

**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**TOZ METALURJİSİ İLE ÜRETİLMİŞ  $Ti-xNb$  ALAŞIMLARININ YÜZEY  
ÖZELLİKLERİNİN BORLAMA YÖNTEMİ İLE GELİŞTİRİLMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Batuhan SORUŞBAY**

**Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programı**

**OCAK 2023**



**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**TOZ METALURJİSİ İLE ÜRETİLMİŞ  $Ti-xNb$  ALAŞIMLARININ YÜZEY  
ÖZELLİKLERİNİN BORLAMA YÖNTEMİ İLE GELİŞTİRİLMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Batuhan SORUŞBAY  
(521191013)**

**Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programı**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Hüseyin ÇİMENÖĞLU  
Eş Danışman: Öğr. Gör. Dr. Faiz MUHAFFEL**

**OCAK 2023**





İTÜ, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün 521191013 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Batuhan SORUŞBAY, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “TOZ METALURJİSİ İLE ÜRETİLMİŞ  $Ti-xNb$  ALAŞIMLARININ YÜZEY ÖZELLİKLERİNİN BORLAMA YÖNTEMİ İLE GELİŞTİRİLMESİ” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

**Tez Danışmanı :** **Prof. Dr. Hüseyin ÇİMENÖĞLU** .....  
İstanbul Teknik Üniversitesi

**Eş Danışman :** **Öğr. Gör. Dr. Faiz MUHAFFEL** .....  
İstanbul Teknik Üniversitesi

**Jüri Üyeleri :** **Prof. Dr. Murat BAYDOĞAN** .....  
İstanbul Teknik Üniversitesi

**Dr. Amir MOTALLEBZADEH** .....  
Koç Üniversitesi

**Dr. Öğr. Üyesi HAKAN YILMAZER** .....  
Yıldız Teknik Üniversitesi

**Teslim Tarihi** : 30 Aralık 2022  
**Savunma Tarihi** : 13 Ocak 2023





*Aileme,*



## ÖNSÖZ

Pandemi döneminde başlamış olduğum ve danışmanlarım ile büyük emek harcadığım çetin geçen üç senelik yüksek lisans eğitimim boyunca;

Başta bilgi ve tecrübeleriyle beni yönlendiren, farklı bakış açıları kazanmamı sağlayan, “Su uyur, öğrenci uyumaz.” sözü ile sürekli çalışmam gerektiğini hatırlatıp beni motive ederek çalışma disiplini kazandıran değerli hocam Prof. Dr. Hüseyin ÇİMENÖĞLU’na,

Tez çalışmam sırasında bıkmadan usanmadan benimle ilgilenen hocam Öğr. Gör. Dr. Faiz MUHAFFEL ve Arş. Gör. Mertcan KABA’ya,

Tez konusunun oluşmasında ve sonrasındaki çalışma sürecinde bilgi ve tecrübesini benimle paylaşan, deneysel çalışmalarda yardımlarını esirgemeyen Dr. Ferit SİYAHCAN’a,

Bugünlere gelmemde çok büyük etkisi olan, sahip olduğu tecrübeler ile yol gösteren hocam Prof. Dr. Hamit Özkan GÜLSOY’a ve Arş. Gör. Dr. Semih ÖZBEY’e,

Deneysel çalışmalarım sırasında aynı çalışma ortamını paylaştığım, yardımlarını ve arkadaşlığını benden esirgemeyen Gizem KÜLLÜ’ye,

Deneysel çalışmalarında materyal ve laboratuvar imkanlarını sunan Prof. Dr. Murat BAYDOĞAN, Prof. Dr. Mehmet SOMER, Prof. Dr. Lütfi ÖVEÇOĞLU, Dr. Öğr. Üyesi Nuri SOLAK ve yardımlarını esirgemeyen çalışma ekiplerine, karakterizasyon çalışmalarındaki yardımlarından ötürü Karfo Endüstriyel’e,

Son olarak hayatım boyunca beni her yönden destekleyen ve her daim yanımda olan annem ve ablama içten teşekkürlerimi sunarım. İyi ki varlar...

Aralık 2022

Batuhan SORUŞBAY  
(Metalurji ve Malzeme Mühendisi)



## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

|                                                                              |       |
|------------------------------------------------------------------------------|-------|
| ÖNSÖZ.....                                                                   | vii   |
| İÇİNDEKİLER .....                                                            | ix    |
| KISALTMALAR .....                                                            | xi    |
| SEMBOLLER .....                                                              | xiii  |
| ÇİZELGE LİSTESİ.....                                                         | xv    |
| ŞEKİL LİSTESİ.....                                                           | xvii  |
| ÖZET .....                                                                   | xxi   |
| SUMMARY .....                                                                | xxiii |
| 1. GİRİŞ.....                                                                | 1     |
| 2. METALİK BİYOMALZEMELER.....                                               | 5     |
| 2.1. Paslanmaz Çelikler .....                                                | 5     |
| 2.2. Kobalt Alaşımları .....                                                 | 6     |
| 2.3. Titanyum ve Alaşımları.....                                             | 7     |
| 2.4. TiNi Şekil Hafızalı Alaşımlar .....                                     | 8     |
| 2.5. Magnezyum Alaşımları .....                                              | 9     |
| 3. TİTANYUM ALAŞIMLARINDA BİYOMEDİKAL UYGULAMALARA YÖNELİK ÇALIŞMALAR.....   | 11    |
| 3.1. Elastisite Modülünü Düşürmeye Yönelik Çalışmalar .....                  | 11    |
| 3.2. Aşınma Direncini Arttırmaya Yönelik Çalışmalar.....                     | 15    |
| 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....                                                  | 23    |
| 4.1. Numunelerin Hazırlanması .....                                          | 23    |
| 4.2. Borlama İşlemi .....                                                    | 24    |
| 4.3. Borlama Öncesi ve Sonrası Karakterizasyon Çalışmaları.....              | 24    |
| 5. DENEYSEL SONUÇLAR.....                                                    | 27    |
| 5.1. Toz Metalurjisi İle Üretilen Numunelerin Yapısal Karakterizasyonu ..... | 27    |
| 5.2. Borlama İşlemi Sonrasında Numunelerin Yapısal Karakterizasyonu.....     | 31    |
| 5.3. Alaşımların Tribolojik Davranışları .....                               | 41    |
| 5.3.1. Borlanmış numunelerin tribolojik davranışları .....                   | 41    |
| 5.3.2. İşlem görmemiş numunelerin tribolojik davranışları .....              | 53    |
| 6. SONUÇLAR.....                                                             | 57    |
| KAYNAKLAR .....                                                              | 59    |
| EKLER.....                                                                   | 67    |
| ÖZGEÇMİŞ.....                                                                | 77    |





## KISALTMALAR

|                |                                                   |
|----------------|---------------------------------------------------|
| <b>CP-Ti</b>   | : Ticari saflıkta titanyum                        |
| <b>EDX</b>     | : Enerji Dağınımlı X-ışınları                     |
| <b>GDOES</b>   | : Işımalı-boşaltımlı optik emisyon spektrometrisi |
| <b>GPa</b>     | : Gigapaskal                                      |
| <b>HMK</b>     | : Hacim Merkezli Kübik                            |
| <b>HV</b>      | : Vickers Sertliği                                |
| <b>Nitinol</b> | : Nickel Titanium-Naval Ordnance Laboratory       |
| <b>OM</b>      | : Optik mikroskop                                 |
| <b>SEM</b>     | : Taramalı Elektron Mikroskobu                    |
| <b>TM</b>      | : Toz Metalurjisi                                 |
| <b>XRD</b>     | : X-Işınları Difraksiyonu                         |



## SEMBOLLER

|                                    |                     |
|------------------------------------|---------------------|
| <b>E</b>                           | : Elastisite modülü |
| <b><math>\alpha</math>-Ti</b>      | : Alfa titanyum     |
| <b><math>\beta</math>-Ti</b>       | : Beta titanyum     |
| <b><math>\mu</math>m</b>           | : Mikrometre        |
| <b>N</b>                           | : Newton            |
| <b>WC</b>                          | : Wolfram-karbür    |
| <b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | : Alüminyum oksit   |



## ÇİZELGE LİSTESİ

### Sayfa

|                                                                                                |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Çizelge E.1 : Aşınma testleri sonucunda elde edilmiş ortalama sürtünme katsayı değerleri. .... | 76 |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|----|





## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

|                                                                                                                                            |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 1.1 : İmplant malzemesi olarak kullanılan bazı titanyum ve diğer alaşımların elastisite modülleri .....                              | 2  |
| Şekil 1.2 : 24 saat borlanmış Ti45Nb alaşımının kesit SEM görüntüsü.....                                                                   | 3  |
| Şekil 1.3 : CP-Ti ve Ti-13Nb-13Zr alaşımının borlama öncesi ve sonrası aşınma miktarları .....                                             | 4  |
| Şekil 1.4 : Aşınma testi sonucunda CP-Ti ve Ti-13Nb-13Zr alaşımının aşınma katsayıları .....                                               | 4  |
| Şekil 2.1 : Dövme CoNiCrMo alaşımından yapılmış bazı eklem implantları.....                                                                | 6  |
| Şekil 2.2 : Biyobozunur stent görüntüsü .....                                                                                              | 8  |
| Şekil 3.1 : a) HSP $\alpha$ ve b) HMK $\beta$ fazlarının kristal yapılarının şematik gösterimi..                                           | 12 |
| Şekil 3.2 : Çeşitli alaşım elementlerinin Ti alaşımlarının faz diyagramlarına etkisi.                                                      | 12 |
| Şekil 3.3 : Termal oksidasyon öncesi ve sonrası sertlik ve aşınma izi alanları .....                                                       | 16 |
| Şekil 3.4 : İşlem öncesi ve sonrası (a) sertlik grafiği, (b) aşınma profilleri .....                                                       | 16 |
| Şekil 3.5 : Laser nitrasyon sonrası (a) N2, (b) N3 numunelerinin kesit görüntüleri .                                                       | 17 |
| Şekil 3.6 : Laser nitrasyon öncesi ve sonrası ölçülen sertlik ve aşınma miktarları ...                                                     | 17 |
| Şekil 3.7 : Ti-6Al-4V alaşımının nitrasyon işlemi sonrası kesit görüntüsü.....                                                             | 18 |
| Şekil 3.8 : Borlanmış Ti-6Al-4V alaşımının (a) kesit SEM görüntüsü, (b) borür tabakasının dış ve iç yüzeylerinin EDX analiz sonuçları..... | 19 |
| Şekil 3.9 : Farklı borlama sıcaklıklarına sahip numunelerin yüzeylerinin XRD desenleri .....                                               | 20 |
| Şekil 3.10 : Farklı sıcaklıklarda borlanan numunelerin sertlik değerleri.....                                                              | 20 |
| Şekil 3.11 : Aşınma izlerinin 2-d profilleri a) işlem görmemiş, b) 950 °C, c) 1050 °C, c) 1150 °C sıcaklıklarda borlanmış .....            | 20 |
| Şekil 3.12 : 1100 °C’de 24 saat borlanmış Ti-45Nb numunesinin a) SEM görüntüsü, b) mesafeye bağlı kesit sertlik değerleri.....             | 21 |
| Şekil 3.13 : 1100 °C’de 24 saat borlanan numunelerin GDOES analiz sonuçları a) CP-Ti, b) Ti-6Al-4V, c) Ti-45Nb.....                        | 22 |
| Şekil 3.14 : Saf Ti numunesinin 950 °C’de 24 saat borlama öncesi ve sonrası aşınma izlerinin 2-d profilleri .....                          | 22 |
| Şekil 5.1 : Toz metalurjisi ile üretilen numunelerin XRD desenleri .....                                                                   | 27 |
| Şekil 5.2 : Nb ilavesi ile numunelerde oluşan $\beta$ -Ti faz oranları .....                                                               | 28 |
| Şekil 5.3 : Numunelerin yoğunluk ve göreceli yoğunluk değerleri.....                                                                       | 29 |
| Şekil 5.4 : Numunelerin 1000 büyütme yüzey SEM görüntüleri: a) CP-Ti, b) Ti10Nb, c) Ti20Nb, d) Ti30Nb ve e) Ti40Nb.....                    | 30 |
| Şekil 5.5 : Numunelerin yüzey sertlik değerleri .....                                                                                      | 31 |
| Şekil 5.6 : 900 °C’de 8 saat borlanmış numunelerin ince film XRD desenleri .....                                                           | 32 |
| Şekil 5.7 : 1000 °C’de 8 saat borlanmış numunelerin ince film XRD desenleri .....                                                          | 32 |
| Şekil 5.8 : 1100 °C’de 8 saat borlanmış numunelerin ince film XRD desenleri .....                                                          | 33 |
| Şekil 5.9 : 1100 °C’de 8 saat borlanmış numunelerin 43-45,5 açılıları arasındaki ince film XRD desenleri .....                             | 34 |

|                                                                                                                                                                                          |           |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Şekil 5.10 :</b> Farklı sıcaklıklarda borlanan numunelerin 5000 büyütme kesit SEM görüntüleri .....                                                                                   | <b>35</b> |
| <b>Şekil 5.11 :</b> Farklı sıcaklıklarda numune yüzeylerinde oluşan bor tabaka kalınlıkları .....                                                                                        | <b>36</b> |
| <b>Şekil 5.12 :</b> 1100 °C’de borlanmış Ti30Nb ve Ti40Nb alaşımlarında oluşan çatlak ve kopmaların 2500 büyütme SEM görüntüleri.....                                                    | <b>37</b> |
| <b>Şekil 5.13 :</b> 1100 °C’de borlanan CP-Ti ve Ti20Nb numunelerinde oluşan bor tabakalarının elemental haritası.....                                                                   | <b>38</b> |
| <b>Şekil 5.14 :</b> 1100 °C’de borlanan CP-Ti numunesinde oluşan bor tabakasının çizgi EDS analizi.....                                                                                  | <b>38</b> |
| <b>Şekil 5.15 :</b> 1100 °C’de borlanan Ti20Nb numunesinde oluşan bor tabakasının çizgi EDS analizi.....                                                                                 | <b>39</b> |
| <b>Şekil 5.16 :</b> 1100 °C’de borlanan Ti20Nb numunesinde yapılan nokta EDS analiz sonuçları .....                                                                                      | <b>39</b> |
| <b>Şekil 5.17 :</b> 1100 °C’de borlanan Ti40Nb alaşımında oluşmuş farklı borür tabakalarının SEM görüntüleri.....                                                                        | <b>40</b> |
| <b>Şekil 5.18 :</b> 1100 °C’de borlanan numunelerin (a) kesit sertlik (b) ortalama tabaka sertlik değerleri.....                                                                         | <b>40</b> |
| <b>Şekil 5.19 :</b> 1000 °C’de borlanan numunelere uygulanan Rockwell-C adhezyon testi izlerinin optik görüntüleri.....                                                                  | <b>41</b> |
| <b>Şekil 5.20 :</b> Borlanan numunelerde Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> bilya ile 3N yükte gerçekleştirilen aşınma testi sonucunda elde edilen kayma mesafesi-sürtünme katsayısı grafiği | <b>41</b> |
| <b>Şekil 5.21 :</b> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> bilya ile 3N yükte gerçekleştirilen aşınma testi sonucunda oluşan aşınma izlerinin 2-d profilleri.....                                | <b>42</b> |
| <b>Şekil 5.22 :</b> Borlanmış numunelerde 3N yükteki aşınma testleri sonucunda Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> karşıt bilyaların 100 büyütmedeki optik görüntüleri.....                   | <b>42</b> |
| <b>Şekil 5.23 :</b> Borlanan numunelerde WC bilya ile 5N yükte 75m boyunca gerçekleştirilen aşınma testi sonucunda elde edilen kayma mesafesi-sürtünme katsayısı grafiği .....           | <b>43</b> |
| <b>Şekil 5.24 :</b> WC bilya ile 5N yükte 75m boyunca gerçekleştirilen aşınma testi sonucunda oluşan aşınma izlerinin 2-d profilleri .....                                               | <b>44</b> |
| <b>Şekil 5.25 :</b> Borlanan numunelerin aşınma yüzeylerinin 60 ve 150 büyütmelerdeki SEM görüntüleri .....                                                                              | <b>45</b> |
| <b>Şekil 5.26 :</b> Ti10Nb numunesinin aşınma izinde oluşan açık ve koyu renkteki bölgelerin SEM görüntüsü ve alan EDS analiz sonuçları .....                                            | <b>46</b> |
| <b>Şekil 5.27 :</b> Borlanmış numunelerde 5N yükteki aşınma testleri sonucunda WC karşıt bilyaların 100 büyütmedeki optik görüntüleri.....                                               | <b>47</b> |
| <b>Şekil 5.28 :</b> Borlanan numunelerde WC bilya ile 5N yükte 225m boyunca gerçekleştirilen aşınma testi sonucunda elde edilen kayma mesafesi-sürtünme katsayısı grafiği .....          | <b>47</b> |
| <b>Şekil 5.29 :</b> WC bilya ile 5N yükte 225m boyunca gerçekleştirilen aşınma testi sonucunda oluşan aşınma izlerinin 2-d profilleri .....                                              | <b>48</b> |
| <b>Şekil 5.30 :</b> 225m gerçekleştirilen aşınma testlerinde numune yüzeyinde oluşan izlerin SEM görüntüleri.....                                                                        | <b>49</b> |
| <b>Şekil 5.31 :</b> WC bilya kullanılarak 5N yük altında aşınma testi yapılan borlanmış CP-Ti numunenin yüzeyinde oluşan aşınma izinin elemental analizi.....                            | <b>50</b> |
| <b>Şekil 5.32 :</b> WC bilya kullanılarak 5N yük altında aşınma testi yapılan CP-Ti numune yüzeyinde oluşan aşınma izinde 5000 büyütmede gerçekleştirilen nokta EDS analizi .....        | <b>51</b> |



|                                                                                                                                                                                        |            |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>Şekil 5.33 :</b> WC bilya kullanılarak 5N yük altında aşınma testi yapılan CP-Ti numune yüzeyinde oluşan aşınma izinde 20000 büyütmede gerçekleştirilen nokta EDS analizi .....     | <b>51</b>  |
| <b>Şekil 5.34 :</b> WC bilya kullanılarak 5N yük altında aşınma testi yapılan borlanan Ti40Nb numunenin yüzeyinde oluşan aşınma izinin elemental analizi..                             | <b>52</b>  |
| <b>Şekil 5.35 :</b> WC bilya kullanılarak 5N yük altında aşınma testi yapılan Ti40Nb numune yüzeyinde oluşan aşınma izinde 20000 büyütmede gerçekleştirilen nokta EDS analizi .....    | <b>53</b>  |
| <b>Şekil 5.36 :</b> İşlem görmemiş numunelerde WC bilya ile 1N yükte gerçekleştirilen aşınma testi sonucunda elde edilen kayma mesafesi-sürtünme katsayısı grafiği .....               | <b>54</b>  |
| <b>Şekil 5.37 :</b> İşlem görmemiş numunelerde WC bilya ile 1N yükte gerçekleştirilen aşınma testi sonucunda oluşan aşınma izlerinin 2-d profilleri .....                              | <b>54</b>  |
| <b>Şekil 5.38 :</b> İşlem görmemiş numunelerde Nb artışı ile sertlik-hacimsel aşınma miktarı ilişkisi.....                                                                             | <b>55</b>  |
| <b>Şekil 5.39 :</b> İşlem görmemiş numunelerde 1N yükteki aşınma testleri sonucunda WC karşıt bilyaların 100 büyütmedeki optik görüntüleri.....                                        | <b>565</b> |
| <b>Şekil 5.40 :</b> WC bilya ile 1N yükte gerçekleştirilen aşınma testi sonucunda işlem görmemiş numunelerin aşınma yüzeylerinin 150, 1000 ve 2500 büyütmelerdeki SEM görüntüleri..... | <b>556</b> |
| <b>Şekil A.1 :</b> Toz metalurjisiyle üretilmiş numunelerin dağlama sonrası farklı büyütmelerde optik mikroskop görüntüleri.....                                                       | <b>68</b>  |
| <b>Şekil B.1 :</b> Toz metalurjisiyle üretilmiş numunelerin farklı büyütmelerde SEM görüntüleri.....                                                                                   | <b>69</b>  |
| <b>Şekil C.1 :</b> 900 °C’de borlanan numunelerin 5000 büyütmedeki kesit SEM görüntüleri .....                                                                                         | <b>70</b>  |
| <b>Şekil C.2 :</b> 1000 °C’de borlanan numunelerin farklı büyütmelerdeki kesit SEM görüntüleri .....                                                                                   | <b>71</b>  |
| <b>Şekil C.3 :</b> 1100 °C’de borlanan numunelerin farklı büyütmelerdeki kesit SEM görüntüleri .....                                                                                   | <b>72</b>  |
| <b>Şekil D.1 :</b> 1000 °C’de borlanan CP-Ti numunesindeki Rockwell-C adhezyon testi izinin optik görüntüsü .....                                                                      | <b>73</b>  |
| <b>Şekil D.2 :</b> 1000 °C’de borlanan Ti10Nb numunesindeki Rockwell-C adhezyon testi izinin optik görüntüsü .....                                                                     | <b>73</b>  |
| <b>Şekil D.3 :</b> 1000 °C’de borlanan Ti20Nb numunesindeki Rockwell-C adhezyon testi izinin optik görüntüsü .....                                                                     | <b>74</b>  |
| <b>Şekil D.4 :</b> 1000 °C’de borlanan Ti30Nb numunesindeki Rockwell-C adhezyon testi izinin optik görüntüsü .....                                                                     | <b>74</b>  |
| <b>Şekil D.5 :</b> 1000 °C’de borlanan Ti40Nb numunesindeki Rockwell-C adhezyon testi izinin optik görüntüsü .....                                                                     | <b>75</b>  |
| <b>Şekil F.1 :</b> Aşınma testleri sonucunda hesaplanan spesifik aşınma miktarları.....                                                                                                | <b>76</b>  |



## TOZ METALURJİSİ İLE ÜRETİLMİŞ Ti-xNb ALAŞIMLARININ YÜZEY ÖZELLİKLERİNİN BORLAMA YÖNTEMİ İLE GELİŞTİRİLMESİ

### ÖZET

Titanyum ve alaşımları sahip oldukları düşük elastisite modülü, üstün korozyon direnci ve biyo-uyumluluk özellikleri sebebiyle dental ve ortopedik implant uygulamalarında paslanmaz çelik ve CrCo alaşımlarının yerine tercih edilmektedir. Ancak titanyum alaşımlarının sahip olduğu yetersiz tribolojik özellikler kullanımlarını kısıtlamaktadır. Bu sınırlamanın aşılması adına daha üstün mekanik özelliklere sahip  $\alpha + \beta$  tipi Ti-6Al-4V alaşımı geliştirilmiştir. Ti-6Al-4V alaşımı sahip olduğu mekanik özelliklerin yanı sıra hafifliği ve korozyon direnci ile özellikle implant uygulamalarında tercih edilmesine rağmen içerdiği Al ve V elementlerinin toksik olması nedeniyle insan vücuduna zararlı etkileri mevcuttur. Ayrıca elastik modülünün (110-120 GPa), insan kemiğinin elastik modülünden (E: 4-30 GPa) çok yüksek olması nedeniyle implant tarafından kemiğe transfer edilmesi gereken gerilmeler engellenmekte ve kemik zayıflaması sonucu gevşemeler oluşmaktadır. Bu biyomekanik uyumsuzluk, gerilme kalkanı etkisi (stress shielding effect) olarak adlandırılmakta ve kemik hücrelerinin ölümüne sebebiyet vermektedir. Bu durumun giderilmesi için V yerine, toksik olmayan  $\beta$  stabilize edici elementler kullanılarak çeşitli alaşımlar geliştirilmiştir. Bu elementlerin başında hücre ile doğrudan temas halinde toksik olmadığı ve hücre büyümesini nispeten desteklediği kanıtlanan Nb gelmektedir.

Ti-Nb ikili alaşımının sahip olduğu düşük aşınma direnci, implantın kullanımı sırasında aşınmasına ve yerinden çıkarak yeni bir cerrahi operasyona sebebiyet verebilmektedir. Bu nedenle alaşımın aşınma direncinin geliştirilmesi implantın kullanım ömrü ve hastanın yaşam kalitesi açısından son derece önemlidir.

Bu çalışmada, farklı oranlarda Nb ilaveli Ti-xNb alaşımları (%ağ. 0, 10, 20, 30 ve 40) toz metalurjisi yöntemi ile üretilip farklı sıcaklıklarda (900, 1000 ve 1100°C) 8 saat borlanarak:

- Nb ilavesinin alaşımın mikroyapı, mekanik ve tribolojik özellikler,
- Borlama sıcaklığının tabaka kalınlığı ve morfolojiye,
- Nb ilavesinin tabaka kalınlığı, morfoloji, sertlik ve tribolojik özellikler üzerindeki etkilerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

Bu amaçla Ti ve Nb tozları belirlenen oranlarda mekanik alaşımlama ile karıştırıldıktan sonra 370 MPa'da preslenip, argon atmosferi altında 1400 °C'de 1 saat sinterlenmiştir. Sinterlenmiş numunelerin karakterizasyon çalışmaları optik mikroskop (OM), taramalı elektron mikroskobu (SEM), X-ışını difraktometresi (XRD), sertlik ve aşınma testleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Aşınma testlerinin ardından, aşınma yüzeyleri 2-boyutlu profilometre ve SEM kullanılarak incelenmiştir. Numunelerin spesifik aşınma miktarları aşınma izlerinin 2-boyutlu profilleri kullanılarak hesaplanmıştır.

Toz metalurjisi ile üretilen CP-Ti tamamen  $\alpha$  fazından oluşurken Nb artışıyla beraber  $\beta$  fazlarının oluştuğu, Ti40Nb alaşımının ise neredeyse tamamen  $\beta$  fazından oluştuğu tespit edilmiştir. Hacim merkezli kübik (HMK) yapıya sahip  $\beta$ -Ti'nin plastik deformasyona yatkın olması nedeniyle Nb artışıyla sertlik ve aşınma direncinin düştüğü görülmüştür.

Numuneler, Pavezyum Kimya San. Dış. Tic. A.Ş.'den temin edilmiş olan Nano Bor tozları kullanılarak pasta borlama yöntemi ile farklı sıcaklıklarda borlanmış ve borlanan numunelerin karakterizasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, kaplamadaki element miktarlarının tespiti için Enerji Dağılımlı X-ışınları (EDX) kullanılmıştır.

XRD analizleri sonucunda 900 °C'de borlanan numunelerin yüzeylerinde altlık malzemesinden gelen  $\alpha$ -Ti ve  $\beta$ -Ti piklerinin yanında TiB, TiB<sub>2</sub> ve NbB<sub>2</sub> pikleri tespit edilmiştir. Borlama sıcaklığının artışıyla beraber 1000 °C'de altlık malzemesinden gelen  $\beta$ -Ti piki sadece Ti40Nb'de görülmüş ve sıcaklığın 1100 °C'ye çıkmasıyla altlık malzemeden kaynaklanan herhangi bir pik görülmemiştir. Bu durum sıcaklık artışıyla kaplama kalınlığının arttığını göstermektedir. Nb ilavesi ile birlikte diborür piklerinin düşük açılara kaydığı gözlemlenmiştir. Piklerin düşük açılara kayması daha büyük atom çapına sahip Nb atomlarının TiB<sub>2</sub> kafes yapısındaki Ti atomlarının yerini alarak kafesi distorse etmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Kesit SEM incelemelerinde 900 °C'de borür tabakasının çok ince ve kesintili olduğu, sıcaklık artışıyla beraber 1000 ve 1100 °C'lerde tabakanın kalınlaşarak uniform hale geldiği görülmüştür. Ayrıca 900 ve 1000 °C'de oluşan bor tabakalarında herhangi bir çatlak gözlemlenmezken, 1100 °C'de yüksek Nb ilaveli Ti30Nb ve Ti40Nb alaşımlarında çatlak ve kopmalar görülmüştür. Bu çatlak ve kopmaların, soğuma sırasında termal gerilmelere neden olan farklı termal genişleme katsayılarına sahip altlık malzemesi ile bor tabakasını oluşturan fazlardan kaynaklandığı düşünülmektedir.

EDS analizleri sonucunda, CP-Ti bor tabakasında Ti ve B elementleri tespit edilirken, Nb ilavesi alaşımlarda Nb de görülmüştür. Bu durum CP-Ti yüzeyinde oluşan bor tabakasının TiB<sub>2</sub>, Nb bulunduran diğer alaşımların ise titanyum ve niobyum diborürlerinin karışımından oluşan TiB<sub>2</sub>-NbB<sub>2</sub> fazından meydana geldiğini göstermektedir. Sertlik ölçümleri en yüksek borür tabaka kalınlığı veren 1100°C'de borlanan numunelerde gerçekleştirilmiştir. Yapılan ölçümlerde en yüksek ortalama sertlik değeri 2674 HV<sub>0.025</sub> ile CP-Ti'de elde edilirken, Nb artışıyla birlikte bor tabasının sertliği düşerek Ti40Nb'de 2460 HV<sub>0.025</sub> olarak elde edilmiştir. Bu durumun NbB<sub>2</sub> sertliğinin TiB<sub>2</sub>'den düşük olmasından kaynaklandığı değerlendirilmiştir. Aşınma testleri sonucunda işlem görmemiş numunelerde ciddi miktarda plastik deformasyon gözlenirken borlama sonrasında karşıt bilya aşınma yüzeyinde parlatma etkisi göstermiştir. İşlem görmemiş numunelerde Nb artışıyla birlikte sürtünme katsayısı ve buna bağlı olarak aşınma miktarı artarken, borlanan numunelerde sürtünme katsayısı ve aşınma miktarlarında düşüş gözlenmiştir. Borlanan numunelerin aşınma yüzeyleri ve aşınma testlerinde kullanılan karşıt bilyalar incelendiğinde karşıt bilyaların ciddi miktarda plastik deformasyona maruz kaldığı ve numune yüzeyine karşıt bilyadan malzeme transferi gerçekleştiği tespit edilmiştir. En yüksek bor tabakası sertliğine sahip CP-Ti numunesinin aşınma testi sonucunda karşıt bilya ciddi miktarda aşınmış ve aşınma nedeniyle malzeme yüzeyine transfer olmuşken, Nb artışıyla birlikte kaplama sertliğinin düşüşü karşıt bilyadaki aşınma miktarını ve buna bağlı olarak malzeme transferini azaltmıştır. Elde edilen sonuçlar implant malzemesi olarak kullanılması planlanan  $\beta$ -tipi Ti-Nb alaşımlarının borlama işlemi sonrasında daha iyi tribolojik özellikler gösterdiğini vurgulamaktadır.

## **IMPROVEMENT OF SURFACE PROPERTIES OF Ti-xNb ALLOYS PRODUCED BY POWDER METALLURGY WITH BORIDING**

### **SUMMARY**

Titanium and its alloys are preferred over stainless steel and CrCo alloys in dental and orthopaedic implant applications due to their low modulus of elasticity, high corrosion resistance and superior biocompatibility. However, the insufficient tribological properties of titanium alloys limit their use. To overcome this limitation,  $\alpha+\beta$  type Ti-6Al-4V alloy with better mechanical properties has been developed. Although Ti-6Al-4V alloy is a preferred material, especially for implant applications with its mechanical properties as well as its lightness and corrosion resistance, it has harmful effects on the human body due to the toxic nature of the Al and V elements it contains. Also, since the elastic modulus (110-120 GPa) is much higher than the human bone (E: 4-30GPa), the stresses that must be transferred to the bone by the implant are prevented and loosening occurs as a result of bone weakening. This biomechanical mismatch is called the stress shielding effect and causes the death of bone cells. To minimize this situation, various alloys have been developed by using non-toxic  $\beta$ -phase stabilizer elements instead of V. Nb is the first of them, which has been proven to be non-toxic in case of direct contact with the cell and relatively supports cell growth.

The low wear resistance of the Ti-Nb binary alloy may cause the implant to wear out during use and a new surgical operation might be needed. Therefore, improving the wear resistance of the alloy is extremely critical for the lifetime of the implant and the life quality of the patient.

In this study, Ti-xNb alloys with different Nb addition (0, 10, 20, 30 and 40 wt%) were produced by powder metallurgy and then boronized at different temperatures (900, 1000 and 1100 °C) for 8 hours to investigate:

- Effect of Nb addition on microstructure, mechanical and tribological properties of untreated samples,
- Effect of boriding temperature on layer thickness and morphology,
- Effect of Nb addition on boride layer thickness, morphology, hardness and tribological properties.

For this purpose, Ti and Nb powders were mixed, then pressed at 370 MPa and sintered at 1400 °C for 1 hour under an argon atmosphere. Characterization studies of sintered samples were carried out with an optical microscope (OM), scanning electron microscope (SEM), X-ray diffractometer (XRD), hardness and wear tests. After the wear tests, worn surfaces were examined with a 2-D contact surface profilometer and SEM. Specific wear rates of the samples were determined by examining the 2-D profiles of the wear tracks.

It was determined that while CP-Ti was completely composed of the  $\alpha$  phase, with the addition of Nb  $\beta$  phases formed, Ti40Nb alloy was almost completely composed of the  $\beta$  phase. Because of  $\beta$ -Ti with a body-centred cubic structure is prone to plastic deformation, it has been observed that the hardness and wear resistance decrease with Nb addition.

Boriding was carried with the paste boriding method at different temperatures by using Nano Boron Powder which is taken from Pavezyum Kimya San. Dış. Tic. A.Ş.. After boriding, the characterization processes were repeated. Also, an Energy-dispersive X-Ray spectrometer (EDX) was used to determine the amount of the elements in the coatings.

As a result of XRD analysis,  $\alpha$ -Ti and  $\beta$ -Ti peaks from the substrate material, as well as TiB, TiB<sub>2</sub> and NbB<sub>2</sub> peaks were detected on the surface of the samples that boronized at 900 °C. With the increase in boriding temperature, the  $\beta$ -Ti peak from the substrate material was seen only on Ti40Nb alloy at 1000 °C and no peaks were observed from the substrate material when the temperature increased to 1100 °C. This shows that the coating thickness increases with an increase in temperature. It was also observed that diboride peaks shifted to lower angles with the addition of Nb. Shifting occurs due to Nb atoms with larger atomic size distorting the lattice by displacing Ti atoms in the TiB<sub>2</sub> lattice structure.

At 900 °C, the boride layer was very thin and discontinuous, but as the temperature increased, it became more uniform and continuous. While no cracks were observed on the boron layers formed at 900 and 1000 °C, cracks and ruptures were observed in Ti30Nb and Ti40Nb alloys with high Nb addition at 1100 °C. It is thought that these cracks and ruptures are caused by thermal expansion coefficients differences between substrate and coating, which cause thermal stresses during cooling.

EDS analysis showed that while Ti and B were detected on the boron layer of the CP-Ti samples, Nb was also detected when Nb was added to the substrates. Hardness measurements were carried out on the samples borided at 1100 °C, which gives the highest boride layer thickness. The highest average hardness value was obtained on CP-Ti with 2674 HV<sub>0.025</sub>, while the hardness of the boron layer decreased with the Nb addition, and it was obtained as 2460 HV<sub>0.025</sub> on Ti40Nb. It has been evaluated that this is due to the fact that NbB<sub>2</sub>'s hardness is lower than TiB<sub>2</sub>.

As a result of the wear tests, a significant amount of plastic deformation was observed on the untreated samples, while after boriding, the counter-ball polished the surface and no obvious wear scars were observed. While the coefficient of friction and wear rate increased with Nb addition on untreated samples, a decrease was observed on the borided samples.

The wear surfaces of the borided samples and the counter balls used in the wear tests were inspected. It was determined that the counter balls had experienced severe plastic deformation and material transfer to the sample surfaces. As a result of the wear test of the CP-Ti sample with the highest boron layer hardness, the counter ball was severely worn and transferred to the material surface, while the decrease in the coating hardness with the increase in Nb decreased the amount of wear on the counter ball and consequently the material transfer. The decrease in the hardness of the boron layer

with the addition of Nb caused a decrease in the friction coefficients by reducing the wear on the counter ball and accordingly the material transfer. The results emphasize that  $\beta$ -type Ti-Nb alloys which are planned to be used as implant materials, show better tribological properties after boriding.





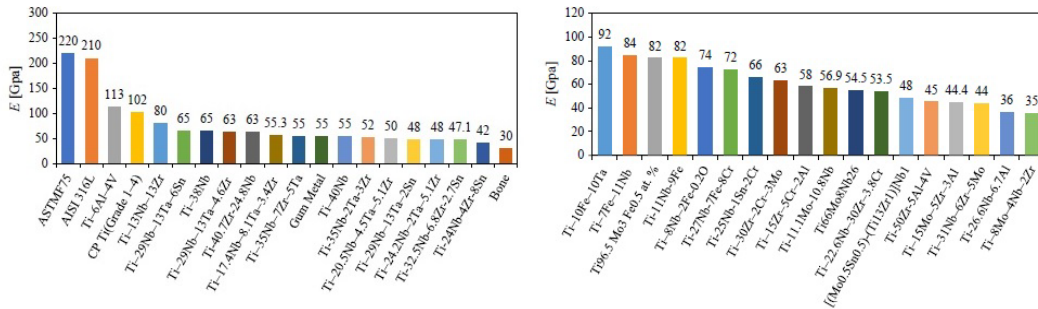


## 1. GİRİŞ

Titanyumun (Ti) keşfi 1791 yılında Gregor adlı bir İngiliz rahibin manyetit içinde bilinmeyen beyaz bir metal oksit ( $TiO_2$ ) bulmasına kadar izlenebilir. Ancak titanyumun yüksek aktivitesi nedeniyle  $TiO_2$ 'ten güçlükle ayrıştırılabilmektedir. Kroll'un geliştirmiş olduğu yöntem ile magnezyum kullanılarak titanyumun  $TiO_2$ 'den indirgenmesi 1940 yılında ortak bir yol haline gelmiştir [1]. Titanyum bir zamanlar nadir bulunan bir element olarak kabul edilirken günümüzde uzay, savunma sistemi ve biyomedikal endüstrilerinde kullanılan en önemli metallere biri haline gelmiştir [2,3].

Biyomedikal implant malzemesi olarak kullanılacak malzemelerin; toksik element içermemesi veya çok az içermesi, insan dokusuna (kemik gibi) benzer uygun mekanik özellikler, biyo-uyumluluk, korozyon ve aşınma direnci özellikleri göstermesi istenmektedir. Bu özelliklere sahip en uygun metalik biyomalzeme olarak paslanmaz çelikler, Co-Cr alaşımları, saf Ta, saf Nb, Ti ve Ti alaşımları kullanılmaktadır [4,5]. Bu malzemeler arasında CP-Ti (ticari saflıktaki titanyum) sahip olduğu osseointegrasyon kabiliyeti (canlı kemik ile yük taşıyan implantın yüzeyi arasında oluşan bağlantı), yüksek özgül mukavemet, nispeten düşük elastisite modülü ve yüksek korozyon direnci özellikleri nedeniyle Ni, Co ve Cr gibi insan vücuduna zararlı bazı elementler içeren 316L paslanmaz çelik ve Co-Cr alaşımlarına alternatif olarak gösterilmiştir [6–8]. Buna karşın sert doku nakli ya da şiddetli aşınmaya maruz kalacak yüksek mukavemet gerektiren biyomalzemelerde CP-Ti gerekli mekanik özellikleri karşılayamamaktadır [9]. Bu sınırlamanın önüne geçebilmek için CP-Ti yerine başta Ti-6Al-4V alaşımı olmak üzere  $\alpha + \beta$  tipi titanyum alaşımları kullanılmaya başlanmıştır [10]. Ancak Ti-6Al-4V alaşımı, insan vücuduna yayıldığında ciddi problemlere sebep olabilecek V ve Al toksik elementlerini içermektedir. Vücut içerisinde oluşturabileceği olası toksikliğin önlenmesi için V elementi Nb ve Fe ile değiştirilerek Ti-6Al-7Nb ve Ti-5Al-2.5Fe olmak üzere vanadyum bulundurmeyen iki yeni  $\alpha + \beta$  tipi titanyum alaşımı geliştirilmiştir [11,12]. Ti-6Al-4V ile karşılaştırıldığında iki alaşımda daha üstün mekanik ve metalurjik özellikler

göstermiştir. Ancak gerçekleştirilmiş olan birkaç çalışma  $\alpha$  ve bazı  $\alpha + \beta$  tipi titanyum alaşımlarının gerilme kalkanı etkisine neden olan insan kemiğinin elastisite modülünden oldukça yüksek değerler gösterdiği gözlemlenmiştir [9]. Bunun önüne geçmek adına düşük elastisite modülüne sahip  $\beta$  tipi titanyum alaşımları (Şekil 1.1) geliştirilmiştir [13–16]. Bu alaşımlar arasında Ti-15Mo, Ti-13Nb-13Zr, Ti-12Mo-6Zr-2Fe, Ti-35Nb-5Ta-7Zr, Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr ve Ti-Nb alaşımları öne çıkmaktadır [17–20].



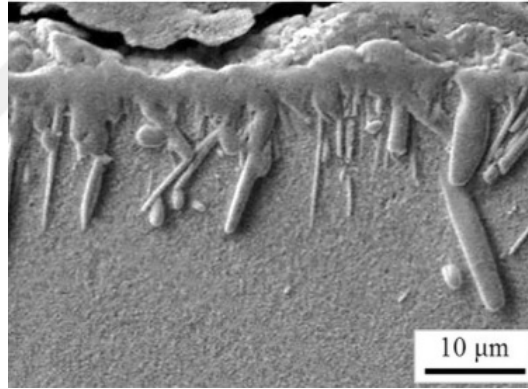
**Şekil 1.1 :** İmplant malzemesi olarak kullanılan bazı titanyum ve diğer alaşımların elastisite modülleri [21].

Bu alaşımlar döküm ve çeşitli toz metalurjisi (TM) yöntemleri ile üretilebilmektedirler [22,23]. TM yöntemleri döküm kusurlarından kaçınmak, net şekle yakın ürün elde ederek malzeme sarfiyatını minimuma indirmek ve üretimde maliyeti düşürmek açısından avantajlıdır. Ayrıca yüksek ergime sıcaklığına sahip ve işlenmesi zor alaşımların üretimi için tercih edilmektedir [24]. Bunlara ek olarak TM ile üretilmiş malzemelerdeki kontrol edilebilen poroz yapı, kan ve kemik hücrelerinin implant ile kemik dokusu arasında ilerlemesini kolaylaştırdığından daha sıkı bir bağlanma sağlamaktadır. [25–28].

Diğer taraftan  $\beta$ -Ti alaşımları da dahil olmak üzere titanyum alaşımlarının ana problemi sahip oldukları zayıf tribolojik özellikleridir [29,30]. Biyomedikal uygulamalarda sürtünmenin etkisiyle tribo-kimyasal reaksiyonlar sonucunda oluşan kararsız yüzey oksit filmi kuvvetli oksidatif aşınmaya neden olmaktadır. Ayrıca Ti ve alaşımları sahip oldukları zayıf sertlik değerleri nedeniyle implant temas yüzeylerinde gevşeme ve takılmalara neden olabilmektedirler. Bu sınırlandırmaların giderilmesi için titanyum alaşımlarının yüzey özelliklerinin geliştirilmesi gerekmektedir. İmplant malzemesinin yüzey yapısı, mekanik özellikleri ve biyoaktivitesini geliştirmek için termal püskürtme, iyon yerleştirme, alkalik ısıtma, sol-gel uygulamaları, anot ve mikro

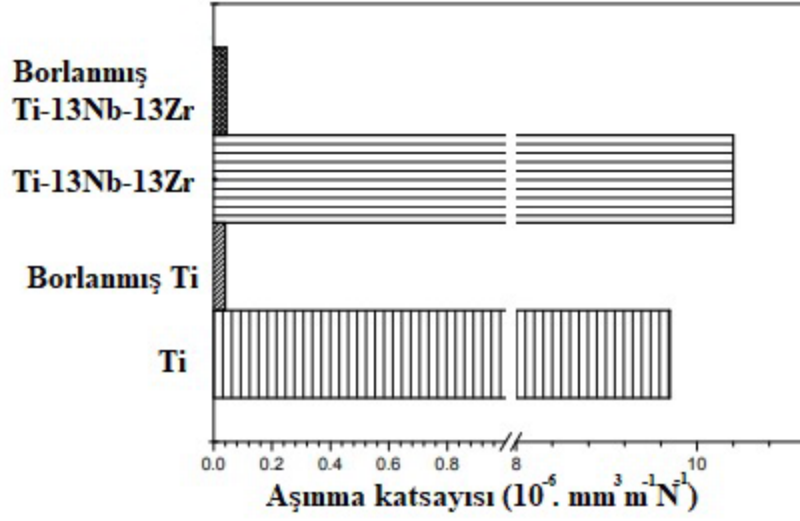
ark oksidasyon ve borlama gibi çeşitli yüzey modifikasyon teknikleri uygulanmaktadır.

Borlama titanyum alaşımlarının tribolojik özelliklerinin geliştirilmesi için kullanılan etkili ve yaygın bir yöntemdir. Borlama işlemi, malzemenin katı, sıvı veya gaz bor kaynaklarında belirli süre yüksek sıcaklıklarda tutularak yüzeyine bor atomlarının difüzyonu ile gerçekleştirilmektedir. Sıcaklık ve süre malzeme tipine ve istenilen kaplama kalınlığına bağlı olarak değişmektedir. Borlama işlemi sonucunda oluşan bor tabakası malzemenin aşınma direncinin artmasına sebep olmaktadır [31–33]. Titanyumun borlanması, prosesin kolay ve ucuz olması, komplike ekipmanlara ihtiyaç duyulmaması ve karmaşık yüzeye sahip geometrilerinde kaplanabilmesinden ötürü oldukça avantajlıdır. Bor difüzyonu, Şekil 1.2’de gösterildiği gibi genellikle sürekli  $TiB_2$  dış katmanı ve bu katmanın altında ayırık iğnemi  $TiB$  iç katmanları şeklinde yüzeye nüfuz etmektedir [34]. Bor tabakasının sertliği proses parametrelerine bağlı olarak 850 ile 3300 HV arasında değişmektedir [35].

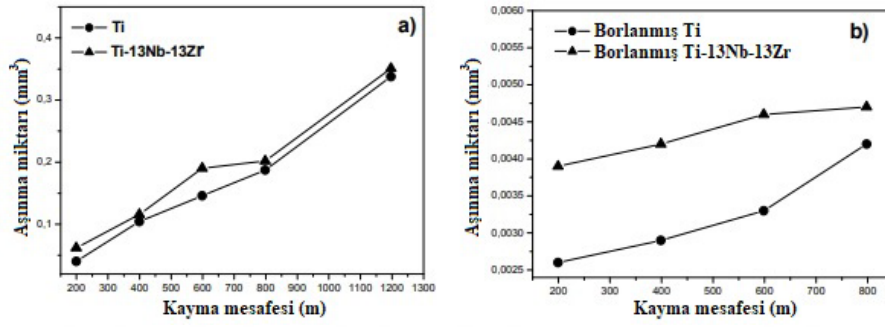


**Şekil 1.2 :** 24 saat borlanmış Ti45Nb alaşımının kesit SEM görüntüsü [3].

Borlanan Ti-13Nb-13Zr alaşımının ve saf titanyumun işlemsiz numunelere göre çok düşük aşınma göstedikleri ve her iki malzemenin de borlama işlemi sonrasında aşınma katsayılarında çok büyük düşüş gözlemlendiği Şekil 1.3 ve Şekil 1.4’te görülmektedir [3].



Şekil 1.3 : CP-Ti ve Ti-13Nb-13Zr alaşımının borlama öncesi ve sonrası aşınma miktarları [3].



Şekil 1.4 : Aşınma testi sonucunda CP-Ti ve Ti-13Nb-13Zr alaşımının aşınma katsayıları [3].

## 2. METALİK BİYOMALZEMELER

Metaller en yaygın olarak kullanılan biyomedikal malzemeler olup tıp alanının vazgeçilmezleridir. Metaller sahip oldukları yüksek mukavemet, yorulma direnci, korozyon direnci ve üstün elastisite modülü özelliklerinden ötürü ortopedi, dental ve çene cerrahisinde yük taşıyıcı uygulamalarda kalça, diz protezi ve dental implant olarak kullanılmaktadırlar. Bazı metal alaşımları ise stent, katater kılavuz teli, ortodontik tel ve koklear implantlar gibi cihazlarda daha aktif roller için kullanılmaktadır [36]. Genellikle ortopedik ve dental uygulamalarda paslanmaz çelikler, CoCr alaşımları ve ticari saflıktaki titanyum ve alaşımları; stent için paslanmaz çelikler, nitinol (Ni-Ti alaşımı, Nickel Titanium-Naval Ordnance Laboratory) ve elgiloy (Co alaşımı); biyobozunurluğun arzulandığı kısa vadeli uygulamalarda ise magnezyum alaşımları kullanılmaktadır [12,37,38].

### 2.1. Paslanmaz Çelikler

Paslanmaz çeliklerin biyomedikal endüstrisine girmesinden önce implantlar genellikle daha düşük korozyon direnci ve mekanik özellikler gösteren saf metallerden imal ediliyorlardı [39]. Bu sınırlamalar daha üstün mekanik özelliklere ve korozyon direncine sahip 18-8 paslanmaz çeliğinin (modern sınıflandırma ile 302 kalite) geliştirilmesiyle bir ölçüde giderildi. Daha sonra klorür çözeltisinde (tuzlu su) korozyon direncini arttırmak adına düşük miktarda molibden içeren 18-8sMo paslanmaz çeliği piyasaya sürüldü. Bu alaşım 316 paslanmaz çelik olarak tanınmaya başlandı. 1950'lerde 316 paslanmaz çeliğin karbon içeriği, tuzlu suya karşı daha iyi korozyon direnci ve duyarlılığı minimuma indirmek için karbon oranı %0,08'den %0,03'e düşürüldü ve bu nedenle 316L paslanmaz çelik olarak bilinmeye başlandı [36,39,40]. Tek fazlı östenitik 316L (18Cr-14Ni-2.5Mo) paslanmaz çelikler günümüzde implant yapımında en çok kullanılan paslanmaz çeliklerdir. İmplant uygulamalarının yanı sıra cerrahi ve dişçilik aletlerinin imalatında da yaygın olarak kullanılmaktadır [37].

## 2.2. Kobalt Alaşımları

Kobalt (Co) esaslı implantlar, paslanmaz çelik ve Ti alaşımlarına kıyasla daha yüksek aşınma direncine sahiptirler ve bu nedenle femur başı ile kemik veya plaka arasındaki doğrudan temasın aşınmaya yol açabileceği yapay kalça eklemlerinde yaygın olarak kullanılmaktadırlar [12]. Bu malzemelere genellikle kobalt-krom (CoCr) alaşımları denmektedir. Temel olarak iki türü vardır: biri genellikle dökümde kullanılan CoCrMo alaşımı, diğeri ise genellikle (sıcak) dövme ile şekillendirilen CoNiCrMo alaşımıdır. Dökülebilir CoCrMo alaşımı, dişçilikte ve yapay eklem yapımında uzun süredir kullanılmaktadır. Dövme CoNiCrMo alaşımı daha yüksek mukavemete sahiptir ancak Ni potansiyel olarak toksik olduğundan, yalnızca ek mukavemetin gerekli olduğu yüklerin bindiği eklemler (diz ve kalça gibi) için protezlerin gövdelerini yapmakta kullanılmaktadır [39,40]. Dövme CoNiCrMo alaşımından üretilmiş eklem implantlarının görüntüsü Şekil 2.2’de verilmiştir.



Şekil 2.1 : Dövme CoNiCrMo alaşımından yapılmış bazı eklem implantları [41].

CoCr’un biyouyumluluğu ve osseointegrasyon kabiliyeti titanyumdan düşüktür. Bu nedenle klinik ortamlarda, vidalar gibi kemikle doğrudan temas halinde olacak elemanlar için Ti kullanılırken, kemikle arayüz oluşturmayan omurga sabitleme çubukları gibi elemanlar için CoCr kullanılmaktadır [39].

CoCr alaşımlarının iki temel elementi %65 Co’ya kadar katı çözelti oluşturur. Molibden, döküm veya dövme sonrasında daha yüksek mukavemet sağlayan ince tanelerin oluşumu için eklenir. Cr, alaşımın katı çözelti sertleşmesini arttırmasının yanında korozyon direncini de arttırmaktadır [36].

### 2.3. Titanyum ve Alaşımları

İmplant üretimi için titanyum kullanma girişimleri 1930'ların sonlarına dayanmaktadır. Paslanmaz çelik ve Vitallium® (CoCrMo alaşımı) gibi titanyumun da kedi femurlarında tolere edildiği bulunmuştur. Titanyumun hafifliği (316 paslanmaz çelik 7,9 g/cm<sup>3</sup>, döküm CoCrMo 8,3 g/cm<sup>3</sup>, dövme CoNiCrMo 9,2 g/cm<sup>3</sup> ile karşılaştırıldığında 4,5 g/cm<sup>3</sup>) ve iyi mekanik kimyasal özellikleri implant uygulamaları için göze çarpan özellikleridir [40].

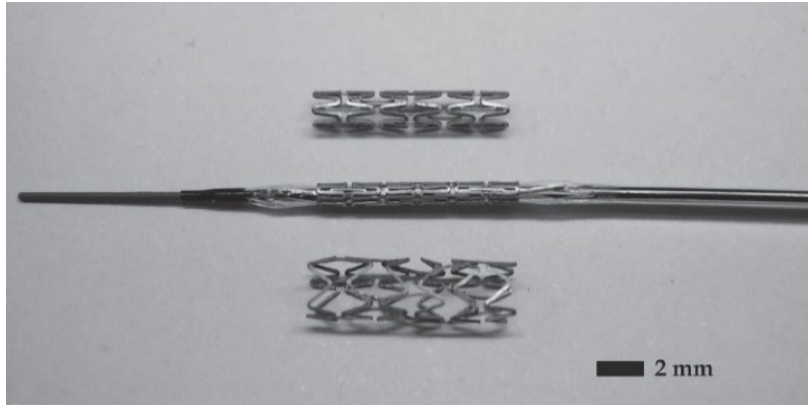
İmplant malzemesi olarak kullanılan titanyum ve alaşımlarının geliştirilmesi, biyomalzemelerin araştırma hedefini mükemmel bir şekilde yansıtmaktadır. İlk olarak, paslanmaz çelikler ve CoCr alaşımları Ni, Co ve Cr gibi zararlı elementler içerdikten, 316L paslanmaz çelik ve CoCr alaşımlarına alternatif olarak sahip olduğu üstün biyouyumluluk ve korozyon direnci özellikleri sebebiyle CP-Ti sunuldu [9]. Ni toksisitesine bağlı dermatit gibi cilt hastalıkları ve çok sayıda hayvan çalışmasında Co varlığına bağlı olarak kanserojen etki gözlemlenmiştir [17]. Üstün özelliklerine rağmen, CP-Ti'nin mekanik özellikleri sert doku değişimi ya da yoğun aşınmanın yaşandığı yüksek mukavemetin gerekli olduğu bazı durumlarda biyomalzemelerin gereksinimlerini karşılayamamaktadır. Bu tür kısıtlamaların üstesinden gelmek için başta Ti-6Al-4V alaşımı olmak üzere  $\alpha + \beta$  tipi titanyum alaşımları geliştirilmiştir [10]. Ti-6Al-4V başlangıçta özellikle havacılık için genel yapısal malzemeler olarak kullanılmak üzere tasarlanmış ancak daha sonrasında biyomedikal uygulamalar için de benimsenmiştir. Ancak Ti-6Al-4V alaşımı insan vücuduna salındığında ciddi sorunlar oluşturan toksik Al ve V elementlerini içermektedir. Bu nedenle Ti-6Al-4V'deki V, V'ye kıyasla canlı vücut için daha güvenli olduğu bilinen diğer  $\beta$ -stabilizör Fe ve Nb elementleri ile değiştirilerek Ti-6Al-7Nb ve Ti-5Al-2.5Fe olmak üzere iki yeni  $\alpha + \beta$  tipi titanyum alaşımı geliştirilmiştir [11,12,42]. Her iki alaşımda Ti-6Al-4V ile karşılaştırıldığında iyi mekanik özellikler göstermektedir. Ancak bu malzemelerin elastisite modülleri kemiğinkinden yüksektir ve bu durum gerilme kalkanı etkisine neden olmaktadır [13,14]. Bu nedenle düşük elastisite modülüne sahip  $\beta$  tipi titanyum alaşımları gerilme kalkanı etkisini hafifletmek için kapsamlı şekilde araştırılmıştır [13]. Bu alaşımlar arasında Ti-15Mo, Ti-13Nb-13Zr, Ti-12Mo-6Zr-2Fe, Ti-35Nb-5Ta-7Zr ve Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr [18–20]. Özellikle Ti-Nb-Ta-Zr alaşımlarının elastisite modülleri (48-55 GPa) Ti-6Al-4V'nin neredeyse yarısı kadardır [43–45]. Biyomedikal uygulamalar için

geliştirilen Ti bazlı alaşımlar arasında 40GPa ile en düşük elastisite modülüne sahip alaşım Ti-35Nb-4Sn alaşımıdır. Buna rağmen elastisite modülü kortikal kemikten (10-30 GPa) hala büyüktür [46].

#### 2.4. TiNi Şekil Hafızalı Alaşımlar

Metalik biyomalzemeler esas olarak hasar görmüş sert dokuyu değiştirmek için kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra yumuşak doku onarımı için kullanılacak metalik biyomalzemeler için farklı malzeme seçimleri yapılmalıdır. Bu durumun en iyi örneği Şekil 2.4'te görüntüsü verilmiş olan, tıkanan damarlardaki kan akışını sağlamak için kullanılan stentlerdir. Stent yapıları için kullanılan ana malzemeler paslanmaz çelik, nitinol ve elgiloydur [12].

Titanyum-nikel alaşımları deforme edildikten sonra ısıtıldıklarında eski şekillerine dönmelerini sağlayan alışılmadık bir özelliğe sahiptirler. Bu durum şekil hafıza etkisi, bu tür alaşımlar ise şekil hafızalı alaşımlar olarak adlandırılmaktadır. TiNi ya da NiTi oda sıcaklığına yakın sıcaklıkta olağanüstü bir şekil hafıza etkisi göstermektedir. Geçiş sıcaklığı altında deforme edildiğinde sıcaklığın artmasıyla birlikte eski şekillerine geri dönmektedirler [36]. Yaygın olarak bilinen NiTi alaşımı tek fazlı 55-Nitinoldur (ağırlıkça %55 ya da atomca %50 Ni içeren).



Şekil 2.2 : Biyobozunur stent görüntüsü [41].



## 2.5. Magnezyum Alaşımları

Kalıcı metalik implantlar yerine biyo        r metallerin kullanılması, tam doku yenilenmesinin beklendiği uygulamalar için daha iyi kırık fiksasyonu sağlayabilmektedir. G        de magnezyum, demir ve çinko alaşımları, vücut içerisinde biyo-uyumluluk, kontrollü biyobozunma ve kemiği desteklemek için sundukları yeterli mekanik özelliklerden ötürü ortopedik ve kardiyovasküler kullanımlar için en çok araştırlan biyobozunur metallerdir [47].

Biyobozunur malzemeler arasında Mg, yüksek özgül mukavemeti, nistepen düşük elastisite modülü (41 GPa) ve düşük yoğunluğu (1,74 g/cm<sup>3</sup>) kemiğe oldukça yakındır ve böylece gerilme kalkanı riskini en aza indirir [48,49]. Mg, vida, çubuk, metal plaka olarak   killendirilebilir; bunlar implante edildikten sonra mekanik olarak destek sağlar ve aşama aşama bozunarak büyüyen kemik dokusu için yeterli alan oluşturur. Kademeli bozunma ayrıca kemik dokusu üzerindeki kuvvetin kademeli olarak artmasını sağlayarak kemik dokusunun yoğunluğu ve dayanımına katkı sağlar. Nihayetinde biyobozunur implant tamamen bozunup vücuttan atılarak kalıcı Ti ve Co implantlarında gözlenen metal hassasiyeti en aza indirilmiş olur [39].



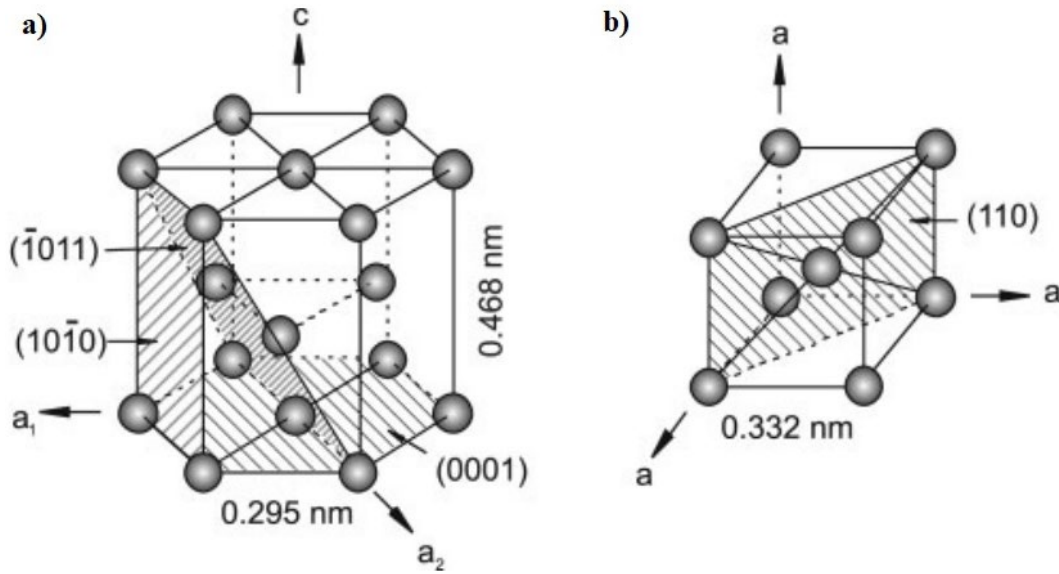
### **3. TİTANYUM ALAŞIMLARINDA BİYOMEDİKAL UYGULAMALARA YÖNELİK ÇALIŞMALAR**

Yüksek özgül mukavemet, nispeten düşük elastisite modülü, yorulma direnci, korozyon direnci, biyouyumluluk vb. özelliklerinden ötürü Ti alaşımları iyi bir biyomalzeme tercihidir. Ancak uzun vadeli çalışmalarda Ti alaşımlarının kemiğe göre yüksek elastisite modülü nedeniyle gerilme kalkan etkisi ve düşük tribolojik özellikleri nedeniyle vücut içerisinde aşınmaya neden olduğu gözlenmiştir. Bu sorunların minimize edilmesi ve kullanılan alaşımların geliştirilmesi adına literatürde çeşitli çalışmalar yapılmıştır [21,50]. Bu bölümde Ti ve alaşımlarında elastisite modülünü düşürmeye ve tribolojik özellikleri arttırmaya yönelik literatür çalışmaları incelenmiştir.

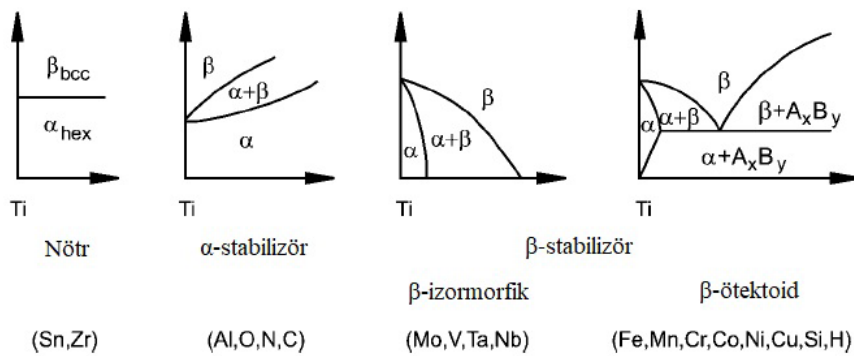
#### **3.1. Elastisite Modülünü Düşürmeye Yönelik Çalışmalar**

Mekanik biyouyumluluk, Ti alaşımlarının implant malzemesi olarak kullanılmasını etkileyen en önemli noktalardan biridir. Gerilme kalkanı etkisi, mekanik biyouyumluluk arasında tipik ve oldukça yaygın bir sorundur [51]. İmplant malzemeleri, kemikten daha yüksek elastisite modülüne sahip olduğundan vücutta binen yükün büyük bir kısmını taşır. Kemik, yoğunluğunu ve sağlıklı yapısını korumak için yeterli dayanıma sahip değildir ve bu nedenle kemik kaybına nihai olarak implantın gevşeyerek yerinden çıkmasına yol açar. Bu nedenle yüksek elastisite modülüne sahip alaşımların gerilme kalkanına neden olması kolaydır ve femur başı gibi uzun vadeli implantasyonlarda sert doku yerine kullanılması uygun değildir [52]. Başarılı bir implantasyon için gerilme kalkanı etkisinden kaçınmak daha önemli hale gelmiştir. Bu etki, implant ile biyolojik kemiğin elastisite modüllerinin uyumsuz olmasından kaynaklandığı için düşük elastisite modülüne sahip Ti alaşımlarının geliştirilmesi hayati bir öneme sahiptir [53–55].

Yukarıda da bahsedildiği gibi sitotoksisite (hücre zehirlenmesi), biyomalzemeler için çok önemli bir faktördür. Düşük modüllü Ti alaşımlarının geliştirilmesi için toksik olmayan  $\beta$  stabilizör elementler kullanılmaktadır [55]. Hegzagonal sıkı paket (HSP) kristal kafes yapısına sahip olan  $\alpha$ -titanyum, yaklaşık 883°C civarında allotropik dönüşüm göstermekte iken, titanyuma  $\beta$  stabilizör elementlerin ilavesi ile geçiş sıcaklığını düşürerek hacim merkezli kübik (HMK) yapıdaki  $\beta$  fazına dönüştürür. HSP yapıdaki  $\alpha$ -titanyum ve HMK yapıdaki  $\beta$ -titanyum fazlarının atomik birim hücreleri Şekil 3.1’de ve alaşım elementlerinin Ti faz diyagramına etkisi Şekil 3.2’de verilmiştir.



Şekil 3.1 : a) HSP  $\alpha$  ve b) HMK  $\beta$  fazlarının kristal yapılarının şematik gösterimi [56].



Şekil 3.2 : Çeşitli alaşım elementlerinin Ti alaşımlarının faz diyagramlarına etkisi [56].

HMK kristal yapısındaki kayma sistem sayısının HSP kristal yapısındakinden fazla oluşu HMK yapıdaki plastik deformasyonu kolaylaştırmakta ve bu durum  $\alpha$  fazına kıyasla  $\beta$  fazının daha yüksek sünekliğe sahip olmasını sağlamaktadır.  $\beta$ -tipi alaşımların düşük elastisite modülüne sahip olması da bu durumdan kaynaklanmaktadır [9]. Bu bölümde literatür çalışmalarındaki bazı elementlerinin Ti alaşımlarının elastisite modüllerine etkisinden bahsedilecektir.

Wang ve arkadaşları [57], vakum sinterleme ile üretmiş oldukları Ti-xZr (x=5, 15, 25, 35, 45 %ağ.) ikili alaşımları üzerinde yaptıkları çalışmada, elastisite modülü 59,5 GPa olan Ti-5Zr alaşımının Zr katkısıyla birlikte Ti-35Zr alaşımında 53,5 GPa'ya düştüğünü gözlemlemişlerdir. Elastisite modülünün, CP-Ti ile karşılaştırıldığında (~105 GPa) neredeyse yarısı olduğu, ancak her alaşımdaki %~9 oranındaki porozite miktarı da düşünüldüğünde Zr ilavesiyle çok büyük miktarda düşüş görülmemektedir.

Yan ve arkadaşları [58], seçici lazer ergitme yöntemiyle ürettikleri Ti-15Ta-xZr (x=1,5, 5,5, 10,5, 15,5 %ağ.) alaşımları üzerinde yaptıkları çalışmada, %10,5 Zr katkısının en düşük elastisite modülüne sahip olduğunu ( $42,93 \pm 3,28$  GPa), bu değer diğer alaşımlara kıyasla insan kortikal kemiğine (30-40 GPa) yakın ancak hala üstünde olduğunu ve bu durumun optimal seçici lazer ergitme parametreleri ile çözülebileceğini bildirmişlerdir.

Yılmaz ve arkadaşları [59], toz enjeksiyon kalıplama yöntemi ile ürettikleri Ti-16Nb-xZr (x=0, 5, 10, 15 %ağ.) alaşımlarında Zr ilavesi ile alaşımın elastisite modülünün (100-103GPa) dikkate değer ölçüde değişmediğini bildirmişlerdir.

Zhou ve arkadaşları [60], Ti-xTa (x=10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 %ağ.) alaşımları üzerinde yaptıkları çalışmada Ta ilavesi ile birlikte elastisite modülünün önce düşerek Ti-30Ta alaşımında 69 GPa, sonrasında artarak Ti-50Ta alaşımında 88 GPa, sonrasında tekrar azalarak Ti-70Ta alaşımında 67GPa ve son olarak Ta miktarının artmasıyla elastisite modülü değerinin saf Ta'ya yaklaşarak Ti-80Ta alaşımında ~100GPa'a ulaştığını gözlemlemişlerdir. Ayrıca Ta'nın toksik davranış göstermediği ve Ti-Ta alaşımlarının CP-Ti'ye göre daha üstün korozyon ve biyouyumluluk gösterdiklerini belirtmişlerdir.

Zhang ve arkadaşları [61], döküm yöntemiyle üretmiş oldukları Ti-xNb (x=0, 5, 10, 15, 20, 25 %ağ.) alaşımlarında Nb katkısıyla çekme mukavemetinin arttığını ve elastisite modülünün CP-Ti'ye (105 GPa) kıyasla oldukça düştüğünü (69-87 GPa) gözlemlemişlerdir.

Pereira ve arkadaşlarının [62] yüksek oranda Nb içeren Ti-xNb (x=50, 80, 90 %ağ.) alaşımları üzerine yapmış oldukları çalışmada, en düşük elastisite modülü Ti-50Nb alaşımında (79 GPa) elde edilmiştir. Nb oranının daha fazla artmasıyla, elastisite modülü artarak Nb'nin elastisite modülüne (99 GPa) yaklaşmıştır.

Majumdar ve arkadaşları yaptıkları çalışmada [63], döküm yöntemiyle üretmiş oldukları  $\beta$ 'ya yakın Ti-13Zr-13Nb (TZN) ve  $\beta$  tipi Ti-35Nb-5.7Ta-7.2Zr (TNTZ) alaşımlarını sıcak haddeledikten sonra ısıtma işlemi tabii tutarak elastik modüllerini saf Ti ile nano-indentasyon ve ultrasonik ölçüm yöntemini kullanarak karşılaştırmışlardır. Her iki teknikle de elastisite modülleri ölçülen CP-Ti'nin, standart değer olan 105 GPa'a yakın olduğu;  $\beta$ 'ya yakın TZN'nin CP-Ti'den daha düşük elastisite modülüne sahip olduğu (~70,75 GPa); tamamen  $\beta$  olan TNTZ'nin ise CP-Ti'nin elastisite modülünün neredeyse yarısı (58,5 GPa) olduğu gözlemlenmiştir.

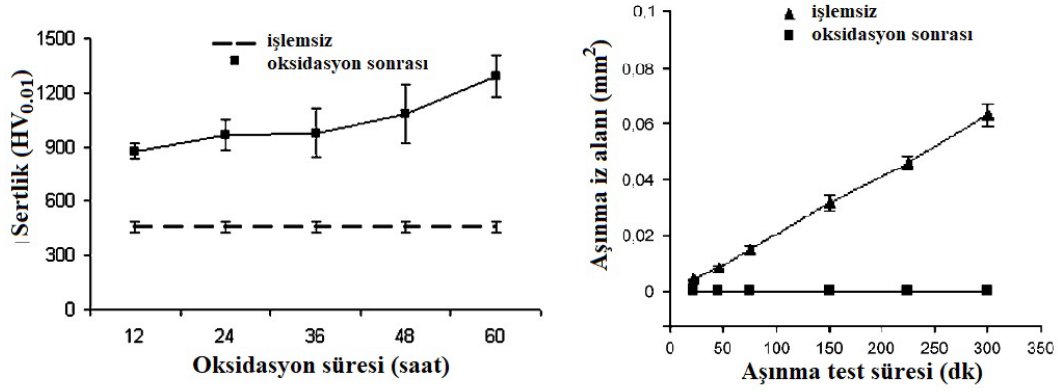
Bazı alaşım elementi ilaveleri katkısıyla elastisite modülü düşürülebileceği gibi toz metalurjisi yöntemiyle üretilmiş malzemelerde de porozite yardımıyla elastisite modülü düşürülebilmektedir. Yılmaz ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada [64], Ti-16Nb alaşımına hacimce %30, 50 ve 70 oranlarında boşluk yapıcı amonyum bikarbonat ( $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ) katarak porozitenin malzemenin mekanik ve elektrokimyasal özelliklerine etkisini incelemişlerdir. Boşluk yapıcı  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  ilavesiyle Ti-16Nb alaşımında sırasıyla %23,38, 41,87 ve 60,97 oranlarında porozite elde edilmiş olup, porozite artışıyla birlikte elastisite modülü 100 GPa'dan 20 GPa'ya kadar düşmüştür. %60,97 porozite oranına sahip alaşımın yoğunluğunun ( $1,91 \text{ g/cm}^3$ ) kortikal kemiğe ( $1,85 \text{ g/cm}^3$ ) oldukça yakın olduğu tespit edilmiş. Ayrıca porozitelerin kemik hücresi büyümesi, damar oluşumu ve mineralizasyona olanak sağlayacağı da bildirilmiştir. Sonuç olarak yüksek poroziteli Ti-16Nb alaşımının mekanik özelliklerinin kortikal kemiğe oldukça benzer oluşu nedeniyle gerilme kalkanı etkisi minimize edilmiştir.

### 3.2. Aşınma Direncini Arttırmaya Yönelik Çalışmalar

Sahip oldukları zayıf tribolojik özellikler, aşınma ile ilgili mühendislik uygulamalarında kullanılan titanyum alaşımlarının hizmet ömrünü uzatmak için yüzey özelliklerinin iyileştirilmesini gerektirir. Artan yüzey sertliği, sürtünmeyi azalttığı ve adeziv ve abrasif aşınmaya karşı direnci geliştirdiği için, biriktirme ve difüzyonel işlemler dahil olmak üzere çeşitli yöntemler kullanılabilir. Sert kaplamalar çoğunlukla kimyasal ve fiziksel buhar biriktirme işlemleriyle uygulanmaktadır. Ancak, zorlu hizmet koşullarında kapsamlı kullanım için birkaç sınırlayıcı faktör vardır. Bu kaplamalar nispeten incedir ve yetersiz alt tabaka desteği, nispeten zayıf yapışma ve lokalize korozyon nedeniyle başarısız olabilir.

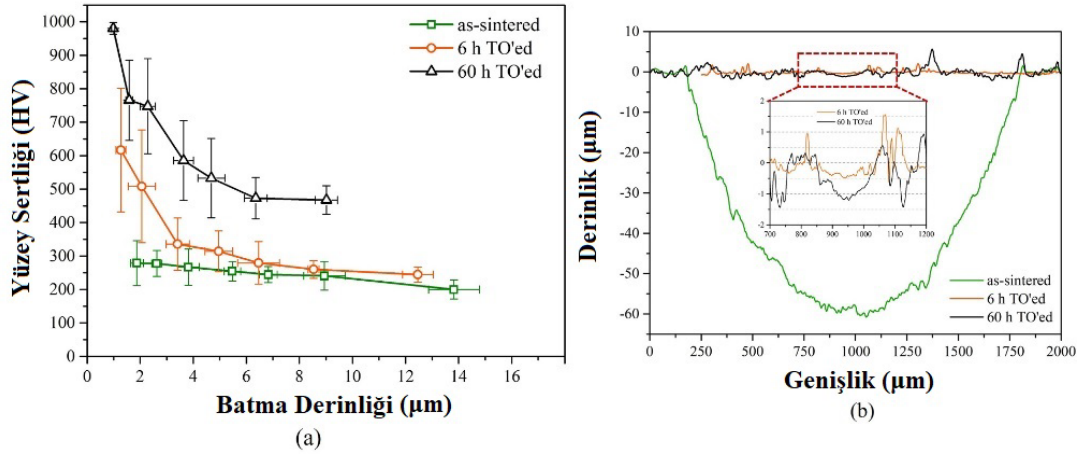
Difüzyon ile gerçekleştirilen yüzey sertleştirme işlemleri, sertliğin en dış yüzeyden yumuşak alt tabakaya doğru kademeli olarak geçişine imkan sunan iyi yapışma özelliğine sahip yüzeyler üretme avantajı sağlar. Bu nedenle difüzyonel işlemler titanyum ve alaşımlarının aşınma dirençlerini geliştirmek için yüksek bir potansiyele sahiptirler [65]. Bu bölümde literatürdeki titanyum alaşımları üzerine yapılmış olan difüzyonla yüzey sertleştirme işlemlerinden oksidasyon, nitrasyon ve borlama çalışmalarından bahsedilecektir.

Güleryüz ve Çimenoglu [66], Ti-6Al-4V alaşımının termal oksidasyonu üzerine yapmış oldukları çalışmada, 600 °C’de 60 saatlik oksidasyon sonucunda 1 µm’lik oksit tabakası ve 8 µm’lik oksijen difüzyon derinliği elde etmişlerdir. Sertlik ölçümü ve aşınma sonucunda oluşan kayıp Şekil 3.3’te verilmiştir. Yapılan sertlik ölçümleri sonucunda, işlem görmemiş numunelerin sertlik değeri 454 HV<sub>0.01</sub> ölçülürken, işlem görmüş numunelerin sertlik değerlerinde büyük bir artışla yüzeyde 1300 HV<sub>0.01</sub>’ye kadar çıktığı görülmüştür. Yapılan aşınma testleri sonucunda, işlem görmemiş numune yüzeyinde artan test süresiyle birlikte ciddi oranda aşınma gözlenirken, işlem görmüş numunelerde kayda değer bir aşınma görünmemiştir.



Şekil 3.3 : Termal oksidasyon öncesi ve sonrası sertlik ve aşınma izi alanları [66].

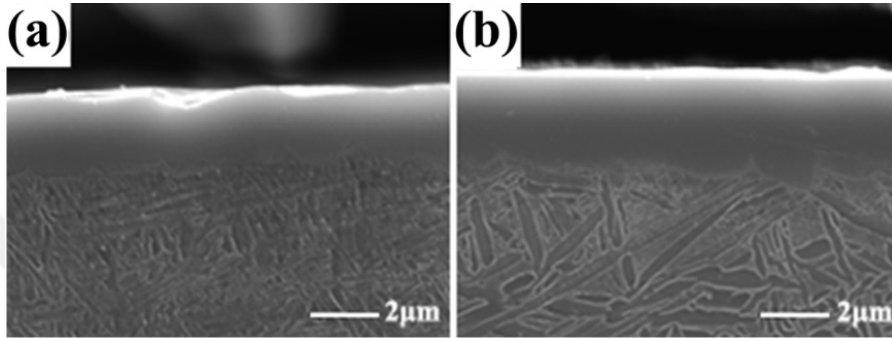
Ibrahim ve arkadaşları [67], Ti-23Nb alaşımı üzerine yapmış oldukları termal oksidasyon çalışmasında oksidasyon süresinin aşınma üzerindeki etkisini incelemişlerdir. 600°C’de 6 ve 60 saat gerçekleştirdikleri deneyde sırasıyla ~3 ve ~0.5  $\mu\text{m}$ ’lik oksidasyon tabakası elde etmişlerdir. Termal oksidasyon öncesi ve sonrası sertlik grafikleri ve aşınma izi profilleri Şekil 3.4’te verilmiştir. 60 saatlik oksidasyon sonucunda oksit tabakasının yüzeye yakın kısmında yaklaşık 980 HV sertlik değeri elde etmişlerdir. Simüle vücut sıvısında gerçekleştirilen aşınma testleri sonucunda, termal oksidasyon işleminin sürtünme katsayını ve aşınma miktarını ciddi ölçüde düşürdüğü gözlemlenmiştir.



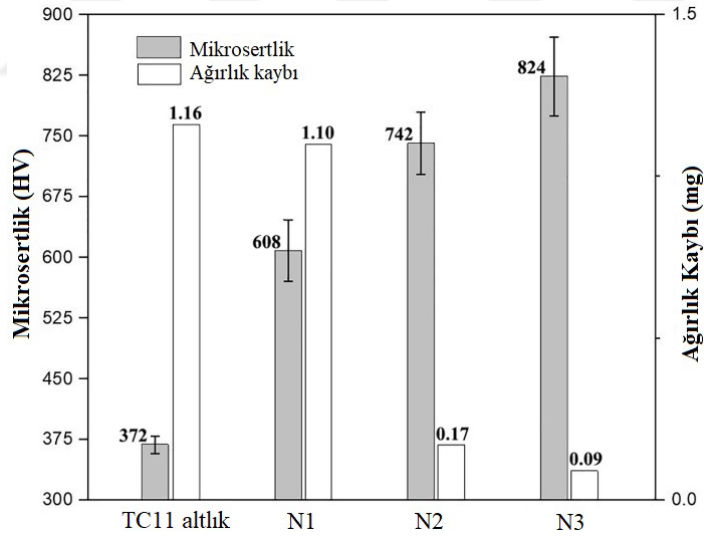
Şekil 3.4 : İşlem öncesi ve sonrası (a) sertlik grafiği, (b) aşınma profilleri [67].



Zong ve arkadaşları [68] Ti-6.5Al-3.5Mo-1.5Zr-0.3Si (TC11) alaşımı ile yaptıkları 1 (N1), 2 (N2) ve 3 (N3) geçişli laser nitrasyon çalışmasında, nitrasyon tabakasının morfolojisi ve tribolojik özelliklerini incelemişlerdir. Yapılan nitrasyon işlemleri sonucunda sırasıyla  $1,18 \pm 0,20$ ,  $2,46 \pm 0.17$  ve  $2.97 \pm 0.24$   $\mu\text{m}$ 'lik nitrür tabakası elde etmişlerdir. N2 ve N3 numunelerinin kesit görüntüleri Şekil 3.5'te verilmiştir. Sertlik ve aşınma deneyi sonucunda elde edilen aşınma miktarları Şekil 3.6'da verilmiş olup, mikrosertlik ölçümleri sonucunda sertliğin giderek artarak 824 HV'ye ulaştığı ve buna karşılık aşınma miktarının ciddi bir şekilde düştüğü gözlemlenmiştir.



Şekil 3.5 : Laser nitrasyon sonrası (a) N2, (b) N3 numunelerinin kesit görüntüleri [68].



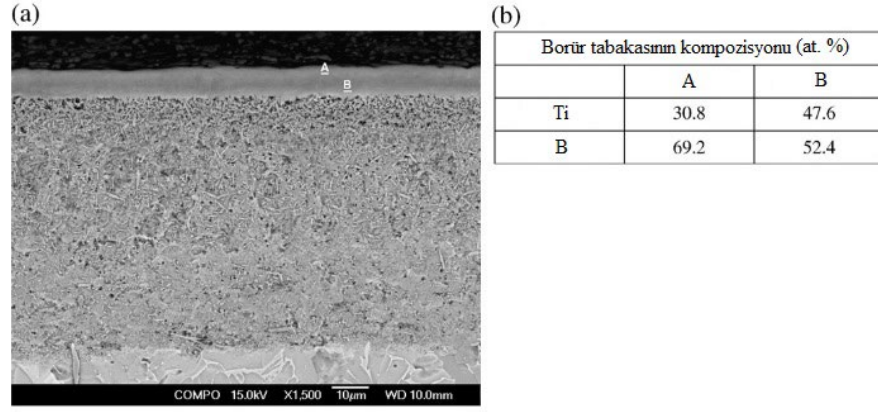
Şekil 3.6 : Laser nitrasyon öncesi ve sonrası ölçülen sertlik ve aşınma miktarları [68].

Siyahjani ve Çimenoglu [69], Ti-6Al-4V alaşımı üzerinde yapmış oldukları 1120  C 7 saat gaz nitrasyonu çalışmasında, şekil 3.7’de görüldüğü üzere yüzeyde yaklaşık 10  m kalınlığında çatlaksız ve üniform nitrür tabakası ve bunun altında 50  m kalınlığında difüzyon bölgesi elde etmişlerdir. İşlem öncesinde numune sertliği ortalama 400 HV iken, nitrasyon sonrasında kesitten yapılan sertlik ölçümlerinde yzeeye yakın bölgelerde sertlik yaklaşık ortalama 1600 HV olarak ölçülmüştür. Aşınma testleri sonucunda işlemsiz Ti-6Al-4V numunesi dikkate değer ölçüde ağırlık kaybı yaşarken, nitrasyon işlemi sonrasında çok yüzeysel bir aşınma gözlemlenmiştir.



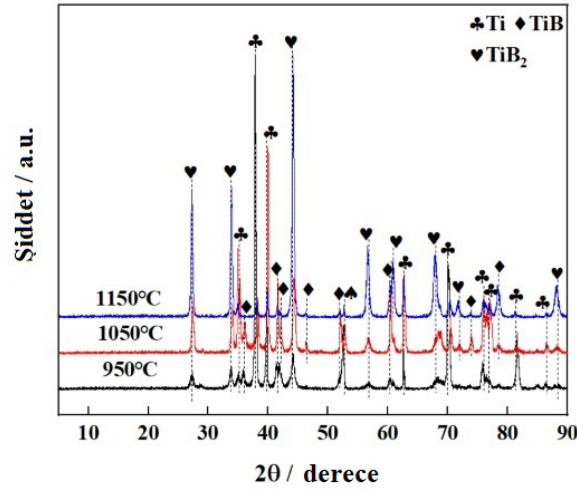
şekil 3.7 : Ti-6Al-4V alaşımının nitrasyon işlemi sonrası kesit grntş [69].

Atar ve arkadaşları, Ti-6Al-4V alaşımı ile yapmış oldukları 1100  C 2,5 saatlik kutu borlama çalışmasında [35], şekil 3.8’de de görüldüğü üzere yüzeyde TiB<sub>2</sub> ve TiB fazlarından oluşan 10  m kalınlığında üniform borür tabakası ve bunun altında yaklaşık 50  m kalınlığında bor difüzyon bölgesi elde etmişlerdir. Sertlik lmleri sonucunda, borür tabakasının sertlik değerlerinin yüzeyde 2700 HV<sub>0.025</sub>’den başlayarak 1500 HV<sub>0.025</sub>’ye düştüğü gözlemlenmiştir. Kuru (12N yük) ve yağlayıcı (20N yük) ile yapılan aşınma testleri sonucunda, işlemsiz numunelerde her iki durumda da karşıt bilyalarda ciddi plastik deformasyon belirtisi olan kaydırarak aşınma gözlemlenmiştir. Borlanmış numunelerde yapılan aşınma deneylerinde aşınma yüzeyinde plastik deformasyona dair herhangi bir kanıt görülmemiş olup, yüzeyi parlatacak derinlikte sığ çizikler gözlenmiştir. Bor tabakasında herhangi bir çatlama, delaminasyon veya dökülme görülmemiştir.

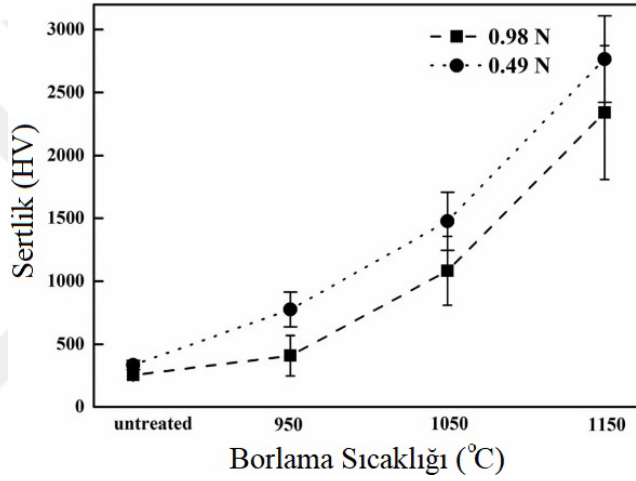


**Şekil 3.8 :** Borlanmış Ti-6Al-4V alaşımlarının (a) kesit SEM görüntüsü, (b) borür tabakasının dış ve iç yüzeylerinin EDX analiz sonuçları [35].

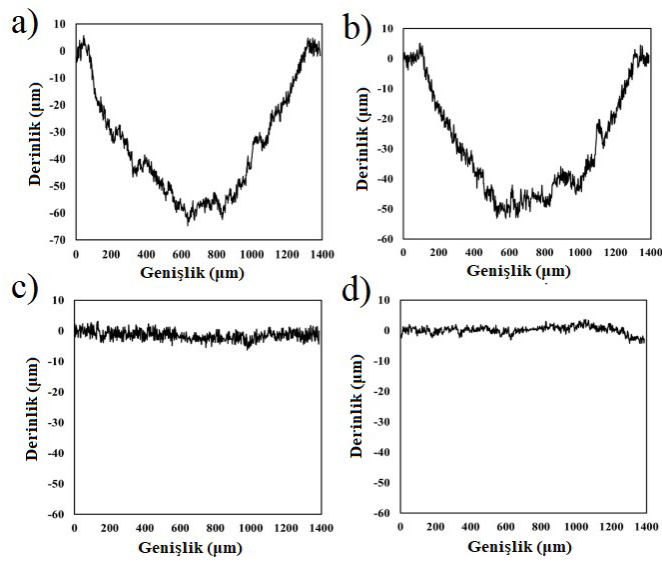
Chen ve arkadaşları [70], tuz banyosu kullanarak saf Ti'ye (Grade-2) yapmış oldukları farklı sıcaklıklardaki (950, 1050 ve 1150 °C'de 2 saat) borlama işleminde, sıcaklığın mikroyapı, kompozisyon ve oda sıcaklığındaki tribolojik davranışlar üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Gerçekleştirilen XRD analizleri sonucunda, bor tabakasının TiB<sub>2</sub> ve TiB fazlarından oluştuğu ve borlama sıcaklığının artışıyla birlikte difüzyon hızının artmasıyla TiB<sub>2</sub> faz pikleri TiB fazı piklerine baskın geldiği Şekil 3.9'da görülmektedir. 1150 °C'de gerçekleştirilen borlama işlemi sonucunda, yaklaşık 7,5 µm kalınlığında sürekli TiB<sub>2</sub> ve 22,5 µm kalınlıkta iğnemsî TiB tabakaları oluşmuştur. Saf Ti'nin sertliği 335 HV olarak ölçülürken, artan sıcaklıkla birlikte tabaka sertliği de artarak 1150 °C'de 2767 HV olarak ölçülmüştür. Farklı sıcaklıklardaki borlama işlemi sonucunda elde edilen sertlik değerleri Şekil 3.10'da verilmiştir. Gerçekleştirilen aşınma testleri sonucunda aşınma derinliği sıcaklığa bağlı olarak azalarak 55 µm'den 3 µm'ye kadar düşmüştür. Aşınma izlerinin iki boyutlu profilleri Şekil 3.11'de verilmiştir. Çalışma sonucunda, tuz banyosunda gerçekleştirilmiş borlama işlemi ile saf Ti üzerine sert ve aşınmaya dayanıklı bor tabakası oluşturularak malzemenin aşınma direncinin ciddi şekilde arttığı görülmüştür.



Şekil 3.9 : Farklı borlama sıcaklıklarına sahip numunelerin yüzeylerinin XRD desenleri [70].

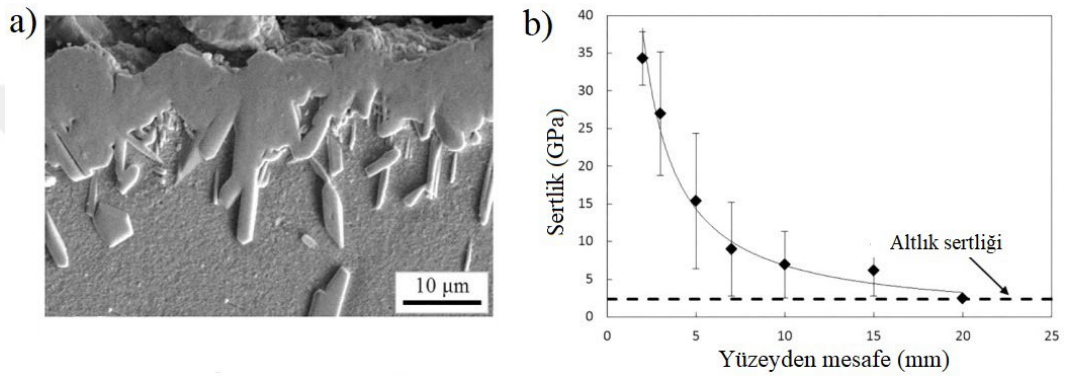


Şekil 3.10 : Farklı sıcaklıklarda borlanan numunelerin sertlik değerleri [70].



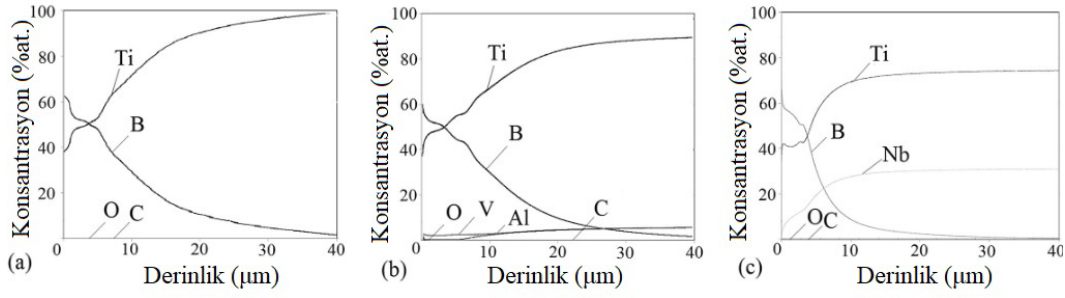
Şekil 3.11 : Aşınma izlerinin 2-d profilleri a) işlem görmemiş, b) 950 °C, c) 1050 °C, d) 1150 °C sıcaklıklarda borlanmış [70].

Kara ve Purçek [3], farklı sıcaklık ve sürelerde  $\beta$ -tipi Ti-45Nb alaşımı üzerinde gerçekleştirmiş oldukları borlama işleminde bor tabakasının büyüme kinetiği ve mekanik özelliklerini incelemişlerdir. Artan sıcaklık ve süre ile birlikte bor tabaka kalınlığının artarak 1100 °C 24 saatlik borlama işleminde  $7,7 \pm 1,13 \mu\text{m}$ 'ye ulaşmıştır. XRD ve GDOES analizleri sonucunda yüzeydeki bor tabakasının titanyum ve niyobyum borürlerinin karışımından oluşan  $\text{TiB}_2 \cdot \text{NbB}_2$  fazından meydana geldiği tespit edilmiştir. Tabaka sertliği yüzeyde 34,3 GPa iken derinliğin artmasıyla 25  $\mu\text{m}$ 'de altlık malzemeye gelerek 2,5 GPa'a kadar düşmüştür. Rockwell-C adezyon testi sonucunda tabakada herhangi bir kopma görülmemiştir.



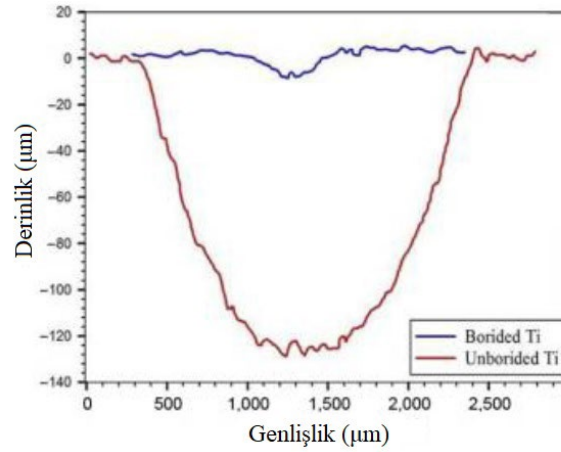
Şekil 3.12 : 1100 °C'de 24 saat borlanmış Ti-45Nb numunesinin a) SEM görüntüsü, b) mesafeye bağlı kesit sertlik değerleri [3].

Kara ve Purçek [71], farklı kristal yapıdaki  $\alpha$ -tipi CP-Ti,  $\alpha+\beta$ -tipi Ti-6Al-4V ve  $\beta$ -tipi Ti-45Nb alaşımları üzerinde yapmış oldukları bir başka çalışmada farklı kristal yapı ve kimyasal kompozisyonların borlama davranışına etkisini incelemişlerdir. Borlama yöntemi olarak kutu borlama yöntemi kullanılmış olup, borlama 850-1200 °C ve 3-24 saat aralığında gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık artışıyla her üç alaşımın bor tabaka kalınlıklarında artış gözlenmiş olup, 1200 °C'deki borlama işleminde CP-Ti'de 15,8, Ti-6Al-4V'de 10,2 ve son olara Ti-45Nb'de 49,2  $\mu\text{m}$ 'lik monolitik borür tabakası elde edilmiştir. 1100 °C'de 24 saat borlanan numunelerin GDOES analiz sonuçları Şekil 3.13'te verilmiştir. Bor tabakalarının dış yüzeyindeki B konsantrasyonlarının Ti'den yüksek olduğu, yaklaşık 3-5  $\mu\text{m}$  derinlikte ise eşitlendikleri bildirilmiştir. Ti-6Al-4V alaşımındaki bor tabakasında ana alaşım elementi olan Al tespit edilmemiş olup, V konsantrasyonu alaşım kompozisyonunkinden düşük olduğu belirtilmiştir. Al'nin tabaka içerisinde tespit edilmeme sebebi olarak 1500 °C'de  $\text{TiB}_2$  fazında atomca %0,001 çözünürlüğe sahip olması gösterilmiştir.



**Şekil 3.13 :** 1100 °C’de 24 saat borlanan numunelerin GDOES analiz sonuçları  
a) CP-Ti, b) Ti-6Al-4V, c) Ti-45Nb [71].

Kara ve arkadaşlarının [72], saf Ti’ye (Grade-2) yapmış oldukları 950 °C 24 saatlik borlama işleminde mikroyapı, sertlik ve aşınma davranışı değişimlerini incelemişlerdir. Borlama işleminin ardından yapılan SEM ve XRD analizleri sonucunda numune yüzeyinde 12,8 μm kalınlığında sürekli TiB<sub>2</sub> ve bunun altında 67,2 μm kalınlığında TiB tabakalarının oluştuğu tespit edilmiştir. Kesitten gerçekleştirilen sertlik ölçümlerinde bor tabakasının en dış yüzeyinde maksimum 4100 ± 300 HV<sub>0.01</sub> sertlik ölçüldüğü bildirilmiştir. 15N yük ile 100m mesafede gerçekleştirilen kuru aşınma testleri sonucunda işlem görmemiş numuneler ciddi plastik deforasyona uğrarken borlama sonrasında hem sürtünme katsayısı hem de aşınma miktarı düşmüştür. Aşınma izlerinin 2-d profilleri Şekil 3.14’te verilmiştir.



**Şekil 3.14 :** Saf Ti numunesinin 950 °C’de 24 saat borlama öncesi ve sonrası aşınma izlerinin 2-d profilleri [72].

#### 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada, toz metalurjisi ile üretilmiş Ti-xNb (ağırlıkça %0, 10, 20, 30 ve 40) alaşımları borlanarak Nb ilavesinin ve borlama sıcaklığının (900, 1000 ve 1100°C) borür tabakası üzerindeki etkilerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

Bu tez kapsamında gerçekleştirilen çalışmalar;

- Toz metalurjisi ile numunelerin hazırlanması,
- Borlama işlemi,
- Borlama işlemi öncesi ve sonrasında numunelerin karakterizasyon çalışmalarından oluşmaktadır.

##### 4.1. Numunelerin Hazırlanması

Alfa Aesar firmasından temin edilen Ti (-45 µm boyutunda ve %99 saflıkta) ve Nb (-45 µm boyutunda ve %99,8 saflıkta) tozları kullanılarak ağırlıkça %0, 10, 20, 30 ve 40 oranlarında toz karışımları hazırlanmıştır. Tozların karıştırılmasında mekanik alaşımlama yöntemi kullanılmıştır. Öğütücü ortam olarak sertleştirilmiş çelik kavanozlar ve bilya/toz oranının 10/1 olması göz önünde bulundurularak 6 mm çapında sertleştirilmiş çelik bilyalar kullanılmıştır. Tozlar ve öğütücü bilyalar çelik kavanoza konularak, vakuma alınabilen ve artı basınçta (>1 atm) argon gazı ile doldurulabilen kapalı ortam kutusunda (Glove Box) kapatılmıştır.

Toz karışımları, MSE<sup>TM</sup> MP-0710 marka 10 ton kapasiteli tek eksenli hidrolik el presi ile 370 MPa basınç altında, 13 mm çapındaki rijit silindirik kalıplar kullanılarak şekillendirilmiştir. Presleme işlemi sırasında tozların kalıp duvarlarına sıvanmasını önlemek amacıyla yağlayıcı özellikteki çinko stearat kullanılmıştır.



Şekillendirilen tozların sinterleme işlemi argon atmosferi altında Protherm marka tüp fırında gerçekleştirilmiştir. Sinterleme işleminin ilk kademesinde 10 °C/dk ısıtma hızı ile 1200 °C'ye, daha sonra 5 °C/dk ısıtma hızı ile 1400 °C'ye çıkılmış ve bu sıcaklıkta 1 saat sinterleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Son olarak 10 °C/dk soğutma hızı ile oda sıcaklığına inilerek sinterleme prosesi tamamlanmıştır.

#### **4.2. Borlama İşlemi**

Numunelerin borlama işlemi Pavezyum Kimya San. Dış. Tic. A.Ş.'den temin edilmiş olan Nano Bor tozu ile pasta borlama yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Nano Bor tozu saf su ile karıştırılarak numune yüzeyine yapışabilecek çamur haline getirilmiştir. Bor çamuru ile kaplanan numunelerdeki suyu uzaklaştırmak için Etüvde kurutma işlemi gerçekleştirilmiştir. Bor tozu ile kaplanmış olan numuneler ısıya dayanıklı camlara yerleştirilerek vakum ( $10^{-3}$  bar) ortamında kapatılmıştır. Cam tüpe alınmış olan numunelerin borlama işlemi, 900, 1000 ve 1100 °C sıcaklıkta 8 saat süreyle gerçekleştirilmiştir. Soğuma fırın içerisinde gerçekleştirilmiştir.

#### **4.3. Borlama Öncesi ve Sonrası Karakterizasyon Çalışmaları**

Sinterlenmiş numunelerin yoğunluk ölçümleri Precisa™ XB 320M hassas terazi beraberindeki Arşimet yoğunluk ölçüm ekipmanları kullanılarak yapılmıştır. Bu sayede numunelerin yoğunlukları teorik yoğunlukları ile karşılaştırılarak sinterlenen numunelerdeki porozite miktarları hesaplanmıştır.

Sinterleme işlemi sonrasında numunelerde oluşan fazların tespiti, GBC MMA 027 model X-ışınları cihazında 28,8 mA, 25 kV güç değerlerinde CuK $\alpha$  tüp kullanarak, 20-80° arasında 0,2°'lik artışlar ile taranarak gerçekleştirilmiştir.

Sinterleme işleminden sonra mikroyapı incelemeleri için numuneler zımparalanmış ve sonrasında 1 µm'lik alümina ve 0,25 µm'lik koloidal silika (yaklaşık %10 hidrojen peroksit eklenerek) kullanılarak parlatılmıştır. Parlatılmış numunelerin dağlama işlemi Kroll (%92 saf su, %6 nitrik asit ve %2 hidroflorik asit) çözeltisine yaklaşık 10 saniye daldırılarak gerçekleştirilmiştir. Mikroyapı incelemeleri Nikon Eclipse LV150L marka optik mikroskop ve HITACHI TM-1000 marka SEM kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sinterlenmiş numunelerin yüzey sertlik ölçümleri Wilson Tukon 1102 marka sertlik ölçüm cihazında 500 gram yük altında 10 saniye süre ile gerçekleştirilmiştir.



Borlama işlemi sonrasında, numune yüzeyindeki kalıntıların giderilmesi için numuneler ultrasonik banyoda aseton içerisinde 15 dakika süreyle temizlenmiştir. Numune yüzeyindeki bor tabakasını oluşturan fazların tespiti için, ince film modunda XRD analizi gerçekleştirilmiştir. Kesit incelemeleri için numuneler elmas disk ile hassas kesme cihazında kesilmiştir. Kesilen parçalar soğuk bakalite alınıp gerekli metalografik işlemler uygulandıktan sonra oluşan bor tabakaları optik mikroskop ve SEM ile incelenmiştir. Tabaka kalınlıkları, diborür tabakalarından gerçekleştirilmiş eşit aralıklı ölçümler ile hesaplanmıştır. Borür tabakasını oluşturan elementlerin dağılımını incelemek için EDS kullanılmıştır. Kesitten alınan sertlik ölçümleri ile sertliğin yüzeyden mesafeye bağlı nasıl bir değişim gösterdiği incelenmiştir. Kaplamaların adhezyon davranışlarının incelenmesi için Rockwell-C adhezyon testleri gerçekleştirilerek kaplama yüzeyinde oluşan izler optik mikroskop ile incelenmiştir.

Numunelerin aşınma testleri Oscillating TRIBOtester aşınma test cihazında oda sıcaklığında 15mm/s kayma hızı, 5mm iz boyunda 75 ve 225m toplam kayma mesafesinde gerçekleştirilmiştir. İşlem görmemiş numunelerin aşınma tesleri 1 newton (N) yük altında karşıt malzeme olarak 6mm'lik wolfram karbür (WC) bilya kullanılırken, borlanan numuneler 2500 kum zımpara kağıdı ile çok az miktarda zımparalanarak yüzeydeki kalıntılar giderilmiş ve önce 3N yük altında  $Al_2O_3$  bilya, sonrasında 5N yük altında WC bilya ile test edilmiştir. Aşınma testi sonrası numune yüzeylerinde oluşan aşınma izleri SEM ve Veeco Dectac 6M marka iki boyutlu profilometre kullanılarak analiz edilmiştir. Karşıt bilyadaki aşınma mekanizması ise optik mikroskop ile incelenmiştir.



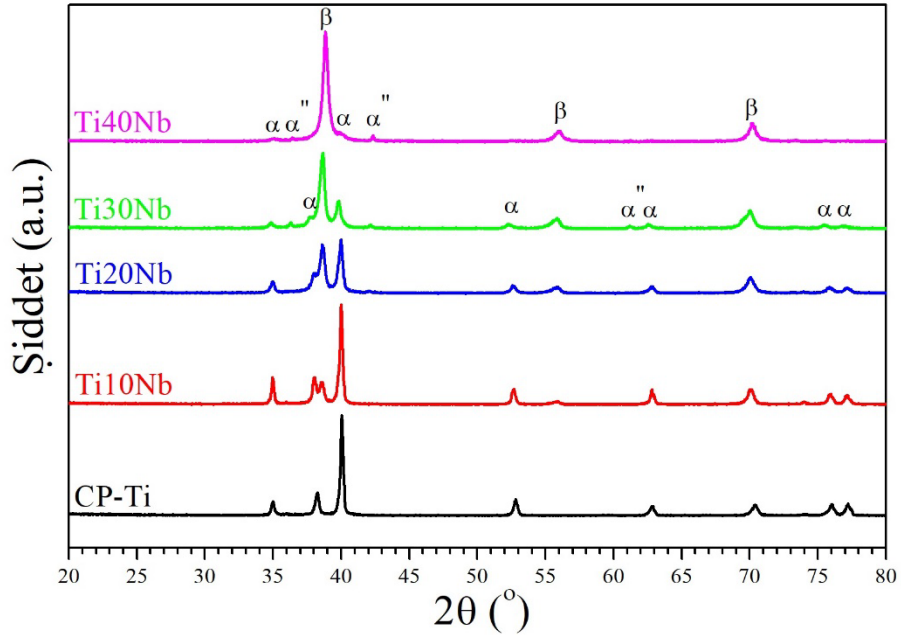
## 5. DENEYSEL SONUÇLAR

Bu çalışmada yapılan deneylerin sonuçları üç ana başlık altında incelenmiştir.

- Toz metalurjisi ile üretilen numunelerin yapısal karakterizasyonu,
- Borlama işlemi sonrasında numunelerin yapısal karakterizasyonu,
- Numunelerin borlama öncesi ve sonrası tribolojik davranışları.

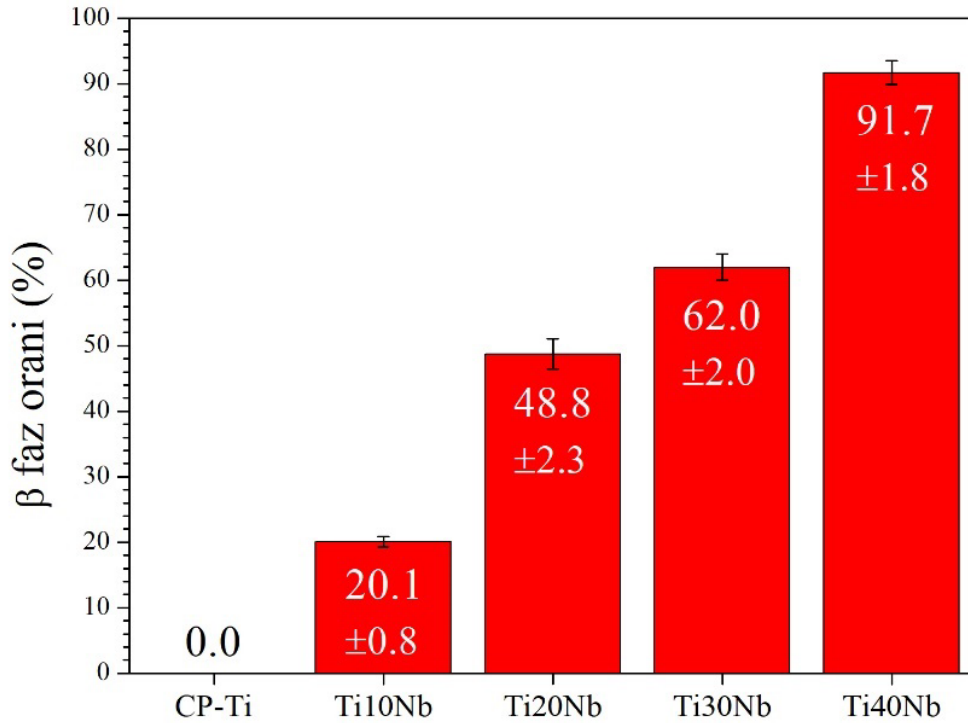
### 5.1. Toz Metalurjisi İle Üretilen Numunelerin Yapısal Karakterizasyonu

TM ile üretilen numunelerin XRD desenleri Şekil 5.1’de verilmiştir. Alaşımsız CP-Ti numuneler tamamen  $\alpha$  fazından oluşurken, Nb oranının artmasıyla birlikte  $\alpha$  fazı pikinin şiddetinin azalıp  $\beta$  fazı pikinin şiddetinin artarak Ti-20Nb alaşımında dengelendiği görülmektedir. Nb oranının daha da artmasıyla  $\beta$  fazının baskın olmaya başladığı ve Ti-40Nb alaşımında yapının neredeyse tamamen  $\beta$  fazından oluştuğu görülmektedir. Ayrıca iğnemsiz martenzitik  $\alpha''$  fazının oluştuğu belirlenmiştir.

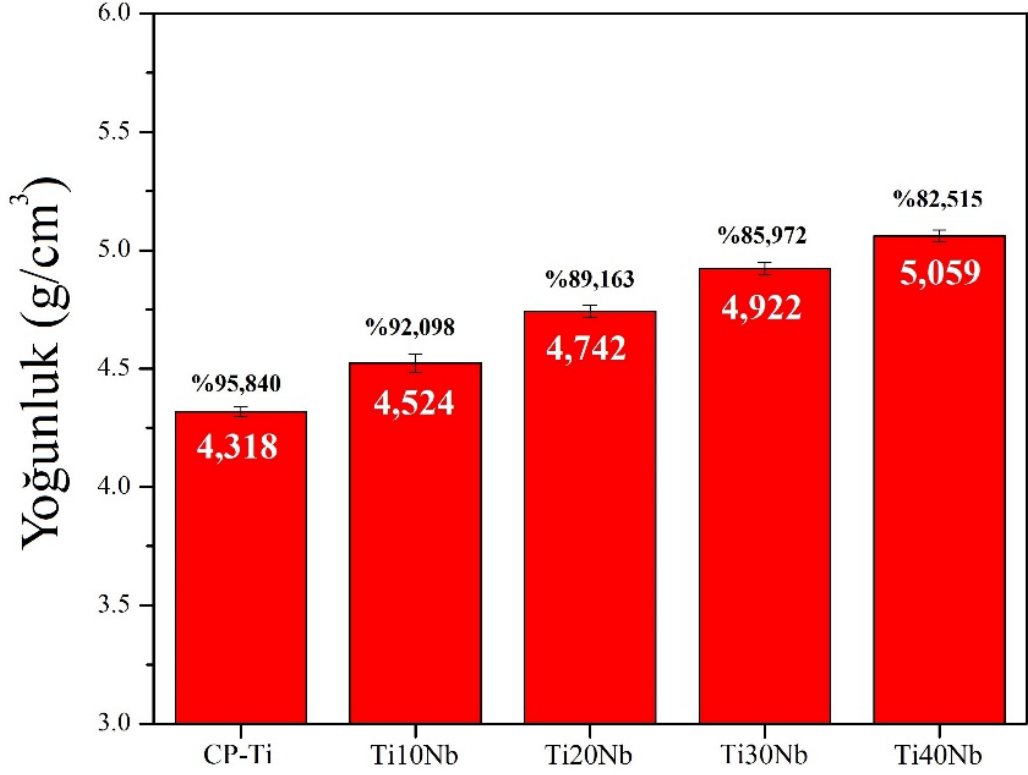


Şekil 5.1 : Toz metalurjisi ile üretilen numunelerin XRD desenleri.

ImageJ yazılımı ile Nb ilavesiyle numunelerde oluşan  $\beta$  fazı oranları Şekil 5.2’de verilmiştir. Nb artışıyla birlikte  $\beta$  fazı oranları artarak Ti40Nb alaşımında %91,69 değerine ulaşmıştır. Arşimet metodu ile yapılan yoğunluk ölçümleri sonucunda elde edilen yoğunluk ve göreceli yoğunluk değerleri Şekil 5.3’de verilmiştir. Göreceli yoğunluk değerleri numunelerin sırasıyla ~%4,16, 7,90, 10,83, 14,02 ve 17,48 porozite içerdiğini göstermektedir. Nb yoğunluğunun ( $8,57 \text{ g/cm}^3$ ) Ti yoğunluğundan ( $4,506 \text{ g/cm}^3$ ) yüksek oluşu nedeniyle Nb artışı ile alaşımın yoğunluğu artarken göreceli yoğunluk değerleri düşmüştür. Ti-Nb alaşımlarının sinterlenmesi sırasında ısıtma ve sinter başlangıcında, homojenizasyon ve yoğunlaşma olayları difüzyon katsayısı nispeten yüksek olan Ti partikülleri arasında gerçekleşir. Difüzyon katsayısı düşük olan Nb partikülleri, Ti atomlarının kütle akışı karşısında difüzyon bariyeri olarak davranarak toplam difüzyonu azaltıp daha verimsiz bir yoğunlaşmaya sebep olur. Sıcaklık belirli bir noktaya ulaştığında, Ti ve Nb partikülleri arasında boyunlaşma gerçekleşir. Bu aşamada Ti ve Nb partikülleri arasındaki difüzyon, Nb atomlarının  $\beta$ -Ti’ye ve Ti atomlarının  $\alpha$ -Nb’ye olan difüzyon katsayıları arasındaki yüksek fark nedeniyle neredeyse tamamiyle Nb’dan Ti’ye doğrudur [73,74].

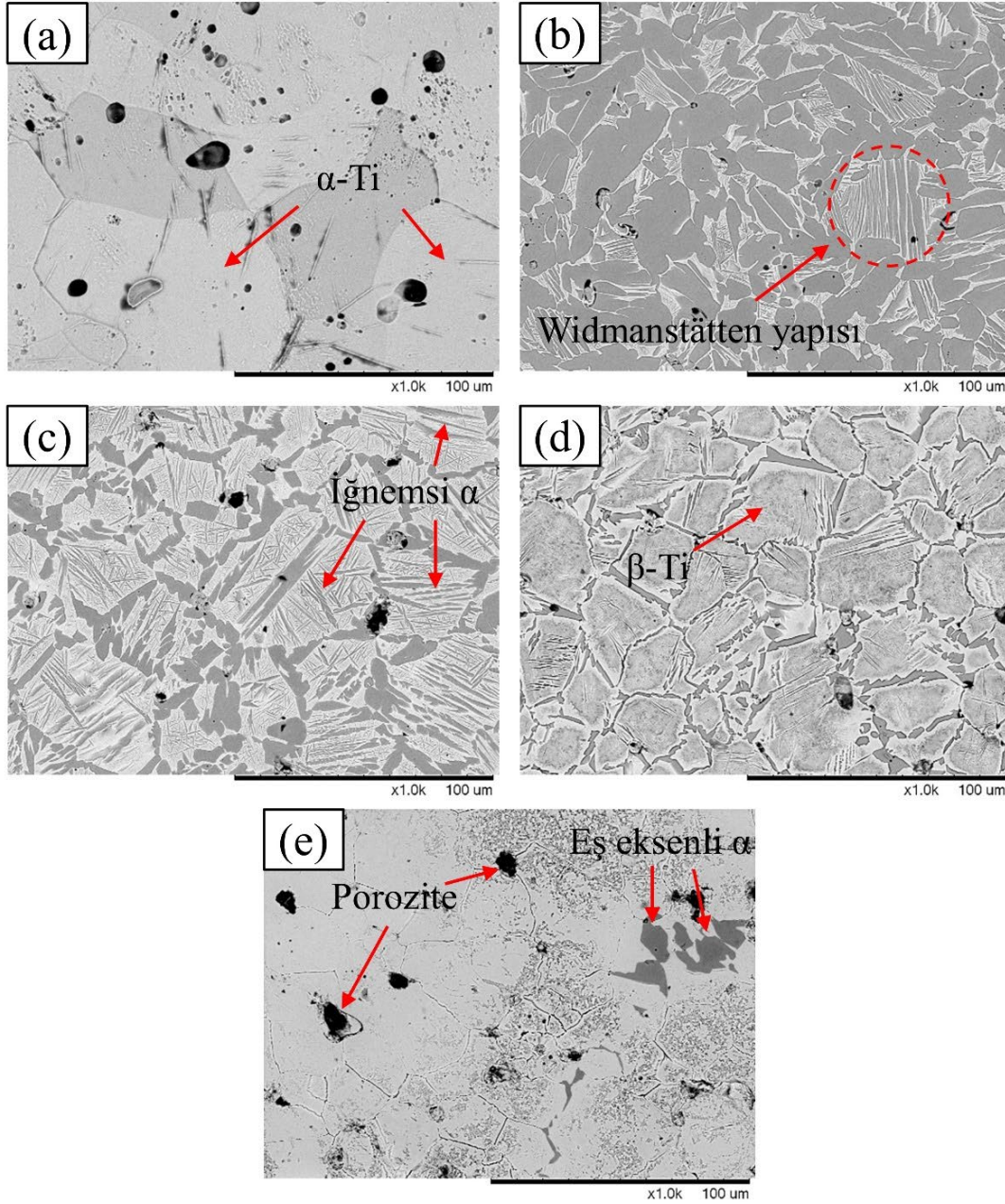


Şekil 5.2 : Nb ilavesi ile numunelerde oluşan  $\beta$ -Ti faz oranları.



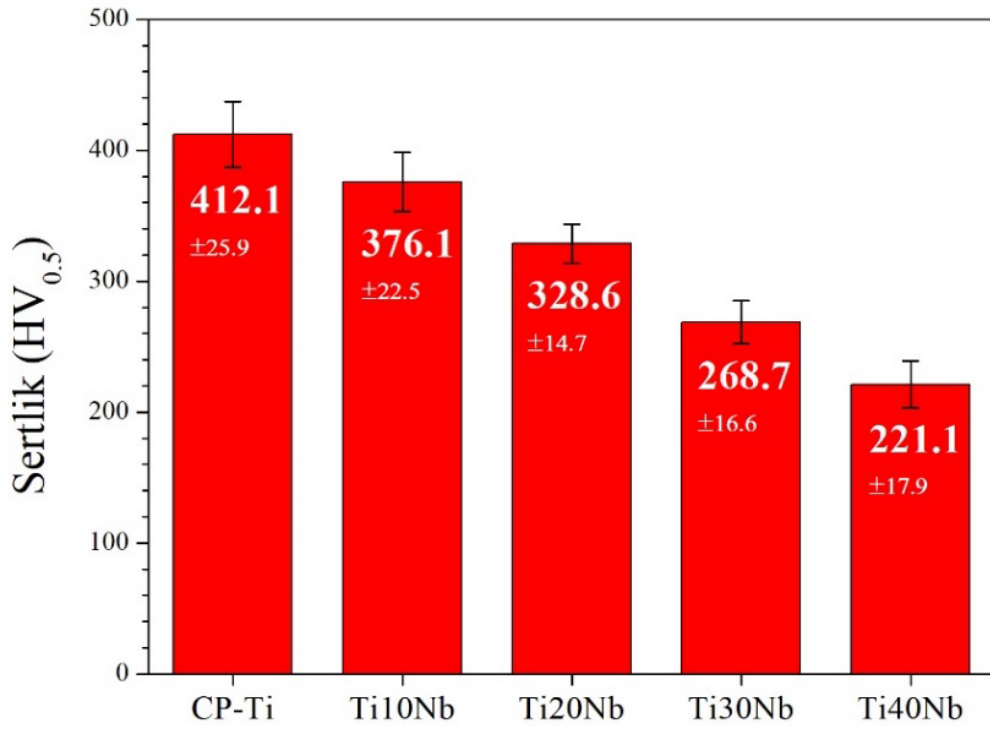
Şekil 5.3 : Numunelerin yoğunluk ve göreceli yoğunluk değerleri.

Numunelerin yüzey SEM görüntüleri Şekil 5.4'te verilmiştir. Yapılan yüzey SEM incelemeleri sonucunda CP-Ti'nin tamamen  $\alpha$  fazından oluştuğu, Nb ilavesi ile birlikte  $\beta$  fazlarının oranının arttığı ve Ti10Nb, Ti20Nb ve Ti30Nb alaşımlarında  $\alpha + \beta$  fazlarından oluşan tipik Widmamstatten yapısı yaygın olarak görülmektedir. Ti10Nb alaşımında  $\beta$ -Ti fazları  $\alpha$ -Ti tanelerinin çevresinde bulunurken, Ti20Nb alaşımındaki  $\alpha$ -Ti fazları  $\beta$ -Ti tane sınırları çevresinde ve ayrıca tane içerisinde iğnemi olarak bulunmaktadır. Ti30Nb alaşımında  $\beta$ -Ti fazının baskın gelerek tane sınırlarında ve içlerinde bulunan  $\alpha$ -Ti fazlarının küçüldüğü görülmektedir. Ti40Nb alaşımının ise neredeyse tamamen  $\beta$ -Ti fazından oluştuğu ancak yukarıda da bahsedildiği gibi Nb'nin difüzyon bariyeri olarak davranmasından ötürü küçük miktarda çözünmeyen eş eksenli  $\alpha$ -Ti fazlarının varlığı görülmektedir. Gerçekleştirilen XRD ve SEM incelemeleri birbirini destekler niteliktedir. Ayrıca numunelerin farklı büyütmelerde dağlanmış optik mikroskop görüntüleri EK A.1'de, SEM görüntüleri ise EK B.1'de verilmiştir.



**Şekil 5.4 :** Numunelerin 1000 büyütme yüzey SEM görüntüleri:  
a) CP-Ti, b) Ti10Nb, c) Ti20Nb, d) Ti30Nb ve e) Ti40Nb.

İşlem görmemiş numunelerin yüzey sertlik değerleri Şekil 5.5'te verilmiştir. Sertlik değerlerinin Nb ilavesiyle birlikte düştüğü görülmektedir. Bunun nedeni Nb ilavesiyle kayma sistemi sayısı düşük olan HSP kafes yapısına sahip  $\alpha$ -Ti fazının azalarak yerini kayma sistemi sayısı daha yüksek ve bu nedenle deformasyonu daha kolay olan HMK kafes yapısındaki  $\beta$ -Ti fazına bırakmasıdır.

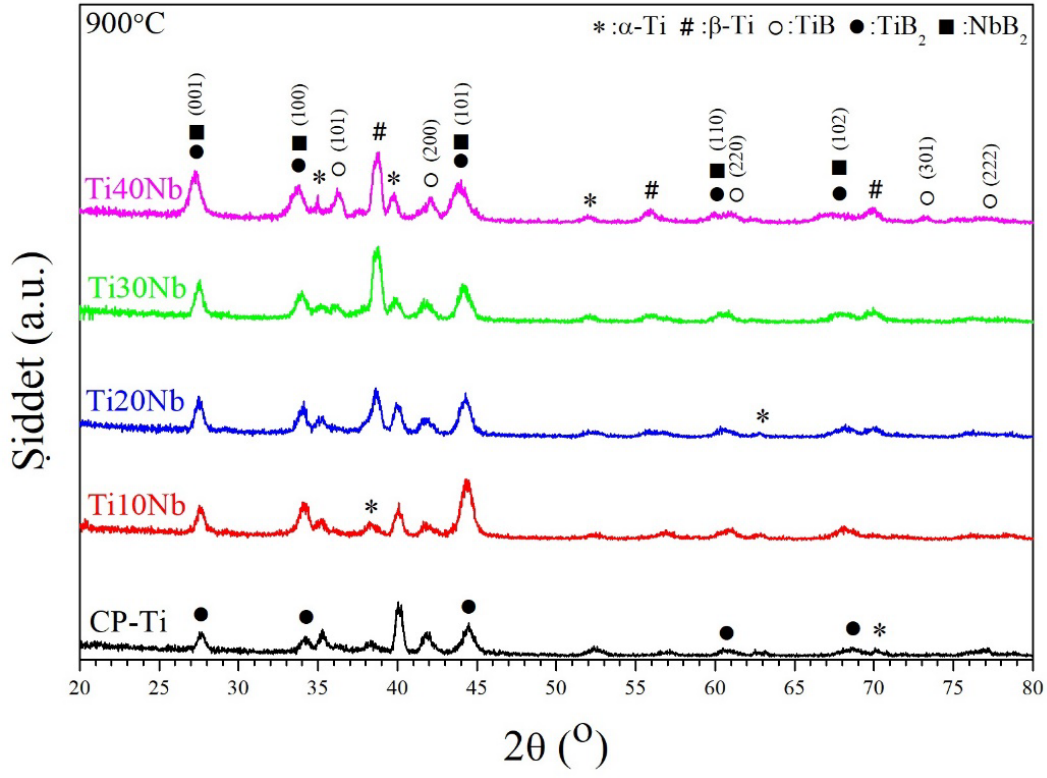


Şekil 5.5 : Numunelerin yüzey sertlik değerleri.

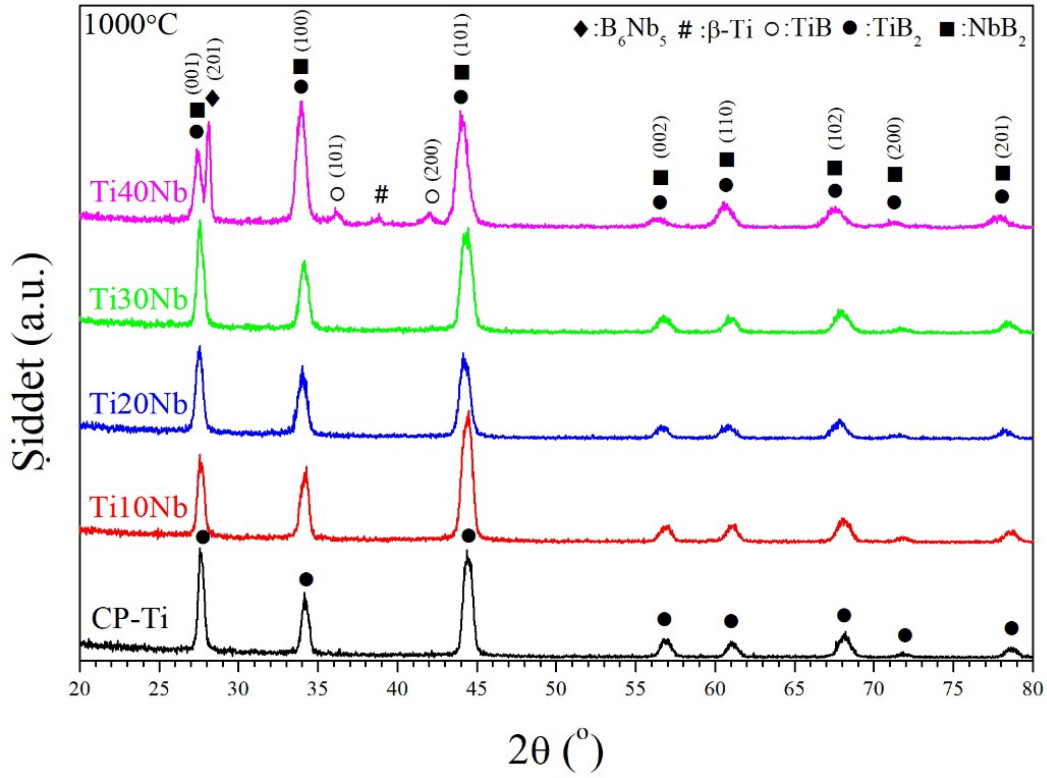
## 5.2. Borlama İşlemi Sonrasında Numunelerin Yapısal Karakterizasyonu

900, 1000 ve 1100 °C sıcaklıklarında borlanan numunelerin ince film XRD desenleri sırasıyla Şekil 5.6, Şekil 5.7 ve Şekil 5.8’de verilmiştir. 900°C’de borlanan CP-Ti’nin XRD desenlerinde  $\alpha$ -Ti, TiB ve TiB<sub>2</sub> fazlarının pikleri tespit edilmiş olup, Nb artışıyla birlikte  $\beta$ -Ti ve NbB<sub>2</sub> pikleri ortaya çıkmıştır. Altlık malzemenin yapısında bulunan  $\alpha$ -Ti ve  $\beta$ -Ti piklerinin ince film modundaki XRD analizinde görünüyorması X-ışınlarının bor tabakasını aştığını yani bor tabakasının ince olduğunun bir göstergesidir. Borlama sıcaklığının artışı ile birlikte 1000 °C’de altlık malzemesi pikleri sadece Ti40Nb’de tespit edilmiştir. 1100 °C’deki borlama işleminde ise sadece TiB<sub>2</sub> ve NbB<sub>2</sub> pikleri tespit edilmiş olup Ti40Nb alaşımında dahil olmak üzere herhangi bir altlık fazı veya TiB piki görülmemiştir. Bu durum borlama sıcaklığının artışıyla birlikte borür tabaka kalınlıklarının arttığını ancak 1000 °C’deki borlama işleminde Ti40Nb alaşımında oluşan borür tabakasının hala X-ışınlarının ulaşabileceği derinliklere erişemediğini, 1100 °C’deki borlama işleminde ise tabaka kalınlıklarının X-ışınlarının ulaşabileceği derinlikleri geçtiğini göstermektedir.



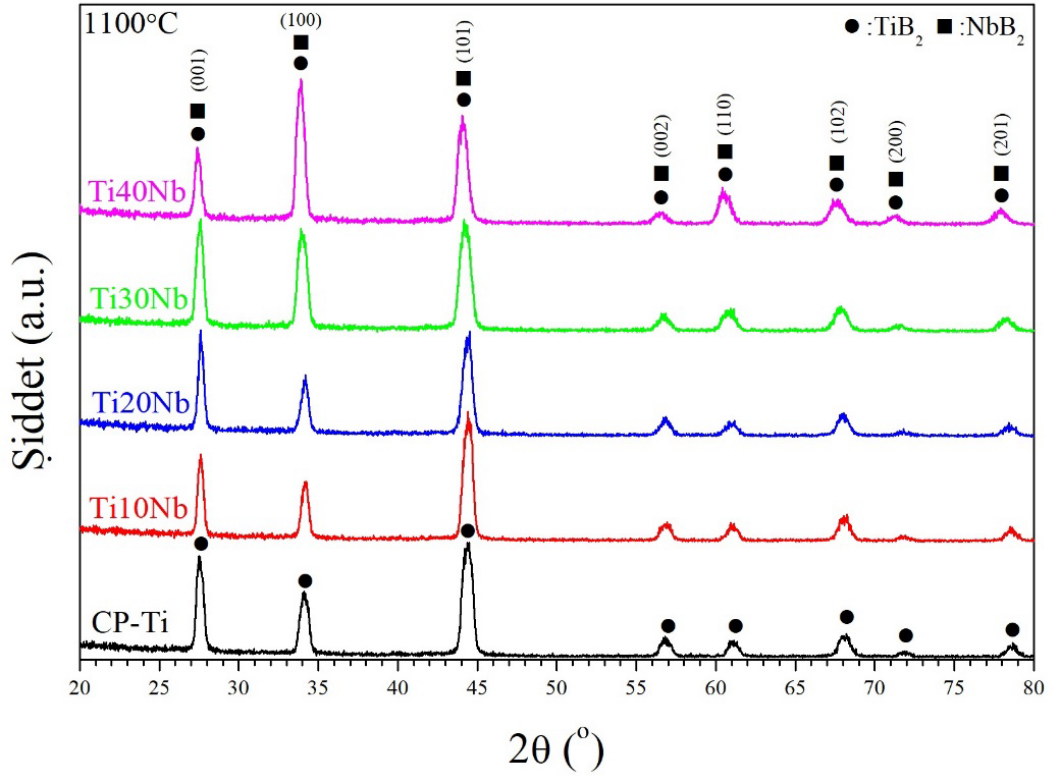


Şekil 5.6 : 900 °C’de 8 saat borlanmış numunelerin ince film XRD desenleri.



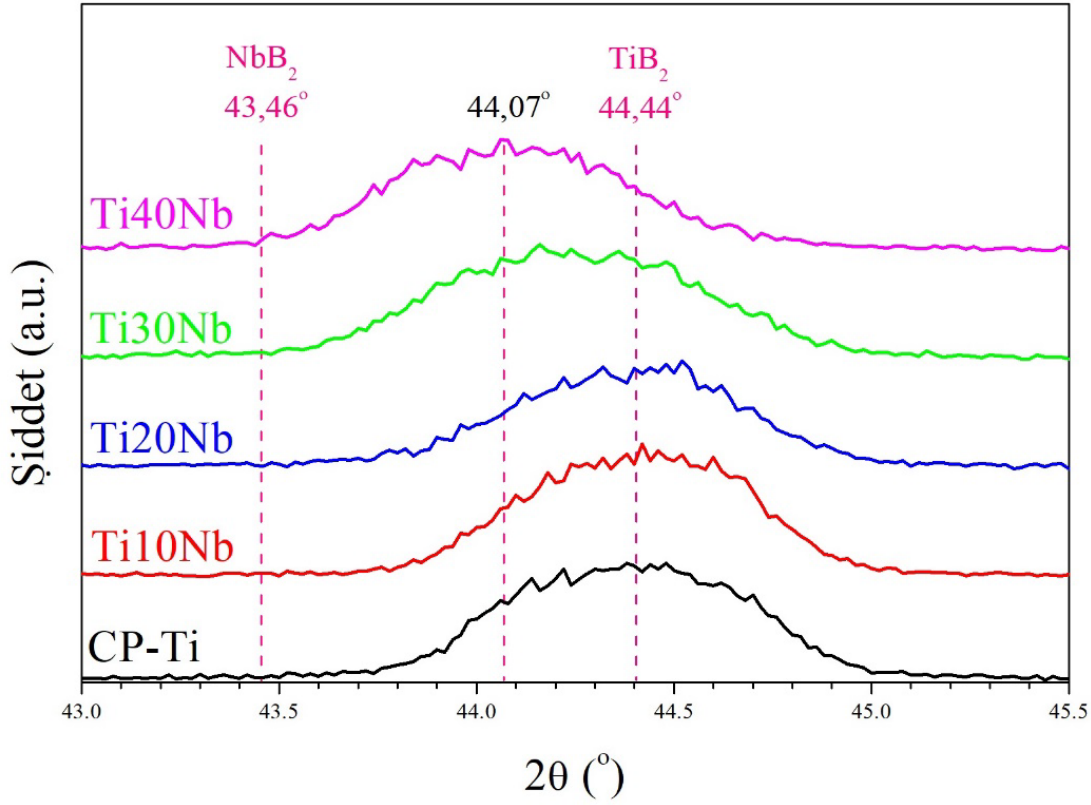
Şekil 5.7 : 1000 °C’de 8 saat borlanmış numunelerin ince film XRD desenleri.





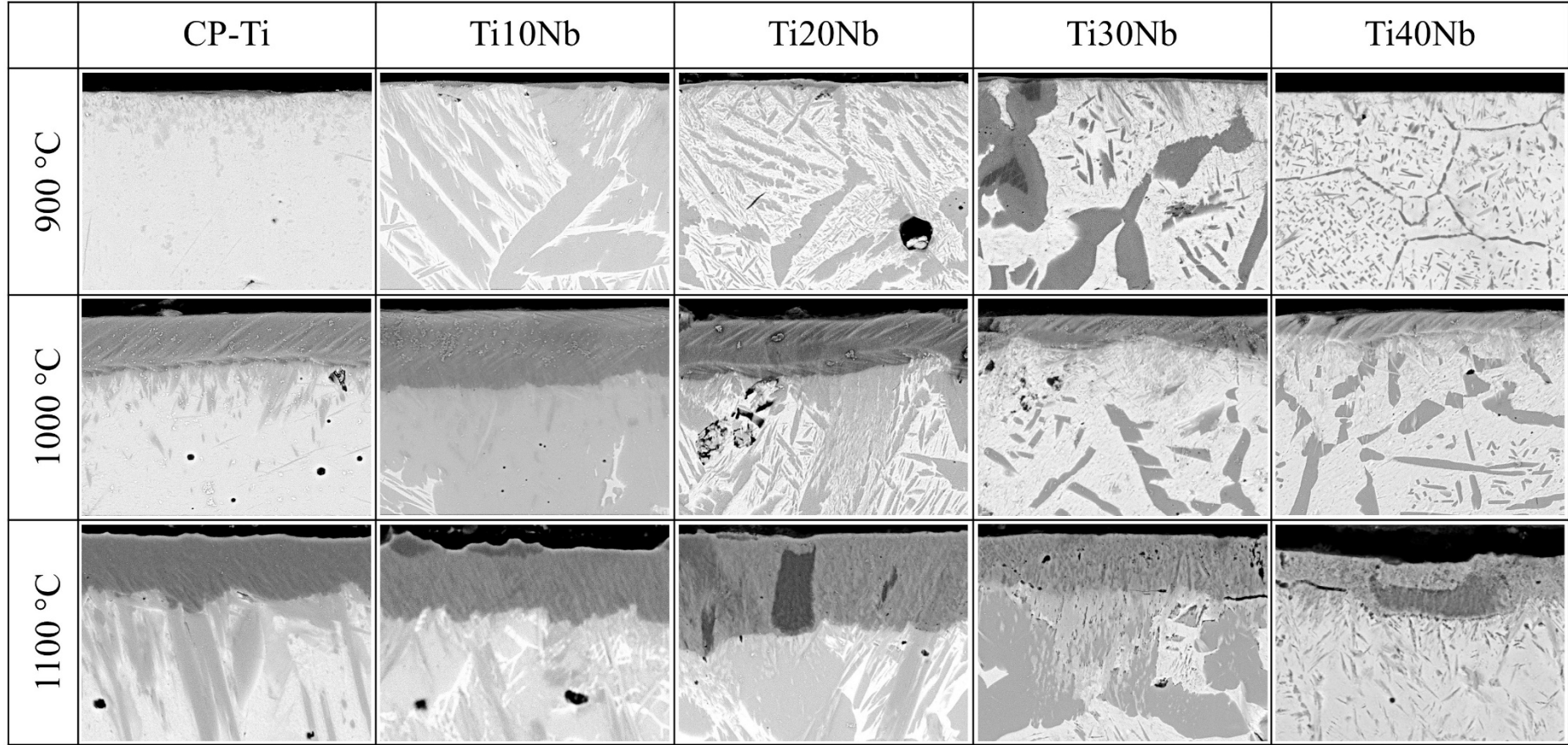
Şekil 5.8 : 1100 °C’de 8 saat borlanmış numunelerin ince film XRD desenleri.

Borlanan numunelerin XRD pikleri daha detaylı incelendiğinde, piklerin Nb artışıyla birlikte daha düşük  $2\theta$  açılara kaydığı tespit edilmiştir. Şekil 5.9’da 1100 °C’de borlanan numunelerin XRD desenleri 43-45,5 açılarında incelendiğinde bu durum bariz bir şekilde görülmektedir. Nb ilavesi olmayan CP-Ti’deki  $TiB_2$  piki literatürde belirtilen 44,44 açısı ile tamamen uyuşmaktadır. Nb ilavesi ile birlikte Ti40Nb alaşımında oluşan borür tabakası literatürde belirtilmiş olan 43,46 açısındaki  $NbB_2$ ’nin pik açısına yaklaşılarak 44,07 açısına ulaşmıştır. Nb artışıyla piklerin daha düşük  $2\theta$  açılara kayması, atomca büyük olan Nb atomlarının  $TiB_2$  kristal kafesinde Ti atomlarının yerini alarak kafes yapısını distorse etmesinden kaynaklanmaktadır. Bu durumdan, Nb ilavesi ile birlikte yüzeyde oluşan diborür tabakasının titanyum ve niyobyum borürlerinin karışımından oluşan  $TiB_2 \cdot NbB_2$  fazından meydana geldiği çıkarılmaktadır. Kara ve Purçek [3], Ti45Nb alaşımında gerçekleştirmiş oldukları borlama kinetiği ve mekanik karakterizasyon çalışmasında da bu durumdan bahsetmişlerdir.



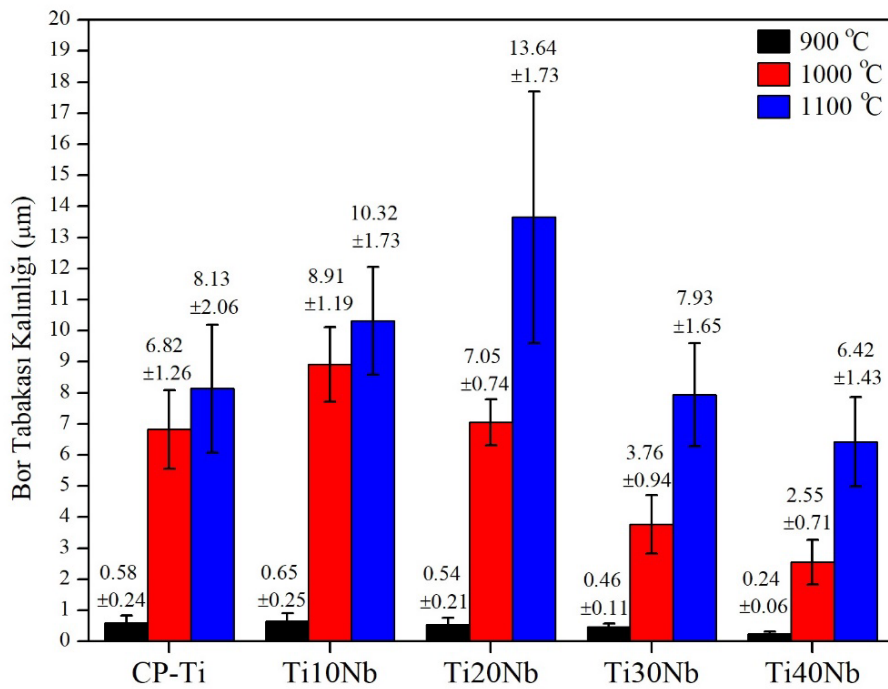
**Şekil 5.9 :** 1100 °C’de 8 saat borlanmış numunelerin 43-45,5 açıları arasındaki ince film XRD desenleri.

Farklı sıcaklıklarda borlanan numunelerin kesit SEM görüntüleri Şekil 5.10’da verilmiştir. Sıcaklığın bor tabakası üzerindeki etkisi incelendiğinde, 900 °C’de gerçekleştirilen borlama işlemi sonucunda numunelerin yüzeylerinde ince ve sürekli olmayan diborür tabakaları ve bunun altında iğnemsî borür tabakalarının oluştuğu görülmektedir. Borlama sıcaklığının artması ile birlikte 1000 °C’deki bor difüzyonu kesintisiz bor tabakası oluşturabilecek seviye gelmiş ve tabaka kalınlıklarında ciddi bir artış görülmüştür. Farklı sıcaklıklarda borlanan numunelerin farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri EK C.1, EK C.2 ve EK C.3’te verilmiştir.



Şekil 5.10 : Farklı sıcaklıklarda borlanan numunelerin 5000 büyütme kesit SEM görüntüleri.

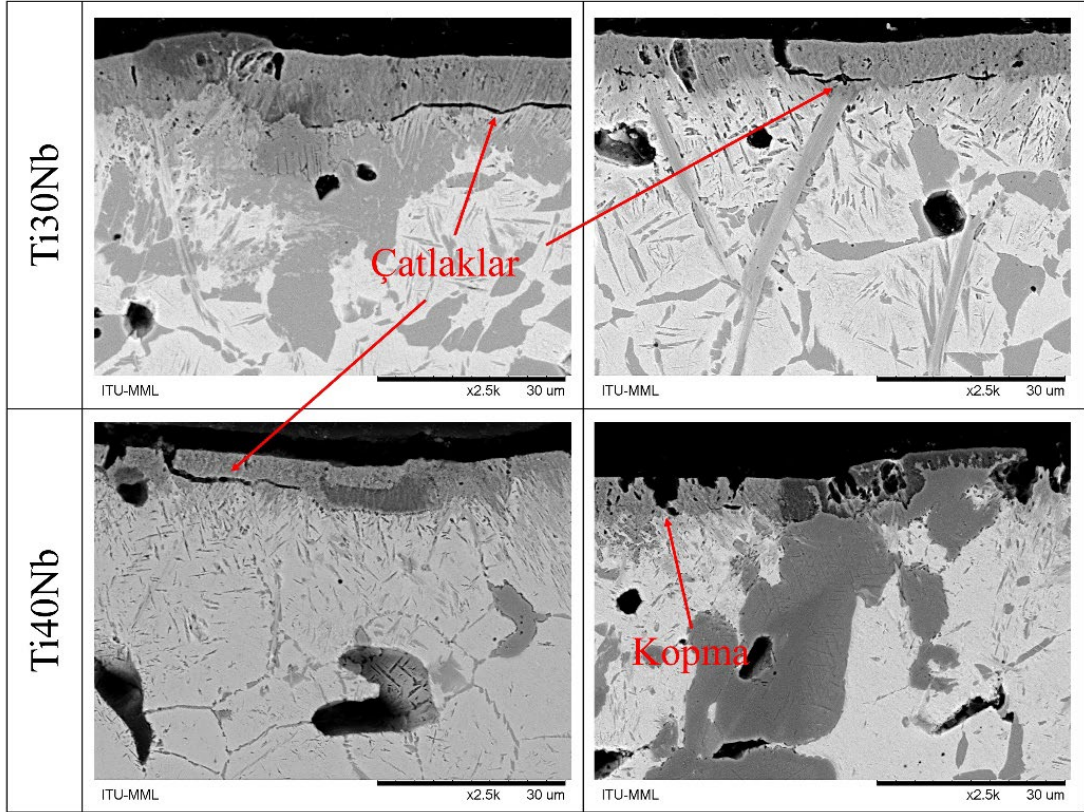
Borlanan numunelerin kesit SEM görüntüleri üzerinden gerçekleştirilen sıcaklık ve Nb artışına bağlı tabaka kalınlığı ölçümleri Şekil 5.11’de verilmiştir. Borlama sıcaklığının artışıyla birlikte bor difüzyonunun da hızlanmasıyla elde edilen tabaka kalınlıkları beklenildiği gibi artış göstermiştir. Nb artışı ile ise 900 ve 1000 °C’deki borlama işlemlerinde tabaka kalınlıkları artış göstererek Ti10Nb alaşımında maksimum değere ulaşmış, Nb’nin daha da artması tabaka kalınlıklarında düşüşe neden olmuştur. Benzer durum 1100 °C’deki borlama işleminde de görülmüş olup, bor tabakası Nb artışıyla Ti20Nb alaşımında maksimum değere ulaşmış ve sonrasında tabaka kalınlıklarında azalma görülmüştür.



Şekil 5.11 : Farklı sıcaklıklarda numune yüzeylerinde oluşan bor tabaka kalınlıkları.

Artan sıcaklıkla birlikte 1100 °C’deki borlama işleminde tabaka kalınlıklarının daha da arttığı görülmektedir. 900 ve 1000 °C’de borlanan numunelerde ve 1100 °C’de Ti20Nb’ye kadar numunelerin bor tabakalarında herhangi bir çatlak veya delaminasyona rastlanmamıştır. Nb artışı ile birlikte 1100 °C’de Ti30Nb’de borür tabakaları arasında çatlak ve yer yer kopmalar gözlenmiştir. Ti40Nb’de ise çatlak ve kopmalar giderek artmıştır. Şekil 5.12’de Ti30Nb ve Ti40Nb alaşımlarında oluşan çatlak ve kopmalar gösterilmiştir. Çatlak oluşumu, borür fazları ile altlık malzemesinin termal genleşme katsayılarının birbirinden farklı olması ve bu nedenle sıcaklık değişimleri sırasında oluşan kalıntı termal gerilmelerden kaynaklanmaktadır.

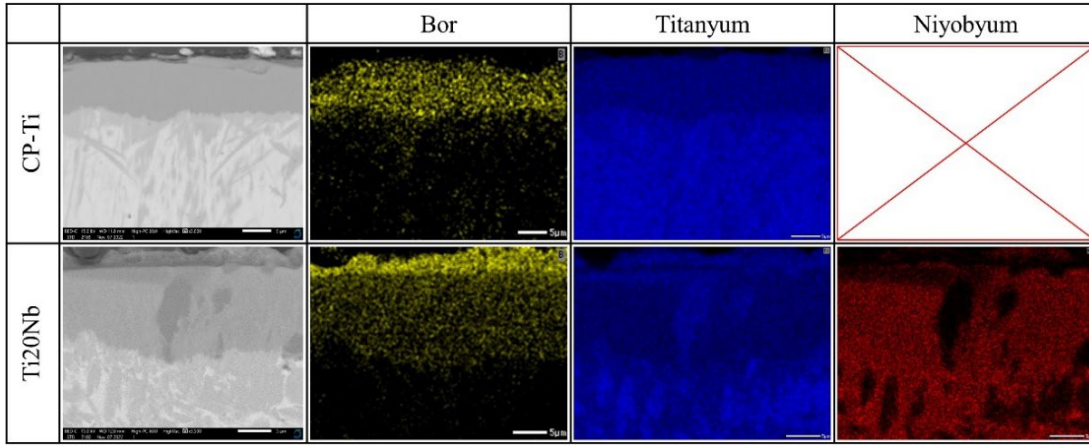
Literatürde borürler üzerine yapılmış çalışmalarda, termal genleşme katsayıları  $TiB_2$  ve  $NbB_2$  için  $c$  yönünde  $8,6 \times 10^{-6}/^{\circ}C$  ve  $7,7 \times 10^{-6}/^{\circ}C$ ,  $a$  yönünde ise  $6,6 \times 10^{-6}/^{\circ}C$  ve  $6 \times 10^{-6}/^{\circ}C$  [75,76];  $TiB$  için  $8,5 \times 10^{-6}/^{\circ}C$  [70] ve son olarak  $\beta-Ti$ 'de ( $Ti-36Nb$ )  $27,9 \times 10^{-6}/^{\circ}C$  [77] olarak bildirilmiştir.



Şekil 5.12 : 1100 °C’de borlanmış  $Ti30Nb$  ve  $Ti40Nb$  alaşımlarında oluşan çatlak ve kopmaların 2500 büyütme SEM görüntüleri.

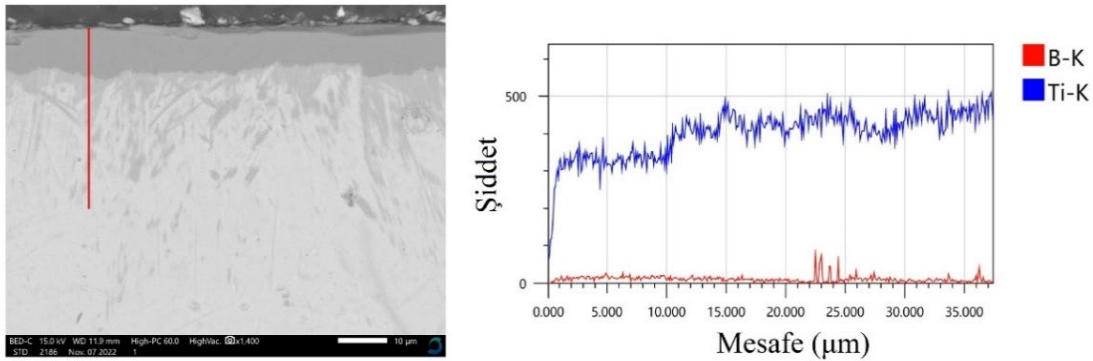
Bor tabakasının elemental analizi için 1100 °C’de borlanan CP-Ti ve  $Ti20Nb$  numunelerine yapılmış elemental haritalama analizleri Şekil 5.13’te verilmiştir. Nb içermeyen CP-Ti’de kesintisiz diborür ve iğnemsî borür tabakalarının B ve Ti atomlarından oluştuğu, Nb ilavesiyle birlikte  $Ti20Nb$  alaşımının diborür tabakasını B, Ti ve Nb atomlarının oluştuğu görülmektedir. Bu durum XRD analizinde bahsedilmiş olan diborür tabakasının titanyum ve niyobyum diborürlerinin karışımından oluşan  $TiB_2 \cdot NbB_2$  fazından meydana geldiğini desteklemektedir. Ancak  $Ti20Nb$  alaşımının diborür tabakası incelendiğinde farklı renkte oluşumlar tespit edilmiştir. Koyu kısımları oluşturan elementlere bakıldığında bu bölgelerin Nb bulundurmayan  $TiB_2$ ’lerden oluştuğu görülmektedir.





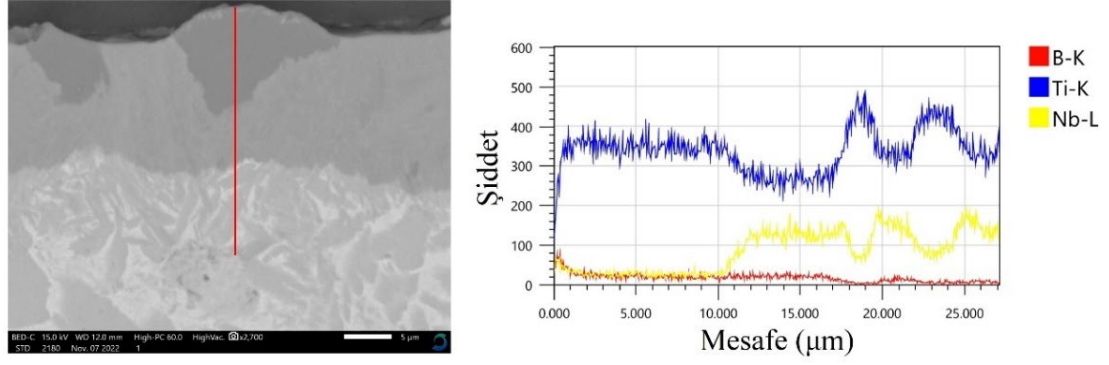
**Şekil 5.13 :** 1100 °C’de borlanan CP-Ti ve Ti20Nb numunelerinde oluşan bor tabakalarının elemental haritası.

1100 °C’de borlanan CP-Ti numunesinde oluşan bor tabakasının çizgi EDS analizi Şekil 5.14’te verilmiş olup, çizgi boyunca yüzeyden içeriye doğru gidildikçe bor tabakası boyunca sabit miktarda Ti ve B elementi tespit edilmiştir. Yaklaşık 11 µm’de tabaka sonra ermiş ve Ti şiddeti artarken B şiddeti azalmıştır. Çizginin TiB fazları üzerinden geçtiği kısımlarda B şiddeti tekrar artmıştır.



**Şekil 5.14 :** 1100 °C’de borlanan CP-Ti numunesinde oluşan bor tabakasının çizgi EDS analizi.

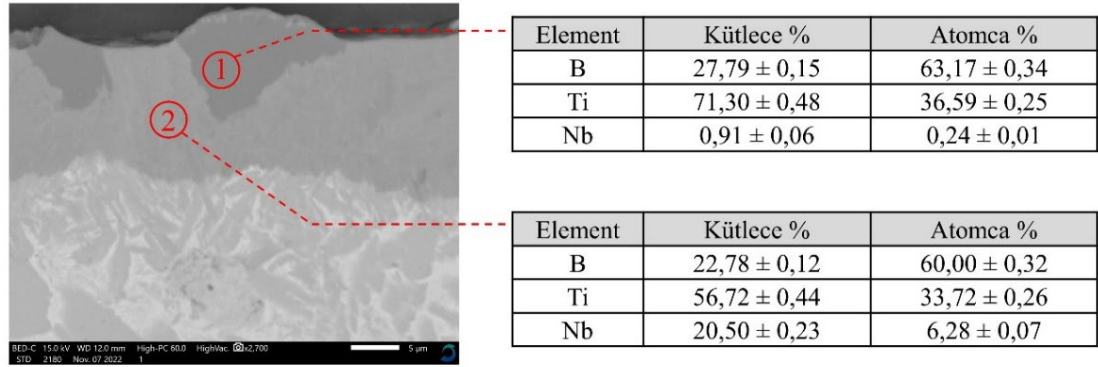
1100 °C’de borlanan Ti20Nb numunesinde oluşan bor tabakasının çizgi EDS analizi farklı koyuluktaki diborür fazlarından geçecek şekilde yapılmış olup Şekil 5.15’te verilmiştir. Yüzeydeki koyu bölgeden başlayan analizde yaklaşık 10 µm derinliğe kadar baskın olarak Ti ve ardından B ile Nb tespit edilmiştir. Bu durum elementel haritalamada elde edilen sonuçları desteklemektedir. 10 µm’den 17,5 µm’ye kadarki açık renkteki bölgede Nb şiddeti artarken Ti şiddeti aynı oranda düşmüştür. 17,5 µm’den sonra çizginin α-Ti ve β-Ti fazlarından geçmesiyle Ti ve Nb şiddetleri değişmiştir.



Şekil 5.15 : 1100 °C’de borlanan Ti20Nb numunesinde oluşan bor tabakasının çizgi EDS analizi.

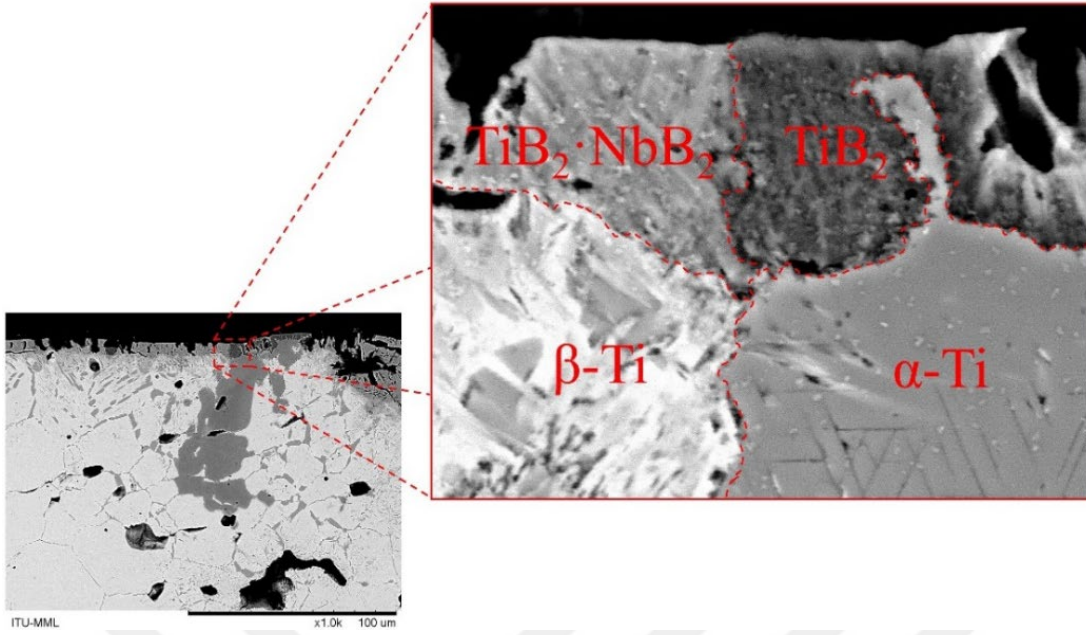
Yapılan elementel haritalama ve çizgi EDS analizleri sonucunda borlanan CP-Ti numunesindeki bor tabakasının tamamen  $TiB_2$ ’den, Nb artışı ile birlikte ise  $Ti-xNb$  alaşımlarının bor tabakasının titanyum ve niyobyum diborürlerinin karışımından oluşan  $TiB_2 \cdot NbB_2$  fazı ve genellikle bor tabakası yüzeyinde kalan bölgesel  $TiB_2$ ’den oluştuğu tespit edilmiştir.

Farklı koyuluktaki diborür bölgelerinden yapılan nokta EDS analizlerinin sonuçları Şekil 5.16’da verilmiştir.  $TiB_2$ ’den oluşan koyu renkli bölgeler kütlece ~%0,91 atomca ~%0,24 Nb içerirken  $TiB_2 \cdot NbB_2$ ’den oluşan açık renkli bölgeler kütlece ~%20,50 atomca ~%6,28 Nb içermektedir.



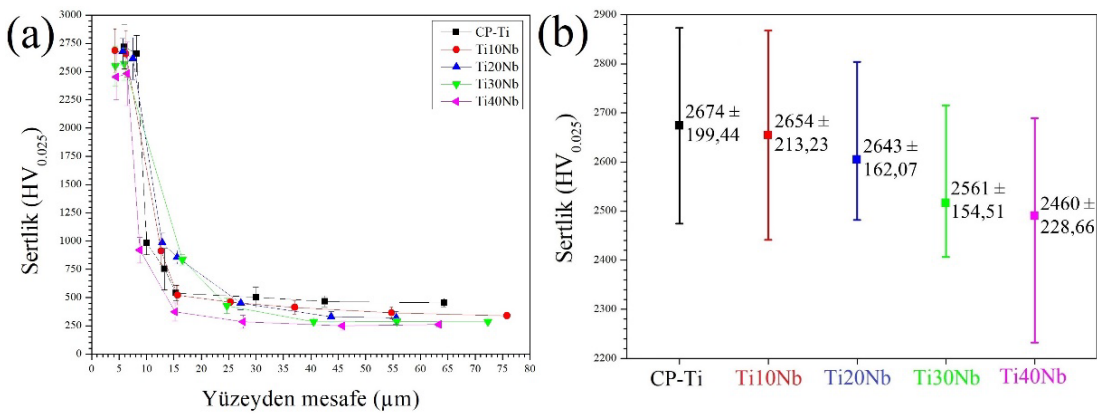
Şekil 5.16 : 1100 °C’de borlanan Ti20Nb numunesinde yapılan nokta EDS analiz sonuçları.

İki farklı faz yapısında bor tabakasının oluşması 1100 °C’de borlanan Ti40Nb alaşımının SEM görüntüleri incelendiğinde anlaşılabilmektedir. Şekil 5.17’de verilmiş olan 1000x ve 10000x büyütmedeki SEM görüntülerinde  $TiB_2 \cdot NbB_2$  fazının  $\beta$ -Ti,  $TiB_2$  fazının ise  $\alpha$ -Ti üzerinde oluştuğu görülmektedir.



**Şekil 5.17 :** 1100 °C’de borlanan Ti40Nb alaışımında oluşmuş farklı borür tabakalarının SEM görüntüleri.

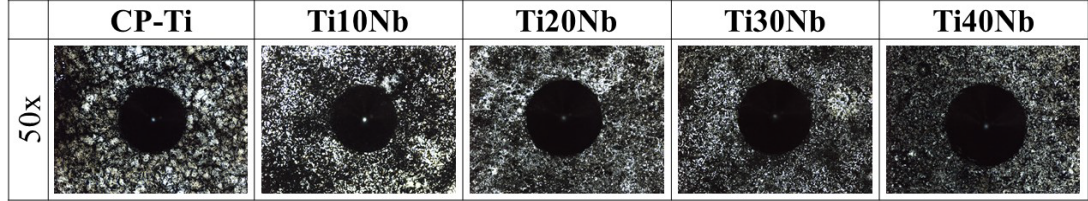
1100 °C’de borlanan numunelerin yüzeyinden içeri doğru yapılan mikrosertlik ölçüm sonuçları ve oluşan bor tabakasının ortalama sertlik değerleri Şekil 5.18’de verilmiştir. Borlanan numunelerin sertlik değerleri işlem görmemiş numuneler ile karşılaştırıldığında sertlik değerinin CP-Ti için yaklaşık 5 kat, Ti40Nb için ise 10 kat artış gözlenmiştir. Nb artışıyla birlikte bor tabakasının sertliğinin azaldığı görülmüştür. Bu durum literatürde de belirtildiği üzere NbB<sub>2</sub> sertlik değerinin TiB<sub>2</sub>’den düşük olmasından kaynaklanmaktadır [3,72,78,79].



**Şekil 5.18 :** 1100 °C’de borlanan numunelerin (a) kesit sertlik (b) ortalama tabaka sertlik değerleri.



Rockwell-C adhezyon testi sonucunda bor tabakası yüzeyinde oluşan izlerin 50 büyütmedeki optik görüntüleri Şekil 5.19’da verilmiştir. 200 büyütmedeki görüntülerden birleştirilerek oluşturulmuş görseller EK D’de verilmiştir. Numunelerin yüzeyinde herhangi bir kaplama kalkması görülmemiştir. Oluşan hasar Daimler-Benz Rockwell-C adhezyon testi tablosuna göre HF 1 ve HF 2 seviyesindedir olup standarta göre adhezyon bakımından kabul edilebilir cinstendir.

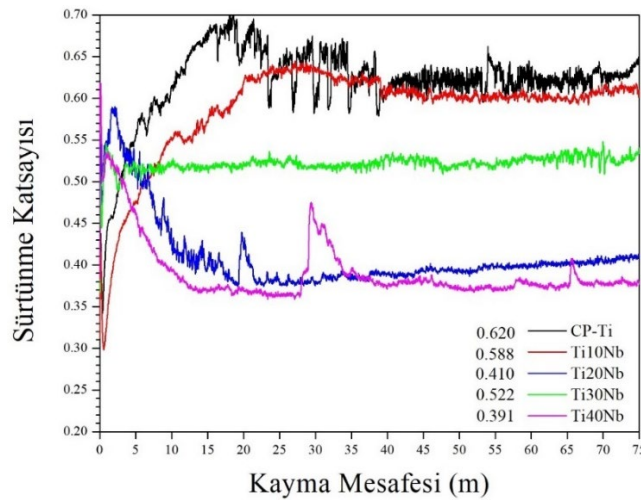


Şekil 5.19 : 1000 °C’de borlanan numunelere uygulanan Rockwell-C adhezyon testi izlerinin optik görüntüleri.

### 5.3. Alaşımların Tribolojik Davranışları

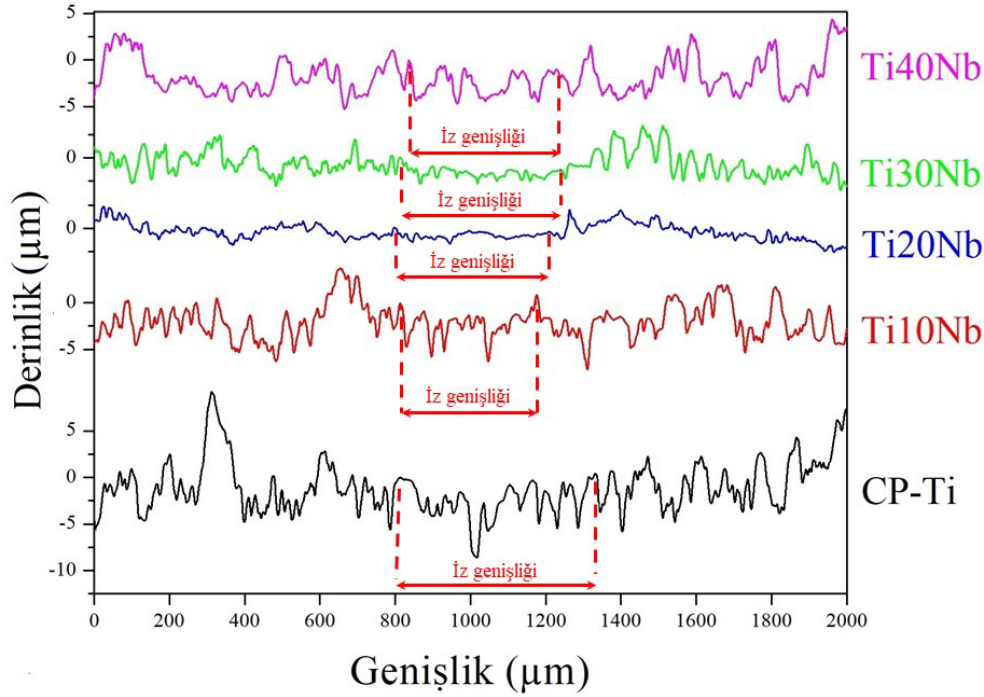
#### 5.3.1. Borlanmış numunelerin tribolojik davranışları

Aşınma testleri öncelikle borlanmış numunelerde  $Al_2O_3$  karşıt bilya kullanılarak 3N’lik yük altında toplam 75m kayma mesafesinde gerçekleştirilmiştir. Aşınma testleri sırasında kaydedilen sürtünme grafikleri Şekil 5.20’de verilmiştir. Borlanmış alaşımların sürtünme katsayıları genel olarak artan kayma mesafesiyle arttıktan sonra azalarak sabit kalma eğilimindedir. Sürtünme katsayısının sabit kaldığı değer alaşımın Nb içeriği arttıkça azalma eğilimi göstermiştir. En düşük sürtünme katsayısı yaklaşık 0,4 mertebesinde %20 ve 40 Nb içeren borlanmış alaşımda elde edilmiştir.



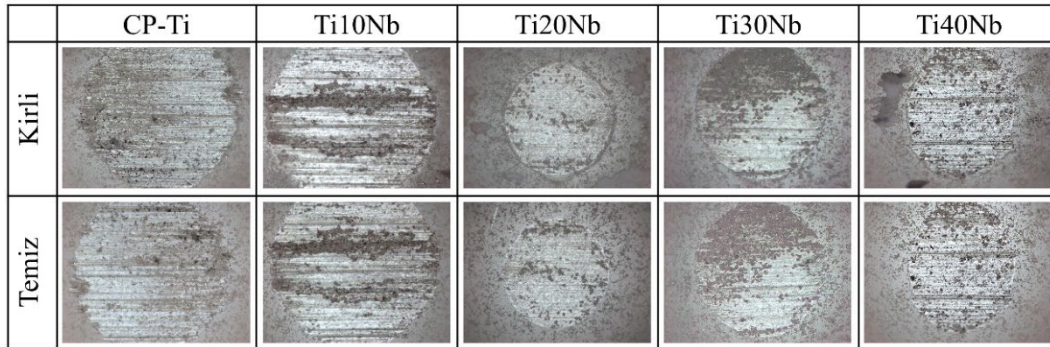
Şekil 5.20 : Borlanan numunelerde  $Al_2O_3$  bilya ile 3N yükte gerçekleştirilen aşınma testi sonucunda elde edilen kayma mesafesi-sürtünme katsayısı grafiği.

Aşınma izlerinin profilleri Şekil 5.21’de verilmiştir. Aşınma profilleri incelendiğinde, numune yüzeylerinde ciddi bir aşınma gerçekleşmediği sadece yüzey pürüzlülüklerini kaldıracak seviyede parlatma etkisine sahip bir aşınmanın gerçekleştiği görülmektedir. Nb artışı ile birlikte iz derinliklerinde belirgin bir farklılık ayırt edilememiştir.



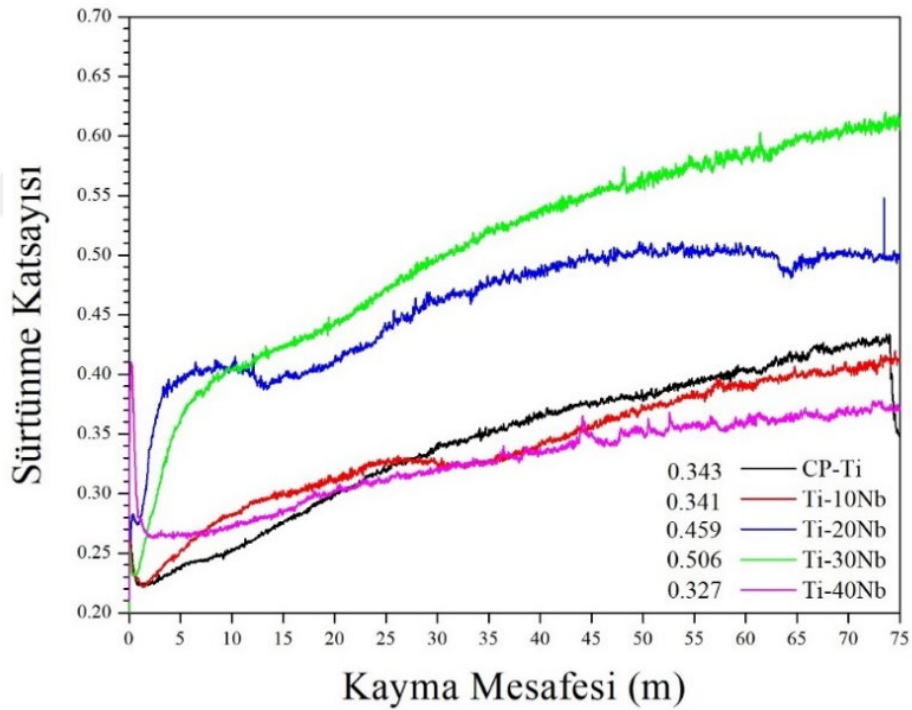
Şekil 5.21 :  $Al_2O_3$  bilya ile 3N yükte gerçekleştirilen aşınma testi sonucunda oluşan aşınma izlerinin 2-d profilleri.

Aşınma testi sonrasında karşıt bilyaların optik mikroskop görüntüleri Şekil 5.22’de verilmiştir. Aşınma testi sonrasında karşıt bilyalarda ciddi miktarda abrasif aşınma belirtisi olarak kayma yönünde çizikler görülmüştür. Temizlenen karşıt bilyaların görüntülerinde herhangi bir değişikliğin olmayışı kaplamadan karşıt bilyalara malzeme transferinin gerçekleşmediğini göstermektedir. Ayrıca test edilen borlanmış alaşımda bulunan Nb miktarının artışıyla birlikte bilyadaki aşınma azalmıştır.



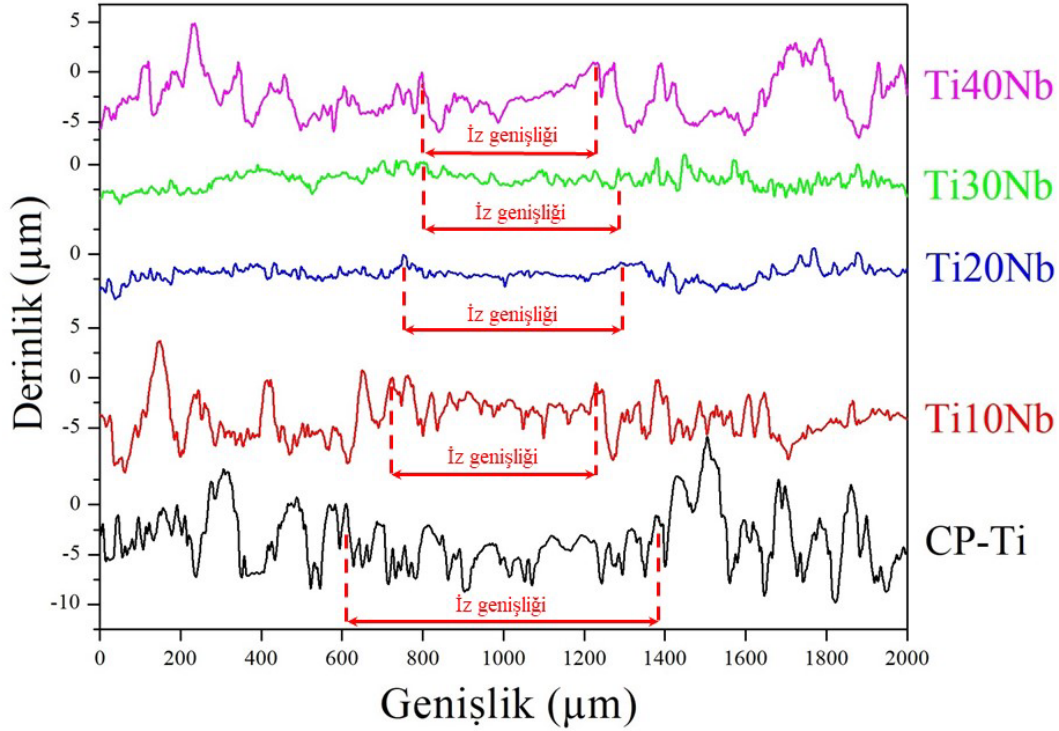
Şekil 5.22 : Borlanmış numunelerde 3N yükteki aşınma testleri sonucunda  $Al_2O_3$  karşıt bilyaların 100 büyütmedeki optik görüntüleri.

$Al_2O_3$  karşıt bilya ile 3N yükte yapılan aşınma testlerinde borlanan numunelerin aşınma davranışları arasında belirgin bir fark görülemediğinden, numuneler cihaz kapasitesinin en yüksek yükü olan 5N'luk yükte karşıt bilya olarak ise en sert bilya olan WC kullanılarak tekrar aşınma testlerine tabii tutulmuştur. Bu testlerden elde edilen mesafeye bağlı sürtünme katsayısı grafiği Şekil 5.23'te verilmiştir. Bu test koşullarında Şekil 5.20'den farklı olarak kararlı bir sürtünme katsayısı elde edilmemiş ve artan kayma mesafesi ile sürtünme katsayısı sürekli olarak artmıştır. Buna rağmen en düşük sürtünme katsayısı %40 Nb içeren borlanmış numunede elde edilmiştir. Borlama işlemi sonrasında Ti20Nb ve Ti30Nb numunelerinin yüzey pürüzlülüklerinin diğer numunelerden düşük olması göz önüne alındığında  $Al_2O_3$  karşıt bilya ile yapılmış aşınma testindeki gibi Nb artışıyla sürtünme katsayısının düştüğü söylenebilmektedir. WC karşıt bilya ile 5N yükte testler tekrarlanmış ancak benzer sonuçlar elde edilmiştir.



**Şekil 5.23 :** Borlanan numunelerde WC bilya ile 5N yükte 75m boyunca gerçekleştirilen aşınma testi sonucunda elde edilen kayma mesafesi-sürtünme katsayısı grafiği.

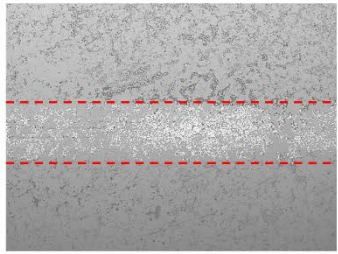
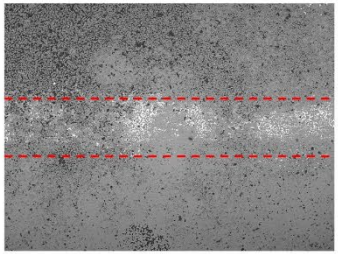
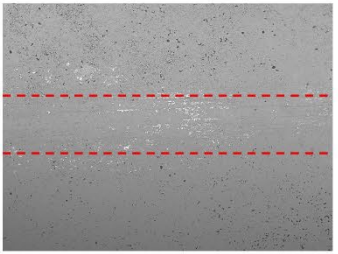
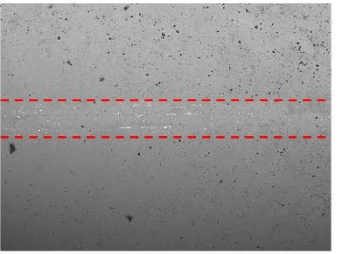
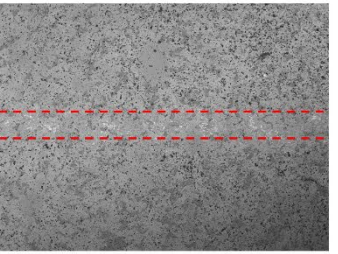
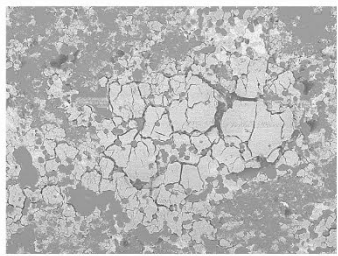
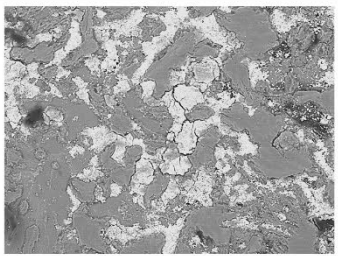
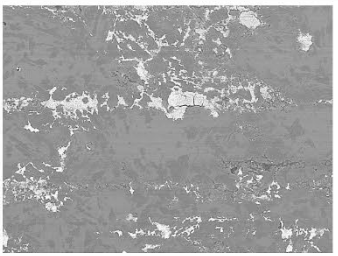
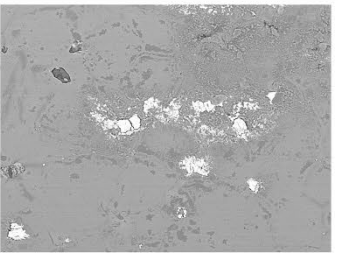
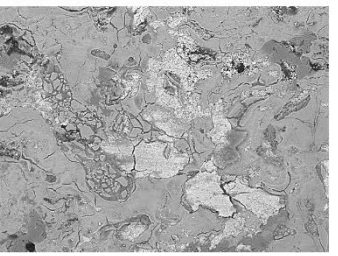
Aşınma izlerinin profilleri Şekil 5.24’de verilmiştir. Aşınma profilleri incelendiğinde, numune yüzeylerinde 3N yükte  $Al_2O_3$  karşıt bilya ile gerçekleştirilen testlerdeki benzer olarak belirgin bir aşınma elde edilememiştir. 5N yükte WC bilya ile yapılan aşınma testleri sırasında borür tabakasının pürüzlerini azaltacak şekilde parlatma etkisine maruz kaldığı değerlendirilmiştir. Nb artışı ile birlikte borür tabakasında oluşan izin derinliği ve genişliği azalma eğilimi sergilemiştir.



Şekil 5.24 : WC bilya ile 5N yükte 75m boyunca gerçekleştirilen aşınma testi sonucunda oluşan aşınma izlerinin 2-d profilleri.

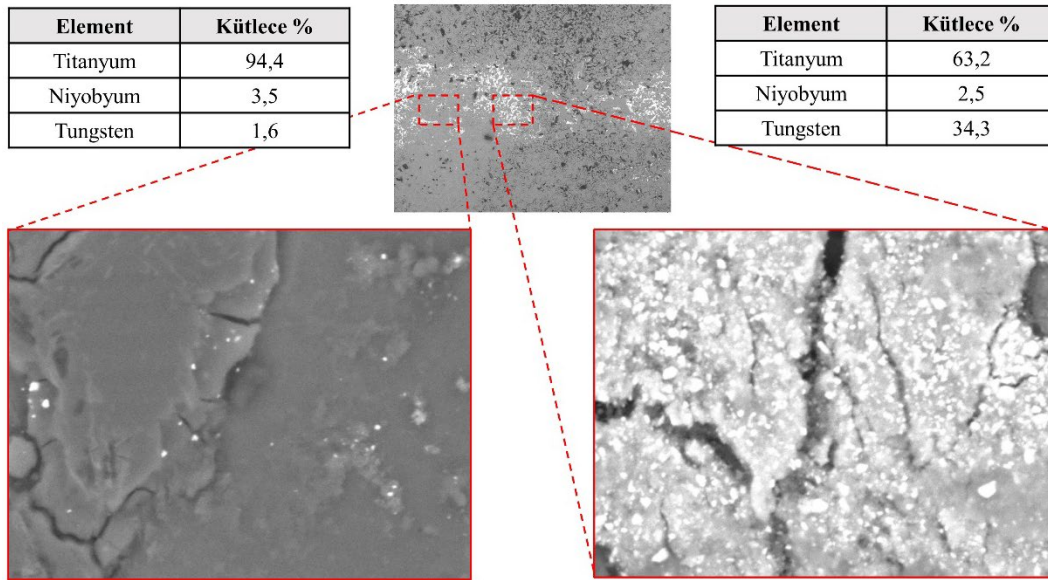
Şekil 5.25’te aşınma yüzeylerinin farklı büyütme ölçeklerinde SEM görüntüleri verilmiştir. Aşınma izlerinde etrafındaki bölgelere nazaran pürüzlerin giderildiği ve ayrıca izlerin içinde açık renkli bölgeler görülmüştür. Test edilen alaşımın bileşiminde bulunan Nb’nin artmasıyla birlikte açık renkli bölgelerin yoğunluğu azalmıştır.



|      | CP-Ti                                                                             | Ti10Nb                                                                            | Ti20Nb                                                                             | Ti30Nb                                                                              | Ti40Nb                                                                              |
|------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| 60x  |  |  |  |  |  |
| 150x |  |  |  |  |  |

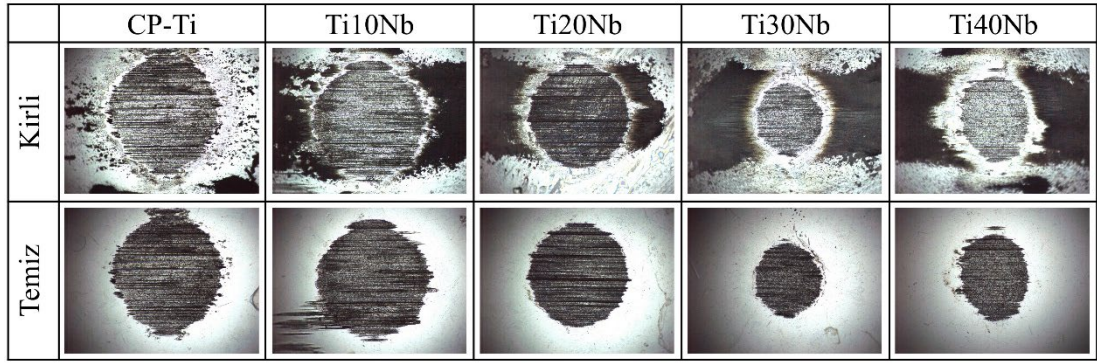
Şekil 5.25 : Borlanan numunelerin aşınma yüzeylerinin 60 ve 150 büyütmelerdeki SEM görüntüleri.

Açık renkli bölgeleri tanımlamak üzere Ti10Nb alaşımının yüzeyinde oluşan borür tabakasının üzerinde SEM ve alan EDS çalışmaları yapılmıştır. Şekil 5.26'da aşınma izlerindeki açık ve koyu renkli bölgelerin alan EDS sonuçları verilmiştir. EDS analizleri sonucunda açık renkli bölgede kütlece %34,3, koyu renkli bölgede ise %1,6 oranında W tespit edilmiştir. Aşınma yüzeyinde belirlenen W, WC karşıt bilyadan numune yüzeyine malzeme transferinin gerçekleştiğini göstermektedir. Bu durum WC sertliğinin (1835-2243 HV, [80]) incelenen borür kaplamaların sertliğinden daha düşük olmasıyla ilişkilendirilebilir (Şekil 5.18). Sertliği daha yüksek olan borür tabakasına (CP-Ti) karşıt bilyadan malzeme transferinin daha fazla olması bu görüşü desteklemektedir.



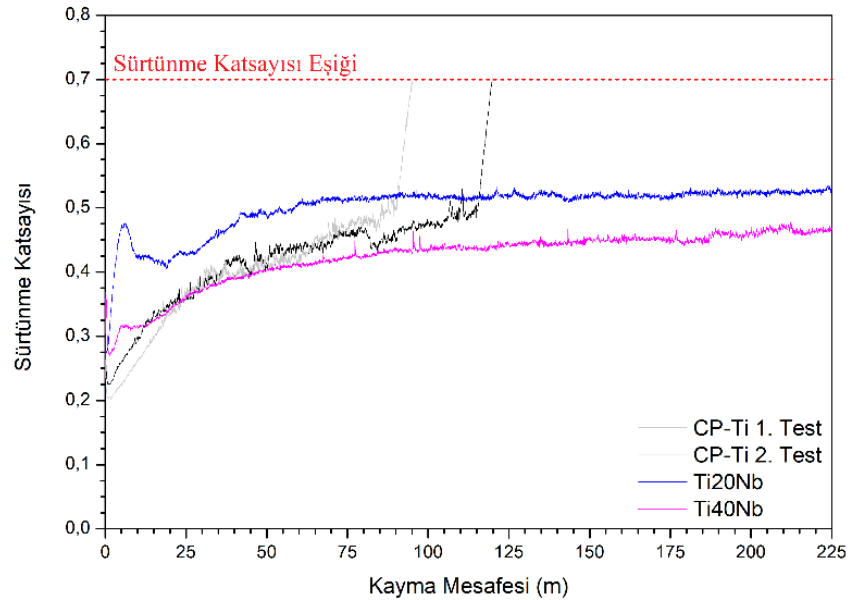
**Şekil 5.26 :** Ti10Nb numunesinin aşınma izinde oluşan açık ve koyu renkteki bölgelerin SEM görüntüsü ve alan EDS analiz sonuçları.

WC bilya ile 5N yükte yapılan aşınma testi sonrasında karşıt bilyaların optik mikroskop görüntüleri Şekil 5.27'de verilmiştir. Yukarıdaki bulgular ile uyumlu olarak aşınma testleri sırasında WC bilyaların da aşınmaya maruz kaldığı görülmüştür. WC bilyalardaki aşınma mekanizması abrasif aşınma olup,  $Al_2O_3$  bilyalara (Şekil 5.22) nazaran daha düşük boyutlu aşınma izi oluşmuştur. Ancak  $Al_2O_3$  bilyalardan farklı olarak WC bilyalarda oluşan aşınma izlerinin ön tarafında koyu renkli malzeme birikmesi görülmüştür.  $Al_2O_3$  bilya ile yapılan testte de olduğu gibi Nb artışıyla birlikte karşıt bilyadaki aşınma alanı azalmıştır. Bu durum artan Nb miktarı ile borür tabakasının sertliğinin azalması (Şekil 5.18) ile ilişkilendirilebilir.



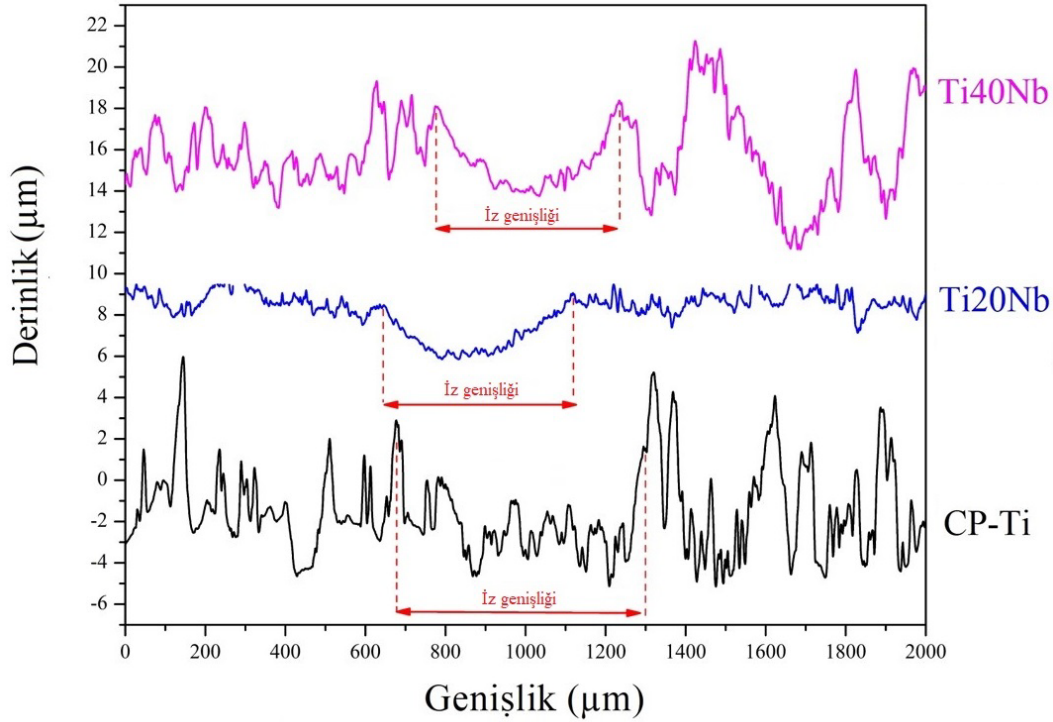
**Şekil 5.27 :** Borlanmış numunelerde 5N yükteki aşınma testleri sonucunda WC karşıt bilyaların 100 büyütmedeki optik görüntüleri.

WC karşıt bilya ile 5N yük altında 75m toplam kayma mesafesinde gerçekleştirilmiş olan testlerde de belirgin bir aşınma izinin elde edilememesiyle birlikte toplam kayma mesafesi 225 metreye çıkarılıp aşınma testleri CP-Ti, Ti20Nb ve Ti40Nb numunelerinde gerçekleştirilmiştir. Ti20Nb ve Ti40Nb numunelerinin testleri başarılı bir şekilde tamamlanmış ancak CP-Ti numunesindeki testler sürtünme katsayısının ani artışı sürtünme katsayısı eşiğini geçmesiyle testler 1. testte 115 metrede, 2. testte ise 95 metrede cihazın durarak testin tamamlanmasına neden olmuştur. 225m kayma mesafesinde gerçekleştirilen testlerin kayma mesafesi-sürtünme katsayısı grafiği Şekil 5.28’de verilmiştir.



**Şekil 5.28 :** Borlanan numunelerde WC bilya ile 5N yükte 225m boyunca gerçekleştirilen aşınma testi sonucunda elde edilen kayma mesafesi-sürtünme katsayısı grafiği.

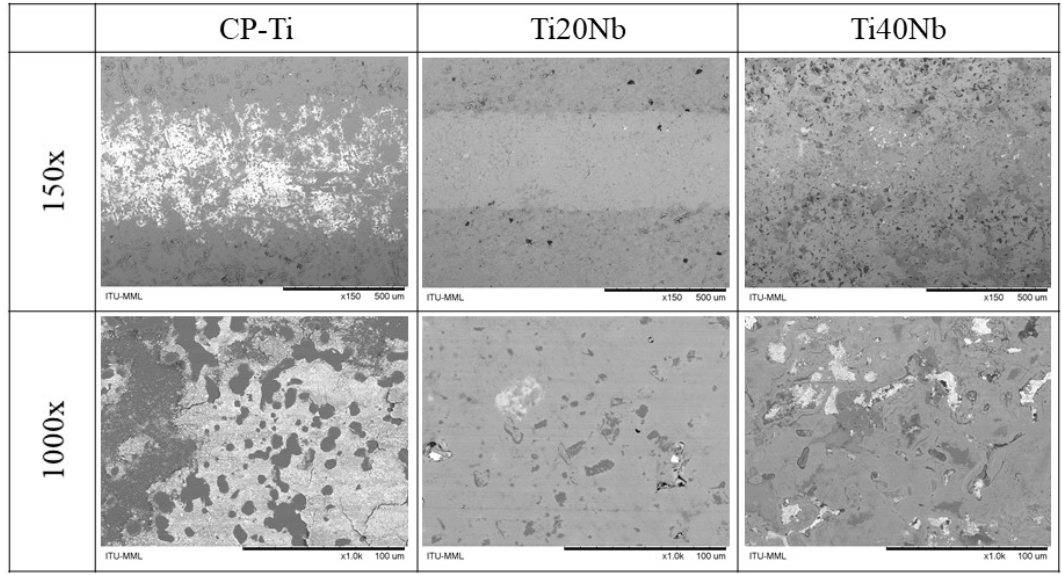
225m’de gerçekleştirilen aşınma testlerinde oluşan izlerin (CP-Ti numunesinde 115m’de sonlanan testin) 2-d profilleri Şekil 5.29’da verilmiştir. Her ne kadar 75m’de gerçekleştirilen testlere nazaran iz derinliklerinin arttığı görülsede oluşan izler hala yüzey pürüzlülüklerini geçememiştir.



**Şekil 5.29 :** WC bilya ile 5N yükte 225m boyunca gerçekleştirilen aşınma testi sonucunda oluşan aşınma izlerinin 2-d profilleri.

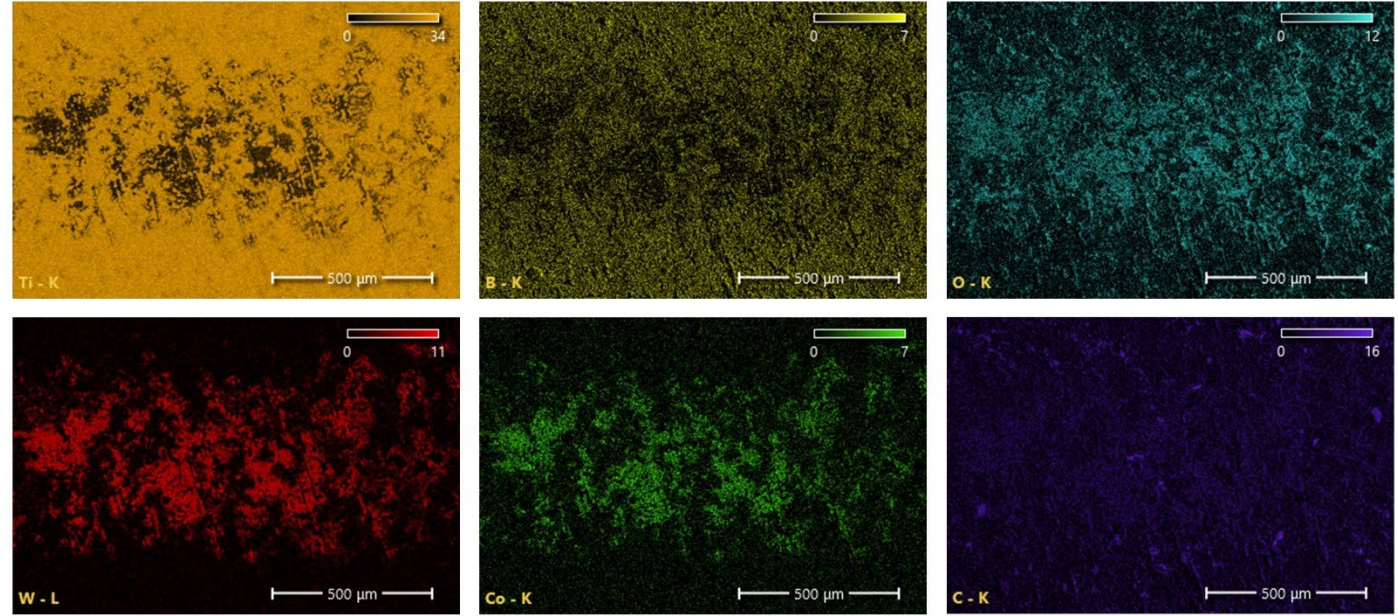
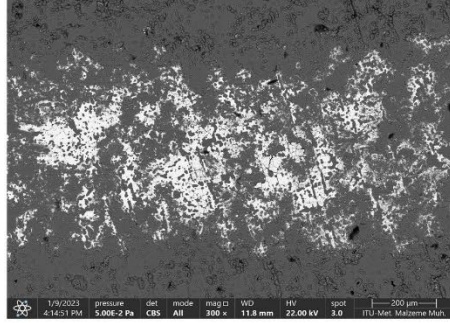
225 metrede gerçekleştirilen aşınma izlerinin SEM görüntüleri Şekil 5.30’da verilmiştir. Elde edilen sonuçlar WC bilya ile 75m’de gerçekleştirilen aşınma testlerindeki görüntülere benzemektedir. Aynı şekilde Nb oranının artışıyla birlikte bor tabakasının sertliğinin düşmesi yüzeye WC bilyadan geçen aşınma debri miktarını azaltmıştır. 115m’de aşınma testi duran CP-Ti numunesinin aşınma yüzeyindeki WC’den kaynaklandığı bilinen açık renkli bölgeler artmıştır. Sürtünme katsayısında meydana gelen ani artışın sebebini anlamak adına aşınma izi ve karşıt bilyada daha detaylı EDS analizi gerçekleştirilmiştir.



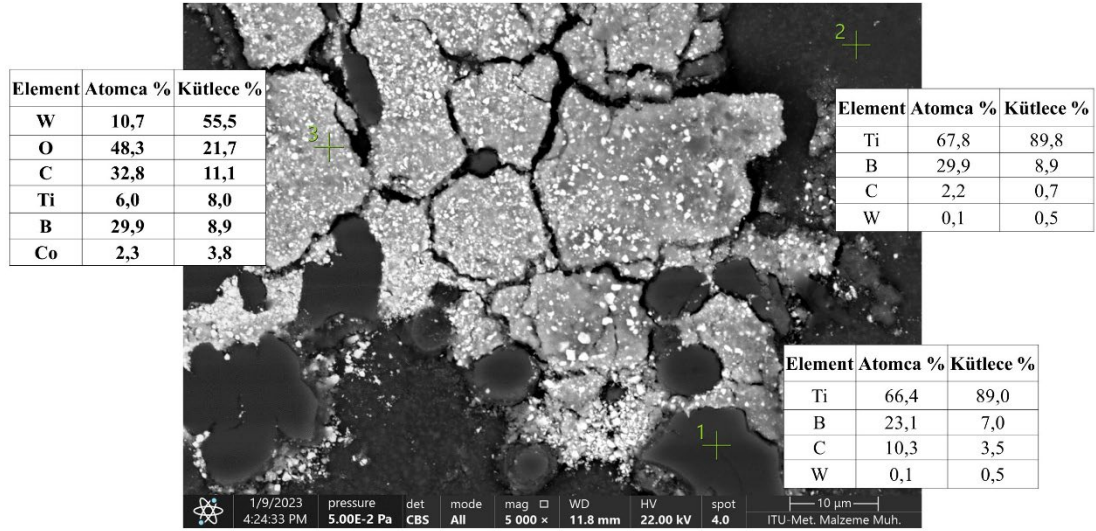


**Şekil 5.30** : 225m gerçekleştirilen aşınma testlerinde numune yüzeyinde oluşan izlerin SEM görüntüleri.

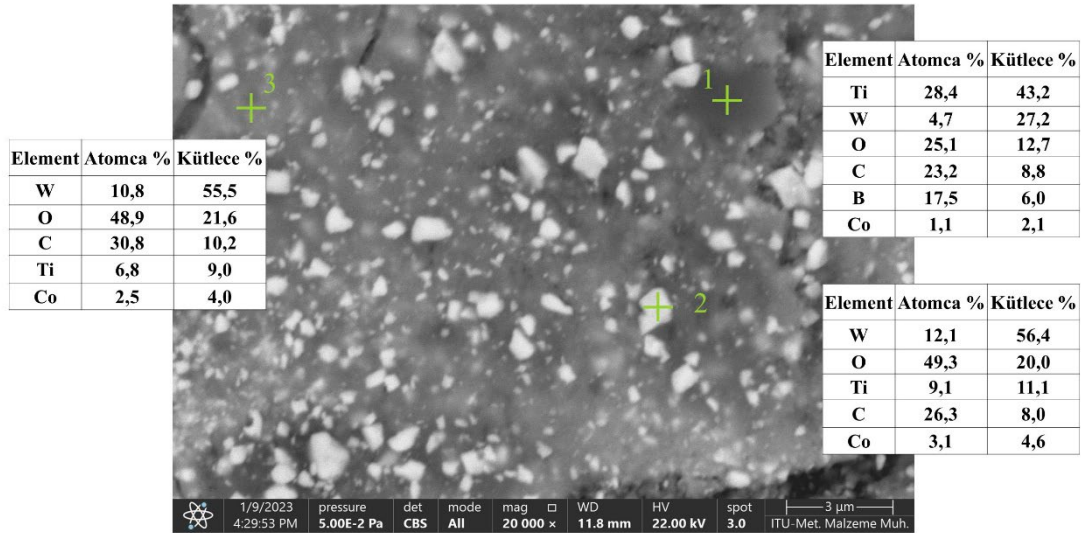
CP-Ti numunesinde gerçekleştirilen aşınma testi sonrasında aşınma izinin elemental analizi Şekil 5.31’de verilmiştir. Aşınma izindeki açık renkli bölgelerin karşıt bilyadan transfer olan W, Co, C ve aşınma testi sırasında meydana gelen sürtünmenin neden olduğu oksitlenmeden kaynaklı O’dan oluştuğu tespit edilmiştir. Aşınma izi içerisinde gerçekleştirilen nokta EDS analizleri Şekil 5.32 ve Şekil 5.33’de verilmiştir. Şekil 5.32’de 1 ve 2 noktalarında gerçekleştirilmiş olan taramalarda koyu renkteki bölgelerin Ti ve B içeren  $TiB_2$  tabakası, 3 noktasındaki açık renkli bölgenin ise bor tabakasının üzerine karşıt bilyadan transfer olan W, C, Co ve bunların oksitlenmesiyle O’dan meydana geldiği tespit edilmiştir. Şekil 5.33’de daha yüksek büyütmede gerçekleştirilen nokta EDS analizinde koyu alandaki 1 noktasının kaplamadan kaynaklanan Ti ve B elementleri baskın gelirken, 2 ve 3 noktalarındaki açık renkli alanların karşıt bilyadan transfer olan elementler ve oksitler tespit edilmiştir.



**Şekil 5.31 :** WC bilya kullanılarak 5N yük altında aşınma testi yapılan borlanmış CP-Ti numunenin yüzeyinde oluşan aşınma izinin elemental analizi.



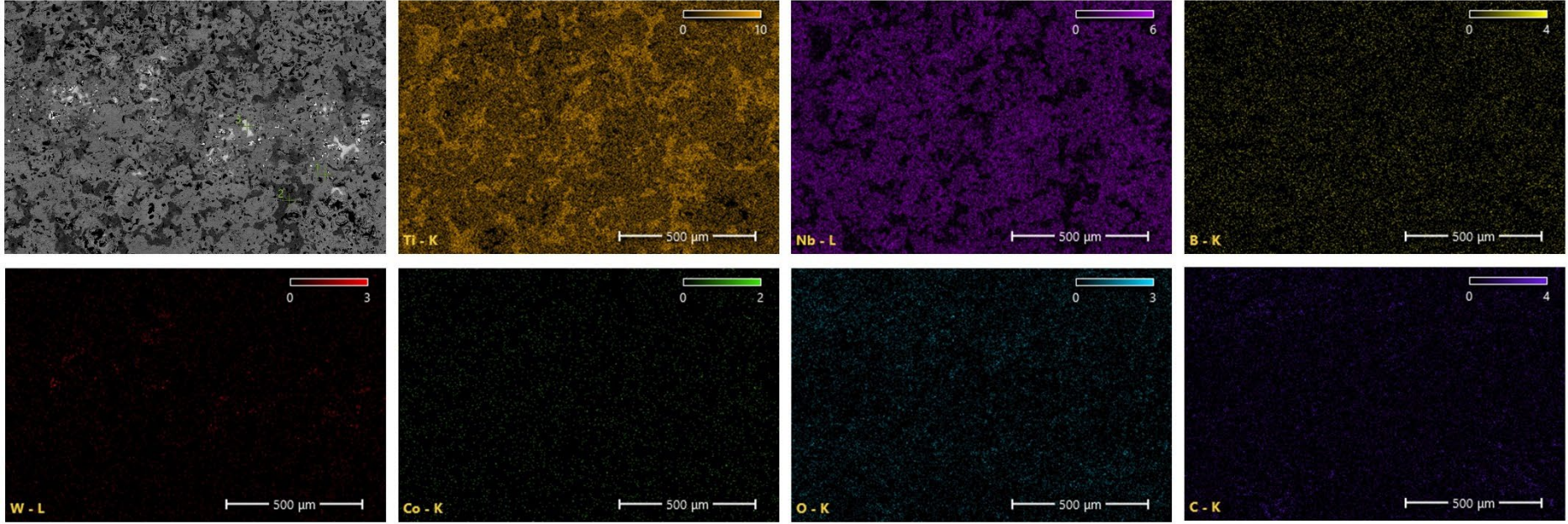
**Şekil 5.32 :** WC bilya kullanılarak 5N yük altında aşınma testi yapılan CP-Ti numune yüzeyinde oluşan aşınma izinde 5000 büyütmede gerçekleştirilen nokta EDS analizi.



**Şekil 5.33 :** WC bilya kullanılarak 5N yük altında aşınma testi yapılan CP-Ti numune yüzeyinde oluşan aşınma izinde 20000 büyütmede gerçekleştirilen nokta EDS analizi.

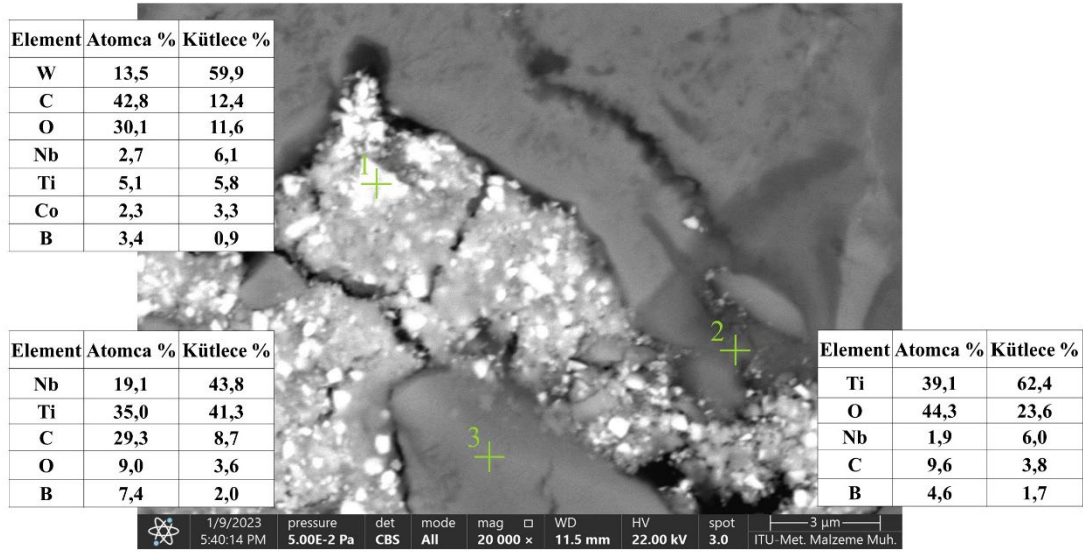
225m'lik aşınma testi sonucunda Ti40Nb numunesindeki aşınma izinin elemental analizi Şekil 5.34'te verilmiştir. Şekil 5.30'daki SEM görüntülerinden de anlaşılabileceği gibi elemental haritalamada Ti40Nb aşınma izinde karşıt bilyadan yüzeye gerçekleşen malzeme transferi miktarı CP-Ti'den oldukça azdır. Bu durum CP-Ti'de oluşan bor tabaka sertliğinin Ti40Nb'den fazla olması nedeniyle karşıt bilyayı daha fazla aşındırmasından kaynaklanmaktadır. Aşınma izlerinin genişliklerinin Nb ilavesiyle birlikte azalması da bu nedendendir.





**Şekil 5.34 :** WC bilya kullanılarak 5N yük altında aşınma testi yapılan borlanan Ti40Nb numunenin yüzeyinde oluşan aşınma izinin elemental analizi.

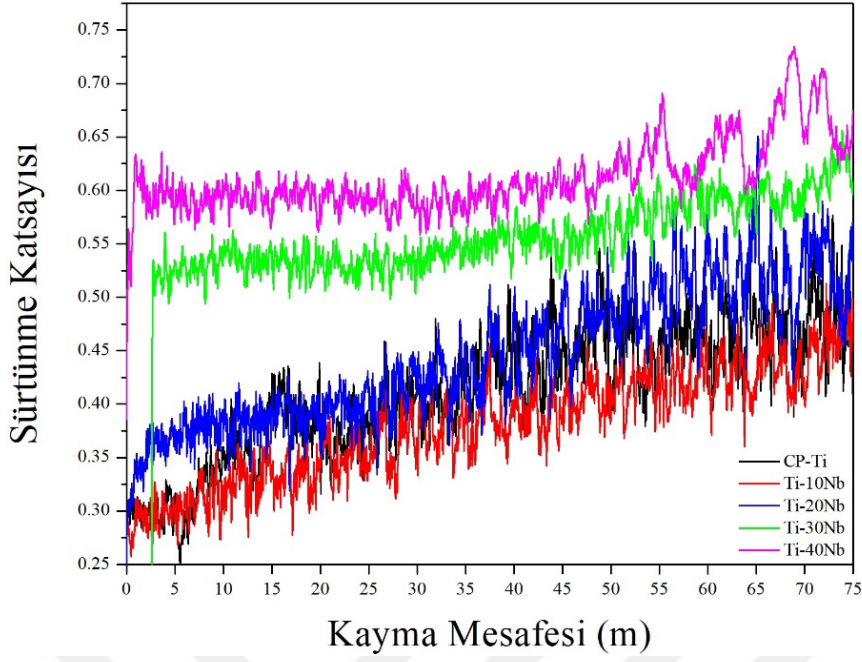
Şekil 5.35'te aşınma testi sonrasında Ti40Nb numunesinin aşınma yüzeyindeki bölgeden alınmış SEM görüntüsü ve nokta EDS analiz sonuçları verilmiştir. Borlanan numunelerin kesit SEM incelemelerinde bahsedildiği gibi 2 nolu nokta EDS taramasının yapıldığı koyu renkli bor tabakası titanyumca zengin iken 3 nolu nokta EDS taramasının yapıldığı açık renkli bölge niyobyumca zengindir. 1 nolu bölge ise CP-Ti'de olduğu gibi karşıt bilyadan transfer olan malzemeler ve oksitlerin dışında ayrıca Nb'de içermektedir.



Şekil 5.35 : WC bilya kullanılarak 5N yük altında aşınma testi yapılan Ti40Nb numune yüzeyinde oluşan aşınma izinde 20000 büyütmede gerçekleştirilen nokta EDS analizi.

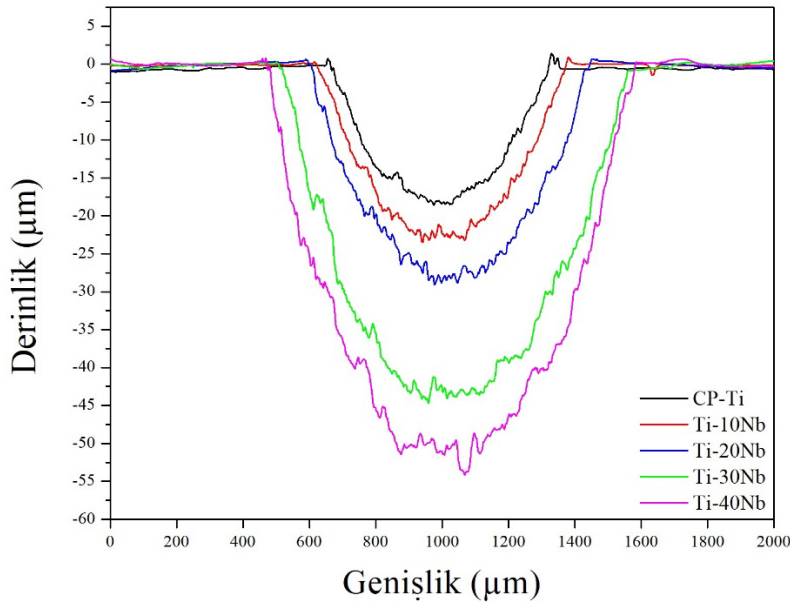
### 5.3.2. İşlem görmemiş numunelerin tribolojik davranışları

Şekil 5.36'da işlem görmemiş Ti-xNb alaşımları üzerinde 1N yük altında toplam kayma mesafesi 75m olacak şekilde WC bilya ile yapılan aşınma testlerinden elde edilen sürtünme grafikleri verilmiştir. Aşınma testlerinin 5N yük altında yapılmamasının nedeni sürtünme katsayısının yüksekliğinden dolayı aşınma testlerinin tamamlanamamış olmasıdır. Borlanmış numunelerden farklı olarak artan Nb miktarıyla birlikte sürtünme katsayıları geniş bir saçılım göstererek artmıştır.



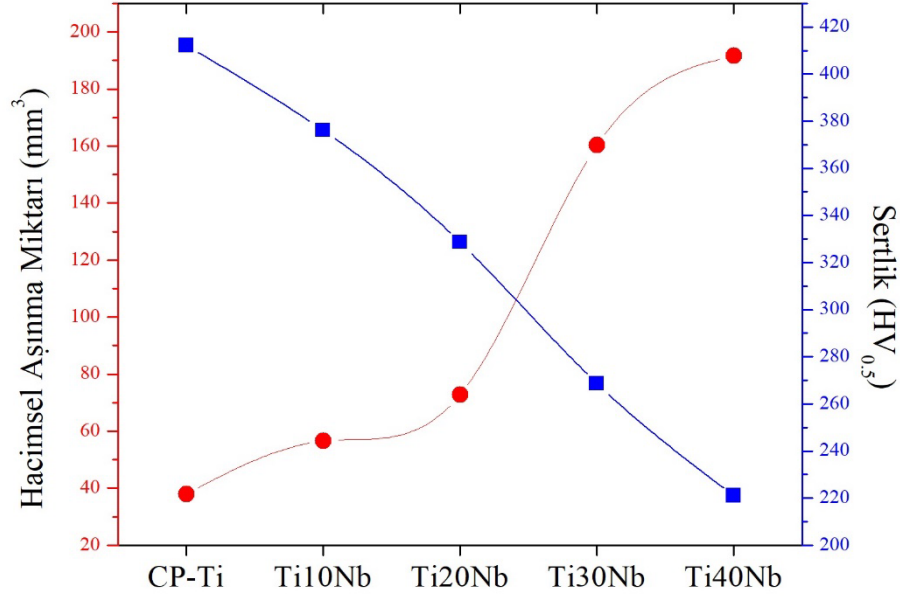
**Şekil 5.36 :** İşlem görmemiş numunelerde WC bilya ile 1N yükte gerçekleştirilen aşınma testi sonucunda elde edilen kayma mesafesi-sürtünme katsayısı grafiği.

İşlem görmemiş numunelerin aşınma izlerinin profilleri Şekil 5.37’de verilmiştir. Şekil 5.5’teki sertlik değerleri göz önüne alınarak çizilmiş olan Şekil 5.38’deki sertlik-aşınma miktarı grafiğine göre işlem görmemiş numunelerde Nb ilavesi sertliği düşürmek suretiyle aşınma kaybını arttırmıştır. İşlem görmemiş numunelerde Nb artışıyla birlikte numune yüzeylerinde daha derin ve geniş aşınma izleri oluşmuştur.



**Şekil 5.37 :** İşlem görmemiş numunelerde WC bilya ile 1N yükte gerçekleştirilen aşınma testi sonucunda oluşan aşınma izlerinin 2-d profilleri.

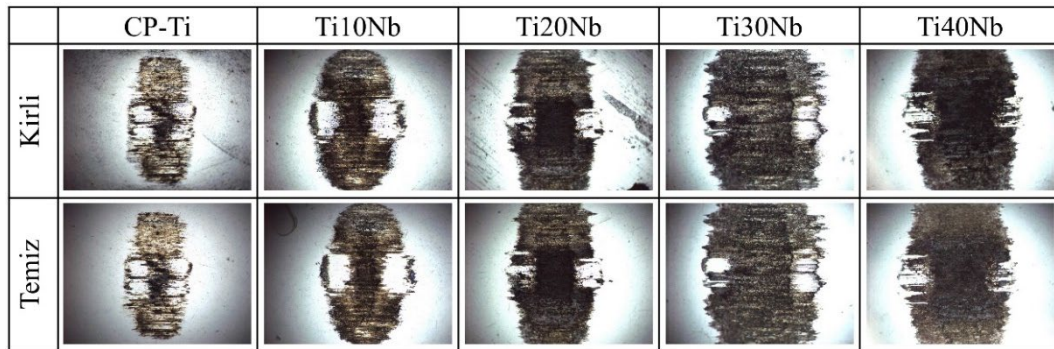




**Şekil 5.38 :** İşlem görmemiş numunelerde Nb artışı ile sertlik-hacimsel aşınma miktarı ilişkisi.

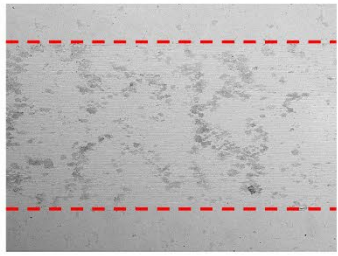
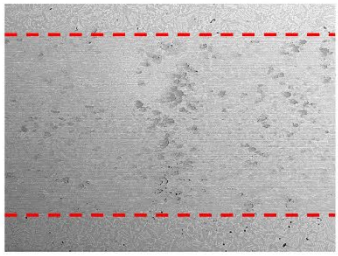
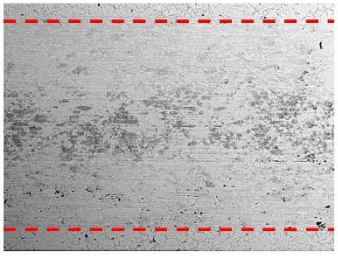
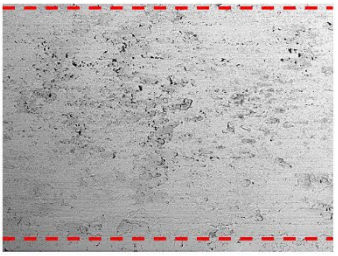
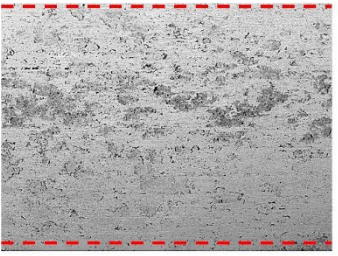
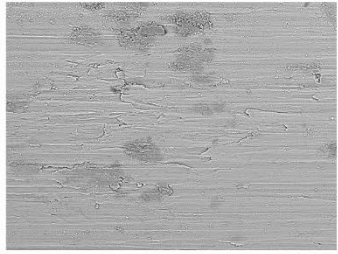
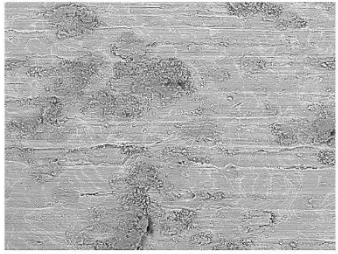
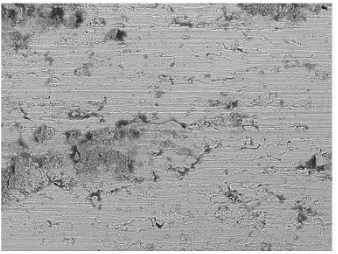
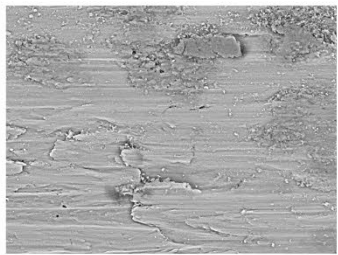
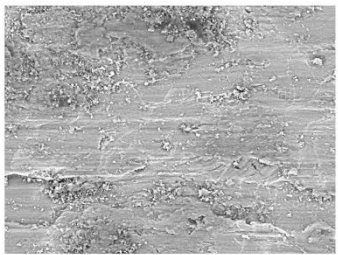
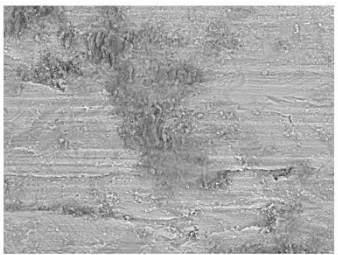
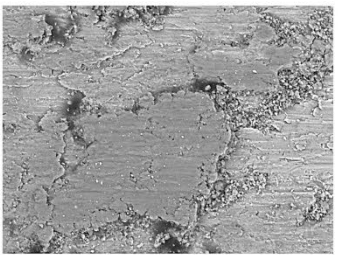
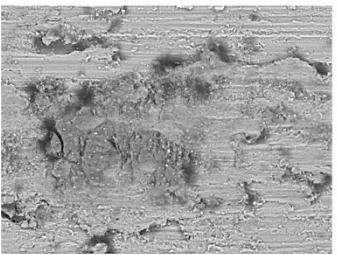
Şekil 5.40’da işlem görmemiş numunelerin aşınma yüzeylerinin farklı büyütmelerde SEM görüntüleri verilmiştir. Nb oranını artışıyla birlikte profilometre ölçümlerinde olduğu gibi aşınma izlerinin genişliğinin arttığı görülmektedir. Aşınma yüzey görünümlerine göre numunelerin plastik deformasyon ve mikro-abrasif aşınmaya maruz kaldığı değerlendirilmiştir.

WC bilya ile 1N yükte yapılan aşınma testi sonrasında karşıt bilyaların optik mikroskop görüntüleri Şekil 5.39’da verilmiştir. Optik incelemeler sonucunda bilyaların yüzeyine karşı yüzeyden malzeme transferi olduğu ve bilyaların temas alanlarının karşı yüzeyde Nb artışıyla birlikte arttığı gözlenmiştir.



**Şekil 5.39 :** İşlem görmemiş numunelerde 1N yükteki aşınma testleri sonucunda WC karşıt bilyaların 100 büyütmedeki optik görüntüleri.

Aşınma testleri sonucunda elde edilen ortalama sürtünme katsayı değerleri Çizelge F.1, spesifik aşınma miktarları ise Şekil G.1’de verilmiştir.

|       | CP-Ti                                                                              | Ti10Nb                                                                             | Ti20Nb                                                                              | Ti30Nb                                                                               | Ti40Nb                                                                               |
|-------|------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| 150x  |   |   |   |   |   |
| 1000x |   |   |   |   |   |
| 2500x |  |  |  |  |  |

**Şekil 5.40 :** WC bilya ile 1N yükte gerçekleştirilen aşınma testi sonucunda işlem görmemiş numunelerin aşınma yüzeylerinin 150, 1000 ve 2500 büyütmelerdeki SEM görüntüleri.



## 6. SONUÇLAR

Bu çalışmada, toz metalurjisi ile üretilmiş Ti-xNb (x= 0-40 %ağ.) alaşımları 900, 1000 ve 1100 °C sıcaklıklarda borlanarak sıcaklık ve Nb artışının bor tabakası üzerindeki etkisi incelenmiştir. Çalışmadan elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

- Sinterlenen CP-Ti yapısı tamamen  $\alpha$ -Ti'den oluşurken, Nb ilavesi ile birlikte yapıda  $\beta$ -Ti fazları oluşmaktadır. CP-Ti numunede sertlik değeri 412,1 HV<sub>0.5</sub> ölçülmüşken, Nb artışıyla Ti40Nb alaşımında 221,1 HV<sub>0.5</sub> olarak ölçülmüştür. Aşınma testleri sonrasında alaşımların aşınma miktarı ve sürtünme katsayısı bileşimde bulunan Nb miktarının ilavesiyle birlikte artış göstermiştir.
- 900 °C'de 8 saat gerçekleştirilen borlama işleminde süreksiz ve üniform olmayan diborür (CP-Ti'de TiB<sub>2</sub>, Ti-Nb alaşımlarında TiB<sub>2</sub>·NbB<sub>2</sub>) tabakası oluşurken sıcaklığının 1000 °C'ye artışı ile birlikte tabaka kalınlıkları artarak üniform ve sürekli hale gelmiştir. Sıcaklığın 1100 °C'ye artırılması tabaka kalınlıklarını daha da arttırmıştır ancak Ti-30Nb ve Ti40Nb alaşımlarının yüzeyinde oluşan borür tabakasında çatlak ve kopmalar gerçekleşmiştir.
- Tüm sıcaklıktaki borlama işlemleri sonrasında Nb oranının artışı ile birlikte kaplama kalınlığı önce artmış, sonrasında ise azalmıştır. 900 ve 1000 °C'de gerçekleştirilen borlama işlemi sonrasında en kalın tabaka Ti10Nb (~0,65  $\mu$ m ve 8,91  $\mu$ m) alaşımında elde edilirken, sıcaklığın 1100 °C'ye artmasıyla en kalın tabaka Ti20Nb'de (~13,64  $\mu$ m) elde edilmiştir.
- Kesitten yapılan sertlik ölçümlerinde Nb artışıyla birlikte tabaka sertliklerinin düştüğü tespit edilmiştir. CP-Ti numunede oluşan borür tabakasının sertliği 2674  $\pm$  199 HV<sub>0.025</sub> mertebesinde iken Nb artışıyla Ti40Nb alaşımının borür tabakasının sertliği 2460  $\pm$  228 HV<sub>0.025</sub> olarak ölçülmüştür.
- Borlanmış numunelerde sinterlenmiş numunelere nazaran çok daha yüksek aşınma direnci elde edilmiştir. Borür tabakasında NbB<sub>2</sub> bulunmasıyla aşınma miktarı ve sürtünme katsayısında azalma görülmüştür.

- Borlanmış numunelerin aşınma testlerinde kullanılan bilyalar abrasif aşınmaya maruz kalmıştır. Borür tabakasında NbB<sub>2</sub>'nin bulunmasıyla bilyalardaki aşınma miktarının azalmasına sebep olmuştur.



## KAYNAKLAR

- [1] **Zhang, L.-C., Chen, L.-Y., and Wang, L.** (2020). Surface Modification of Titanium and Titanium Alloys: Technologies, Developments, and Future Interests. *Advanced Engineering Materials*. 22 (5), 1901258.
- [2] **Liu, X., Chu, P., and Ding, C.** (2004). Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications. *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 47 (3–4), 49–121.
- [3] **Kara, G. and Purcek, G.** (2018). Growth kinetics and mechanical characterization of boride layers formed on  $\beta$ -type Ti-45Nb alloy. *Surface and Coatings Technology*. 352 201–212.
- [4] **Tavares, A.M.G., Ramos, W.S., de Blas, J.C.G., Lopes, E.S.N., Caram, R., Batista, W.W., et al.** (2015). Influence of Si addition on the microstructure and mechanical properties of Ti-35Nb alloy for applications in orthopedic implants. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. 51 74–87.
- [5] **Song, W.-H., Jun, Y.-K., Han, Y., and Hong, S.-H.** (2004). Biomimetic apatite coatings on micro-arc oxidized titania. *Biomaterials*. 25 (17), 3341–3349.
- [6] **Eisenbarth, E., Velten, D., Müller, M., Thull, R., and Breme, J.** (2004). Biocompatibility of  $\beta$ -stabilizing elements of titanium alloys. *Biomaterials*. 25 (26), 5705–5713.
- [7] **Zhecheva, A., Malinov, S., and Sha, W.** (2006). Titanium alloys after surface gas nitriding. *Surface and Coatings Technology*. 201 (6), 2467–2474.
- [8] **Cordeiro, J.M., Beline, T., Ribeiro, A.L.R., Rangel, E.C., da Cruz, N.C., Landers, R., et al.** (2017) Development of binary and ternary titanium alloys for dental implants. *Dental Materials*. 33 (11), 1244–1257.
- [9] **Li, Y., Yang, C., Zhao, H., Qu, S., Li, X., and Li, Y.** (2014). New Developments of Ti-Based Alloys for Biomedical Applications. *Materials*. 7 (3), 1709–1800.
- [10] **Zwicker, U., Buhler, K., and Müller, R.** (2009). Mechanical properties and tissue reactions of a titanium alloy for implant material. 10.
- [11] **Long, M. and Rack, H.J.** (1998). Titanium alloys in total joint replacement—a materials science perspective. *Biomaterials*. 19 (18), 1621–1639.

- [12] **Niinomi, M.** (2002). Recent metallic materials for biomedical applications. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 33 (3), 477–486.
- [13] **Gross, S. and Abel, E.W.** (2001). A finite element analysis of hollow stemmed hip prostheses as a means of reducing stress shielding of the femur. *Journal of Biomechanics*. 34 (8), 995–1003.
- [14] **Kuroda, D., Niinomi, M., Morinaga, M., Kato, Y., and Yashiro, T.** (1998). Design and mechanical properties of new i type titanium alloys for implant materials. *Materials Science and Engineering A*. 6.
- [15] **Hao, Y.L., Yang, R., Niinomi, M., Kuroda, D., Zhou, Y.L., Fukunaga, K., et al.** (2003). Aging response of the young's modulus and mechanical properties of Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr for biomedical applications. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 34 (4), 1007–1012.
- [16] **Sakaguchi, N., Niinomi, M., Akahori, T., Takeda, J., and Toda, H.** (2005). Relationships between tensile deformation behavior and microstructure in Ti–Nb–Ta–Zr system alloys. *Materials Science and Engineering: C*. 25 (3), 363–369.
- [17] **Geetha, M., Singh, A.K., Asokamani, R., and Gogia, A.K.** (2009). Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review. *Progress in Materials Science*. 54 (3), 397–425.
- [18] **Niinomi, M., Akahori, T., Katsura, S., Yamauchi, K., and Ogawa, M.** (2007). Mechanical characteristics and microstructure of drawn wire of Ti–29Nb–13Ta–4.6Zr for biomedical applications. *Materials Science and Engineering: C*. 27 (1), 154–161.
- [19] **Kuroda, D., Kawasaki, H., Yamamoto, A., Hiromoto, S., and Hanawa, T.** (2005) Mechanical properties and microstructures of new Ti–Fe–Ta and Ti–Fe–Ta–Zr system alloys. *Materials Science and Engineering: C*. 25 (3), 312–320.
- [20] **Nag, S., Banerjee, R., and Fraser, H.L.** (2005). Microstructural evolution and strengthening mechanisms in Ti–Nb–Zr–Ta, Ti–Mo–Zr–Fe and Ti–15Mo biocompatible alloys. *Materials Science and Engineering: C*. 25 (3), 357–362.
- [21] **Liang, S.** (2020). Review of the Design of Titanium Alloys with Low Elastic Modulus as Implant Materials. *Advanced Engineering Materials*. 22 (11), 2000555.
- [22] **Wang, B.L., Zheng, Y.F., and Zhao, L.C.** (2008). Effects of Sn content on the microstructure, phase constitution and shape memory effect of Ti–Nb–Sn alloys. *Materials Science and Engineering: A*. 486 (1–2), 146–151.

- [23] **Henriques, V.A.R., Bellinati, C.E., and da Silva, C.R.M.** (2001). Production of Ti–6%Al–7%Nb alloy by powder metallurgy (P/M). *Journal of Materials Processing Technology*. 118 (1–3), 212–215.
- [24] **Liu, H.-W., Bishop, D.P., and Plucknett, K.P.** (2013). Effect of processing variables on production of powder metallurgical titanium. *Canadian Metallurgical Quarterly*. 52 (1), 39–50.
- [25] **Taddei, E.B., Henriques, V.A.R., Silva, C.R.M., and Cairo, C.A.A.** (2004). Production of new titanium alloy for orthopedic implants. *Materials Science and Engineering: C*. 24 (5), 683–687.
- [26] **de Oliveira, C.S.S., Griza, S., de Oliveira, M.V., Ribeiro, A.A., and Leite, M.B.** (2015). Study of the porous Ti35Nb alloy processing parameters for implant applications. *Powder Technology*. 281 91–98.
- [27] **Bönisch, M., Calin, M., Waitz, T., Panigrahi, A., Zehetbauer, M., Gebert, A., et al.** (2013). Thermal stability and phase transformations of martensitic Ti–Nb alloys. *Science and Technology of Advanced Materials*. 14 (5), 055004.
- [28] **Ruan, J., Yang, H., Weng, X., Miao, J., and Zhou, K.** (2016). Preparation and characterization of biomedical highly porous Ti–Nb alloy. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. 27 (4), 76.
- [29] **Godley, R., Starosvetsky, D., and Gotman, I.** (2006). Corrosion behavior of a low modulus  $\beta$ -Ti-45%Nb alloy for use in medical implants. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. 17 (1), 63–67.
- [30] **Long, M. and Rack, H.J.** (2001). Friction and surface behavior of selected titanium alloys during reciprocating-sliding motion. *Wear*. 249 (1–2), 157–167.
- [31] **Stewart, K.** (1997). Boronizing protects metals against wear. *Advanced Materials and Processes*. (3), 23–25.
- [32] **Oliveira, C.K.N., Benassi, C.L., and Casteletti, L.C.** (2006). Evaluation of hard coatings obtained on AISI D2 steel by thermo-reactive deposition treatment. *Surface and Coatings Technology*. 201 (3–4), 1880–1885.
- [33] **Oliveira, C.K.N., Muñoz Riofano, R.M., and Casteletti, L.C.** (2005). Formation of carbide layers on AISI H13 and D2 steels by treatment in molten borax containing dissolved both Fe–Nb and Fe–Ti powders. *Materials Letters*. 59 (14–15), 1719–1722.
- [34] **Lee, C., Sanders, A., Tikekar, N., and Chandran, K.S.R.** (2008). Tribology of titanium boride-coated titanium balls against alumina ceramic: Wear, friction, and micromechanisms. *Wear*. 265 (3–4), 375–386.

- [35] **Atar, E., Kayali, E.S., and Cimenoglu, H.** (2008). Characteristics and wear performance of borided Ti6Al4V alloy. *Surface and Coatings Technology*. 202 (19), 4583–4590.
- [36] **Park, J.B. and Bronzino, J.D., Eds.** (2002). Biomaterials: principles and applications. CRC Press, Boca Raton.
- [37] **Paital, S.R. and Dahotre, N.B.** (2009). Calcium phosphate coatings for bio-implant applications: Materials, performance factors, and methodologies. *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 66 (1–3), 1–70.
- [38] **Walker, J., Shadanbaz, S., Woodfield, T.B.F., Staiger, M.P., and Dias, G.J.** (2014). Magnesium biomaterials for orthopedic application: A review from a biological perspective: Magnesium Biomaterials for Orthopedic Application. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*. 102 (6), 1316–1331.
- [39] **Prasad, K., Bazaka, O., Chua, M., Rochford, M., Fedrick, L., Spoor, J., et al.** (2017). Metallic Biomaterials: Current Challenges and Opportunities. *Materials*. 10 (8), 884.
- [40] **Park, J.B. and Lakes, R.S.** (2007). Biomaterials: an introduction. 3rd ed Springer, New York.
- [41] **Hermawan, H., Ramdan, D., and P. Djuansjah, J.R.** (2011). Metals for Biomedical Applications. in: R. Fazel (Ed.), *Biomedical Engineering - From Theory to Applications*, InTech, .
- [42] **Evans, F.G.** (1976). Mechanical properties and histology of cortical bone from younger and older men. *The Anatomical Record*. 185 (1), 1–11.
- [43] **Wang, K.** (1996). The use of titanium for medical applications in the USA. *Materials Science and Engineering: A*. 213 (1–2), 134–137.
- [44] **Qazi, J.I. and Rack, H.J.** (2005). Metastable Beta Titanium Alloys for Orthopedic Applications. *Advanced Engineering Materials*. 7 (11), 993–998.
- [45] **Brailovski, V., Prokoshkin, S., Gauthier, M., Inaekyan, K., Dubinskiy, S., Petrzhik, M., et al.** (2011). Bulk and porous metastable beta Ti–Nb–Zr(Ta) alloys for biomedical applications. *Materials Science and Engineering: C*. 31 (3), 643–657.
- [46] **Gibson, L.J.** (1985). The mechanical behaviour of cancellous bone. *Journal of Biomechanics*. 18 (5), 317–328.
- [47] **Emily Walker, M.H.** (2015). Magnesium, Iron and Zinc Alloys, the Trifecta of Bioresorbable Orthopaedic and Vascular Implantation - A Review. *Journal of Biotechnology & Biomaterials*. 05 (02),.

- [48] **Persaud-Sharma, D. and McGoron, A.** (2012). Biodegradable Magnesium Alloys: A Review of Material Development and Applications. *Journal of Biomimetics, Biomaterials and Tissue Engineering*. 12 25–39.
- [49] **Shih, T.-S., Liu, W.-S., and Chen, Y.-J.** (2002). Fatigue of as-extruded AZ61A magnesium alloy. *Materials Science and Engineering: A*. 325 (1–2), 152–162.
- [50] **Czarnowska, E., Wierzchoń, T., MARANDA-NIEDBALA, A., and Karczarewicz, E.** (2000). Improvement of titanium alloy for biomedical applications by nitriding and carbonitriding processes under glow discharge conditions. *J Mater Sci Mater Med*. 11 (2), 73-81.
- [51] **Nagels, J., Stokdijk, M., and Rozing, P.M.** (2003). Stress shielding and bone resorption in shoulder arthroplasty. *Journal of Shoulder and Elbow Surgery*. 12 (1), 35–39.
- [52] **Oshida, Y.** (2013). Bioscience and bioengineering of titanium materials. 2nd ed Elsevier, London ; Waltham, MA.
- [53] **Kaur, M. and Singh, K.** (2019). Review on titanium and titanium based alloys as biomaterials for orthopaedic applications. *Materials Science and Engineering: C*. 102 844–862.
- [54] **Liang, S.X., Feng, X.J., Yin, L.X., Liu, X.Y., Ma, M.Z., and Liu, R.P.** (2016). Development of a new  $\beta$  Ti alloy with low modulus and favorable plasticity for implant material. *Materials Science and Engineering: C*. 61 338–343.
- [55] **Zhao, J., Liu, K., Ding, M., Yin, L., and Liang, S.** (2022). Relationship between the Composition and Elastic Modulus of TiZrTa Alloys for Implant Materials. *Metals*. 12 (10), 1582.
- [56] **Peters, M., Hemptenmacher, J., Kumpfert, J., and Leyens, C.** (2005). Structure and Properties of Titanium and Titanium Alloys. in: C. Leyens, M. Peters (Eds.), *Titanium and Titanium Alloys*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, FRGpp. 1–36.
- [57] **Wang, B., Ruan, W., Liu, J., Zhang, T., Yang, H., and Ruan, J.** (2019). Microstructure, mechanical properties, and preliminary biocompatibility evaluation of binary Ti–Zr alloys for dental application. *Journal of Biomaterials Applications*. 33 (6), 766–775.
- [58] **Yan, L.** (2016). Improved mechanical properties of the new Ti-15Ta-xZr alloys fabricated by selective laser melting for biomedical application. *Journal of Alloys and Compounds*. 156-162.
- [59] **Yilmaz, E., Gökçe A., Findik, F., Gulsoy O.** (2017). Assessment of Ti–16Nb–xZr alloys produced via PIM for implant applications. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 134, 7-14.

- [60] **Zhou, Y.L., Niinomi, M., and Akahori, T.** (2004). Effects of Ta content on Young's modulus and tensile properties of binary Ti–Ta alloys for biomedical applications. *Materials Science and Engineering: A*. 371 (1–2), 283–290.
- [61] **Zhang, Y., Sun, D., Cheng, J., Tsoi, J.K.H., and Chen, J.** (2020) Mechanical and biological properties of Ti–(0–25 wt%)Nb alloys for biomedical implants application. *Regenerative Biomaterials*. 7(1), 119–127.
- [62] **Pereira, B.L., Lepienski, C.M., Seba, V., Hobold, G., Soares, P., Chee, B.S., et al.** (2020). Titanium-Niobium (Ti-xNb) Alloys with High Nb Amounts for Applications in Biomaterials. *Materials Research*. 23 (6), e20200405.
- [63] **Majumdar, P., Singh, S.B., and Chakraborty, M.** (2008). Elastic modulus of biomedical titanium alloys by nano-indentation and ultrasonic techniques—A comparative study. *Materials Science and Engineering: A*. 489 (1–2), 419–425.
- [64] **Yılmaz, E., Gökçe, A., Findik, F., Gulsoy, H.O., and İyibilgin, O.** (2018). Mechanical properties and electrochemical behavior of porous Ti-Nb biomaterials. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. 87 59–67.
- [65] **Güteryüz, H., Atar, E., Seahjani, F., and Çimenoglu, H.** (2015). An Overview on Surface Hardening of Titanium Alloys by Diffusion of Interstitial Atoms. *Diffusion Foundations*. 4 103–116.
- [66] **Guleryuz, H. and Cimenoglu, H.** (2005). Surface modification of a Ti–6Al–4V alloy by thermal oxidation. *Surface and Coatings Technology*. 192 (2–3), 164–170.
- [67] **Ibrahim, M.K., Kaba, M., Muhaffel, F., Ağaoğulları, D., and Cimenoglu, H.** (2022). Thermal oxidation of a porous Ti 23Nb alloy for wear related biomedical applications: Effect of oxidation duration. *Surface and Coatings Technology*. 439 128429.
- [68] **Zong, X., Wang, H., Li, Z., Li, J., Cheng, X., Zhu, Y., et al.** (2020). Laser nitridation on Ti-6.5Al-3.5Mo-1.5Zr-0.3Si titanium alloy. *Surface and Coatings Technology*. 386 125425.
- [69] **Seahjani, F. and Cimenoglu, H.** (2012). Characteristics and Wear Performance of Nitrided Ti6Al4V. *Defect and Diffusion Forum*. 326–328 494–497.
- [70] **Chen, T., Koyama, S., and Yu, L.** (2021). Improvement of Mechanical, Tribological, and Friction Reduction Properties of Pure Titanium by Boriding. *Applied Sciences*. 11 (11), 4862.
- [71] **Kara, G. and Purcek, G.** (2019). Boriding behaviour of titanium alloys with different crystalline structures. *Surface Engineering*. 35 (7), 611–617.



- [72] **Kara, G., Purcek, G., and Yanar, H.** (2017). Improvement of wear behaviour of titanium by boriding. *Industrial Lubrication and Tribology*. 69 (1), 65–70.
- [73] **Zhao, D., Chang, K., Ebel, T., Nie, H., Willumeit, R., and Pyczak, F.** (2015). Sintering behavior and mechanical properties of a metal injection molded Ti–Nb binary alloy as biomaterial. *Journal of Alloys and Compounds*. 640 393–400.
- [74] **Chen, Y., Han, P., Dehghan-Manshadi, A., Kent, D., Ehtemam-Haghighi, S., Jowers, C., et al.** (2020). Sintering and biocompatibility of blended elemental Ti-xNb alloys. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. 104 103691.
- [75] **Akin, I., Ocak, B.C., Sahin, F., and Goller, G.** (2019). Effects of SiC and SiC - GNP additions on the mechanical properties and oxidation behavior of NbB<sub>2</sub>. *Journal of Asian Ceramic Societies*. 7 (2), 170–182.
- [76] **King, D.S., Fahrenholtz, W.G., and Hilmas, G.E.** (2013). Microstructural Effects on the Mechanical Properties of SiC-15 vol% TiB<sub>2</sub> Particulate-Reinforced Ceramic Composites. *Journal of the American Ceramic Society*. 96 (2), 577–583.
- [77] **Bönisch, M., Panigrahi, A., Stoica, M., Calin, M., Ahrens, E., Zehetbauer, M., et al.** (2017). Giant thermal expansion and  $\alpha$ -precipitation pathways in Ti-alloys. *Nature Communications*. 8 (1), 1429.
- [78] **Usta, M.** (2005). The characterization of borided pure niobium. *Surface and Coatings Technology*. 194 (2–3), 251–255.
- [79] **Sarma, B. and Ravi Chandran, K.S.** (2011). Accelerated kinetics of surface hardening by diffusion near phase transition temperature: Mechanism of growth of boride layers on titanium. *Acta Materialia*. 59 (10), 4216–4228.
- [80] **Kurlov, A.S. and Gusev, A.I.** (2013). Tungsten Carbides. Springer International Publishing, Cham.



## **EKLER**

**EK A:** Toz metalurjisiyle üretilmiş numunelerin dağlama sonrası optik mikroskop görüntüleri.

**EK B:** Toz metalurjisiyle üretilmiş numunelerin SEM görüntüleri.

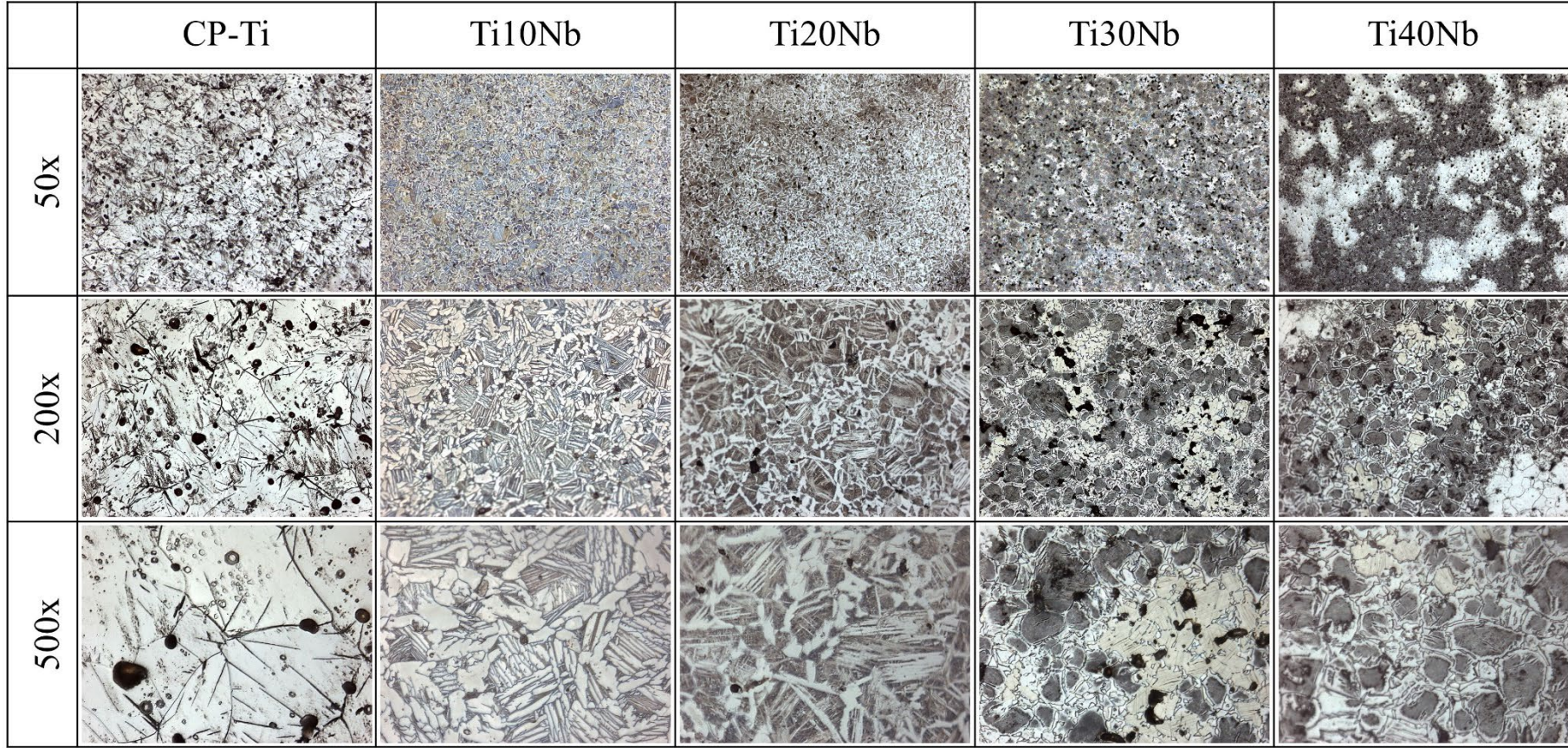
**EK C:** Farklı sıcaklıkta borlanmış numunelerin kesit SEM görüntüleri.

**EK D:** 1000 °C’de borlanan numunelerde gerçekleştirilen Rockwell-C adhezyon testi izlerinin görüntüleri.

**EK E:** Aşınma testleri sonucunda elde edilmiş ortalama sürtünme katsayı değerleri.

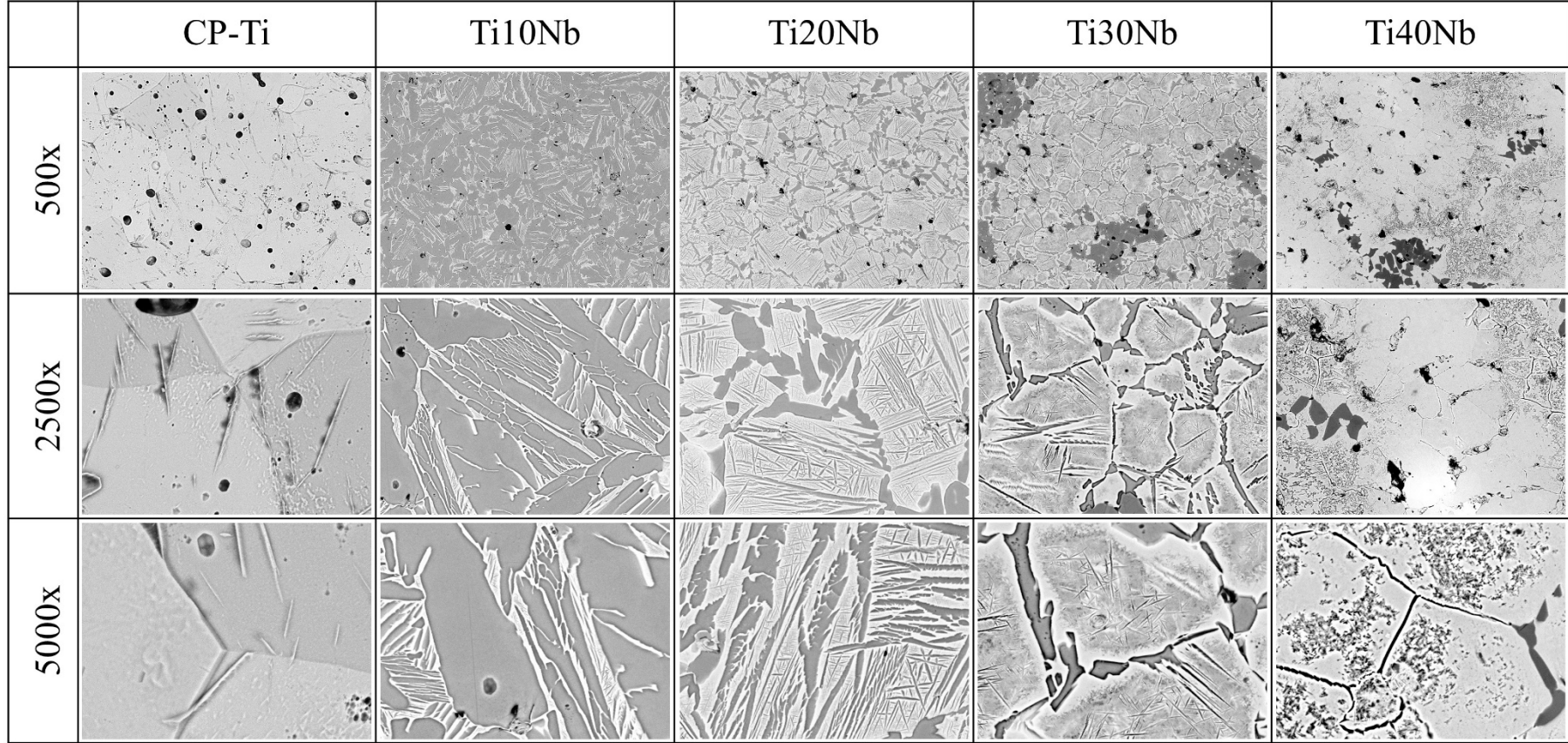
**EK F:** Aşınma testleri sonucunda hesaplanan spesifik aşınma miktarları.

EK A



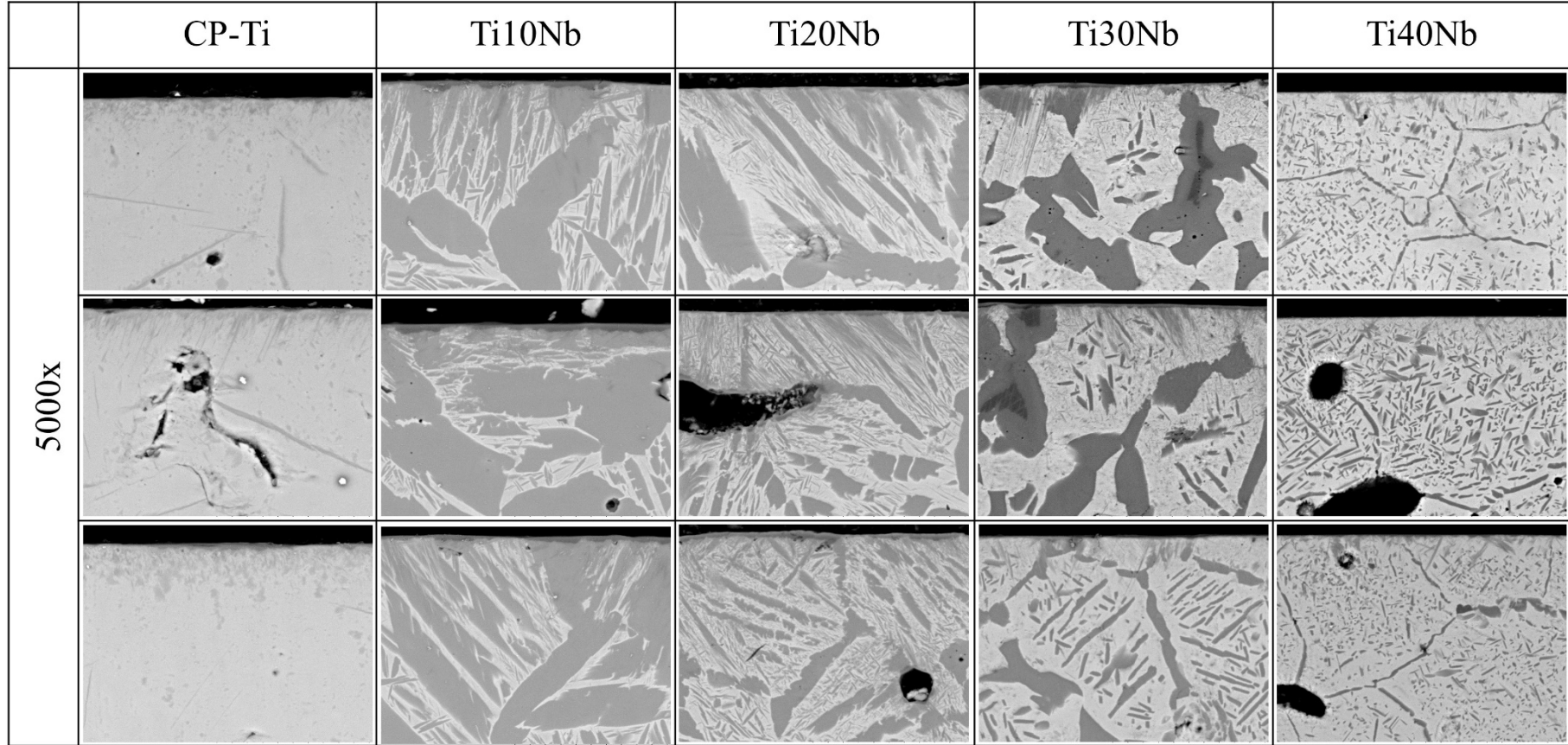
Şekil A.1 : Toz metalurjisiyle üretilmiş numunelerin dağlama sonrası farklı büyütmelerde optik mikroskop görüntüleri.



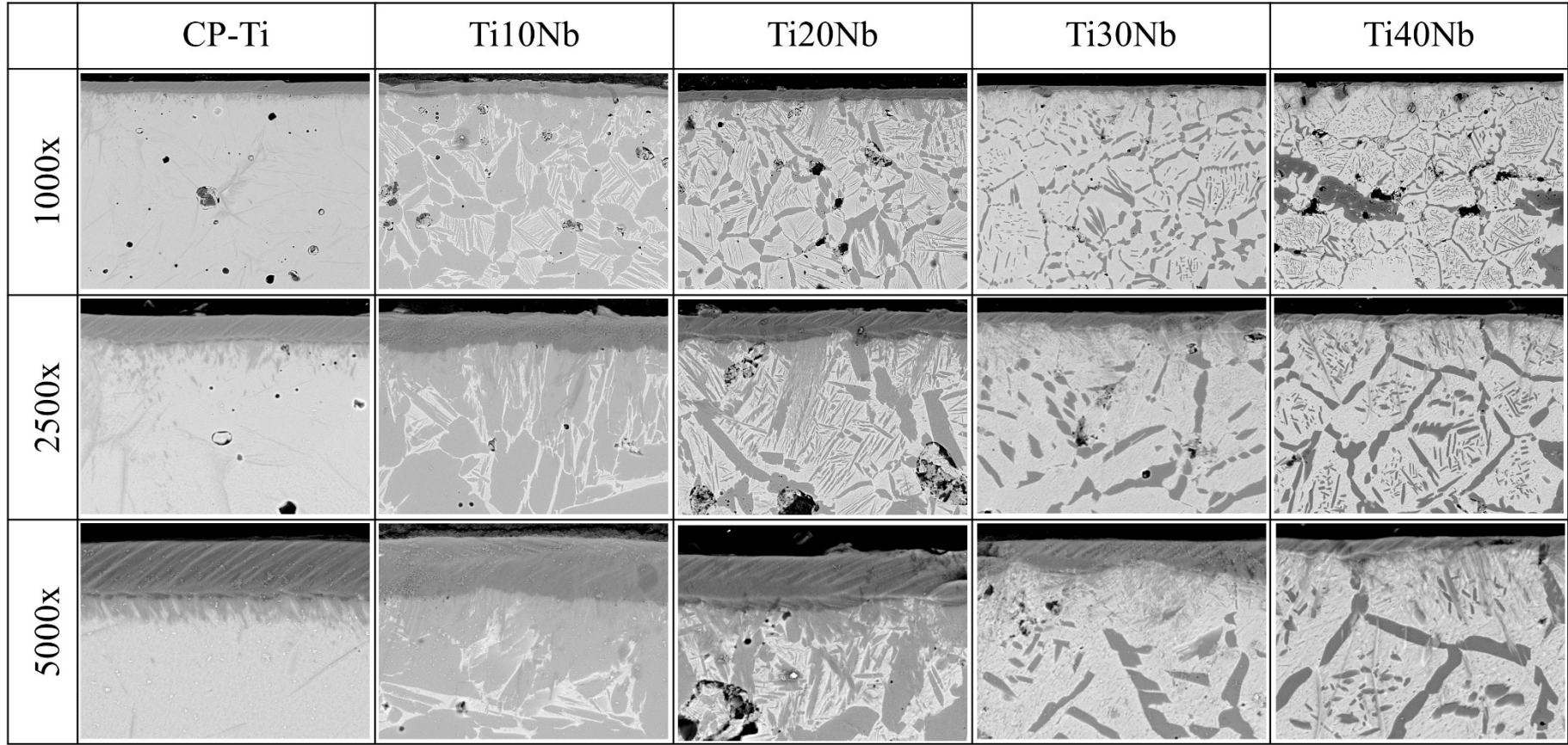
**EK B**

**Şekil B.1** : Toz metalurjisiyle üretilmiş numunelerin farklı büyütmelerde SEM görüntüleri.

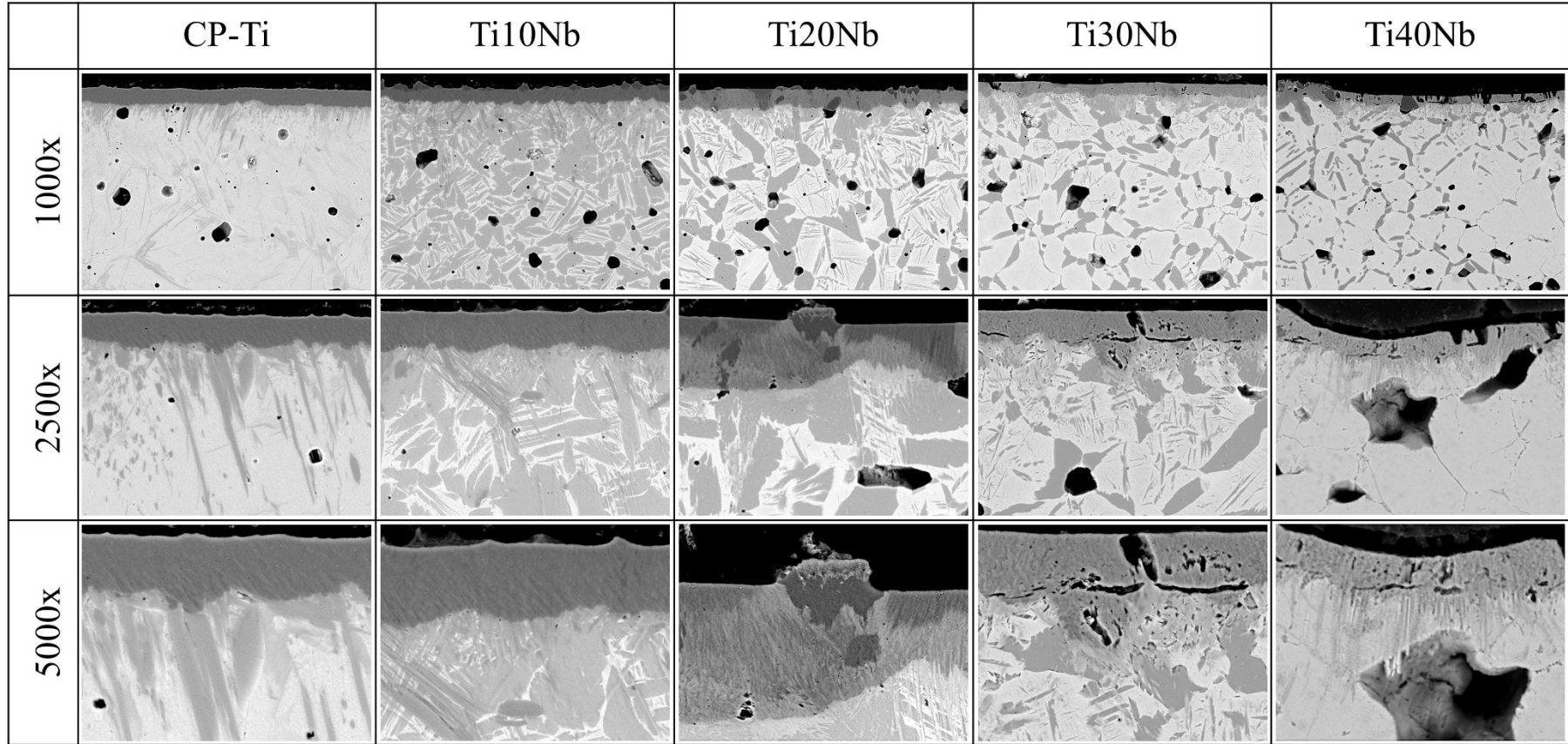
EK C



Şekil C.1 : 900 °C’de borlanan numunelerin 5000 büyütmedeki kesit SEM görüntüleri.



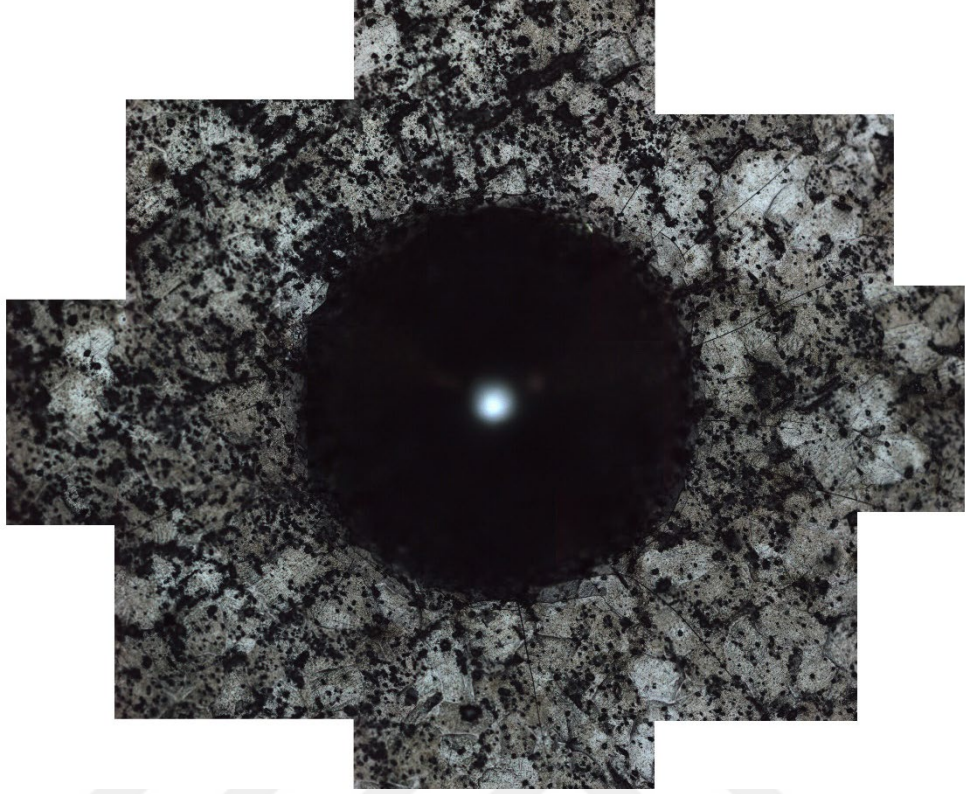
Şekil C.2 : 1000 °C’de borlanan numunelerin farklı büyütmelerdeki kesit SEM görüntüleri.



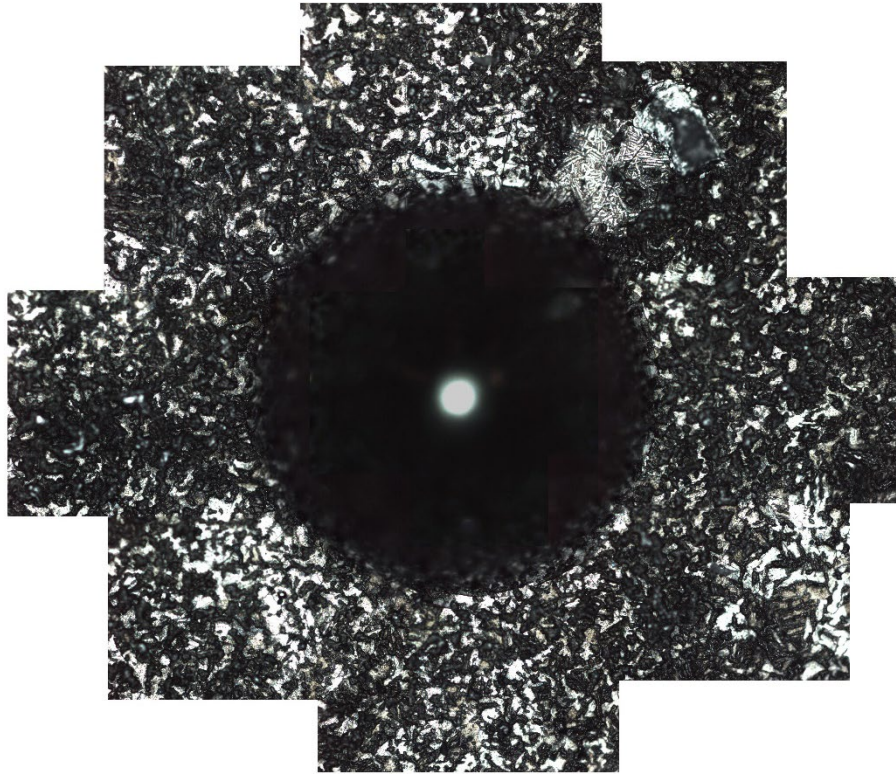
Şekil C.3 : 1100 °C’de borlanan numunelerin farklı büyütmelerdeki kesit SEM görüntüleri.



## EK D

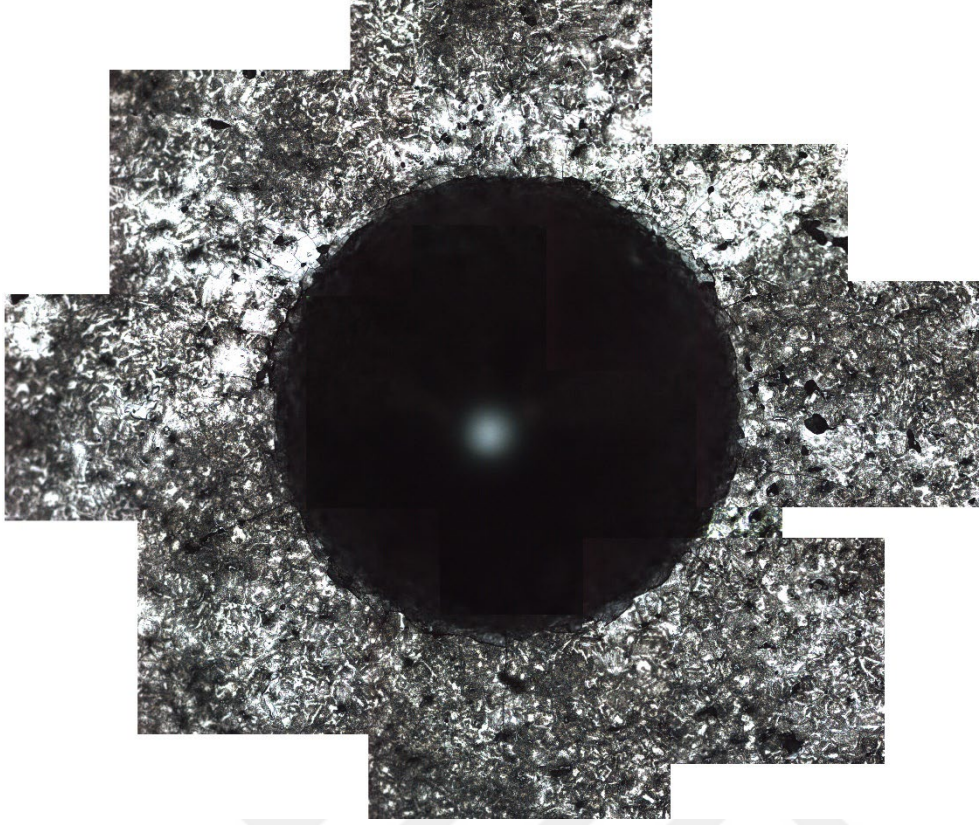


**Şekil D.1 :** 1000 °C’de borlanan CP-Ti numunesindeki Rockwell-C adhezyon testi izinin optik görüntüsü.

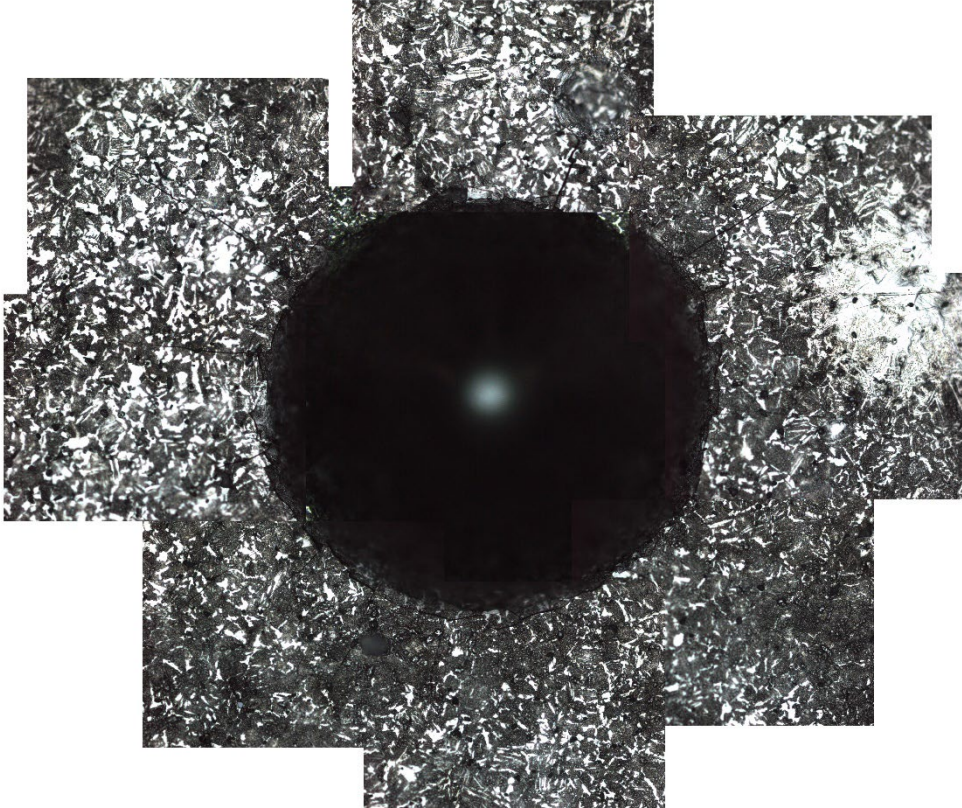


**Şekil D.2 :** 1000 °C’de borlanan Ti10Nb numunesindeki Rockwell-C adhezyon testi izinin optik görüntüsü.

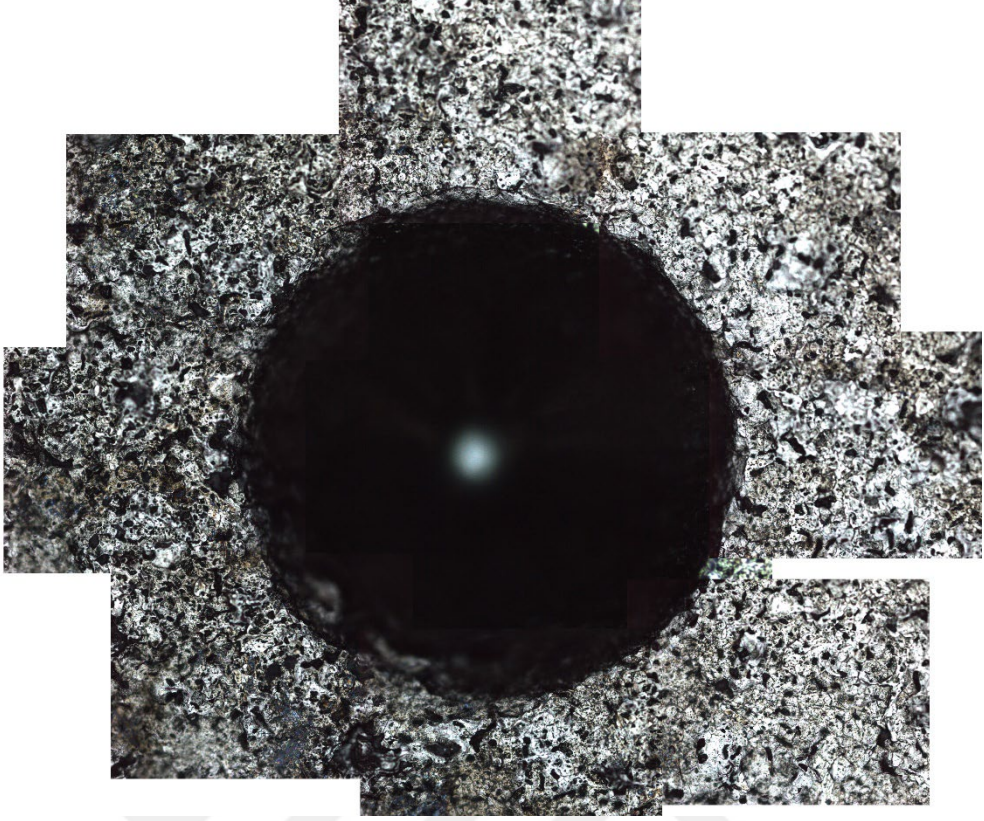




**Şekil D.3 :** 1000 °C’de borlanan Ti20Nb numunesindeki Rockwell-C adhezyon testi izinin optik görüntüsü.



**Şekil D.4 :** 1000 °C’de borlanan Ti30Nb numunesindeki Rockwell-C adhezyon testi izinin optik görüntüsü.



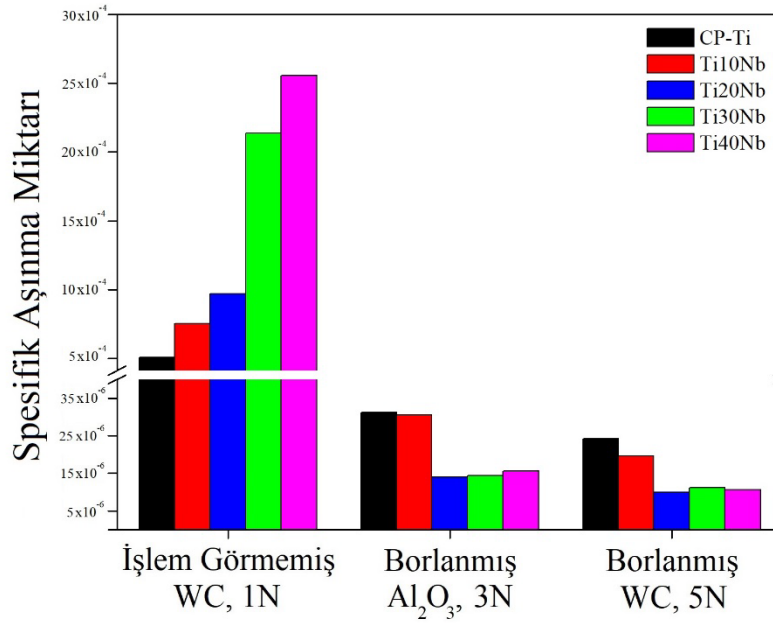
**Şekil D.5 :** 1000 °C’de borlanan Ti40Nb numunesindeki Rockwell-C adhezyon testi izinin optik görüntüsü.

## EK E

**Çizelge E.1 :** Aşınma testleri sonucunda elde edilmiş ortalama sürtünme katsayı değerleri.

| Numune | İşlem Görmemiş<br>WC, 1N | Borlanmış<br>Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 3N | Borlanmış<br>WC, 5N |
|--------|--------------------------|--------------------------------------------------|---------------------|
| CP-Ti  | 0,414                    | 0,620                                            | 0,343               |
| Ti10Nb | 0,380                    | 0,588                                            | 0,341               |
| Ti20Nb | 0,447                    | 0,410                                            | 0,459               |
| Ti30Nb | 0,541                    | 0,522                                            | 0,506               |
| Ti40Nb | 0,612                    | 0,391                                            | 0,327               |

## EK F



**Şekil F.1 :** Aşınma testleri sonucunda hesaplanan spesifik aşınma miktarları.



## ÖZGEÇMİŞ

**Ad-Soyad** : Batuhan SORUŞBAY

### ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2018, Marmara Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

### MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- Marmara Üniversitesi - Araştırma Görevlisi (25.02.2021- )

### YÜKSEK LİSANS TEZİNDEN TÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- **Soruşbay B.**, Kaba M., Muhaffel F., Çimenoglu H., 2022. Boriding of Ti20Nb Alloy Produced by Bowder Metallurgy for Tribological Applications, *Internatonal Graduate Research Symposium*, June 1-3, 2022 Istanbul, Turkey.
- **Soruşbay B.**, Kaba M., Siyahcan F., Somer M., Muhaffel F., Çimenoglu H., 2022. Effect of Nb Addition on Boriding of CP-Ti and Ti-20Nb Alloy Produced by Powder Metallurgy for Tribological Application, *International Boron Symposium*, October 5-7, 2022 Istanbul, Turkey.

### DiĞER YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- Top M.N., Özbey S., **Soruşbay B.**, Gülsoy H., 2022. Investigation of Microstructural, Mechanical and Corrosion Properties of Cu-10Sn Bronze Parts Produced by Selective Laser Melting, *Turkish Journal of Nature and Science*, 11(2), 76-81.
- Bilketay S., **Soruşbay B.**, Gülsoy H., 2022. Toz enjeksiyon kalıplama tekniğı için üretilen bor karbür besleme stoklarının reolojik ve bağlayıcı giderme özelliklerinin incelenmesi, *Bor Dergisi*, 7(2), 453-460.
- Gayretli E., **Soruşbay B.**, Gülsoy H., 2022. Toz Enjeksiyon Kalıplama Yöntemi için Üretilmiş Kobalt Esaslı Süperalaşım Besleme Stoklarının Reolojik Özelliklerinin İncelenmesi, *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 30(3), 405-411.