, bu yöntemleri bazı uygulamalar için sınırlandırmaktadır. Karbürizasyonda ise 700 – 2250 HV aralığında değişen sertlik değerleri sağlanırken, bu yöntem titanyum yüzeyinde daha kırılğan bir tabakanın da oluşmasına neden olmaktadır. Diğer taraftan toplam tabaka kalınlıkları PVD, plazma ve iyon nitrüleme yöntemlerinde 20 µm'un altında elde edilebilmiştir. Lazer yüzey işlemi ise proses karmaşıklığı ve maliyeti, ergime esnasında yüzey oksidasyonu ve sadece düzlemsel yüzeylere uygulanabilirlik gibi kısıtlamaları da beraberinde getirmektedir.

Borlama yöntemi ise çelikler ve diğer pek çok metalik malzemeler olduğu gibi titanyum ve alaşımlarına da uygulanabilir bir yöntem olarak ön plana çıkmaktadır. Bu kapsamda çeşitli borlama yöntemleri geliştirilmiş ve bunların pek çoğu titanyum ve diğer metalik malzemelere uygulanmıştır. Bu yöntemler içerisinde en dikkat çekenleri ise katı ortamda borlama, elektrokimyasal borlama, pasta borlama, gaz ortamda borlama ve plazma borlama olarak sayılabilir. Genel bilgiler başlığı altında da verildiği gibi burada sayılan her bir yöntem kendi içinde üstünlükler ve kısıtlamalar barındırmaktadır.

Katı hal difüzyonu ile borlama yöntemi son yıllarda daha çok akademik alanda titanyum ve alaşımlarının yüzeylerine uygulanmaya başlanan yöntemlerden biri haline gelmiştir. Bu yöntem ile titanyum altlığın yüzey ve yüzey altı bölgelerinde monolitik ve visker formunda borür fazlarından oluşan çok sert ve koruyucu tabakalar meydana getirilmiştir. Titanyum ve alaşımlarının borlanması ile oluşan üstteki monolitik TiB₂ fazı 4000 HV'ye ulaşabilen sertlik değeri ile aşınmaya dayanıklı sert seramik bir yapı oluşturmaktadır. Bunun hemen devamında oluşan TiB fazı ise nispeten daha düşük sertlik değeri (1500 HV) ile altlık malzeme ve sert yüzey tabakası arasında bağlayıcılık üstlenmektedir. Katı hal difüzyonu ile borlama yöntemi üzerine yapılan çalışmalarda, daha çok seçilen alaşım türüne göre borlama sıcaklığı ve süresini kapsayan sistematik çalışmalar yürütülmektedir. Ayrıca, bu çalışmalar borlama ortamında kullanılan bileşenlerin geliştirilmesi ve uygulamaya aktarılmasını içermektedir. Genelde borlama karışımı olarak; bor verici bir kaynak, işlem sıcaklığında sıvı halde bulunup bor atomlarının altlık malzemeye difüzyon ve mobilitesini arttıran aktivatör ve oksijen redüksiyonu sağlayıp iş parçasının borlama ajanından çıkarılmasını kolaylaştıran dolgu malzemesi kullanılmaktadır. Borlama yönteminde elde edilen tabaka yapısı, sürekliliği, sertliği ve kalınlığı kullanılan borlama ajanlarına ve karışım oranlarına önemli ölçüde bağlıdır. Bunun sonucu olarak, patente konu olabilecek ticari getiriler de elde edilebilmektedir. Bu nedenle, katı borlama yöntemini kullanarak titanyum yüzeylerinin borlanmasında öncelikle uygun borlama bileşenlerinin ve bu bileşenlerin oranlarının belirlenmesi son derece önemli görülmektedir.

Titanyum ve alaşımlarının borlanması üzerine yapılan çalışmalar genel olarak geleneksel türden yüzey işlemleri ve bunların karakterizasyonları üzerinde yoğunlaşmaktadır. Ancak, mekanik karakterizasyonun yanında biyomedikal uygulamayı da hedefleyen ve bunun için özellikle borlu yüzeylerin biyouyumluluk davranışını inceleyen çalışmalar sınırlıdır. Ayrıca, farklı yapıdaki titanyum ve alaşımlarının

karşılaştırmalı olarak borlama davranışlarının incelendiği sistematik bir çalışma da henüz yapılmamıştır. Dolayısıyla, mikroyapı ve kimyasal bileşimin borlama davranışı ve bunun biyouyumluluğa etkisinin incelenmesinin literatürde önemli bir eksikliği de dolduracağı ve ayrıca bu çalışmanın uygulayıcılara önemli parametrik bilgiler sunacağı öngörülmektedir. Dolayısıyla bu tez çalışmasının temel amacı; üç farklı kristal yapıya sahip ticari saflıktaki titanyum ve titanyum alaşımlarının öncelikle etkin bir şekilde borlanması, hem mekanik hem de biyomedikal açıdan yüzeyde fonksiyonel borür tabakalarının oluşturulması ve oluşan bu tabakaların yapısal, mekanik ve biyouyumluluk özelliklerinin karşılaştırmalı olarak araştırılmasıdır.

Bu amaçla önerilen çalışmada aşağıdaki temel hedeflere ulaşılması öngörülmüştür;

- α -, ($\alpha+\beta$)- ve β -tipi kristal yapılardaki titanyum ve alaşımları için optimum özellik çıktıları (tabaka bileşimi, kalınlığı ve sürekliliği açısından) verecek en uygun katı ortam borlama bileşenleri ve bunların bileşim oranlarının belirlenmesi sağlanacaktır. Bu kapsamda; bor kaynağı, aktivatör ve dolgu malzemesinden oluşacak en uygun karışımın belirlenmesi sağlanacaktır.
- Bu çalışmada üç farklı yapıda Ti alaşımı seçilmiştir. Bunlardan ticari saflıktaki titanyum (Cp-Ti) α kristal yapılı, Ti-6Al-4V alaşımı $\alpha+\beta$ kristal yapılı, Ti-45Nb alaşımı ise β kristal yapılıdır. Ayrıca bu alaşımların seçilmesinin bir nedeni de biyomedikal sektöründe en çok kullanılan ve/veya kullanılmaya aday malzemeler olmalarıdır. Bu nedenle, farklı yapıdaki (α -Ti (Grade-2), $\alpha+\beta$ Ti-6Al-4V ve β -Ti45Nb) titanyum ve alaşımlarının en iyi özellik çıktılarını veren borlama karışımı ile borlanması sonrası alaşımların yüzeyinde oluşan bor tabakalarının yapısal ve mekanik özellikleri (sertlik, kırılma tokluğu, yapışma, çizik, aşınma testleri) açısından karşılaştırmalı olarak incelenerek karakterize edilecektir. Bu kapsamda ve karşılaştırma içeriğinde benzer bir çalışma literatürde yoktur.
- Yapılan incelemede β -tipi Ti-45Nb alaşımının elastisite modülünün kemiğin elastisite modülüne yakın olması nedeniyle biyomedikal uygulamalarda önemli bir potansiyel titanyum alaşımı olarak ortaya çıkmaya başlamıştır. Ancak bu alaşımın yüzey modifikasyonu ve özellikle de borlanması üzerine literatüre geçen henüz bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Bu nedenle, bu tez çalışması kapsamında ilk defa β -tipi Ti-45Nb alaşımının borlanarak yüzeyinde borür tabakası elde edilecek ve bunun yapısal, mekanik ve biyouyumluluk davranışı incelenecektir.
- Bu çalışmanın önemli bir hedefi de implant uygulamalarında kullanılan ticari

safliktaki titanyum ve alaşımlarının yzelerine difuze edilecek bor ve oluşacak bor bileşiklerinin biyouyumluğunun analiz edilmesidir. Bu kapsamda, ilk defa seçilen titanyum malzemeleri izerine geręekleřtirilecek borlama işlemi sonrası bu yapının kemik hücresi gelişimi izerine olan etkisi incelenecektir.

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1. Deney Malzemeleri

Bu tez çalışmasında deney malzemeleri olarak üç farklı kristal yapıya sahip titanyum esaslı malzeme grubundan ticari olarak en fazla kullanılan veya kullanılma potansiyeli olanlar seçildi. Bu kapsamda; α -tipi ticari saflıktaki titanyum (Grade-2 Ti), ($\alpha+\beta$)-tipi Ti-6Al-4V alaşımı ve β -tipi Ti-45Nb alaşımı kullanıldı. Seçilen bu alaşımların üretici firmalar tarafından temin edilen kimyasal bileşimleri Tablo 8’de verilmiştir.

Tablo 8. Deneysel çalışmalarda α -tipi ticari saflıktaki titanyum (Grade-2 Ti), ($\alpha+\beta$)-tipi Ti-6Al-4V ve β -tipi Ti-45Nb alaşımlarının kimyasal bileşimleri

Alaşım Türü	Kimyasal bileşim (% ağırlık)									
	Al	V	Fe	C	N	H	O	Nb	Diğer	Ti
α -tipi Grade-2 Ti	-	-	0,1	0,02	0,02	0,011	0,2	< 0,4	-	Kalan
($\alpha+\beta$)-tipi Ti-6Al-4V	5,9	4,1	0,1	0,06	0,02	0,005	0,08	< 0,4	-	Kalan
β -tipi Ti-45Nb	< 0,2								45,11	Kalan

2.2. Borlama İşlemi

Yukarıda verilen kimyasal bileşimdeki Grade-2 Ti, Ti-6Al-4V ve Ti-45Nb alaşımları 15 mm x 15 mm x 120 mm boyutlarında lama şeklinde ticari olarak tedarik edildi. Borlama işlemleri için bu başlangıç malzemelerinden elektro-erozyon yöntemi ile 15 mm x 15 mm x 3 mm boyutlarında numuneler çıkarıldı. Bu numunelerin yüzeyleri oksit tabakasının giderilmesi ve sabit bir başlangıç yüzey pürüzlük değeri sağlanabilmesi için belli bir düzen içinde 120 nolu zımparadan başlayarak 1200 nolu zımparaya kadar zımparalama gerçekleştirildi.

Seçilen farklı kristal yapıdaki titanyum ve alaşımlarının borlanmasında katı ortamda

difüzyonel borlama yöntemlerinden biri olan kutu borlama yöntemi kullanıldı. Diğer yöntemler ile karşılaştırıldığında katı hal (kutu) borlama yöntemi, ilk yatırım ekipman maliyetlerinin düşük olması, her türlü geometride parçaya uygulanabilirliği, işlem parametrelerinin kolay kontrolü, elde edilen borür tabaka kalınlığının nispeten daha fazla olması gibi nedenlerden dolayı bu çalışma için özellikle tercih edildi.

Kutu borlama yönteminde bor verici ortam olarak kimyasal bileşimi Tablo 9'da verilen amorf bor kullanıldı. Bu çalışmada bor verici olarak amorf borun tercih edilmesinin nedeni, yüzey alanı/kütle oranının elementel bora göre daha yüksek olması ve B₄C ve ferrobora göre daha yüksek oranda bor içeriğine sahip olmasıdır. Borlama karışımının diğer bir bileşeni ise aktivatörlerdir. Aktivatörler borlama sıcaklığında sıvı faza geçerler ve bor kaynağından sağlanan bor atomlarının mobilitesini ve altlık malzemeye difüzyonunu arttırmaları. Aktivatörler ayrıca borür tabakasının oluşumu için gerekli aktivasyon enerjisini de düşürürler [80]. Bu çalışmada, nispeten daha düşük ergime sıcaklığına sahip olması ve aynı zamanda yapısında bor atomu bulundurması nedeniyle susuz boraks aktivatör malzeme olarak seçildi. Ancak susuz boraksın içerisinde dikkate değer miktarda oksijen de bulunmaktadır. Borlama işleminde ortamda bulunacak oksijenin hem bor atomlarının aktivitesini azalttığı hem de oksitli bor tabakaları oluşmasına neden olduğu bilinmektedir [104]. Bu nedenle, hem susuz borakstan gelen hem de ortamda bulunacak oksijenin Ti altlık malzeme ile reaksiyona girmesinin engellenmesi gerekmektedir. Bu çalışmada, oksijen redüksiyonunu sağlamak, iş parçasının borlama ajanından çıkarılmasını kolaylaştırmak ve bor bileşiklerinin topaklanmasını önlemek için dolgu malzemesi olarak aktif karbon kullanılmıştır. Kullanılan aktif karbon uygulanan bir öğütme işlemi ile belli bir tane boyutu aralığına kadar inceltilerek yüzey alanı/kütle oranı arttırılmıştır (Tablo 10). Aktif karbonun öğütülmesinde planeter tip halkalı değirmen kullanılmış ve aktif karbon tane boyutunun kararlı bir değere ulaştığı 3 dk. süre ile öğütme işlemi gerçekleştirilmiştir.

Tablo 9. Bor verici malzeme olarak kullanılan amorf borun kimyasal ve fiziksel özellikleri

Kimyasal Bileşim (% ağı.)				Fiziksel Özellikler				
B	Mg	Çözünür Bor	Nem	Mol. Ağırlığı (g/mol)	Ergime sıcaklığı (°C)	Yoğunluk (g/cm ³)	Nem (%)	Ort. Partikül Boyutu (µm)
95,21	1,02	0,15	0,48	10,81	2076	2,34	0,48	< 1

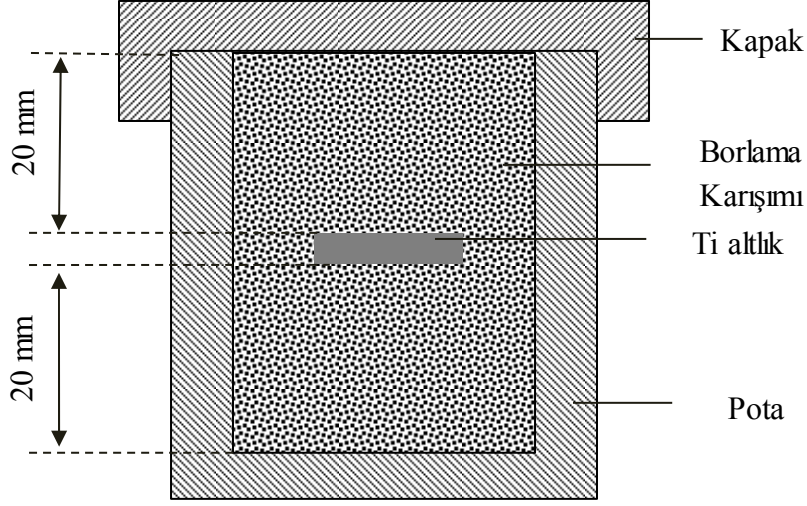
Tablo 10. Aktif karbonun uygulanan öğütme işlemi sonrası sahip olduğu partikül boyutu ve yüzde dağılımı

	Kümülatif Aralık Yüzdesi (%)			
	20	50	80	90
Partikül boyutu (μm)	4,065	13,728	31,799	42,647

Borlama ajanı amorf bor, susuz boraks ve aktif karbondan oluşan bileşenlerin homojen dağılımını sağlamak için karışım 30 dk. mekanik olarak karıştırılmıştır.

Difüzyonel kutu borlama işlemleri için 45 mm çapında ve 120 mm boyunda ve AISI 310 standardındaki paslanmaz çelikten yapılmış silindirik potalar kullanıldı. Nihai karıştırma sonucu elde edilen katı borlama karışımı ve altlık malzeme söz konusu pota içine yerleştirildi (Şekil 8). Karışımın altlık malzemenin etrafında en az 20 mm'lik homojen bir örtü oluşturmasına özellikle dikkat edildi [28, 109]. Atmosferik izolasyon için pota kapağı sıkı bir şekilde kapatıldı, kapak çevresi seramik monolitik bir pasta ile sıvandı ve söz konusu pota borlama işlemi için hazır duruma getirildi.

Altlık malzeme ve borlayıcı karışımı içeren pota borlama işlemi için fırın içerisine yerleştirildi. Bunun için maksimum 1400 °C çalışma sıcaklığına sahip ve 100 mm x 1000 mm boyutlarında alümina esaslı boru tip çalışma hazneli yatay fırın kullanıldı (Şekil 9). Altlık ve borlama ajanını ihtiva eden pota alümina borunun merkezine yatay olarak yerleştirildi ve fırın sıcaklığı 8 °C / dk. hızla arttırılarak belirlenen borlama sıcaklığına ulaşıldı. Bir harici termokupl pota bitişiğine yerleştirilerek pota sıcaklığı hassas olarak kontrol edildi. Bu sıcaklıkta ± 2 °C hassasiyetli olarak borlama süresince tutulan pota daha sonra fırın içerisinde soğutuldu.



Şekil 8. Katı ortam borlamada kullanılan ve AISI 310 standardındaki paslanmaz çelikten yapılmış pota ve bu potaya altlık malzeme ve bor verici ortamın yerleştirilmesini gösteren şematik resim



Şekil 9. Borlama işleminin gerçekleştirildiği boru tipi yatay fırının genel görünümünü

Pota içerisinde fırın içerisine yerleştirilen her bir titanyum altlık malzemeye Tablo 11’de verilen sıcaklıklarda 24 saat sabit süre ile borlama işlemi uygulanmıştır. Söz konusu tabloda verilen sıcaklık değerleri ve 24 saat borlama süresi, bu ve benzeri malzemelere uygulanan borlama ile ilgili literatürel birikim hem de yapılan ön çalışmalardan elde edilen ilk bilgiler ışığında belirlendi. Bu çalışmada borlamada etkili olan sıcaklık geniş bir

aralıkta tarandı ve özellik çıktıları açısından her bir malzeme grubu için borlama karışımları da dikkate alınarak optimum borlama sıcaklığı belirlenmeye çalışıldı.

Tablo 11. Farklı kristallografik yapılarıdaki titanyum ve titanyum alaşımlarına uygulanacak borlama işlemlerinde yapı ve özellik optimizasyonu açısından çalışılacak borlama sıcaklık aralıkları

Malzeme	Sıcaklık (°C)						
α -tipi Ti (Grade-2)	850	900	950	1000	1050	1100	1200
$(\alpha+\beta)$ -tipi Ti-6Al-4V							
β -tipi Ti-45Nb							

2.2.1. Optimum Borlama Karışımı Belirleme Çalışmaları

Borlama işleminde seçilen bileşenler ve oranları, elde edilecek sonuçlar açısından son derece önemlidir. Bu nedenle öncelikle karışım bileşimi optimizasyon çalışmaları yapıldı. Bu çalışma kapsamında altlık malzeme olarak sadece ticari saflıktaki Grade-2 titanyum altlıklar kullanıldı. Çünkü borlamada borlama bileşiminin titanyumun alaşım yapısına bağlı olmadığı hem literatürel bilgiler hem de yapılan ön çalışmalardan görüldü. Bu kapsamda, Grade-2 titanyum üzerine sistematik bir çalışma yapıldı ve her bir karışım oranı deneyerek oluşan yüzey borür yapısı ve özellik çıktıları açısından en uygun karışım oranı belirlenmeye çalışıldı. Çalışmanın bu aşamasında literatürde kullanılmış farklı bileşenler içeren karışımlardaki oranlar da dikkate alınarak denemeler yapıldı. Bu süreçte çalışılan borlama ortamı karışım oranları Tablo 12’de verilmiştir. Karışım belirleme denemeleri literatür bilgileri ve ön çalışma sonuçlarına göre 950 °C sabit sıcaklık ve 24 saat sabit sürede gerçekleştirildi.

Tablo 12. Optimum borlama bileşiminin belirlenmesi için seçilen bileşen oranlar

Karışım No	Borlama Ortamı Bileşenleri (% Ağı.)		
	Amorf Bor	Susuz Boraks	Aktif Karbon
1	5	5	90
2	5	20	75
3	10	60	30
4	20	5	75
5	20	20	60
6	20	50	30
7	35	5	60
8	35	35	30
9	50	20	30
10	65	5	30

2.3. Mikroyapı İncelemeleri

Borlama işleminden sonra oluşan borlama tabakalarında faz yapısı X-ışınları kırınımı (XRD) cihazı (Rigaku-Smartlab) kullanılarak incelendi. Bunun için 40 kV ve 30 mA CuK α radyasyonu ile 3° eğim açısında ve 0° ile 110° arası taranarak ilgili desenler (paternler) elde edildi. Borlama tabakalarında yüzeyden itibaren altlık malzemeye doğru kimyasal kompozisyon akkor boşalımlı optik emisyon spektrometresi (GDOES) (Horiba Jobin Yvon) ile incelendi.

Borlama tabakasının morfolojik ve mikroyapısal özellikleri optik ve elektron mikroskopisi yöntemleri kullanılarak incelendi. Bunun için Jeol 6400 model taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve Olympus marka optik mikroskop (OM) ve görüntü analiz sistemi kullanıldı. Bu incelemeler için borlanmış numuneler borlama yüzeylerine dik olarak hassas elmas diskli testereler ile kesildi. Ardından standart metalografik numune hazırlama yöntemleri kullanılarak hazırlandı. Bunun için sırasıyla zımparalama, alümina pasta ile parlatma ve ardından da Kroll's çözeltisi kullanılarak her bir numune dağıldı. Bu incelemeler sırasında bor tabakalarının kalınlıkları SEM yardımıyla hassas bir şekilde ölçüldü. Bunun için bor tabakası yüzeyden tabaka uçlarına kadar her bir görüntüde 15 hat olacak şekilde ölçümler gerçekleştirildi. Elde edilen değerlerin ortalaması alınarak borür tabakalarının ortalama kalınlıkları belirlendi. Öte yandan, borlama işlemleri sonrası borlanmış numune yüzeyleri Nikon marka stereo mikroskop ile makroskopik olarak da incelenerek fotoğraflandı. Böylece borlama ajanı kalıntılarının yüzeye yapışma ve

numunelerin yüzey temizliği görsel olarak değerlendirildi.

2.4. Borlama Kinetiği İncelemeleri

Her bir alaşımda bor tabakası gelişim kinetiği monolitik ve toplam tabaka kalınlıkları için 2. Fick kanunu uygulanarak difüzyon hesaplamaları ile belirlendi. Bu amaçla borür tabaka büyümesi, her bir tabaka kalınlığı, difüzyon sıcaklığı ve difüzyon süresi değerleri kullanılarak analizler yapıldı. Kinetik hesaplamalarında, kayda değer ve hatasız tabaka gelişimlerinin meydana geldiği 950 °C, 1000 °C ve 1100 °C’de 3 – 6 – 12 – 18 – 24 saat borlama çalışmaları sonucu oluşan bor tabaka kalınlıkları dikkate alındı. Büyüme kinetiği incelemeleri için dikkate alınan bor difüzyonu kabulleri ve bu kabullere göre kullanılan matematik denklemler sonuçlar bölümünde ayrıntılı olarak verilmiştir.

2.5. Mekanik Özelliklerin İncelenmesi

Borlama sonrası elde edilen bor tabakasının mekanik özellikleri; sertlik testi, kırılma tokluğu incelemeleri, Rockwell-C yapışma testi ve çizik testi ile belirlenmeye çalışıldı. Bu çalışmalar yapısal inceleme sonrası belirlenen en uygun borlama sıcaklığı ve süresinde borlanmış numuneler üzerinden gerçekleştirildi. Dolayısıyla, bu kapsamdaki çalışmalar optimum yapısal özellik çıktıları veren 24 saat süreyle 1100 °C’de borlanan Grade-2 Ti ve Ti-6Al-4V alaşımı ve 1000 °C’de borlanan Ti-45Nb alaşımı üzerinden gerçekleştirildi. Bu kapsamda gerçekleştirilen mekanik karakterizasyon testleri ile ilgili detaylı bilgiler aşağıdaki alt bölümlerde verilmiştir.

2.5.1. Vickers Sertlik Testi

Her bir alaşımda borlama ile elde edilen bor tabakası sertlikleri Vickers mikrosertlik ölçüm yöntemi ile belirlendi. İndentasyon izinin net olarak görülebilmesi için, test öncesi, borlanmış numunelerin kesitleri mikroyapı incelemelerinde olduğu gibi zımparalama ve devamında alümina pasta ile metalografik olarak parlatılmıştır. Borlanmış tabakanın yüzeyden itibaren kesit boyunca sertlik değişimi 10 g yük altında ve 10 s bekleme süresinde uygulanan testlerle ölçüldü. Numunelerin yüzeyden itibaren belirli derinliklerde

her bir nokta için en az beşer ölçüm alınarak o noktaya ait ortalama sertlik değerleri belirlendi. Bu işlem, yüzeyden itibaren altlık malzemenin yaklaşık sertlik değerine ulaşılan kadar devam edildi.

2.5.2. Kırılma Tokluğu İncelemeleri

Seramik ve benzeri malzemelerin kullanımındaki en önemli kısıtlamalardan biri mekanik yüklemeler altında meydana gelen çatlak oluşumu, ilerlemesi ve kırılmalarıdır. Bundan dolayı seramik esaslı sert yüzey tabakalarının değerlendirilmesinde göz önüne alınması gereken en önemli mekanik özelliklerinden biri de o malzemenin kırılma tokluğudur (K_{Ic}) [110-112]. Bu kapsamda, basit uygulanabilirlik ve düşük maliyetli oluşundan dolayı Vickers indentasyon kırılma tekniği (VIF) seramik malzemelerin tokluğunun değerlendirilmesinde uzun zamandır kullanılan önemli bir metot olmuştur. Bu amaçla, günümüze kadar en çok uygulanan metot, malzemede radyal çatlakların oluşturulduğu Vickers mikrosertlik testidir. Bu testte uygulanan yükün kaldırılması esnasında gelişen kalıntı çekme gerilmeleri iz altında veya köşegen kenarlarında radyal çatlaklar oluşmasına neden olmaktadır. Bu radyal çatlaklar Vickers indentasyon kırılma tekniği (VIF) ile kırılma tokluğu (K_{Ic}) hesaplanmasında kullanılmaktadır [112,113]. Bu nedenle bu çalışmada titanyum malzeme yüzeylerinde geliştirilen borür tabakalarının kırılma tokluklarının belirlenmesi için de Vickers indentasyon kırılma tekniği (VIF) tekniği tercih edilmiştir. Bu kapsamda, borlanmış numunelerin K_{Ic} değerleri, 25 g yük altında ve 10 s bekleme süresinde uygulanan Vickers testi ile oluşturulan çatlak boyutlarının SEM ile ölçülmesi sonrası hesaplanmıştır. Kırılma tokluğu hesaplamasında kullanılan denklemin belirlenmesi için Vickers test ile oluşan çatlak geometrisinden elde edilen veriler kullanılmıştır. Bunun için testler sonucu elde edilen izlerin kenarlarından ilerleyen çatlak boyutları ile iz köşegen uzunlukları ölçülmüştür. Ölçümde elde edilen değerler aşağıda verilen iki korelasyon verisine göre değerlendirilmiştir;

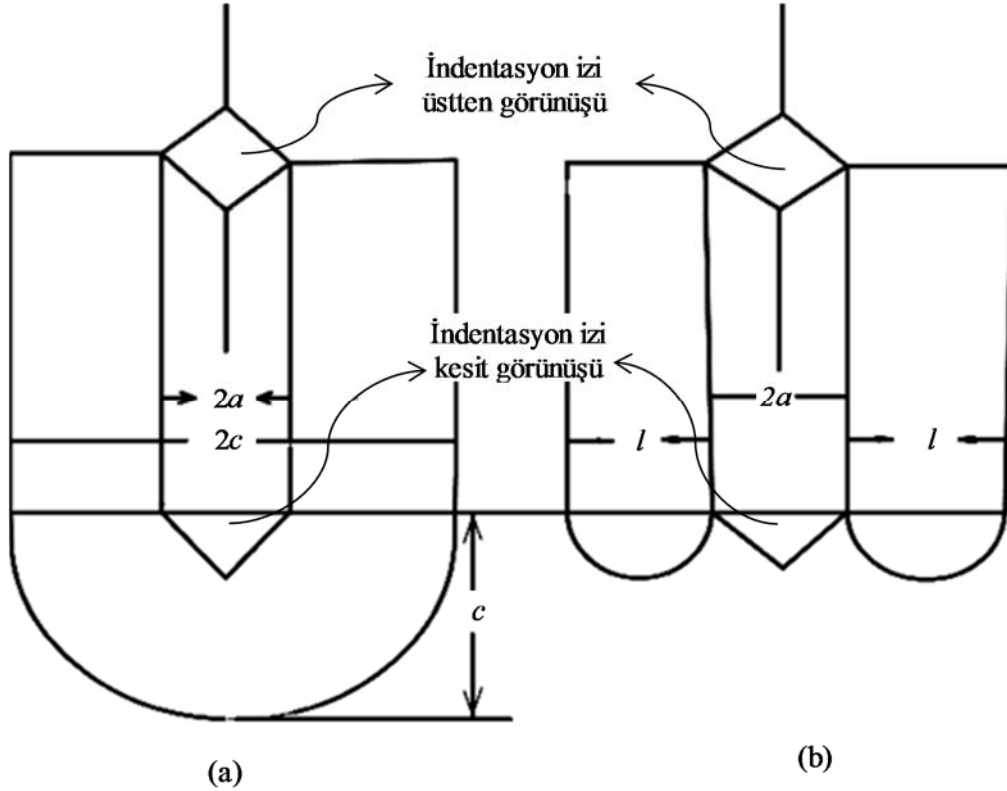
- a) Palmqvist çatlak modu için; $0.25 \leq l / a \leq 2.5$
- b) Radial-median çatlak modu için; $c / a \geq 2.5$

Burada, l Palmqvist çatlak uzunluğu, a izin köşegen uzunluğunun yarısı ve c yüzey çatlağının yarıçapı olarak tanımlanmaktadır. Bu parametrelerin karakteristik bir iz üzerinde neyi ifade ettiği Şekil 10'de gösterilmiştir.

Bu testler için optimum şartlarda borlanmış her bir titanyum ve alaşımlarında beşer adet sertlik indentasyonu oluşturulmuş ve oluşan izlerdeki çatlak boyutları ölçülmüştür. Çatlak boyutları her iki moda göre de değerlendirilmiş ve çatlak geometrisinin uygun olduğu çatlak moduna göre Niihara [114] tarafından önerilen ve aşağıda verilen denklem kullanılmıştır:

$$Kc = 0.048 \left(\frac{l}{a}\right)^{-\frac{1}{2}} \left(\frac{Hv}{E\phi}\right)^{-\frac{2}{5}} \left(\frac{Hva^2}{\phi}\right)^{\frac{1}{5}} \quad (1)$$

Burada, l Palmqvist çatlak uzunluğu, a izin köşegen uzunluğunun yarısı, HV MPa cinsinden sertlik, E MPa cinsinden elastisite modülü ve ϕ ise kısıtlayıcı faktörü (≈ 3) göstermektedir. Bu formül ile seramik benzeri bir malzemeye vickers indentasyonu testi uygulanması sonucu malzemede oluşan çatlak boyutları, malzemenin sertlik ve elastik modülü ile kırılma tokluğu arasındaki ilişki ortaya konulmuştur. Bu formül, elastisite modülü bilinen belirli bir malzemenin, indentasyon yükü, c , l , a değerleri bilindiği takdirde kırılma tokluğunun hesaplanabileceğini göstermektedir.



Şekil 10. Vickers indentasyonu çatlak morfolojileri ve ölçüm parametreleri:
a) Radial-median çatlak modu ve b) Palmqvist çatlak modu

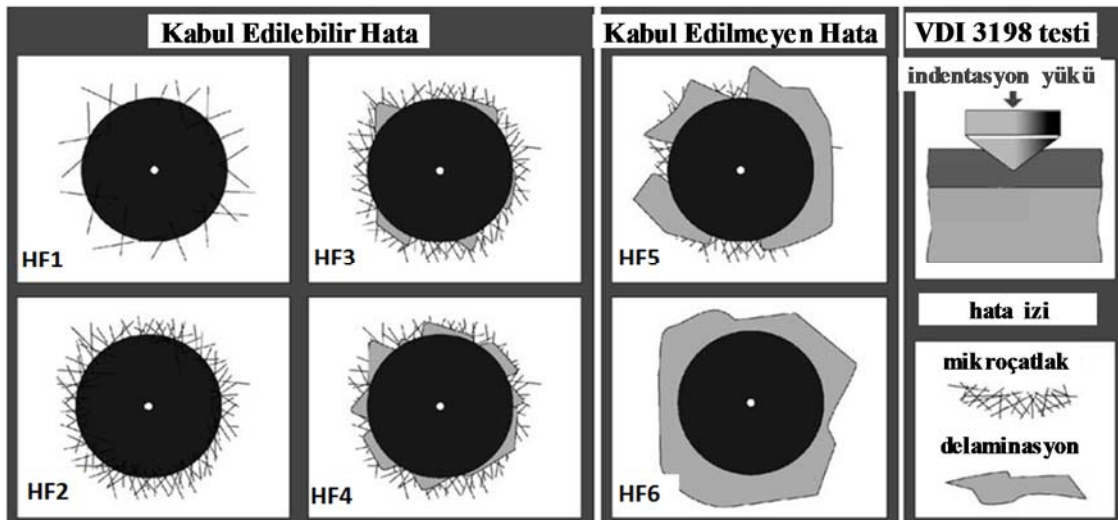
2.5.3. Yapışma Testi

Rockwell-C yapışma testi, kaplama veya kaplama benzeri yüzey modifikasyonu uygulanmış malzemelerde kaplama/sertleştirilmiş tabaka-altlık malzeme arayüzey mukavemetini kalitatif olarak ölçmek için kullanılan standart tahribatlı bir muayene yöntemidir. VDI 3198 normunda tanımlanmış olan bu test; 120° koniklik açısına sahip elmas uç ile 150 kg'lık standart normal yük altında uygulanmaktadır [115].

Rockwell-C yapışma testi için 1100 °C'de 24 saatte borlanan ticari saflıktaki Grade-2 titanyum ve Ti-6Al-4V alaşımı numuneler ile 1000 °C'de 24 saat borlanan Ti-45Nb alaşımı numuneler kullanıldı. Testler sonuçların güvenilirliği açısından her bir borlanmış malzemedен alınan üç farklı numuneye uygulandı. Borlanmış yüzeylere Şekil 11'te gösterilen cihaz ile sertlik testi uygulandı. Elde edilen iz bölgesi, indentasyon krateri ve çevresi SEM kullanılarak görsel olarak incelendi. Bu kapsamda, iz bölgesi çevresinde meydana gelen çatlak tipleri, yoğunlukları, bu çatlak aralarında oluşan borlama tabakasının altlık malzemedен ayrışma (delaminasyon) miktarı kalitatif olarak değerlendirildi. Değerlendirme için test standartında verilen (Şekil 12) hata tipleri sınıflandırması referans alınarak karşılaştırma yapıldı. Hata tipleri sınıflandırmasında HF1 – HF4 olarak verilen hata tipleri için borlamanın yapışma dayanımı “uygun”, HF5 ve HF6 için ise “uygun değil” olarak değerlendirildi [115].



Şekil 11. Yapışma testi için kullanılan üniversal sertlik testi cihazı

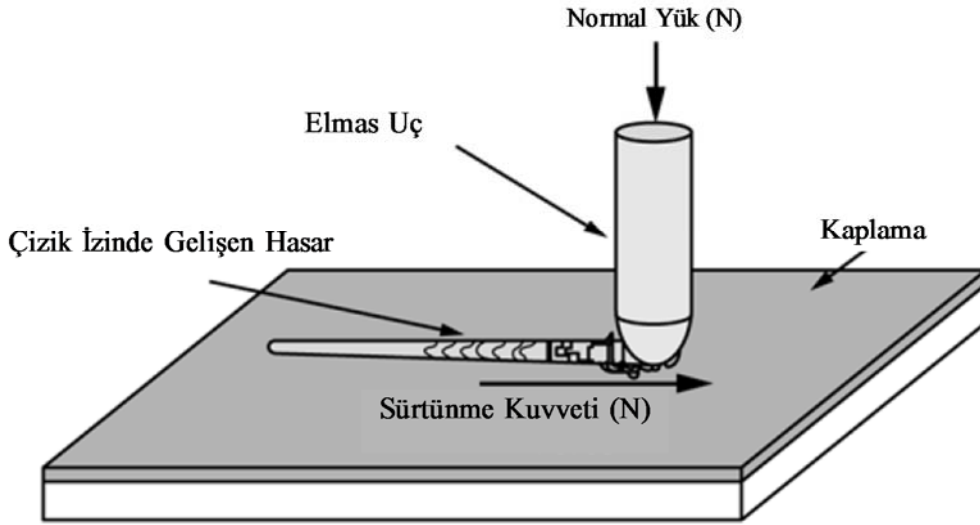


Şekil 12. Standart VDI Rockwell-C hasar tipleri şematik gösterimi [115].

2.5.4. Çizik Testi

Kaplamaların / yüzey tabakalarının altlık malzemeye adezyonu yüzey modifikasyon işlemlerinde en önemli problemlerden biridir. Çünkü yapışmanın yeterli olmadığı şartlarda kaplamanın/yüzey tabakasının ayrışmasından dolayı erken hasar oluşarak iş parçası öngörülen ömründen önce kullanılamaz hale gelir. Bu nedenle kaplama ve kaplama benzeri yüzey işlemlerinde yapışma karakteristiğini değerlendirmek için birçok teknik ve kriter standardı geliştirilmiştir. Çizik testi de uygulamasının kolay olması ve hızlı sonuç vermesi nedeniyle en çok tercih edilen yöntemlerden biri olmuştur [116, 117, 118].

Bu metot metal altlık üzerinde geliştirilen yüksek sertlikteki seramik benzeri kaplamaların veya oluşumların pratik yapışma dayanımını ve mekanik hata modlarını kapsamaktadır. Bu test çizme hareketi ile oluşturulan yüzey tabakalarında kontrollü hasarın oluşturulması ve bu hasarın değerlendirmesini içermektedir (Şekil 13). Bu yöntem ile belirli bir geometri ve boyutlardaki bir ucun (120° tavan açısında $200\ \mu\text{m}$ çaplı konik elmas uç) düz yüzeyli numune üzerinde sabit bir hız ve artan normal yüklerde çekilmesi ile yüzeyi modifiye edilmiş numunede çizik oluşturulur. Uygulanan normal yükün artışı ile yüzey tabakası ve altlık sisteminde elastik/plastik indentasyon gerilmeleri, sürtünme kuvvetleri ve kalıntı gerilmeler aracılığıyla mekanik hasarlar oluşturulur. Çizik izinde gelişen hasarların tipi ve düzeyi uygulanan yük ile değerlendirilir. Spesifik, belirli, tekrarlanan tip/düzeyde hasar oluşturan normal kuvvet, kritik çizik yükü (L_c) olarak tanımlanır. Bir kaplama/altlık sisteminde artan düzeylerdeki kaplama hasarları için bir veya daha fazla kritik yük tanımlanabilir. Çizik testinden sonra kaplama hasarları optik veya SEM ile incelenir. Görsel değerlendirmenin yanı sıra test esnasında kaydedilen sürtünme kuvveti ve akustik emisyon (AE) sinyalleri de kaplama/yüzey tabakası hasar seviyelerini belirlemede kullanılmaktadır. Kohezif hasarı temsil eden çatlama ya bağlı ilk hasarın olduğu yük alt kritik yük (L_{c1}), çizik izinde ilk delaminasyonun olduğu adezif hasarı temsil eden yük ise üst kritik yük (L_{c2}) olarak tanımlanır [116, 117, 118].



Şekil 13. Çizik testi yönteminin şematik gösterimi

Bu çalışmada çizik testlerinde ASTM C1624-05 standardına göre, 200 μm uç yarıçapına ve 120° tepe açısına sahip Rockwell-C tipi elmas konik uç kullanıldı ve çizik boyu numuneye göre 5 – 8 mm aralığında belirlendi. Bu testte yük uygulama hızı $(dL/dt)=100 \text{ N/dk.}$, çizme hızı $(dx/dt)=10 \text{ mm/dk.}$ ve maksimum çizme kuvveti olarak da 100 N alındı. Ayrıca akustik emisyon şiddeti 1,2 seçilerek uygun emisyon grafiklerinin elde edilebilmesi sağlandı. Bu testler her bir numune üzerinde üçer kez tekrarlandı ve sonuçların daha güvenilir olması sağlandı. Bu testler Şekil 14’de gösterilen CSM Revetest marka cihaz (Erciyes Üniversitesi Makina Mühendisliği) yardımıyla gerçekleştirildi. Kritik yükler, ilk akustik sinyalin alındığı nokta (L_{C1}) akustik emisyon eğrileriyle tespit edildi ve akustik emisyon sinyalinin en yüksek değeri (L_{C2}) ayrıca verildi. Ayrıca bu testler sırasında L_c ve sürtünme kuvveti kritik yük (F_t) değerleri de belirlendi. L_c AE ve L_c F_t değerlerinin oluştuğu yaklaşık noktalar SEM ile saptandı ve ayrıca alaşımlara göre ortaya çıkan hasar türleri SEM incelemeleriyle ortaya çıkarılmaya çalışıldı.



Şekil 14. Borlanmış titanyum yüzeylerine çizik testinin uygulandığı Revetest CSM Çizik testi sistemi

2.5.5. Aşınma Testi

Borlanmış titanyum yüzeylerin aşınma davranışları ise kuru ortamda ASTM G-133 standardına göre belirlenmiştir. Bu testlerde genel görünümü Şekil 15’te verilen ileri-geri hareketli “pin-on-disk” tip (UTS TRIBOMETER T30M-HT) modüler bir sürtünme-aşınma test makinası kullanılmıştır. Testler oda sıcaklığında ve kuru (yağsız) şartlarda gerçekleştirilmiştir. Testlerde aşındırıcı karşı yüzey olarak 6 mm çaplı tungsten-karbür-kobalt (WC-%6Co) esaslı bilyeler kullanılmıştır. Borlanmış numuneler borlama karışımından gelen kalıntıları gidermek için ultrasonik temizleme cihazında temizlenmiştir. Aşınma testleri $3,6 \text{ cm.s}^{-1}$ kayma hızında ve 7 N – 32 N aralığındaki normal yük değerlerinde gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda, 5 N’luk adımlarla artan normal yükler uygulanmış ve her bir yük altında numuneler toplam 200 m sabit kayma mesafesine kadar çalıştırılmıştır. Bu deneylerde 10 mm’lik strok ve 3 Hz’lik çalışma frekans uygulanmıştır. Borlama öncesi ve sonrası numunelerin yüzey pürüzlülükleri mekanik pürüzlülük ölçüm cihazı ile ölçülmüştür. Aşınma testleri sonrası numunelerin yüzeyleri ve aşınma parçacıkları SEM ile ikincil elektron (SE) ve geri saçılmış elektron (BSD) modları kullanılarak incelenmiştir. Gerek numunelerde ve gerekse WC bilyelerde meydana gelen kütleli değişimler 0,1 mg hassasiyetine sahip bir terazi ile ölçülmüştür. Bilyelerde meydana gelen hacimsel kayıplar ise aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanmıştır:

$$V = (\pi h/6) [(3d^2/4) + h^2] \quad (2)$$

Burada, $h = r^2 - [r^2 - d^2/4]^{1/2}$ olarak hesaplanan aşınma izi derinliğini, V bilye hacimsel kaybını, d aşınma izi çapını ve r bilye yarıçapını göstermektedir.



Şekil 15. Aşınma testlerinde kullanılan ileri-geri hareketli “pin-on-disk” tip (UTS TRIBOMETER T30M-HT) tribometre

2.6. Biyouyumluluk İncelemeleri

İnsan vücudunda kullanılacak malzemelerin biyolojik olarak vücutla uyumlu (biyouyumlu) olması gerekir. Malzemelerin biyouyumluluğu en basit hali ile sitotoksisite testleri yapılarak değerlendirilir. Sitotoksisite, moleküler olaylar sonucu çeşitli makro moleküllerin sentezlenmesinin engellenmesi ve buna bağlı olarak hücrenin fonksiyonlarında ve yapısında belirgin hasarlar meydana gelmesi olarak tanımlanır. Biyomalzemelerin in vitro olarak sitotoksisitesini belirlemede en yaygın kullanılan biyolojik sistemler hücre kültürleridir. Sitotoksisite testlerinde hücre kültürleri kullanılarak olası toksikolojik reaksiyonlar in-vitro olarak değerlendirilmektedir. Hücre kültürü yönteminin temel ilkesi, canlı dokulardan alınan hücrelerin in vitro koşullarda yaşama ve üremelerini sağlamaktır [119-121]. Sitotoksisite değerlendirme yöntemleri içerisinde en

çok kullanılan test hücre proliferasyon (çoğalması) değerlendirme testidir. Bu testte, biyomalzeme ile temas ettirilen kültür içerisindeki hücrelerin ISO 10993'e göre bir kaç gün sonraki sayımı ile hücre sayısındaki artış veya azalma belirlenir. Bu sayede biyomalzemenin sitotoksitesisi değerlendirilmiş olur [119-121].

Borlanmış her üç malzemenin biyoyumluluğu hücre kültürü yöntemi ile hücre proliferasyon testi kullanılarak incelendi. Bunun için 10 mm çapında 3 mm kalınlığında yüzeyi bor kaplanmış ve kaplanmamış her üç malzemeye ait diskler kullanıldı. Borlanmış malzemelerdeki hücre artışı borlanmamış malzemeler ile karşılaştırıldı. Bu amaçla borlanmamış malzemeler kontrol olarak kullanıldı.

İmplant malzemelerinin yüzey kimyasal kompozisyonu ve topografyasının kemik ile temas eden implantın biyoyumluluğunu belirleyen iki önemli faktör olduğu bildirilmektedir [44]. Bu çalışmada, her üç malzemede yüzey pürüzlükleri birbirine yakın değerlerde elde edilerek farklı yüzey kimyasal yapılarının hücre proliferasyonuna etkisini belirlenmesine çalışılmıştır. Literatürde çok geniş bir aralıkta (Ra: 0,1 μm – 7 μm) değişim gösteren pürüzlülük değerlerine sahip yüzeylerdeki hücre proliferasyonları arasında belirgin farklar olduğu bildirilmektedir. Bununla birlikte en yüksek hücre proliferasyonunu verebilecek bir pürüzlülük değeri üzerinde mutabakat da bulunmamaktadır [62, 122-133]. Bunun için kontrol olarak kullanılan borlanmamış diskler 1200 numaralı zımparaya kadar zımparalanmıştır. Bunun sonucunda yüzeydeki oksit ve kalıntılar giderilmiştir ve hücre proliferasyonunda belirgin farklar ortaya çıkarmayacak derecede birbirine yakın yüzey pürüzlülük değerleri elde edilmiştir. Borlanmış numunelere herhangi bir yüzey zımparalama işlemi uygulanmayıp, gelişen borür tabakasının hücre gelişimine etkisi değerlendirilmiştir. Hem kontrol gurubu hem de borlanmış malzemelerde elde edilen yüzey pürüzlülükler değerleri ve bu değerlerin incelemesi sonuçlar kısmında verilmiştir.

2.6.1. Hücre Kültürü

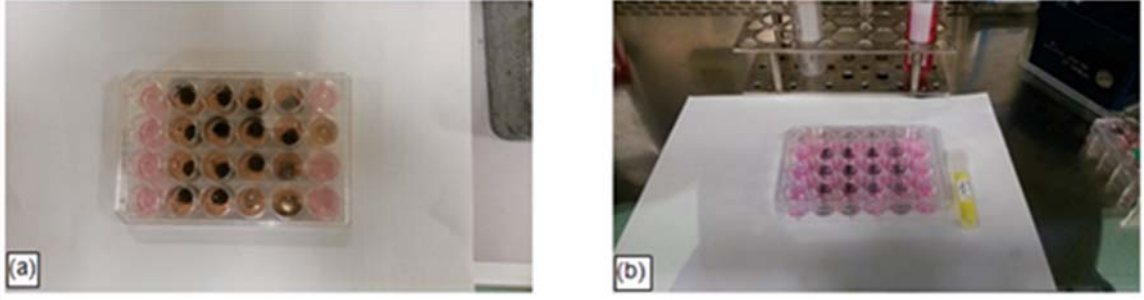
Hücre kültürü incelemeleri Trabzon Teknoloji Geliştirme Bölgesinde faaliyetlerini sürdürmekte olan Atigen-cell Hücre ve Gen Merkezi'nde (<http://www.atigencell.com/>) gerçekleştirildi. Bu incelemelerde, human osteoblast-benzeri hücreler SaOS-2 (ATCC85-HTB), % 10 fetal bovine serum (FBS) (Lonza, USA), 2 mM L-glutamin, penisilin/streptomisin ve fungizon içeren Minimum Essential Medium Alpha (Lonza, USA) kültür vasatı (α -MEM) ile T75 kültür kapları kullanılarak (Şekil 16a) % 5 CO₂

inkübatörde ve 37°C’de çoğaltıldı. Hücre üremesi kültür kabı yüzeyini % 80-90 oranında kapladığında, kültür vasatı uzaklaştırılıp hücreler Ca ve Mg içermeyen fosfat tamponlu tuzlu su (PBS) ile yıkandıktan sonra tripsin/EDTA (Lonza, USA) kullanarak süspansiyon haline getirildi. Ardından hücre sayımı yapıldı. Steril 48-kuyucuklu kültür kabının kuyucuklarına yerleştirilen her bir disk üzerine 1×10^4 hücre süspansiyonu eklendi ve inkübatöre kaldırıldı.

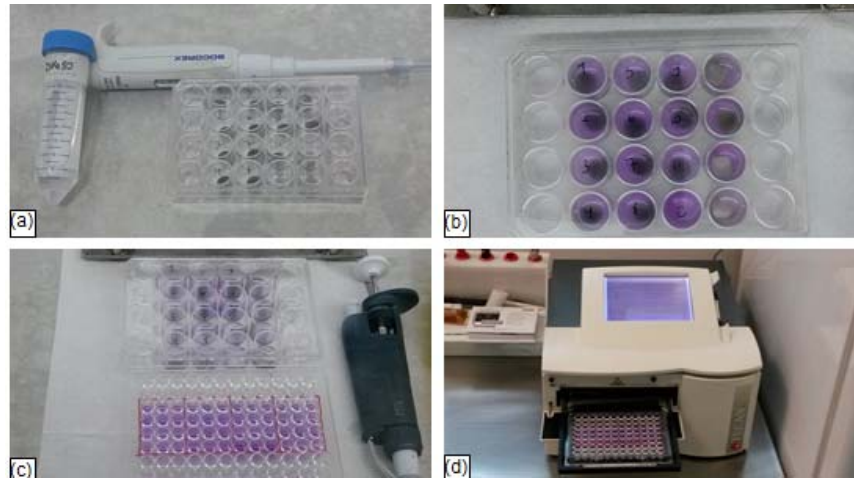
2.6.2. Hücre Proliferasyon Testi ve SEM Analizi

Diskler steril penset yardımıyla 72 saat sonra alınıp her bir kuyucuğunda 0,5 ml % 2 FBS katkılı α -MEM kültür vasatı içeren 24-kuyucuklu kültür kabının kuyucuklarına ayrı ayrı yerleştirildi. Kuyucuklara MTT ((4,5-dimethyl-thiazoyl)-2,5-diphenyl-SH-tetrazolium bromide) solüsyonundan 0,04 ml ilave edildi (Şekil 16b), yavaşça karıştırıldıktan sonra 3 saat süre ile % 5 CO₂ inkübatörde 37°C’de bekletildi. Süre bittiğinde MTT solüsyonu mikropipet yardımı ile tamamen uzaklaştırıldı (Şekil 17a) ve kuyucuklara 0,4 ml dimetil sülfoksit (DMSO) ilave edildi ve inkübatörde 30 dakika bekletildi. Oluşan mavi-menekşe renk (Şekil 17b) absorbansını (OD) ölçmek için 0,1 ml örnekler (Şekil 17c) alınıp 96-kuyucuklu mikropleytin kuyucuklarına yerleştirildi ve mikropleyt okuyucusuna (Tecan Sunrise) yerleştirilerek 570/630 nm’de okutuldu (Şekil 17d). Test ve kontrol disk örnekleri ile elde edilen OD₅₇₀ değerlerinin ortalaması alınıp grafikte karşılaştırmalı olarak gösterildi.

Hücre proliferasyon testi sırasında ayrı kuyucuklara yerleştirilen test ve kontrol diskler üzerine yukarıdaki gibi hücre süspansiyonundan ilave edildi ve % 5 CO₂ inkübatörde 37°C’de inkübe edildi. 72 saat sonra, kuyucuklardaki kültür vasatı uzaklaştırıldı diskler PBS ile 2 kez yıkandı. Daha sonra PBS uzaklaştırılıp kuyucuklara PBS ile hazırlanan % 2,5 v/v glutaraldehit ve %4 v/v paraformaldehit karışımı (1:1) ilave edildikten sonra 30 dakika fikzasyon işlemi yapıldı [134]. Fikzasyon işlemi müteakip diskler PBS ile ardından distile su ile yıkanıp dehidratasyon işlemi için % 50, % 70, % 80, % 90 ve % 100 yoğunluğundaki etanol ile 15’er dakika muamele edildi. Son olarak diskler etanol ve hexamethyl disilazane (HMDS) içerisinde (1:1) 15 dakika bekletilip kurumaya bırakıldı. Hücrelerin morfolojik analizi için diskler plazma kaplama yöntemi ile altın kaplanıp SEM ile incelendi.



Şekil 16. (a) Kuyucuklar içerisinde yerleştirilen diskler, (b) 48 saat sonra kuyucuklara MTT boyası eklenmesi üzerine SaOs hücre süspansiyonundan ilave edilmesi



Şekil 17. (a) Kuyucuk içeriğinin dökülüp disk üzerindeki MTT ile boyanmış hücreler içerisindeki formazan kristallerin DMSO ile çözündürülmesi, (b) DMSO ilave edildikten sonra oluşan renk, (c) Renk yoğunluğunu belirlemek için 24-kuyucuklu kaptan 96 kuyucuklu kaba örneği aktarımı, (d) Mikropleyt okuyucuda renk yoğunluğu ölçümü (570 nm)

3. BULGULAR VE İRDELEME

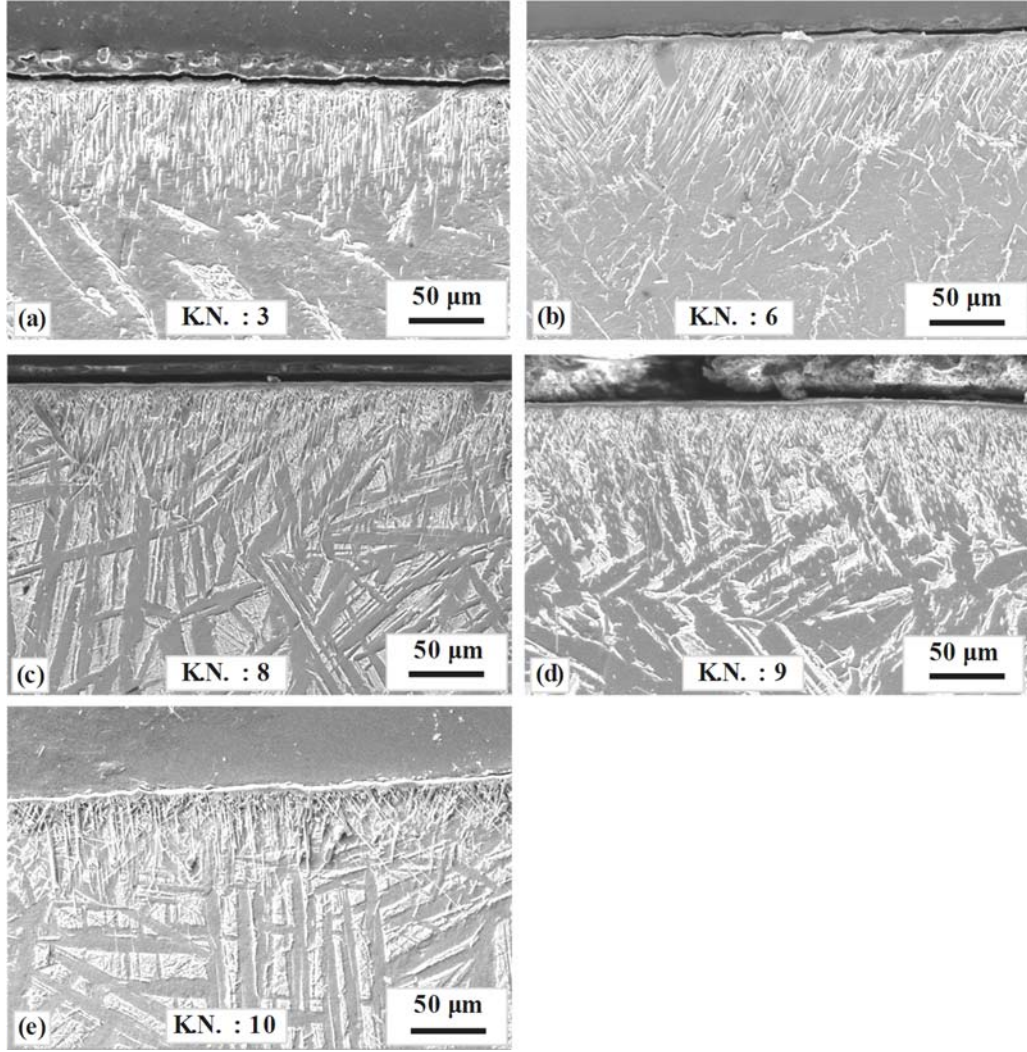
3.1. Mikroyapısal İncelemeler

3.1.1. Optimum Borlama Karışımı Bileşen Oranlarının Belirlenmesi

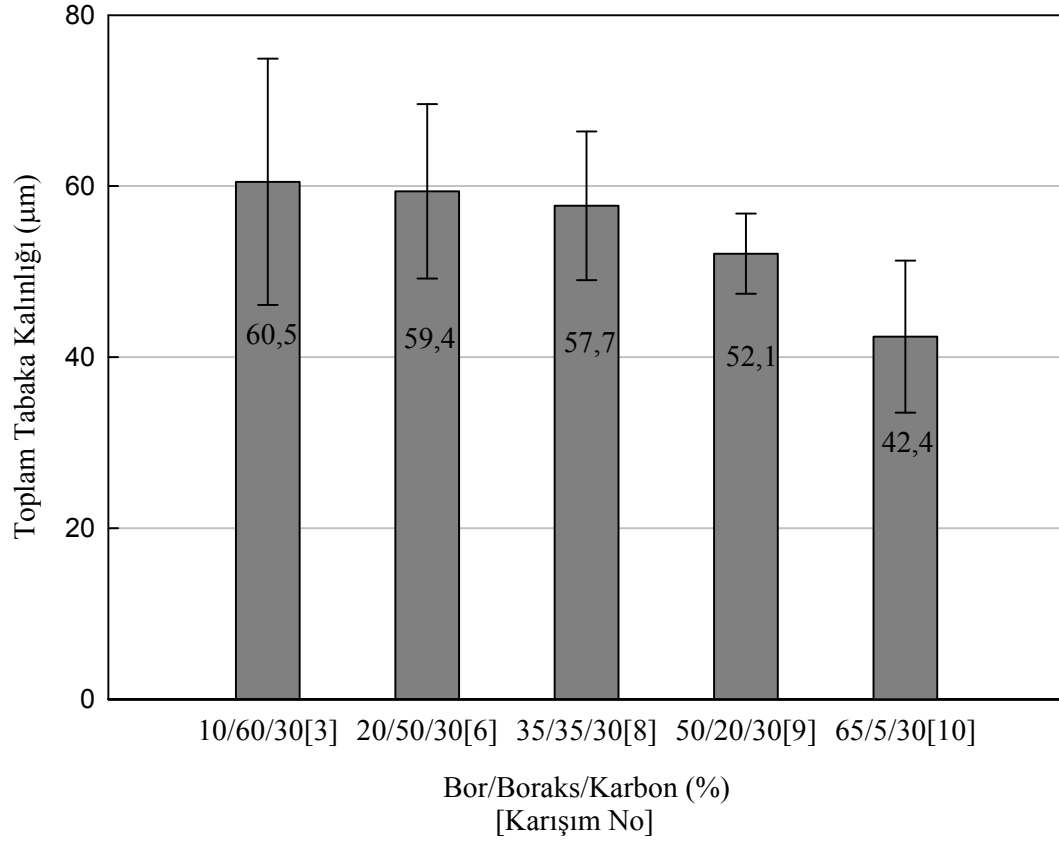
Tez kapsamında öncelikle kutu borlama işlemlerinde kullanılacak optimum borlama karışımı bileşimlerinin belirlenmesine yönelik çalışmalar gerçekleştirildi. Bu öncü çalışmalarda seçilen titanyum deney malzemelerinden ticari saflıktaki Grade-2 Ti esas alındı. Çalışmalarda amorf bor, susuz boraks ve aktif karbondan oluşan bir karışım temel olarak alındı ve söz konusu karışımı oluşturan bileşenlerin bileşim oranları değiştirildi. Bu deneyler 950 °C sabit sıcaklık ve 24 saat sabit sürede gerçekleştirildi. Bu bileşim oranına bağlı olarak elde edilen borlanmış yüzey altı SEM görüntüleri Şekil 18'de ve bu görüntülerden elde edilen borlama tabaka kalınlıkları ise Şekil 19'de gösterilmiştir. Ayrıca 8 nolu karışım (%35 amorf bor, %35 susuz boraks, %30 aktif karbon) ile borlanan numunede elde edilen XRD sonuçları da Şekil 20'de verilmiştir. Buna göre, Tablo 12'de bileşim oranları verilen 3, 6, 8, 9 ve 10 nolu karışımlar ile borlanan numunelerde monolitik TiB₂ ve TiB viskerlerden oluşan bir borür tabakası elde edilmiştir. Diğer karışımlar (1, 2, 4, 5, 7, 10) ile borlanan numunelerde ise yeterli borür tabakası oluşmamış veya oluşan tabakalarda ise fonksiyonelliği etkileyecek birtakım süreksizlikler meydana gelmiştir.

Bu çalışmalarda en yüksek tabaka kalınlıkları susuz boraks oranının en yüksek olduğu 3 nolu karışımda elde edilmiştir (Şekil 18 (a) ve Şekil 19). %10 amorf bor, %60 susuz boraks ve %30 aktif karbon içeren bu karışımda toplam tabaka kalınlığı 60,5 µm olarak ölçülmüştür. Diğer karışımlarda susuz boraks miktarı azaldıkça toplam tabaka kalınlığının da azalarak, %5 susuz boraks içeren 10 nolu karışımda en düşük değerini almıştır. Bu karışım ile borlama sonrası toplam tabaka kalınlığı 42,4 µm olarak ölçülmüştür (Şekil 19). 3, 6, 8, 9 ve 10 nolu karışımlarda dolgu malzemesi olarak kullanılan aktif karbon oranı karışımların tümünde %30 olarak sabit tutulmuştur. Aktif karbon oranının minimum seviyede sabit tutulduğu bu karışımlarda amorf bor ve susuz boraks oranları birbirlerine göre değiştirilmiş ve bu değişimin toplam tabaka kalınlığı üzerindeki etkisi incelenmiştir. Bu açıdan bakıldığında, susuz boraks oranının sırasıyla 3, 6, 8, 9 ve 10 nolu karışımlarda azaltılması toplam borür tabakası kalınlığı üzerinde direkt

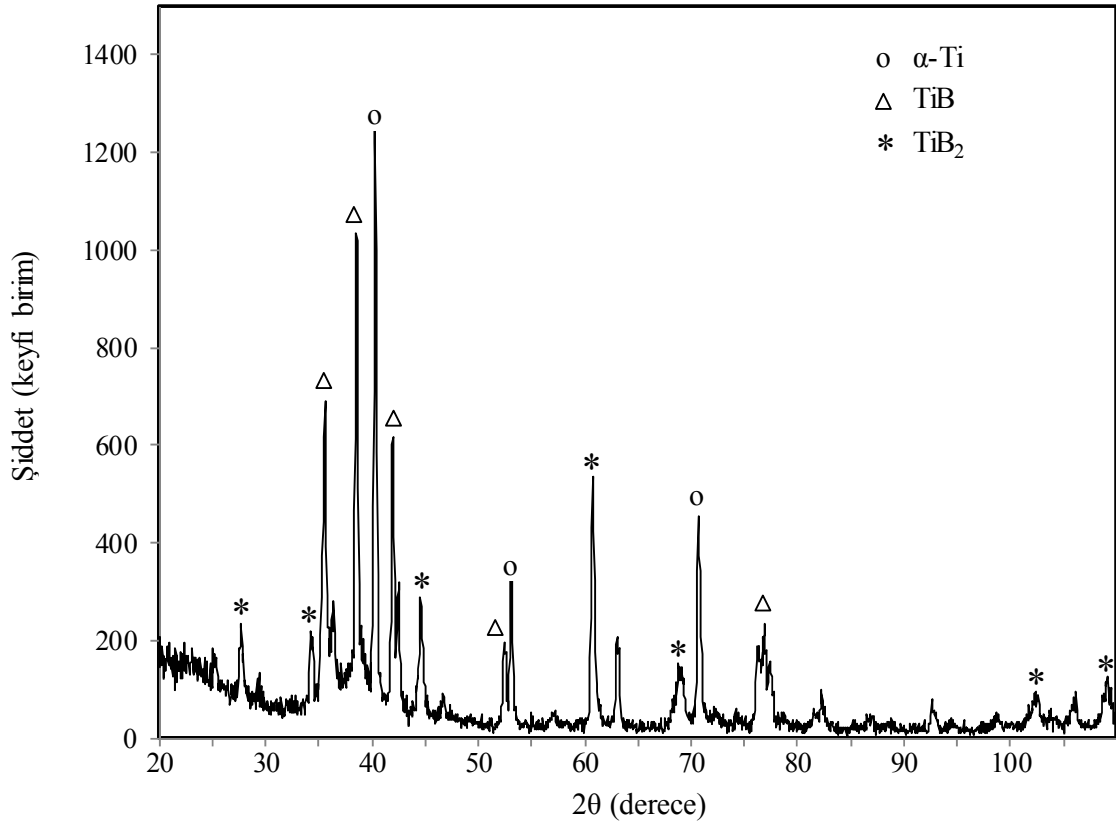
bir etki yaparak elde edilecek tabaka kalınlığının da azalmasına neden olmuştur. Aktif karbonun %30 oranında sabit tutulduğu düşünüldüğünde, susuz boraksın azalması, aynı zamanda bor kaynağı olan amorf bor miktarının artması anlamına gelmektedir. Ancak artan amorf bor miktarına rağmen bu karışımda toplam tabaka kalınlığı azalmaktadır. Bu durum amorf bor miktarının toplam tabaka büyümesi üzerinde etkisiz veya susuz borakstan daha az etkili olduğunu göstermektedir. Öte yandan, difüzyon devam ederken susuz boraks içinde azalan borun başka bir bor kaynağından (amorf bordan) takviye edilmesi gerekmektedir. Susuz boraks oranının %35'in altına indiği durumlarda (%20 ve %5 susuz boraks içeren 9 ve 10 nolu karışımlarda olduğu gibi) toplam borür tabakasındaki azalma, %35'in üzerinde susuz boraks karışımı ile gözlemlenen azalmaya nazaran çok daha fazla olmuştur (Şekil 19). Bu durum toplam tabaka kalınlığında %35 susuz boraks oranının kritik bir eşik olduğunu göstermektedir. Dolayısıyla %35'lik oran kullanılan borlama karışımlarında optimum susuz boraks oranı olarak kabul edilip devam eden çalışmalarda kullanılmıştır. Buna göre toplam tabaka kalınlığı esas alındığında, borlama karışım oranlarının etkinliği üzerinde yapılacak sıralama 3, 6, 8, 9 ve 10 nolu karışımlar şeklinde ortaya çıkmıştır.



Şekil 18. Farklı oranlardaki borlama karışımları ile yapılan borlama sonrası ticari saflıktaki Grade-2 Ti numunelerin borlama tabakalarına ait kesit SEM görüntüleri (karışım no (K.N.) (% amorf bor - % susuz boraks - % aktif karbon)): (a) 3 (10-60-30), (b) 6 (20-50-30), (c) 8 (35-35-30), (d) 9 (50-20-30) ve (e) 10 (65-5-30) nolu karışımlar



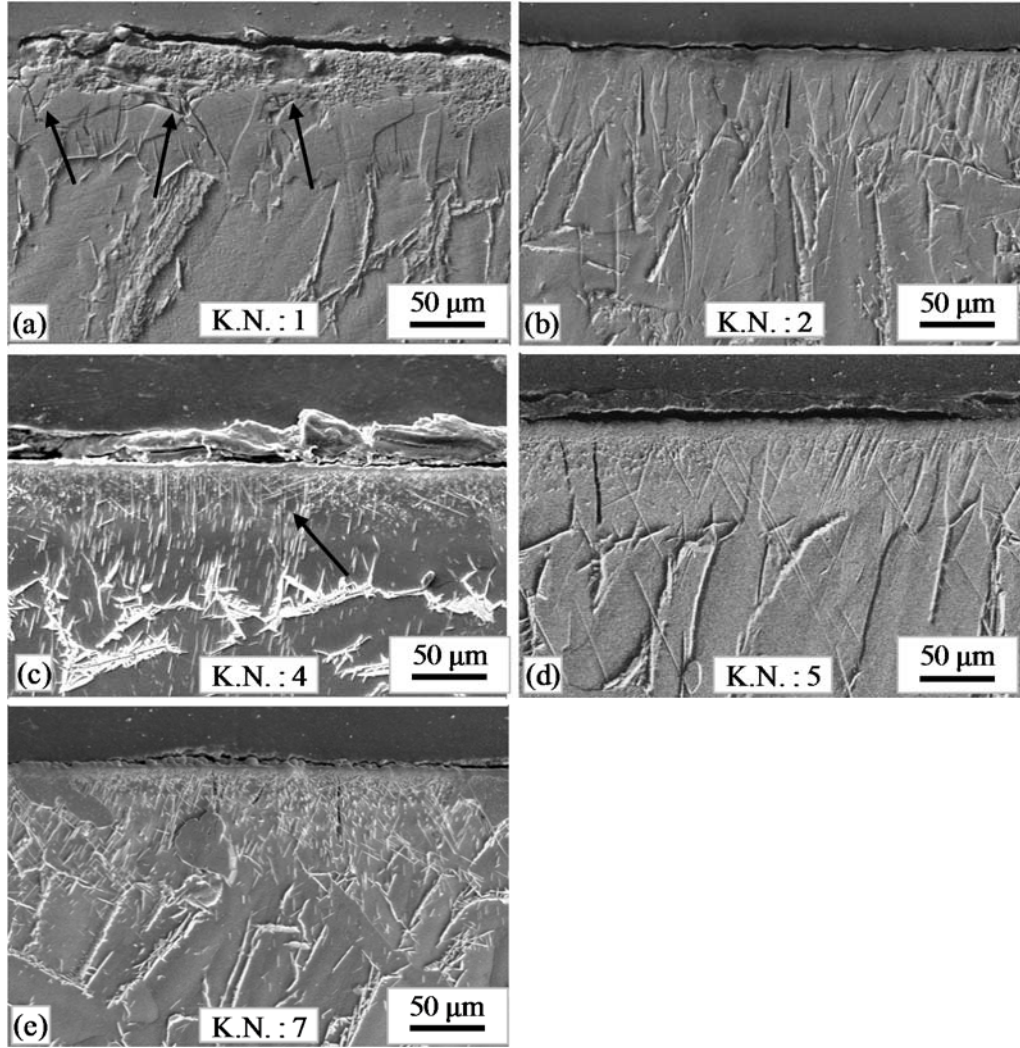
Şekil 19. Bor karışımı bileşim oranlarının ticari safliktaki Grade-2 Ti malzeme yüzeyinde elde edilen toplam borür tabaka kalınlığına etkisi



Şekil 20. %35 amorf bor, %35 susuz boraks ve %30 aktif karbon içeren 8 nolu karışım ile 950 °C'de 24 saat borlanan Grade-2 Ti numuneden elde edilen x ışınları deseni

Denenen karışımlardan 1, 2, 4, 5 ve 7 nolu karışımlar ile borlama sonucu ticari saflıktaki Grade-2 Ti malzemede elde edilen borlama tabakalarını gösteren SEM resimleri Şekil 21'de gösterilmiştir. Bu karışımların sırasıyla % amorf bor - % susuz boraks - % aktif karbon bileşim oranları sırasıyla 1 nolu karışımında 5 – 5 – 90, 2 nolu karışımında 5 – 20 – 75, 4 nolu karışımında 20 – 5 – 75, 5 nolu karışımında 20 – 20 – 60 ve 7 nolu karışımında 35 – 5 – 60 olarak ayarlanmıştır. Şekil 21'teki resimlerden görüldüğü gibi, genel olarak bu karışımlar ile borlanan numunelerin yüzeyinde sürekli nitelikte bir TiB₂ ve yoğun bir TiB visker tabakasının oluşmadığı ve bazı numunelerde yüzeye dik çatlaklar ile borür tabakalarında dökülmelerin ve süreksizliklerin (Şekil 21'de ok ile gösterilmiştir) olduğu dikkati çekmektedir. Bu karışımların ortak özelliği aktif karbon oranının %60 ve üzerinde olmasıdır. Bu durum artan karbon miktarı ile difüzyon tabakasında kırılmanın, dökülmenin ve çatlak oluşum eğiliminin arttığını göstermektedir. En yüksek karbon oranına (%90 aktif karbon) sahip 1 nolu karışım ile borlanan numunede herhangi bir borür yapısının gelişmediği ve titanyum malzeme yüzeyinde karbürizasyona benzer bir tabakanın

oluştugu görülmektedir (Şekil 21 (a)). Borlama sırasında bu türden oluşumlar daha önce yapılan çalışmalarda da vurgulanmıştır [22, 23]. Oluşan bu tabakada yüksek kırılmalardan dolayı kırılma ve ayrılmaların yanı sıra farklı yönlerde gelişen çatlakların varlığı da dikkat çekmektedir. 2, 4, 5 ve 7 nolu karışımlar ile borlanan diğer numunelerde TiB viskerlerinin az sayıda, seyrek oluştuğu görülmektedir (Şekil 21 (b)-(e)). Ayrıca, bu karışımlar ile borlama sonrası monolitik tabakanın ya hiç oluşmadığı ya da oluşan tabakanın sürekliliğinin olmadığı görülmektedir.

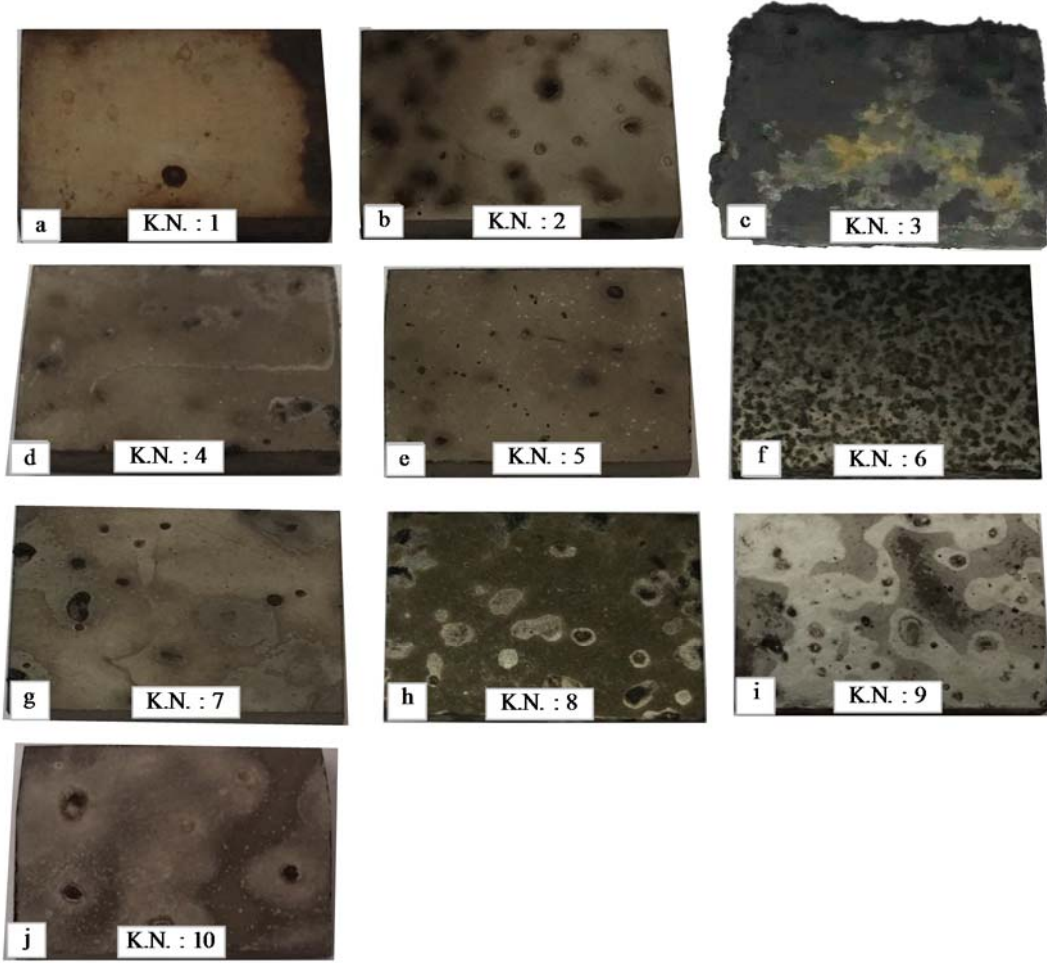


Şekil 21. Farklı oranlarda borlama karışımları ile yapılan borlama sonrası ticari saflıktaki Grade-2 Ti numunelerinin borlama tabakalarına ait kesit SEM görüntüleri (karışım no (K.N.) (% amorf bor - % susuz boraks - % aktif karbon)): (a) 1 (5-5-90), (b) 2 (5-20-75), (c) 4 (20-5-75), (d) 5 (20-20-60) ve (e) 7 (35-5-60) nolu karışımlar

Bu nedenle 1, 2, 4, 5 ve 7 nolu karışımların titanyum yüzeyinde bağdaşık, sürekliliği olan kararlı ve tok bir borür tabakasının elde edilmesi için uygun olmadıkları kanaatine varılmıştır ve devam eden optimum borlama esasına dayanan optimizasyon çalışmalarında bu borlama karışımları kullanılmamıştır.

Öte yandan özellikle endüstriyel uygulamalarda, borlanan iş parçasının borlama karışımı içerisinden rahat bir şekilde çıkarılabilmeleri, yüzeylerinin temiz ve görseelliğinin iyi olması önem arz etmektedir. Bu nedenle tüm karışımlar bu açıdan da değerlendirilmiş ve borlanan numunelerin yüzeyleri Şekil 22’de verildiği gibi makroskopik olarak da incelenmiştir. Buna göre, aktif karbon oranının nispeten daha yüksek olduğu 1, 2, 4, 5 ve 7 nolu karışımlarla yapılan borlama sonrası numune yüzeylerinin daha temiz olduğu, karışımdaki herhangi bir ajanın/partikülün numune yüzeyine yapışmadığı ve numunelerin borlama ajanlarından daha kolay çıkarıldığı görülmektedir. Bu karışımların ortak özelliği aktif karbon oranının %50’nin üzerinde olmasıdır. Öte yandan, %65 amorf bor, %5 susuz boraks ve %30 aktif karbon içeren 10 nolu karışımda da benzer temiz bir yüzey elde edilmiştir (Şekil 22 (j)). Bu borlama karışımında ise hem aktif karbon oranı (%30) hem de susuz boraks oranı (%5) düşüktür. Aktif karbon ve susuz boraks oranlarının birbirlerine yakın olduğu 8 ve 9 nolu karışımlarda ise yüzeyde belli oranda kararma olmasına rağmen, borlama ajanlarının yüzeye yapışmadığı ve numunelerin borlama sonrası karışım içerisinden rahatça çıkarılabildiği görülmüştür (Şekil 22 (h) ve (i)). Borlama sıcaklığı olan 950 °C’de borlama işleminde karışım bileşenlerinden susuz boraks ($T_{erg}=741$ °C) sıvı halde, aktif karbon ise ($T_{erg}= 3550$ °C) katı halde bulunmaktadır. Bu nedenle, karışım içerisindeki susuz boraks oranının artmasının numunelerin borlama karışımı içerisinden temiz şekilde çıkarılmasını sağlayan aktif karbonun etkinliğinin de azalmasına neden olduğu söylenebilir. Bu durum karışım içerisinde susuz boraks oranının düşük olması veya göreceli olarak yüksek susuz boraks oranına karşılık aktif karbon oranının da yükseltilmesi gerekliliğini ortaya çıkarmaktadır. Bunun tam tersi olarak, yüksek susuz boraks oranı ve göreceli olarak daha düşük karbon oranı içeren 3 (% 10 amorf bor-% 60 susuz boraks-%30 aktif karbon) ve 6 (% 20 amorf bor-% 50 susuz boraks-%30 aktif karbon) nolu karışımların yüzeylerinde borlama kalıntılarının kabuk şeklinde veya ince ve yoğun olarak yapıştığı görülmektedir (Şekil 22 (c) ve (f)). Bu nedenle 3 ve 6 nolu karışımların yüzey görünümleri ve etkinlikleri açısından endüstriyel kullanıma uygun olmadıkları kanaatine varılmıştır. Dolayısıyla bu kapsamdaki çalışmalarda %60’ın üzerinde susuz boraks içeren karışımların da uygun olmayacağı düşünüldüğünden bu oranın üzerinde susuz boraks içeren bir karışım

da denenmemiştir.



Şekil 22. Grade-2 Ti numunelerin farklı borlama karışımları ile 950 °C'de 24 saat borlanması sonucu elde edilen numune yüzeylerine ait makro görüntüler. Karışım no (K.N.) : (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4, (e) 5, (f) 6, (g) 7, (h) 8, (i) 9 ve (j) 10

Yukarıda verilen ve borlama karışımı bileşen oranlarına yönelik olarak gerçekleştirilen öncü ve optimizasyona dayalı çalışmalarda 8 nolu karışımın optimum çıktılar verdiği sonucuna varılmıştır. Çünkü bu karışım titanyum malzeme yüzeyinde monolitik TiB₂ ve TiB viskerlerden oluşan ve yeterli bir tabaka kalınlığına (57,7 µm) sahip bir yapının oluşmasına neden olduğu ve oluşan bu yapının çatlaksız ve titanyum altlık ile bağdaşık olduğu görülmektedir. Ayrıca, borlama karışımından çıkan numunelerin yüzey temizliği dikkate alındığında da bu karışımın kabul edilebilir sonuçlar ortaya koyduğu söylenebilir. Bu nedenle, bundan sonraki çalışmalarda %35 amorf bor, %35 susuz boraks ve %30 aktif karbon içeren 8 nolu karışım optimum borlama karışımı olarak alınmış ve

devam eden çalışmalarda borlama ajanı olarak kullanılmıştır.

3.1.2. Optimum Bileşimde Optimum Borlama Sıcaklığının Belirlenmesi

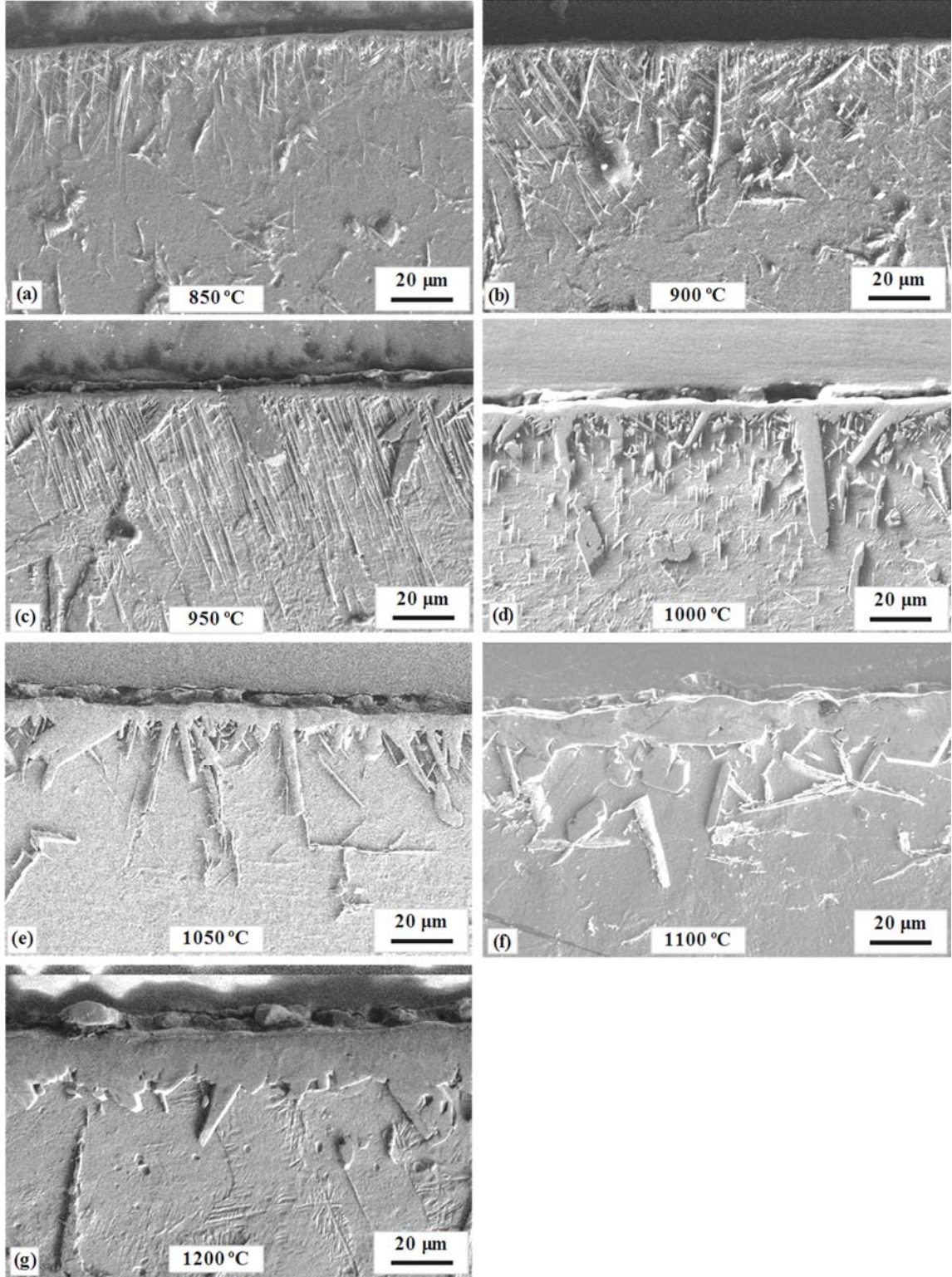
Optimum borlama sıcaklığı ve süresinin belirlendiği bu çalışmalarda daha önce Grade-2 Ti için belirlenmiş olan optimum borlama karışımı (8 nolu karışım) kullanıldı. Bu kapsamdaki çalışmalar Tablo 8’de verildiği gibi 850 °C – 1200 °C sıcaklık aralıklarında seçilen farklı sıcaklık değerlerinde gerçekleştirildi. Bu çalışmada seçilen her üç titanyum esaslı malzemeye (α -tipi Grade-2 Ti, ($\alpha+\beta$)-tipi Ti-6Al-4V ve β -tipi Ti-45Nb) her bir sıcaklıkta 24 saat süreyle borlama yapıldı ve sıcaklığa bağlı olarak her bir titanyum altlık numunede oluşan borür tabakası gelişimi incelenerek optimum borlama sıcaklık değeri belirlendi.

3.1.2.1. Ticari Safılıktaki α -Tipi (Grade-2) Titanyum

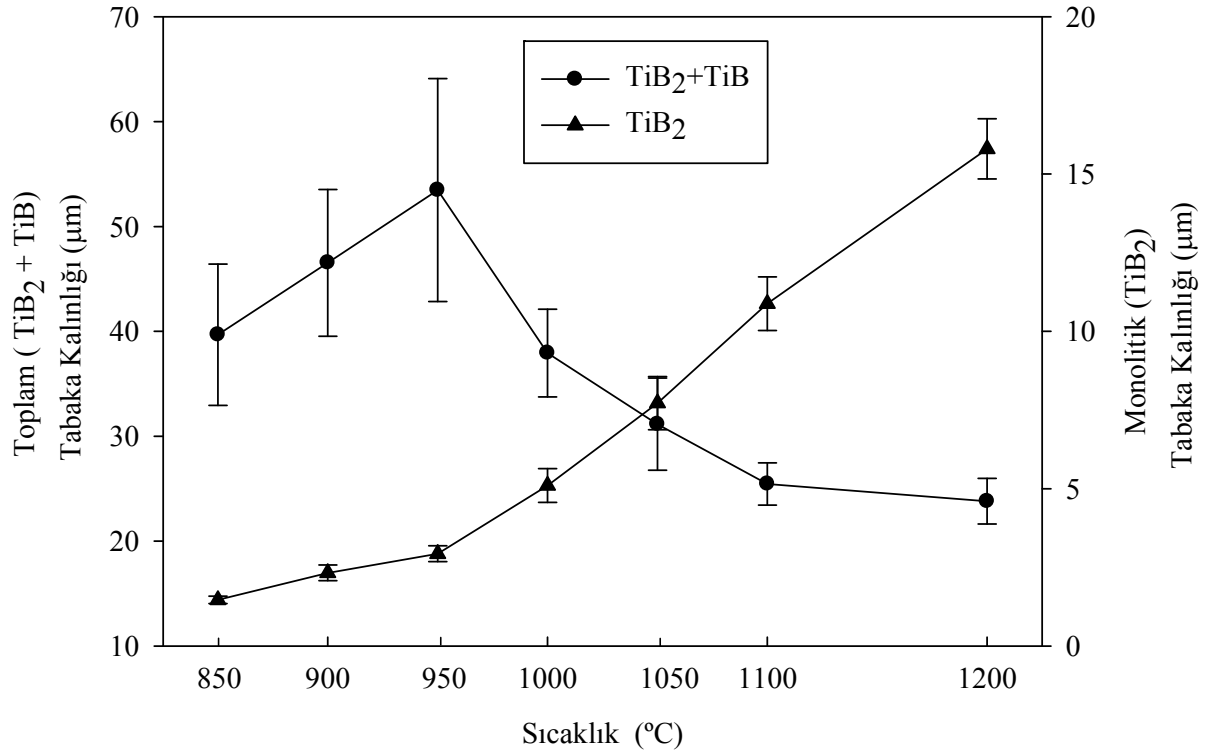
α -tipi Grade-2 Ti malzemede uygulanan borlamanın sıcaklığa göre yüzey ve yüzey altında oluşturduğu borür tabakalarının gelişimini gösteren SEM kesit resimleri Şekil 23’te ve bu resimlerden belirlenen tabaka kalınlıkları ise Şekil 24’te gösterilmiştir. Bu resimlerden de görüldüğü gibi, 850 °C ve 900 °C’de 24 saat süreyle uygulanan borlama numune yüzeyinde çok ince ve monolitik formda bir TiB₂ tabakası ile bunun altında visker şeklinde TiB oluşumuna neden olmuştur (Şekil 23 (a) ve (b)). 850 °C’de borlanan numunede toplam tabaka kalınlığı 39,3 μm olarak ölçülürken bu değer 900 °C’de uygulanan borlama sonrası 46,5 μm olmuştur. Ancak bu sıcaklık artışı ile monolitik TiB₂ faz kalınlığında dikkate değer bir artış görülmemiştir (Şekil 24). Nitekim 850 °C’de borlanan numunede 1,5 μm olan TiB₂ tabaka kalınlığı 900 °C’de borlama sonucu ancak 2,3 μm ’a çıkmıştır. Borlama sıcaklığının 950 °C’ye çıkarılması ile en yüksek toplam borür tabaka kalınlığına (57,5 μm) ulaşıldı (Şekil 24). Ancak sıcaklıktaki bu artış da yine monolitik TiB₂ faz kalınlığında (2,9 μm) bir önceki sıcaklık sonucu elde edilen kalınlığa göre dikkate değer bir artışa neden olmadı.

Oluşan TiB viskerlerin morfolojik yapısı da sıcaklığa bağlı olarak değişmektedir. Buna göre 850 °C ve 900 °C’de uygulanan borlamalar sonucu nispeten en/boy oranı çok yüksek saç teli morfolojisinde viskerler oluşurken, 950 °C’den itibaren bu form değişmeye

başlamıştır. Bu sıcaklıkta ancak birkaç viskerde görülen ende kabalaşma ve boyda kısalma durumu artan sıcaklıkla birlikte tüm yapıya hakim olmaya başlayarak oluşan visker morfolojisi tamamen değişmektedir (Şekil 23(c)). TiB visker morfolojisinde değişim ile TiB visker tabaka kalınlığı 950 °C borlama sıcaklığına kadar artmakta ve ardından artan borlama sıcaklığı ile azalmaktadır. Buna rağmen tüm işlem sıcaklıklarında monolitik TiB₂ tabakası üniform bir şekilde kalınlaşmaktadır. Bu nedenle, saç teli morfolojisindeki TiB viskerlerin toplam tabaka kalınlığına katkısı TiB₂ tabakasından çok daha fazla olduğu için, 950 °C'den itibaren boyda kısalma ile toplam tabaka kalınlığında azalma meydana gelmektedir. Dolayısıyla, toplam tabaka kalınlığı 950°C borlama sıcaklığına kadar önce artmakta, bu sıcaklıktan sonra ise monolitik TiB₂ fazının kalınlaşmasına rağmen azalmaktadır. Monolitik TiB₂ tabaka kalınlığı özellikle 1000 °C ve üzerindeki sıcaklıklarda uygulanan borlama işlemleri sonrası çok daha fazla artmaktadır (Şekil 23 (d)). Nitekim bu çalışmadaki en yüksek borlama sıcaklığı olan 1200 °C'de uygulanan borlama ile monolitik TiB₂ kalınlığı (15,5 µm) TiB tabakası kalınlığının (7,5 µm) üzerine çıkmaktadır (Şekil 23(g)).



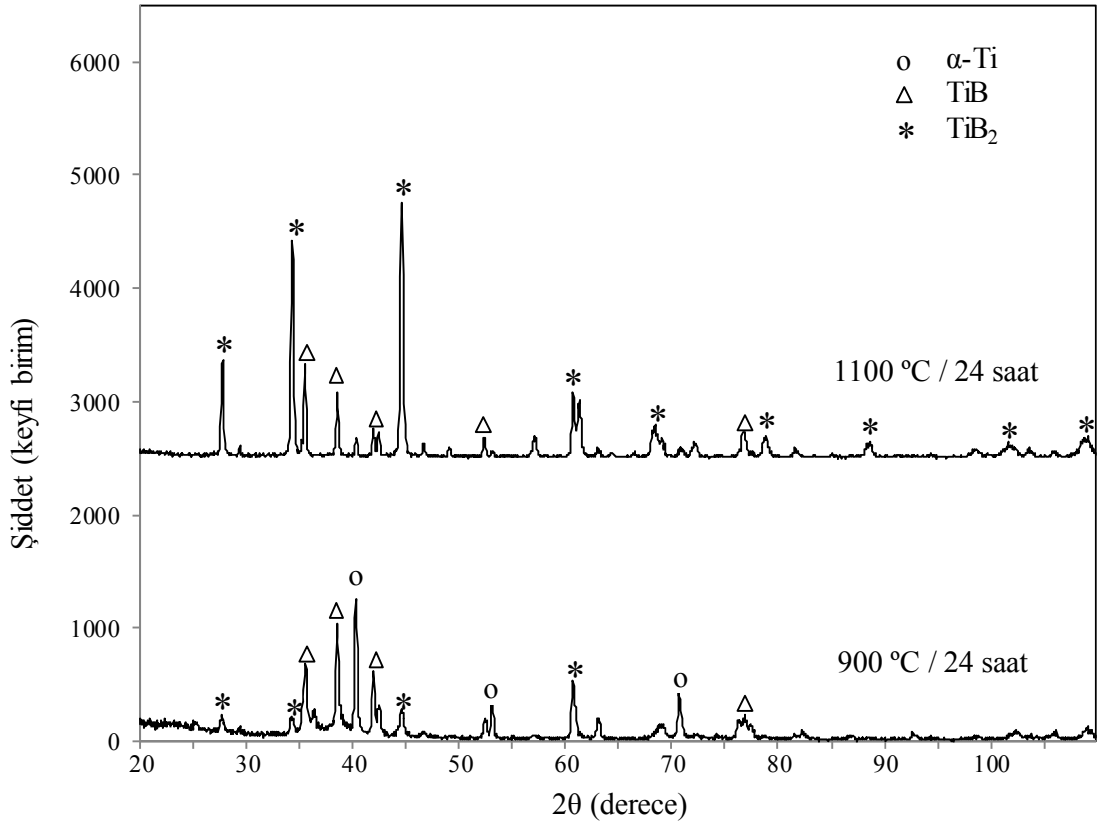
Şekil 23. α -tipi Grade-2 Ti'da oluşan borlama tabakasına borlama sıcaklığının etkisini gösteren SEM kesit resimleri. Borlama sıcaklıkları: (a) 850 °C, (b) 900 °C, (c) 950 °C, (d) 1000 °C, (e) 1050 °C, (f) 1100 °C ve (g) 1200 °C



Şekil 24. α -tipi Grade-2 Ti'da oluşan borür tabaka kalınlıklarının 24 saat süreyle uygulanan borlama sıcaklığına göre değişim

Sıcaklığa bağlı olarak gelişen borür tabakasının faz yapısı ise XRD yöntemi ile incelendi. Ancak burada sadece 900 °C ve 1100 °C'de 24 saat borlama sonucu elde edilen X-ışını desenlerine yer verilmiştir (Şekil 25). Şekil 23'te gösterilen borür tabakalarının kesit resimleri incelendiğinde, 900 °C ve 1100 °C'de borlama ile morfolojik olarak birbirinden tamamen farklı borür tabakalarının meydana geldiği görülmektedir. Bu iki farklı tabaka diğer sıcaklıklarda morfolojik olarak aynı kalmakla birlikte ancak boyutsal değişim göstermektedir. Bu nedenle diğer tüm sıcaklıkları da temsil edecek şekilde 900 °C ve 1100 °C'de borlanan numuneler üzerinde XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. Buna göre her iki sıcaklıkta da Grade-2 Ti malzeme yüzeyinde TiB₂ ile TiB fazlarının oluştuğu görülmektedir. 950°C'de uygulanan borlama sonrası numunede oluşan TiB faz konsantrasyonu göreceli olarak monolitik TiB₂ fazından daha yüksektir. Bu durum Şekil 23 (b)'de görülen çok ince TiB₂ ve nispeten daha kalın TiB visker tabaka oluşumunu da doğrulamaktadır. Yine XRD desenlerinden; 900 °C'de uygulanan borlama ile oluşan çok ince TiB₂ tabakasından dolayı TiB viskerleri arasında yer alan α -Ti fazı en şiddetli pike sahiptir. Grade-2 Ti'a 1100 °C'de uygulanan borlama ile altlık yüzeyinde daha kalın bir

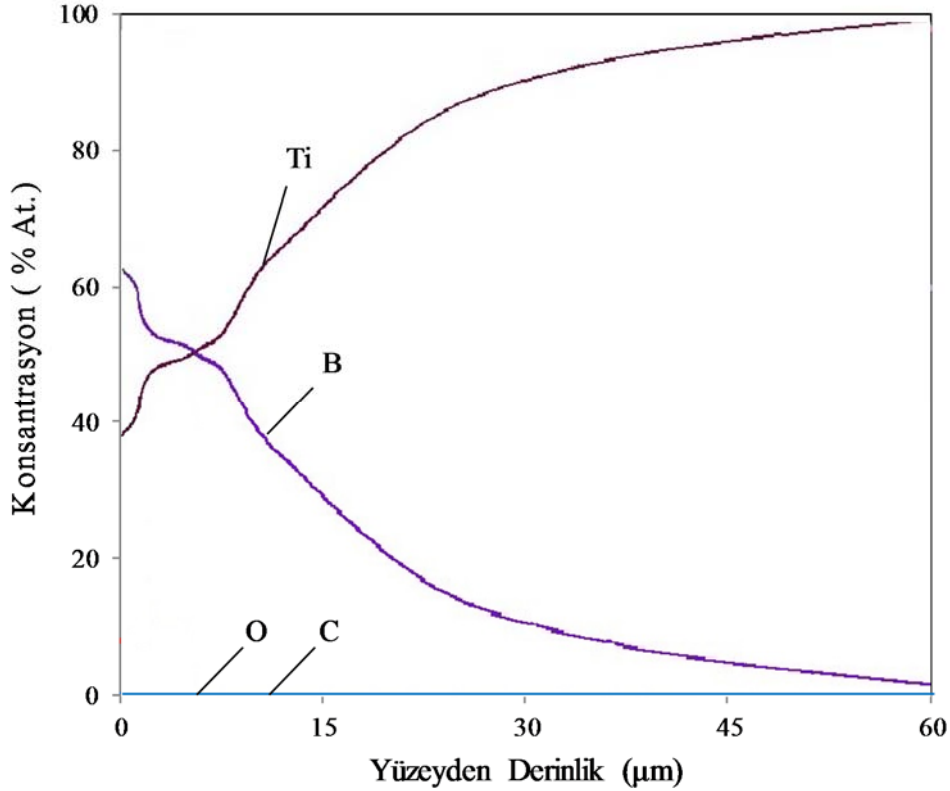
TiB₂ tabakası oluşmakta ve dolayısıyla TiB fazına ait difraksiyon piki büyük oranda baskılanmaktadır. Bu nedenle TiB₂ fazına ait pik şiddetli çok daha yüksek olarak gerçekleşmektedir (Şekil 25). Bu durum ayrıca Şekil 23 (f)'de gösterilen kalın TiB₂ fazının oluşumu ile de uyumludur. Bunun yanında, 1100 °C gibi yüksek bir sıcaklıkta yapılan borlama sonrası elde edilen XRD desenlerinde herhangi bir oksit içeren faza ait pik bulunmamaktadır. Bu durum borlama karışımında yer alan oksit indirgeyici aktif karbonun ve potayı seramik pasta ile izole etmenin borlama işleminde oksitlenmenin önlenmesinde etkili olduğunu göstermektedir.



Şekil 25. 900 °C ve 1100 °C'de 24 saat süreyle uygulanan borlama işlemleri sonrası Grade-2 Ti malzemede oluşan borür tabakalarına ait faz yapılarını gösteren XRD desenleri

1100 °C'de 24 saat uygulanan borlama sonrası numune yüzeyinde gelişen borür tabakasının kimyasal profili GDOES analizi ile incelendi (Şekil 26). Borür tabakasının en üst yüzeyinde bor elementi konsantrasyonunun titanyuma göre çok daha yüksek olduğu görülmektedir. Bor elementinin atomik konsantrasyonu titanyum elementinin yaklaşık iki

katına kadar çıkmaktadır. Yüzeyden itibaren derinlik arttıkça bor konsantrasyonu azalarak yaklaşık 5 μm derinlikte titanyuma eşit duruma gelmektedir. Bu derinlikten itibaren bor konsantrasyonu aşamalı olarak azalırken titanyum konsantrasyonu da artmaktadır. Yüzeyde ve borür tabakası boyunca oksijen ve karbon elementleri yapıda bulunmamaktadır.



Şekil 26. 1100 °C’de 24 saat borlama uygulanan Grade-2 Ti malzeme yüzeyinde gelişen borür tabakasının yüzeyden itibaren derinlik boyunca kimyasal konsantrasyon profilini gösteren GDOES analizi

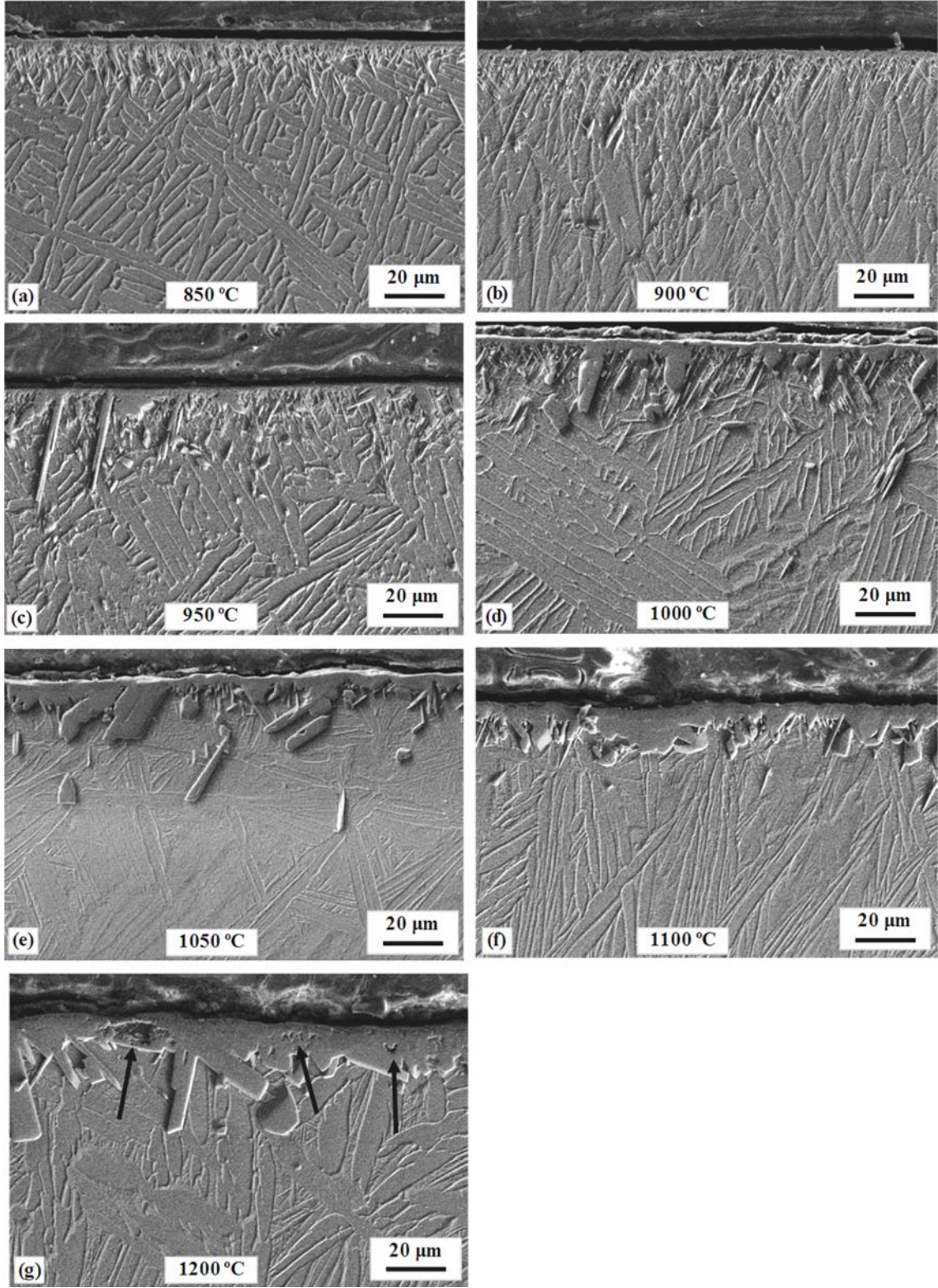
3.1.2.2. ($\alpha+\beta$)-Tipi Ti-6Al-4V Alaşımı

($\alpha+\beta$)-tipi Ti-6Al-4V alaşımından üretilen numunelere uygulanan borlama sıcaklığına göre yüzey ve yüzey altında oluşan borür tabakalarının gelişimini gösteren SEM kesit resimleri Şekil 27’de ve bu resimlerden belirlenen tabaka kalınlıkları ise Şekil 28’de gösterilmiştir. Bu resimlerden görüldüğü gibi, 850 °C’de 24 saat borlama işlemi numunelerin yüzeyinde ince monolitik formda TiB_2 tabakası ve bunun altında visker şeklinde TiB oluşumuna neden olmuştur (Şekil 27 (a)). Artan sıcaklık ile TiB fazı visker

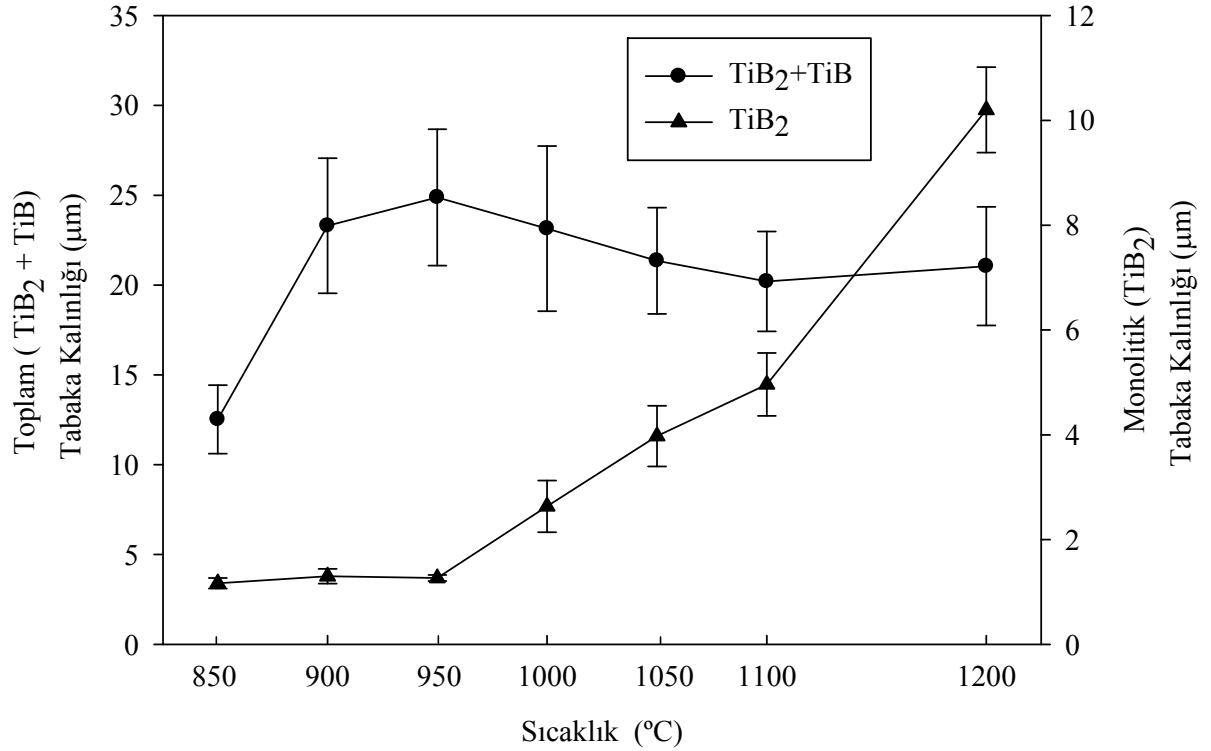
formunu 950 °C sıcaklığa kadar korumakta olduğu, ancak bu fazın penetrasyon derinliğinin artan sıcaklıkla birlikte arttığı görülmektedir. Nitekim borlama sıcaklığında 850 °C'den 900 °C'ye kadar olan 50 °C'lik bir artış toplam tabaka kalınlığında 2 kat bir artış meydana getirmiştir (Şekil 28). 850 °C'de uygulanan borlama ile numunede 12,5 µm olan toplam borlanmış tabaka derinliği 900 °C'de uygulanan borlama ile 23,3 µm'ye ulaşmıştır. Öte yandan, ticari saflıktaki Grade-2 titanyumda olduğu gibi, 950 °C sıcaklıkta borlanan Ti-6Al-4V numunelerde en/boy oranı çok yüksek visker morfolojisi meydana gelirken, aynı zamanda kabalaşmış TiB visker formları da oluşmaktadır. Borlama sıcaklığının 950 °C'ye çıkarılması ile bu alışımda en yüksek toplam borür tabaka kalınlığı olan 24,8 µm'ye ulaşılmıştır. Ancak 850 °C - 950°C sıcaklık aralığında uygulanan borlama ile monolitik TiB₂ tabaka kalınlığında ise dikkate değer bir artış görülmemiştir. Nitekim 850°C'de uygulanan borlama sonucu 1,2 µm olan TiB₂ tabaka kalınlığı 950°C'de uygulanan borlama sonucu 1,3 µm'ye çıkmıştır (Şekil 28).

Ti-6Al-4V numuneye 1000 °C'de uygulanan borlama sonrası daha düşük sıcaklıkta uygulanan borlamaların aksine TiB visker tabaka kalınlığı azalırken monolitik TiB₂ tabaka kalınlığı ise artmaktadır. Ancak nispeten daha kaba morfolojide ve yüksek en/boy oranına sahip TiB viskerlere 1050°C'ye kadar rastlanmaktadır (Şekil 27 (d)). Bu oluşum 1100 °C'de uygulanan borlama ile tamamlanmakta ve bu sıcaklık ile birlikte yapıya sadece kaba formdaki TiB visker tabakası ve kalınlaşmış monolitik TiB₂ tabakası hakim olmaktadır. Nitekim 1100 °C'de uygulanan borlama ile TiB₂ tabaka kalınlığı 5 µm, toplam tabaka kalınlığı ise 20,2 µm olarak ölçülmüştür.

En yüksek borlama sıcaklığı olarak belirlenen 1200 °C'de uygulanan borlama ile monolitik TiB₂ faz kalınlığında bir önceki sıcaklığa göre yaklaşık iki kat artış meydana gelmekte ve bu tabakanın kalınlığı 10,2 µm'ye ulaşmaktadır. Ancak bu sıcaklıkta oluşan borür tabakasında yoğun olarak kaba boşluk benzeri süreksizliklerin olduğu görülmektedir (Şekil 27 (g)'de ok ile gösterilmiştir). Bu süreksizlikler daha çok yüzey altında TiB₂ fazı ile TiB fazı arasında yoğunlaşmıştır.



Şekil 27. Ti-6Al-4V alaşımından üretilen numunelerde oluşan borlama tabakasına borlama sıcaklığının etkisini gösteren SEM kesit resimleri. Borlama sıcaklıkları; (a) 850 °C, (b) 900 °C, (c) 950 °C, (d) 1000 °C, (e) 1050 °C, (f) 1100 °C ve (g) 1200 °C

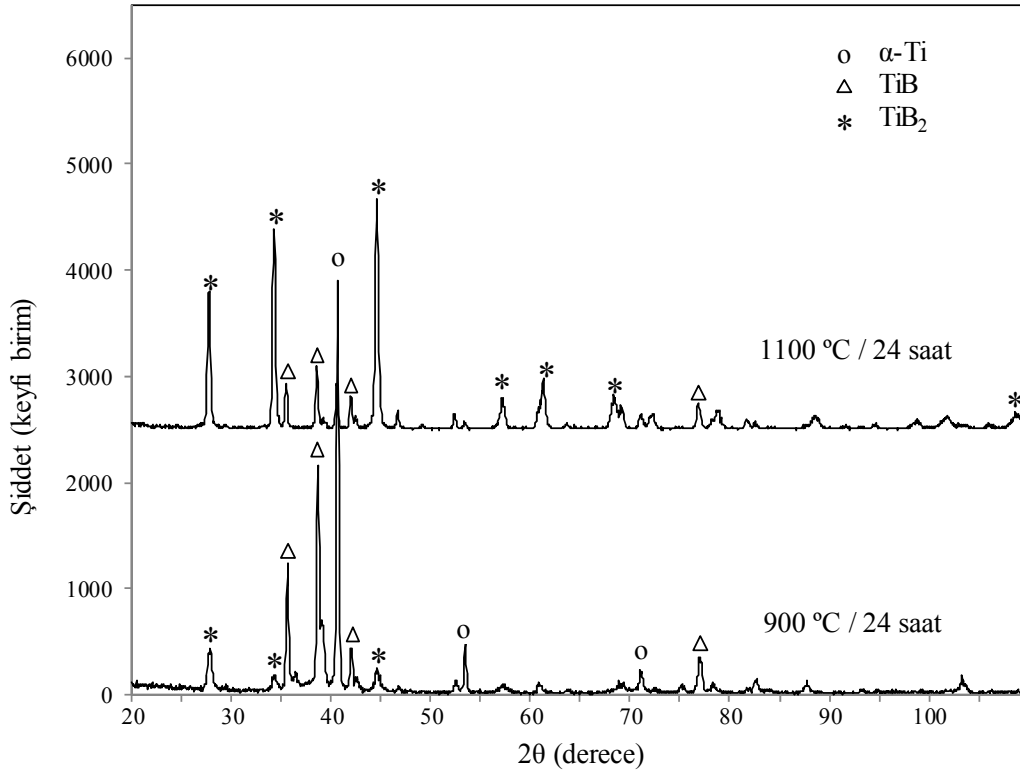


Şekil 28. Ti-6Al-4V numunelerde oluşan borür tabaka kalınlıklarının 24 saat süreyle uygulanan borlama sıcaklıklarına göre değişimi

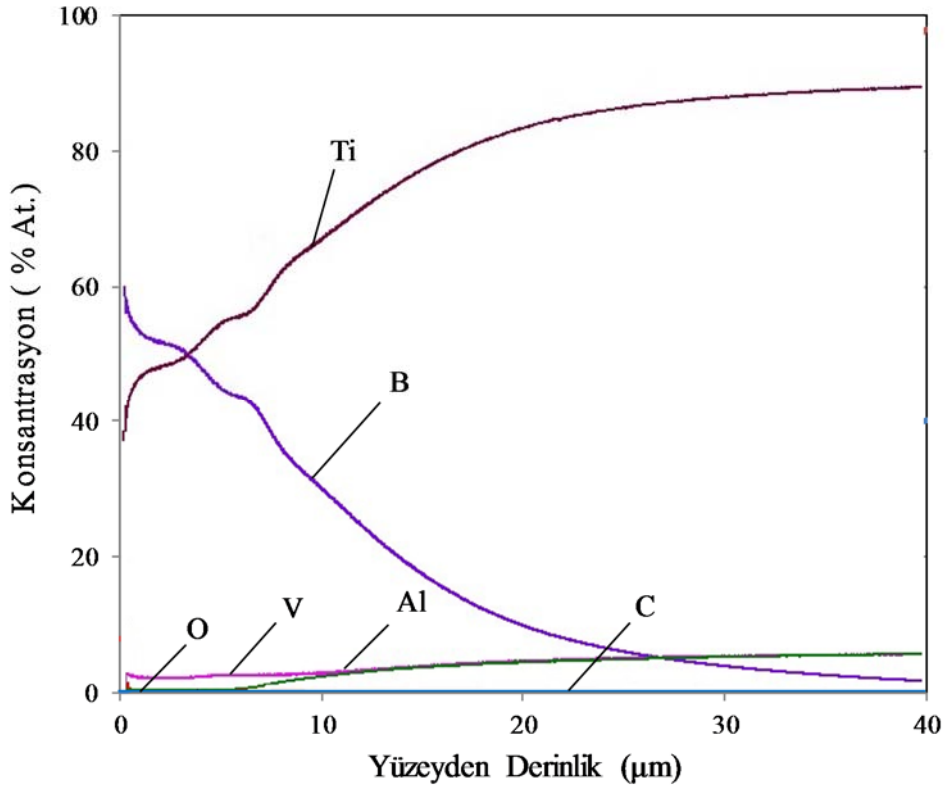
Ti-6Al-4V alaşımından üretilen numunelere 950 °C ve 1100 °C’de 24 saat süreyle uygulanan borlama sonucu elde edilen X-ışınları desenleri Şekil 29’de gösterilmiştir. Genel olarak 900 °C ve 1100 °C’de borlanan Ti-6Al-4V alaşımından elde edilen x-ışınları desenleri, aynı sıcaklıklarda borlanan ticari saflıktaki Grade-2 titanyumdan elde edilenler ile aynıdır. Bu malzemede de hem 900 °C hem de 1100 °C’de borlama ile SEM resimlerinde belirtilen TiB ve TiB₂ olmak üzere iki ana faz yapısının oluştuğu görülmektedir. Ti-6Al-4V alaşımından üretilen numunenin 900 °C’de borlanması ile yüzeyde çok ince bir TiB₂ fazı oluşmakta ve bu fazın hemen altında ise visker formunda TiB fazı meydana gelmektedir. Ancak, oluşan visker yapıların aralarında yoğun olarak α -Ti olmasından dolayı, X-ışını desenlerinde en şiddetli pik α -Ti’ye aittir (Şekil 29). Bunun yanında oluşan ikinci en şiddetli pik ise TiB fazına aittir. 1100 °C’de uygulanan borlama sonucu elde edilen en şiddetli pik ise TiB₂ fazına aittir. Çünkü bu sıcaklıkta alaşımın yüzeyinde çok daha kalın bir TiB₂ tabakası oluşmaktadır (Şekil 27 (f)). Ticari saflıktaki α -tipi titanyumda olduğu gibi bu alaşıma ait difraksiyon desenlerinde de oksijen içeren bir faza ait pike rastlanılmamıştır. Dolayısıyla, bu alaşıma uygulanan borlama sırasında borür

tabakasında dikkate değer bir oksit formunun oluşmadığı söylenebilir.

1100 °C’de 24 saat uygulanan borlama sonrası Ti-6Al-4V numune yüzeyinde gelişen borür tabakasının kimyasal profili GDOES analizi ile incelendi (Şekil 30). Grade-2 Ti’da olduğu gibi bu alaşımın yüzeyinde geliştirilen borür tabakasında en üst yüzeyde bor elementi konsantrasyonun titanyuma göre çok daha yüksek olduğu görülmektedir. Bor elementinin atomik konsantrasyonu titanyum elementinin yaklaşık iki katına kadar çıkmaktadır. Bunu yanında alaşım bileşiminde bulunan alüminyum yaklaşık 5 µm’den daha fazla derinliklere kadar borür tabakasında tespit edilmemiştir. Vanadyum konsantrasyonunun ise yine 5 µm derinliğe kadar alaşım bileşiminin altında olduğu belirlenmiştir. Her iki element konsantrasyonu bu derinlikten itibaren aşamalı olarak artmaktadır. Yüzeyden itibaren derinlik arttıkça bor konsantrasyonu azalarak yaklaşık 3 µm derinlikte titanyuma eşit duruma gelmektedir. Bu derinlikten itibaren bor konsantrasyonu aşamalı olarak azalırken titanyum konsantrasyonu da artmaktadır. Yüzeyde ve borür tabakası boyunca oksijen ve karbon elementlerinin yapıda bulunmamaktadır.



Şekil 29. 900 °C ve 1100 °C’de 24 saat süreyle uygulanan borlama işlemleri sonrası Ti-6Al-4V alaşımında oluşan borür tabakalarına ait faz yapılarını gösteren XRD desenleri



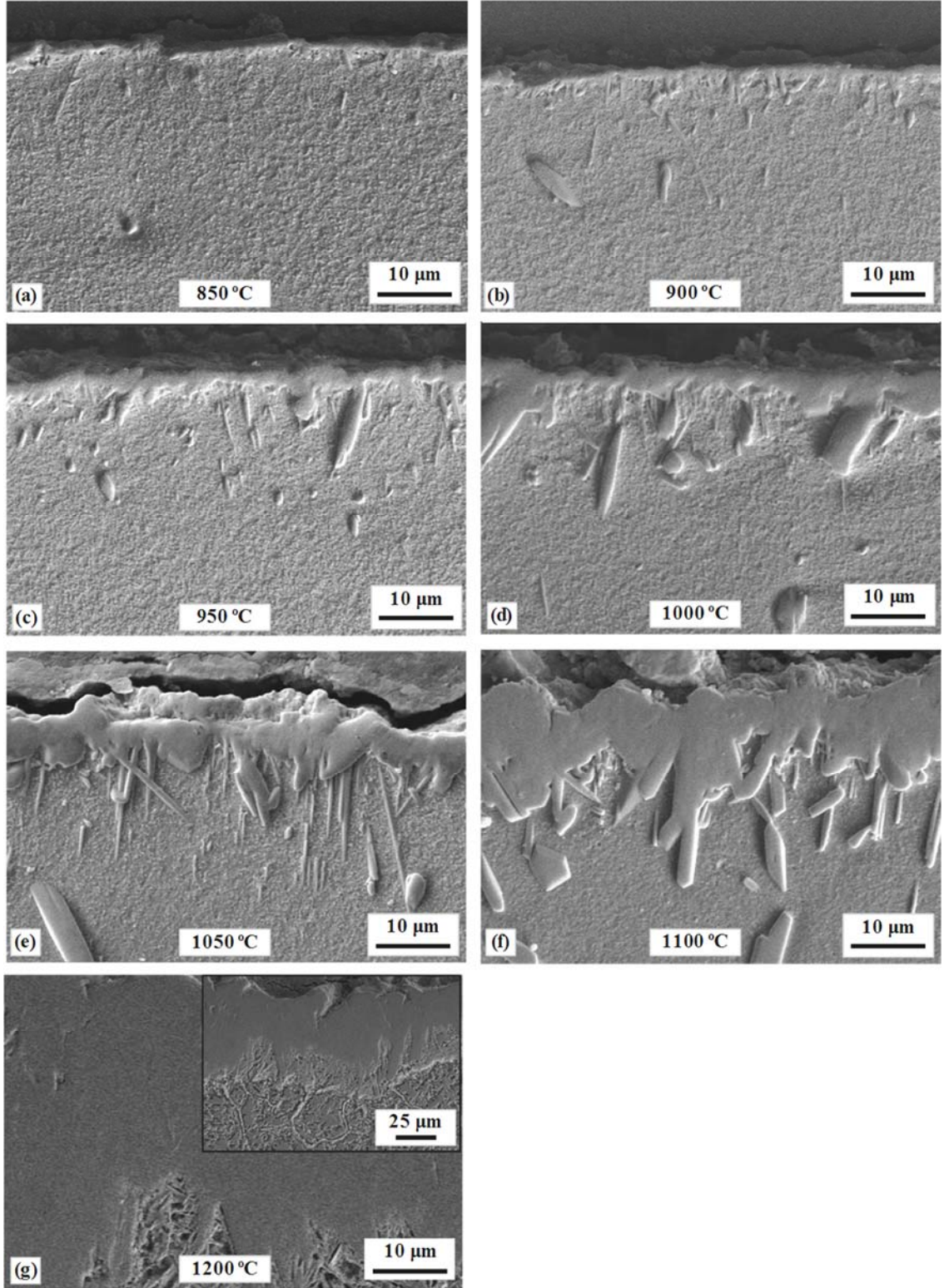
Şekil 30. 1100 °C’de 24 saat borlama uygulanan Ti-6Al-4V malzeme yüzeyinde gelişen borür tabakasının yüzeyden itibaren derinlik boyunca kimyasal konsantrasyon profilini gösteren GDOES analizi

3.1.2.3. β-tipi Ti-45Nb Alaşımı

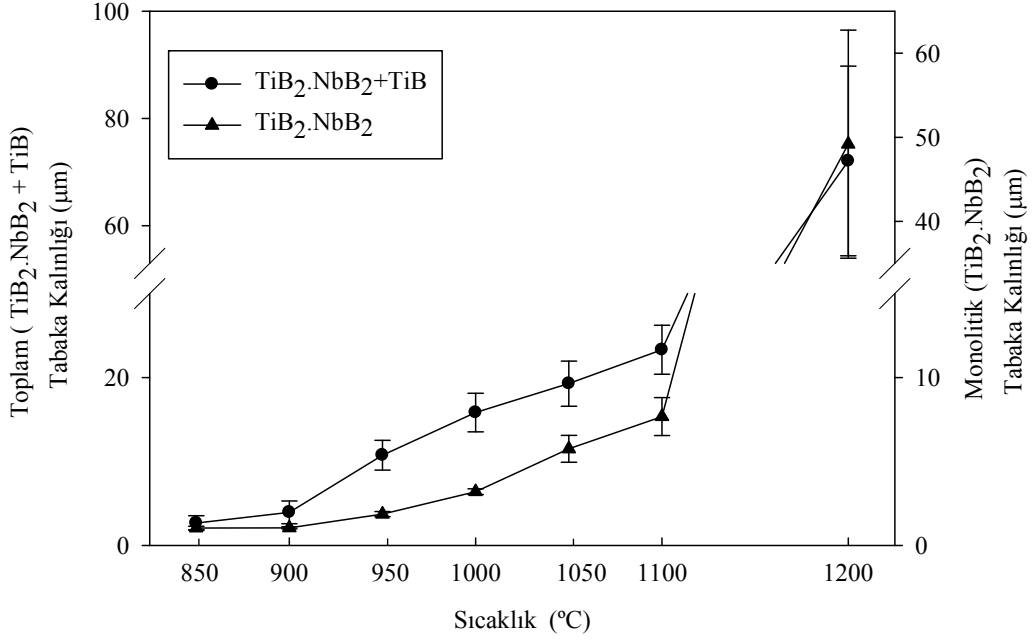
β-tipi Ti-45Nb alaşımından üretilen numunelerin yüzey ve yüzey altında oluşan borür tabakalarının uygulanan borlama sıcaklığına göre gelişimini gösteren SEM kesit resimleri Şekil 31’de ve bu resimlerden belirlenen borür tabaka kalınlıkları ise Şekil 32’de gösterilmiştir. Ti-45Nb alaşımına 850 °C’de uygulanan borlama ile numune yüzeyinde üstte çok ince bir monolitik tabaka ve hemen altında ise ince ve seyrek TiB viskerlerden oluşan ikili bir borür tabakası meydana gelmiştir (Şekil 31(a)). Bu alaşıma 900 °C’de 24 saat süreyle uygulanan borlama işlemi ile 850 °C’de elde edilen yapıya benzer bir yapı elde edilmiştir (Şekil 31(b)). Bu sıcaklıklarda uygulanan borlama sonrası çok ince (yaklaşık 1 μm) bir monolitik faz oluşmuştur. Ancak 950 °C’de uygulanan borlama sonrası oluşan bu tabaka daha belirgin (1,9 μm ortalama kalınlıkta) ve ayırt edilebilir hale gelmiştir (Şekil 31 (c)). Bu sıcaklıktan itibaren artan sıcaklık ile oluşan borür tabakaları üniform bir şekilde büyümeye devam etmiştir (Şekil 31(d)-(f)). 950 °C ve daha yüksek sıcaklıklarda uygulanan

borlama ile visker tabakası kalınlaşıp altlığa doğru daha derine penetre olarak visker yapısını devam ettirmektedir. Monolitik tabaka kalınlıkları 1000 °C ve 1100 °C’de uygulanan borlama sonucu sırasıyla 3,2 µm ve 7,7 µm, toplam tabaka kalınlıkları ise 15,8 µm ve 23,3 µm olarak ölçülmüştür (Şekil 32) .

Ti-45Nb alaşımına 1200 °C’de uygulanan borlama ile borür tabaka kalınlıklarında sıra dışı bir artış ve farklı bir morfoloji ortaya çıkmaktadır (Şekil 31(g)). Bu sıcaklıkta borlama ile elde edilen monolitik tabaka kalınlığı 49,2 µm ve toplam tabaka kalınlığı ise 72,1µm olarak ölçülmüştür (Şekil 32). Öte yandan 1200 °C’de borlama ile ortaya çıkan visker yapısı büyük oranda 950 °C’de borlama sonrası elde edilen yapıya benzemektedir. Bu sıcaklıkta borlama sonrası da yüksek en-boy oranına sahip ince visker formları ortaya çıkmıştır. Sıcaklığın 1100 °C’den 1200 °C’ye çıkarılması ile monolitik tabaka kalınlığında yaklaşık 6 kata varan oranda bir artış olmuştur (Şekil 32).



Şekil 31. Ti-45Nb alaşımından üretilen numunelerde oluşan borür tabakasına borlama sıcaklığının etkisini gösteren SEM kesit resimleri. Borlama sıcaklıkları: (a) 850 °C, (b) 900 °C, (c) 950 °C, (d) 1000 °C, (e) 1050 °C, (f) 1100 °C ve (g) 1200 °C



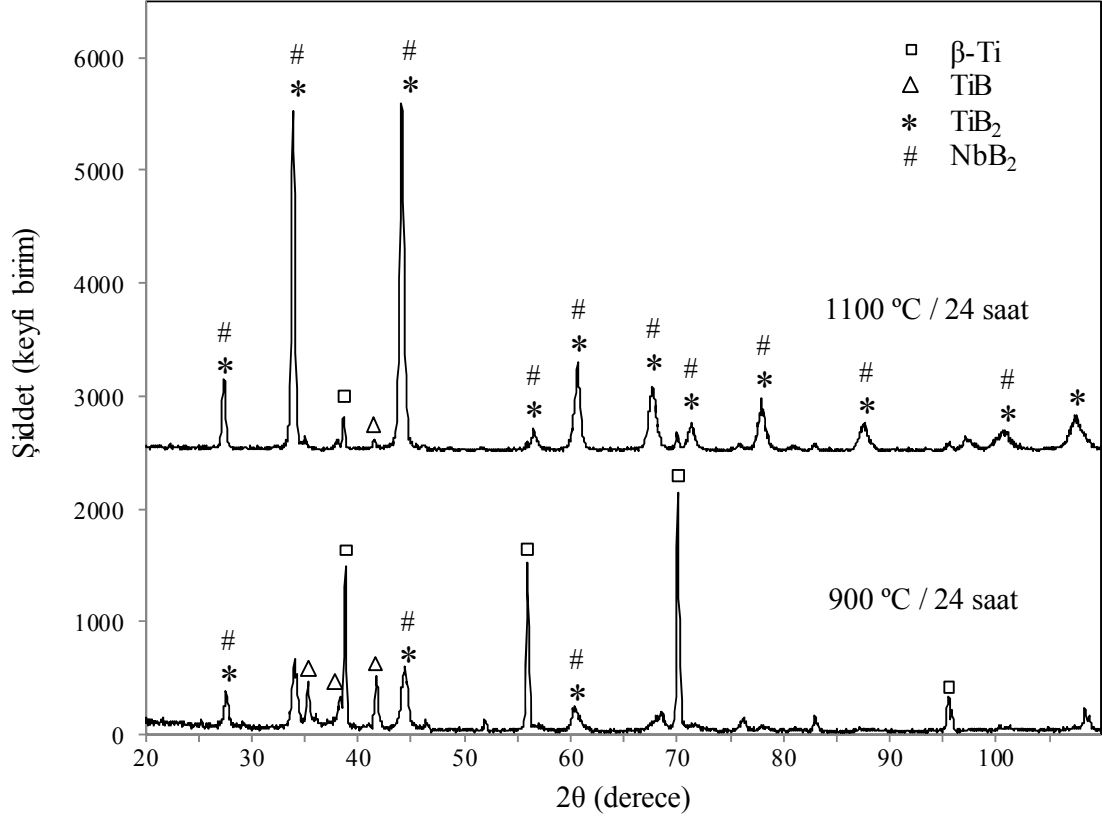
Şekil 32. Ti-45Nb alaşımlından üretilen numunelere farklı sıcaklıklarda 24 saat uygulanan borlama işlemleri sonrası elde edilen monolitik ve toplam borür tabaka kalınlıkları

β -tipi Ti-45Nb alaşımına 900 °C ve 1100 °C sıcaklıklarda uygulanan borlama işlemi sonrası oluşan borür tabakasının faz yapısını gösteren XRD sonuçları Şekil 33'de gösterilmiştir. Buna göre, 900 °C'de borlanan numuneye ait x-ışınları deseninde en şiddetli pikin β titanyuma ait olduğu görülmektedir. Bu sıcaklıkta yapılan borlama sırasında çok düşük konsantrasyonlarda borür fazları oluşmuştur. Bu durum elde edilen SEM görüntüleri (Şekil 31 (b)) ile de uyumludur. Düşük şiddetteki piklerden bir kısmının TiB fazına ait olduğu görülmektedir. β -Ti ve TiB fazlarına ait piklerin dışında yine düşük şiddetli başka pikler de oluşmuştur. Belli difraksiyon açılımlarına sahip bu piklerin şiddeti 1100 °C'de uygulanan borlama ile artarak yapının hemen hemen tamamına hakim olmaktadır. Ayrıca, bu pikler Grade-2 Ti ve Ti-6Al-4V alaşımlı numunelerde tespit edilen TiB₂ fazına ait difraksiyon açılımlarından çok az daha düşük açılarda pozisyonlanmışlardır. Şöyleki; Grade-2 Ti ve Ti-6Al-4V alaşımına ait x-ışınları deseninde TiB₂ fazının en şiddetli piki 44,44°'de yer alırken, Ti-45Nb alaşımına ait x-ışınları deseninde en şiddetli pikin 44,10 °'de yer aldığı görülmektedir. XRD desenlerinde belli bir faza ait pikin pozisyonunun kayması, fazın latis parametrelerinde ortaya çıkan değişiklikler ile meydana gelir. Düşük açılara doğru kayma Bragg kanununa göre latis genişlemesini göstermektedir [135]. GDOES

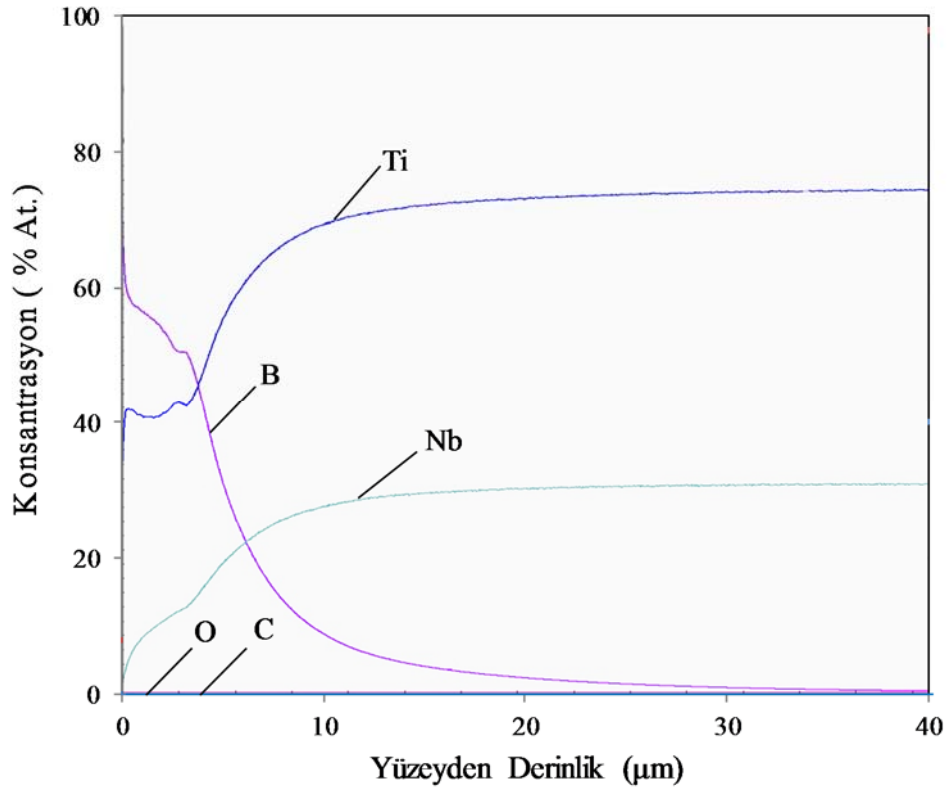
analizinden (Şekil 34) belirlendiği gibi, borür tabakası titanyum ve bor elementlerine ilave olarak niyobyum da içermektedir. Titanyum gibi bir geçiş elementi olan Nb da bor ile bileşik yapma eğilimindedir. Her iki bileşik de hegzagonal omega (AlB_2 , C32) tip kristal yapısına sahiptir [136]. Niyobyum ve titanyum atomlarının benzerliğinden dolayı niyobyum atomları TiB_2 fazında titanyum atomları ile yer değiştirebilir. Ancak niyobyum atomları titanyum atomlarından biraz daha büyük olduğu için latis gerilmelerine ve bunu sonucu olarak atomlar arası mesafelerin çok az da olsa artmasına neden olur. Nitekim TiB_2 bileşiğinin kafes sabitleri a ve c sırasıyla 2.993 ve 3.159 Å iken, NbB_2 bileşiğinin söz konusu kafes sabitleri sırasıyla 3.075 ve 3.075 Å'dir. Dolayısıyla her iki bileşiğin kafes sabitleri birbirine çok yakın olduğu için bunlar katı çözelti yapabilirler [136]. Bu nedenle Ti-45Nb alaşımından üretilen numunelerin borlanması ile yüzeyde oluşan borür tabakasının TiB_2 ve NbB_2 fazlarının karışımlarından oluştuğu söylenebilir. NbB_2 fazına ait en şiddetli pik 43,46 °de yer almaktadır. Nitekim bu çalışmada belirlenen $TiB_2.NbB_2$ faz karışımına ait pikler TiB_2 ve NbB_2 fazlarına ait açılar arasında yer almaktadır. Sonuç olarak, Ti-45Nb alaşımının borlanması ile monolitik formda $TiB_2.NbB_2$ ve visker formunda TiB fazlarının meydana getirdiği borür tabakasının oluştuğu söylenebilir. TiB_2 ve NbB_2 fazlarına ait piklerin birleşmesi 1100 °C'de uygulanan borlama ile daha belirgin hale gelmiştir. Bu alaşıma 900 °C'de uygulanan borlama ile karşılaştırıldığında, 1100 °C'de borlanan numunede $TiB_2.NbB_2$ fazının konsantrasyon olarak daha baskın hale geldiği açık bir şekilde görülmektedir (Şekil 33). Bu şartlarda neredeyse diğer hiç bir pik, difraksiyon deseninde net bir şekilde algılanamamaktadır. Çünkü numune yüzeyinde kalın ve yoğun bir $TiB_2 + NbB_2$ monolitik faz yapısı oluştuğu için TiB ve β -Ti difraksiyon pikleri baskılanmaktadır. Öte yandan, diğer titanyum ve alaşımında olduğu gibi bu alaşıma ait difraksiyon desenlerinde de oksijen içeren bir faza ait pike rastlanılmamıştır. Dolayısıyla, bu alaşıma 1100 °C gibi yüksek sıcaklıkta uygulanan borlama sırasında bile borür tabakasında dikkate değer bir oksit formunun oluşmadığı söylenebilir.

1100 °C'de 24 saat uygulanan borlama sonrası Ti45Nb alaşımından üretilen numune yüzeyinde gelişen borür tabakasının kimyasal profili GDOES analizi ile incelendi (Şekil 34). Bu alaşımda geliştirilen borür tabakasında hemen yüzeyde bor elementi konsantrasyonunun titanyum ve niyobyuma göre çok daha yüksek olduğu görülmektedir. Yüzeyden itibaren derinlik arttıkça bor konsantrasyonu azalarak yaklaşık 5 µm derinlikte titanyuma eşit duruma gelmektedir. Borür tabakasında diğer iki elemente göre daha düşük konsantrasyonlarda bulunan niyobyumun konsantrasyonu yüzeyde % 5'ten yaklaşık 5 µm

derinlikte % 20'ye çıkmaktadır. Bu derinlikten itibaren bor konsantrasyonu aşamalı olarak azalırken titanyum ve niyobyumun konsantrasyonu da artmaktadır. Yüzeyde ve borür tabakası boyunca oksijen ve karbon elementlerinin yapıda bulunmamaktadır.



Şekil 33. 900 °C ve 1100 °C'de 24 saat süreyle uygulanan borlama işlemleri sonrası Ti-45Nb alaşımından üretilen numunelerde oluşan borür tabakalarına ait faz yapılarını gösteren XRD desenleri



Şekil 34. Şekil 30. 1100 °C’de 24 saat borlama uygulanan Ti-45Nb alaşımından üretilen numune yüzeyinde gelişen borür tabakasının yüzeyden itibaren derinlik boyunca kimyasal konsantrasyon profilini gösteren GDOES analizi

3.1.2.4. Titanyum ve Alaşımlarının Borlama Davranışlarının Karşılaştırılması

Ticari saflıktaki α -tipi Grade-2 Ti ile ($\alpha+\beta$)-tipi Ti-6Al-4V ve β -tipi Ti-45Nb alaşımlarından üretilen numunelerin 850 °C – 1200 °C sıcaklık aralığında 24 saat süreyle borlanması sonucu yüzeylerinde monolitik TiB₂/TiB₂.NbB₂ tabakası ve hemen altında visker formunda TiB tabakası oluşmaktadır. Her üç malzemede oluşan toplam ve monolitik bor tabaka kalınlık değerleri Tablo 13’te verilmiş ve bu tabaka kalınlıklarının borlama sıcaklığı ile değişimini gösteren grafikler ise Şekil 35’te özetlenmiştir. Monolitik tabaka her üç malzemede de tüm sıcaklıklar boyunca sürekli bir artış göstermektedir. Grade-2 Ti ve Ti-6Al-4V alaşımına uygulanan borlama işleminde visker formundaki TiB tabaka kalınlığı 850 °C – 950 °C sıcaklık aralığında artmakta, ancak 950 °C’den itibaren artan sıcaklık ile azalmaktadır. Ti-45Nb alaşımında ise TiB tabaka kalınlığı tüm sıcaklıklarda sürekli artış göstermektedir.

950 °C sıcaklık değeri Grade-2 Ti ve Ti6Al4V alaşımında $\alpha \rightarrow \beta$ faz dönüşümünün

meydana geldiği sıcaklık değerlerine çok yakındır. Bu nedenle borür tabakalarının gelişiminin altlık malzemelerde meydana gelen faz dönüşümü ile ilgili olduğu söylenebilir. %0,15 oksijen içeren Grade-2 Ti'un β dönüşüm sıcaklığı 915 °C'dir ve artan oksijen miktarı bu dönüşüm sıcaklığını artırmaktadır [1]. Bu çalışmada kullanılan Grade-2 Ti malzemedeki oksijen miktarının göreceli olarak yüksek olması (%0,20) dönüşüm sıcaklığını da arttırmış olabilir. Diğer yandan ($\alpha+\beta$)-tipi Ti-6Al-4V alaşımı ise 975 °C'de tamamen β -kristal yapısına dönüşmektedir [1]. Dolayısıyla her iki titanyum ve alaşımının $\alpha \rightarrow \beta$ faz dönüşümü gösterdiği sıcaklıklara en yakın sıcaklıklarda uygulanan borlama ile visker formundaki TiB tabakasının en fazla büyüme gösterdiği söylenebilir. TiB visker tabakasının geçiş sıcaklığında yüksek miktarda büyümesi bor atomlarının da bu sıcaklıkta altlık içerisine daha yüksek hızda difüzyonunu göstermektedir. Nitekim yapılan çalışmalarda geçiş sıcaklığı bölgesinde Ti gibi SDH yapıları metallerde kendi kendine difüzyonun ve Al gibi çözünen elementlerin difüzyonunun yüksek oranda arttığı bildirilmiştir [1, 30, 137]. Difüzyon hızındaki bu artış $\alpha \rightarrow \beta$ dönüşümünde meydana gelen yarı-kararlı omega (ω) fazının oluşumu ile açıklanmıştır [30, 138]. Bu fazın yüksek oranda yer alan boşlukları içerdiği ve bu nedenle yer alan difüzyonunu artırma eğiliminde olduğu belirtilmiştir [139]. Bor elementi de geçiş sıcaklığına yaklaştıkça ω fazı nedenli arayer difüzyon mekanizması ile mobilitesi artarak TiB viskerlerin daha da büyümesine neden olmaktadır.

Öte yandan, tüm borlama sıcaklıklarında β -kristal yapısına sahip olan Ti-45Nb alaşımında özellikle 850 °C – 900 °C – 950 °C gibi göreceli olarak düşük sıcaklıklarda yapılan borlamalarda oluşan visker formundaki TiB yoğunluğu çok düşük ve seyrek olarak elde edilmiştir (Şekil 31 (a)-(c)). Ayrıca bu malzemedeki söz konusu sıcaklıklardaki TiB visker boyları da diğer alaşımlarda elde edilenlere göre daha kısa kalmaktadır. Bunun yanında, hem Grade-2 Ti hem de Ti-6Al-4V alaşımında bu sıcaklıklarda oluşan saç teli morfolojisindeki yüksek en-boy oranına sahip visker yapısı bu alaşımda oluşmamıştır. Bunun yerine, Grade-2 Ti ve Ti-6Al-4V alaşımında $\alpha \rightarrow \beta$ dönüşüm sıcaklığı üzerinde (950 °C ve üzerindeki sıcaklıklarda) elde edilenlere benzer, düşük en-boy oranına sahip kabalaşmış TiB viskerleri Ti-45Nb alaşımında oluşmuştur. Buna ilave olarak Ti-45Nb alaşımında visker boyları, düşük sıcaklıklarda ihmal edilebilir miktarda olmak üzere, tüm borlama sıcaklıklarında üniform olarak artmaktadır. Ti-45Nb alaşımı tüm borlama sıcaklıklarında tamamen β fazındadır [140]. Bu nedenle Grade-2 Ti ve Ti-6Al-4V alaşımında karşılaşılan $\alpha \rightarrow \beta$ dönüşümü gibi bir faz dönüşümü bu alaşımda meydana

gelmemektedir. Bunun sonucu olarak da bor difüzyonunu etkileyecek herhangi bir faz dönüşümü oluşmamaktadır. Bu nedenle visker tabakası daha seyrek ve boyları çok daha kısadır. Bu açıdan 850 °C – 950 °C sıcaklık aralığında borun β fazı içindeki difüzyonunun ω fazı içerisindeki difüzyonundan çok daha yavaş olduğu söylenebilir.

Her üç türden titanyum malzemelere uygulanan borlama ile numunelerin yüzeyinde oluşan monolitik tabakaların büyümesi artan sıcaklıklar ile üniform olarak artmaktadır (Şekil 35 (b) ve Tablo 13). Bütün numunelerde monolitik tabaka kalınlığındaki artış düşük sıcaklıklarda daha düşük seyrederken, nispeten yüksek sıcaklıklarda bu artış daha hızlı gelişmektedir. Monolitik tabaka kalınlığındaki artış β dönüşüm sıcaklığından sonra çok daha yüksek olmaktadır. Benzer değişim bor gibi diğer arayer elementleri (C, N, O) için de bildirilmiştir. C, N ve O gibi arayer elementlerinin β fazında difüzyon hızlarının α fazındakine oranla 10^3 kat daha fazla olduğu belirtilmiştir [141]. Bu durum arayer boşluk difüzyonu mekanizması ile açıklanmaktadır [30, 142, 143]. Buna göre, SDH kristal yapıdaki α -titanyumda atomik yoğunluk %74 (%74 titanyum ve % 26 boşluk) ve HMK kristal yapıdaki β -titanyumda % 68'dir (%68 titanyum ve %32 boşluk). Buna göre nispeten daha yüksek boşluk oranından dolayı bor atomlarının difüzyonunun HMK yapıdaki β fazında daha yüksek olması beklenir.

Her üç alaşımın borür tabakalarının farklı büyüme davranışı göstermesi her bir alaşımın ihtiva ettikleri alaşım elementlerinin bor difüzyonuna etkilerinden de kaynaklanmaktadır. Ticari saflıktaki Grade-2 Ti yapısında eser elementler dışında yüksek oranlarda herhangi bir element bulundurmamaktadır. Ti-6Al-4V alaşımı yapısında bulunan V ve Al elementleri ise bor ile bileşik yapma eğilimindedir. Ancak her iki metalin oluşturacağı borürlerinin Gibbs serbest enerjileri titanyum borürlere göre çok daha yüksektir. Nitekim 900 °C'de TiB_2 'nin Gibbs serbest enerjisi -119 J/mol, TiB 'ün -110 J/mol [144] ve VB_2 'nin -63 J/mol olarak rapor edilmiştir [145]. Diğer bir çalışmada saf metal borürlerde 900 °C'de yapılan analizlerde TiB_2 'nin Gibbs serbest enerjisi -130 J/mol, VB_2 'nin -95 J/mol ve AlB_2 'nin -70 J/mol olduğu bildirilmiş [146]. Bu sonuçlar, Ti-6Al-4V alaşımında termodinamik olarak Al ve V borürlerden önce titanyum borürlerin oluştuğunu göstermektedir. GDOES analizinde de belirlendiği gibi (Şekil 30) borür tabakasında Al elementlerine rastlanılmamış, V konsantrasyonu da alaşımın genel kimyasal bileşiminden düşük bulunmuştur. Literatürde bildirilen diğer çalışmalarda da benzer sonuçlar bulunmuştur [33, 34, 147]. Ayrıca, alüminyumun TiB_2 fazı içindeki çözünürlüğünün 1500 °C'de dahi %0.001 oranında olduğu raporlanmıştır [148]. Bu nedenle iki elemetin bor ile

bileşik yapmadığı ve borür bileşikleri içindeki çözünürlüğünün ihmal edilebilir mertebelerde olduğu ortaya çıkmaktadır. Bu çalışmada borlanmış Ti-6Al-4V alaşımlı numunelerin x-ışınları analizlerinde titanyum dışında herhangi bir metalik borürün (M_xB_y) tespit edilmemiş olması da bu sonucu doğrulamaktadır (Şekil 29). Bu nedenle borlama işleminde alüminyum borür oluşmaz ve katı çözeltilerdeki alüminyum atomları altlık malzeme içine doğru göç eder. Benzer şekilde, alüminyumun α -Ti içinde oksijen difüzyonunu ve TiAlSn alaşımında Cr difüzyonunu da kısıtladığı bildirilmiştir [149, 150]. Bu nedenlerden dolayı özellikle Ti-6Al-4V alaşımının borlanması sırasında difüze olan borun hareketi, altlık malzemenin yapısında mevcut olan Al ve V atomları tarafından yavaşlatıldığı söylenebilir. Bunun sonucu olarak da aynı sıcaklıkta borlanan Grade-2 Ti ve Ti-45Nb alaşımına göre Ti-6Al-4V alaşımında bor difüzyonu yavaş ve nihayetinde oluşan borür tabakası kalınlığı daha düşük olarak gerçekleşmiştir.

Titanyum gibi bir geçiş elementi olan Nb ise bor ile bileşik yapma eğilimindedir. Her iki bileşik de hegzagonal omega (AlB_2 , C32) tip kristal yapısına sahiptir [136]. Ayrıca TiB_2 bileşiğinin kafes sabitleri a ve c sırasıyla 2.993 ve 3.159 Å iken, NbB_2 bileşiğinin söz konusu kafes sabitleri sırasıyla 3.075 ve 3.075 Å'dir. Dolayısıyla her iki bileşiğin kafes sabitleri birbirine çok yakın olduğu için bunlar katı çözeltili yapabilirler [136]. Nitekim XRD ve GDOES analizleri ile belirlendiği gibi (Şekil 33, Şekil 34) Ti-45Nb alaşımının borlanması ile oluşan monolitik tabakada TiB_2 bileşiğinin yanında NbB_2 bileşiği de oluşmaktadır.

Titanyum ve alaşımlarının borlanması için 1200 °C gibi çok yüksek sıcaklıklara çıktığında aşırı tane kabalaşması riski de ortaya çıkmaktadır. Aşırı kaba taneli yapı mekanik özellikleri olumsuz etkileyeceği için bu durum titanyum ve alaşımlarının kullanımında bazı kısıtlamaları da beraberinde getirecektir. Nitekim yüksek sıcaklıkta borlama Ti-45Nb alaşımından üretilen numunelerin yüzeyinde çok kalın bir monolitik $TiB_2.NbB_2$ tabakanın oluşumunu sağlamakta, ancak oluşan borür tabakasında yoğun kırılma/dökülmeler ile kendini gösteren kırılma durumu da ortaya çıkmaktadır (Şekil 31 (g)). Ti-45Nb alaşımı yüzeyinde gelişen bu anormal kalınlıktaki borür tabakası, Grade-2 Ti ve Ti-6Al-4V alaşımında olduğu gibi, Ti-45Nb alaşımı yapısında da meydana geldiği bildirilen yarı kararlı ω fazı nedeni olabilir [151-153]. Diğer bir neden ise, Ti-45Nb alaşımında borlama sonucu oluşan TiB_2 ve NbB_2 gibi iki fazın karışımının difüzyona etkisinden kaynaklanabilir. İkili bor yapısı ile bor tabakasında bulunan arayüzey miktarı artar. Ayrıca, yüksek sıcaklıkta arayüzeylerde genişleme meydana gelerek difüzyonun

hızlanması sağlanır [154]. Bunun sonucu olarak monolitik borür tabakası boyunca B difüzyonu da hızlanabilir. Benzer mekanizma Ti-Al-Nb alaşımları için de açıklanmıştır [106].

Ayrıca, Ti-6Al-4V alaşımından üretilen numunelere 1200 °C’de uygulanan borlama bu numunelerde oluşan borür tabakalarında yoğun boşlukların / gözeneklerin de oluşmasına neden olmuştur (Şekil 27 (g)). Ti-6Al-4V alaşımlarının özellikle KBF₄ ve NH₄Cl gibi halojen içeren aktivatörler ile borlanması esnasında “halojen etkisi” ile de boşlukların oluştuğu bildirilmektedir [105, 155]. Ancak bu tez çalışmasında aktivatör olarak kullanılan susuz boraks halojen içermediği için “halojen etkisi” söz konusu değildir. Bunun yerine bu çalışmada “Kirkendall etkisi” benzeri bir mekanizma ile boşluklar/gözeneklerin meydana geldiği söylenebilir [156]. Buna göre, kafes boşluklarının hareketine dayalı difüzyon mekanizmasında atomlar en yakın kafes boşluklarına doğru hareket ederken, atomların terk ettiği noktalarda yeni kafes boşlukları oluşmaktadır. Başka bir deyişle, yüksek miktarda difüzyon ile bir yönde atomik akı gerçekleşirken ters yönde de boşluksal akı gerçekleşmektedir. Atomların terk ettiği noktasal boşlukların birleşmesi durumunda ise makroskopik boşluklar oluşabilmektedir. Ti-6Al-4V alaşımında borlama ile alüminyum ve vanadyum atomları altlık malzemenin iç bölgelerine doğru göç ederken ortaya çıkan boşluk ve gözenek gibi mikroyapısal süreksizlikler bu fenomen ile açıklanabilir.

Yüksek sıcaklıklarda uygulanan borlama titanyum ve alaşımlarının yüzeylerinde oluşan borür tabakalarının yüzey pürüzlülük (Ra) değerlerini de etkilemektedir. Söz konusu titanyum ve alaşımlarının borlama öncesi ve 1000 °C, 1050 °C ve 1100 °C sıcaklıklarda borlanmaları sonrası oluşan borür tabakalarının yüzey pürüzlülük değerleri Tablo 14’te verilmiştir. Ayrıca, borlama öncesi ve 1100 °C’de yapılan borlama sonrası ticari saflıktaki (Grade-2) Ti ve Ti-6Al-4V alaşımının yüzeylerine ait SEM görüntüleri de Şekil 36’da gösterilmiştir. Borlama öncesi Grade-2 Ti, Ti-6Al-4V ve Ti-45Nb alaşımlarına ait Ra değerleri sırasıyla 0,24 µm, 0,15 µm ve 0,40 µm olarak ölçülmüştür (Tablo 14). Grade-2 Ti ve Ti-6Al-4V alaşımına ait numunelerin 1100 °C’de 24 saat borlama sonrası oluşan Ra değerleri ise sırasıyla 1,01 µm ve 0,85 µm olarak belirlenmiştir (Tablo 14). Ti-45Nb alaşımına ait numunelerin özellikle yüksek sıcaklıklarda borlama sonrası yüzey morfolojileri ve dolayısıyla yüzey pürüzlülük değerleri Grade-2 Ti ve Ti-6Al-4V alaşımına ait numunelerden çok daha farklı olarak ortaya çıkmıştır. Bu alaşıma ait numunelerin 1000°C, 1050°C ve 1100°C’de 24 saat borlama sonrası oluşan borür tabakalarına ait SEM

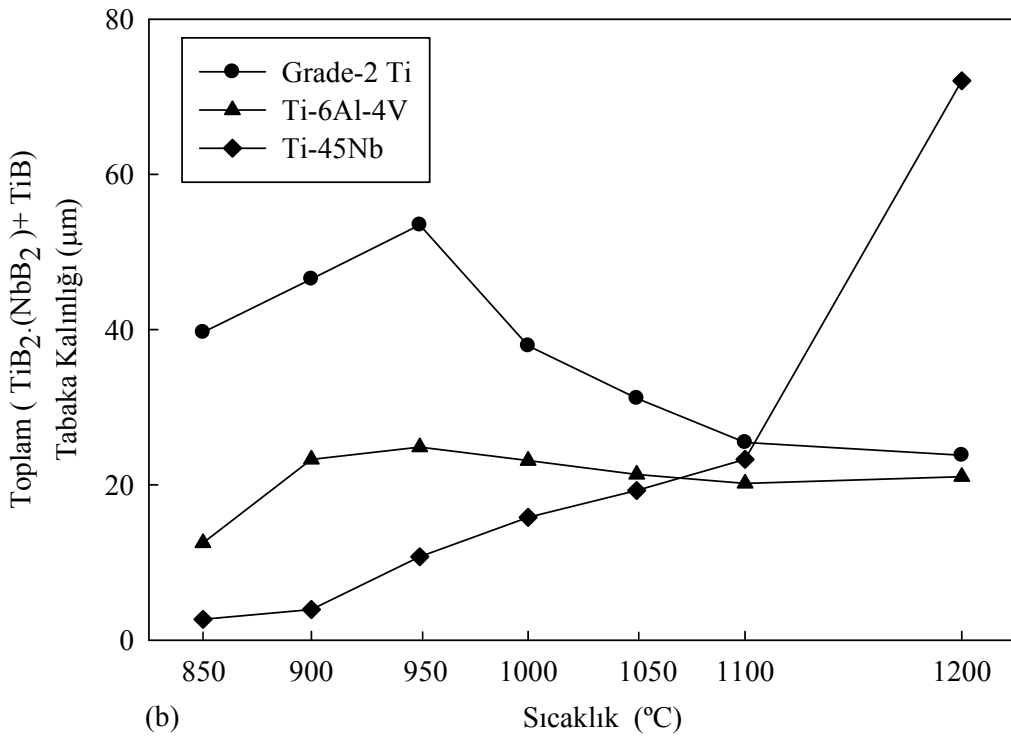
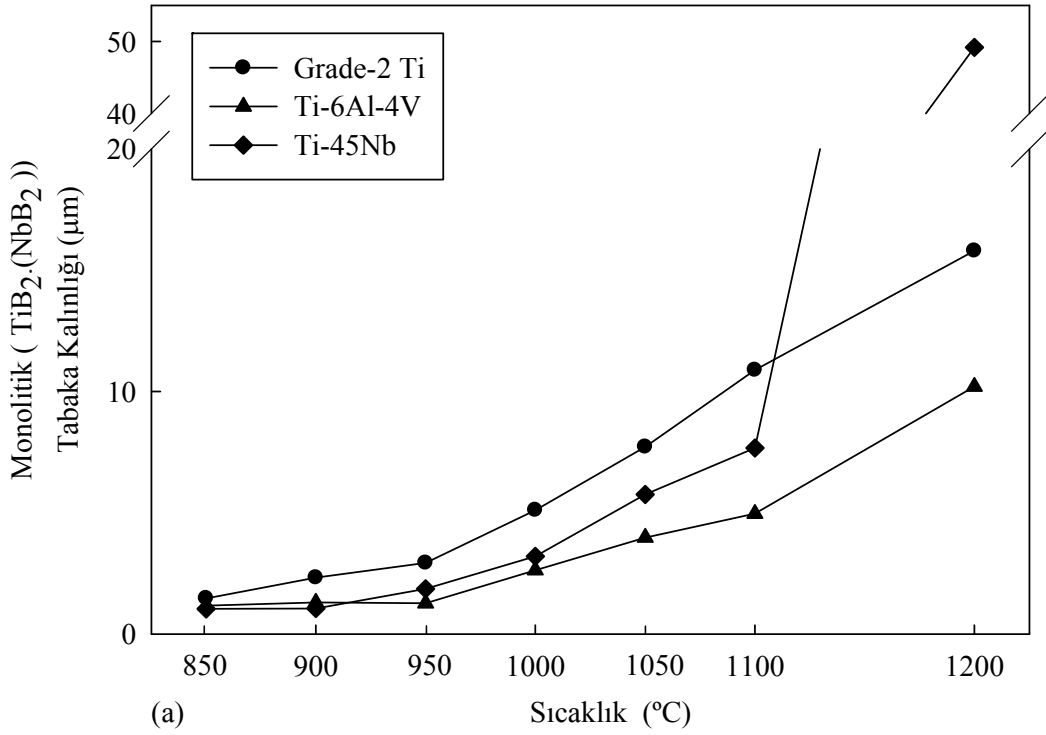
görüntüleri Şekil 37’de gösterilmiştir. Tablo 14’te verilen veriler ve SEM görüntüleri, Ti-45Nb alaşımına ait numunelere 1000 °C ve üzerindeki sıcaklıklarda uygulanan borlama sonrası oluşan borür tabakalarına ait yüzey pürüzlülük değerlerinin dramatik bir şekilde arttığını göstermektedir. Nitekim 1000 °C, 1050 °C ve 1100 °C’de 24 saat süreyle uygulanan borlama sonrası söz konusu numunelerde ölçülen Ra değerleri sırasıyla 1,21 µm, 4,63 µm, 7,20 µm olarak ölçülmüştür. Buna göre, Ti-45Nb alaşımının 1000 °C’de borlanması sonucu oluşan yüzey pürüzlülük değerinin 1100 °C’de borlanan Grade-2 Ti ve Ti-6Al-4V alaşımında elde edilen pürüzlülük değerlerinden dahi yüksektir. Bu sonuca göre özellikle yüksek sıcaklıklarda yapılan borlamalarda Ti-45Nb alaşımına ait numunelerde yüzey pürüzlülüğü artış eğiliminin diğer iki alaşıma göre çok daha yüksek olduğu söylenebilir. Altlık malzeme ile bor tabakası arasında spesifik hacimsel farklılıklar pozitif boyutsal değişimlere ve bunun sonucu olarak da pürüzlülüğün artışına neden olmaktadır [109]. Metal yüzeylerde elde edilen bor tabakaları altlık malzemedan daha düşük yoğunluk ve daha yüksek spesifik hacime sahiptir. Bunun sonucu olarak yüzeylerde çekme gerilmeleri oluşmaktadır. Özellikle yüksek sıcaklıklarda yüzeylerdeki bu çekme gerilmelerine maruz kalan kristaller, malzeme yüzeyine doğru hareket eder [157]. Yüzeyde oluşan TiB₂ ve TiB gibi borürlerin farklı kristal büyüme davranışından dolayı borür çeşiti arttıkça pürüzlülük de artmaktadır [158]. Borlanmış Grade-2 Ti ve Ti-6Al-4V alaşımının borür tabakasında TiB₂ ve TiB fazı oluşurken, Ti-45Nb alaşımında bu iki faza ilave olarak NbB₂ fazı da oluşmaktadır. NbB₂ fazı farklı kristal büyüme ve borür tabakasında ilave bir hacimsel değişim ile daha yüksek pürüzlülüğe neden olmaktadır. Bunun yanında Ti45Nb alaşımında borür tabakasının pürüzlülük artışı özellikle 1050 °C ve 1100 °C’de büyüyen yüksek yüzey pürüzler ve kabalıklar şeklinde görülmektedir (Şekil 38) . 1050 °C’de ortaya çıkan keskin kenar/yarıklar 1100 °C’de çatlak başlangıç noktaları olarak davrandıkları ve tabaka kırılmalarına neden oldukları görülmektedir (Şekil 38 (c)). Bu nedenle 1050 °C ve 1100 °C’ gibi yüksek sıcaklıklarda ortaya çıkan yüksek yüzey pürüzlülük (Ra) değerleri borür tabakasında meydana gelen kırılma/dökülme nedenli yüzey düzensizliklerden kaynaklandığı da söylenebilir. Özellikle monolitik bor tabakasında yüksek sıcaklıklarda meydana gelen bu yarıklar, kırılma ve dökülmeler bu tabakayı oluşturan bileşiklerin hacimsel büyüme davranışı yanında termal genleşme katsayıları ile de ilgili olduğu düşünülmektedir. Çeşitli çelik yüzeylerde geliştirilen ikili bor tabakaları arasında termal genleşme katsayıları farklılığından dolayı çatlaklar oluştuğu bilinmektedir. Benzer şekilde Ti-45Nb alaşımında monolitik fazı meydana getiren TiB₂

fazının termal genleşme katsayısının $4,6 \times 10^{-6} - 5,6 \times 10^{-6}/K$ ve NbB₂ fazının ise $8 \times 10^{-6}/K$ olduğu bildirilmiştir [159, 160]. Bu termal genleşme farkı da yüksek sıcaklıklarda monolitik bor tabakasında meydana gelen kırılıp dökülmelerden sorumlu olabilir.

Bu tip yüzeysel kusurlar özellikle mekanik testlerde uygulanan yükler altında çatlama, kırılma ve tabaka dökülmesi gibi hasarlar oluşturarak test sonuçlarını ve malzeme performansını değerlendirmede yanlış yönlendirmelere neden olabilmektedir. Yapılan değerlendirmeler sonucu, α -tipi Grade-2 Ti ve ($\alpha+\beta$)-tipi Ti-6Al-4V alaşımına ait numunelerde 1100 °C, β -tipi Ti-45Nb alaşımına ait numunelerde ise 1000 °C, oluşan borür tabaka kalınlığı ve tabaka kalitesi esas alındığında optimum borlama sıcaklıkları olarak belirlenmiştir. Nitekim bu sıcaklık değerlerinin altında uygulanan borlama sonrasında numune yüzeylerinde yeterli kalınlıkta bir borür tabakalarının elde edilemediği, bu sıcaklık değerlerinin üzerinde gerçekleştirilen borlama sonrası ise numune yüzeylerinde boşluk, çatlak, kırılma ve dökülmeler ile yüksek pürüz ve yarıkların oluştuğu görülmektedir. Bu nedenle bundan sonra gerçekleştirilen mekanik özellikler ile ilgili karakterizasyon çalışmalarında; Grade-2 Ti ve Ti-6Al-4V için borlama sıcaklığı olarak 1100 °C ve Ti-45Nb alaşımına için ise 1000 °C 'de borlanan numuneler esas alınmıştır.

Tablo 13. Ticari saflıktaki Grade-2 Ti, Ti-6Al-4V ve Ti-45Nb alaşımlarının 850 °C – 1200 °C sıcaklık aralığında 24 saat borlanması sonucu oluşan monolitik (TiB₂/NbB₂) ve toplam (TiB₂/NbB₂+TiB) borür tabaka kalınlık değerleri

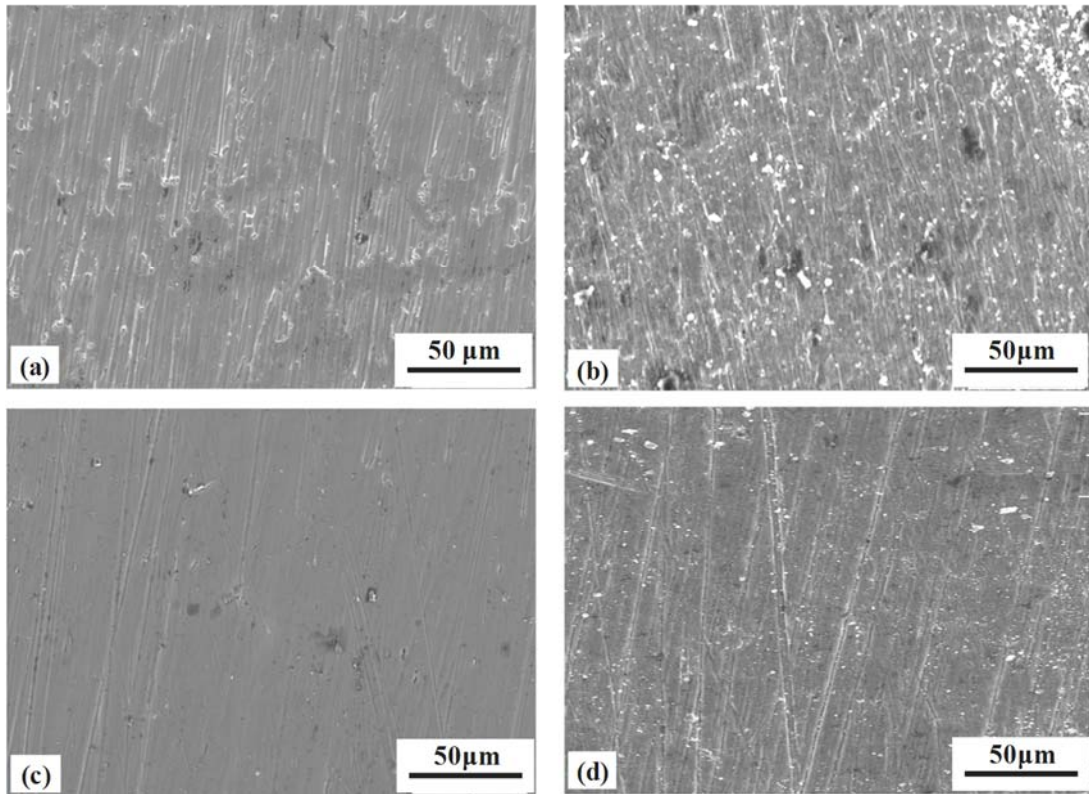
Borlama sıcaklığı (°C)	Malzeme	Borür tabaka kalınlıkları (µm)	
		Monolitik (TiB ₂ (.NbB ₂))	Toplam (TiB ₂ (.NbB ₂))+TiB)
850	Grade-2 Ti	1,5	39,3
	Ti-6Al-4V	1,2	12,5
	Ti-45Nb	1,0	2,7
900	Grade-2 Ti	2,3	46,5
	Ti-6Al-4V	1,3	23,3
	Ti-45Nb	1,0	3,9
950	Grade-2 Ti	2,9	57,5
	Ti-6Al-4V	1,3	24,8
	Ti-45Nb	1,9	10,7
1000	Grade-2 Ti	5,1	37,9
	Ti-6Al-4V	2,6	23,1
	Ti-45Nb	3,2	15,8
1050	Grade-2 Ti	7,7	31,2
	Ti-6Al-4V	4,0	21,4
	Ti-45Nb	5,8	19,3
1100	Grade-2 Ti	10,9	25,5
	Ti-6Al-4V	5,0	20,2
	Ti-45Nb	7,7	23,3
1200	Grade-2 Ti	15,8	23,8
	Ti-6Al-4V	10,2	21,1
	Ti-45Nb	49,2	72,1



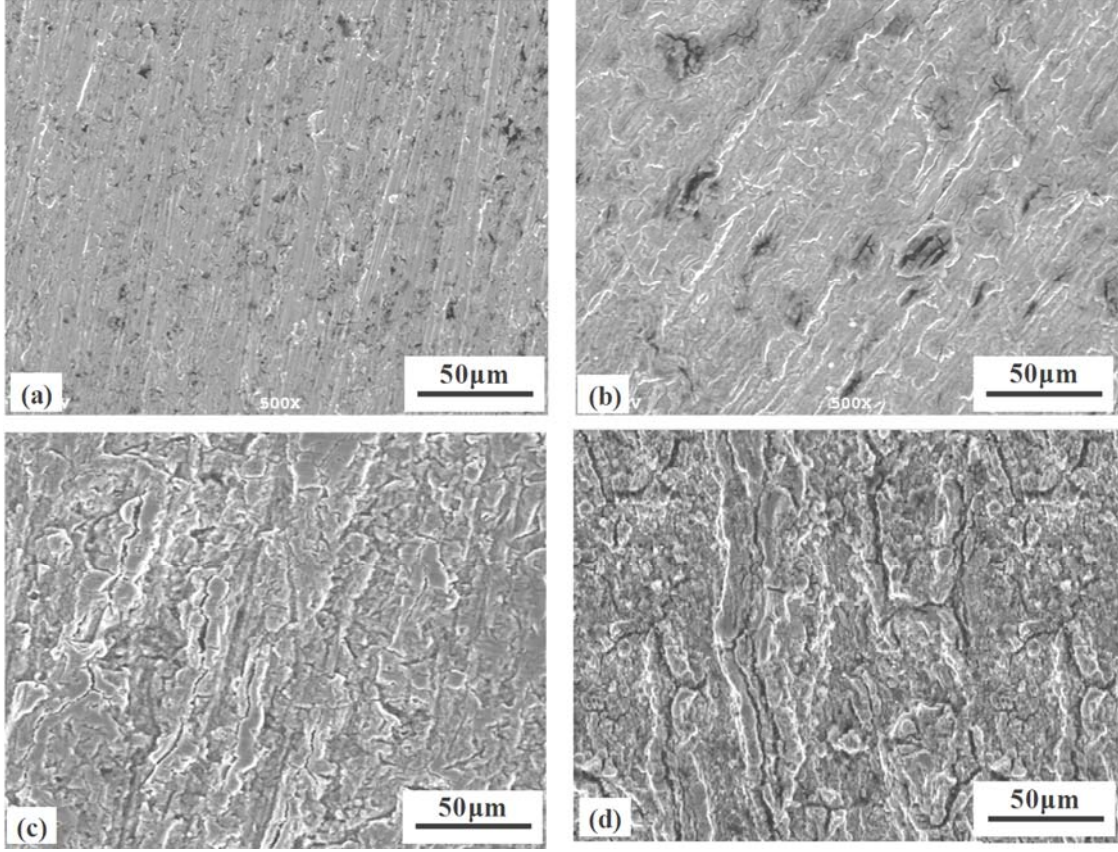
Şekil 35. Grade-2 Ti, Ti-6Al-4V ve Ti-45Nb alaşımlarından üretilen numunelere 24 saat sabit süre ile uygulanan borlama işlemleri sonrası elde edilen tabaka kalınlıklarının borlama sıcaklığı ile değişimi: (a) monolitik ($TiB_2.(NbB_2)$) tabaka kalınlığı ve (b) toplam ($TiB_2.(NbB_2)+TiB$) tabaka kalınlığı

Tablo 14. Grade-2 Ti, Ti-6Al-4V ve Ti-45Nb alaşımlarından üretilen numunelerin borlama öncesi ve 1000, 1050 ve 1100 sıcaklıklarda 24 saat süre ile borlanmaları sonrası elde edilen yüzey pürüzlülük (Ra) değerleri

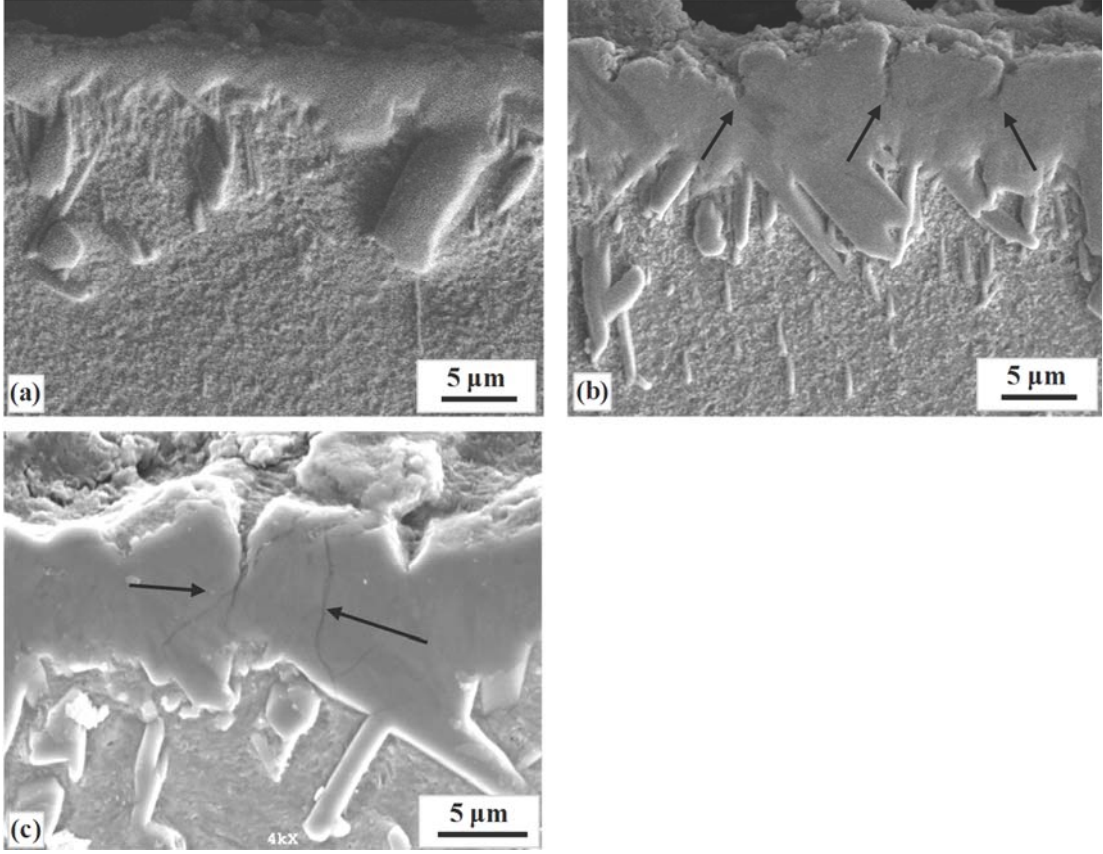
Yüzey hali	Sıcaklık (°C)	Yüzey Pürüzlülüğü (Ra) (μm)		
		Grade-2 Ti	Ti-6Al-4V	Ti-45Nb
Borlama öncesi	-	0,24 \pm 0,06	0,15 \pm 0,03	0,40 \pm 0,04
Borlanmış	1000	0,91 \pm 0,09	0,72 \pm 0,06	1,21 \pm 0,08
	1050	0,95 \pm 0,12	0,77 \pm 0,10	4,63 \pm 0,26
	1100	1,01 \pm 0,13	0,85 \pm 0,10	7,20 \pm 0,49



Şekil 36. Grade-2 Ti ve Ti-6Al-4V alaşımına ait numunelerin borlama öncesi ve 1100°C'de 24 saat süreyle uygulanan borlama işlemi sonrası sahip olduğu yüzeylere ait SEM görüntüleri: (a) borlama öncesi Grade-2 Ti, (b) borlama sonrası Grade-2 Ti, (c) borlama öncesi Ti-6Al-4V ve (d) borlama sonrası Ti-6Al-4V



Şekil 37. Ti-45Nb alaşımına ait numunelerin borlama öncesi ve 1100 °C ve 1050 °C ve 1100 °C’de 24 saat süreyle uygulanan borlama işlemi sonrası sahip olduğu yüzeylere ait SEM görüntüleri: (a) Borlama öncesi, (b) 1000 °C’de borlanmış, (c) 1050°C’de borlanmış ve (d) 1100°C’de borlanmış



Şekil 38. Ti-45Nb alaşımına ait numunelerin; a) 1000 °C ve b) 1050 °C ve c) 1100 °C’de 24 saat süreyle uygulanan borlama işlemi sonrası kesitlerine ait SEM görüntüleri

3.2. Borlama Kinetiği İncelemeleri

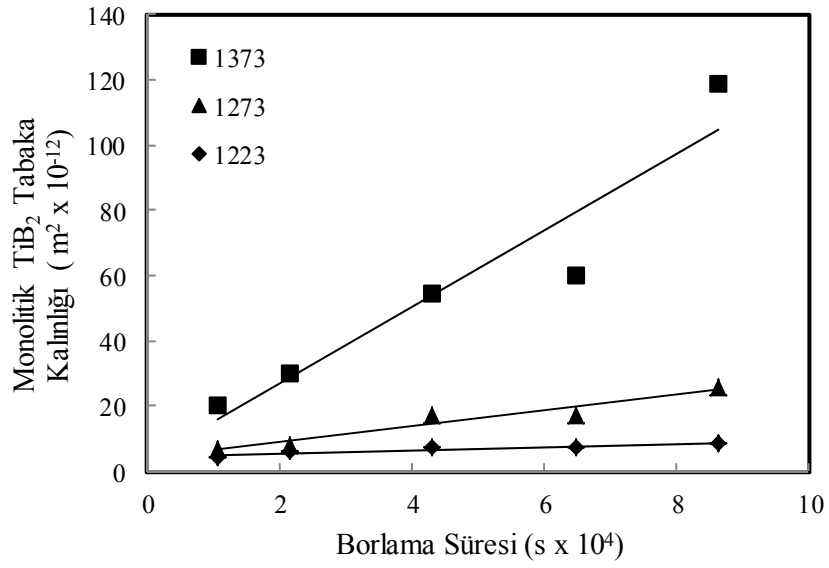
Mikroyapısal incelemelerde de belirtildiği üzere, α -tipi Grade-2 Ti ve $(\alpha+\beta)$ -tipi Ti-6Al-4V alaşımının borlanması, toplam borür tabaka kalınlığının 850 °C – 950 °C sıcaklık aralığında artan sıcaklıkla arttığı, ancak 950 °C’den itibaren ise artan sıcaklık ile azaldığı belirlendi (Tablo 13, Şekil 35 (a)). Ancak her iki tip titanyum malzemede monolitik TiB_2 tabakasının ise artan borlama sıcaklığı ile sürekli arttığı tespit edildi (Tablo 13, Şekil 35 (b)). β -tipi Ti-45Nb alaşımında ise artan borlama sıcaklığı ile hem monolitik ($TiB_2.NbB_2$) hem de toplam tabaka kalınlığının ($TiB_2.NbB_2 + TiB$) borlama sıcaklığı ile sürekli arttığı görüldü (Tablo 13, Şekil 35 (a)-(b)). Bu nedenle borlama kinetiği ile ilgili çalışmalar, Grade-2 Ti ve Ti-6Al-4V alaşımından üretilen numunelerde normal difüzyonun gerçekleştiği monolitik TiB_2 tabakası, Ti-45Nb alaşımından üretilen numunelerde ise hem monolitik ($TiB_2.NbB_2$) hem de toplam borür ($TiB_2.NbB_2 + TiB$) tabakaları için

gerçekleştirildi.

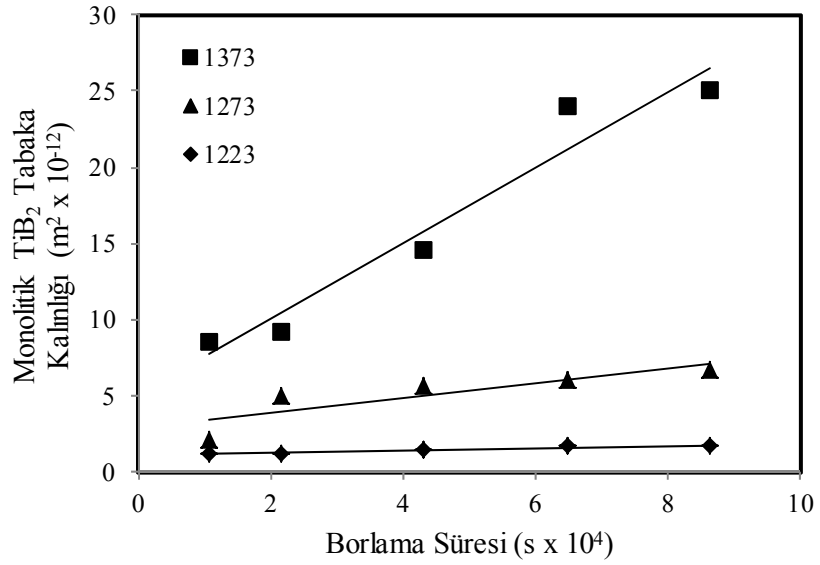
Monolitik ve/veya toplam borür tabaka kalınlığı dikkate alındığında, tabakaların büyümesi bor atomlarının numune yüzeyine difüzyonu ile gerçekleşmektedir. Reaksiyon tabakası difüzyon kontrollü bir proseste reaksiyon süresinin karekökü ile orantılı olarak büyümektedir [154]. Bu nedenle her üç alaşım için de çeşitli sıcaklıklarda oluşan monolitik ve/veya toplam tabaka kalınlıklarının karesinin borlama süresi ile değişimini gösteren diyagramı oluşturulmuştur. Bu kapsamda, Şekil 39 ve Şekil 40’de sırasıyla Grade-2 Ti ve Ti-6Al-4V alaşımından üretilen numunelerde monolitik TiB₂ tabaka kalınlıklarının karesinin borlama süresi ile değişimi gösterilmiştir. Ti-45Nb alaşımından üretilen numunelerde monolitik (TiB₂.NbB₂) ve toplam (TiB₂.NbB₂ + TiB) borür tabaka kalınlıklarının karesinin uygulanan borlama sıcaklığına göre değişimleri ise Şekil 41’de verilmiştir. Bu diyagramlar genel olarak incelendiğinde, her üç malzemede borür tabakalarının büyümesinin lineer fonksiyon ile uyumlu olduğu görülmektedir. Bu durum borür tabaka büyümesinin aşağıda (3) nolu denklem ile verilen parabolik kanun ile hesaplanabileceğini göstermektedir;

$$d^2=Kt \quad (3)$$

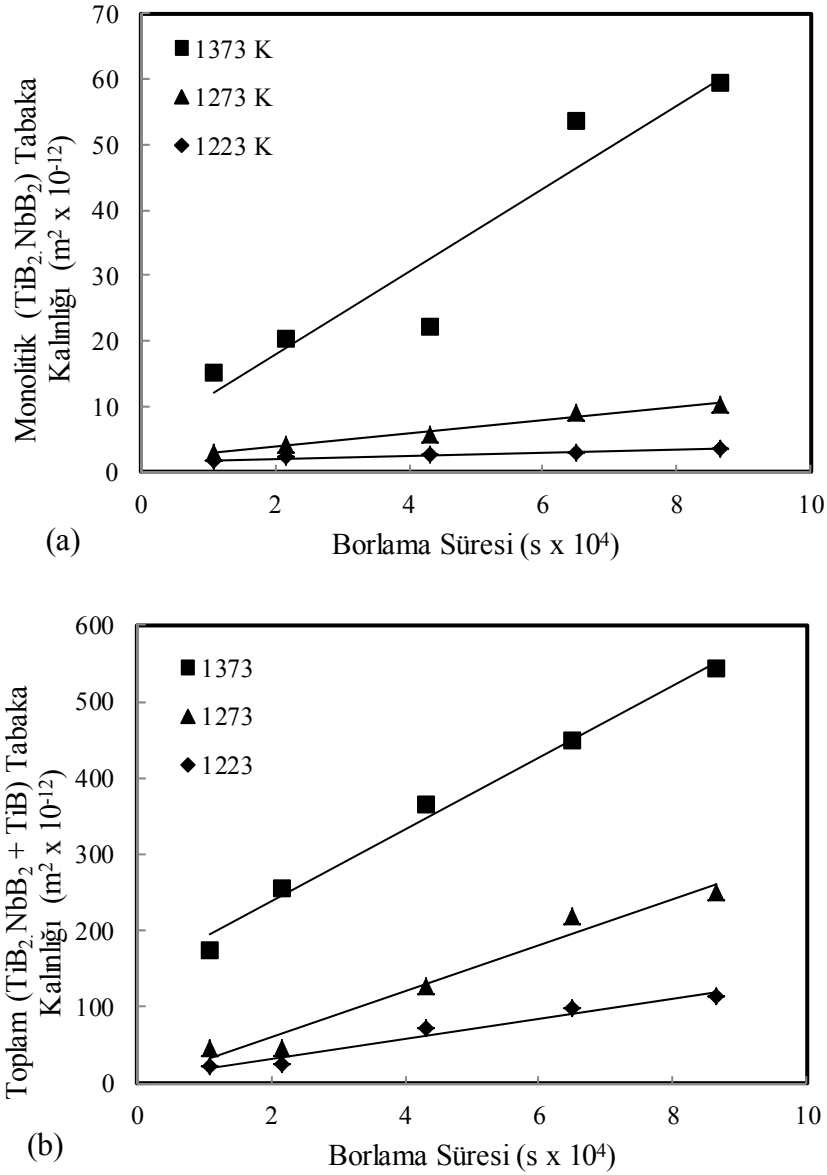
burada; d borür tabaka kalınlığı (derinliği) (m), t proses süresi (s), K büyüme hız sabiti (difüzyon katsayısı, difüzite) (m²s⁻¹)’dir. K değeri ise $d^2 - t$ grafiğinin eğiminden hesaplanmaktadır.



Şekil 39. α -tipi Grade-2 titanyumdan üretilen numunelerde çeşitli borlama sıcaklıklarında oluşan monolitik TiB₂ tabaka kalınlığının borlama süresine göre değişimi



Şekil 40. (α+β)-tipi Ti-6Al-4V alaşımından üretilen numunelerde çeşitli borlama sıcaklıklarında oluşan monolitik TiB₂ tabaka kalınlığının borlama süresine göre değişimi

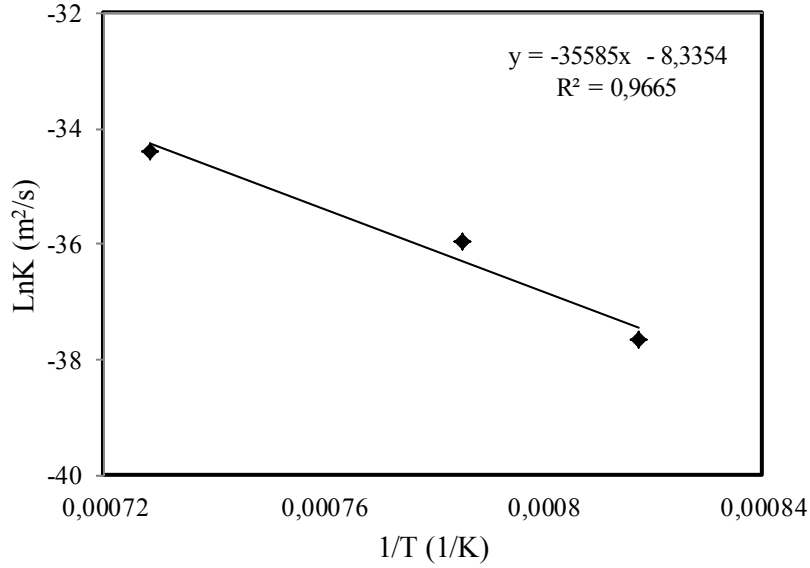


Şekil 41. β -tipi Ti-45Nb alaşımından üretilen numunelerde çeşitli borlama sıcaklıklarında oluşan borür tabaka kalınlıklarının borlama süresine göre değişimi: (a) Monolitik (TiB₂.NbB₂) tabaka ve (b) toplam (TiB₂.NbB₂ + TiB) tabaka

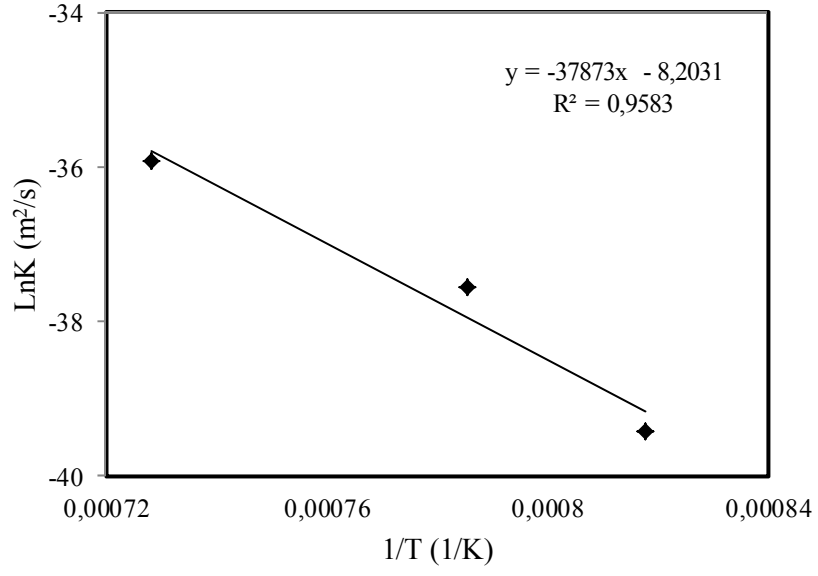
Yukarıda (3) nolu eşitlikte verilen büyüme hız sabiti (K) borür tabakası oluşum hızını belirler ve bu değer Arrhenius denklemine göre proses sıcaklığı, kimyasal kompozisyon, mikroyapı ve borun konsantrasyon gradyanına bağlıdır [161]. Büyüme hız sabiti ile sıcaklık arasındaki ilişki ise Arrhenius denkleminde şu şekilde ifade edilir;

$$K = K_0 \exp(-Q/RT) \quad (4)$$

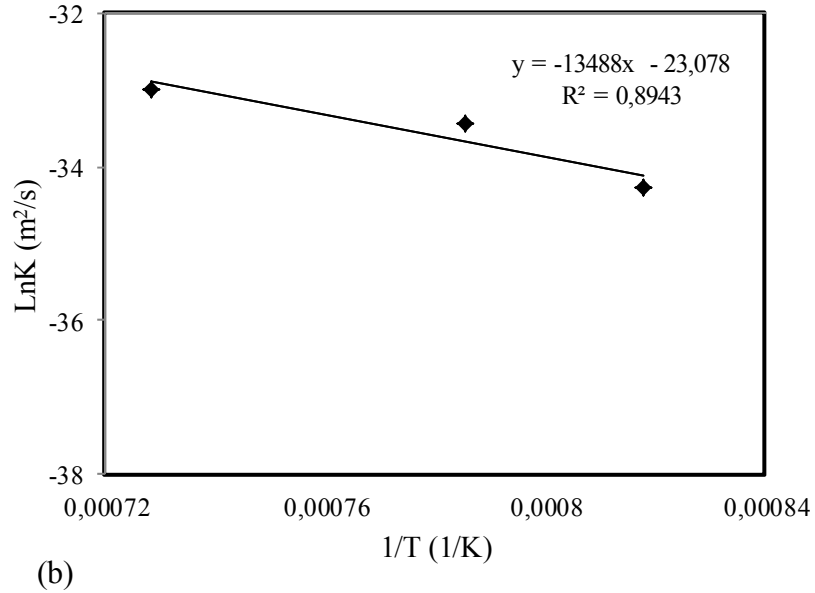
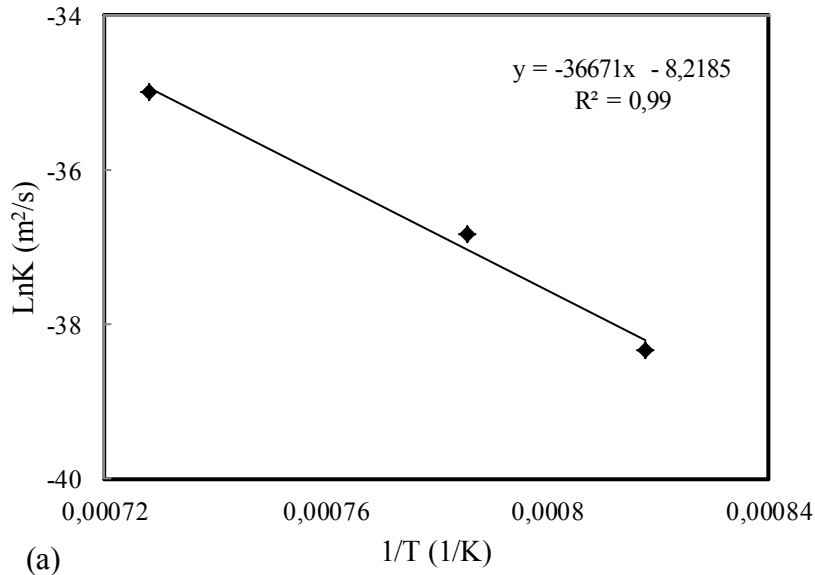
burada K büyüme hız sabiti, K_0 ön-üstel faktör, Q borür tabakası oluşumu aktivasyon enerjisi (kJ/mol), T sıcaklık (K) ve R gaz sabitidir (J/molK). Burada $\ln K - 1/T$ diyagramı çizilerek aktivasyon enerjisi (Q) belirlenebilir. Çizilen diyagramda elde edilen doğruların lineer eğim katsayısı Q değerini verir. Bu kapsamda α -tipi Grade-2 Ti ve $(\alpha+\beta)$ -tipi Ti-6Al-4V alaşımından üretilen numunelerin borlanmasıyla oluşan monolitik TiB_2 tabakası için $\ln K - 1/T$ diyagramları sırasıyla Şekil 42 ve Şekil 43'de gösterilmiştir. Ti-45Nb alaşımından üretilen numunelerin borlanmasıyla oluşan monolitik $TiB_2.NbB_2$ ve toplam $TiB_2.NbB_2 + TiB$ tabakalarına ilişkin $\ln K - 1/T$ diyagramları ise sırası ile Şekil 44 (a) ve Şekil 44 (b)'de verilmiştir.



Şekil 42. α -tipi Grade-2 titanyumdan üretilen numunelerin çeşitli sıcaklıklarda borlanması ile oluşan monolitik TiB_2 tabakasına ait $\ln K - 1/T$ diyagramı



Şekil 43. ($\alpha+\beta$)-tipi Ti-6Al-4V alaşımından üretilen numunelerin çeşitli sıcaklıklarda borlanması ile oluşan monolitik TiB₂ tabakasına ait LnK – 1/T diyagramı



Şekil 44. β -tipi Ti-45Nb alaşımından üretilen numunelerin çeşitli sıcaklıklarda borlanması ile oluşan borür tabakalarına ait $\text{LnK} - 1/T$ diyagramları: (a) Monolitik $\text{TiB}_2.\text{NbB}_2$ ve (b) toplam $\text{TiB}_2.\text{NbB}_2 + \text{TiB}$

Çeşitli sıcaklıklarda borlanan Grade-2 Ti, Ti-6Al-4V ve Ti-45Nb alaşımlarının borür tabakalarına ait büyüme hız sabitleri (K değerleri) Tablo 15’de verilmiştir. Buna göre, bor atomlarının titanyum yapıya difüzyon hızını gösteren K değerleri her üç alaşım için de artan sıcaklık ile artmaktadır. Monolitik tabakalar dikkate alındığında ise, en yüksek difüzyon hız sabiti α -tipi Grade-2 Ti’de elde edilmiştir. Bunu sırasıyla β -tipi Ti-45Nb ve $(\alpha+\beta)$ -tipi Ti-6Al-4V alaşımları takip etmektedir. 1100 °C’de (1373 K) Grade-2 Ti için bu

değer $11,8 \times 10^{-16}$, Ti-45Nb alaşımı için 6.3×10^{-16} ve Ti-6Al-4V alaşımı için ise $2,5 \times 10^{-16}$ olarak hesaplanmıştır. Burada elde edilen monolitik fazın büyüme hız sabiti değerleri aynı şartlarda her bir alaşımda elde edilen SEM sonuçları ile de uyumludur (Şekil 23-33). Ayrıca Ti-45Nb alaşımında tüm sıcaklıklarda ölçülen toplam borür tabakasının ($TiB_2.NbB_2 + TiB$) difüzyon hız sabiti değeri monolitik ($TiB_2.NbB_2$) fazın değerine göre daha fazladır. SEM çalışmalarından da elde edildiği üzere, Ti-45Nb alaşımında toplam borür tabakası kalınlığına TiB visker tabakasının katkısının monolitik $TiB_2.NbB_2$ tabakasından daha fazla olduğu görülmektedir. Bu nedenle bor atomlarının TiB viskerleri boyunca difüzyonu monolitik $TiB_2.NbB_2$ fazından daha kolay gerçekleşmektedir. TiB_2 ($.NbB_2$) fazında en kolay difüzyon ve dolayısıyla en yüksek difüzyon hız sabiti Grade-2 Ti'da gerçekleşirken, onu sırasıyla Ti-45Nb ve Ti-6Al-4V alaşımları takip etmektedir.

Borlama esnasında bor atomunun difüzyonu için aşılması gereken enerji bariyeri olan aktivasyon enerjisi (Q) değerleri her bir titanyum esaslı malzeme için Tablo 16'de verilmiştir. Monolitik fazlar için aktivasyon enerjisi dikkate alındığında, en düşük Q değerinin 296 kJ/mol olarak Grade-2 Ti'da elde edildiği görülmektedir. Bunu sırasıyla 304 kJ/mol ve 314 kJ/mol değerleri ile Ti-45Nb ve Ti-6Al-4V alaşımları takip etmektedir. Ti-45Nb alaşımında toplam borür tabakası oluşumu için gerekli aktivasyon enerjisi ise 112 kJ/mol olarak belirlenmiştir. Mikroyapısal incelemelerde açıklandığı gibi, faz yapısı, kristal yapı ve alaşım elementlerinin etkilerinden dolayı en hızlı B difüzyonu Grade-2 Ti'da meydana gelirken, bunu sırasıyla Ti-45Nb ve Ti-6Al-4V alaşımları takip etmektedir. Bunun sonucu olarak da en yüksek borür tabaka kalınlığı ve difüzyon hız sabiti sırasıyla Grade-2 Ti, Ti-45Nb ve Ti-6Al-4V'da elde edilmiştir.

Tablo 15. α -tipi Grade-2 Ti, ($\alpha+\beta$)-tipi Ti-6Al-4V ve β -tipi Ti-45Nb alaşımlarından üretilen numunelerde oluşan monolitik $TiB_2(.NbB_2)$ ve toplam $TiB_2(.NbB_2) + TiB$ tabakalarının çeşitli sıcaklıklardaki büyüme hızı sabiti (K) değerleri

Sıcaklık (K)	Grade-2 Ti	Ti-6Al-4V	Ti-45Nb	
	$K_{monolitik}$ (m^2s^{-1})	$K_{monolitik}$ (m^2s^{-1})	$K_{monolitik}$ (m^2s^{-1})	K_{toplam} (m^2s^{-1})
1223	$0,4 \times 10^{-16}$	$0,1 \times 10^{-16}$	0.2×10^{-16}	1.3×10^{-15}
1273	$2,4 \times 10^{-16}$	$0,5 \times 10^{-16}$	1.0×10^{-16}	3.0×10^{-15}
1373	$11,8 \times 10^{-16}$	$2,5 \times 10^{-16}$	6.3×10^{-16}	4.7×10^{-15}

Tablo 16. α -tipi Grade-2 Ti, $(\alpha+\beta)$ -tipi Ti-6Al-4V ve β -tipi Ti-45Nb alaşımlarından üretilen numunelerde oluşan monolitik TiB₂/NbB₂ ve toplam TiB₂/NbB₂ + TiB tabakalarının aktivasyon enerji (Q) değerleri

Malzeme	Aktivasyon enerjisi (Q) (kJ/mol)	
	Monolitik (TiB ₂ (.NbB ₂))	Toplam (TiB ₂ (.NbB ₂) + TiB)
Grade-2 Ti	296	-
Ti-6Al-4V	314	-
Ti-45Nb	304	112

Karşılaştırma olarak, literatürde Ti ve alaşımlarının borlanması için yapılan diğer çalışmalarda elde edilen difüzyon hızı katsayısı (K) ve aktivasyon enerjileri (Q) değerleri Tablo 17’de verilmiştir. Buradan görüldüğü gibi; alaşım tipi, borlama tekniği, sıcaklık ve dikkate alınan borür tabakasına bağlı olarak difüzyon ve aktivasyon enerjisi değerleri geniş bir dağılım göstermektedir. Nitekim Li ve arkadaşları [143] tarafından Ti-6Al-4V alaşımı üzerine yapılan bir çalışmada, borlama sonucu hesaplanan aktivasyon enerjisi bu tez çalışmasında elde edilen değere göre yaklaşık 5 kat daha düşük bulunmuştur. Bu farkın temel nedeni, dikkate alınan borür tabakasından kaynaklanmaktadır. Nitekim mevcut çalışmada normal difüzyon gösteren monolitik TiB₂ tabakası dikkate alınmıştır. Ancak Li ve arkadaşları tarafından yapılan diğer çalışmada toplam borür tabakasında normal difüzyonun gerçekleştiği belirtilmiş ve buna göre hesaplamalar yapılmıştır. Benzer durum Fan ve arkadaşları [142] tarafından yapılan başka bir çalışmada da meydana gelmiştir. Göreceli olarak düşük aktivasyon enerjisinin tespit edildiği söz konusu çalışmada, inceleme nispeten düşük sıcaklık aralığında toplam borür tabakası için gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal borlama yöntemi ile yapılan başka bir çalışmada [37] ise bu tez çalışması ile uyumlu olarak TiB fazının artan sıcaklıklara rağmen normal difüzyon göstermediği bildirilmiştir. Bundan dolayı sadece monolitik tabakanın gelişimi incelenmiş ve bu tez çalışmasında elde edilen değerler ile karşılaştırıldığında difüzyon katsayısı yaklaşık 10 kat daha yüksek bulunmuştur. Belirtilen çalışmada aktivasyon enerjisi ise mevcut çalışmadan 1,5 kat daha düşük olarak belirlenmiştir. Bu sonuç, kullanılan elektrokimyasal borlama yönteminde bor difüzyonunun katı hal borlama yöntemine göre daha yüksek hızda gerçekleştiğini göstermektedir.

Tablo 17. Literatürde çeşitli alaşımların borlama kinetiği inceleme sonuçları

Ti Malzeme	Borlama Tekniği	Proses Sıcaklığı (°C)	Difüzyon (K) (m^2s^{-1})	Aktivasyon enerjisi (Q) (kJ/mol)			Referans
				TiB ₂ (.NbB ₂)	TiB	Toplam	
Grade-2 Ti	Katı Hal	950-1100	0,4 x 10 ⁻¹⁶ 11,8 x 10 ⁻¹⁶	296	-	-	Mevcut çalışma
Ti-6Al-4V	Katı Hal	950-1100	0,1 x 10 ⁻¹⁶ 2,5 x 10 ⁻¹⁶	314	-	-	
Ti-45Nb	Katı Hal	950-1100	0,2 - 6 x 10 ⁻¹⁶ 1,3 - 4,7 x 10 ⁻¹⁵	304	-	112	
Ti-6Al-4V	Katı Hal	870-970	8,76 x 10 ⁻¹⁵	190,3	187,2	-	[142]
Grade-2 Ti	Elektro-kimyasal	900-1100	9 x 10 ⁻¹⁶ 2 x 10 ⁻¹⁴	189,9	-	-	[37]
Ti-6Al-4V	Katı Hal	1000-1100	1,95 x 10 ⁻¹⁵ 3,06 x 10 ⁻¹⁵	-	-	65,2	[143]

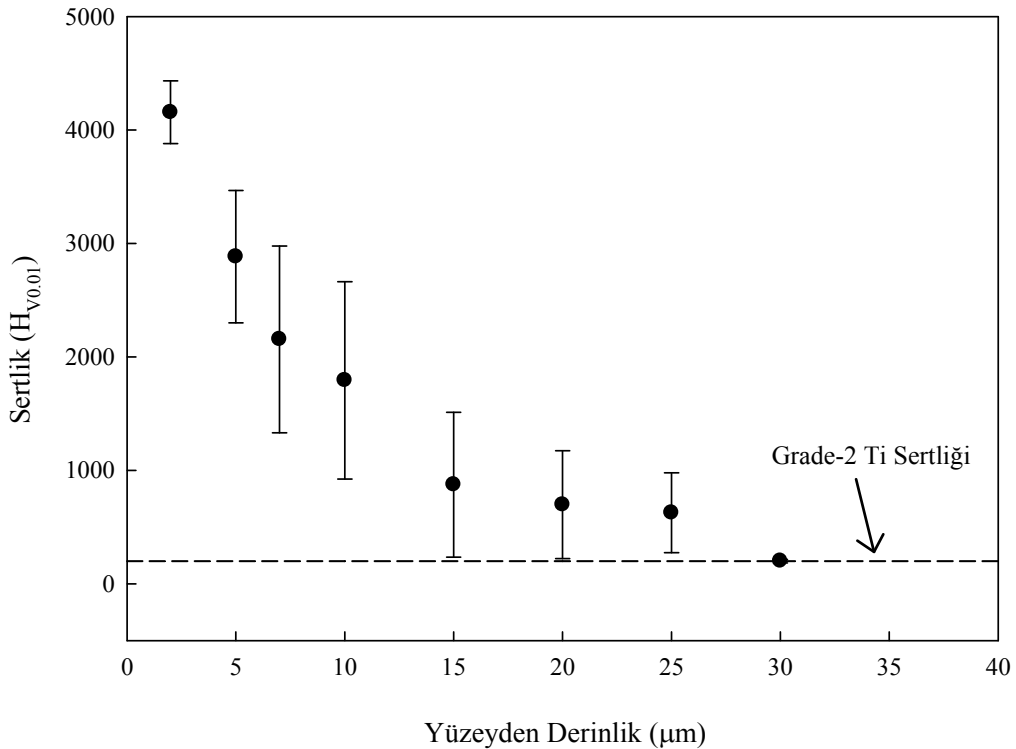
3.3. Borlanmış Malzemelerin Mekanik Özellikleri

3.3.1. Sertlik

α -tipi Grade-2 Ti ve ($\alpha+\beta$)-tipi Ti-6Al-4V numunelerde 1100 °C’de 24 saat ve β -tipi Ti-45Nb numunede 1000 °C’de 24 saat uygulanan borlanma sonucu oluşan borür tabakalarının yüzeyden itibaren kesit boyunca sertlik değişimi sırasıyla Şekil 45, Şekil 46 ve Şekil 47’de gösterilmiştir.

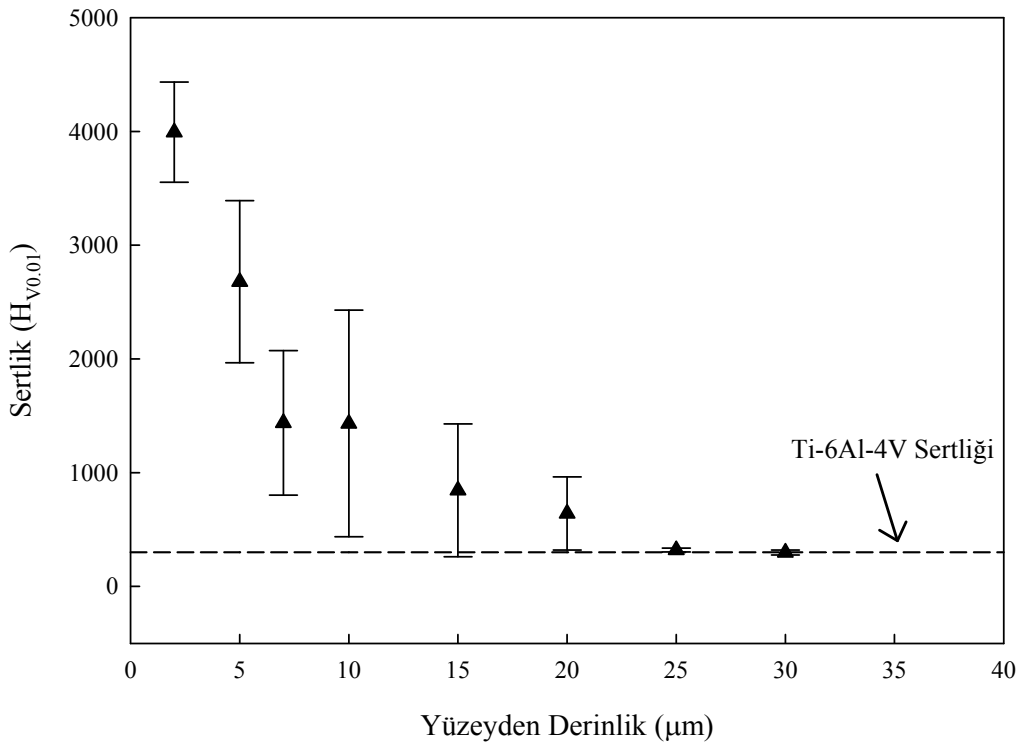
Grade-2 Ti numunede en yüksek sertlik değeri yüzeyin hemen altındaki TiB₂ tabakasına karşılık gelen en üst bölgede 4100±300 HV olarak ölçülmüştür. Bu tabakanın hemen altında sertlik değeri 3000±500 HV’ye düşmektedir. Bu sertlik değerinin ölçüldüğü derinlik ortalama 5 μ m olup bu bölge monolitik faz sınırı içerisinde kalmaktadır. Ayrıca, TiB₂ fazının sertliğinin 3500 HV’in üzerinde ve TiB fazının sertliğinin ise 2000 HV olduğu düşünüldüğünde bu monolitik bölgenin TiB₂ ve TiB fazlarının karışımından meydana geldiği söylenebilir. Monolitik tabakanın sonlandığı ve kaba TiB viskerlerden oluşan tabakanın başladığı yerde sertlik değeri 1500 HV’ye düşmekte ve ortalama sertlik değeri bu bölgede geniş bir aralıkta saçılım göstermektedir. Bu tabaka, SEM resimlerinden de (Şekil 27 (f)) görüleceği gibi kaba TiB viskerler ve bunların arasında yer alan titanyum altlık malzemenin bir karışımından oluşmaktadır. Bu tabakadaki en düşük sertlik değerleri (800 HV), sertlik testinde kullanılan batıcı ucun, borür tabakası altında titanyum altlık

malzemeye rastladığı noktaların sertliklerine karşılık gelmektedir. Bu bölgede TiB fazına rastlayan ölçümlerde nispeten daha yüksek sertlik değerleri (maksimum 2000 HV) ölçülmekte ve bu durum bu bölgedeki sertlik değerlerindeki yüksek saçılımın da nedenini oluşturmaktadır. Öte yandan, TiB fazının monolitik tabakaya yakın kaba kısımlarda, bu fazın altlık malzemeye doğru penetre olmuş ince uç kısımlarına göre göreceli olarak daha yüksek sertlik değerleri ölçülmüştür. TiB visker arasındaki altlık malzemenin bulunduğu bölgede ölçülen sertlik değerleri Grade-2 titanyumun sertliğine (200 HV) oranla daha yüksektir. Bu yüksek sertlik değerleri ince partiküller şeklinde TiB fazının çökmesinden veya bor atomlarının altlık malzemeye difüzyonu ile gerçekleşen katı çözültü sertleşmesinden kaynaklanmış olabilir [30, 31]. Ölçülen sertlik değeri yüzeyden itibaren 25 μm derinlikten sonra yaklaşık altlık malzeme sertliği değerlerine düşmektedir. Bu durum mikroyapı incelemelerinde belirlenen toplam tabaka kalınlığı ile de uyumludur (Şekil 27 (f)). Nitekim Grade-2 Ti altlık malzeme sertliği oluşan bor tabakalarının altında 200 HV olarak ölçülmüştür.



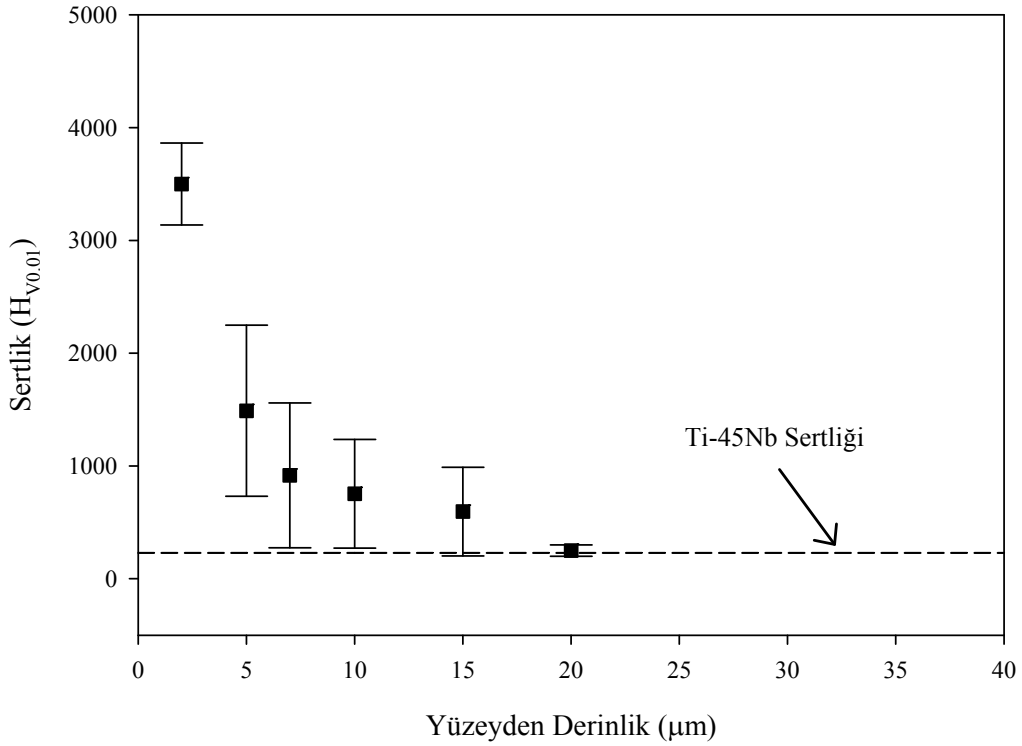
Şekil 45. 1100 °C'de 24 saat süreyle borlanan Grade-2 Ti numunedeki ölçülen sertlik değerinin yüzeyden itibaren değişimi

($\alpha+\beta$)-tipi Ti-6Al-4V numunenin borür tabakalarının sertlik ölçümlerinde α -tipi Grade-2 titanyumda elde edilen sertlik değerlerine yakın değerler ölçülmüştür (Şekil 46). Ayrıca borür tabakası derinliği boyunca Grade-2 titanyumda belirlenen sertlik değişimine benzer bir davranış tespit edilmiştir. Yüzeğe yakın en üst bölgede ölçülen ortalama sertlik değerinin Grade-2 Ti alaşımında ölçülenden daha düşük (4000 HV) olması, bu alaşımda daha ince TiB₂ fazının oluşmasından kaynaklanmaktadır. Çünkü ince TiB₂ tabakası, batıcı uçun ve dolayısıyla sertlik izinin TiB fazına yayılmasına, bu nedenle de aynı derinlikte yer yer daha düşük sertlik değerlerinin tespit edilmesine neden olmuştur. Nitekim Grade-2 titanyumda ölçülen en yüksek sertlik değeri olan 4400 HV Ti-6Al-4V alaşımında da ölçülmüştür. Ti-6Al-4V alaşımında borür tabaka derinliği boyunca değişen sertlik davranışı Grade-2 titanyumda belirlenen ile yaklaşık aynıdır. TiB fazı ile altlık malzemenin karışımından oluşan bölgede sertlik değerleri geniş bir saçılım gösterirken daha derine inildikçe sertlik değerleri daha da azalmaktadır. Nihai olarak da mikroyapı incelemelerinde belirlenen toplam tabaka kalınlığı olan 20 μm derinlikte sertlik değeri altlık malzeme sertlik değerine düşmektedir. Nitekim Ti-6Al-4V alaşımlı altlık malzeme sertliği oluşan bor tabakalarının altında 300 HV olarak ölçülmüştür.



Şekil 46. 1100 °C'de 24 saat süreyle borlanan Ti-6Al-4V numunede ölçülen sertlik değerinin yüzeyden itibaren değişimi

β -tipi Ti-45Nb numunede ölçülen en yüksek sertlik değeri en üstte yer alan monolitik tabakada yüzeyin hemen altında ölçülmüştür (Şekil 47). Bu tabakanın ortalama sertliği 3500 ± 350 HV olup Grade-2 ve Ti-6Al-4V alaşımında yaklaşık bu bölgede ölçülen ortalama sertlik değerlerinden daha düşüktür. X-ışınları difraksiyonu incelemelerinde (Şekil 37) de belirtildiği gibi bu tabaka TiB_2 ve NbB_2 fazlarının karışımından oluşmaktadır. Bu nedenle bu tabakanın sertliği, kendini oluşturan fazların sertliğinin bir ortalaması olarak ortaya çıkmaktadır. Yukarıda belirtildiği gibi monolitik TiB_2 fazının sertliği yaklaşık 4100 HV olarak belirlenmiştir. Ti-45Nb alaşımlı numunede borlama ile oluşan diğer NbB_2 monolitik fazının sertliği ise literatürde yaklaşık 2500 HV olarak verilmektedir [162]. Dolayısıyla Ti-45Nb alaşımında borlama ile oluşan monolitik fazın ölçülen sertlik değeri kendini oluşturan bu iki fazın sertlik değerinin ortalamasına karşılık gelmektedir. Bu nedenle, Ti-45Nb alaşımında borlama ile elde edilen tabakanın yaklaşık 3500 HV olan sertlik değeri bu değerlendirme ile de uyumludur. Diğer titanyum malzemelerde olduğu gibi, Ti-45Nb alaşımından üretilen numunelerde de yüzeyden itibaren ölçüm yapılan mesafe arttıkça sertlik değerinin azaldığı görülmektedir (Şekil 47). İkili fazın altındaki bölge TiB ve Ti-45Nb altlık malzemesinin bir karışımından oluşmakta ve bu bölgede ölçülen en yüksek sertlik değeri 2400 HV olarak ölçülmüştür. Bu bölgede oluşan TiB faz oranı azaldıkça sertlik değeri de azalmakta ve bölgenin sonuna doğru 700 HV değerine kadar inmektedir. Grade-2 titanyum ve Ti-6Al-4V alaşımından üretilen numunelerde tespit edildiği gibi, bu bölgede de sertlik değeri büyük bir saçılım göstermektedir. Nitekim bu bölgeye karşılık gelen yüzeyden 7 μm derinlikte 1500 HV (TiB sertliği) ve 250 HV (altlık malzeme sertliği) sertlik değerleri ölçülmüştür. Bu bölgede tekil olarak tespit edilen 600-800 HV sertlikleri yine TiB faz partiküllerinin çökmesi veya altlık malzemenin bor difüzyonu ile sertleşmesinden kaynaklanmış olabilir. Ti-45Nb alaşımlı altlık malzeme sertliği oluşan bor tabakalarının altında 230 HV olarak ölçülmüştür.



Şekil 47. 1000 °C'de 24 saat süreyle borlanan Ti-45Nb alaşımlı numunede ölçülen sertlik değerinin yüzeyden itibaren değişimi

3.3.2. Kırılma Tokluğu

α -tipi Grade-2 Ti ve ($\alpha+\beta$)-tipi Ti-6Al-4V alaşımlı numunelerde 1100 °C'de 24 saat ve β -tipi Ti-45Nb alaşımlı numunede 1000 °C'de 24 saat sürelerle uygulanan borlanma sonucu oluşan monolitik borür ($TiB_2.(NbB_2)$) tabakalarının kırılma tokluğu (K_{Ic}) değerleri Vickers sertlik indentasyonu yöntemi ile belirlendi. Bu yöntemde Vickers indentasyonu sonucu oluşan çatlak boyutları palmqvist ve radyan-medyan çatlak modlarına göre değerlendirildi ve elde edilen sonuçlar Tablo 18'te verildi. Bu tablodan görüldüğü gibi, çatlak boyutlarına göre hesaplanan korelasyon değerleri, Grade-2 Ti ve Ti-45Nb alaşımından üretilen numunelerde palmqvist çatlak moduna, Ti-6Al-4V alaşımından üretilen numunede ise hem palmqvist hem de radyan-medyan moduna uymaktadır. Öte yandan, her üç alaşımdan üretilen numunelerin monolitik ($TiB_2.(NbB_2)$) borür tabakalarına ait kırılma tokluklarını karşılaştırmalı olarak değerlendirmek amacıyla aynı çatlak modu için hesaplamalar da yapıldı. Bu hesaplamalar için her üç alaşımdan üretilen numunelerde ortak olan palmqvist çatlak modu esas alındı. Palmqvist çatlak moduna göre Niaahara

[114] tarafından önerilen (1) nolu denklem kullanılarak hesaplanan kırılma tokluğu değerleri de Tablo 18’te verilmiştir.

Tablo 18’deki verilere göre, Ti-6Al-4V ve Ti-45Nb alaşımlarından üretilen numunelerin borür tabakalarının kırılma tokluğunun $2,27 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{-1/2}$ olarak aynı olduğu görülmektedir. Grade-2 Ti’den üretilen numunenin borür tabakalarına ait kırılma tokluğu değerinin ise $2,87 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{-1/2}$ olduğu, bu değer diğer alaşımlardan üretilen numunelerden elde edilen değere göre az da olsa bir miktar daha yüksek olduğu dikkati çekmektedir. Dolayısıyla, her üç titanyum malzemeden üretilen borlanmış numunelerde aynı veya çok yakın kırılma tokluğu değerlerinin elde edilmesi, borlama sonucu oluşan monolitik tabakaların aynı kırılma davranışına sahip olduğunu göstermektedir.

Öte yandan, Grade-2 titanyumdan üretilen numunelerin borür tabakasının sertlik değeri ile karşılaştırıldığına, Ti-6Al-4V alaşımından üretilen numunelerde oluşan borür tabakasının daha düşük sertliğe sahip olmasına rağmen nispeten daha yüksek çatlak boyutuna sahip olduğu da görülmektedir. Bu durum ise Ti-6Al-4V alaşımından üretilen numunelerde oluşan borür tabakasında kırılmaya eğilimin daha yüksek olduğunu göstermektedir. Ti-45Nb alaşımından üretilen numunede borür tabakasında oluşan çatlak boyutu ise Ti-6Al-4V alaşımından üretilen numunelere göre daha küçüktür (Tablo 18). Ti-45Nb alaşımından üretilen numunede oluşan monolitik tabaka içeriğinde nispeten daha yumuşak NbB₂ fazının da bulunması nedeniyle bu tabaka daha düşük ortalama sertliğe sahip olduğu daha önce de vurgulanmıştı. Düşük sertliğe rağmen, Ti-45Nb alaşımından üretilen numunelerde daha büyük çatlak boyutlarının (Tablo 18) ortaya çıkması numune yüzeyinde oluşan borür tabakasının kırılmaya eğiliminin Grade-2 Ti’den üretilen numunedekine göre daha yüksek olduğunu göstermektedir. Daha önce yapılan çalışmalarda, çeşitli sinterleme yöntemleri ile üretilen TiB₂ ve NbB₂ malzemelerin kırılma tokluklarının göreceli olarak düşük ve birbirinden farklı olduğu raporlanmıştır [97, 98]. Bu çalışmalarda, TiB₂’un kırılma tokluğunun $3,3 - 7 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{-1/2}$ aralığında değiştiği bildirilmiştir [97]. Kutu borlama yönteminin kullanılıp ticari saflıktaki titanyumun borlandığı diğer bir çalışmada $1,99 - 2,13 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{-1/2}$ aralığında değişen kırılma tokluğu değerleri bulunmuştur [103]. NbB₂ fazının kırılma tokluğunun ise $2,07 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{-1/2}$ olduğu [163] belirlenmiştir. Dolayısıyla borür tabakasında TiB₂ fazına göre daha düşük kırılma tokluğuna sahip NbB₂ fazının da bulunması, Ti-45Nb alaşımının Grade-2 Ti’den daha düşük kırılma tokluğu göstermesine neden olduğu söylenebilir.

Mikroyapı incelemelerinde belirlendiği gibi, Grade-2 Ti ve Ti-6Al-4V alaşımlı numunelerde borür yapısı aynı fazlardan (monolitik TiB₂ ve TiB visker) oluşmaktadır. Buna rağmen kırılma tokluklarında görülen farklılık, bu iki malzemenin yüzeyinde oluşan borür tabakalarının kalınlıklarının farklı olmasından kaynaklanmış olabilir. Sertlik incelemelerinde, Ti-6Al-4V alaşımında Grade-2 Ti'ya göre daha ince TiB₂ tabakası oluşmasından dolayı batıcı uç ve sertlik izi TiB fazına yayıldığı belirlenmiş, bunun sonucu olarak yüzeyden itibaren aynı derinlikte Ti-6Al-4V alaşımında daha düşük sertlik değerleri elde edilmişti. Aynı durum kırılma tokluğu incelemeleri için de söz konusu olmaktadır. Nitekim kırılma tokluğu incelemelerinde, sertlik incelemelerine göre 25 g gibi daha yüksek yük değeri uygulandı ve bunun sonucu olarak daha geniş izler oluşturuldu. Bu nedenle Tablo 18'de verilen sertlik değerlerinden de görüleceği üzere Grade-2 Ti'da Ti-6Al-4V alaşımına göre daha yüksek sertlik ve kırılma tokluğu değerleri elde edilmiştir.

Tablo 18. α -tipi Grade-2 Ti, ($\alpha+\beta$)-tipi Ti-6Al-4V ve β -tipi Ti-45Nb alaşımlarından üretilen numunelerin oluşturulan monolitik (TiB₂.(NbB₂)) borür tabakalarında ölçülen l/a (çatlak uzunluğu / izin köşegen uzunluğunun yarısı), c/a (yüzey çatlaklarının yarıçapı / izin köşegen uzunluğunun yarısı), çatlak modu ve kırılma tokluğu (K_{1c}) değerleri

Malzeme	l/a	c/a	Çatlak Modu	Sertlik (MPa)	K _{1c} (MPa.m ^{-1/2})
Grade-2 Ti	1,24	2,25	Palmqvist	20544	2,87±0,4
Ti-6Al-4V	1,60	2,60	Palmqvist/Radyan-Medyan	17811	2,27±0,5
Ti-45Nb	1,38	2,38	Palmqvist	12749	2,27±0,6

3.3.3. Yapışma Davranışı

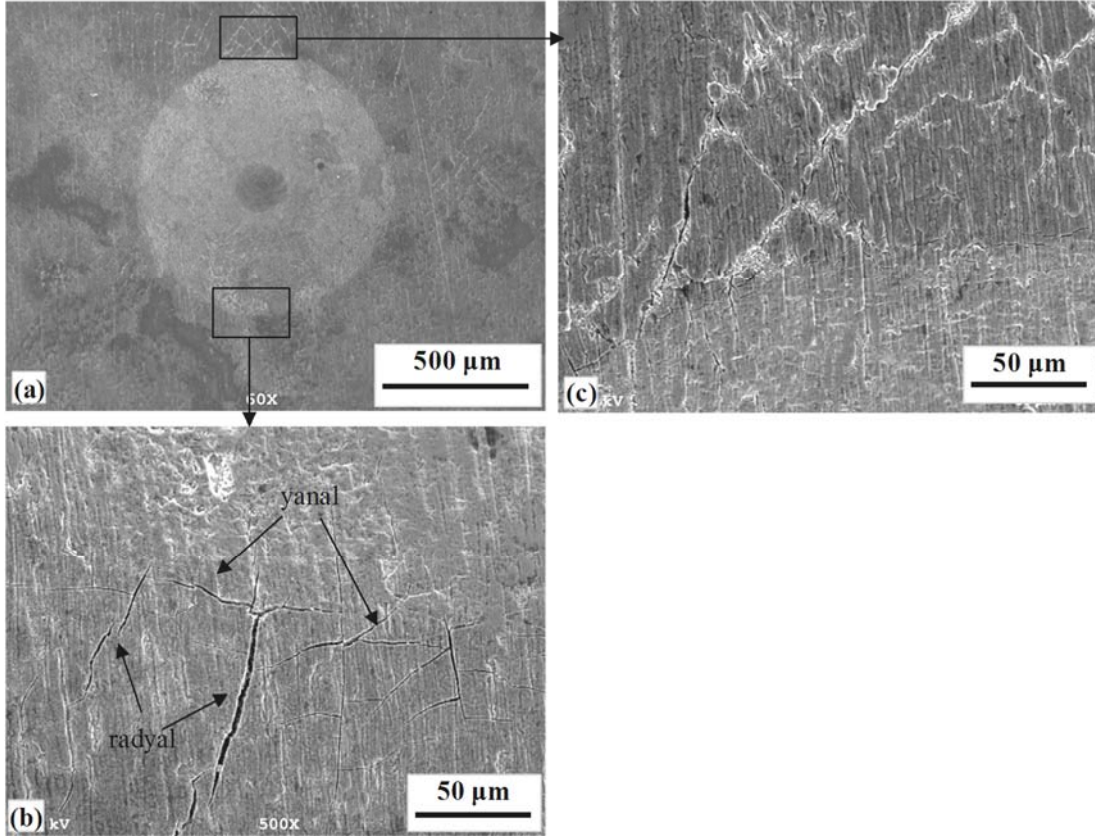
α -tipi Grade-2 Ti, ($\alpha+\beta$)-tipi Ti-6Al-4V ve β -tipi Ti-45Nb alaşımlarından üretilen numunelerin yüzeylerinde geliştirilen borür tabakalarının üzerinde geliştiği altlık malzeme ile olan adezyonu (yapışması) ve kohezyon davranışı Rockwell-C yapışma testi ile kalitatif olarak değerlendirildi. Bu test her üç malzemenin borür tabakalarının boyutsal ve morfolojik değişimler gösterdiği düşük ve yüksek sıcaklıklarda borlanmış numunelere uygulanmıştır. Bu amaçla, Grade-2 Ti ve Ti-6Al-4V alaşımından üretilen numuneler 950

°C ve 1100 °C'de 24 saat, Ti-45Nb alaşımından üretilen numuneler ise 950 °C ve 1000 °C'de 24 saat borlama sonrası test edilmiştir. Böylece her üç tür titanyum malzemede oluşturulan borür tabakalarındaki boyutsal ve morfolojik değişimlerin adezyon (yapışma) ve kohezyon davranışına etkileri belirlenmeye çalışılmıştır.

3.3.3.1. α -Tipi Grade-2 Titanyum

950 °C'de 24 saat borlanan Grade-2 Ti numuneye uygulanan Rockwell-C yapışma testi ile oluşan iz bölgesine ait SEM resimleri Şekil 48 (a)'da gösterilmiştir. Buna göre, oluşan iz krateri bitişiğinde çatlakların oluştuğu ve oluşan bu çatlakların çok ince ve tek sıra halinde yanal çatlaklar şeklinde olduğu görülmektedir (Şekil 48(a)-(b)). Bu malzemede yoğun yanal çatlak oluşumuna hiçbir krater çevresinde rastlanmamıştır. Bu yanal çatlaklara ilave olarak, iz krateri bitişiğinde yanal çatlaklardan başlayan ve iz kraterine dik olarak ilerleyen radyal çatlaklar da meydana gelmiştir (Şekil 48(b)). Bu tür çatlaklar izlerin çevrelerinde çok ince ve çok az sayıda oluşmuştur. Oluşan bu radyal çatlakların boyları 50-100 μm aralığında değişmektedir.

Öte yandan, Rockwell-C yapışma testi sonucu iz kraterinden belli mesafelerde çevresel (peripheral) bölgede yer alan konsantrik çatlaklar görülmüştür (Şekil 48(c)). Bu konsantrik çatlaklar çok nadir olup, iz kraterinin merkezini referans alacak biçimde pozisyonlanmışlardır. Bunlar daha çok bir kaç yay biçiminde, birbirlerini kesen yüzeysel ve ince çatlaklar şeklindedirler. Ancak yanal ve radyal çatlakların oluştuğu iz krateri bitişiğinde veya konsantrik çatlakların oluştuğu çevresel bölgede herhangi bir tabaka ayrılması, delaminasyon ve dökülme gibi hata oluşumuna rastlanılmamıştır.

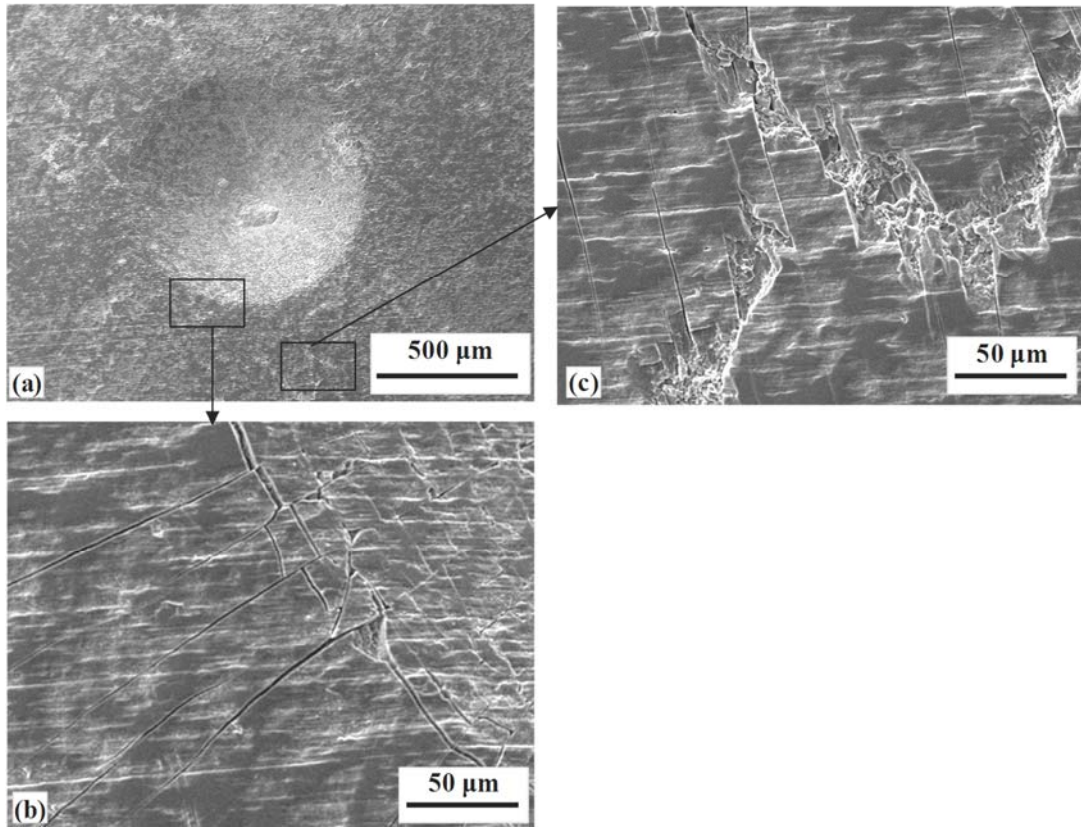


Şekil 48. 950 °C’de 24 saat borlanan Grade-2 Ti numuneye uygulanan Rockwell-C yapışma testi sonucu oluşan izle ait SEM görüntüleri: a) İz kraterinin genel (global) görünümü, b) oluşan yanal ve radyal çatlakların görünümü ve c) çevresel bölgede oluşan konsantrik çatlakların görünümü

Grade-2 Ti’den üretilen numunenin 1100 °C’de 24 saat borlanması sonrası bu numunelere uygulanan Rockwell-C yapışma testi ile oluşan iz bölgesine ait SEM resimleri ise Şekil 49’de gösterilmiştir. 1100 °C’de borlanmış numunede oluşan çatlak tipleri 950 °C’de borlanan numunede oluşan çatlak tipleri ile hemen hemen aynı karakteristik göstermektedir. Ancak borlama sıcaklığının 950 °C’den 1100 °C’ye çıkarılması çatlak oluşum derecesinde (şiddetinde) artışa neden olmuştur. İz krateri bitişiğinde oluşan yanal çatlakların miktarı/yoğunluğu 950 °C’de borlanmış numunede oluşanlara göre belirgin bir şekilde artmıştır (Şekil 49(a)-(b)). Yanal çatlaklar 1100 °C’de borlanmış numunede birkaç paralel sıra şeklinde oluşmuştur (Şekil 49(b)). Radyal çatlaklar ise iz bitişiğinden başlayarak iz kraterine dik olarak ilerlemektedir. Radyal çatlaklar izlerin tüm çevresinde oluşmakta ve 950 °C’de borlanmış numunede oluşanlara göre göreceli olarak boyca daha uzundur. Bu radyal çatlakların boyları 100 µm’den çok daha fazladır. Öte yandan, radyal çatlaklar ile yanal çatlakların kesişim ara bölgeleri dörtgensel morfolojide oluşmaktadır.

Ayrıca, bu kesişim ara bölgelerde çok az da olsa bor tabakaların altlık malzemeden delamine olup ayrıştığı görülmektedir (Şekil 49(b)).

İz kraterinden belli mesafelerdeki çevresel bölgelerde, 950 °C’de borlanmış numunede olduğu gibi 1100 °C’de borlanmış numunede de iz kraterinin merkezini referans alacak biçimde konsantrik pozisyonlanmış çatlakların oluştuğu dikkati çekmektedir (Şekil 49(c)). Bu çatlaklar tüm iz çevresinde oluşmamış, sadece belli bölgelerde meydana gelmiştir. Ancak artan borlama sıcaklığıyla birlikte konsantrik çatlakların tümünde kırılıp yontma/ufalanmalar (chipping), dökülmeler meydana gelip yer yer altlık malzemeye kadar ulaşarak tabaka ayrışmaları meydana gelmiştir.

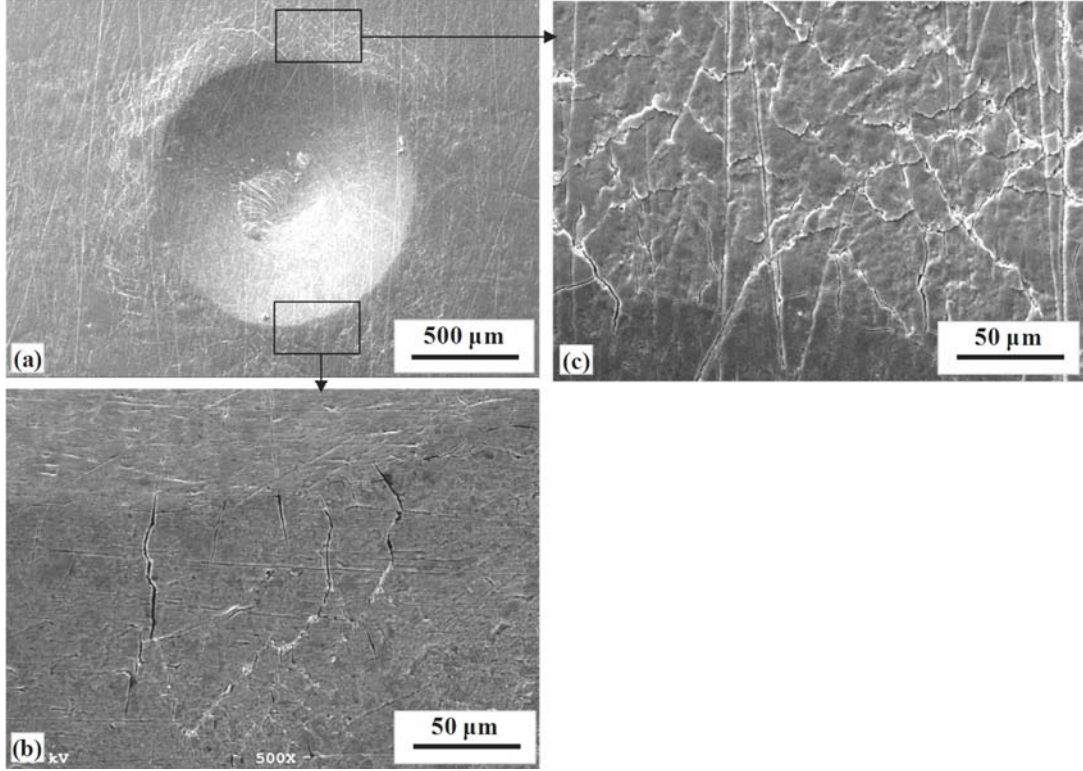


Şekil 49. 1100 °C’de 24 saat borlanan Grade-2 titanyum numuneye uygulanan Rockwell-C yapışma testi sonucu oluşan ize ait SEM görüntüleri: a) İz kraterinin genel (global) görünümü, b) oluşan yanıl ve radyal çatlakların görünümü ve c) çevresel bölgede oluşan konsantrik çatlakların görünümü

3.3.3.2. ($\alpha+\beta$)-Tipi Ti-6Al-4V Alaşımı

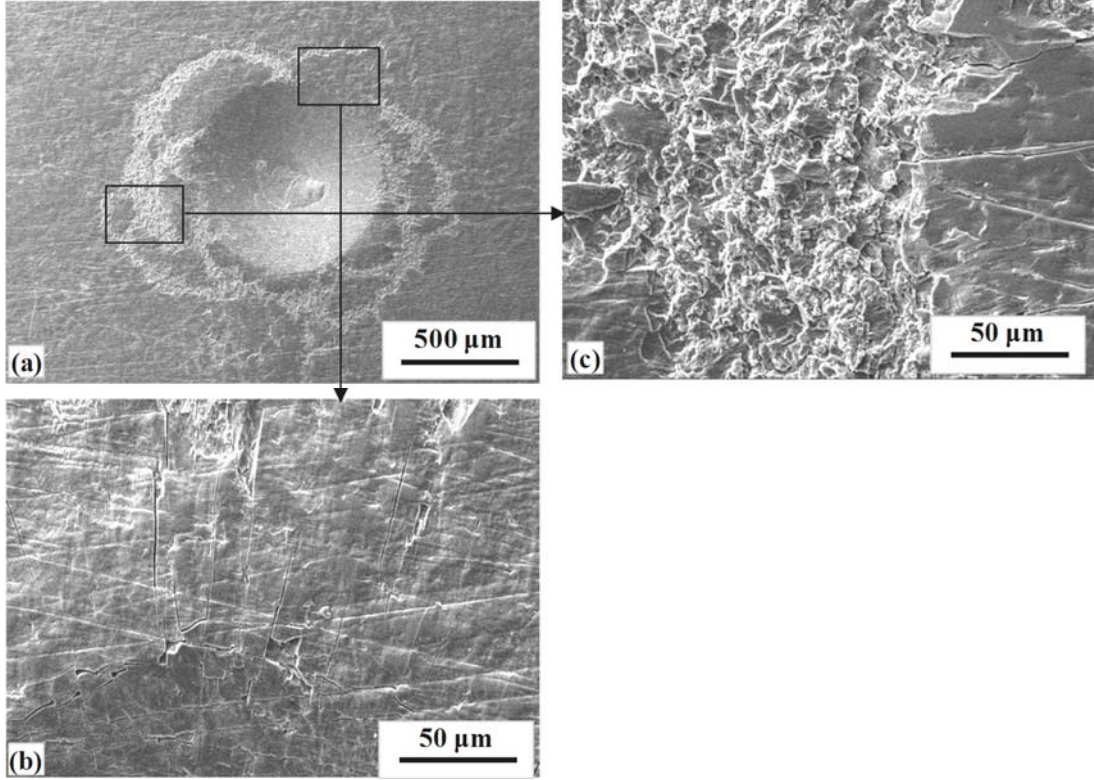
($\alpha+\beta$)-tipi Ti-6Al-4V alaşımından üretilen numunenin 950 °C'de 24 saat borlanması sonrası bu numunelere uygulanan Rockwell-C yapışma testi ile oluşan iz bölgesine ait SEM görüntüleri Şekil 50'de verilmiştir. Ti-6Al-4V alaşımından üretilen numunelerde de Grade-2 titanyumdan üretilen numunelerde olduğu gibi Rockwell-C testi sonrası iz krateri bitişiğinde yanal ve radyal çatlaklar oluşmuştur (Şekil 50(a)-(b)b). Bu çatlaklar da yine morfolojik olarak ince, boyutsal olarak kısa ve düşük yoğunluktadır. Yanal çatlakların da yine tek sıra halinde olduğu görülmektedir (Şekil 50(b)). Ancak, yanal ve radyal çatlakların olduğu bölgelerde herhangi bir tabaka ayrışması ve delaminasyona rastlanılmamıştır. Bunlara ilave olarak iz kraterinden belli mesafelerde çevresel (peripheral) bölgede yoğun konsantrik çatlaklara da rastlanmaktadır (Şekil 50(c)). Bu konsantrik çatlaklar oluşan izin tüm çevresinde ve birbirlerini kesen yüzeysel ve ince çatlaklar şeklinde yapılanmıştır. Ancak bu çatlaklarda da tabaka ayrışması ve/veya delaminasyon görülmemektedir.

Ti-6Al-4V alaşımından üretilen numunenin 1100 °C'de 24 saat borlanması sonrası uygulanan Rockwell-C yapışma testi sonucu oluşan iz krateri ve oluşan çatlakların SEM görüntüleri ise Şekil 51'de verilmiştir. Bu resimlerden de görüldüğü gibi, borlama sıcaklığı arttıkça Rockwell-C testi sonucu oluşan izde ve etrafında çatlak oluşma etkinliği ve şiddetinin de arttığı dikkati çekmektedir (Şekil 51 (a)-(c)). Bu yapıda iz krateri bitişiğinde oluşan yanal çatlaklar tüm izlerin bitişiğinde birkaç sıra şeklinde oluşmuştur (Şekil 51(b)). 1100 °C'de borlanan numunede meydana gelen radyal çatlaklar 950 °C'de borlanan numunede oluşanlara göre daha geniştir ve boyları 100 μm 'dan çok daha fazla olup bunlar çevresel bölgeye kadar ulaşmaktadır. Yanal çatlaklar ve radyal çatlakların dörtgensel morfolojideki kesişim ara bölgelerinde bor tabakalarının kısmi olarak delamine olup döküldüğü de görülmektedir (Şekil 45(b)). Öte yandan, iz kraterinin çevresel bölgesinde oluşan konsantrik pozisyonlanmış çatlakların borlama sıcaklık artışı ile genişlediği de dikkati çekmektedir (Şekil 51(a)-(c)).



Şekil 50. 950 °C’de 24 saat borlanan Ti-6Al-4V alaşımından üretilen numuneye uygulanan Rockwell-C yapışma testi sonucu oluşan ize ait SEM görüntüleri: a) İz kraterinin genel (global) görünümü, b) oluşan yanıl ve radyal çatlakların görünümü ve c) çevresel bölgede oluşan konsantrik çatlakların görünümü

950 °C’de borlanan numunede oluşan konsantrik çatlaklar (Şekil 50(a)-(c)) ile kıyaslandığında, 1100 °C’de borlanan numunede çatlaklarda kırılıp yontma/ufalanma (chipping) şeklinde dökülmelerin oluştuğu söylenebilir (Şekil 51(c)). Geniş konsantrik çatlak bölgelerinin oluşumu, konsantrik çatlaklarda kırılıp ufalanmaların birleşmesi ile meydana gelmektedir. Bu geniş çatlak bölgelerinde kırılıp ufalanmalar şiddetlenip altlık malzemeye kadar ulaşarak yer yer tabaka ayrışmalarına da neden olmaktadır.

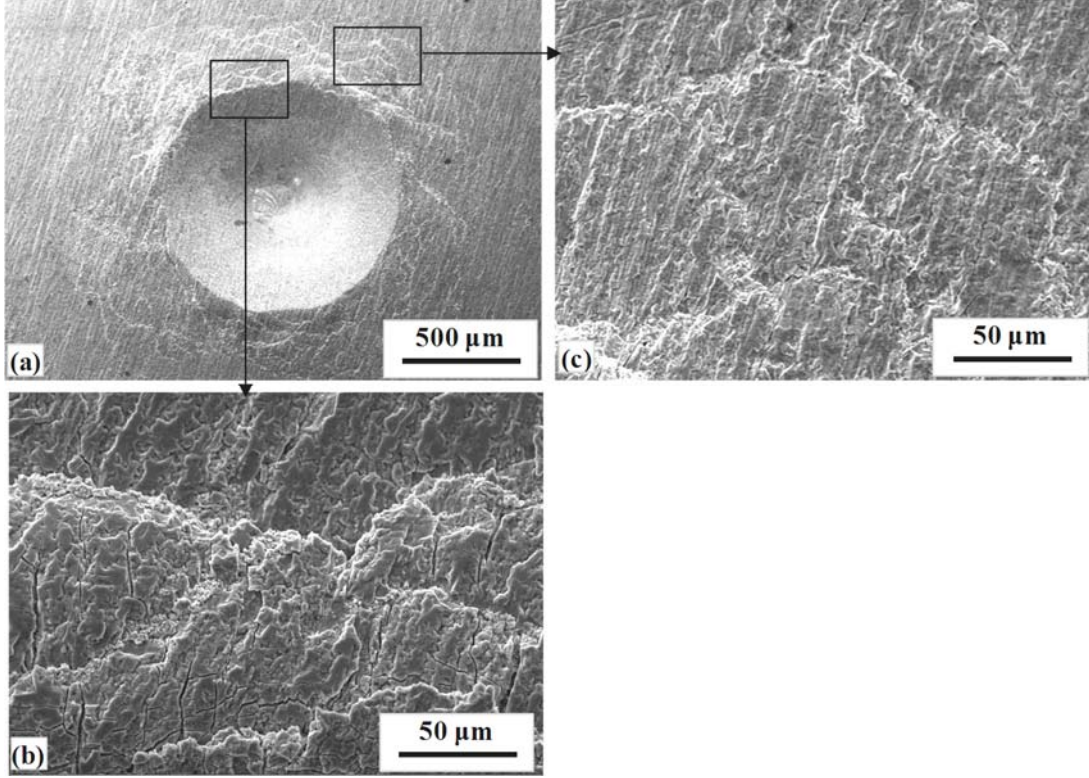


Şekil 51. 1100°C’de 24 saat borlanan Ti-6Al-4V alaşımından üretilen numuneye uygulanan Rockwell-C yapışma testi sonucu oluşan ize ait SEM görüntüleri: a) İz kraterinin genel (global) görünümü, b) oluşan yanal ve radyal çatlakların görünümü ve c) çevresel bölgede oluşan konsantrik çatlakların görünümü

3.3.3.3. β -Tipi Ti-45Nb alaşımı

950°C’de 24 saat borlanan β -tipi T-45Nb alaşımından üretilen numunelere uygulanan Rockwell-C yapışma testi ile oluşan iz bölgesine ait SEM görüntüleri Şekil 52’te verilmiştir. Yukarıda açıklanan diğer iki tip titanyum malzemelerde olduğu gibi, Ti-45Nb alaşımından üretilen numunede de iz krateri bitişiğinde yanal ve radyal çatlakların oluştuğu görülmektedir (Şekil 52(a)-(b)). Yine diğer titanyum malzemelere ait numunelerde olduğu gibi Ti-45Nb alaşımından üretilen numunelerde de ince, kısa ve düşük yoğunlukta çatlakların oluştuğu dikkati çekmektedir. Yanal ve radyal çatlakların oluştuğu bölgelerde de herhangi bir tabaka ayrışması ve/veya delaminasyonun oluşmadığı izlenmektedir. İz krateri çevresinde meydana gelen konsantrik çatlaklar, Ti-6Al-4V alaşımından üretilen numunede oluşanlar ile benzer yoğunlukta (Şekil 52(c)). Bu çatlaklar indentasyon izinin tüm çevresinde ve birbirlerini kesen yüzeysel ve ince çatlaklar şeklinde oluşmaktadır.

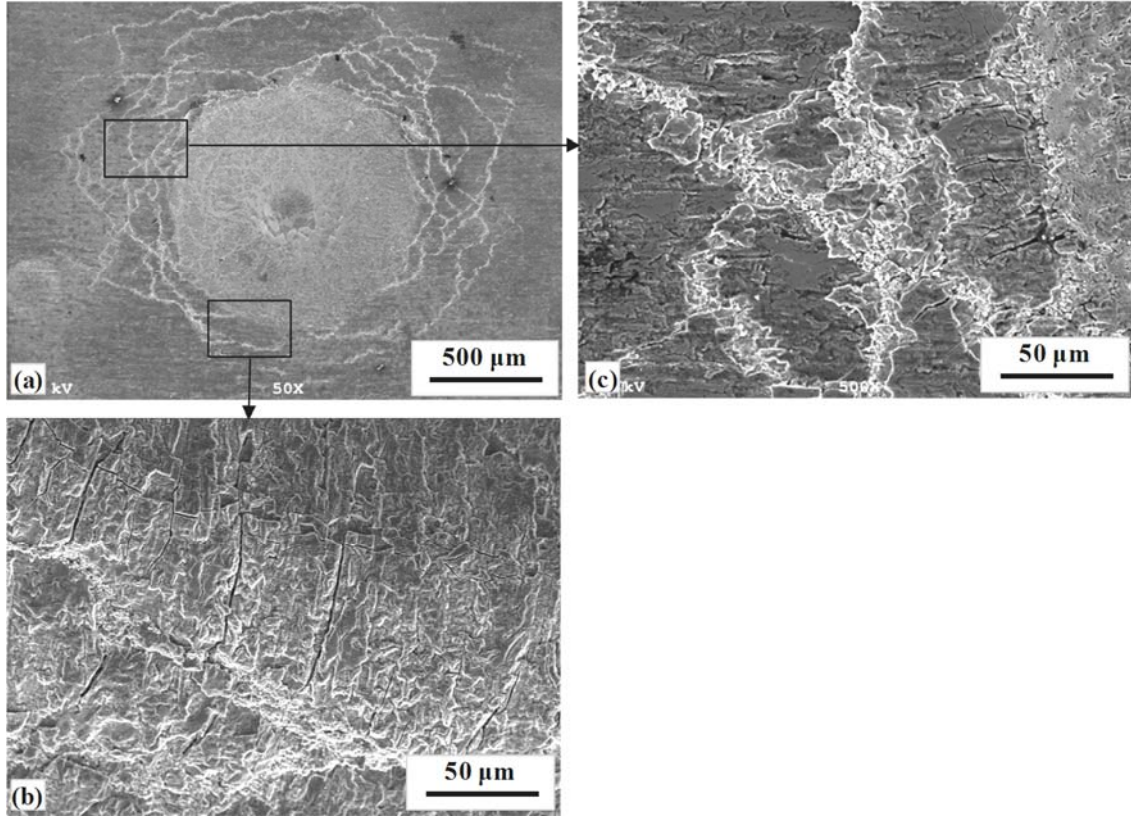
Ancak söz konusu çatlaklar ve etrafında tabaka ayrışması ve/veya delaminasyon etkilerine rastlanılmamıştır.



Şekil 52. 950 °C’de 24 saat borlanan Ti-45Nb alaşımından üretilen numuneye uygulanan Rockwell-C yapışma testi sonucu oluşan ize ait SEM görüntüleri: a) İz kraterinin genel (global) görünümü, b) oluşan yanal ve radyal çatlakların görünümü ve c) çevresel bölgede oluşan konsantrik çatlakların görünümü

Ti-45Nb alaşımından üretilen numunenin 1000 °C’de 24 saat borlanması sonrası uygulanan Rockwell-C yapışma testi sonucu oluşan iz krateri ve çatlaklara ait SEM görüntüleri Şekil 53’da verilmiştir. Bu malzemede de yanal ve radyal çatlak şiddeti ve etkinliği artan borlama sıcaklığı ile artmaktadır. Yanal çatlaklar iz krateri bitişiğinde birkaç sıra şeklinde oluşmuştur (Şekil 53(b)). 1000 °C’de borlanan numunede meydana gelen radyal çatlaklar, 950 °C’de borlanan numunede oluşanlara göre daha etkin ve şiddetlidir. Yanal çatlaklar ve radyal çatlakların dörtgensel morfolojideki kesişim ara bölgelerinde bor tabakalarının nadiren delamine olup döküldüğü görülmektedir. İz kraterinin çevresel bölgesinde oluşan konsantrik pozisyonlanmış çatlaklar, 950 °C’de borlanan numunede oluşanlar ile hemen hemen aynı yoğunluk ve etkinliktedir (Şekil 53(a)-(c)). 950°C’de

borlanan numunede oluşan konsantrik çatlaklar (Şekil 52(c)) ile kıyaslandığında, 1000 °C’de borlanan numunede oluşan çatlak hatlarında yoğun ve derin kırılıp yontma/ufalanma (chipping) şeklinde dökülmelerin varlığı dikkati çekmektedir (Şekil 53(c)). Ancak altlık malzeme ile bor tabakası arasında bir ayrışma ve/veya delaminasyon etkisi yok denecek kadar az izlenmektedir.



Şekil 53. 1000°C’de 24 saat borlanan Ti-45Nb alaşımından üretilen numuneye uygulanan Rockwell-C yapışma testi sonucu oluşan ize ait SEM görüntüleri: a) İz kraterinin genel (global) görünümü, b) oluşan yanal ve radyal çatlakların görünümü ve c) çevresel bölgede oluşan konsantrik çatlakların görünümü

Rockwell-C yapışma testinde yüzey tabakasındaki hasarın tipi ve hasarın meydana geldiği bölgenin hacmi oluşan borür tabakasının kırılmasını ve altlığa yapışma etkinliğini gösterir. Bu açıdan bakıldığında, gerilme şartları altında yüzey tabakaları iki açıdan değerlendirilebilir. Bunlardan birincisi, yüzey tabakasının iç kohezyonu ve kırılabilirliği gibi mekanik özellikleridir. Bu kapsamda gerilme tensörünün normal bileşeninin yüzey tabakasının gevrek kırılmasından sorumlu olduğu söylenebilir. Yüzeyde oluşturulan tabakanın dayanımından büyük olan normal gerilmeler, koherans yontma

(chipping) ve dökülmelere neden olmaktadır. Yapışma testinde yüzey tabakaları değerlendirilirken dikkate alınan ikinci faktör ise yüzey tabakalarının altlık malzeme ile birleşip güçlü ara yüzey bağları (yapışma/bağdaşıklık) meydana getirmesi durumudur. Temas geometrisi şiddetli yük transferi ile birlikte ara yüzeyde yüksek miktarda kayma gerilmelerine neden olmaktadır. Ara yüzey bağlarının ayrışması, gerilme tensörünün kayma gerilmesi bileşeni ile ilişkili olarak delaminasyona neden olur [164]. İyi yapışmış yüzey tabakaları bu kayma gerilmelerine karşı koyabilirken iz çevresinde daha geniş delaminasyon oluşumunu da önler. Diğer taraftan, iz çevresindeki şiddetli delaminasyon, zayıf ara yüzey yapışmasını göstermektedir. Dahası radyal çatlaklar ve zayıf delaminasyon güçlü bir şekilde yapışmış ancak kırılabilir kaplamayı/yüzey tabakalarını göstermektedir [115,164]. Bu açıdan her üç malzemeye uygulanan Rockwell-C yapışma testi ile bor tabakalarında çatlak, delaminasyon, ufalanma ve dökülme tipi kohezif ve adezif hasarlar ile karşılaşılmaktadır. Bununla birlikte her üç alışımda uygulanan test sonucu meydana gelen çatlak morfolojileri ve delaminasyonlar birbirleri ile benzer olup ancak ihmal edilebilir bazı farklılaşmalar göstermektedir.

950 °C'de borlama uygulanmış her üç alışımda da indentasyon izi bitişiğinde kohezif radyal ve yanal çatlaklar oluşmuştur (Şekil 48, 47, 49). Çatlak boyutları ve yoğunlukları her üç malzemedede de hemen hemen aynıdır. Çevresel bölgedeki konsantrik çatlaklar her üç alışımda da meydana gelmesine rağmen, bunlar Grade-2 Ti malzemedede diğerlerine göre daha düşük yoğunluktadır (Şekil 48). Bu konsantrik çatlaklar da kohezif karakterdedir. Şöyleki, altlık malzemenin düşük sertlik ve kolay deformasyonundan dolayı, iz kraterinden çevresel alana kadar yer alan bölgede altlık malzemenin yığılması (pile-up) meydana gelmektedir. Titanyum borürler gibi seramik benzeri malzemelerde altlık malzemenin yığılması ile ortaya çıkan şekil değişimi bor tabakalarının kohezif gevrek kırılmasına neden olmaktadır [164]. Oluşan tabakaların ana malzemeye göre yüksek sertlik ve yüksek elastisite modülüne sahip olması ve plastik özellikte olmayışı bu gevrek kırılmadan sorumludur. Ayrıca, indentasyon testi ile ortaya çıkan normal gerilmeler de tabakanın koherans ayrılmasına veya yontmalara (chipping) neden olmaktadır. Düşük borlama sıcaklığında (950 °C) oluşan düşük bor tabakası kalınlıklarından dolayı çatlak hatlarında daha yüzeysel kohezif ufalanmaların meydana geldiği de görülmektedir (Şekil 48,47,49).

Artan borlama sıcaklıkları (Grade-2 Ti ve Ti-6Al-4V alışımda için 1100 °C, Ti-45Nb alışımda için 1000 °C) ve bunun sonucu olarak bor tabaka kalınlıklarının artması ile indentasyon iz bitişiğinde radyal ve yanal çatlak şiddeti ile boyut ve yoğunluklarının arttığı

görülmektedir (Şekil 49, 48, 50). Radyal ve yanal çatlaklar arasında her üç titanyum malzemede de birbirine benzer şekilde tekil (münferit) delaminasyonlar ortaya çıkmıştır. Yüksek sıcaklıkta uygulanan borlama sonucu çevresel bölgede her alışımda kendine özgü konsantrik çatlakların oluştuğu da dikkati çekmektedir. Diğerlerine göre Grade-2 Ti numunede düşük yoğunlukta konsantrik çatlaklar oluşmuştur (Şekil 49). Yaklaşık 20 µm genişliğindeki çatlak hatlarında koherans ayrılmalarının borür tabakası altlık ara yüzeyine kadar ulaştığı ve yer yer delaminasyonlar meydana getirdiği görülmektedir. Ti-6Al-4V alaşımından üretilen numunede tüm çevresel bölgede 100 µm'den daha geniş koherans ayrılmaları meydana gelmektedir (Şekil 51). Bu koherans ayrılmalarının olduğu hatlarda Grade-2 Ti'a göre çok daha yoğun delaminasyon oluşmaktadır. Ti-45Nb alaşımından üretilmiş numunelerde ise tüm çevresel bölgedeki çatlak hatlarında oluşan koherans ayrılmaları Grade-2 Ti numunelerdeki ile hemen hemen aynı genişliktedir (Şekil 53). Ancak bu çatlak hatlarında nadiren delaminasyon şeklinde tabaka ayrışmaları ortaya çıkmaktadır.

Düşük sıcaklıkta borlanmış numunelerde indentasyon testi sonrası delaminasyon veya pullanma şeklinde tabaka dökülmesi (flaking) olmaması borür tabakaları ile altlık malzemeler arasındaki ara yüzey bağının yeterli olmasından kaynaklanmaktadır. Borür tabakalarının yapışma dayanımı, 950 °C'de borlama ile oluşan ve altlık malzeme ile monolitik tabaka arasında bağlantı görevi görerek ara yüzeyde kayma dayanımını arttıran TiB visker yapısından kaynaklanmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda ise TiB visker formu değişerek bağlayıcılık özelliği azalmakta ve dolayısıyla altlık malzeme ile bağlantı zayıflamaktadır. İlave olarak, borür tabakalarının mikroyapısal incelemelerde belirlendiği gibi yüksek sıcaklıkta borlama ile her üç malzemede de borür tabakası kalınlaşmaktadır. Yükleme altında yüksek kalınlıktaki bor tabakasında nispeten daha yüksek ara yüzey gerilmeleri ortaya çıkmaktadır [164]. Bu nedenlerden dolayı yüksek sıcaklıkta yapılan borlamalar sonrası delaminasyon veya tabaka dökülmeleri her üç titanyum malzemede de artmıştır. Ti-45Nb alaşımlı numunede özellikle çevresel bölgede delaminasyonun hemen hemen hiç oluşmaması, mikroyapısal incelemelerde belirtildiği gibi, TiB viskerlerin artan sıcaklıkla altlık malzemeye doğru daha fazla penetre olmasından kaynaklanmaktadır. Ancak, Ti-6Al-4V ve Ti-45Nb alaşımlarından üretilen numunelerde bor tabakasında koherans ufalanmalarının daha şiddetli olması, bu alaşımların Grade-2 titanyuma göre daha düşük olan kırılma tokluğu değerlerinden kaynaklanabilir.

Sonuç olarak borlanmış Grade-2 Ti, Ti-6Al-4V ve Ti-45Nb alaşımlarından üretilen numunelerde indentasyon testi ile borür tabakalarında kendine özgü çatlak desenleri ve karakteristiği oluşmuştur. Ancak, borlanmış yüzeylerde sınırlı delaminasyon veya tabaka ayrışması oluşması nedeniyle oluşan borür tabakaların yapışması yeterli ve HF1-HF4 seviyesinde olduğu ortaya çıkmıştır.

3.3.4. Çizik Testi Sonuçları

Borlanmış numunelerde bor tabakalarının altlık malzemeye yapışma özellikleri ve kırılganlıkları çizik testi ile de incelenmiştir. Çizik testleri, Grade-2 Ti ve Ti-6Al-4V alaşımından üretilen numuneler için 1100 °C'de 24 saat ve Ti4 5Nb alaşımından üretilen numuneler için ise 1000 °C'de 24 saat borlanmış olan numunelere uygulanmıştır. Bu çalışmada alt kritik yük, seramik benzeri tabakalarda olduğu gibi tabakadaki ilk kohezif hatanın meydana geldiği değer olarak alınmıştır [116]. Çizik testinde, düşük yük rejimi bölgesinde yüzeye hala yapışık olan kaplama/tabakalarda genel olarak kohezif çekme çatlakları oluşmaktadır. Çekme gerilmeleri altında bu kohezif hasarlar batıcı uçun arka kısmında kalınlık boyunca çatlama şeklinde meydana gelmektedir. Yüksek yüklerde meydana gelen çekme ve basma gerilmelerinden dolayı adezif hasarlar kaplamanın altlıktan; çatlama, kırılma, yontma (chipping), burkulma (buckling) veya tabaka dökülmesi (spallation) şeklinde oluşmaktadır [116]. Önceki bölümlerde de açıklandığı gibi titanyum ve alaşımlarına uygulanan borlama sonucu düşük sertlikteki titanyum altlığın üzerinde çok yüksek sertlikte bir borür tabakası oluşmaktadır. Sünek altlık ve gevrek tabaka tipindeki bu sisteme uygulanan çizik testi sonucu oluşan hataların tümü gevrek çekme/basma çatlama şeklidir [117]. Bu nedenle titanyum malzemeler üzerinde oluşan borür tabakasında hasarlar tabakadaki çekme ve hertz tipi kohezif çatlaklardır. Altlık deforme oldukça borür tabakasında, kırılma, yontma (chipping) ve tabaka ayrılması tipinde hasarlar meydana gelmektedir [116-118].

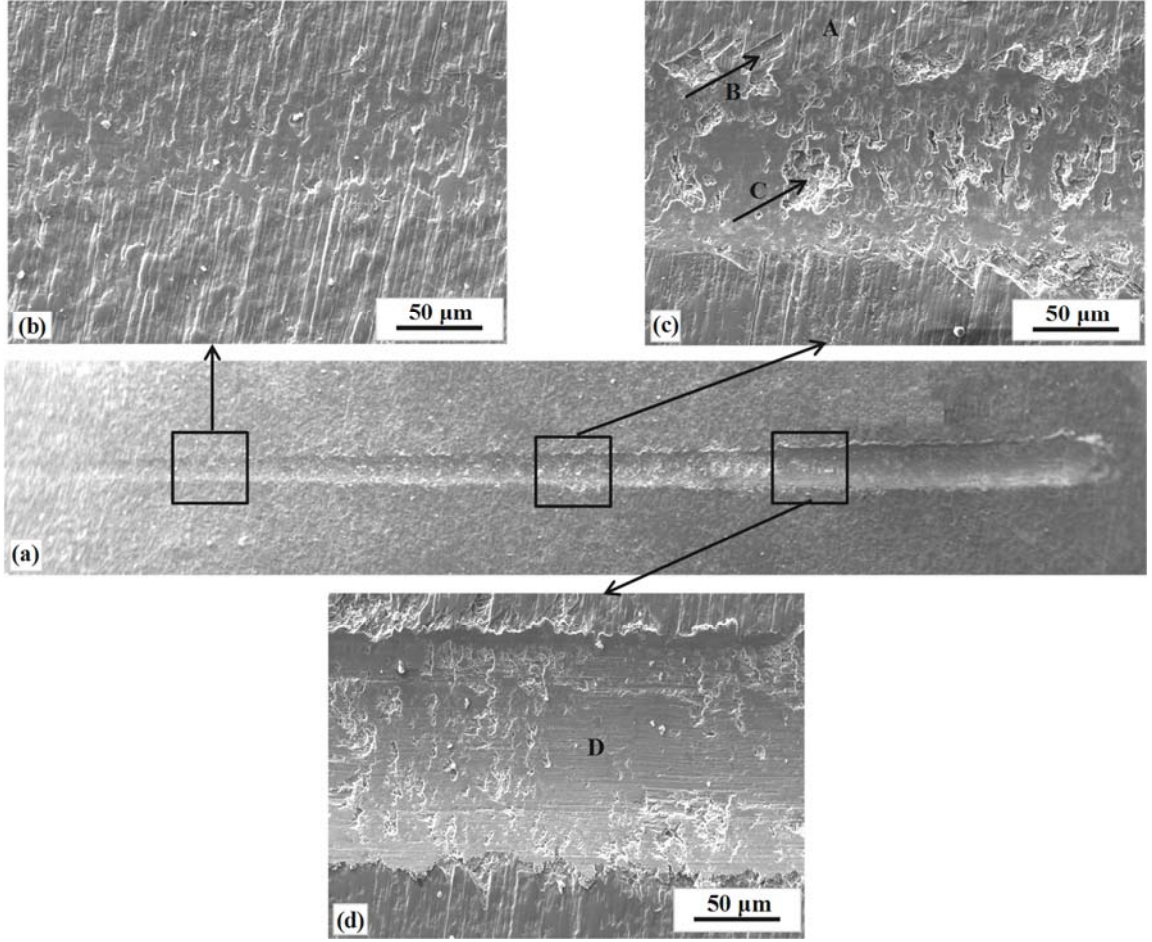
3.3.4.1. α -Tipi Grade-2 Ti

1100 °C’de 24 saat borlanmış Grade-2 Ti numuneye uygulanan çizik testi ile oluşan çizik izi ve çizik izindeki belli bölgelerin SEM görüntüleri Şekil 54’de gösterilmiştir. Ayrıca çizik esnasında bor tabakasında oluşan hasarların meydana geldiği yük değerlerini gösteren akustik emisyon (AE) ve sürtünme kuvvetine (SK) karşılık uygulanan yük grafikleri de Şekil 55’de verilmektedir. Her bir alışımda çizik testi esnasında meydana gelen hasar türleri, tipi ve geometrileri literatürde verilen şematik gösterimler ve örnekler üzerinden aşağıdaki gibi tanımlanmıştır [117].

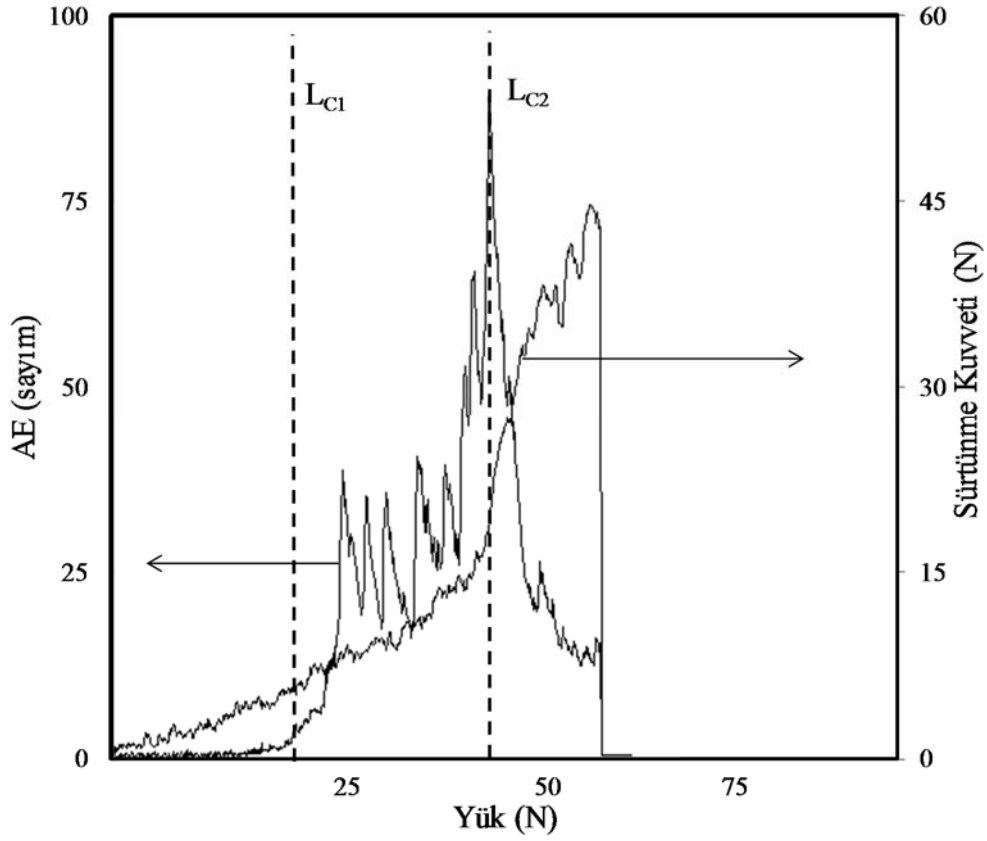
Grade-2 titanyum malzemede ilk akustik emisyon sinyalinde artışın algılandığı ortalama alt kritik yük değeri (L_{C1}) 19 N olarak tespit edildi (Tablo 19). Alt kritik yükün tespit edildiği bölgede yapılan SEM incelemelerinde (Şekil 54 (b)) iki tip çatlak oluştuğu görülmektedir. Bunlardan ilki çizik izi kenarında ize paralel olan yanal çatlaklar, diğeri ise iz kenarından başlayıp iz dışına çapraz olarak ilerleyen çatlaklardır (Şekil 56 (a)). Bu çatlak tiplerinin her ikisinin de basma gerilmeleri altında borür tabakası kalınlığı boyunca oluştuğu söylenebilir [116]. Bu çatlaklar kohezif nitelikte olup altlık ile borür tabakası arasındaki bağlantının kopmasına ve dolayısıyla bir tabaka ayrışmasına neden olacak şiddette ve etkinlikte gözükmemektedir. Ancak çapraz çatlakların yontma (chipping) gibi kohezif ve tabaka ayrışması gibi adezif hatalardan hemen önce meydana geldiği bilinmektedir ve bu anlamda devam eden çalışma şartlarında bunların ayrıştırma potansiyeli taşıdığı söylenebilir [118]. Çizik izinin iç bölgesinde bor tabakasında sıvama/parlatma benzeri izler meydana gelirken herhangi bir çatlak oluşumuna da rastlanılmamaktadır.

Uygulanan yükün artmasıyla batıcı ucun hemen arkasında oluştuğu bildirilen yay şeklinde çekme çatlakları meydana gelmektedir (Şekil 56 (b) [117]. Yük arttıkça uç arkasında meydana gelen çekme gerilmesi de artmakta ve bu etki izin özellikle merkez bölgesinde bor tabakasının parçalanıp dağılmasına da neden olabilmektedir [116] (Şekil 54 (c)). Bu parçalanma ile akustik emisyon sinyali maksimum düzeyine ulaşmaktadır (Şekil 55). Aynı zamanda bu noktada sürtünme kuvveti keskin bir şekilde artmakta ve bunun sonucu olarak üst kritik yük (L_{C2}) değeri 42,7 N’a çıkmaktadır (Tablo 19). İzin merkezinde bor tabakasının parçalanması ile bor tabakası – altlık arasında adezif hatalar da meydana gelmektedir. Bu adezif hatalar tabaka ayrışması şeklinde görülmektedir (Şekil 54 (c)). Yay şeklindeki çekme çatlakları üzerinde kırılıp dökülmeler şiddetlenerek yer yer yarı dairesel

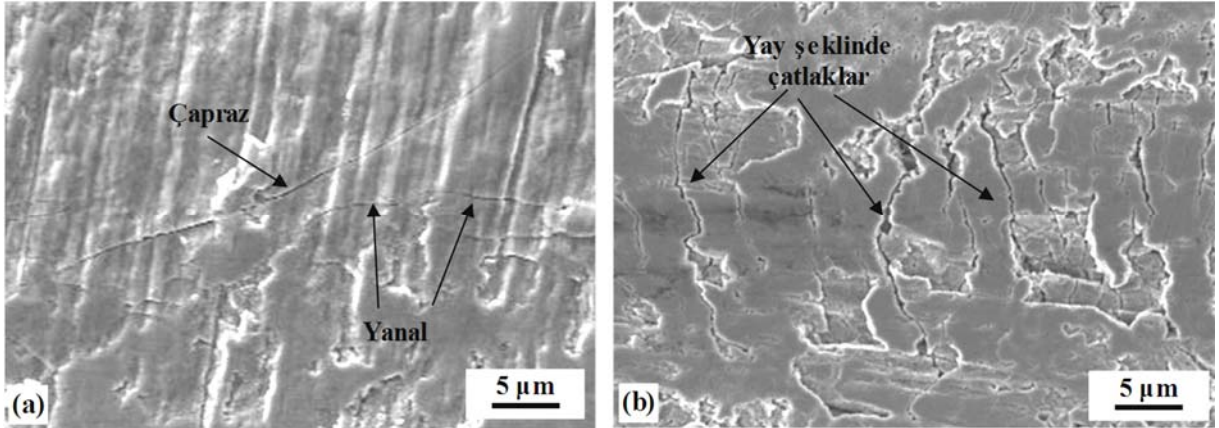
morfolojide olmak üzere kohezif kırılıp dökülmeler oluşmaktadır. İz kenarında ise çapraz çatlakların önünde başlayıp iz içine doğru genişleyen tabaka ayrışmaları ve kırılıp dökülmeler de dikkati çekmektedir (Şekil 54 (c)). Resimlerden adezif tabaka ayrışmasının iz kenarının hemen dışında ortaya çıktığı ve iz kenarının iç kısmında kohezif kırılıp dökülmeler ile birleştiği görülmektedir. Bu nedenle, söz konusu bölgede adezif ve kohezif tipte hataların bir karışımı görülmektedir. Şekil 54 (c)'de A, B, C ile gösterilen noktalarda uygulanan EDS kimyasal analizler sonuçları Tablo 20'da verilmiştir. Çizik izi dışında kalan ve herhangi bir tabaka ayrışmasının/dökülmesinin oluşmadığı A noktasındaki bor konsantrasyonu ile karşılaştırıldığında B ve C noktalarında bor konsantrasyonunda yaklaşık yarı yarıya azalma meydana gelmektedir. Borür tabakalarının mikroyapı incelemelerinden belirlendiği gibi en üst monolitik TiB_2 tabakası ile Ti altlık arasında daha düşük bor konsantrasyonuna sahip TiB tabakası oluşmaktadır. Bu tabakanın bor konsantrasyonu TiB_2 tabakasına göre daha düşüktür [145]. Tablo 20'da verilen B ve C noktalarında da A noktasına göre bor konsantrasyonu azalmaktadır. Bu nedenle çizik izinde B ve C noktalarında ortaya çıkan tabakalar daha düşük bor konsantrasyonuna sahip TiB visker tabakasına karşılık geldiği söylenebilir. Adezif tabaka ayrışmasının monolitik TiB_2 tabakası ile TiB viskerler arasındaki bağların kopması ile gerçekleştiği sonucu ortaya çıkmaktadır. Uygulanan yük daha da arttıkça borür tabakasının parçalanması artmakta ve test tüm tabakanın altlık yüzeyinden kalkması ile sonuçlanmaktadır (Şekil 54(d)). Tabakanın altlık yüzeyinden kalkması yapılan kimyasal analizler ile de doğrulanmaktadır (Şekil 54 (d) ve Tablo 20'da D noktası). Katı hal borlama tekniğinin kullanıldığı bir çalışmada ticari saflıkta titanyum üzerinde geliştirilen bor tabakasına uygulanan çizik testinde de bu çalışmaya benzer kritik yük değerleri bulunmuştur [103].



Şekil 54. 1100 °C'de 24 saat borlanan Grade-2 Ti numunelere uygulanan çizik testi sonucu oluşan çeşitli bölgelere ait SEM görüntüleri: a) Çizik izinin genel görünümü, b) alt kritik yük (L_{C1}) bölgesi, c) üst kritik yük (L_{C2}) bölgesi ve c) bor tabakasının tamamen kalktığı bölge



Şekil 55. 1100 °C'de 24 saat borlanan Grade-2 Ti numuneye uygulanan çizik testinde akustik emisyon değerinin ve sürtünme kuvvetinin uygulanan yüke göre değişimi



Şekil 56. 1100 °C'de 24 saat borlanan Grade-2 Ti numuneye uygulanan çizik testi sonucu oluşan çeşitli çatlakların yüksek büyütme SEM görüntüleri: (a) Alt kritik yük (L_{C1}) bölgesinde çizik izi kenarında oluşan çapraz ve yanıl çatlaklar ve (b) üst kritik yükten (L_{C2}) hemen önce çizik izi merkezinde oluşan yay şeklindeki çatlaklar

Tablo 19. 1100 °C’de 24 saat borlanan Grade-2 titanyum numunelere uygulanan çizik testinde farklı noktalardan ölçülen alt (L_{C1}) ve üst (L_{C2}) kritik yük değerleri

Kritik Yükler (N)	Ölçüm Değerleri			
	1	2	3	Ortalama
L_{C1}	20,3	17,9	18,9	19,0
L_{C2}	41,4	45,5	41,2	42,7

Tablo 20. Şekil 54’de gösterilen A, B, C, D noktalarında uygulanan EDS analiz sonuçları

Element (%Ağ.)	A noktası	B noktası	C noktası	D noktası
Ti	87,5	94,0	92,0	98,0
B	12,5	6,0	8,0	2,0

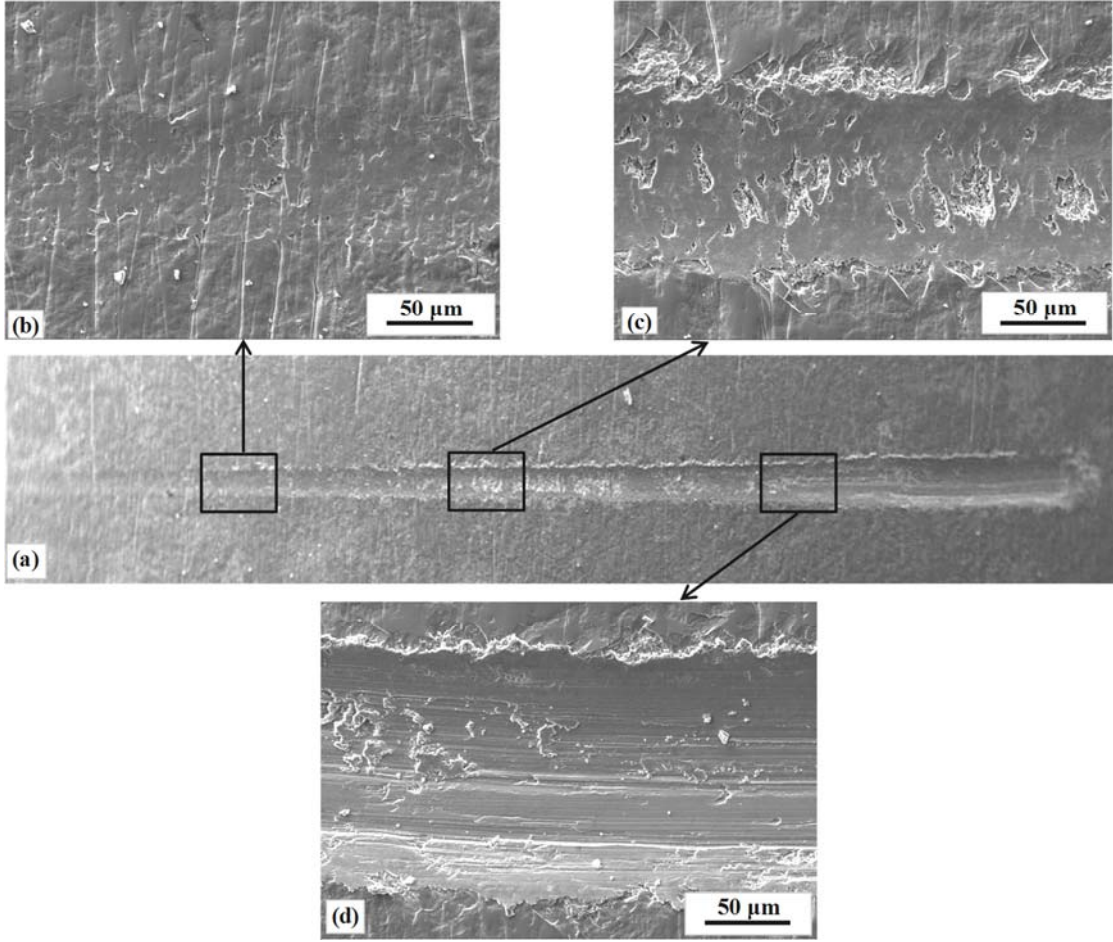
3.3.4.2. ($\alpha+\beta$)-Tipi Ti-6Al-4V

1100 °C’de 24 saat borlanmış Ti-6Al-4V alaşımından üretilen numuneye uygulanan çizik testi ile oluşan çizik izi ve çizik izindeki belli bölgelerin SEM görüntüleri Şekil 57’te gösterilmiştir. Bu iz bölgelerinde oluşan çatlaklar ise Şekil 59’de gösterilmiştir. Çizik esnasında bor tabakasında oluşan hasarların meydana geldiği yük değerlerini gösteren akustik emisyon (AE) ve sürtünme kuvvetine (SK) karşılık uygulanan yük grafikleri de Şekil 58’de verilmektedir. Ti-6Al-4V alaşımından üretilen numunelere uygulanan çizik testinde alt kritik yük değeri (L_{C1}) 8,5 N, üst kritik yük değeri (L_{C2}) ise 26,4 N olarak ölçülmüştür (Şekil 58 ve Tablo 21). Alt kritik yük değerinin Grade-2 Ti’den tespit edilen değer ile hemen hemen aynı olmasına karşın üst kritik yük değeri daha düşüktür. Ancak çizik izi boyunca Grade-2 Ti ile aynı tip ve morfolojideki hasarların Ti-6Al-4V alaşımında da olduğu SEM resimlerinden açıkça görülmektedir (Şekil 57). Bu malzemede de genel olarak, alt kritik yükte çapraz ve yanal çatlaklar ve üst kritik yükte adezif ve kohezif çatlakların karışımı şeklinde hasarlar meydana gelmiştir (Şekil 57 (b)-(c) ve Şekil 59 (a)). Üst kritik yükte iz kenarının hemen dışında adezif tabaka ayrışmaları ile iç tarafta kırılıp ufalanma şeklinde kohezif hasarlar yer yer birleşmiş görülmektedir. Üst kritik yükten hemen önce iz merkezinde yay şeklinde çekme çatlakları oluşmuş ve artan normal yük ile

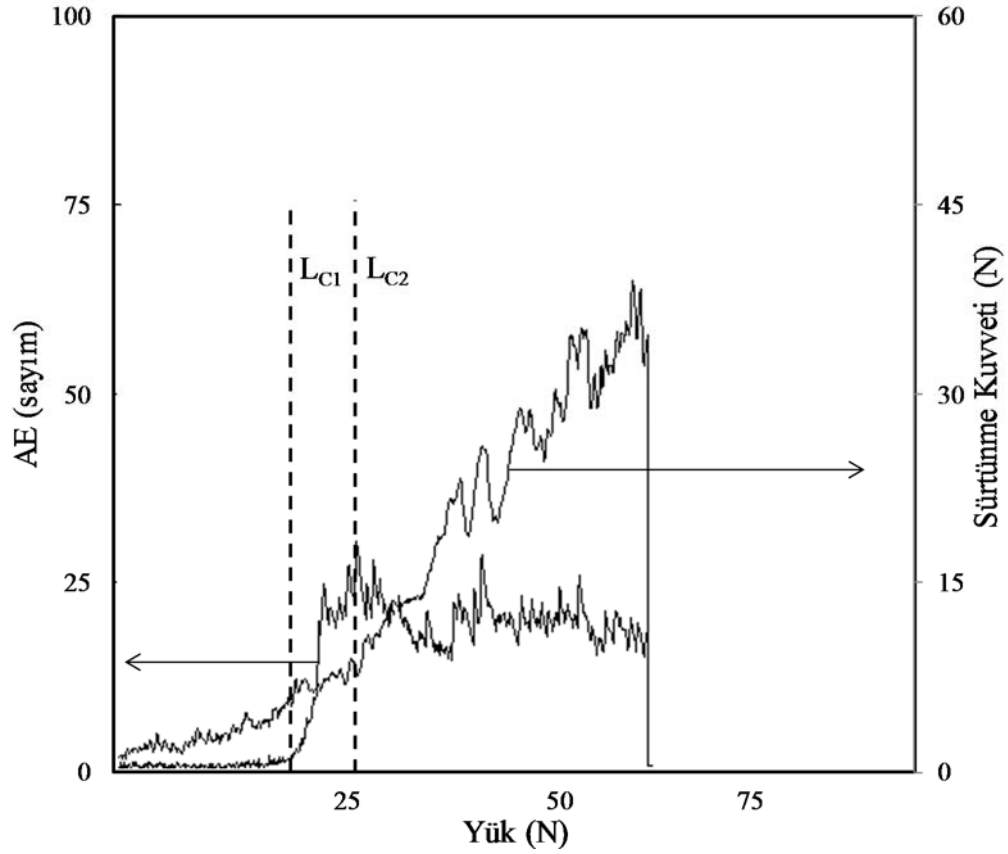
bu çatlaklar üzerinde yarı dairesel kohezif hasarlar da meydana gelmiştir (Şekil 59 (b)). Uygulanan yükteki artışın bor tabakasındaki parçalanmaları şiddetlendirdiği ve adezif olarak da altlıktan ayrışmalara hızlandırdığı görülmektedir. Tabaka parçalanması yüksek yüklerde borür tabakasının Ti-6Al-4V numune yüzeyinden tamamen kalkması ile sonuçlanmıştır (Şekil 57 (d)).

Grade-2 Ti ile Ti-6Al-4V numunelerde alt kritik yük değerlerinin hemen hemen aynı çıkması her iki malzemenin kırılma tokluğu değerlerinin bir birine çok yakın olması ile değerlendirilebilir. Çizik testinde alt kritik yük değeri ilk kohezif hasarların ortaya çıktığı yük değerine karşılık geldiği için kaplama/tabakaların kırılabilirliği ile ilişkilidir [116]. Bu nedenle borür tabakalarının benzer kırılma tokluğuna sahip Grade-2 Ti ($K_{Ic} = 2,87 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) ile Ti-6Al-4V ($K_{Ic} = 2,27 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) malzemelerde benzer alt kritik yük değeri de birbirine çok yakındır.

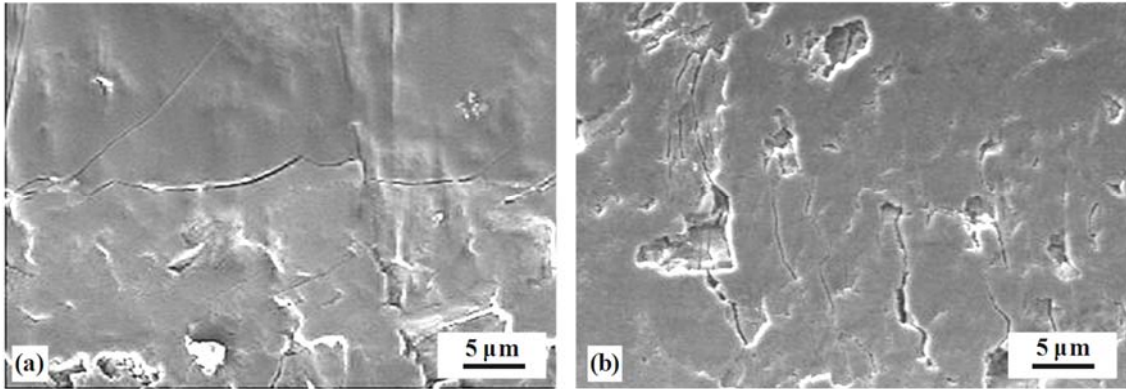
Grade-2 Ti numune ile karşılaştırıldığında, Ti-6Al-4V numunede üst kritik yük değerinin daha düşük olması, iz merkezinde bor tabakasının kırılıp ufalanması sonucu tabaka ayrışması şeklindeki kohezif ve adezif hasarların daha erken oluştuğunu göstermektedir (Şekil 57 (c)). Rockwell-C yapışma testinde de belirlendiği üzere, Grade-2 Ti'da uygulanan borlama ile oluşan daha kalın ve bağdaşık borür tabakası adezif hataların Ti-6Al-4V alaşımına göre daha düşük şiddette meydana gelmesine neden olmaktadır. Dolayısıyla, çizik testinde de uygulanan normal yükler altında bu kalın ve bağdaşık tabaka adezif hataların oluşumunu engellemiş veya azaltmış olabilir. Daha kalın ve bağdaşık borür tabakası Grade-2 Ti malzemedeki daha yüksek üst kritik yük değerine neden olmuş olabilir. Nitekim bu kapsamda yapılan bir çalışmada artan borlama sıcaklığı sonucu tabaka kalınlığının ve bu artışa bağlı olarak da kritik yük değerinin de arttığı rapor edilmiştir [103]. Bu sonuç bu tez çalışmasında elde edilen bulgular ile de uyumludur.



Şekil 57. 1100 °C’de 24 saat borlanan Ti-6Al-4V alaşımlı numunelere uygulanan çizik testi sonucu oluşan çeşitli bölgelere ait SEM görüntüleri: a) Çizik izinin genel görünümü, b) alt kritik yük (L_{C1}) bölgesi, c) üst kritik yük (L_{C2}) bölgesi ve c) bor tabakasının kalktığı bölge



Şekil 58. 1100 °C'de 24 saat borlanan Ti-6Al-4V alaşımına uygulanan çizik testinde akustik emisyon ve sürtünme kuvvetinin uygulanan yüke göre değişimi



Şekil 59. 1100 °C'de 24 saat borlanan Ti-6Al-4V alaşımına uygulanan çizik testi sonucu oluşan çeşitli çatlakların yüksek büyütme SEM görüntüleri: (a) Alt kritik yük (L_{c1}) bölgesinde çizik izi kenarında oluşan çapraz ve yanal çatlaklar ve (b) üst kritik yükten (L_{c2}) hemen önce çizik izi merkezinde oluşan yay şeklindeki çatlaklar

Tablo 21. 1100 °C’de 24 saat borlanan Ti-6Al-4V alaşımından üretilen numunelere uygulanan çizik testinde ölçülen alt (L_{C1})ve üst (L_{C2}) kritik yük değerleri

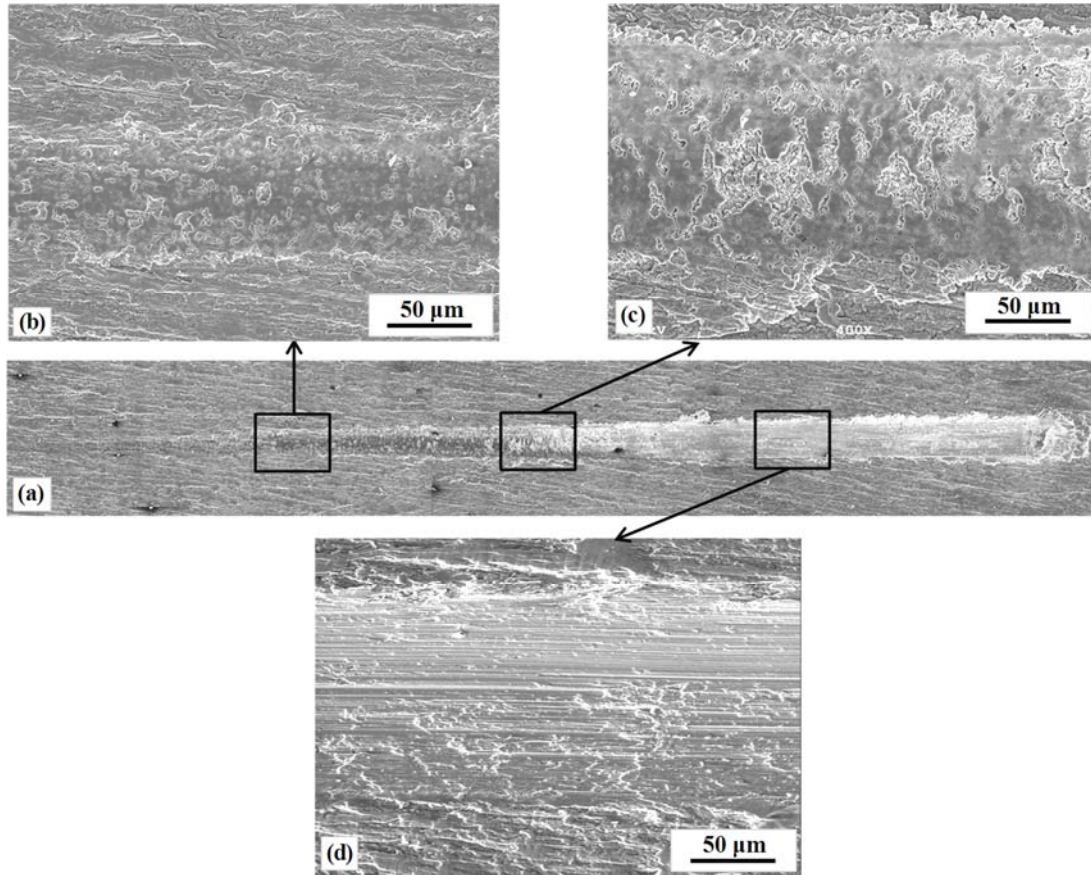
Kritik Yükler (N)	Ölçüm Değerleri			
	1	2	3	Ortalama
L_{C1}	19	17,9	18,7	18,5
L_{C2}	27,5	25,6	26,1	26,4

3.3.4.3. β -Tipi Ti-45Nb

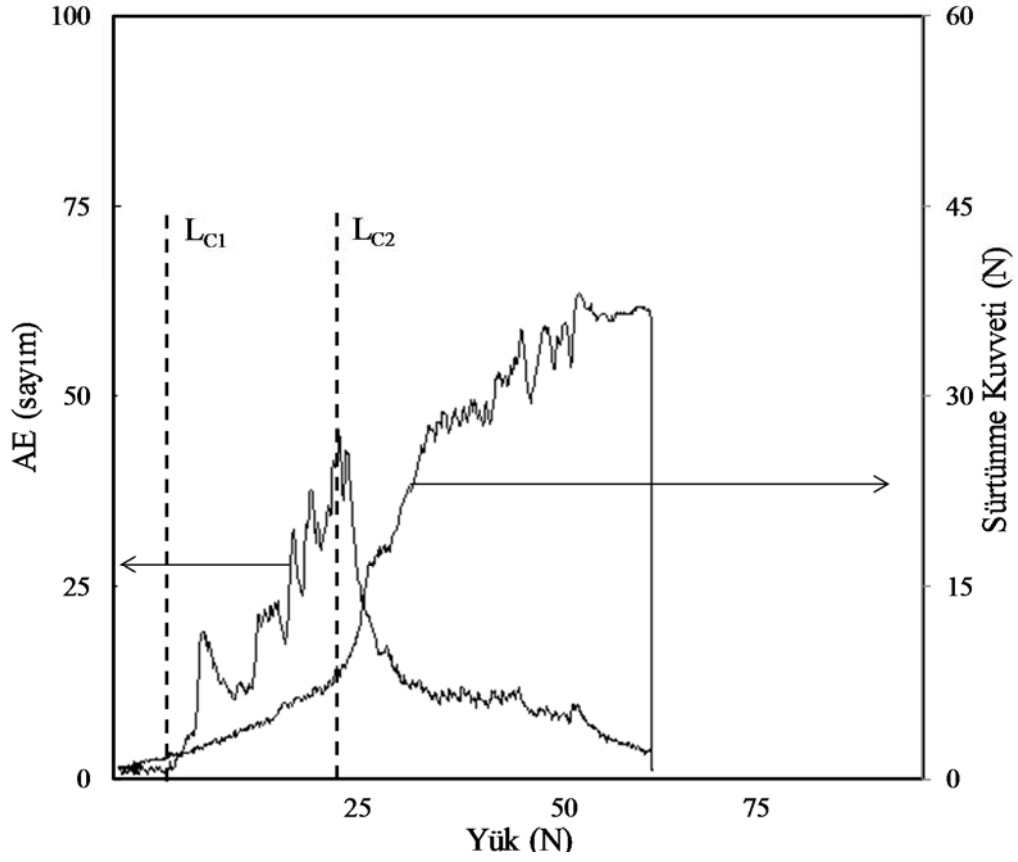
1000 °C’de 24 saat borlanmış Ti-45Nb alaşımından üretilen numuneye uygulanan çizik testi ile oluşan çizik izi ve çizik izindeki belli bölgelerin SEM görüntüleri Şekil 60’de gösterilmiştir. 1000 °C’de 24 saat borlanmış Ti-45Nb alaşımında üretilen numuneye uygulanan çizik testi ile ilk akustik sinyalde artışın tespit edildiği alt kritik yük değeri (L_{C1}) 8,2 N olarak ölçülmüştür (Şekil 61 ve Tablo 22). Görüldüğü gibi bu alaşım için ölçülen alt kritik yük değeri Grade-2 Ti ve Ti-6Al-4V alaşımında tespit edilen değerlerden çok daha düşüktür (Tablo 19 ve 22). Öte yandan SEM incelemelerinden Ti-45Nb numunede diğer iki malzemedeki üretilen numunelere göre daha farklı hasar yapısının meydana geldiği görülmektedir (Şekil 60). Nitekim SEM incelemelerinde alt kritik yük değerinin tespit edildiği bölgede nadiren yanal ve çapraz çatlakların oluştuğu görülmektedir (Şekil 60 (b)). Bunun yanında alt kritik yükün tespit edildiği bölgede bor tabakasında parlatma/sıvama meydana gelirken akustik emisyon sinyalinde artış oluşmuştur. Bu nedenle alt kritik yük değerinin iz kenarında meydana gelen çatlaklardan çok yüzeyde oluşan bu parlatma/sıvamadan kaynaklandığı düşünülmektedir. Nitekim yüksek pürüzlülüğe sahip yüzeylerde alt kritik yük değerinin temel olarak ilk kohezif hasarların oluşmaya başladığı yüzey tabakalarındaki pürüzler ile ilişkili olduğu bilinmektedir [118]. Borlanmış Ti-45Nb numunenin yüzey pürüzlülüğü ($R_a = 1,21 \mu m$) diğer iki malzemedeki ($R_{a\text{Grade-2}} = 1,01 \mu m$; $R_{a\text{Ti-6Al-4V}} = 0,85 \mu m$) daha yüksektir. Dolayısıyla bu yüksek pürüzlerin batıcı uç tarafından uygulanan kayma gerilmeleri sonucu kohezif olarak kırılarak düşük alt kritik yük oluşmasına neden olduğu söylenebilir. Uygulanan yük arttıkça iz merkezinde çekme gerilmeleri altında kohezif çatlaklar ve devamında bor tabakasında parçalanma meydana gelmektedir (Şekil 60 (c)). Bor tabakasındaki parçalanmalar şiddetlenip adezif olarak da altlıktan ayrıştığı bölgede sürtünme kuvvetinin de en üst değerine ulaştığı dikkati

çekmektedir (Şekil 61). Bu noktada üst kritik yük değeri 25,4 N olarak tespit edilmiştir. Bu değer Ti-6Al-4V alaşımında tespit edilen üst kritik yük değeri ($L_{C2}=26,4$ N) ile hemen hemen aynıdır. Grade-2 Ti ve Ti-6Al-4V alaşımında açıklanan üst kritik yük değerleri ile borür tabaka kalınlıkları arasındaki ilişki Ti-45Nb ve Ti-6Al-4V alaşımaları için de göz önüne alınabilir. Nitekim, Ti-45Nb alaşımında TiB₂ ve toplam tabaka kalınlıkları sırasıyla 3,2 µm ile 15,8 µm; Ti-6Al-4V alaşımında ise sırasıyla 5,0 µm ile 20,2 µm ölçülürken, Grade-2 Ti'da 10,9 µm ile 25,5 µm olarak ölçülmüştür. Ayrıca Ti-45Nb ve Ti-6Al-4V alaşımalarının aynı kırılma tokluğu değerlerine ($2,27$ MPa.m^{-1/2}) sahip olması da üst kritik yükün hemen hemen aynı çıkmasına katkı sağlamış olabilir.

Bor tabakasındaki parçalanmalar uygulanan yükteki artış ile şiddetlenmekte ve altlıktan adezif olarak ayrışıp devamında da titanyum numune yüzeyinden tamamen kalkmaktadır (Şekil 60 (d)).



Şekil 60. 1000 °C'de 24 saat borlanan Ti-45Nb alaşımı numunelere uygulanan çizik testi sonucu oluşan çeşitli bölgelere ait SEM görüntüleri: a) Çizik izinin genel görünümü, b) alt kritik yük (L_{C1}) bölgesi, c) üst kritik yük (L_{C2}) bölgesi ve c) bor tabakasının kalktığı bölge



Şekil 61. 1000 °C’de 24 saat borlanan Ti-45Nb alaşımlı numuneye uygulanan çizik testinde akustik emisyon ve sürtünme kuvvetinin uygulanan yüke göre değişimi

Tablo 22. 1100 °C’de 24 saat borlanan Ti-45Nb alaşımından üretilen numunelere uygulanan çizik testinde ölçülen alt (L_{C1})ve üst (L_{C2}) kritik yük değerleri

Kritik Yükler (N)	Ölçüm Değerleri			
	1	2	3	Ortalama
L_{C1}	11,2	6,5	6,8	8,2
L_{C2}	22,1	23,6	30,6	25,4

3.4. Aşınma Davranışı

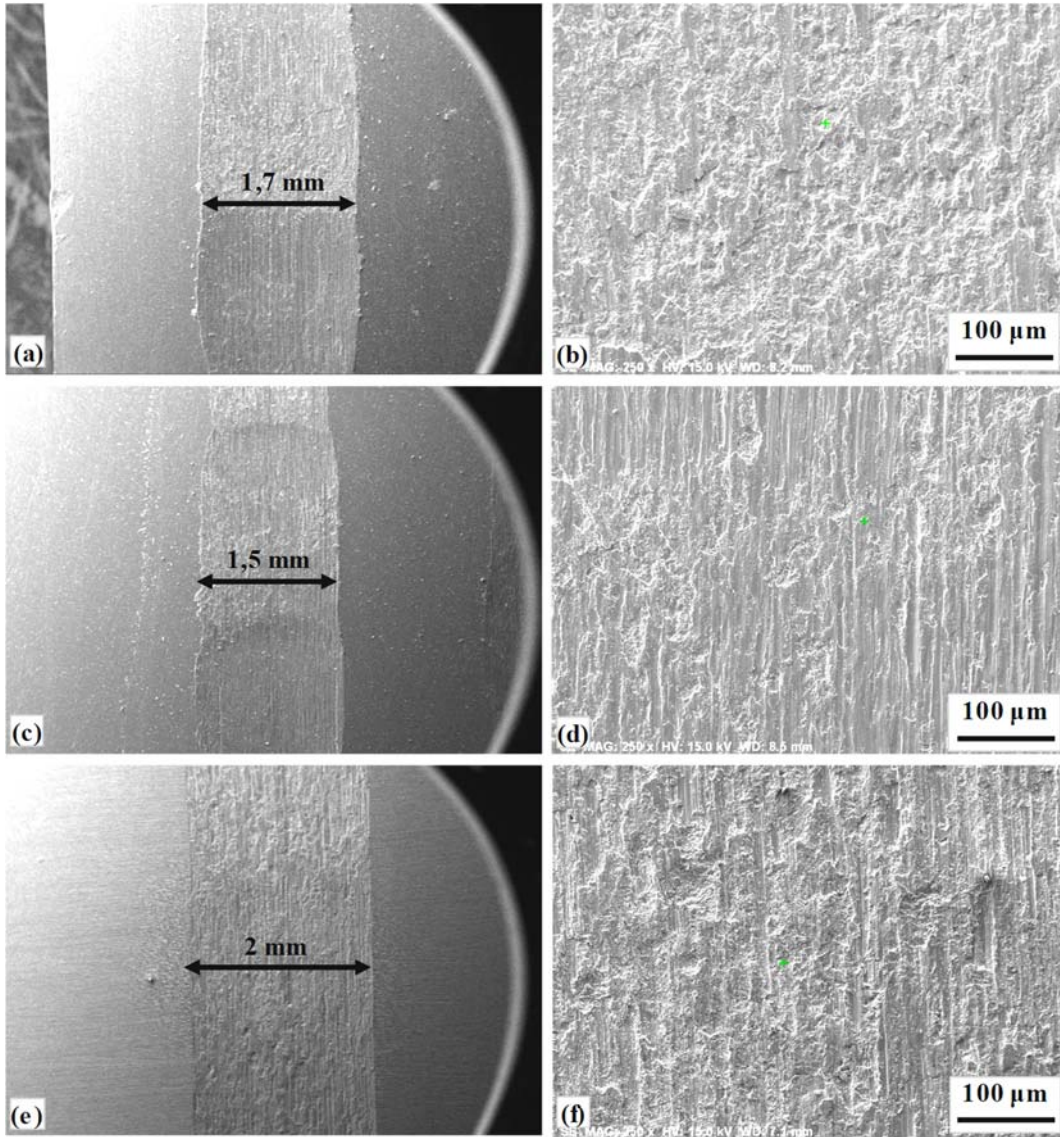
3.4.1. Borlanmamış Durum

3.4.1.1. Titanyum Malzemelerin Aşınması

Borlanmamış Grade-2 Ti, Ti-6Al-4V ve Ti-45Nb alaşımlı numunelerde 7N yük altında meydana gelen aşınma izleri Şekil 62’te gösterilmiştir. Bu aşınma izlerinden görüldüğü gibi her üç malzemede de şiddetli aşınma meydana gelerek geniş ve derin aşınma izleri oluşmuştur. Meydana gelen aşınma kaybını sayısal olarak ortaya koyabilmek için de çalışmalar yapılmış ve meydana gelen aşınma izi boyutları, hacimsel aşınma kayıpları ve hacimsel aşınma hızı değerleri Tablo 23’de verilmiştir. Ayrıca hacimsel aşınma kaybı ve hacimsel aşınma hızı değerlerinin deney alaşımlarına göre sergilediği değişimler de Şekil 63’te gösterilmiştir. Bu verilere göre, borlama öncesi en şiddetli aşınma 2 mm iz genişliği ve 0,17 mm iz derinliği ile Ti-45Nb alaşımından üretilen numunede meydana gelmiştir. Bunu 1,7 mm iz genişliği ve 0,12 mm iz derinliği ile Grade-2 Ti numune takip etmiştir. En az aşınma ise 1,5 mm iz genişliği ve 0,10 mm iz derinliği ile Ti-6Al-4V alaşımından üretilen numunede meydana gelmiştir. Yine 7 N yük altında ve 200 m kayma mesafesinde en yüksek hacimsel aşınma hızı $1,7 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{N.m}$ olarak Ti-45Nb alaşımında ölçülmüştür. Bunu sırasıyla $9,5 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{N.m}$ ile Grade-2 Ti ve $7,3 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{N.m}$ ile Ti-6Al-4V alaşımlarından üretilen numuneler izlemiştir.

Aşınma yüzeylerinin topografik yapıları yakından incelendiğinde, borlama öncesi Grade-2 Ti, Ti-6Al-4V ve Ti-45Nb alaşımlı numunelerin aşınmış yüzeylerinde aşırı plastik deformasyon ve buna bağlı olarak önemli yüzey hasarları görülmektedir (Şekil 62). Her üç malzemenin aşınmış yüzeylerinde ortaya çıkan sıvama ve derin çizikler, titanyum esaslı malzemelerin normal atmosfer şartlarında ve WC-Co bilye ile yapılan testlerde aşınma direncinin zayıf olduğunu göstermektedir. Grade-2 Ti, Ti-6Al-4V ve Ti-45Nb alaşımları ile WC-Co alaşımının sertlik ve elastik modül değerleri Tablo 24’de verilmiştir. Aşındırıcı WC-Co bilyeye göre daha düşük sertlikte olan titanyum malzemelerde sürtünme ile aşırı plastik deformasyon meydana gelmektedir. Aşınmış yüzeylerde derin aşınma kanalları, mikroçatlak oluşumu ve oyukların yanısıra sıvama da etkin bir şekilde oluşmuştur. Ayrıca, titanyum ve alaşımları oksijene karşı çok aktif olduğundan, test sırasında sıcaklık artışıyla birlikte numune yüzeylerinde oksidatif aşınma da meydana gelmiştir. Bu oluşum hem SEM

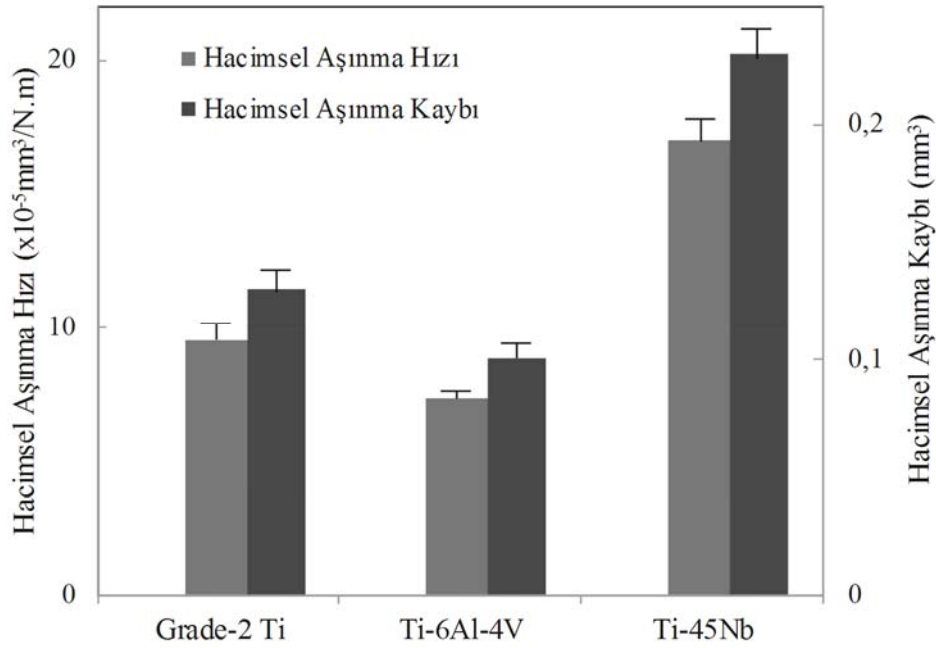
yüzey görünümünden hem de Tablo 25’de verilen EDS analizlerinden görülmektedir. Nitekim bu analizlerde her üç alaşımdan üretilen numunelerin aşınma yüzeylerinde önemli oranda oksijenin varlığına rastlanmıştır. Bu durum sürtünme sırasında numune yüzeylerinde metal oksitin meydana geldiğini göstermektedir.



Şekil 62. 7N yük altında sürtünme ve aşınma testleri uygulanan borlanmamış titanyum ve alaşımlarının aşınma yüzeylerine ait SEM görüntüleri: (a)-(b) Grade-2 Ti, (c)-(d) Ti-6Al-4V alaşımı ve (e)-(f) Ti-45Nb alaşımı

Tablo 23. Borlanmamış Grade-2 Ti, Ti-6Al-4V ve Ti-45Nb alaşımlarından üretilen numunelere 7N yük altında uygulanan aşınma testi sonucu meydana gelen iz boyutları, hacimsel aşınma kaybı ve hacimsel aşınma hızı değerleri

Malzeme	İz Genişliği (mm)	İz Derinliği (mm)	Hacimsel Aşınma Kaybı (mm ³)	Hacimsel Aşınma Hızı (mm ³ /N.m)
Grade-2 Ti	1,7	0,12	0,13	9,5x10 ⁻⁵
Ti-6Al-4V	1,5	0,10	0,10	7,3x10 ⁻⁵
Ti-45Nb	2,0	0,17	0,23	17x10 ⁻⁵



Şekil 63. Borlama öncesi Grade-2 titanyum, Ti-6Al-4V ve Ti-45Nb alaşımlarından üretilen numunelere 7N yük altında uygulanan aşınma testi sonucu meydana gelen hacimsel aşınma hızı ve hacimsel aşınma kaybı değerleri

Tablo 24. Grade-2 Ti, Ti-6Al-4V ve Ti-45Nb alaşımları ile aşındırıcı WC-%6Co alaşımının mekanik özellikleri

Özellikler	Aşınan ve aşındıran malzemeler			
	Grade-2 Ti	Ti-6Al-4V	Ti-45Nb	WC-%6Co
Sertlik (HV)	200	300	230	1665
Elastik Modül (GPa)	103	110	63	650

Tablo 25. Aşınma testleri uygulanan Ti ve alaşımlarından üretilen numunelerin aşınma yüzeylerinde yapılan SEM-EDS analiz sonuçları

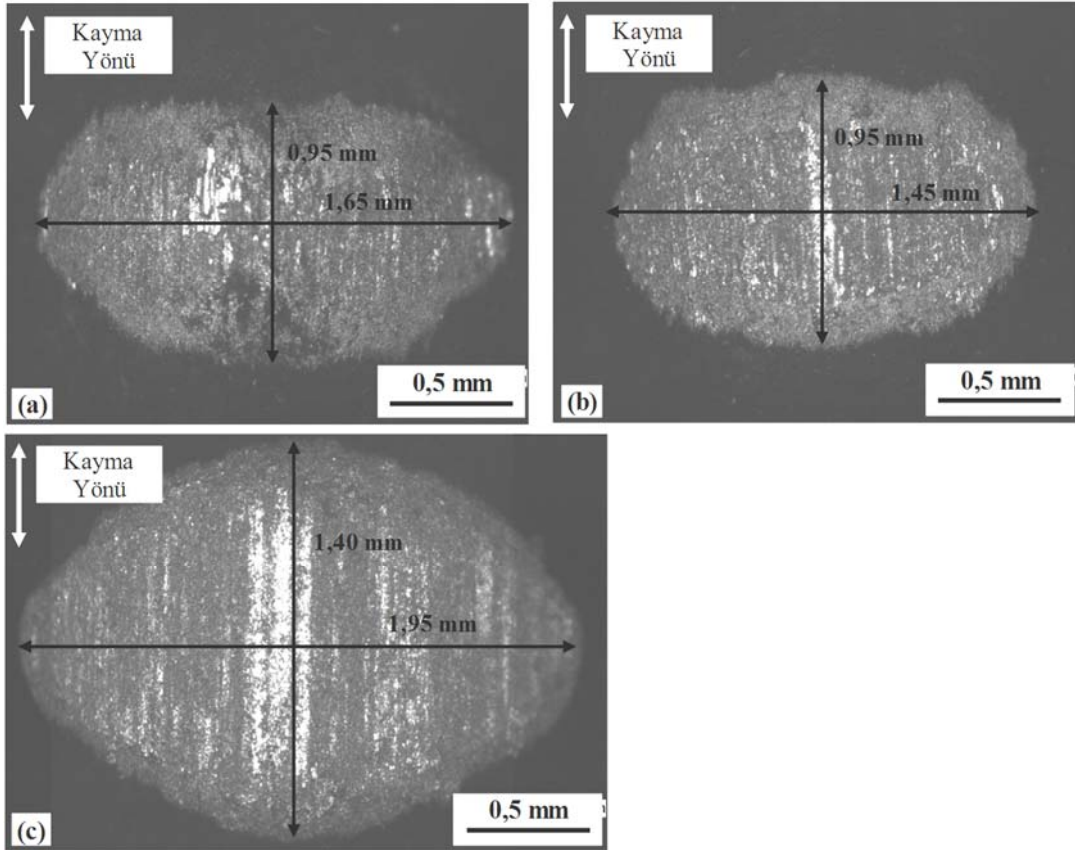
Test Malzemeleri	Elementler (%Ağ.)					
	Ti	W	Al	V	Nb	O
Grade-2 Ti	72	22	-	-	-	5
Ti-6Al-4V	65	24	4	3	-	3
Ti-45Nb	46	19	-	-	29	5

3.4.1.2. Aşındırıcının (Karşı Yüzey) Aşınması

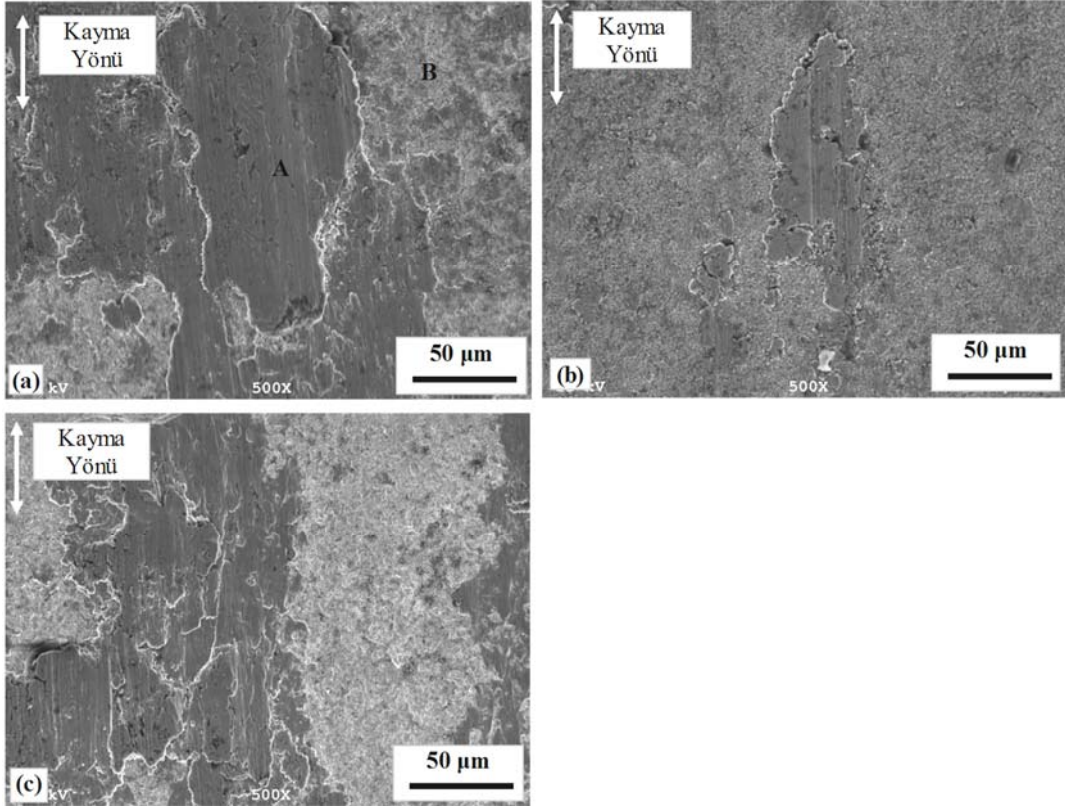
Borlanmamış Grade-2 Ti, Ti-6Al-4V ve Ti-45Nb alaşımlarından üretilen numunelere 7 N yük altında uygulanan aşınma testinde aşındırıcı olarak kullanılan WC-Co bilyelerin kayma sonrası yüzeyinde oluşan aşınma izi optik mikroskop ile incelendi ve bunlardan seçilen örnek resimler Şekil 64'da gösterildi. Bu resimler incelendiğinde, borlanmamış Ti ve alaşımlarına karşı çalışan WC-Co bilyelerde de dikkate değer oranda aşınmanın olduğu ve oluşan aşınma izlerinin daha çok eliptik morfolojide olduğu dikkati çekmektedir. Oluşan bu izlere göre, en fazla aşınmanın Ti-45Nb alaşımından üretilen numune ile eş çalışan bilyede olduğu görülmektedir. Nitekim söz konusu numune ile eş çalışan bilyede yaklaşık 1,95 mm x 1,40 mm boyutlarında aşınma/sürtünme izi oluşmaktadır. Bunu sırasıyla 1,65 mm x 0,95 mm ve 1,45 mm x 0,95 mm boyutları ile Grade-2 Ti ve Ti-6Al-4V alaşımı ile eş çalışan bilyelerin takip ettiği görülmektedir. Söz konusu boyutlar, bilye ile aşınan numunelerin temas alanlarını da göstermektedir. Dolayısıyla bilyelerin de eş çalıştıkları numunelere benzer bir aşınma karakteristiği sergiledikleri söylenebilir. Nitekim en çok aşınan Ti-45Nb alaşımından üretilen numune ile temas eden bilyede temas alanının da en geniş olduğu ve bunu hacim kaybında olduğu gibi Grade-2 Ti ve Ti-6Al-4V alaşımından üretilen numuneler ile eş çalışan bilyelerin izlediği görülmektedir.

Bilye aşınma yüzeylerine morfolojik açıdan bakıldığında, bilye yüzeylerinin parlak ve mat hatlardan oluştuğu, kaba pürüzler ve kayma yönüne paralel aşınma izleri içerdiği görülmektedir. Bu durumu daha iyi gösterebilmek için aynı yüzeylerin daha yüksek büyütmelelerdeki görünümünü veren SEM resimleri de alınmış ve Şekil 65'de gösterilmiştir. Buna göre, optik mikroskop görüntülerinde parlak olarak görülen kaba ve

kayma yönüne paralel izlerin karşı yüzeylerden WC-Co bilye yüzeyine sıvanmış aşınma ürünleri olduğu anlaşılmaktadır. Bu aşınma ürünlerinden alınan EDS elementel analizler ise Tablo 26’de verilmiştir. Bu analiz sonuçları, söz konusu sıvama tabakalarının karşı yüzeyden gelen titanyum malzemedan oluştuğunu kanıtlamaktadır.



Şekil 64. Borlanmamış Ti ve alaşımları ile eş çalışan WC-Co bilyelerin aşınma testleri sonrası yüzeylerinden elde edilen optik mikroskop görüntüleri: a) Grade-2 Ti ile eş çalışan WC-Co bilye, b) Ti-6Al-4V alaşımından üretilen numune ile eş çalışan WC-Co bilye ve c) Ti-45Nb alaşımından üretilen numune ile eş çalışan WC-Co bilye



Şekil 65. Borlanmamış Ti ve alaşımları ile eş çalışan WC-Co bilyelerin aşınma testleri sonrası yüzeylerinden elde edilen SEM görüntüleri: a) Grade-2 Ti ile eş çalışan WC-Co bilye, b) Ti-6Al-4V alaşımından üretilen numune ile eş çalışan WC-Co bilye ve c) Ti-45Nb alaşımından üretilen numune ile eş çalışan WC-Co bilye

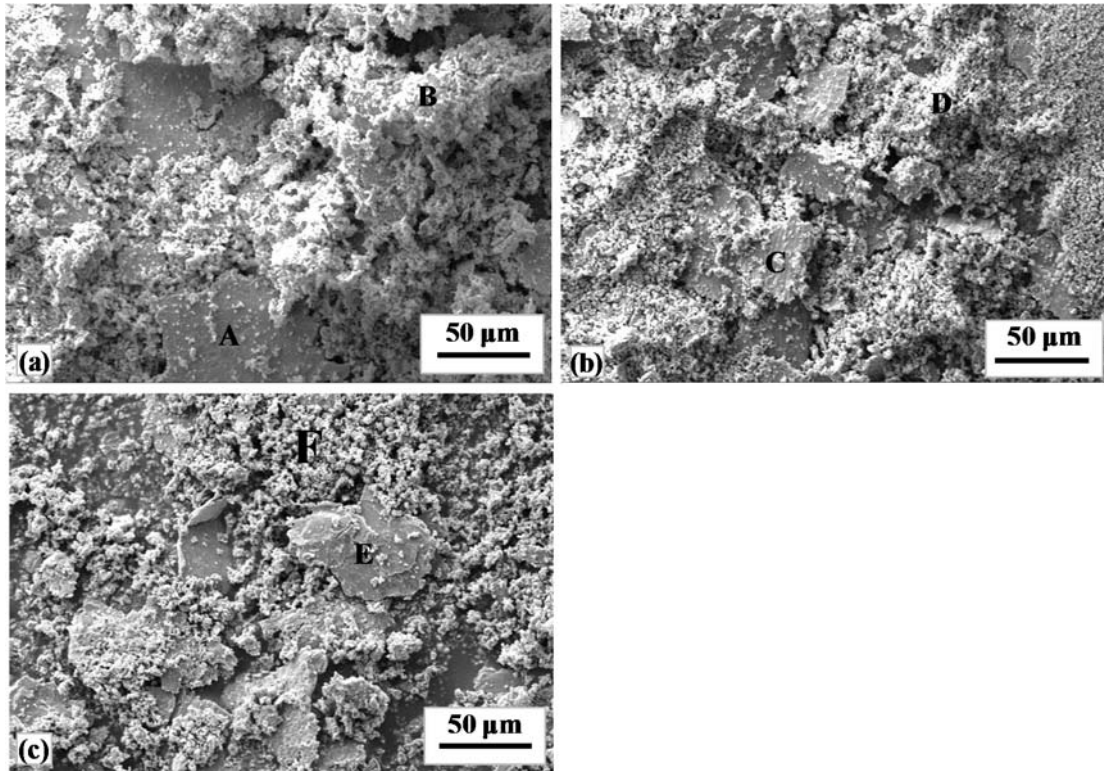
Tablo 26. Şekil 65 (a)'da verilen SEM resmi üzerinde A ve B ile işaretlenen noktalarının EDS analiz sonuçları

Analiz noktaları	Element (%Ağ.)		
	Ti	W	Co
A	92	4	-
B	14	77	5

3.4.1.3. Aşınma Ürünleri

Henüz borlama uygulanmamış Grade-2 Ti, Ti-6Al-4V ve Ti-45Nb alaşımlarından üretilen numunelerin aşınmaları sırasında oluşan aşınma ürünleri (aşınma parçacıkları) da toplanmış ve morfolojik olarak SEM incelemeleri yapılmıştır (Şekil 66). Buna göre,

borlanmamış her üç alaşımdan üretilen numunelerin nispeten kaba yassı ve ince taneseli tipte aşınma ürünleri oluşturdukları görülmektedir. Bu tip aşınma ürünleri yumuşak titanyum esaslı malzemelerin kendisinden daha sert bir karşı yüzeye sürtünmesi ile meydana gelen adeziv ve abrazif aşınma mekanizmasının gerçekleştiğini göstermektedir. Her üç malzemede de genel olarak aynı morfolojide ve boyutlarda aşınma ürünleri oluşmuştur. Kaba yassı aşınma ürünlerinin boyutları 50 – 100 µm aralığında dağılırken, ince taneseli ürünler ise birkaç mikron boyutlarına kadar inmektedir. Bu yapıdaki kaba ve ince ürünlerin SEM-EDS ile belirlenen kimyasal kompozisyonları ise Tablo 27’de verilmiştir. Bu tablodaki verilere göre her iki tipteki aşınma ürünlerinin çoğunlukla oksitlendiği görülmektedir. Bunun yanında her iki tip aşınma ürününde belli oranlarda tungsten elementine de rastlanmıştır. Bu durum, WC-Co bilyenin abrazif olarak aşınması sonucu oluşan ince toz şeklindeki ürünlerinin hem kaba yassı titanyum yüzeylerine yayıldığını hem de ince titanyum taneseli aşınma ürünleri içinde dağıldığını göstermektedir.



Şekil 66. 7N yük altında aşınma testi uygulanan borlanmamış titanyum ve alaşımlarından üretilen numunelerin oluşturduğu aşınma ürünlerinin (aşınma parçacıklarının) SEM görüntüleri: (a) Grade-2 Ti, (b) Ti-6Al-4V ve (c) Ti-45Nb

Tablo 27. Şekil 66'de 'te A, B, C, D ve E ile gösterilen noktalardan alınan EDS elementel analiz sonuçları

Nokta	Kimyasal Bileşim (%Ağ.)					
	Ti	Al	V	Nb	W	O
A	62				27	8
B	71				23	4
C	69	5	3	-	16	6
D	71	5	4		15	5
E	33			42	18	7
F	36			47	13	4

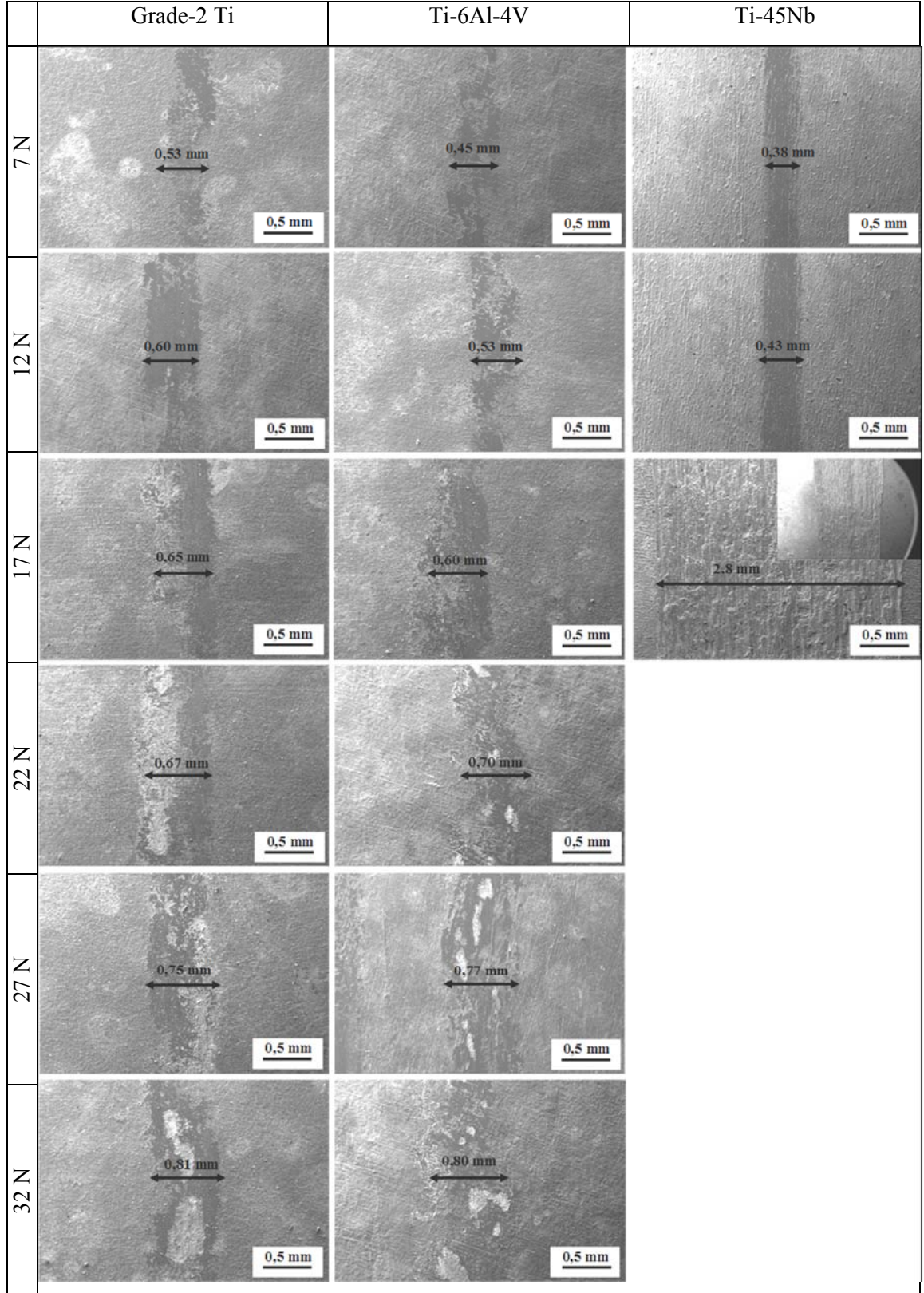
3.4.2. Borlanmış Durum

3.4.2.1. Titanyum Malzemelerin Aşınması

1100 °C'de 24 saat borlanmış Grade-2 Ti ve Ti-6Al-4V alaşımından üretilen numuneler ile 1000 °C'de 24 saat borlanmış Ti-45Nb alaşımından üretilen numunenin 7 N - 32 N aralığında uygulanan yükler altında aşınma testi sonucu oluşan aşınma yüzeylerine ait SEM görüntüleri Şekil 67'da gösterilmiştir. Genel olarak, Ti ve alaşımlarına uygulanan borlama işlemi bu malzemelerin aşınma dayanımlarını önemli ölçüde artırdığı söylenebilir. Nitekim 7 N yük altında borlanmamış malzemelerde şiddetli aşınma meydana gelmesine karşın, borlanmış bütün malzemelerin yüzeyinde parlatma şeklinde çok hafif aşınma izleri oluşmuştur. Borlanmış Grade-2 Ti ve Ti-6Al-4V alaşımlı malzemelerde aşınma testi sonucu oluşan parlatma şeklindeki aşınma iz genişlikleri arasında kayda değer bir fark olmamıştır. Borlanmış Ti-45Nb alaşımında 7 N ve 12 N yükler altında oluşan iz genişlikleri ise diğerlerine göre 0,1 mm daha küçüktür.

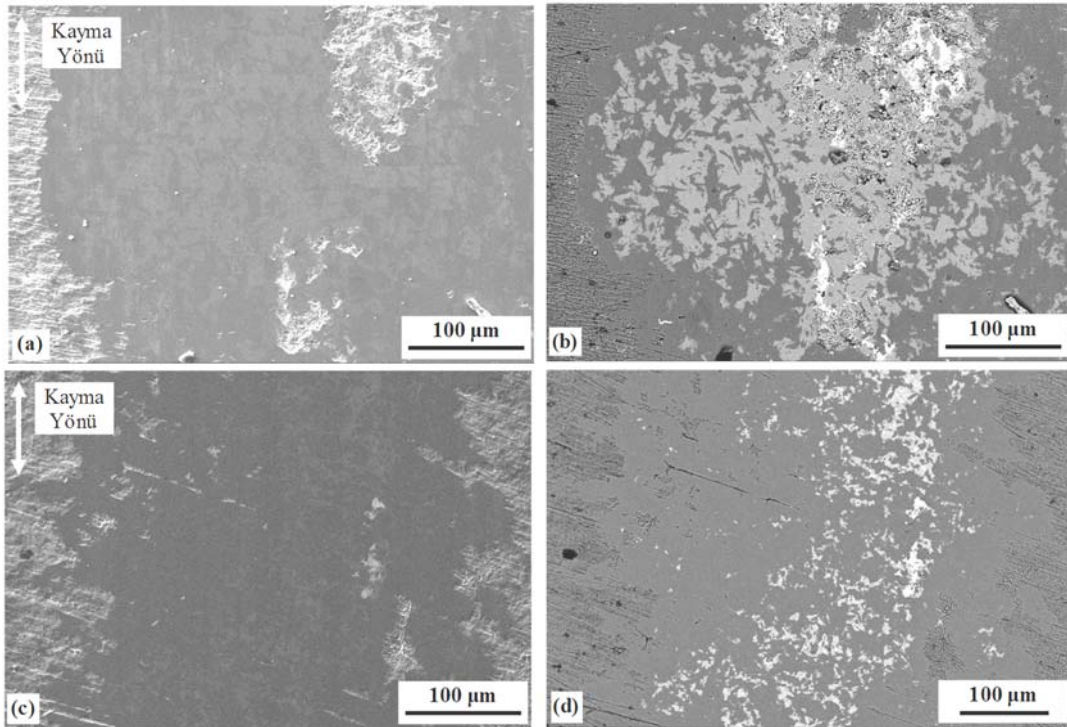
Borlanmış Grade-2 Ti ve Ti-6Al-4V alaşımında 7 N ve 12 N yükler altında uygulanan aşınma testinde yüzeyde parlatma etkisine benzer çok hafif aşınma izlerinin oluştuğu görülmektedir. Söz konusu izler numune yüzeylerinde kayma yönüne paralel ve çok sığ şeklinde oluşmuştur. Ancak bu izler artan yük ile birlikte şiddetli olmasa da artmaktadır. Nitekim borlanmış Grade-2 Ti ve Ti-6Al-4V alaşımlarına 17 N'dan 32 N'a kadar uygulanan yüklerde aşınma yüzeylerinde parlatma izleri ile yer yer lokal delaminasyon şeklinde aşınmalar da meydana gelmiştir (Şekil 67). Ancak lokal aşınmalara rağmen bu iki malzeme tüm yükler altında dikkate değer ve ölçülebilir bir ağırlık kaybı

oluşmamıştır. Borlanmış Ti-45Nb alaşımında ise 7 N ve 12 N yükler altında diğer malzemelerde olduğu gibi hafif parlatma etkisine benzer izler oluşurken, uygulanan yük 17 N'a çıkarıldığında şiddetli bir aşınma ile bor tabakasının altlık yüzeyinden tamamen kalktığı görülmektedir (Şekil 67). Bunun sonucu olarak da 17 N yük altında borlanmış Ti-45Nb alaşımında borlanmamış durumuna benzer şiddetli aşınma meydana gelmiştir. Bu nedenle borlanmış Grade-2 Ti ve Ti-6Al-4V alaşımının aşınma davranışları ile Ti-45Nb alaşımının aşınma davranışı bir birlerinden ayrı olarak incelenmiştir.



Şekil 67. Çeşitli yükler altında borlanmış Grade-2 Ti, Ti-6Al-4V ve Ti-45Nb alaşımlı numunelerin yüzeyinde oluşan aşınma izlerine ait SEM görüntüleri

Borlanmış Grade-2 Ti ve Ti-6Al-4V alaşımına 17 N yük altında uygulanan aşınma testleri sonrası meydana gelen aşınma yüzeylerine ait SEM-SE ve SEM-BSD görüntüleri Şekil 68’de verilmiştir. SEM-BSD görüntülerinde aşınma izi içerisinde birbirlerinden farklı kontrastta yapılar görülmektedir (Şekil 68 (b) ve (d)). Özellikle aşınma izi kenarları ile aşınmamış yüzeyler aynı kontrastta olup koyu gri, ancak iz merkezi ise açık gri kontrastlıdır. Aşınma testinde iz merkezleri küresel formdaki karşı yüzeyin temas geometrisine ve basınca bağlı olarak iz kenarlarına göre daha fazla aşınmaktadır. Aşınmamış veya az aşınmış en dış bölgeden aşınma izi merkezine doğru koyu gri yapı yoğunluğu azalırken, açık gri yapı yoğunluğu ise artmaktadır. Ayrıca, Grade-2 Ti malzemede yapılan EDS analizlerinde koyu kontrastlı yapının açık kontrastlı yapıya göre daha yüksek oranda bor içerdiği de belirlenmiştir (Tablo 28). Bu nedenle koyu kontrastlı bölgenin TiB₂ fazından, açık kontrastlı bölgenin ise TiB fazından oluştuğu söylenebilir. Borlanmış Ti-6Al-4V alaşımının aşınma davranışının incelendiği bir çalışmada da benzer sonuçlar bulunmuştur [101].

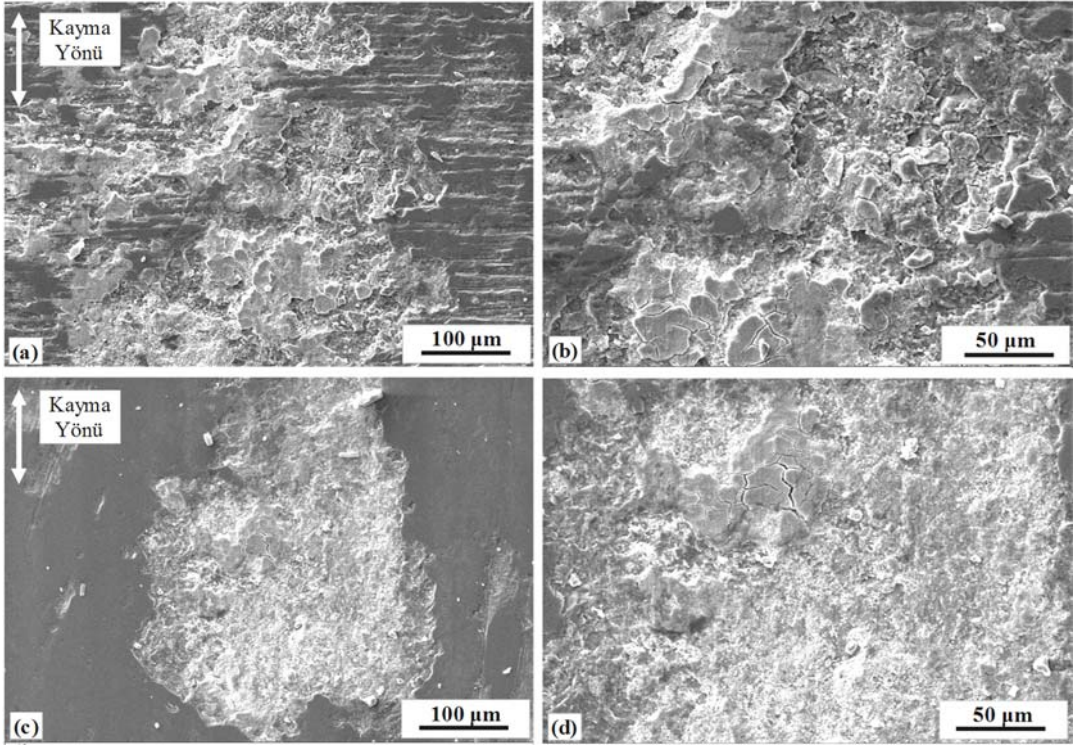


Şekil 68. Borlanmış numunelere 17 N yük altında uygulanan aşınma testi sonrası meydana gelen aşınmış yüzeylerine ait farklı modlardaki SEM görüntüleri: (a) Grade-2 Ti SEM-SE (b) Grade-2 Ti SEM-BSD, (c) Ti-6Al-4V SEM-SE ve (d) Ti-6Al-4V SEM-BSD görüntüleri

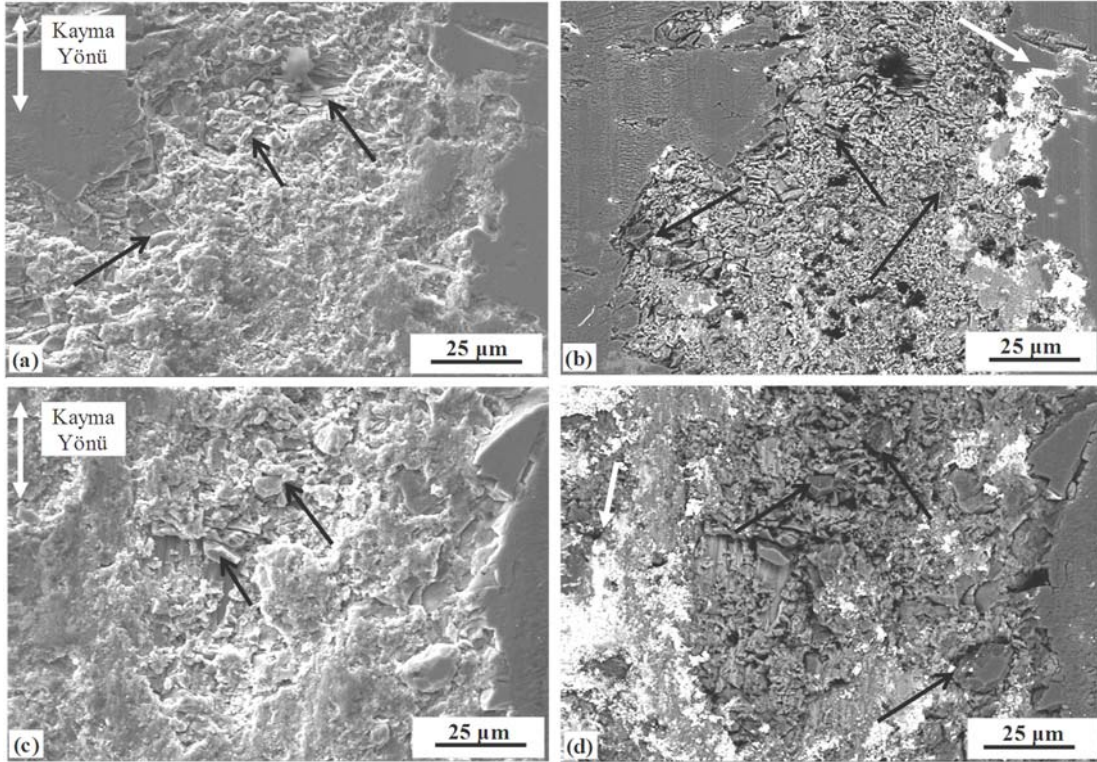
Tablo 28. Şekil 68’te gösterilen açık ve koyu gri bölgelerde yapılan SEM-EDS analizi sonuçları

Element (%Ağ.)	Açık Gri bölge	Koyu gri bölge
Ti	94	89
B	4	11

17 N ve üzerindeki yüklerde borlanmış Grade-2 Ti ve Ti-6Al-4V alaşımının aşınma yüzeylerinde hafif parlatma benzeri etkinin yanında monolitik bor tabakasında yer yer kırılma ve dökülmelerin de olduğu dikkati çekmektedir (Şekil 69). Uygulanan yük arttıkça yüzeyde kırılıp dökülmelerin şiddetinin arttığı ise Şekil 70’de verilen SEM görüntülerinden daha net anlaşılmaktadır. 17 N’luk yük altında kırılıp dökülmeler yüzeydeki monolitik tabaka ile sınırlı kalmış, TiB visker ve titanyum altlığın açığa çıkmasına neden olacak kadar şiddetli olmamıştır. Ancak daha yüksek yüklerde aşınma şiddeti artarak monolitik tabaka yer yer tamamen kırılıp dökülerek TiB visker yapısı açığa çıkmıştır (Şekil 70). Ancak hala aşınma testinde uygulanan en büyük yük olan 32 N’da dahi tüm bor tabakası Grade-2 Ti ve Ti-6Al-4V malzemelerin yüzeyinden tamamen ayrılmamıştır. Nitekim TiB₂ tabakasının yer yer kırılıp yüzeyden ayrılması ile bu tabakanın altında yer alan TiB viskerler açığa çıkmakta ancak tamamen aşınarak altlık malzeme ortaya çıkmamaktadır (Şekil 70 (a) ve (c)’de ok ile gösterilmektedir). 17 N ve daha yüksek yüklerde aşınma izlerinde bor tabakasının kırılıp döküldüğü bölgelerde çok ince toz şeklinde aşınma ürünleri görülmektedir. Bu aşınma ürünleri aşınma izinde tabaka dökülmelerinin olduğu bölgelere sıkışarak yüzeye yayılmıştır. SEM-BSD görüntülerinde beyaz kontrastı veren bu yapılardan alınan EDS analizlerinde, söz konusu yapıların WC-Co bilyenin oksitlenmiş abrazif aşınma ürünleri olduğu belirlenmiştir (Şekil 70 (b) ve (d) ; Tablo 27). Ayrıca 27 N gibi yüksek yüklerde şiddetli aşınmanın gerçekleştiği bölgelerde kırılıp dağılmış TiB₂ partikülleri görülmektedir (Şekil 70 (b) ve (d) ok ile gösterilmektedir). Bu partiküller şiddetli aşınma sonucu monolitik tabakanın parçalanması ile ortaya çıkmaktadır. Devam eden testte yüksek yükler altında bu partiküller kendinden çok daha yumuşak olan TiB visker ve titanyum faz karışımı yapı içeresine gömülmektedir.



Şekil 69. Borlanmış numunelere 17 N yük altında uygulanan aşınma testi sonrası meydana gelen aşınmış yüzeylere ait SEM görüntüleri: (a)-(b) Grade-2 Ti ve (c)-(d) Ti-6Al-4V

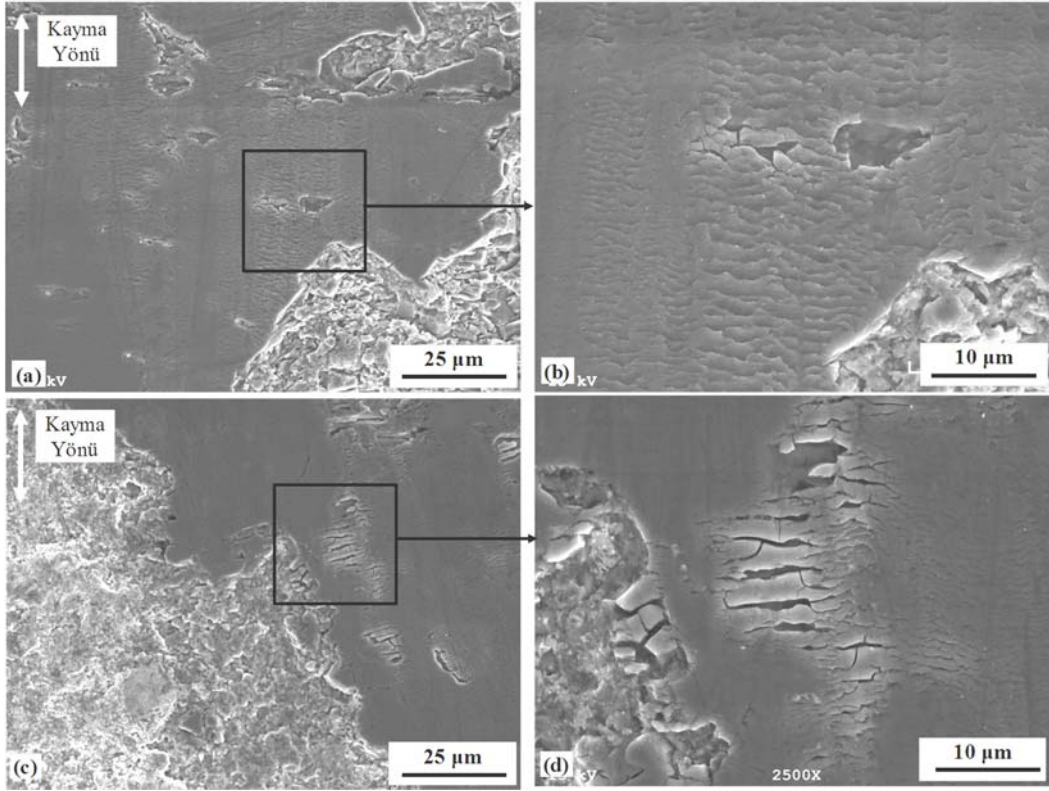


Şekil 70. Borlanmış numunelere 27 N yük altında uygulanan aşınma testi sonrası meydana gelen aşınmış yüzeylere ait farklı modlardaki SEM görüntüleri: (a) Grade-2 Ti SEM-SE, (b) Grade-2 Ti SEM-BSD, (c) Ti-6Al-4V SEM-SE ve (d) Ti-6Al-4V SEM-BSD

Tablo 29. Şekil 70 (b) ve (d)'de beyaz ok ile gösterilen beyaz kontrast veren aşınma ürünlerine ait EDS analizi sonucu

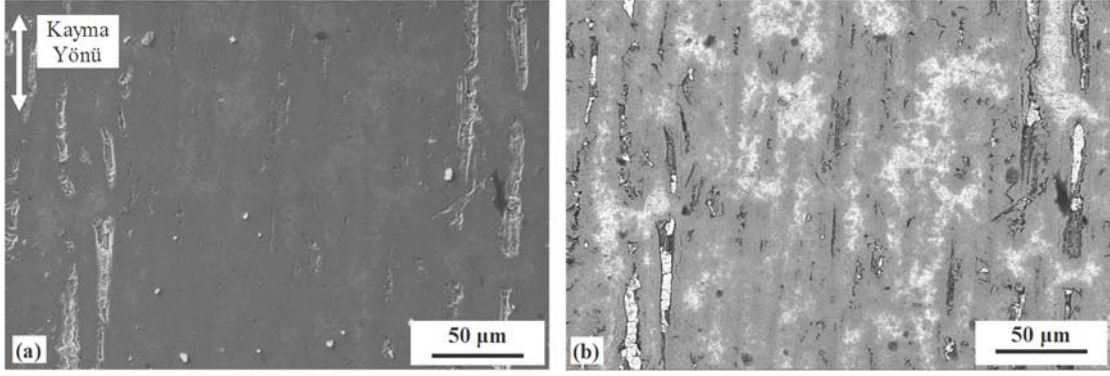
Element	Ti	W	O	B
(% Ağı.)	15	67	14	4

Öte yandan 17 N'un üzerindeki yüklerde, numunelerin yüzeylerindeki monolitik tabakada aşınma hasarının meydana geldiği bölgelerde aşınma yönüne dik doğrultularda çatlakların da oluştuğu dikkati çekmektedir. Bu çatlakların oluştuğu bölgelerin SEM görüntüleri ise Şekil 71'te verilmiştir. Söz konusu çatlaklar aşınma bölgesinde borür tabakasının henüz tamamen parçalanmadığı bölgede kayma yönüne dik doğrultuda oluşmuş ve birbirine paralel olacak şekilde yapılanmıştır. Çatlakların şiddetlenip birleşmesi sonucu bor tabakasında kırılıp dökülmeler tercihli olarak bu bölgelerinden devam etmektedir. Ayrıca aşınma izinde çatlaklara ilave olarak abrazif aşınma çiziklerinin varlığı da dikkati çekmektedir.



Şekil 71. Borlanmış numunelere 27 N yük altında uygulanan aşınma testi sonrası meydana gelen aşınmış yüzeylere ait SEM görüntüleri: (a)-(b) Grade-2 Ti ve (c)-(d)Ti-6Al-4V

Borlanmış Ti-45Nb alaşımından üretilen numuneye 12 N yük altında uygulanan aşınma testi sonrası oluşan aşınma izinin SEM-SE ve SEM- BSD görüntüleri Şekil 72’de verilmiştir. Borlanmış Ti-45Nb alaşımında da 7 N ve 12 N yükler altında, Grade-2 Ti ve Ti-6Al-4V alaşımında olduğu gibi hafif parlatma etkisine benzer bir yüzeysel aşınma etkisi görülmektedir. Yine diğer malzemelerde olduğu gibi Ti-45Nb numunenin aşınma yüzeyinde de açık ve koyu kontrastta yapılar oluşmuştur (Şekil 72 (b)). SEM-EDS analizlerinde koyu kontrastlı yapının açık kontrastlı yapıya göre daha yüksek oranda bor içerdiği tespit edilmişti (Tablo 30). Bu nedenle Grade-2 Ti ve Ti-6Al-4V alaşımında olduğu gibi koyu kontrastlı bölgenin genel olarak $TiB_2.NbB_2$ fazından, açık kontrastlı bölgenin ise TiB fazından oluştuğu söylenebilir.

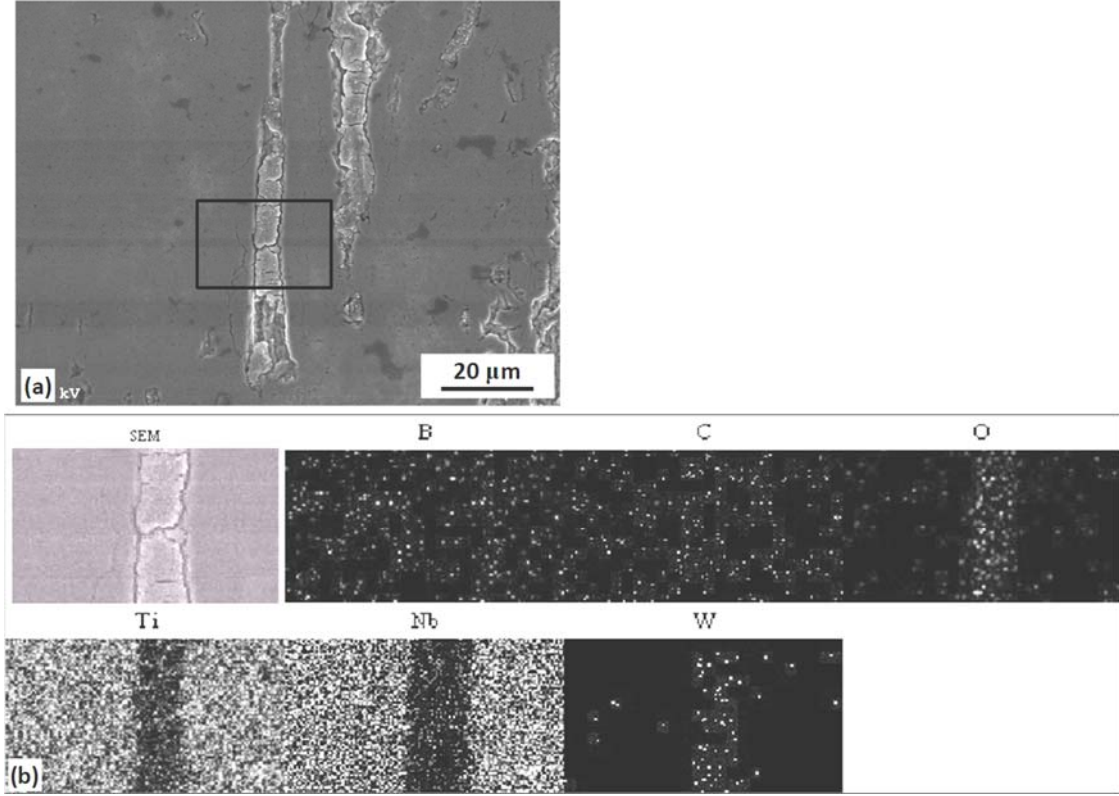


Şekil 72. Borlanmış Ti-45Nb alaşımından üretilen numuneye 12 N yük altında uygulanan aşınma testi sonucu oluşan aşınma yüzeyine ait iki farklı modda alınmış SEM görüntüleri: (a) SEM-SE ve (b) SEM-BSD görüntüleri

Borlanmış Ti-45Nb alaşımında 12 N'luk yüke kadar aşınma izinin orta kısımları karşı yüzey ile daha fazla temasa maruz kaldığı için daha fazla aşınma meydana gelmiş ve pürüzler tamamen aşınarak uzaklaşmıştır. Aşınma izi kenarlarında ise pürüzlerin uç kısımları aşınmış, ancak vadi kısımları ise aşınmamıştır (Şekil 72 (a)). Bu pürüzlerin vadi kısımlarının SEM-BSD görüntülerinde beyaz kontrastta aşırı ince tozların, bu vadilere sıkışarak biriktiği (aglomere olduğu) görülmektedir (Şekil 72 (b)). Bu beyaz kontrastı veren tozların yapılan EDS analizlerinde ise bunların Grade-2 Ti ve Ti-6Al-4V alaşımlarında olduğu gibi oksitlenmiş WC-Co bilye aşınma ürünleri olduğu tespit edilmiştir (Şekil 73, Tablo 31).

Tablo 30. Şekil 72 (b)'de gösterilen açık ve koyu gri bölgelerde yapılan EDS analizi sonuçları

Bölgeler	Element (%Ağ.)		
	Ti	Nb	B
Koyu Gri Bölge	57	35	11
Açık Gri Bölge	56	31	5



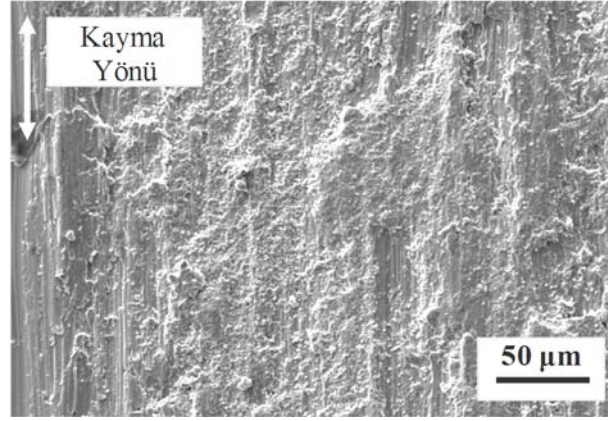
Şekil 73. 12 N yük altında test edilen borlanmış Ti-45Nb alaşımından üretilen numunenin: (a) aşınma bölgesinde pürüz içine aglomere olan aşınma ürünlerini gösteren SEM-SE görüntüsü ve (b) şekil (a)'da Ti, Nb, W, B, O elementlerinin yoğunlaştığı bölgeleri gösteren SEM-EDS haritalama görüntüsü

Tablo 31. Şekil 73'te gösterilen aşınma ürünlerine ait EDS analizi sonucu

Element	Ti	Nb	W	O
% Ağ.	24	12	49	14

Borlanmış Ti-45Nb alaşımına uygulanan yük 17 N'a çıkarıldığında aşınma etkisi artarak yüzeydeki bor tabakası altlık yüzeyinden tamamen kalkmaktadır (Şekil 67). Nitekim 17 N yük altında uygulanan aşınma testi ile oluşan aşınma iz genişliği 2,8 mm ve derinliği 0,22 mm olarak ölçülmüştür. İlave olarak borlanmış Ti-45Nb alaşımında 17 N yük altında meydana gelen 0,65mm³ hacim kaybı borlanmamış alaşımında 7 N yük altında meydana gelen hacim kaybından (0,23mm³) daha fazladır. Bu durum borlanmış Ti-45Nb alaşımına 17 N yük altında uygulanan aşınma testinde, borür tabakasının kayma mesafesinin ilk aşamalarında bozulduğunu ve devam eden test ile altlık malzeme üzerinde

şiddetli aşınmanın meydana geldiğini göstermektedir. Borür tabakasının kalkması ile açığa çıkan altlık malzemede aşınma yüzeyine ait SEM görüntüsü Şekil 74'te verilmiştir. Nitekim burada görülen aşınma yüzeyi borlanmamış alaşımdaki aşınma yüzey morfolojisine çok benzemektedir (Şekil 62 (f)). Söz konusu aşınma izinde adezif aşınmanın yanısıra kazıma şeklinde abrazif aşınmanın da etkili olduğu görülmektedir. Bu sonuç, bu çalışmada uygulanan aşınma testi koşulları altında borlanmış Ti-45Nb alaşımında malzeme kaybının şiddetli artış gösterdiği kritik yük seviyesinin 17 N olduğunu göstermektedir. Böylece, borlanmış Ti-45Nb alaşımında 17 N yük altından uygulanan aşınma testinde, bor tabakası altlık yüzeyinden tamamen kalkıp şiddetli aşınma meydana gelmektedir.



Şekil 74. 17 N yük altında aşınan borlanmış Ti-45Nb alaşımından üretilen numunenin aşınma yüzeyine ait SEM görüntüsü

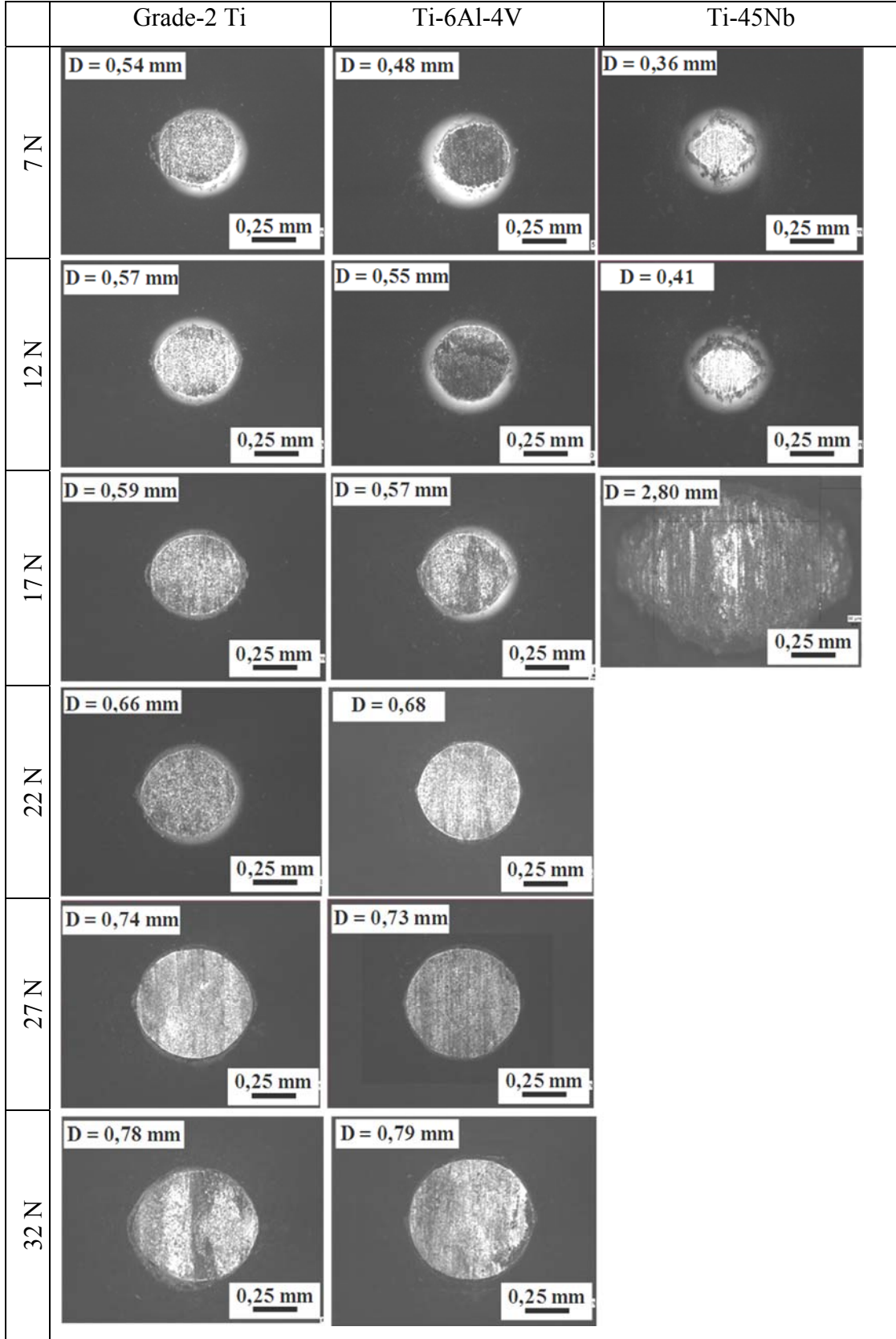
3.4.2.2. Aşındırıcının (Karşı Yüzey) Aşınması

Borlanmış titanyum ve alaşımları ile eş çalışan aşındırıcı WC-Co bilyelerde meydana gelen aşınma izlerinin optik görüntüleri Şekil 75'de verilmiştir. Uygulanan yüke bağlı olarak WC-Co bilyede meydana gelen hacimsel aşınma kaybı grafiği ise Şekil 76'de gösterilmiştir. Buna göre, WC-Co bilye aşınma izi ortalama çapları ve buna bağlı olarak hacimsel aşınma hızları artan yük ile artmaktadır. Ayrıca, WC-Co bilye iz çaplarında uygulanan yüke bağlı olarak meydana gelen değişim borlanmış titanyum esaslı numunelerde oluşan iz genişlikleri (Şekil 67) ile de uyumludur. Nitekim bilye çaplarında

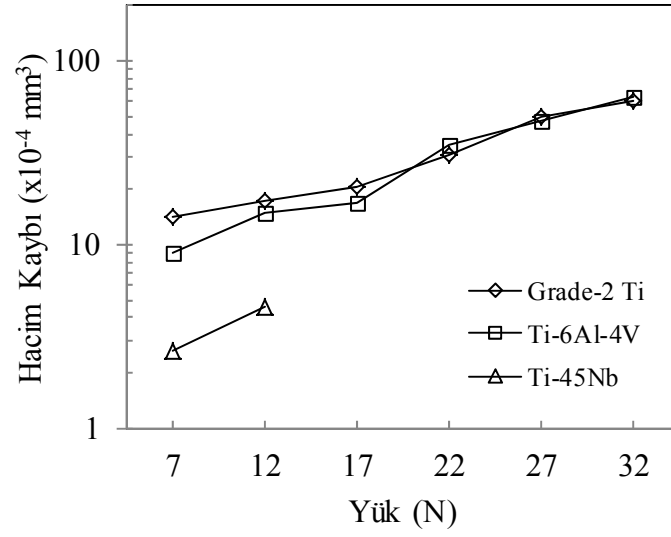
ve borlanmış titanyum yüzeylerdeki aşınma izi genişliklerinde artan yük ile birbirine yakın artışların meydana geldiği görülmektedir.

Borlanmış Grade-2 Ti ve Ti-6Al-4V alaşımlı numunelere karşı sürtünen WC-Co bilyede oluşan aşınma izleri uygulanan tüm yüklerde hemen hemen dairesel morfolojidedir. Genel olarak borlanmış Grade-2 Ti ve Ti-6Al-4V alaşımına karşı çalışan WC-Co bilyelerde benzer şiddette aşınma meydana gelirken, borlanmış Ti-45Nb alaşımına karşı çalışan bilyede ise daha düşük seviyede aşınma kaybı meydana gelmiştir. Nitekim borlanmış Ti-45Nb alaşımlı numunelere karşı 7N ve 12 N yükler altında çalışan WC-Co bilyede en küçük çaplı aşınma izleri meydana gelmiştir (Şekil 75). 17 N yük altında bor tabakasının tamamen yüzeyden kalkması sonucu WC-Co bilyede oluşan iz morfolojisi de borlanmamış numuneye karşı çalışan bilyedeki morfoloji (Şekil 64(c)) ile aynı hale gelmiş ve eliptik şekil almıştır (Şekil 75). Ayrıca, borlanmış Ti-45Nb alaşımından üretilen numunede borlanmamış numuneye göre daha yüksek yük altında aşınma gerçekleştiği için aşınma şiddeti artmış ve bunun sonucu olarak da WC-Co bilyedeki aşınma iz boyutu da büyümüştür (Şekil 75).

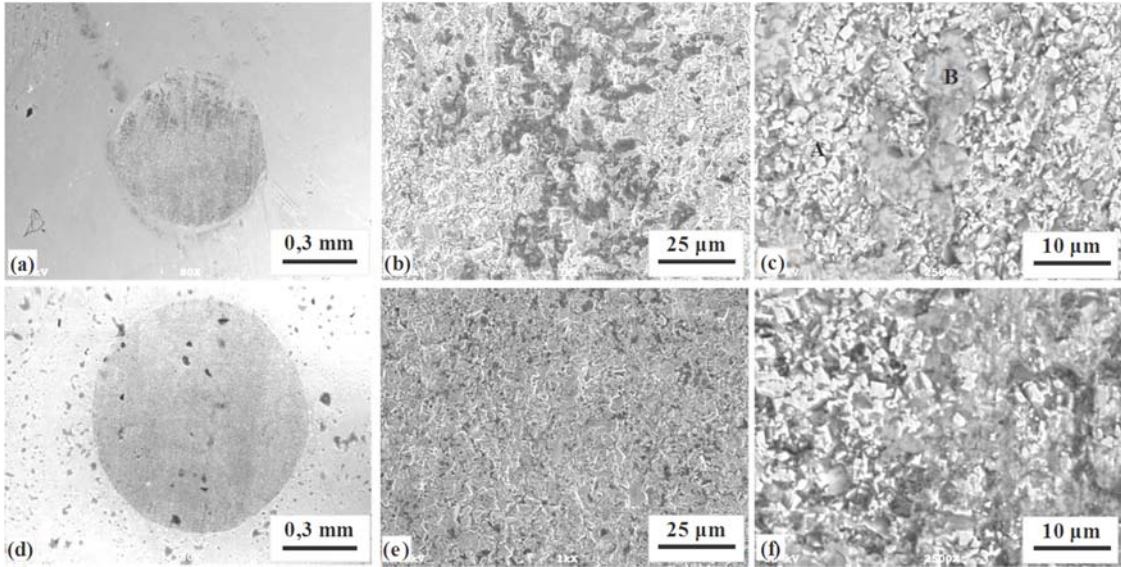
Çeşitli yükler altında borlanmış malzemelere karşı çalışan WC-Co bilyelerin aşınma bölgeleri SEM ile incelenerek aşınma mekanizması belirlenmeye çalışılmıştır (Şekil 77-79). Aşınan WC-Co partikül yüzeyleri genellikle düz ve pürüzsüz olup, bazı partiküllerde çatlaklar görülmektedir (Şekil 80 (a)-(c)'de beyaz ok ile gösterilmektedir). Yer yer WC-Co fazlarının Co bağlayıcı fazdan söküldüğü bu fazların yerinde kalan boşluklardan anlaşılmaktadır (Şekil 80 (a)-(c)'de siyah ok ile gösterilmektedir). Öte yandan, aşınma bölgelerinde WC-Co bilye yüzeylerine sıvanmış koyu renkli aşınma ürünleri de bulunmaktadır (Şekil 77-79). Bu aşınma ürünlerinde yapılan EDS analizlerinde; titanyum (Ti-45Nb alaşımına karşı çalışan bilyede ilave olarak niyobyum), bor, oksijen elementleri içerdiği tespit edilmiştir (Tablo 32). Bu nedenle aşınma ürünlerinin sürtünme esnasında borür tabakalarından abrazif olarak aşınan toz formundaki aşınma ürünleri olduğu düşünülmektedir. Bu aşınma ürünlerinin oksit içermesi de sürtünme esnasında ortaya çıkan yüksek sıcaklık altında titanyum borürün oksitlenerek WC-Co bilye karşı yüzeyde pürüzler arasına sıvandığını göstermektedir.



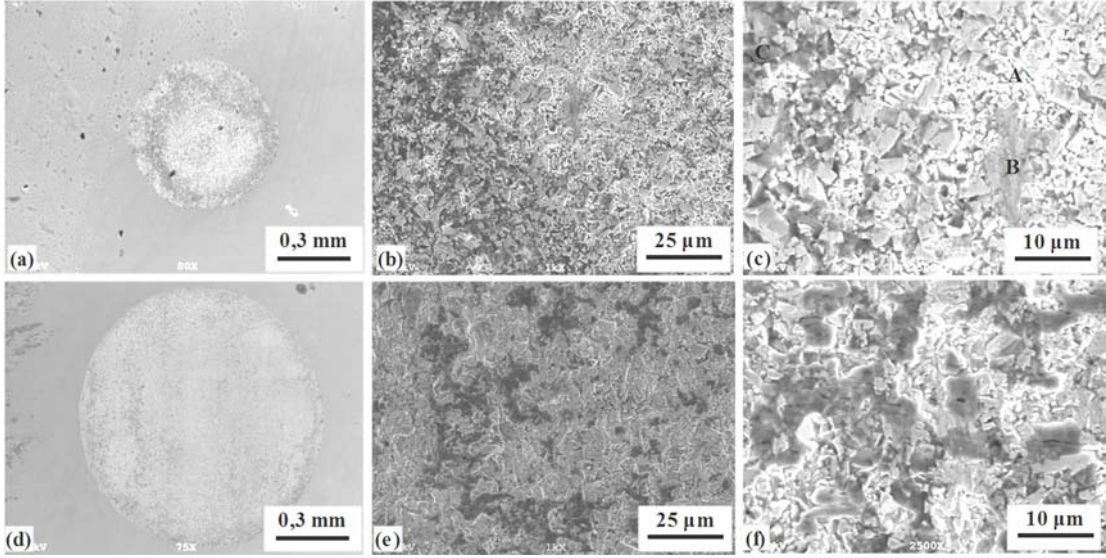
Şekil 75. Borlanmış Grade-2 Ti, Ti-6Al-4V ve Ti-45Nb alaşımlarına karşı çeşitli yükler altında aşındırıcı olarak çalışan WC-Co bilyede meydana gelen aşınma izlerine ait optik mikroskop görüntüleri



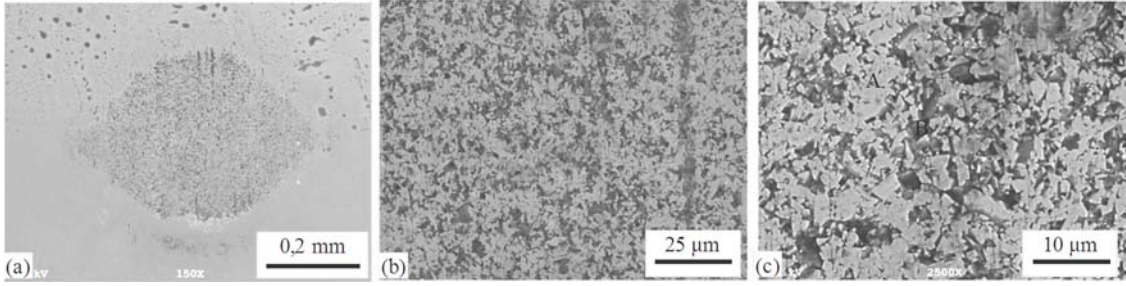
Şekil 76. Borlanmış Grade-2 Ti, Ti-6Al-4V ve Ti-45Nb alaşımlarına karşı aşındırıcı olarak çalışan WC-Co bilyede meydana gelen hacimsel aşınma kaybının uygulanan yüke göre değişimi



Şekil 77. Borlanmış Grade-2 Ti'a karşı aşındırıcı olarak çalışan WC-Co bilye yüzeyinde uygulanan iki farklı yüklemde oluşan aşınma izlerine ait SEM görüntüleri: (a)-(c) 7 N ve (d)-(f) 27 N



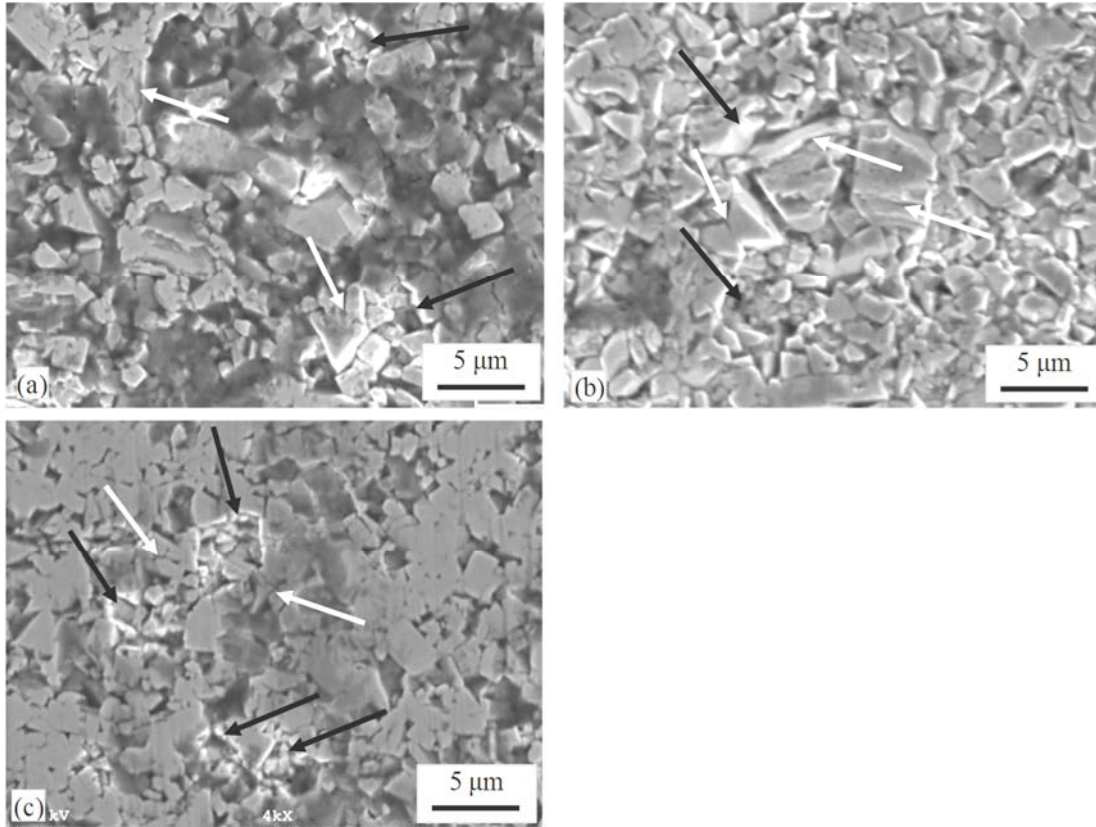
Şekil 78. Borlanmış T-6Al-4V alaşımından üretilen numunelere karşı aşındırıcı olarak çalışan WC-Co bilye yüzeyine uygulanan iki farklı yüklemde oluşan aşınma izlerine ait SEM görüntüleri: (a)-(c) 7 N ve (d)-(f) 27 N



Şekil 79. Borlanmış Ti-45Nb alaşımına karşı 7 N yük altında aşındırıcı olarak çalışan WC-Co bilye yüzeyinde oluşan aşınma izine ait SEM görüntüleri: (a) genel görünüm ve (b)-(c) yüksek büyütme görüntüleri

Tablo 32. Şekil 77, 78, 79’de A, B ve C noktalarında yapılan EDS elementel analiz sonuçları

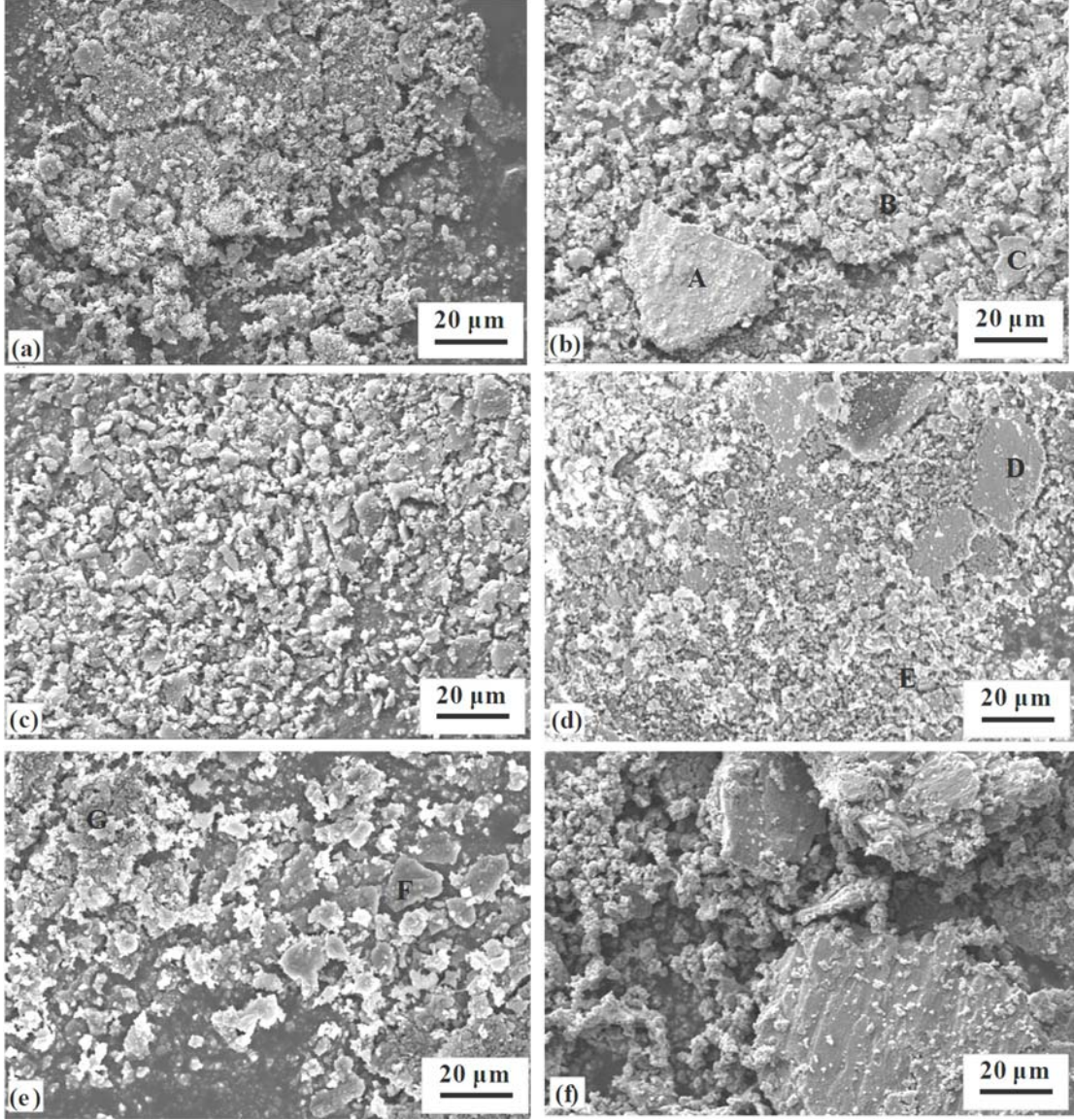
Şekil No	Analiz Noktası	Kimyasal Bileşim (% ağı.)					
		W	Co	Ti	Nb	O	B
Şekil 77	A	95	5	-	-	-	-
	B	54	6	22	-	11	6
Şekil 78	A	93	4	-	-	-	
	B	75	8	8	-	8	2
	C	57	6	18	-	13	6
Şekil 79	A	95	5	-	-	-	
	B	75	2	7	6	9	2



Şekil 80. Grade-2 Ti, Ti-6Al-4V ve Ti-45Nb alaşımlarından üretilen numunelere uygulanan borlama sonrası bu numunelere karşı aşındırıcı olarak çalışan WC-Co bilye yüzeyinde oluşan aşınma izlerine ait SEM görüntüleri: (a) Grade-2 Ti 27 N yük altında, (b) Ti-6Al-4V alaşımı 27 N yük altında ve c) Ti-45Nb alaşımı 7 N yük altında

3.4.2.3. Aşınma Ürünleri

Borlanmış Grade-2 Ti, Ti-6Al-4V ve Ti-45Nb alaşımlarından üretilen numunelere çeşitli yükler altında uygulanan aşınma testi sonucu oluşan aşınma ürünlerine ait SEM görüntüleri Şekil 81'de gösterilmiştir. Bu resimden görüldüğü gibi, 7 N gibi düşük yükte uygulanan aşınma testi sonrası mikron altı boyutlardan birkaç mikrona kadar ulaşan çok ince taneli formda aşınma ürünleri oluşmuştur. Burada yassı formda aşınma ürünlerinin oluşmaması, sıvamanın çok fazla etkin olmadığını ve hafif modda abrazyonun en etkin mekanizma olduğunu göstermektedir. İnce taneli formdaki aşınma ürünleri 27 N yük altında uygulanan aşınma testinde de oluşmaktadır. Bu aşınma ürünlerinin oksitlenmiş formda titanyum, tungsten, bor vb. elementler içerdiği SEM-EDS kimyasal analizlerinden görülmektedir (Tablo 33). Bu durum hem borlanmış yüzeylerden hem de bu yüzeylere karşı çalışan WC-Co bilye yüzeylerinden abrazyon ile benzer formlarda aşınma ürünlerinin oluştuğunu göstermektedir. 27 N yük altında borlanmış numunede oluşan aşınma ürünlerinin çoğunluğunun taneli formda olmasına karşın, az da olsa yassı ürünler de meydana gelmektedir. Yük arttıkça oluşan yassı aşınma parçacıklarının boyutları da büyüyerek 20 μm 'a kadar ulaşmaktadır (Şekil 81 (b) ve (d)). Bu yassı aşınma parçacıklarında yapılan kimyasal analizlerde yüksek oranda tungsten içerdiği belirlenmiştir (Tablo 33). Bu nedenle, özellikle borlanmış Grade-2 Ti ve Ti-6Al-4V alaşımına 27 N yük altında uygulanan aşınma testi sonucu oluşan kaba yassı ürünlerin WC-Co bilye kaynaklı olduğu anlaşılmaktadır (Şekil 81 A ve B partikülleri, Tablo 33). İnce taneli formdaki ürünler ise düşük yük altında olduğu gibi oksitlenmiş formda titanyum, tungsten, bor vb. elementler içermektedir. Bu nedenle birbirlerine karşı çalışan her iki yüzeyde de oksidatif aşınmanın rol aldığı söylenebilir.



Şekil 81. 7 N ve 27 N yükler altında çalışan borlanmış malzemelerde oluşan aşınma ürünlerine ait SEM resimleri:(a) Grade-2 Ti, 7 N yük, b) Grade-2 Ti, 27 N yük, (c) Ti-6Al-4V, 7 N yük, (d) Ti-6Al-4V, 27 N yük, (e) Ti-45Nb, 7 N yük ve (f) Ti-45Nb, 17 N yük

Tablo 33. Şekil 81’de A, B, C, D, E, F, G noktalarında yapılan EDS analizi sonuçları

Analiz Noktalar	Elementler (%Ağ.)							
	Ti	Al	V	Nb	W	Co	O	B
A	5				85	3	2	5
B	44				27	1	11	16
C	34				50	2	10	4
D	3				89	5	1	1
E	37		2		30	1	15	14
F	29			38	13		12	7
G	24			43	11		15	7

3.4.3. Aşınma Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Titanyumun oksijen ile reaksiyona girerek titanyum oksit oluşturan en reaktif malzemelerden biri olduğu bilinmektedir [165]. Titanyumun yüksek reaktivliğinin yanında sürtünme esnasında meydana gelen yüksek sıcaklık, titanyumun aşınma davranışında önemli bir rol üstlenen kalın bir oksit tabakası oluşumuna neden olmaktadır. Titanyumda tribokimyasal reaksiyon ile oluşan bu oksit tabakası normal veya kesme gerilmeleri altında mikro-parçalanma ile bozularak sürtme ile yüzeye yayılmaktadır. Sonuç olarak aşınma dayanımını düşüren şiddetli aşınma meydana gelir. Bu nedenle titanyum ve alaşımlarında etkili aşınma mekanizmasının daha çok oksidatif aşınma olduğu söylenebilir [166]. Nitekim aşınmış yüzeylerde ve aşınma ürünlerinde yapılan elementel analizlerde her üç malzeme de dikkate değer oranda oksijen elementinin tespit edilmiş olması (Tablo 24 ve 26) bunu doğrulamaktadır. Titanyum ve alaşımlarında meydana gelen oksidatif aşınma olayı daha önce pek çok çalışmada da incelenmiş ve benzer sonuçlar ortaya konulmuştur [7, 167]. Titanyum ve alaşımlarında oksidatif aşınmanın yanısıra, izafi hareketteki yüzeyler arasında malzeme transferine dayanan adezyon ve daha çok sert yüzey ve parçacıkların çizme etkisine dayanan abrazyon tipi ikincil aşınma mekanizmaları da ortaya çıkmaktadır [168]. Özellikle yüzeyde oluşan sert ve gevrek oksit tabakasının kayma sırasında kırılarak ayrılması devamında abrazif aşınma etkisinin de artmasına neden olmaktadır. Ayrılan bu sert oksit parçacıkları ara yüzeyde yuvarlanarak yüzeyleri çizip aşındırmaktadır [5, 166, 169, 170]. Aşınmış yüzeylerdeki derin yiv ve çiziklerin varlığı, büyük oranda titanyum oksit formundaki sert aşınma ürünü olan partiküllerden ve karşı yüzeydeki pürüzlerden kaynaklanmaktadır (Şekil 62). Ayrıca düşük kayma dayanımına sahip SDH yapılı

titanyumun yüzeyinden adezif etki ile karşı yüzeye de malzeme sıvanmaktadır. Bu parçacıkların bir kısmı zaman içinde tekrar geri transfer ile kendi yüzeylerine de sıvanmaktadır [5, 71, 171]. Yüzeye tekrar sıvanan bu aşınma ürünleri zaman içerisinde devam eden kayma ile numune yüzeyinden ayrılarak oyma/eşme (gouging) şeklindeki yüzey izlerinin de oluşmasına neden olmaktadır (Şekil 62). Dolayısıyla her üç titanyum esaslı malzemenin WC-Co karşı yüzeye sürtünmesi ile reel olarak üç aşınma mekanizmasının etkili olduğu söylenebilir. Bunlar; birinci derecede tribo-kimyasal reaksiyona dayalı olarak gelişen oksidatif aşınma, oksidasyonun devamında oluşan abrazyif aşınma ve malzeme transferi ve geri transferine dayalı oluşan adezif aşınma mekanizmalarıdır.

Genel olarak malzemelerin aşınma dayanımı mikroyapı ve mekanik performansına bağlıdır. Tüm diğer metalik malzemelerin olduğu gibi titanyum ve alaşımlarının da plastik deformasyona karşı dirençlerini gösteren sertlikleri, kayma dayanımları ve elastisite modülleri aşınma dayanımını belirleyen temel özellikleridir. Ayrıca yüksek alaşımlı titanyum malzeme düşük alaşımlı titanyum malzemeye göre daha iyi bir aşınma dayanımı göstermektedir [74, 172]. Bu nedenle her üç malzemenin yapısal ve mekanik özellikleri (Tablo 24) dikkate alındığında, kendisinden beklenildiği gibi, en yüksek sertliğe, elastisite modülüne ve kayma dayanımına sahip Ti-6Al-4V alaşımı en yüksek aşınma dayanımı gösterirken, bunu sırasıyla Grade-2 Ti ve Ti-45Nb alaşımı takip etmektedir.

Titanyum ve alaşımlarının uygulanan borlama işlemleri söz konusu malzemelerin aşınma davranışlarında önemli değişiklikler meydana getirmiştir. Borlanmamış titanyum malzemelerde büyük oranda oksidatif ve adezif aşınma, borlama ile belli kritik yük değerlerine kadar daha çok parlatma şeklinde abrazyif aşınmaya dönüşmüştür. Bu kapsamda, borlanmış Grade-2 Ti, Ti-6Al-4V ve Ti-45Nb alaşımlı numuneler 12 N'luk yük değerine kadar genel olarak çok hafif aşınmış ve yüzeyde herhangi bir plastik deformasyon, çatlak oluşumu, tabaka ayrışması ve delaminasyon meydana gelmemiştir (Şekil 67). Grade-2 Ti, Ti-6Al-4V ve Ti-45Nb alaşımlarının aşınma dayanımında elde edilen bu gelişme, borlama ile ana yapı ile bağdaşık ve sert borür tabakasının oluşmasından kaynaklanmaktadır. Çünkü yumuşak ana yapı üzerinde geliştirilen sert tabakalar hem oksidatif hem de abrazyif/adezif aşınma etkilerini minimize ederek aşınma direncini artırmıştır [173]. Borlanmış numunelerde yapılan sertlik incelemelerinde elde edilen en yüksek sertlik değerleri Ti-45Nb alaşımında 3500 HV, Grade-2 Ti ve Ti-6Al-4V alaşımında ise 4100 HV olarak ölçülmüştür. Bu tür sert yüzey oluşumları doğal olarak çok

daha yumuşak olan ana malzemenin (veya altlık malzemesinin) aşınma dayanımını da çok ciddi ölçüde artırmaktadır. Ayrıca bu tip yapılarda yüzeydeki maksimum sertlik değeri yüzeyden uzaklaştıkça azalmakta ve kademeli olarak ana malzeme sertliğine kadar inmektedir. Bu ise aşınma etkisi altındaki malzemenin yük taşıma kapasitesini de artırmaktadır [173, 174]. Bu durum özellikle orta/yüksek yüklerdeki sürtünme esnasında tabaka ayrışmasını geciktirmekte ve bunu daha yüksek yüklere ötelemektedir. Bu nedenle borlanmış titanyum ve alaşımları yüksek yükler altında dahi borlanmamış eşlerine göre çok daha yüksek bir aşınma dayanımı sergilemişlerdir. Öte yandan, ana malzeme ile bağdaşık sert bir borür tabakasının oluşumu, daha çok sıvama şeklinde oluşan adezif aşınma etkisini azaltmakta ve titanyum ve alaşımlarında daha çok parlatma izlerine benzer tarzda hafif abrazif etkilerin ön plana çıkmasına neden olmaktadır. Ayrıca oluşan borür tabakası çok yüksek oksidasyon direncine de sahip olup, malzemelerde çok etkili olan oksidatif aşınmayı da çok büyük oranda önlemektedir [175, 176]. Oluşan borür fazları içerisinde TiB_2 ancak $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 'den itibaren oksitlenmeye başlarken, NbB_2 fazı için bu değer $1000\text{ }^\circ\text{C}$ olduğu bilinmektedir [177, 178]. Ayrıca titanyum ana (altlık) malzeme ile karşı yüzey arasındaki direkt metalik temas kesildiği için de metalurjik etkilenme ihtimali de azalmakta ve dolayısıyla adezif aşınmanın oluşum ihtimali de azaltılmış olmaktadır [174].

Sürtünme ve aşınma testlerinde uygulanan yük belli bir değerin üzerine çıktığında, malzemeye de bağlı olarak titanyum ve alaşımların aşınma davranışlarında radikal değişimler oluşmuştur. Nitekim uygulanan yük 17 N 'a çıkarıldığında borlanmış Grade-2 Ti ve Ti-6Al-4V alaşımından üretilen numunelerin aşınma yüzeyinde hafif mekanik parlatmaya benzer izlerin yanında yer yer yontma/dökülmeler de (chipping/spalling) meydana gelmeye başlamaktadır (Şekil 67-66). Borlanmış durumdaki Ti-45Nb alaşımından üretilen numunede ise 17 N yük altında borür tabakası zamanla tamamen yüzeyden ayrılmakta ve şiddetli bir aşınma rejimi başlamaktadır (Şekil 74). Borlanmış Grade-2 Ti ve Ti-6Al-4V alaşımından üretilen numunelerin yüzeyindeki borür tabakalarında meydana gelen ufalanıp/yontma dökülmeler daha çok mikro-kırılma şeklinde meydana gelmektedir. Mikro-kırılmalar sonucu bor tabakasının kırılıp dökülmesi ise temas bölgelerinde ve bu bölgelerin altında oluşan mekanik gerilmeler ile yakından ilgilidir. Bilye şeklindeki aşındırıcı karşı yüzeylerin Hertz teması, temas bölgelerinde Hertz yüzey gerilmeleri oluşturmaktadır. Bu gerilmeler yüzey ve yüzeye yakın bölgelerde çoğunlukla çekme gerilmesi şeklinde kendini göstermektedir. Çekme tipindeki söz konusu gerilmeler kritik sınır olan borür tabakasının kırılma dayanımını aştığında, yüzeyde seramik formunda

oluşan borür tabakasında çatlaklar oluşmaktadır. Çekme gerilmeleri altında bu çatlaklar ilerleyerek borür tabakasının ana yapıdan ayrılmasına neden olmaktadır. Bundan dolayı, gevrek seramik ve benzeri malzemeler için kırılma tokluğu ve sertlik, malzemelerin aşınma davranışlarının belirlenmesi ve değerlendirilmesinde iki önemli faktörü oluşturmaktadır [174, 179-181]. Borlanmış Grade-2 Ti ve Ti-6Al-4V alaşımından üretilen numunelerde TiB₂ tabakasının kırılma tokluğunun düşük olduğu yapılan kırılma tokluğu incelemelerinde belirlenmişti. Nitekim söz konusu malzemeler için bu değerler sırasıyla 2,87 MPa.m^{-1/2} ve 2,27 MPa.m^{-1/2} olarak ölçülmüştü. Bu nedenle, aşınma testinde uygulanan normal yükün artışı ile birlikte, yüzeydeki borür tabakasında çatlak oluşumu ve ilerlemesine bağlı olarak tabakasal dökülmeler meydana gelmektedir. Bu durum aynı zamanda 17 N ve üzerindeki normal yüklerde borlanmış Grade-2 Ti ve Ti-6Al-4V alaşımından üretilen numunelerin yüzeylerinde hasara yol açacak şiddette çekme gerilmelerinin de oluştuğuna işaret etmektedir.

Borlanmış Ti-45Nb alaşımından üretilen numunede ise 17 N yük altında uygulanan aşınma testinde bor tabakası yüzeyden tamamen kalkarak borlanmamış numunedeki gibi şiddetli aşınma meydana gelmektedir (Şekil 67 ve 71). 17 N yük altında meydana gelen temas basıncı sonucu bor tabakası kaymanın ilk mesafelerinde hızlı bir şekilde aşınarak yüzeyden tamamen ayrılmaktadır. Bu durum borlanmış Ti-45Nb alaşımında aşınma mekanizmasının belli bir mesafeden sonra artık borlanmamış ana malzemede meydana gelen mekanizma ile aynı olduğunu göstermektedir.

Borlanmış diğer malzemeler ile karşılaştırıldığında, Ti-45Nb alaşımından üretilen numunede ortaya çıkan düşük aşınma dayanımı, yüzeyde oluşan bor tabakasının özelliklerinden kaynaklanmaktadır. X-ışınları analizinde belirlendiği gibi Ti-45Nb alaşımında numunede borlama ile oluşan bor tabakası daha çok TiB₂.NbB₂ fazlarının karışımından meydana gelmektedir. Bu tabakanın ortalama sertliği (3500 HV) ise diğer malzemelerde oluşan bor tabakası sertliğinden (4100 HV) daha düşüktür. Düşük sertlik değeri aynı zamanda aşınma dayanımının da düşük olmasına neden olan en önemli faktördür. Bunun yanında Ti-45Nb alaşımından üretilen numunede bor tabakasının pürüzlülüğü (Ra_{Ti-45Nb}=1,21) diğer alaşımlarda elde edilen değerlerden (Ra_{Grade-2}= 1,01 Ra_{Ti-6Al-4V}=0,85) daha yüksektir. Yüzey pürüzlülüğü özellikle yüzey ve yüzeyaltı ana malzeme arayüzeyinde temas gerilmelerini etkilemektedir. Yüksek yüzey pürüzlülüğünün sürtünme ve temas gerilmelerini arttırarak aşınma hızını da arttırdığı bildirilmiştir [182]. Ayrıca yüksek yükler altında pürüzlerde daha kolay çatlak başlayabildiği için, bor içeren kaplamalarda yüksek

pürüzler aşınma dayanımını düşürmektedir [173]. İlave olarak sert yüzey tabakası (veya kaplama) - yumuşak ana yapı (veya altlık) tipindeki tribo-çiftte, maksimum gerilmenin ara yüzeyde yoğunlaşarak daha kolay aşınma hasarına yol açmaktadır. Bilindiği gibi ara yüzeyde yüksek gerilmelere dayanma özelliği kaplama-altlık arasındaki bağdaşıklığa da bağlıdır. Tekrarlı yüklemeler adezif bağların daha kolay koparak kaplamanın (veya oluşturulan tabakanın) yüzeyden tabakalar halinde ayrışmasına neden olmaktadır [183-185]. Bu durum aynı zamanda kaplamanın yük taşıma kapasitesi ile de yakından ilgilidir. Nispeten yüksek yükler altında yüklenmiş olan gevrek tabakalarda hasarlar daha çok kaplamanın veya sert üst tabakanın gevrek kırılması ve ayrışması ile gerçekleşmektedir. Nitekim aşınma testinde malzemenin yük taşıma kapasitesi üzerinde uygulanan yüklerde, ani olarak oluşan tabaka ayrışmaları meydana gelebilmektedir [180, 182, 186]. Bu nedenle kırılma tokluğu ve yapışma dayanımı aşınma özelliklerini belirlemede göz önüne alınması gereken iki önemli parametredir. Bilindiği gibi çizik testi sert kaplamaların altlık ile oluşturduğu yapışma dayanımını belirlemede kullanılan temel yöntemlerden biridir. Borlanmış Grade-2 Ti, Ti-6Al-4V ve Ti-45Nb alaşımlı numunelerde bor tabakalarının yapışma dayanımı (L_{C1}) Grade-2 Ti ve Ti-6Al-4V alaşımlı numunelerde hemen hemen eşit iken (sırasıyla 19N ve 18,5N), bu değer borlanmış Ti-45Nb alaşımlı numunede daha düşük (8,2 N) olarak ölçülmüştür (Şekil 55, 55 ve 58). Ti-45Nb alaşımından üretilen numunede tespit edilen düşük yapışma özellikleri 17 N normal yük altında bor tabakası – altlık arayüzeyinde meydana gelen kesme gerilmelerine karşı dayanımın diğer iki malzemenin daha düşük olduğunu göstermektedir. Ayrıca aşınma dayanımına etki eden diğer önemli bir faktör olan yüzey tabakalarının kırılabilirliği arttıkça aşınma özelliklerinde de bozulmalar ortaya çıkar. Bu nedenle düşük kırılma dayanımına sahip tabakalarda yüksek yükler altında gevrek kırılma ile şiddetli aşınma hasarı meydana gelmektedir [173]. Nitekim borlanmış Ti-45Nb alaşımlı numunelerde oluşan borür tabakasının kırılma tokluğu $2,27 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{-1/2}$ olup, bu değer çok düşüktür. Bu nedenle borlanmış Ti-45Nb alaşımından üretilen numunenin aşınma dayanımının düşük olmasına bir etken de bu alaşımda büyütülen borür tabakasının kırılma dayanımının düşük olmasıdır. Diğer önemli bir nokta ise her üç alaşımda oluşan monolitik bor tabaka kalınlıklarıdır. Bu kapsamda en düşük kalınlıkta ($3,2\mu\text{m}$) borür tabakası Ti-45Nb alaşımından üretilen numunede oluşmuştur. Grade-2 Ti ve Ti-6Al-4V alaşımından üretilen numunelerde ise monolitik bor tabakası kalınlığı sırasıyla $10,9 \mu\text{m}$ ve $5,0 \mu\text{m}$ olarak ölçülmüştür (Tablo 13). Bilindiği gibi tabaka kalınlığı azaldıkça tabaka defleksiyonu artarak tabaka altındaki gerilmeyi artırmakta ve tabakanın yük taşıma

kapasitesini azaltmaktadır [40, 187]. Diğer bir çalışmada da 2 µm gibi ince bor tabakasına sahip Ti-6Al-4V alaşımı için benzer sonuçlar bildirilmiştir [188]. Sonuç olarak, düşük sertlik, kırılma tokluğu ve yapışma dayanımı ile ince kalınlıkta borür tabakasına sahip Ti-45Nb alaşımında uygulanan yüksek yükler altında borür tabakasında diğer alaşımlardakine göre erken hasar oluşmuş ve bor tabakası-altlık arasındaki bağdaşıklık koparak tabaka ayrışması gerçekleşmiştir.

17 N üzerindeki yüklerde aşınmaya maruz kalan borlanmış Grade-2 Ti ve Ti-6Al-4V alaşımından üretilen numunelerin aşınma yüzeyleri lokal olarak tabaka ayrışmaları, sığ abrazif çizikler ve mikroçatlaklar ile karakterize edilebilir (Şekil 67, 67 ve 68). Ayrıca tabaka ayrışmasının gerçekleştiği bölgelerin çevresinde kayma yönüne dik ve birbirine paralel çatlaklar görülmektedir (Şekil 71). Öte yandan, mikroçatlakların altında boşluklar oluşmakta ve bu boşluklar üzerindeki tabaka çatlayarak dökülmektedir. Bu tür aşınma hasarları yorulmaya bağlı mikroçatlakların oluşması ve tabaka dökülmesi sonucu ortaya çıkmaktadır [189-192]. Bilindiği gibi aşınma testinde meydana gelen yorulma, kayma teması esnasında ortaya çıkan yüksek sürtünmeden dolayı maksimum kesme gerilmeleri yüzey/yüzeyaltında meydana gelerek oluşmaktadır. Ayrıca yorulma olayı malzemenin yorulma dayanımı ve uygulanan normal yüke bağlı olarak kesme gerilmeleri arttıkça artmaktadır. Yüzey/yüzeyaltı deformasyonu devam ettikçe çatlaklar yüzey/yüzeyaltında çekirdeklenmekte ve devam eden kayma ile çatlaklar genişleyerek ilerlemekte ve kritik bir çevrim sayısından sonra da hasar oluşmaktadır. Buna ilave olarak, gevrek özellikteki malzemelerin yüzeylerinde çekme gerilmeleri sonucu da çatlaklar oluşabilmektedir. Bu şekilde yorulma aşınması ile de tabakalar yüzeyde dökülerek hasar oluşmaktadır. Yorulma aşınmasında hasar, çevrim sayısı veya uygulanan normal yük arttıkça artmaktadır. Bu nedenle, ileri-geri hareketli bir aşınma testinde sabit kayma mesafesinde, uygulanan yükteki artış yorulma aşınmasını arttırmaktadır. Ayrıca gevrek yapıları seramik malzemelerde yorulma çatlaklarının oluşumuna hassasiyet de yüksektir [172, 174, 192]. Tabaka dökülmelerinin monolitik tabakaların visker+altlık bölgesi arasında bağların koparak meydana geldiği görülmektedir (Şekil 70). 17 N üzerindeki normal yüklerde yüzey/yüzeyaltında meydana gelen kesme gerilmelerinin monolitik ve visker tabakaları arasındaki bağların yer yer kopmasına yol açtığı ortaya çıkmaktadır. Yine de bor tabakası ile altlık arasındaki bağdaşıklığın yüksek olması, yüzey tabakasının tamamen delamine olup yüzeyden ayrılmasını önlemiştir. Yüzeylerinde bor tabakaları büyütülmüş malzemelere ve yüzeylerine sert kaplama uygulanmış titanyum alaşımlarına uygulanan

aşınma testlerinde ortaya çıkan etkin mekanizmanın yorulma aşınması olduğunu gösteren birçok çalışma mevcuttur [181, 189-191, 193-197].

Borlanmamış malzemelere karşı çalışan WC-Co bilye yüzeylerinde ise borlanmış malzemelere karşı çalışanlara göre daha geniş aşınma izleri meydana gelmiştir (Şekil 64 ve 72). Bunun nedeni borlanmamış titanyum malzeme yüzeylerinde şiddetli aşınma ve dolayısıyla temas alanının daha geniş olmasından kaynaklanmaktadır. Borlanmamış malzemelerde kanal biçimli aşınma izleri WC-Co bilye yüzeylerinde eliptik bir temas alanı oluşturmuştur. Borlanmamış malzemelere karşı çalışan WC bilye yüzeyinde oluşan şiddetli aşınma, partikül sökülmesi mekanizmasından kaynaklanmaktadır [198-201]. Birbirleri üzerinde kayan iki yüzeyde aşınma, yumuşak malzemenin temas yüzeyinden aşınma parçacıklarının koparak diğer malzemenin temas yüzeyine transferi ile gerçekleşmektedir [33]. Borlanmamış Grade-2 Ti, Ti-6Al-4V ve Ti-45Nb alaşımlarının sertlikleri sırasıyla 200 HV, 300 HV ve 230 HV olarak ölçülmüştür. Bu sertlik değerleri, WC-Co bilyenin sertlik değerinden (1665 HV) çok daha düşüktür. Bu nedenle WC-Co bilye yüzeyinde oluşan aşınma izi, titanyum temas yüzeylerinden kopan metalik formdaki aşınma parçacıklarının WC-Co bilye yüzeyine transfer olduğunu göstermektedir (Şekil 65). Transfer olan bu parçacıklar WC-Co bilye yüzeyine yapışarak devam eden kayma ile yüzeyden ayrılmaktadır. Ayrıca bu parçacıklar ara yüzeyde üç boyutlu partikül aşınma mekanizması ile abrazif aşınmaya da neden olarak kayma yönüne paralel yivlerin oluşmasına sebebiyet vermektedir [33].

Borlanmış titanyum yüzeylere karşı çalışan WC-Co bilyelerde oluşan aşınma izleri de yaklaşık aynı karakteristiği göstermektedir (Şekil 77-76). Borlanmış malzemelerde parlatma nedeniyle sığ ve düz aşınma izi meydana geldiği için WC-Co karşı yüzeylerde de dairesel aşınma izleri oluşmuştur. Borlanmış malzemelerin sertlik değerleri (>3500HV) WC-Co bilye sertliğinden (1665 HV) yüksektir. Bundan dolayı WC-Co bilye yüzeylerinde şiddetli aşınma meydana gelirken titanyum malzemelerin yüzeyinde parlatma şeklinde çok daha hafif aşınma meydana gelmiştir. Borlanmış titanyum malzemelere karşı çalışan tüm WC-Co bilye yüzeylerinde aynı aşınma mekanizmaları meydana gelmiştir. WC-Co partikül kırılma ve sökülmeleri, Co bağlayıcı fazın ayrılması, yüzeylerin ince toz şeklinde aşınma ürünleri ile kaplanması gibi aşınma tiplerinin tümü aynı şiddet ve morfolojidedir. Aşınma partikül boyutları ise uygulanan normal yük arttıkça artmıştır. Uygulanan normal yük sonucu kayma ile yüzeye etki eden teğetsel kuvvetler arttığı için oluşan aşınma partiküllerinin boyutları da artmaktadır (Şekil 81) [199, 200, 202]. WC partiküllerine göre

daha düşük sertlikte olan Co, kayma esnasında WC partiküllere göre daha fazla aşınarak yüzeyden uzaklaşmıştır. WC partiküllerin yüzeyleri parlatma şeklinde hafif aşındığı ve bazı partiküllerde çok ince çatlakların meydana geldiği görülmektedir (Şekil 80). Bu nedenle mikro-aşınma ve mikro-çatlamanın etkin mekanizmalar olduğunu söylenebilir. Bu çatlaklar, WC partiküllerinin devam eden kayma ile kırılıp tamamen yüzeyden ayrılması sonucu oluşan partikül sökülmesi mekanizmasını işaret etmektedir. Diğer bir neden de Co bağlayıcı fazının uzaklaşması ile WC-Co partiküllerin sökülmesidir [199-201]. Düz aşınmış yüzeylerde aşırı ince aşınma ürünlerinin aglomere olup yüzeye yayıldığı da görülmektedir (Şekil 77-76). Bu aşırı ince oksitlenmiş titanyum ve tungsten içeren aşınma ürünleri, her iki yüzeyden kopan kaba aşınma ürünlerinin yüzeyler arasında öğütülürken oksitlenmesi sonucu oluşmaktadır [192, 203, 204]. Bu nedenle hafif oksidatif aşınma da diğer bir mekanizmadır.

Borlanmış Grade-2 Ti ve Ti-6Al-4V alaşımlı numunelere uygulanan yük 17 N üzerine çıkarıldığında monolitik tabakanın kırılmasıyla ortaya çıkan partiküller üç boyutlu abrazyon aşınmasına neden olarak yüzeyi çizmektedirler (Şekil 70 ve 68). Ayrıca bu parçacıklar bor tabakasının döküldüğü kısımlarda kendinden daha yumuşak olan visker+altlık tabakasına da batmaktadırlar. Tekrarlı temasta bu aşınma ürünleri temas eden yüzeyler arasında daha küçük boyutlara öğütülürler. Seramiğe karşı kayan seramik benzeri sistemlerde aşınma ürünleri genellikle her iki yüzeyden oluşur. Kuru temas şartlarında aşınma ürünleri, aşınma sonucu oluşan boşlukları doldurur ve yüzeylerde aglomerasyon oluştururlar. Tribolojik temas esnasında meydana gelen lokal basınç ve sıcaklıklar yeterince yüksek olduğunda bu aglomere partikülleri katı tribofilm şeklinde sinterlenirler. Bu durum tribo-sinterleme olarak adlandırılır [205, 206]. Borlanmış Grade-2 Ti ve Ti-6Al-4V alaşımlı numunelerde yorulma aşınması sonucu bor tabakalarının dökülmesi ile ortaya çıkan boşluklarda, borlanmış Ti-45Nb alaşımlı numunede ise kaba pürüzlerin vadi bölgelerinde görülen sinterlenmiş WC-Co bilye aşınma ürünleri bu şekilde meydana gelmektedir (Şekil 70 ve Şekil 73). Yine WC bilye yüzeyinde tespit edilen ince oksitlenmiş ürünlerin aynı mekanizma ile meydana geldiği söylenebilir. Mikron ve mikronaltı boyutlardaki tozlarda yapılan SEM-EDS kimyasal analizlerinde hem titanyum altlık hem de WC bilye tozlarının oksitlenmiş formlarının tespit edilmesi bu durumu açıklamaktadır (Tablo 33).

Sonuç olarak tribokimyasal etkiler, adezyon ve abrazyon ile şiddetli aşınma gösteren titanyum malzemelerin yüzeylerinde geliştirilen bor tabakası ile aşınma

dayanımları önemli oranda artmıştır. Ti-45Nb alaşımı yüzeyinde geliştirilen bor tabakasının yapısal ve mekanik özellikleri diğer iki malzemeye göre daha zayıf kaldığı için bu malzemede göreceli olarak daha düşük yükler altında abrazyon etkileri ile bor tabakası altlık yüzeyinden kalkarak şiddetli aşınma hasarı meydana gelmiştir. Grade-2 Ti ve Ti-6Al-4V alaşımlarında ise yüksek yüklerde dahi bor tabakası tamamen aşınıp altlık yüzeyinden kalkmamıştır. Grade-2 Ti ve Ti-6Al-4V alaşımlarının bor tabakalarında lokal olarak aşınma hasarı meydana gelmiş ve bu hasarın yorulma etkili aşınma olduğu belirlenmiştir.

3.5. Biyoyumluluk Sonuçları

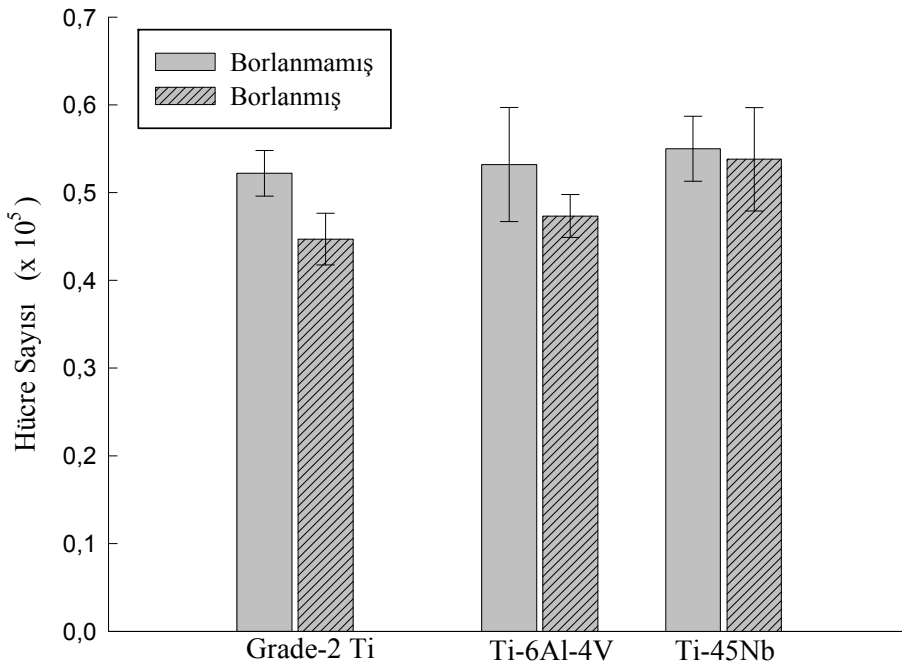
3.5.1. Hücre Proliferasyonu ve Morfolojisi

Borlanmamış (kontrol grubu) ve borlanmış α -tipi Grade-2 Ti, ($\alpha+\beta$)-tipi Ti-6Al-4V ve β -tipi Ti-45Nb alaşımlarından üretilen numunelerin SaoS-2 hücre sayıları Tablo 34'de ve Şekil 82'te verilmiştir. Buna göre borlanmamış her üç malzemenin oluşturduğu kontrol grubunda gelişen hücre sayılarının hemen hemen birbirleri ile aynı olduğu görülmektedir. Borlanmış malzemelerde gelişen hücre sayıları ise kontrol grubundakilere göre biraz daha düşüktür. Her bir borlanmış titanyum malzemede gelişen hücre sayısı kendi kontrol numunesi ile karşılaştırıldığında borlanmış Grade-2 Ti, Ti-6Al-4V ve Ti-45Nb malzemelerde gelişen hücre sayısı kontrol gruplarına göre sırasıyla %14, %11 ve %2 oranlarında azaldığı gözlemlenmiştir. Borlanmış Grade-2 Ti ve Ti-6Al-4V alaşımından üretilen numunelerde hemen hemen aynı sayıda hücre gelişmiştir. Borlanmış Ti-45Nb alaşımlı numunelerde ise diğer iki malzemeye göre yaklaşık %13 daha fazla sayıda hücre gelişmiştir.

Her üç malzemenin hem borlanmamış hem de borlanmış numunelerinde hücrelerin tüm yüzey boyunca yayıldığı görülmektedir (Şekil 83). Ancak oluşan hücrelerin ise tek tabaka halinde olduğu ve sürekli bir yayılım sergilemedikleri söylenebilir. Öte yandan oluşan hücre morfolojilerinin hem borlanmamış hem de borlanmış numunelerde aynı olduğu dikkati çekmektedir. Oluşan hücrelerin birden çok uzamış filopodyaya (hücreyi bir zemin üzerinde hareket ettiren hücre iskeleti uzantısı) sahip oldukları da gözlenmektedir.

Hücre proliferasyon öncesi kontrol gurubuna ait ortalama yüzey pürüzlülük (Ra) değerleri Grade-2 Ti için 0,24 μm , Ti-6Al-4V için 0,15 μm ve Ti-45Nb için 0,40 μm olarak ölçülmüştür. Ölçülen pürüzlülük değerleri birbirine oldukça yakın olup, literatürde verilen

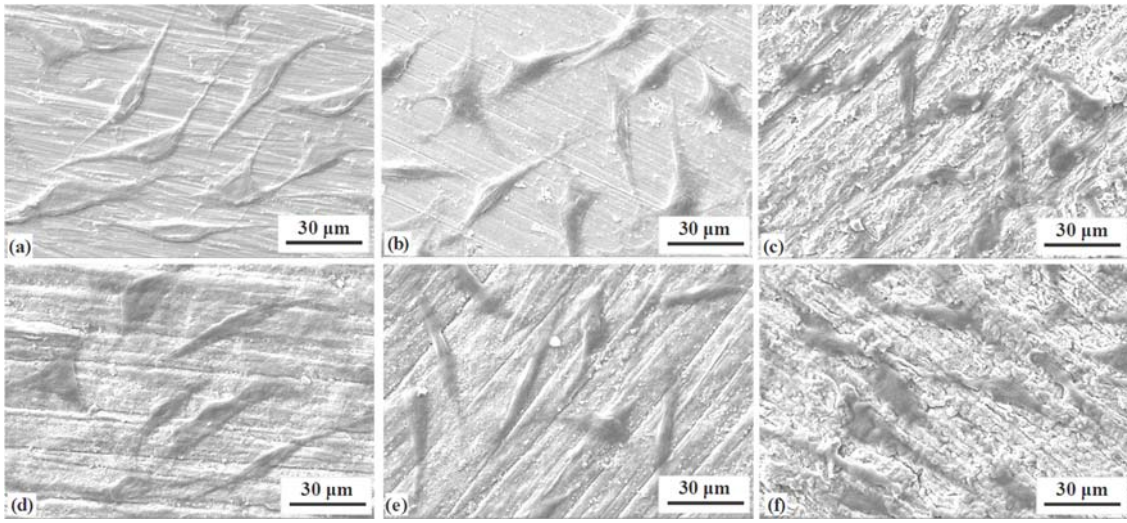
ve hücre proliferasyonunda belirgin farklar ortaya çıkaracak kadar birbirinden farklı değildir [122-133]. Bunun yanında borlama sonrası Grade-2 Ti, Ti-6Al-4V ve Ti-45Nb alaşımlarından üretilen numunelerin yüzey pürüzlülük değerleri (Ra) sırasıyla 1,01 μm , 0,85 μm 1,21 μm olarak ölçülmüştü. Borlama uygulanmış malzemelerin yüzey pürüzlülük değerlerinin de (Ra) farklı hücre proliferasyonları ortaya çıkarak derecede birbirinden çok farklı olmadığı görülmektedir. İmplant malzemelerin biyouyumluluk ve hücre gelişimine etki eden iki temel faktörün bu malzemelerin yüzey pürüzlülüğü ve kimyasal yapısı olduğu bildirilmiştir [44]. Buna göre hem borlama öncesi hem de borlama sonrası her üç malzemeye ait numunelerin yüzey pürüzlülük değerlerinin birbirlerine yakın olması, hücre gelişimindeki farkların numunelerin farklı kimyasal yapılarından kaynaklanmış olacağı tezini güçlendirmektedir.



Şekil 82. Hücre proliferasyon testi sonucu borlanmış ve borlanmamış (kontrol grubu olarak) Grade-2 Ti, Ti-6Al-4V ve Ti-45Nb alaşımlarından üretilen numunelerde gelişen hücre sayılarını gösteren grafik

Tablo 34. Hücre proliferasyon testi sonucu borlanmış ve borlanmamış (kontrol grubu olarak) Grade-2 Ti, Ti-6Al-4V ve Ti-45Nb alaşımlarından üretilen numunelerde gelişen hücre sayıları

Malzeme	Grade-2 Ti	Ti-6Al-4V	Ti-45Nb
Borlanmamış (Kontrol)	$0,52 \times 10^5$	$0,53 \times 10^5$	$0,55 \times 10^5$
Borlanmış	$0,45 \times 10^5$	$0,47 \times 10^5$	$0,54 \times 10^5$



Şekil 83. Titanyum numuneler üzerinde gelişen SaoS-2 hücrelerin SEM görüntüleri: (a) Borlanmamış Grade-2 Ti, (b) borlanmamış Ti-6Al-4V, (c) borlanmamış Ti-45Nb, (d) borlanmış Grade-2 Ti, (e) borlanmış Ti-6Al-4V ve (f) borlanmış Ti-45Nb

Kontrol grubu olarak alınan borlanmamış Grade-2 Ti, Ti-6Al-4V ve Ti-45Nb alaşımlarından üretilen numunelerin tümünde birbirine hemen hemen eşit proliferasyon değerleri bulunmuştur (Tablo 34, Şekil 82). Grade-2 Ti diğer iki malzemeye göre en saf kimyasal kompozisyona sahip olup biyoyumlu bir malzeme olduğu bilinmektedir [44]. Öte yandan Ti-45Nb alaşımının fazladan içerdiği niyobyum elementinin de titanyum gibi biyoyumlu olduğu bildirilmektedir [60, 69, 207]. Buna karşılık, Ti-6Al-4V alaşımı ise içerdiği alüminyum ve vanadyumun biyoyumlu elementler olmadığı ve bu nedenle biyoyumluluğa ve hücre gelişimini olumsuz etkileri olabileceği ön görülmektedir [67-69, 208]. Ancak her üç malzemede kimyasal kompozisyondaki bu farklılıklara rağmen elde edilen hücre proliferasyon değerleri birbirine çok yakın çıkmıştır. Literatürde yapılan

çalışmalarda hücre proliferasyon değerlerine etki eden bir diğer etkenin proliferasyon testinde uygulanan inkübasyon süresi olduğu bildirilmektedir [124, 209]. Buna göre, 1 günlük inkübasyon sonucu Ti-6Al-4V alaşımın yüzeyinde saf titanyuma göre daha fazla proliferasyon meydana gelirken [124], başka bir çalışmada 7 günlük inkübasyondan sonra saf titanyum numune yüzeyinde Ti-6Al-4V alaşımlı numuneye göre daha yüksek hücre proliferasyonu meydana gelmiştir [209]. Bu tez çalışmasında uygulanan 3 günlük (72 saat) inkübasyon süresi, literatürde bildirilen her iki sürenin arasında olup, hücre proliferasyonunda artış ve azalmasının dengelendiği (eşitlendiği) bir süreye karşılık gelmektedir. Bu nedenle, her üç malzemenin kimyasal yapıları yanısıra hücre kültüründe uygulanan 3 günlük inkübasyon süresinin de borlanmamış tüm malzemelerde birbirine hemen hemen eşit hücre proliferasyonu oluşumuna neden olduğu söylenebilir.

Borlanmış Grade-2 Ti, Ti-6Al-4V alaşımından üretilen numunelerde aynı hücre proliferasyonu gerçekteşirken, borlanmış Ti-45Nb alaşımından üretilen numunede daha yüksek hücre proliferasyonu gözlemlenmiştir (Tablo 34, Şekil 82). Yüzeyde oluşan borür tabakalarının kimyasal bileşimi karşılaştırmalı olarak değerlendirildiğinde; Grade-2 Ti ve Ti-6Al-4V alaşımından üretilen numunelerin yüzeylerinde Ti ve B elementlerinden oluşan bileşikler meydana gelirken, Ti-45Nb alaşımından üretilen numunede ise borür tabakası bu iki elemente ilave olarak Nb da içermektedir. Bu elementin toksik olmayan biyouyumlu bir element olması hücre proliferasyonu açısından bir avantajdır. Bu nedenle borlanmış Grade-2 Ti, Ti-6Al-4V ve Ti-45Nb alaşımlarından üretilen numunelerde elde edilen hücre proliferasyonundaki farklılaşmaya bor tabakalarının kimyasal bileşimlerinin etki ettiği söylenebilir.

Borlanmış her üç malzemede borlanmamış kontrol numunelerine göre daha düşük proliferasyon meydana gelmiştir (Tablo 34, Şekil 82). Mikroyapısal analizlerde borlanmış malzemelerin yüzey tabakalarının titanyum (Ti-45Nb alaşımında buna ilave olarak niyobyum) ve bor elementlerinin bulunduğu belirlenmişti. Titanyum ve niyobyumu elementlerinin biyouyumlu olduğu bilinmektedir. Ayrıca son zamanlarda yapılan çalışmalarda borun da biyouyumlu bir element olduğu ortaya konulmuştur [123, 210-214]. Bu çalışmalarda genel olarak yüzeylerinde borür fazları geliştirilmiş titanyum alaşımlarının hücre proliferasyon testlerinde kontrol numunelerine yakın veya daha düşük değerler tespit edilmiştir. Bu sonuçlar bu tez çalışmasında elde edilen sonuçlar ile de uyumludur. Borlu yüzeylerde hücre proliferasyonunda azalma, transkripsiyonel (DNA'daki bilgilerin yazılımı) düzenlenmedeki kısıtlamalardan kaynaklanabileceği bildirilmiştir [214, 215].

Ancak buna rağmen borlu yüzeylerin kemik oluşumu ve tamirinde olumlu katkılarından dolayı artan miktarda araştırmalar yapılmaktadır [216-221]. Ayrıca yukarıda kontrol numunelerinde hücre proliferasyon değerlerinin proliferasyon testinde uygulanan inkübasyon süresine göre farklılaşabileceği belirlenmişti. Aynı şekilde borlu titanyum malzeme yüzeyleri kontrol numunelerine göre kıyaslandığında, değişen inkübasyon sürelerine göre artan veya azalan hücre canlılığı ve proliferasyonu gösterebilmektedir [210, 212-214]. Bu nedenle borlanmış Grade-2 Ti, Ti-6Al-4V ve Ti-45Nb alaşımlarından üretilen numunelerde yüzeylerinin biyouyumluluk açısından daha kapsamlı karakterize edilebilmesi için değişik inkübasyon sürelerinde, ıslanabilirlik, protein absorpsiyonu, hücre canlılığı, alkalın spesifik aktivitesi, kollagen üretimi, büyüme faktörü, sülfat etkileşimi gibi birçok medikal çalışmanın yapılması gerekmektedir.

4. GENEL SONUÇLAR

Bu çalışmada, üç farklı kristal yapıdaki titanyum ve alaşımlarına (α -tipi ticari saflıktaki titanyum (Grade-2 Ti), ($\alpha+\beta$)-tipi Ti-6Al-4V alaşımı ve β -tipi Ti-45Nb alaşımı) uygulanan katı ortamda borlamanın, söz konusu malzemelerin mikroyapıları, mekanik özellikleri, aşınma davranışı ile biyouyumluluğu üzerindeki etkileri sistematik bir şekilde incelendi. Bu incelemelerden çıkarılan genel sonuçlar aşağıda özetlenmiştir:

1. α -tipi ticari saflıktaki titanyum (Grade-2 Ti), ($\alpha+\beta$)-tipi Ti-6Al-4V alaşımı ve β -tipi Ti-45Nb alaşımı için oluşan borür tabakaları açısından yapısal olarak optimum özellik çıktılarını veren en uygun karışımın incelenen sınırlar içerisinde %35 amorf bor, %35 susuz boraks ve %30 aktif karbon içeren bileşim olduğu belirlendi.
2. α -tipi Grade-2 Ti ve ($\alpha+\beta$)-tipi Ti-6Al-4V alaşımından üretilen numunelerin katı ortamda borlanması ile en üstte monolitik TiB₂ ve bunu altında TiB viskerlerden oluşan ikili borür tabakası meydana gelmektedir. Borlama sıcaklığı arttıkça monolitik TiB₂ tabakası üniform bir şekilde kalınlaşmaktadır. TiB visker tabaka kalınlığı ise β dönüşüm sıcaklığına yakın bir sıcaklık olan 950 °C'ye kadar artmakta ve ardından artan borlama sıcaklığı ile azalmaktadır. Her iki malzemede, 950 °C sıcaklığa kadar yüksek en/boy oranına sahip viskerler oluşurken, sıcaklığın bu değerin üzerinde artması ile viskerlerin eninde artış boyunda ise kısalma meydana gelmektedir.
3. β -tipi Ti-45Nb alaşımından üretilen numunenin borlanması ile üstteki monolitik tabaka TiB₂.NbB₂ faz karışımından oluşurken, bunun altında diğer iki titanyum malzemeye benzer şekilde TiB visker tabakası meydana gelmektedir. Bu malzemede hem monolitik hem de visker tabaka kalınlıkları artan borlama sıcaklığı ile sürekli artmaktadır.
4. 1100 °C'ye kadar uygulana borlama sıcaklıklarında en yüksek toplam borür tabaka kalınlığı α -tipi Grade-2 Ti'dan üretilen numunede elde edilmekte ve bunu sırasıyla ($\alpha+\beta$)-tipi Ti-6Al-4V ve β -tipi Ti-45Nb alaşımlarından üretilen numuneler takip etmektedir. 1200 °C'de borlama sonucu β -tipi Ti-45Nb alaşımından üretilen numunede oluşan borür tabakası sıra dışı bir şekilde kalınlaşmaktadır. Borür tabaka kalınlıklarında meydana gelen bu farklılıklar, her bir malzemede oluşan farklı faz

dönüşümlerinden ve malzemelerin içerdiği Al, V ve Nb gibi alaşım elementlerinin B difüzyonuna olan farklı etkilerinden kaynaklanmaktadır.

5. Borlama sıcaklığı oluşan borür tabakasının yüzey pürüzlülük değerini etkilemektedir. Artan borlama sıcaklığı ile her üç malzeme yüzeyinde oluşan borür tabakalarının yüzey pürüzlülük değerleri de artmaktadır. Ancak β -tipi Ti-45Nb alaşımından üretilen numuneye 1000 °C ve üzerindeki sıcaklıklarda uygulanan borlama sonrası oluşan borür tabakasına ait yüzey pürüzlülük değerlerinde dramatik bir artış ortaya çıkmaktadır. Bu alaşımdan üretilen numunelerin borür tabakasında pürüzlülük artışı ile ortaya çıkan keskin kenar/yarıklar daha yüksek sıcaklıklarda çatlak başlangıç noktaları gibi davranarak tabaka kırılmalarına neden olmaktadır.
6. Uygulanan en yüksek borlama sıcaklığı olan 1200 °C'de borlama sonucu her üç malzemedan üretilen numunelerde gelişen borür tabakalarında süreksizlikler meydana gelmektedir. Bu sıcaklıkta borlama sonucu Ti-6Al-4V alaşımında monolitik TiB₂ fazı ile TiB fazı arasında yoğun boşluk/gözenekler şeklinde süreksizlikler oluşmaktadır. Aynı sıcaklıkta borlama ile Ti-45Nb alaşımından üretilen numunelerin yüzeylerinde çok kalın ve kırılğan bir monolitik TiB₂.NbB₂ tabaka oluşmaktadır.
7. α -tipi Grade-2 Ti ve ($\alpha+\beta$)-tipi Ti-6Al-4V alaşımında monolitik TiB₂ tabakası, β -tipi Ti-45Nb alaşımında hem monolitik TiB₂.NbB₂ hem de toplam (TiB₂.NbB₂ + TiB) borür tabakaları uygulanan borlama ile birlikte parabolik bir şekilde büyüme eğilimi göstermektedir. Difüzyon hız sabitleri (K değerleri) her üç alaşım için de artan sıcaklık ile artmaktadır. Monolitik tabakalar dikkate alındığında ise, en yüksek K değeri ve en düşük aktivasyon enerjisi (Q) değerleri α -tipi Grade-2 Ti'da elde edilmektedir. Bunu sırasıyla Ti-45Nb ve Ti-6Al-4V alaşımları takip etmektedir.
8. Uygulanan katı borlama işlemleri her üç malzemedan üretilen numunelerin yüzeylerinde ana yapıya kıyasla çok daha sert bir tabakanın oluşmasına neden olmaktadır. α -tipi Grade-2 Ti ve ($\alpha+\beta$)-tipi Ti-6Al-4V alaşımından üretilen numunelerde en yüksek sertlik değeri monolitik TiB₂ tabakasına karşılık gelen en üst bölgede oluşmaktadır. Bu bölgenin sertlik değeri optimum borlama parametrelerinde 4000 HV'in üzerine çıkmaktadır. β -tipi Ti-45Nb alaşımından üretilen numunede ise en yüksek sertlik değeri yine en üstte yer alan monolitik TiB₂.NbB₂ tabakasında meydana gelmektedir. Nitekim optimum şartlarında gerçekleştirilen borlama sonrası bu tabakanın sertlik değeri 3500 HV olarak ölçülmüştür. Her üç malzemedan üretilen numunelerin borür tabakalarının en üst kısmında ölçülen bu sertlik değerleri

yüzeyden uzaklaştıkça azalmakta ve altlık (ana) malzemeye ulaştığında yaklaşık onun değerini almaktadır.

9. Her üç malzemeden üretilen numunelere uygulanan borlama sonrası numune yüzeylerinde gelişen borür tabakalarının kırılma tokluklarının hemen hemen birbirine yakın olduğu belirlenmiştir. Grade-2 Ti malzemeden üretilen numune yüzeyinde gelişen borür tabakasında kırılma tokluğu $2,87 \text{ MPa.m}^{-1/2}$ olarak ölçülmüş ve bunu $2,27 \text{ MPa.m}^{-1/2}$ ile aynı değeri veren Ti-6Al-4V ve Ti-45Nb alaşımları izlemiştir.
10. Her üç malzemeden üretilen numunelerin Rockwell-C yapışma testi sonrası borür tabakalarının yapışması yeterli ve HF1-HF4 seviyesinde olduğu belirlenmiştir. Bu malzemelerde indentasyon iz bitişiğinde ve çevresel bölgelerde çeşitli çatlaklar oluşmakta, ancak bu çatlak hatlarında nadiren delaminasyon şeklinde tabaka ayrışmaları ortaya çıkmaktadır.
11. Borlanmış Grade-2 Ti ve Ti-6Al-4V alaşımından üretilen numunelere uygulanan çizik testinde birbirine hemen hemen eşit alt kritik yük (L_{C1}) değerleri oluşmaktadır. En düşük alt kritik yük değeri ise Ti-45Nb alaşımından üretilen borlanmış numunede ölçülmüştür. En yüksek üst kritik yük değeri (L_{C2}) ise Grade-2 Ti'da tespit edilmiştir. Ti-6Al-4V ve Ti-45Nb alaşımlarından üretilen borlanmış numunelerde ise hemen hemen eşit üst kritik yük (L_{C2}) değerleri ortaya çıkmıştır. Grade-2 titanyumdan üretilen numunede oluşan daha kalın ve bağdaşık borür tabakası bu malzemede daha yüksek üst kritik yük değerine neden olmuştur. Ti-45Nb alaşımından üretilen borlanmış numunede daha düşük alt kritik yük değerinin meydana gelmesi ise yüksek yüzey pürüzlülüğünün neden olduğu kohezif hasarlar ile ilişkilendirilmiştir.
12. Genel olarak uygulanan borlama işlemleri her üç titanyum malzemeden üretilen numunelerin aşınma dayanımlarını uygulanan yük değerine de bağlı olarak çok büyük oranlarda arttırmaktadır. Borlama uygulanmamış malzemelerin mekanik özelliklerine bağlı olarak, en yüksek aşınma dayanımı ($\alpha+\beta$)-tipi Ti-6Al-4V alaşımından üretilen borlanmış numunede elde edilirken, bunu sırasıyla α -tipi Grade-2 Ti ve β -tipi Ti-45Nb alaşımı takip etmiştir.
13. Borlanmış numunelerin aşınma davranışları uygulanan normal yüke bağlı olarak değişmektedir. Nitekim 12 N'a kadar uygulanan normal yükler altında her üç malzemeden üretilen borlanmış numunelerde çok hafif parlatma izi benzeri oluşum dışında dikkate değer bir aşınma ortaya çıkmamıştır.
14. Grade-2 Ti ve Ti-6Al-4V alaşımından üretilen borlanmış numunelerde uygulanan

yük 17 N değerine çıkarıldığında borür tabakasında nadiren de olsa mikro-kırılma tipinde abrazif aşınma belirtileri de oluşmaya başlamaktadır. Bu numunelere 27 N normal yük altında uygulanan testlerde ise yorulma aşınması ile bor tabakasında yer yer kırılıp ayrışmalar oluşmaktadır. Bu yüksek yükler altında dahi borür tabakası ile altlık arasındaki bağdaşıklığın yüksek olması, yüzey tabakalarının tamamen delamine olup altlık yüzeyinden ayrılmasını önlemiştir.

15. Borlanmış Ti-45Nb alaşımından üretilen numunelere 12 N' a kadar uygulanan yüklerde hafif parlatma izlerine benzer oluşumların dışında dikkate değer bir aşınma meydana gelmemektedir. Ancak yük değeri artırıldığında bu alaşımdan üretilen borlanmış numune yüzeylerinde oluşmuş borür tabakaları tamamen ortadan kalkmaktadır. Bu durum bu malzemede geliştirilen borür tabakasının diğer iki malzemede geliştirilen borür tabakalarına göre daha düşük kalınlık, sertlik, tokluk ve yapışma dayanımı değerlerine sahip olmasından kaynaklanmaktadır.
16. Borlanmamış malzemeler ile eş çalışan WC-Co karşı yüzeylerde, genel olarak malzeme transferi, üç boyutlu parçacık aşınması nedenli abrazif aşınma ve partikül sökülmesi mekanizmaları nedenli şiddetli aşınma meydana gelmektedir. Borlanmış malzemeler ile eş çalışan karşı yüzeylerde meydana gelen şiddetli aşınmada; mikro-çatlama, mikro-aşınma nedenli partikül sökülmesi ile hafif oksidatif aşınma etkin aşınma mekanizmalarıdır.
17. Hem borlanmamış hem de borlanmış her üç malzemeye uygulanan hücre kültüründe hücreler tüm yüzey boyunca aynı yayılım göstermektedir. Borlanmamış her üç malzeme de hemen hemen benzer hücre proliferasyonu göstermektedir. Borlanmış her üç malzemede ise hücre proliferasyonu borlanmamış malzemelerde elde edilen değerlere yakın olmakla birlikte bir miktar daha düşüktür.
18. Çalışılan malzemeler kendi aralarında karşılaştırıldıklarında, borlanmış Grade-2 Ti ve Ti-6Al-4V alaşımında birbirine çok yakın hücre proliferasyonu meydana geldiği görülmektedir. Borlanmış Ti-45Nb alaşımında ise diğer iki malzemeye göre daha yüksek hücre proliferasyonu oluşmaktadır. Grade-2 Ti ve Ti-6Al-4V alaşımında aynı hücre proliferasyonu meydana gelmesi bu malzemelerin yüzeylerinde gelişen borür tabakalarının aynı kimyasal yapıya sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Ti-45Nb alaşımının yüzeyinde gelişen borür tabakasında ilave olarak biyouyumlu Nb elementinin varlığı hücre proliferasyonundaki artışta neden olmaktadır.

5. ÖNERİLER

1. Titanyum ve alaşımları için farklı bor kaynağı, aktivatör ve dolgu malzemesi içeren bileşenler ve karışım oranları denenerek, bu karışımların daha yüksek kalınlıkta borür tabaka oluşumları ve bu tabakaların sertlik, kırılma tokluğu, aşınma davranışı üzerindeki etkileri incelenebilir.
2. Kimyasal bileşim ve değişik sıcaklıklarda meydana gelen faz dönüşümlerinin borür tabakalarının oluşum kinetiği üzerindeki etkileri değişik titanyum alaşımları borlanarak belirlenebilir.
3. Borlama öncesi ve borlanmış titanyum malzemelerde meydana gelen hücre proliferasyonuna hücre kültürü inkübasyon sürelerinin etkisi, değişik sürelerde denemeler yapılarak belirlenebilir.
4. Borlamanın biyoyumluluğa etkisi, hücre proliferasyon testi yanında, ıslanabilirlik, protein absorpsiyonu, hücre canlılığı, alkalın spesifik aktivitesi, kollagen üretimi, büyüme faktörü, sülfat etkileşimi gibi medikal çalışmalar ile daha detaylı incelenebilir.
5. Borlamanın titanyum esaslı malzemelerin tribokorozyon davranışına etkisi tribokorozyon testleri uygulanarak incelenebilir.

6. KAYNAKLAR

1. Lütjering, G. ve Williams, J.C., Titanium, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2007.
2. Leyens, C. ve Peters, M., Titanium and Titanium Alloys, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co., KGaA, Weinheim, 2003.
3. Freese, H. L., Volas, M. G. ve Wood, J.R., Metallurgy and Technological Properties of Titanium and its Alloys, in: Titanium in Medicine, Brunette, D., M., Tengvall, P., Textor, M. and Thomsen, P., 51 , Springer-Verlag, Berlin, 2001.
4. Oshida, Y., Bioscience and Bioengineering of Titanium Materials, Elsevier, Oxford, 2007.
5. Long, M. ve Rack, H., J., Friction and Surface Behavior of Selected Titanium Alloys During Reciprocating-Sliding Motion, Wear, 249, 2 (2001) 157-167.
6. Oh, J. C., Eunsub., Y. ve Sunghak, L., Correlation of Microstructure with the Hardness and Wear Resistance of TiC,SiC)/Ti6Al4V Surface Composites Fabricated by High-Energy Electron-Beam Irradiation, Metallurgical and Materials Transactions, A, 35,2 (2004) 525-534.
7. Purcek, G., Yapıcı, G., Karaman, I.G. ve Maier, H.J., Effect of Commercial Purity Levels on the Mechanical Properties of Ultrafine-Grained Titanium”, Materials Science and Engineering A, 528,6 (2011) 2303-2308.
8. Bloyce, A., Morton, P.H., ve Bell, T., ASM Handbook, Surface Engineering, 5, 1994.
9. Metals Handbook, 9th Edition, Heat Treating, 4, Ohio, 1981.
10. Wilson, A. D., Leyland, A. ve Matthews, A., A Comparative Study of the Influence of Plasma Treatments, PVD Coatings and Ion Implantation on the Tribological Performance of Ti-6Al-4V, Surface and Coatings Technology, 114 (1999) 70-80.
11. Nolan, D., Huang, S., Leskovsek, V. ve Braun, S., Sliding Wear of Titanium Nitride Thin Films Deposited on Ti-6Al-4V Alloy by PVD and Plasma Nitriding Processes, Surface and Coatings Technology, 200 (2006) 5698-5705.
12. Yildiz, F., Yetim A. F., Alsarar, A. ve Efeoglu, I., Wear and Corrosion Behaviour of Various Surface Treated Medical Grade Titanium Alloy in Bio-Simulated Environment Wear, 267, 5 (2009) 695-701.
13. Utu, D., Marginean, G., Pogan, C., Brandl, C. ve Serban, V.A., Improvement of the Wear Resistance of Titanium Alloyed with Boron Nitride by Electron Beam Irradiation, Surface & Coating Technology, 201 (2007) 6387-6391.

14. Zhecheva, A., Sha, W., Malinov, S. ve Long, A. Enhancing the Microstructure and Properties of Titanium Alloys Through Nitriding and Other Surface Engineering Methods, Surface & Coating Technology, 200 (2005) 2192-2207.
15. Itoh, Y., Itoh, A., Azuma, H. ve Hioki, T., Improving the Tribological Properties of Ti-6Al-4V Alloy by Nitrogen-Ion Implantation, Surface and Coatings Technology, 111 (1999) 172.
16. Liu, L., Ernst, F., Michal, G. ve Heuer, A., Surface Hardening of Ti Alloys by Gas-Phase Nitridation: Kinetic Control of the Nitrogen Surface Activity, Metallurgical and Materials Transactions, 36A (2005) 2429-2434
17. Zhecheva, A., Malinov, S. ve Sha, W., Surface Gas Nitriding of Ti-6Al-4V and Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo-0.08Si Alloys, Zeitschrift für Metallkunde, 94, 1 (2003) 19-24.
18. Dong, H. ve Li, X., Oxygen Boost Diffusion for the Deep-Case Hardening of Titanium Alloys, Material Science & Engineering A, 280 (2000) 303-311.
19. Kim, Y. Z., Konno, T., Murakami, T., Narushima, T. ve Ouchi, C., Surface Hardening Treatment for Titanium Materials Using Ar-5%CO Gas in Combination with Post Heat Treatment Under Vacuum, Materials Transactions, 50, 12 (2009) 2763-2771.
20. Arslan, E., Totik, Y., Demirci, E.E. ve Efeoglu, I., Wear and Adhesion Resistance of Duplex Coatings Deposited on Ti6Al4V Alloy Using MAO and CFUBMS, Surface & Coatings Technology, 214 (2013) 1-7.
21. Yetim A. F., Investigation of Wear Behavior of Titanium Oxide Films Produced by Anodic Oxidation on Commercially Pure Titanium, Surface & Coatings Technology, 205, 6 (2010) 1757-1763.
22. Bailey, R. ve Sun Y., Pack Carburisation of Commercially Pure Titanium with Limited Oxygen Diffusion for Improved Tribological Properties, Surface & Coatings Technology, 261 (2015) 28-34,
23. Wu, S. J., Li, H., Wu, S. Y., Guo, Q. ve Guo, B., Preparation of Titanium Carbide-Titanium Boride Coatings on Ti6Al4V by PIRAC, Surface Engineering, 30, 9 (2014) 693
24. Couranta, B., Hantzpergueb, J.J., Avriilb, L. ve Benayounb, S., Structure and Hardness of Titanium Surfaces Carburized by Pulsed Laser Melting with Graphite Addition, Journal of Materials Processing Technology, 160 (2005) 374-381
25. Grogler, T., Franz, A., Klaffke, D., Rosiwal, S. M. ve Singer, R.F., Tribological Optimization of Cvd Diamond-Coated Ti-6AL-4V(1), Diamond and Related Materials, 7 (1998) 1342-1347.

26. Tikekar, N.M., Novel Double-Layer Titanium Boride Coating on CP-Titanium and Ti6Al4V: Kinetics of Boron Diffusion and Coating Morphology, *PdhThesis, Uni. of Utah* 2007
27. Chandrasekar, P., Balusamy, V., Chandran, K.S.R., ve Kumar, H., Laser Surface Hardening of Titanium-Titanium Boride (Ti-TiB) Metal Matrix Composite, *Scripta Materialia*, 56 (2007) 641-644.
28. Aich, S. ve Chandran, K.S. R., TiB Whisker Coating on Titanium Surfaces by Solid-State Diffusion: Synthesis, Microstructure, and Mechanical Properties, *Metallurgical and Materials Transactions, A* 33 (2002) 3489-3498.
29. Sarma, B., Tikekar, N.M. ve Chandran, K.S.R., Kinetics of Growth of Superhard Boride Layers During Solid State Diffusion of Boron into Titanium, *Ceramics International*, 38 (2012) 6795–6805.
30. Sarma, B. ve Chandran, K.S.R., Accelerated Kinetics of Surface Hardening by Diffusion Near Phase Transition Temperature: Mechanism of Growth of Boride Layers on Titanium, *Acta Materialia*, 59 (2011) 4216–4228.
31. Kara, G., Pürçek, G. ve Yanar, H., Improvement of Wear Behaviour of Titanium by Boriding, *Industrial Lubrication and Tribology*, 69,1 (2017) 65-70.
32. Tikekar, N.M., Chandran, K.S. R., ve Sanders, T., Novel Double-layered Titanium Boride Coatings on Titanium: Kinetics of Boron Diffusion and Coating Morphologies, *TMS Letters*, 2, 3 (2005) 87–88.
33. Atar, E., Kayali, E. S. ve Çimenoğlu, H., Characteristics and Wear Performance of Borided Ti6Al4V Alloy, *Surface & Coatings Technology*, 202 (2008) 4583–4590.
34. Kaestner, P., Olfe, J., ve Rie, K.T., Plasma-Assisted Boriding of Pure Titanium and Ti6Al4V, *Surface and Coatings Technology* 142 (2001) 248-252
35. Çelikkkan, H., Öztürk, M. K., Aydın, H. ve Aksu, M.L., Boriding Titanium Alloys At Lower Temperatures Using Electrochemical Methods, *Thin Solid Films*, 515 (2007) 5348–5352.
36. Kartal, G., Timur, S., Urgan, M. ve Erdemir, A., Electrochemical Boriding of Titanium for Improved Mechanical Properties, *Surface & Coatings Technology*, 204 (2010) 3935–3939
37. Kartal, G. ve Timur, S., Growth Kinetics of Titanium Borides Produced by CRTD-Bor Method, *Surface & Coatings Technology*, 215 (2013) 440–446
38. Heck, S.C., Fernandes, F.A.P., Schneider, S.G. ve Gallego, J., Wear Behaviour of Borided Titanium And Ti-13Nb-13Zr Alloy, *Proceedings of Brazilian Materials Science And Engineering*, 1 (2010) 73-89

39. Anthymidis, K. G., Tsipas, D. N. ve Stergioudis, E., Boriding of Titanium Alloys in A Fluidized Bed Reactor, Journal of Materials Science Letters, 20 (2001) 2067 – 2069.
40. Kara, G., Pürçek, G., Atasoy, Y. ve Bacaksiz, E., Microstructure and Tribological Properties of Ti Borided by Electron Beam Evaporation Technique", J. Balk. Tribol. Assoc. 21 (2015) 24-37.
41. Jaffee, R.I., Ogden, H.R. ve Maykuth, D.J., Alloys of Titanium with Carbon, Oxygen and Nitrogen, Trans. AIME, JOM, 188 (1950) 1261-1266.
42. Balazic, M., Kopac, J., Jackson, M.J. ve Ahmed, W., 'Review: Titanium and Titanium Alloy Applications in Medicine', Int. J. Nano and Biomaterials, 1,3 (2007) 29-34.
43. Matthew, J. ve Donachie, Jr., Titanium: A Technical Guide, ASM International, 2000.
44. Brunette, D. M., Tengvall, P., Textor, M. ve Thomsen, P., Titanium in Medicine : Material Science, Surface Science, Engineering, Biological Responses and Medical Applications, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2001.
45. Froes, F.H. and Bomberger, H.B., the Beta Titanium Alloys, Journal of Metals, 37, (1985) 1-28.
46. Karasevskaya, O.P., Ivasishin, O.M., Semiatin , S.L. ve Matviychuk, Y.V. Deformation Behavior of Beta-Titanium Alloys, Materials Science and Engineering A, 354 (2003) 113-121.
47. Katz, J. L., Anisotropy and Young's Modules of Bone, Nature, 283 (1980) 106–7.
48. Sumner, D.R., Turner, T.M., Igloria, R., Urban, R.M. ve Galante, J.O., Functional Adaptation and Ingrowth of Bone Vary as a Function of Hip Implant Stiffness, J Biomech, 31(1998) 909–17.
49. Geetha, M., Singh, A.K., Asokamani, R. ve Gogia, A.K., Ti Based Biomaterials, the Ultimate Choice for Orthopaedic Implants – A review, Progress in Materials Science, 54 (2009) 397–425.
50. Wnek, G.E. ve Bowlin, G.L., Encyclopedia of Biomaterials and Biomedical Engineering, Informa Press, New York, USA, 2008.
51. Williams, D.F., Definitions in Biomaterials. Proceedings of A Consensus Conference of the European Society for Biomaterials, 4. Chester, England, 1987.
52. Gümüşderelioğlu, M., Biyomalzemeler, Bilim ve Teknik Dergisi, (2002) 1-23.
53. Williams D.F., On the Mechanisms of Biocompatibility, Biomaterials, 29 (2008) 2941–53.

54. Hallab, N.J., Anderson, S., Stafford, T., Glant, T. ve Jacobs, J.J., Lymphocyte Responses in Patients with Total Hip Arthroplasty, J Orthop Res, 23 (2005) 384–91.
55. Sargeant, A. ve Goswami, T., Hip Implants: Paper V. Physiological Effects, Mater Des, 27 (2006) 287–307.
56. Çayır, F., Osseointegrasyon, Bitirme Tezi, Ege Üniversitesi, 2011.
57. Viceconti, M., Muccini, R., Bernakiewicz, M., Baleani, M. ve Cristofolini, L., Sliding Contact Elements Accurately Predict Levels of Bone-Implant Micromotion Relevant to Osseointegration, J Biomech, 33 (2000) 1611–8.
58. Yoshimitsu, O. ve Emiko, G., Comparison of Metal Release from Various Metallic Biomaterials in Vitro, Biomaterials, 26 (2005) 11–21.
59. Teoh S.H., Fatigue of Biomaterials: A Review, Int. J fatigue, 22,10 (2000) 825–37.
60. Niinomi, M., Recent Metallic Materials for Biomedical Applications Met Mater Trans, 32, A (2001) 477–86.
61. Uzun, İ. H. ve Bayındır, F., Dental Uygulamalarda Titanyum ve Özellikleri, Atatürk Üniv. Dis Hek. Fak. Derg., 20, 2 (2010) 213-220.
62. Feng, B., Weng, J., Yang, B.C., Qu, S.X. ve Zhang, X.D., Characterization of Titanium Surfaces with Calcium and Phosphate and Osteoblast Adhesion, Biomaterials, 25 (2004) 3421–3428.
63. Niinomi, M., Kuroda D., Fukunaga K.I., Fukui H., Kato Y. ve Yashiro, A., et al. In: Gorynin IV, Ushkov SS, Editors. Science and Technology, Proceedings of the IX World Conference on Titanium, 1999, St. Petersburg Russia, CRISM, Promety, I–III 223.
64. Lautenschlager E.P. ve Monaghan P., Titanium and Titanium Alloys as Dental Materials, Int Dent J, 43(1993) 245-253.
65. Mark J.J. ve Waqar A., Surface Engineered Surgical Tools and Medical Devices, Springer, New York, 2007.
66. Rack, H.J. ve Qazi, J.I., Titanium Alloys for Biomedical Applications, Materials Science and Engineering , 26 (2006) 1269-1277.
67. Wapner, K.L., Implications of metallic corrosion in total knee arthroplasty, Clin Orthop Relat. Res., 271 (1991) 12–20.
68. Nag, S., Banerjee, R. ve Fraser, H.L., Microstructural Evolution and Strengthening Mechanisms in Ti–Nb–Zr–Ta, Ti–Mo–Zr–Fe and Ti–15Mo Biocompatible Alloys, Mater Sci Eng., C, 25 (2005) 357–62.

69. Eisenbarth, E., Velten, D., Muller, M., Thull R. ve Breme J., Biocompatibility of Beta-Btabilizing Elements of Titanium Alloys, Biomaterials,25 (2004) 5705–13.
70. Niinomi, M., Liu, Y., Nakai, M, Liu, H. ve Li, H., Biomedical Titanium Alloys with Young's Moduli Close to that of Cortical Bone, Regen BioMater., 3 (2016) 173-185.
71. Long, M. ve Rack, H.J., Titanium Alloys in Total Joint Replacement—A Materials Science Perspective, Biomaterials, 19 (1998) 1621
72. Kobayashi E., Wang T.J., Doi H., Yoneyama T. ve Hamanaka H., Mechanical Properties and CorrosionResistance of Ti-6Al-7Nb Alloy Dental Castings. Mater Sci: Mater Med., 9 (1998) 567–74.
73. Waterhouse, R.B. ve Wharton M.H., Titanium and Tribology', Industrial Lubrication and Tribology, 26, 20–23 (1974) 2656–59.
74. Alam, M.O. ve Haseeb A. S., 'Response of Ti-6Al-4V and Ti-24Al-11Nb Alloys To Dry Sliding Wear Against Hardened Steel', Tribology International, 35 (2002) 357–362.
75. Fichtl, W., Trausner, N. ve Matuschka, A.G., Boronizing with Ekabor, ESK Gmbh 02, 1998.
76. Sinha, A.K., Boriding (Boronizing), J. Heat Treating, American Society for Metals, Metals Park, OH, 437, 1991.
77. Bozkurt, N., Bor Yardımıyla Çeliklerde Yüzey Sertleştirme, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 1984.
78. Taşcı, A., Borlanmış Çeliklerin Aşınma ve Korozyon Dayanımları, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 1993.
79. Özbek, İ., Borlama Yöntemi ile (AISI M50, AISI M2) Yüksek Hız Çeliklerinin Ve AISI W1 Çeliğinin Yüzey Performanslarının Geliştirilmesi, Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 1999.
80. Chandran, K.S.R. ve Aich, S. Titanium Boride Coatings of the Titanium Surfaces and Associated Methods, US Patent, 2007.
81. Fichtl, W., Boronizing and its Practical Applications, Materials in Engineering, 2 (1981) 276-286.
82. Çelebi, G.F., 31CrMoV9 ve 34CrAlNi7 Çeliklerinin Borlama Kinetiklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya, 2005.
83. Uluköy, A. ve Can, A.Ç., Çeliklerin Borlanması, Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 2006.

84. Dearnley, P.A. ve Bell, T., Engineering the Surface with Boron Based Materials, Surface Engineering, 1, 3 (2010) 203-217.
85. Fischer, R.C., Time to Take a Look at Multi-Component Boriding, Metal Progress, (1986) 24-37.
86. Fischer, R.C., Boriding and Diffusion Metallizing, Institut für Harterei Technik, Bremen, Germany, 1986.
87. Uzun, H.A., Borlama ile Yüzeyi Sertleştirilmiş Çeliklerin Aşınma ve Korozyona Karşı Dayanımları, Yüksek Lisans Tezi, S.D.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, 2002.
88. Toprak, H., Borlanmış ve PVD Yöntemiyle Tin Kaplanmış KGDD Kam Milleri İle Kaplamasız ve Sertleştirilmiş Çelik Dövme Kam Millerinin Çalışma Performanslarının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2002.
89. Tezcan, R., Borlama İşlemi ve Endüstriyel Uygulamaları, Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 1996.
90. Hegewaldt, F., Singheiser, L., ve Türk, M., Gasborieren, 39, HTM, 1984.
91. Özsoy, A., Çeliğin Borlanması ve Borür Tabakası Geçiş Zonu Ana Matriksinin Özelliklerinin İyileştirilmesi, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 1991.
92. Panus, D.A., In Vitro Characterization of Borided Titanium Alloy by Means of Corrosion and Electrochemical Impedance Spectroscopy Methods in Simulated Body Fluids, PhD. Thesis, NJIT, 2006.
93. Yoon, J.H., Jee, Y.K. ve Lee, S.Y., Plasma Paste Boronizing Treatment of the Stainless Steel AISI 304, Surface and Coatings Technology, 112, 1-3 (1999) 71-75.
94. Sarma, B. ve Chandran, K.S.R., Recent Advances in Surface Hardening of Titanium, JOM, 63 (2011) 2.
95. Satoh, J., Shibuya, Y. ve Satoh, M., 2002, The New Surface Modification Method of Titanium, International Conference on Functionally Graded Materials Technology Leveraged Applications, Metal Powder Industries Federation, Princeton, NJ, 123.
96. Metin, E. ve İnal, O.T., Kinetics of Layer Growth and Multiphase Diffusion in Ion-Nitrided Titanium, Metallurgical Transactions A 20,9 (1989) 1819.
97. Munro, R.G., Material Properties of Titanium Diboride J. Res. Natl. Inst. Stand. Tech Nol., 105 (2000) 709-720.

98. Panda, K.B. ve Chandran, K.S.R., Ti-Tib Functionally Graded Materials Through Reaction Sintering: Synthesis, Microstructure, and Properties, Metallurgical and Materials Transactions A, 34 (2003) 1993–2003.
99. Ogden, H.R. ve Jaffee, R.I., Titanium-Boron Alloys, Trans AIME JOM, 3 (1951) 335-336.
100. Tikekar, N.M., Chandran, K.S.R. ve Sanders, A. Nature of Growth of Dual Titanium Boride Layers with Nanostructured Titanium Boride Whiskers on the Surface of Titanium, Scripta Materialia, 57 (2007) 273–276.
101. Lee, C., Sanders, A., Tikekar, N. ve Chandran, K.S.R., Tribology of Titanium Boride-Coated Titanium Balls Against Alumina Ceramic: Wear, Friction, and Micromechanisms, Wear 265 (2008) 375–386.
102. Sanders, A.P., Tikekar, N., Lee, C. ve Chandran, K.S.R., Surface Hardening of Titanium Articles with Titanium Boride Layers and its Effects on Substrate Shape and Surface Texture, Journal of Manufacturing Science and Engineering, 131 (2009) .
103. Sivakumar, B., Singh, R. ve Pathak, L.C., Corrosion Behavior of Titanium Boride Composite Coating Fabricated on Commercially Pure Titanium in Ringer's Solution for Biointerface Applications, Materials Science and Engineering, C, 48 (2015) 243–255.
104. Brandstötter, J. ve Lengauer, W. Multiphase Reaction Diffusion in Transition Metal-Boron Systems, Journal of Alloys and Compounds 262-263 (1997) 390-396.
105. Tsipas, S.A., Vázquez-Alcázar, M.R., Navas, E.M.R. ve Gordo, E., Boride Coatings Obtained by Pack Cementation Deposited on Powder Metallurgy and Wrought Ti and Ti-6Al-4V, Surface & Coatings Technology, 205 (2010) 2340–2347.
106. Popela, T. ve Vojtěch, D., Characterization of Pack-Borided Last-Generation Tial Intermetallics, Surface & Coatings Technology, 209 (2012) 90–96.
107. Lei, M.K., Zhua, X.P., Hanb, S.Q., Wanga, D.Y., Wangb, F.G. ve Wangc, F., Effect of Borate Coating on Oxidation Resistance of γ -Tial Intermetallic Compound, Materials Chemistry and Physics, 65 (2000) 249–252.
108. Kulka, M., Makuch, N., Dziarski, P. ve Prseztacki, D., Gradient Boride Layers Formed by Diffusion Carburizing and Laser Boriding, Optics and Lasers in Engineering, 67 (2015) 163-175.
109. Jain, V. ve Sundararajan, G., Influence of the Pack Thickness of the Boronizing Mixture on the Boriding of Steel, Surface and Coatings Technology ,149 (2002) 21–26.
110. Lawn, B. R., Evans, A. G. ve Marshall, D. B., “Elastic/Plastic Indentation Damage in Ceramics: the Median/Radial Crack System,” J. Am. Ceram. Soc., 63 (1980) 574–81.

111. Anstis, G. R., Chantikul, P., Lawn, B. R. ve Marshall, D. B., A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness. I, Direct Crack Measurements, J. Am. Ceram. Soc., 64 (1981) 533–38.
112. Gong, J., Wang, J. ve Guan, Z., Indentation Toughness of Ceramics: A Modified Approach, J. Mater. Sci., 37 (2002) 865–69.
113. Evans, A.G. ve Charles, E.A., Fracture Toughness Determination by Indentation, J. Am. Ceram. Soc., 59 (1976) 371-372.
114. Niihara, K., Morena, R., Hasselman, D.P.H., Evaluation of K_{IC} of Brittle Solids by the Indentation Method with Low Crack-To-Indent Ratios, J.Mat. Sci. Let.,1 (1982) 13-16.
115. Verein Deutscher Ingenieure Normen, VDI 3198, VDI-Verlag, Dusseldorf, 1991.
116. Bull, S. J., Failure Mode Maps in the Thin Film Scratch Adhesion Test, Tribology International, 30 (1997) 491.
117. ASTM Norm, C1624 – 05, Standard Test Method for Adhesion Strength and Mechanical Failure Modes of Ceramic Coatings by Quantitative Single Point Scratch Testing, 2015.
118. Larsson, M., Olsson, M., Hedenqvist, P. ve Hogmark, S., Mechanisms of Coating Failure as Demonstrated by Scratch and Indentation Testing of Tin Coated HSS, Surface Engineering, 16 (2000) 436-444.
119. Tuncer, S. ve Demirci, M., Dental Materyallerde Biyo uyumluluk Değerlendirmeleri, J. Dent Fac. of Atatürk Uni, 21, 2 (2011) 141-149
120. Murray, P.E., Godoy C.G. ve Godoy F.G., How is the Biocompatibilty of Dental Biomaterials Evaluated? Med Oral Patol Oral ,12,3 (2007) 258-66.
121. Aldridge, W.N., The Biochemical Principles of Toxicology, Exp. Toxicol, 5 (1993) 56-78
122. Boyan B., Hummert T., Kieswetter K., Schraub D., Dean D. ve Schwartz Z., Cells Mater,5 (1995) 323–35.
123. Westerlund, A.G., State of the Art Bioactive Titanium Implant Surfaces, in Surface Coating, ed. Mario Rizzo, Giuseppe Bruno, Nova Science Publishers, Inc., New York, 2009.
124. Lincks, J., Boyan, B.D., Blanchard, C.R., Lohmann, C.H., Liu, Y., Cochran, D.L., Dean, D.D. ve Schwartz, Z., Response of MG63 Osteoblast-Like Cells To Titanium and Titanium Alloy is Dependent on Surface Roughness and Composition, Biomaterials, 19 (1998) 2219-2232.

125. Mythili, J., Ulrich, M., Martin, B., Ulrich, J., Influence of Titanium Surfaces on Attachment of Osteoblast-like Cells in vitro, Biomaterials, 25, (2004) 625–31.
126. Pilliar RM., Overview of Surface Variability of Metallic Endosseous Dental Implants: Textured and Porous Surface-Structured Designs, Implant Dent ,7 (1998) 305–14.
127. Wennerberg, A., Hallgren, C., Johansson, C. ve Daneli, S., A Histomorphometric Evaluation of Screw-shaped Implants Each Prepared with two Surface Roughnesses Clin Oral Implant Res, 9 (1998) 11–9.
128. Martin, J.Y., Schwartz, Z. ve Hummert, T.W., et al., Effect of Titanium Surface Roughness on Proliferation, Differentiation, and Protein Synthesis of Human Osteoblast-like Cells (MG63), Clin Oral Implant Res, 29 (1995) 389–93.
129. Buser, D., Schenk, R.K., Stienemann, S., Fiorelini, J.P., Fox, C.H. ve Stich, H. J., Influence of Surface Characteristics on Bone Integration of Titanium implants, Biomed Mater Res, 25 (1991) 889–902.
130. Cochran, D.L., Simpson, J., Weber, H. ve Buser, D., Attachment and Growth of Periodontal Cells on Smooth and Rough Titanium, Int J Oral Maxillofac Implants ,9 (1994) 289–297.
131. Martin, J.Y., Schwartz, Z., Hummert, T.W. ve Schraub, D.M. and et al, Effect of Titanium Surface Roughness on Proliferation, Differentiation, and Protein Synthesis of Human Osteoblast-like Cells (MG63). J Biomed Mater Res, 29 (1995) 389–401.
132. Rosa, A.L. ve Beloti, M.M., Effect of cpTi Surface Roughness on Human Bone Marrow Cell Attachment, Proliferation, and Differentiation, Braz Dent J, 14 (2003) 16-21.
133. Khang, D., Lu, J. ve Yao, C., Haberstroh, M.K., Webster, T.J, The Role of Nanometer and Sub-micron Surface Features on Vascular and Bone Cell Adhesion on Titanium, Biomaterials, 29, 8, (2008) 970–983.
134. Leser, V., Drobne, D., Pipan, Z., Milani, M. ve Tatti, F., Comparison of Different Preparation Methods of Biological Samples for FIB Milling and SEM Investigation. J Microsc., 233 (Feb 2009) 309-319.
135. Elements of X-Ray Diffraction, B.D. Cullity S.R. Stock, Third Edition, Pearson Education Limited, 2014.
136. Hamdad, N., Benosman, N., ve Bouhafs, B., First Principles Calculation of Electronic Structure, Bonding and Chemical Stability of TiB₂, NbB₂ and Their Ternary Alloy Ti_{0.5}Nb_{0.5}B₂, Physica, B 405 (2010) 540–546.
137. Seeger A., The Mechanisms of Diffusion in Metals and Alloys J. Less-Common Metals,28 (1972) 387-418.

138. Sanchez J.M. ve de Fontaine, D., Model for Anomalous Self-Diffusion in Group-IVB Transition Metals, Phys. Rev. Lett., 35 (1975) 227.
139. Skotnikova, M.A., A Crystallographic Model of Vacancy-Supersaturation of The High-Temperature B.C.C. Modification of Titanium, Metal Science and Heat Treatment, 40 (1998) 112-124
140. Muray, J.L., Phase Diagrams of Binary Titanium Alloys, 188, ASM, Materials Park, OH, 1987.
141. Nakajima, H. ve Koiwa, M., Diffusion in Titanium, ISIJ Int., 31,8 (1991) 757–766.
142. Fan, Z., Guo, Z.X. ve Cantor, B., The Kinetics and Mechanism of Interfacial Reaction in Sigma Fibre-Reinforced Ti MMCs, Composites, A, 28 (1997) 131-140.
143. Li, F., Yi, X., ZHANG, J., Fan, Z., Gong, D. ve Xi, Z., Growth Kinetics of Titanium Boride Layers on the Surface of Ti6Al4V, Acta Metall. Sin.(Engl. Lett.), 23 (2010) 293-300.
144. Spear, K.E. ve Liao, P.K., Bulletin of Alloy Phase Diagrams, Vol. 8 No. 5, The B-V (Boron-Vanadium) System, 1987.
145. Murray, J.L., Liao, P.K. ve Spear, K.E., Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 7, 6, the B-Ti (Boron-Titanium) System, 1986.
146. Khaliq, A., Rhamdhani, M.A, Brooks, G. ve Grandfield, J.F., Thermodynamic Analysis of Ti, Zr, V and Cr Impurities in Aluminium Melt, TMS Light Metals, (2011) 751-756.
147. Ataibis, V. ve Taktak, S., Characteristics and Growth Kinetics of Plasma Paste Borided Cp–Ti and Ti6Al4V Alloy, Surface & Coatings Technology, 279 (2015) 65–71.
148. Higashi, I., Takahashi, T. ve Atoda, T., Crystal-Growth of Borides and Carbides of Transition-Metals From Molten Aluminum Solutions, Journal of Crystal Growth, 33 (1976) 207-211.
149. Nakajima, H., Ogasawara, K., Yamaguchiand, S. ve Koiwa, M., Diffusion of Chromium in α -Titanium and its Alloys, Materials Transactions JIM, 31, 4 (1990) 249-254.
150. Henry, Wu., Oxygen Diffusion Through Titanium And Other Hcp Metals, Phd. Thesis, University Of Illinois At Urbana-Champaign, 2013.
151. Todai, M., Fukuda, T. ve Kakeshita, T., Relation Between Negative Temperature Coefficient in Electrical Resistivity and Athermal Ω Phase in Ti–Xnb ($26 \leq X \leq 29$ At%), Journal of Alloys and Compounds, 577 (12013) 431–434.

152. Panigrahi, A., Sulkowski, B., Waitz, T., Ozaltin, K. ve Chrominski, W., Mechanical Properties, Structural and Texture Evolution of Biocompatible Ti-45Nb Alloy Processed by Severe Plastic Deformation, Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 62 (2016) 93–10.
153. Hanada, S., Ozaki, T., Takahashi, E., Watanabe, S., Yoshimi, K. ve Abumiya, T., Composition Dependence of Young's Modulus in Beta Titanium Binary Alloys, Materials Science Forum, 426-432 (2003) 3103-3108.
154. Askeland, D., Fulay, P. ve Wright, W., The Science and Engineering of Materials, Cengage Learning, Stamford, USA, 2010.
155. Donchev, A., Gleeson, B. ve Schutze, M., Thermodynamic Considerations of the Beneficial Effect of Halogens on the Oxidation Resistance of TiAl-Based Alloys, Intermetallics, 11 (2003) 387–398.
156. Taazim, N.T., Jauhari, I., Miyashita, Y. ve Sabri, M.F.M., Development and Kinetics of TiB₂ Layers on the Surface of Titanium Alloy by Superplastic Boronizing, Metallurgical and Materials Transactions, A, 47 (2016) 2217-2222.
157. Şahin, S., Effects of Boronizing Process on the Surface Roughness and Dimensions of AISI 1020, AISI 1040 and AISI 2714, Journal of Materials Processing Technology, 209 (2009) 1736–1741.
158. Lee, Y.K., Growth Behavior of Titanium Boride Films Deposited on (100) Si by Dual-Electron-Beam Evaporation, Journal of Crystal Growth, 226 (2001) 521–528.
159. Keihl, F.G. ve Keplin, E.I., High Temperature Thermal Expansion of Certain Group IV and Group V Diborides, J. Am. Ceram. Soc., 50 (1967) 81-86.
160. Chandran, K.S.R., Panda, K.B. ve Sahay, S.S., TiB-Reinforced Ti Composites: Processing, Properties, Application Prospects, and Research Needs, JOM, 56 (2004) 42-48.
161. Mehrer, H., Diffusion in Solids Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes, Springer-Verlag Heidelberg, Berlin, Germany, 2007.
162. Usta, M., the Characterization of Borided Pure Niobium, Surf. Coat. Technol., 194 (2005) 251–255.
163. Balcı, O., Ağaoğulları, D., Muhaffel, F., Öveçoğlu, M.L., Çimenoğlu, H. ve Duman, I., Effect of Sintering Techniques on the Microstructure and Mechanical Properties of Niobium Borides, Journal of the European Ceramic Society, 36 (2016) 3113–3123.
164. Vidakis, N., Antoniadis, A. ve Bilalis, N., the VDI 3198 Indentation Test Evaluation of A Reliable Qualitative Control for Layered Compounds, Journal of Materials Processing Technology, 143,144 (2003) 481–485.

165. La, P., Ma, J., Zhu, Y.T., Yang, J., Liu, W., Xue, Q. ve Valiev, R.Z., Dry sliding Tribological Properties of Ultrafine-grained Ti Prepared by Severe Plastic Deformation, Acta Mater., 53 (2005) 5167–5173.
166. Budinski, K.G., Tribological Properties of Titanium-Alloys, Wear, 151 (1991) 203–217.
167. Purcek, G., Saray, O., Kul, O., Karaman, I., Yapıcı, G.G., Haouaoui, M. ve Maier, H.J., “Mechanical and Wear Properties of Ultrafine-Grained Pure Ti Produced by Multipass Equal Channel Angular Extrusion”, Materials Science and Engineering A, 517, 1 (2009) 97-104.
168. Garbacz, H., Dahlke, M. G. ve Kurzydowski, K.J., The Tribological Properties of Nano-Titanium Obtained by Hydrostatic Extrusion, Wear, 263 (2007) 572–578.
169. Straffelini, G. ve Molinari, A., Dry Sliding Wear of Ti–6Al–4V alloy as Influenced by the Counterface and Sliding Conditions, Wear, 236 (1999) 328–338.
170. Dong, H. ve Bell, T., Tribological Behaviour of Aluminium Sliding Against Ti6Al4V in Unlubricated Contact, Wear, 225–229 (1999) 874–884.
171. Molinari, A., Straffelini, G., Tesi, B. ve Bacci, T., Dry Sliding Wear Mechanisms of The Ti6Al4V Alloy Wear, 208 (1997) 105–112.
172. Zhang, Y.Z., Dry Tribology of Materials, 1st ed., Science Press: Beijing, China, 2007.
173. Holmberg, K. ve Matthews, A., ‘Coating Tribology, Properties, Techniques and Applications in Surface Engineering’, (ed. Brian Briscoe), Tribology and Interface Engineering Series, 56, Amsterdam, the Netherlands, 2009.
174. Hutchings, I.M., Tribology: Friction and Wear of Engineering Materials, Edward Arnold, London, 1992.
175. Suh, N.P., Tribophysics, 489, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, USA, 1986.
176. Komvopoulos, K., Saka, N. ve Suh, N.P., the Role of Hard Layers in Lubricated and Dry Sliding. Trans. ASME, J. Tribology, 109 (1987) 223–231.
177. Motojima, S., Sugiyama, K. ve Takahashi, Y., Chemical Vapor Deposition of Niobium Diboride (Nb₂B₃), J. Cryst. Growth, 30 (1975) 233–239.
178. Basu, B., Raju, G.B. ve Suri, A.K., "Processing and Properties of Monolithic TiB₂ Based Materials" International Materials Reviews, 51 (2006) 352.
179. Fischer, T.E., Zhu, Z., Kim, H. ve Shin, D.S., Genesis and Role of Wear Debris in Sliding Wear of Ceramics, Wear, 245 (2000) 53–60.

180. Lee, Y.Z. ve Jeong, K.H., Wear-Life Diagram of Tin-Coated Steels, Wear, 217 (1998) 175-181.
181. Soydan, Y., Köksal, S., Demirer, A. ve Çelik, V., Sliding Friction and Wear Behavior of Pack- Boronized AISI 1050, 4140, and 8620 Steels, Tribology Transactions, 51, 1, 74-81.
182. Bhushan, B., Tribological Properties of Metallic and Ceramic Coatings, Modern Tribology Handbook, 23, CRC, Boca Raton, USA, 2001.
183. Sainsot, P., Leroy, J.M. ve Villechaise, B., Effect of surface coatings in a rough normally loaded contact, in Mechanics of Coatings, Dowson, D. et al. (Eds.), Tribology Series 17, 151-156, Elsevier, Amsterdam, 1990.
184. Miyoshi, K., Fundamental Tribological Properties of Ion-Beam-Deposited Boron Nitride Films, 23, NASA Technical Memorandum, 1989.
185. Hedenqvist, P., Olsson, M., Jacobson, S. ve Söderberg, S., Failure Mode Analysis of Tin-Coated High Speed Steel: in Situ Scratch Testing in the Scanning Electron Microscope, Surf. Coat. Technol., 41 (1990) 31-49.
186. Kodali, P., Walter, K.C. ve Nastasi, M., Investigation of Mechanical and Tribological Properties of Amorphous Diamond-Like Carbon Coatings, Tribol. Int., 30 (1997) 591-598.
187. Ji, H., Xia, L., Ma, X., Sun, Y. ve Sun, M., Tribological Behaviour of Duplex Treated Ti-6Al-4V: Combining Nitrogen PSII with A DLC Coating, Tribology International, 32 (1999) 265-273.
188. Qin, L., Liu, C., Yang, K. ve Tang, B., Characteristics and Wear Performance of Borided Ti6Al4V Alloy Prepared by Double Glow Plasma Surface Alloying, Surface & Coatings Technology, 225 (2013) 92-96.
189. Ribeiro, R., Ingole, S., Usta, M., Bindal, C., Ucisik, A.H. ve Liang, H., Tribological Investigation of Tantalum Boride Coating Under Dry and Simulated Body Fluid Conditions, Wear, 262 (2007) 1380-1386.
190. Samadi, V. ve Habibolahzade, A., Evaluation of Microstructures and Wear Properties of Duplex Boride Coatings, Materials Science and Technology, 26,1 (2010) 41-46.
191. Raju, G.B. ve Basu, B., Wear Mechanisms of Tib2 and Tib2-Tisi2 At Fretting Contacts with Steel and WC-6 Wt% Co, Int. J. Appl. Ceram. Technol., 7,1 (2010) 89-103.
192. Basu, B. ve Kalin, M., Tribology of Ceramics and Composites A Materials Science Perspective, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2011.

193. Cheng, J., Yu, Y., Fu, L., Li, F., Qiao, Z., Li, J., Yang, J. ve Liu, W., Effect of TiB₂ on Dry-Sliding Tribological Properties of TiAl Intermetallics, Tribology International, 62 (2013) 91–99.
194. Zhou, Y., Zhang, Q.Y., Liu, J.Q., Cui, X.H. Mo, J.G. ve Wang, S.Q., Wear Characteristics of a Thermally Oxidized and Vacuum Diffusion Heat Treated Coating on Ti–6Al–4V Alloy, Wear, 344 (2015) 9–21
195. Korshunov, L.G. ve Chernenko, N.L., Effect of Severe Plastic Deformation on the Structure, Microhardness, and Wear Resistance of the Surface Layer of Titanium Subjected to Gas Nitriding, the Physics of Metals and Metallography, 115,10 (2015) 1027–1036.
196. Subrahmanyam, J. ve Gopinath, K., “Wear Studies on Boronized Mild Steel,” Wear, 95 (1984) 293–311.
197. Uetz, H. ve Wlassow, W., “Kinetic und Mechanismen des Verschleisses von Boridschichten by Trockener Gleitreibung?” Wear, 64 (1980) 231–243.
198. Dearnley, P.A., Dahm, K.L., ve Çimenoğlu, H., Wear, 256 (2004) 469.
199. Gee, M.G., Gant, A. ve Roebuck, B., Wear Mechanisms in Abrasion and Erosion of WC/Co and Related Hardmetals, Wear, 263,1 (2007) 137–148.
200. Pirso, J., Letunovits, S. ve Viljus, M., Friction and Wear Behaviour of Cemented Carbides, Wear, 257,3 (2004) 257–265.
201. Basse, J., Binder Extrusion in Sliding Wear of WC–Co Alloys, Wear, 105, 3 (1985) 247–256.
202. Bonny, K., DeBaets, P., Perez, Y., Vleugels, J. ve Lauwers, B., Friction and Wear Characteristics of WC–Co Cemented Carbides in Dry Reciprocating Sliding Contact, Wear, 268 (2010) 1504–1517.
203. Engqvist, H., Högberg, H., Botton, G.A., Axén, N., Ederyd, S. ve Hogmark, S., Tribofilm Formation on Cemented Carbides in Dry Sliding Conformal Contact, Wear, 239, 2 (2000) 219–228.
204. Suh, N.P. ve Sin, H.C., the Genesis of Friction, Wear, 69, 1 (1981) 91–114.
205. Adachi, K. ve Kato, K., Formation of Smooth Wear Surfaces on Alumina Ceramics by Embedding and Tribo-Sintering of Fine Wear Particles, Wear, 245, 1 (2000) 84–91.
206. Sasaki, S., The Effects of the Surrounding Atmosphere on the Friction and Wear of Alumina, Zirconia, Silicon Carbide and Silicon Nitride, Wear, 134,1 (1989) 185–200.

207. Okazaki, Y., A New Ti–15Zr–4Nb–4Ta Alloy for Medical Applications Solid State Mater Sci,5 (2001) 45–53.
208. Eisenbarth, E., Meyle, J., Nachtigall, W. ve Breme, J., Influence of the Surface Structure of Titanium Materials on the Adhesion of Fibroblasts. Biomaterials, 17 (1996) 1399-1412.
209. Niinomi, M., Recent Research and Development in Titanium Alloys for Biomedical Applications and Healthcare Goods, Science and Technology of Advanced Materials, 4 (2003) 445–454.
210. Das, M., Bhattacharya, K., Dittrick, S.A., Mandal, C., Balla, V.K. ve Sampath, K.T.S., et al., In Situ synthesized Ti–B–Tin Reinforced Ti6Al4V Alloy Composite Coatings: Microstructure, Tribological and in-Vitro biocompatibility, J. Mech. Behav. Biomed. Mater. 29 (2014) 259–71.
211. Majumdera, P., Singh, S.B., Dhara, S. ve Chakraborty, M., Influence of In Situ Ti–B Reinforcements and Role of Heat Treatment on Mechanical Properties and Biocompatibility of Ti–B Alloys, J. Mech. Behav. Biomed. Mater. 10 (2012) 1–12.
212. Wu, Y., Wang, A.H., Zhang, Z., Xia, H.B. ve Wang, Y.N., Microstructure, Wear Resistance and Cell Proliferation Ability of In Situ Synthesized Ti–B Coating Produced by Laser Alloying, Optics & Laser Technology, 67 (2015) 176–182.
213. Kaczmarek, M., Jurczyk, M.U., Miklaszewski, A., Jaworska, A.P., Romaniuk, A., Lipińska, N. ve Żurawski, J., et al., In Vitro Biocompatibility of Titanium after Plasma Surface Alloying with Boron, Materials Science and Engineering, C, 69 (2016) 1240–1247.
214. Huang, O., Elkhoory, T.A., Liua, X., Zhang, R. ve et al., SaOS-2 Cell Response To Macro-Porous Boron-Incorporated TiO₂ Coating Prepared by Micro-Arc Oxidation on Titanium, Materials Science and Engineering, C, 67 (2016) 195–204.
215. Gittens, R.A., Navarrete, R.O., Cheng, A., Anderson, D.M. ve et al., The Roles of Titanium Surface Micro/Nanotopography and Wettability on the Differential Response of Human Osteoblast Lineage Cells, Acta Biomater., 9 (2013) 6268–6277.
216. Nielsen, F.H., the Emergence of Boron As Nutritionally Important Throughout the Life Cycle, Nutrition, 16 (2000) 512–514.
217. Gorustovich, A.A. Steimetz, T., Nielsen, F.H. ve Guglielmotti, M.B., A Histomorphometric Study of Alveolar Bone Modelling and Remodelling in Mice Fed A Boron-Deficient Diet, Arch. Oral Biol., 53 (2008) 677–682.
218. Hakki, S.S., Bozkurt, B.S. ve Hakki, E.E., Boron Regulates Mineralized Tissue-Associated Proteins in Osteoblasts (MC3T3-E1), J. Trace Elem. Med. Biol., 24 (2010) 243–250.

219. Ying, X., Cheng, S., Wang, W., Lin, Z., Chen, Q. ve et al., Effect of Boron on Osteogenic Differentiation of Human Bone Marrow Stromal Cells, Biol. Trace Elem. Res.,144 (2011) 306–315.
220. Taşlı, P.N., Doğan, A., Demirci, S. ve Şahin, F., Boron Enhances Odontogenic and Osteogenic Differentiation of Human Tooth Germ Stem Cells (hTGSCs) in Vitro, Biol. Trace Elem. Res.,153 (2013) 419–427.
221. Wu, C., Miron, R., Sculean, A., Kaskel, S., Doert, T., ve et al., Proliferation, Differentiation and Gene Expression of Osteoblasts in Boron-Containing Associated with Dexamethasone Deliver from Mesoporous Bioactive Glass Scaffolds, Biomaterials, 32 (2011) 7068–7078.

ÖZGEÇMİŞ

5 Mayıs 1975 yılında Trabzon'da doğdu. Lise öğrenimini Trabzon Anadolu Lisesi'nde 1993 yılında tamamladı. Lisans eğitimini 1998 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünde tamamladı. 2002 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı Üretim Metalurjisi Programından yüksek lisans derecesini aldı. 2013 yılından itibaren Karadeniz Teknik Üniversitesi Sürmene Abdullah Kanca Meslek Yüksekokulu'nda Öğretim Görevlisi olarak çalışmaktadır. İyi derecede İngilizce bilmektedir.

Doktora tezi kapsamındaki yayınlar;

1. Kara, G., Pürçek, G., Atasoy, Y. and Bacaksız, E, Microstructure and Tribological Properties of Ti Borided by Electron Beam Evaporation Technique, Journal of the Balkan Tribological Association, 21,1 (2015) 24–37.
2. Kara, G., Pürçek, G., Yanar, H., Improvement of Wear Behaviour of Titanium by Boriding, Industrial Lubrication and Tribology, 69,1 (2017) 65 – 70.