

## Önsöz

Bu çalışmada CoCrMo alttaş malzemesi üzerinde, R.F. plazma nitrüleme sonucu oluşturulan tabakaların, yapısal ve kimyasal kompozisyonel özellikleri araştırıldı. Ayrıca, proje önerisinde olmamasına rağmen, bu tabakaların mikrosertlikleri, aşınma ve korozyon dayanıklılığı incelendi. Sonuçlar, 400 °C de gerçekleştirilen plazma nitrüleme de bu tabakalarda yüksek azot miktarına sahip (30 at.% N) bir fazın oluştuğunu [ $\gamma_N$ -(Co,Cr,Mo)] ve bu oluşan kristal yapının CoCrMo malzemelerinin sertliğini, aşınma ve korozyon dayanımlarını ciddi bir şekilde artırdığını göstermiştir. Bu proje Türkiye-Fransa PHC Bosphorus ikili projesidir ve süresi 24 aydır. Projenin ana finansal desteği TÜBİTAK (MAG 107M218) tarafından karşılanmıştır. TÜBİTAK'a ve Fransız eşdeğerine teşekkürlerimizi sunarız. TIPSAN A.Ş. medikal firmasına (Pınarbaşı, İzmir) CoCrMo altkatman malzemeleri desteği için teşekkürlerimizi sunarız. Proje kapsamında araştırmalar İYTE Fizik ve Poitiers Üniversitesi Malzeme Fiziği Bölümlerinde yapılmıştır. İYTE de yapılan çalışmalar: malzeme hazırlama, XRD, GIXRD, SEM, EDX, AFM, elektrokimyasal dağlama ve argon iyonlarıyla aşındırma. Poitiers Univesitesinde bizim yaptığımız çalışmalar: mikro sertlik ölçümleri ve aşınma deneyleri. CoCrMo malzemelerinin plazma nitrüleme işleme ve nitrülenmiş tabakalardaki elementel kompozisyon dağılımı, proje ekibinden Dr. Luc Pichon tarafından yapıldı. Bu projedeki başarılı performansından dolayı İYTE Fizik Bölümünde asistan olan yüksek lisans öğrencisi Serdal Okur'a teşekkürlerimi sunarım. Proje standartların çok üzerinde bir Master tezi (Serdal Okur, MSc Thesis, Izmir Institute of Technology, Ocak 2010) ile sonuçlanmıştır. Bu tezin bir kopyası pdf dosyası olarak, sonuç raporuyla birlikte Tübitak'a sunulmaktadır. Sonuç raporu projede gerçekleştirilen çalışmaların tümünü kapsamamaktadır. Proje ile ilgili tüm detaylar Master Tezinde bulunabilir. Şu ana kadar, projede yapılan çalışmalar uluslararası iki konferansta *sözlü* olarak sunulmuştur: (1) International Conference on *Plasma Based Ion Implantation* (PBII), Brasil (Eylül 2009); (2) International Conference on *Surface Modification of Materials by Ion Beams* (SMMIB 09), Tokyo, Japan (Eylül 2009). Bu proje ile ilgili üç yeni çalışma, *Plasma Surface Engineering* (PSE) konferansında (Eylül 2010, Almanya) sunulacaktır. Ayrıca, bu proje ile ilgili bulguların bir kısmı, *Surface and Coatings Technology* adlı dergide yayınlanma aşamasındadır (in press).

## İÇİNDEKİLER

Giriş.....	7
Materyal ve Metod.....	9
Data Analizi ve Modelleme.....	11
XRD Analiz Sonuçları.....	18
Topografik Analiz Sonuçları.....	24
Kesit-Yüzey Mikroskopik Analizler.....	30
Nitrürlenmiş Tabakaların Kompozisyon-Derinlik Analizleri.....	33
Nitrürlenmiş Tabakaların Mikrosertlik Analizleri.....	42
Aşınma Testi Analizleri.....	44
Sonuçlar ve Tartışma.....	47
Öneriler.....	50
Yararlanılan Kaynaklar.....	52

## ŞEKİL LİSTELERİ

- Şekil 1.** Bir saat plazma nitrülenmiş CoCrMo malzemesinin (D15) XRD datasının curve-fit sonucu.....12
- Şekil 1.** CoCrMo alttaş XRD datasının (D10) curve-fit sonucu.....13
- Şekil 3.** CoCrMo alttaş malzemesinin (D10) Nelson-Riley grafiği.....14
- Şekil 2.** Lineer kütle soğurma katsayısının hesaplanmasında kullanılan model.....16
- Şekil 5.** 400 °C de plazma nitrülenmiş CoCrMo numunelerinin X-ışınları kırınımı spektrumları
- Şekil 6.** Plazma nitrülenmiş ve altkatman CoCrMo numunelerinin, (200) ve (111) yönelimine sahip taneciklerinin örgü sabitlerindeki dağılım.....20
- Şekil 7.** 20 saat plazma nitrülenmiş CoCrMo numunesinin, farklı geliş açılarında ( $w = 0.5^\circ, 1^\circ, 2^\circ, 2.5^\circ, 3^\circ, 4^\circ, 5^\circ, 10^\circ$ ) elde edilmiş GIXRD spektrumu.....22
- Şekil 8.** Plazma nitrülenmiş numune yüzeylerinin ve altkatman CoCrMo yüzeyinin optik interferometre görüntüleri.....25
- Şekil 9.** Plazma nitrülenmiş yüzeylerin 2-D ve 3-D AFM görüntüleri.....28
- Şekil 10.** Plazma nitrülenmiş yüzeylerin SEM görüntüleri.....29
- Şekil 11.** Plazma nitrülenmiş numunelerin, elektrokimyasal dağlama yapılmış kesit-yüzey SEM görüntüleri.....31
- Şekil 12.** Plazma nitrülenmiş numunelerin, argon iyon demetiyle aşındırılmış kesit-yüzeylerinin SEM görüntüleri. En alt sağdaki görüntü, optik mikroskop ile elde edildi.....32
- Şekil 13.** CoCrMo altkatman malzemesinin (D15 nolu numune) GDOES ölçümleri. Bu şekilde, açıklık için, Mo, Si, Mn ve N konsantrasyon değerleri 10 ile çarpıldı.....34
- Şekil 14.** 6 saat plazma nitrülenmiş CoCrMo numunesinin GDOES ölçümleri. Bu şekilde, açıklık için, Mo, Si ve Mn elementlerinin elde edilen kompozisyon değerleri 10 ile çarpıldı...35
- Şekil 15.** Nitrülenmiş yüzeyden (2 saat nitrülenmiş numune) ve kesit-yüzeyden (4 saat nitrülenmiş numune) elde edilen EDX verileri.....36
- Şekil 16.** Plazma nitrülenmiş CoCrMo malzemelerinin GDOES azot konsantrasyon-derinlik profilleri.....38
- Şekil 17.** 400 °C de fcc CoCrMo örgüsünde azotun diffüzyon sabitinin hesaplanması.....39

**Şekil 18.** Plazma nitrülenmiş CoCrMo alaşımlarının mikrosertlik davranışı. Mikrosertlik değerleri  $\text{kg/mm}^2$  ( $2000 \text{ kg/mm}^2 = 19.6 \text{ GPa} = \sim 20 \text{ GPa}$ ) ve uygulanan yük Newton (N) dur.43

**Şekil 19.** Plazma nitrülenmiş CoCrMo numunelerinin aşınma genişlikleri ve hacimleri (uygulanan yükler = 1, 4 N; toplam aşınma mesafesi = [200, 600] m). Altkatman malzemesi için, gerçek aşınma hacmi değerleri 10 ile bölünmüştür (kıyaslama amaçlı).....46

## TABLO LİSTELERİ

<b>Tablo 1.</b> CoCrMo malzemelerinin elementel kompozisyonu a) 30 mm (D30), b) 15 mm (D15), c) 10 mm (D10).....	9
<b>Tablo 2.</b> CoCrMo numunelerine uygulanan plazma nitrüleme parametreleri.....	10
<b>Tablo 3.</b> Alttaş ve plazma nitrülenmiş malzemelerin lineer kütle soğurma katsayılarının hesaplanmasında kullanılan değerler.....	16
<b>Tablo 4.</b> Lineer kütle soğurma katsayıları ( $\text{cm}^{-1}$ ).....	17
<b>Tablo 5.</b> Alttaş CoCrMo fazının, $\gamma$ -(Co,Cr,Mo), ve nitrülenmiş tabaka fazının, $\gamma_{\text{N}}$ -(Co,Cr,Mo), örgü sabitleri, $a(\text{Å})$ . $\langle a \rangle$ , ortalama örgü sabitini vermekte ve $\Delta a/a$ örgü sabitlerindeki relative farkı temsil etmektedir.....	20
<b>Tablo 6.</b> XRD datalarının modellenmesinden elde edilen $\gamma_{\text{N}}$ -(CoCrMo) tabakasının ortalama azot miktarı ( $\langle C_{\text{N}} \rangle$ ). $C_{\text{N}}(111)$ , (111) yönelimine sahip taneciklerdeki azot miktarıdır.....	23
<b>Tablo 7.</b> XRD datalarından elde edilmiş farklı yönelimlerdeki, (111) ve (200), taneciklerdeki nitrülenmiş tabaka ( $\gamma_{\text{N}}$ ) kalınlıkları. $\langle L \rangle$ ortalama $\gamma_{\text{N}}$ tabakası kalınlığını temsil etmektedir $[(L_{200} + L_{111}) / 2]$ .....	24
<b>Tablo 8.</b> Parlatılmış ve plazma nitrülenmiş CoCrMo numunelerinin AFM ortalama pürüzlülük değerleri (Ra).....	26
<b>Tablo 9.</b> Plazma nitrülenmiş CoCrMo numunelerinin kesit-yüzeylerinin parlatma, elektrokimyasal dağlama, argon ışın demetiyle aşındırma sonucunda optik mikroskopi (OM), SEM ve AFM ile elde edilen ortalama nitrülenmiş tabaka kalınlıkları.....	33
<b>Tablo 10.</b> CoCrMo altkatman malzemesinin GDOES kompozisyon değerleri.....	34
<b>Tablo 11.</b> Nitrülenmiş CoCrMo yüzeylerinden EDX ile elde edilmiş ortalama azot konsantrasyon değerleri.....	37
<b>Tablo 12.</b> Plazma nitrülenmiş tabakaların, GDOES verilerinden elde edilmiş kalınlık değerleri	

<b>Tablo 13.</b> Azotun CoCrMo örgüsünde diffüzyon sabitleri.....	40
<b>Tablo 14.</b> Nitrülenmiş CoCrMo malzemelerinin Vicker's mikrosertlik (HV in kg/mm <sup>2</sup> ) verileri. İlk sıra uygulanan yükleri (grams) göstermektedir. Son sıradaki değerler ortalama mikrosertlik değerleridir.....	42
<b>Tablo 15.</b> Pin-on-disc testine tabi tutulan nitrülenmiş yüzeylerin optik görüntüleri.....	44

### Abstract

Plasma nitriding techniques can be used to create wear and corrosion protective layers on the surface of CoCrMo alloys by modifying the near surface layers of these materials. In the present study, a medical grade CoCrMo alloy was nitrided in a low-pressure (~ 60 mTorr) R. F. plasma at 400 °C for 1, 2, 4, 6, and 20 hours under a gas mixture of 60% N<sub>2</sub> – 40% H<sub>2</sub>. The structural as well as compositional characterization of the plasma nitrided layers were investigated by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM), and glow discharge optical emission spectroscopy (GDOES). The hardness and wear behaviour of the nitrided layers were performed by a microhardness tester and a pin-on-disk wear apparatus. The experimental analyses indicate that the expanded austenite phase,  $\gamma_N$ , with high N contents (~ 30 at.%) is formed by the plasma nitriding process at 400 °C. However, at longer nitriding times (6 and 20 h) there is decomposition into CrN in the  $\gamma_N$  matrix and a preferential (200) orientation of  $\gamma_N$  grains parallel to the surface develops. Based on the microscopy analyses of the electrochemically and Ar ion beam etched nitrided sample cross-sections and on the GDOES data, the  $\gamma_N$  layer thicknesses are found to be ranging from ~ 2 to 10 microns. Based on the thickness data, an average N diffusion coefficient for the CoCrMo samples plasma nitrided at 400 °C is estimated to be near  $2 \times 10^{-11}$  cm<sup>2</sup>/s. While significant improvements in hardness and wear volume reductions are observed for all the plasma nitrided alloys compared to the untreated alloy, the CoCrMo alloys with the  $\gamma_N$  structure only had the best combined wear-corrosion protection.

**Keywords:** CoCrMo alloy; R.F. Plasma nitriding; X-ray diffraction; Glow discharge optical emission spectroscopy; Atomic force microscopy; Scanning electron microscopy; Microhardness

## Özet

Plazma nitrüleme teknikleri, CoCrMo alaşımlarının yakın yüzey tabakalarını modifiye ederek bu malzemelerin yüzeylerinde aşınma ve korozyona dayanıklı tabakalar oluşturmada kullanılmaktadır. Bu çalışmada, medikal sınıfı CoCrMo alaşımı, düşük basınç altında (~ 60 mTorr), 60% N<sub>2</sub> – 40% H<sub>2</sub> gaz karışımında ve 400 °C de 1, 2, 4, 6 ve 20 saat sürelerince RF plazma nitrülenmiştir. Plazma nitrülenmiş tabakaların yapısal ve kompozisyonel karakterizasyonu X-ışınları kırınımı (XRD), taramalı electron mikroskobu (SEM), atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ve glow discharge optik emisyon spektroskopisi (GDOES) teknikleri kullanılarak incelenmiştir. Nitrülenmiş tabakaların sertlik ve aşınma davranışları mikrosertlik ve pin-on-disc testleri kullanılarak incelenmiştir. Deneysel analiz sonuçları, 400 °C’ deki plazma nitrüleme işlemi sonucunda, yüksek azot içeriğine sahip (~ 30 at.%) genişlemiş östenit fazının ( $\gamma_N$ ) oluştuğunu göstermektedir. Bununla birlikte, uzun nitrüleme sürelerinde (6 ve 20 saat)  $\gamma_N$  fazında CrN dekompozisyonu ve yüzeye paralel olan  $\gamma_N$  taneciklerde (200) tercihli yönelmeler oluşmaktadır. Elektrokimyasal ve Ar<sup>+</sup> ışınları yöntemiyle dağlanmış nitrülenmiş malzemelerinin kesit-yüzey mikroskopi analizlerine ve GDOES verilerine göre, nitrülenmiş tabakaların kalınlıkları yaklaşık olarak 2 ile 10 mikrometre arasında değişmektedir. Kalınlık analizlerine göre, CoCrMo malzemelerinin 400 °C’ de plazma nitrülenmesi sonucu, ortalama azot diffüzyon katsayısı yaklaşık olarak  $1.5 \times 10^{-11}$  cm<sup>2</sup>/s bulunmuştur. Tüm plazma nitrülenmiş CoCrMo alaşımlarında önemli sertlik ve aşınma iyileşmeleri gözlenmesine rağmen, en iyi aşınma-korozyon dayanıklılığı yalnızca  $\gamma_N$  yapısına sahip CoCrMo alaşımlarında gözlenmiştir.

**Anahtar kelimeler:** CoCrMo; R.F. Plazma nitrüleme; X-ışınları kırınımı; Atomik kuvvet mikroskopisi; Taramalı elektron mikroskobu; Mikrosertlik

## Giriş

CoCrMo alaşımları biyouyumlu malzemeler olarak bilinmekte olup, diz ve kalça protezi gibi biyomedikal alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu alaşımlar yüksek mekanik özelliklere, aşınma ve korozyon dirençlerine sahiptirler (M. Long 1998, K.S. Katti 2004). Suni eklemlerin çoğunda, metal bir komponent polimer (polietilen) bir komponent ile ilişki içindedir. Fakat metal-polimer kombinasyonlarında, polimerin aşınmasından kaynaklanan osteolysis söz konusudur. Bu nedenle, son zamanlarda metal-metal (MoM) eklem kombinasyonlarına ilgi artmıştır. Literatürdeki *in vitro* ve *in vivo* çalışmalar, metal-metal kombinasyonlardaki aşınmanın ve tissue enflamasyonunun, metal-polimer kombinasyonlarına kıyasla çok daha az olduğunu göstermektedir (A. Chiba 2007, Y. Yan 2006). Metal-metal kombinasyonlarının daha az osteolysis enflamasyonuna neden olmasına ve daha uzun servis sürelerine sahip olmasına rağmen, bu tip eklemlerde (MoM) metal iyon salınımı ve aşınma sonucu oluşan metalik parçacıklar hala ciddi bir problem oluşturmaktadır. Ortopedik malzemelerden metalik iyonların salınımı, kimyasal veya elektrokimyasal prosesler (saf korozyon prosesi) sonucu ve aşınmanın neden olduğu korozyon ile meydana gelmektedir. Literatürdeki araştırmalar (M.G. Shettlemore 2001, T. Hanawa 2001) salınan metal iyonlarının (Co,Cr, Mo) toksik veya karsinojen etkilerinin olabileceğini ve nörolojik sistemleri veya kemik mineralenmesini etkileyebileceğini göstermektedir. Açıkça görülebileceği üzere, hem metal-polimer hem de metal-metal ortopedik alaşım malzemeleri kombinasyonlarının uzun dönem dayanıklılığı/kullanabilirliği, bu malzemelerin korozyon dirençlerinin ve aşınma davranışlarının kontrolüne bağlıdır.

Azot iyon implantasyonu, plazma iyon implantasyonu (PIII) ve plazma nitrürleme gibi iyon demeti teknikleri, CoCrMo alaşımlarının yüzeylerinde korozyon ve aşınma dayanıklı tabakalar oluşturmada, etkin yüzey modifikasyon teknikleri olabilirler. Bu teknikler östenit

paslanmaz çeliklerin (304, 310, 316) aşınma dirençlerinin iyileştirilmesinde başarılı bir şekilde kullanılmıştır. Austenit çeliklerin 400 °C alttaş sıcaklıkları civarında yukarıda bahsedilen teknikler ile yüzey modifikasyonu sonucunda, bu malzemeler üzerinde, azot içeriği yüksek, ve azot atomlarının octahedral boşlukları doldurduğu fcc kristal yapıda  $\gamma_N$  fazının oluştuğu artık çok bilinen bir gerçektir (Z.L. Zhang 1985, K. Ichii 1986, D.L. Williamson 1994, G.A. Collins 1994, S. Parascandola 1998, J.P. Riviere 2002).  $\gamma_N$  fazı, yüksek sertlik ve aşınma dayanımına ek olarak, alttaş östenit fazıyla [fcc  $\gamma$ -(Fe,Cr,Ni)] kıyaslanabilir korozyon dayanımına sahiptir (Gil, 2006). Ayrıca,  $\gamma_N$  fazı metastabil bir faz olup, kristal yapısı yüz merkezli kübiktir (fcc) [tıpkı altkatman fcc  $\gamma$ -(Fe,Cr,Ni) fazı gibi]. Bu fazda azot atomları fcc kafesindeki octahedral boşlukları doldurmaktadır (Ozturk, 1995; Christiansen, 2004).

Yakın zamanlarda yapılan araştırmalar,  $\gamma_N$  fazının (bir başka deyişle katı solusyon fazının) CoCrMo alaşımlarında oluştuğunu göstermektedir. CoCrMo alaşımlarında  $\gamma_N$  fazının oluşması çalışmalarından biri (B.R. Lanning 2004) yüksek yoğunluklu plazma iyon nitrürleme (HIPIN) metoduyla yapılmıştır. Bu çalışma, plazma nitrürleme 400 °C de uygulandığında, CoCrMo malzeme yüzeyinde  $\gamma_N$  fazının oluştuğunu, alttaş sıcaklığının 500 ve 600 °C artırılmasıyla CrN fazının meydana geldiğini göstermektedir. Medikal amaçlı bir CoCrMo alaşımının, 60 keV enerjiye ve yüksek doza ( $1.9 \times 10^{18}$  ions/cm<sup>2</sup>) sahip azot iyonlarıyla implantasyonu ile yapılan başka bir çalışmada (O. Öztürk 2006)  $\gamma_N$  fazının oluştuğu gözlenmiştir. İmplantasyon sıcaklığı 400 °C ve süresi ½ saat olan bu çalışmada, CoCrMo alaşımı üzerinde  $\gamma_N$  fazını içeren, 450 nm kalınlığında bir tabakanın oluştuğu gözlenmiştir.

Son zamanlarda plazma yüzey alaşımlama olarak bilinen bir teknikle yapılan bir çalışmada (X.Y. Li 2007), medikal bir CoCrMo alaşımının (Stellite 21) plazma nitrürleme ve carbürleme işlemlerine tabi tutulmasıyla, bu malzemenin yüzey sertliğinin ve aşınma direncinin arttığı gözlenmiştir. Plazma nitrürleme (azot ile) ve karbürleme (karbon ile) ile yapılan bu çalışmalarda (X.Y.Li 2007, J. Chen 2008), 400 ve 460 °C alttaş sıcaklığında  $\gamma_N$  (azot solusyon fazı) ve  $\gamma_C$  (karbon solusyon fazı) fazları oluşmuş, biraz daha yüksek sıcaklıkta (550 °C) ise işlem görmüş tabakalarda krom nitrür (CrN) ve krom karbür kristal yapıları meydana gelmiştir. Bu araştırmalara göre,  $\gamma_N$  (veya  $\gamma_C$ ) fazının CoCrMo (veya östenit paslanmaz çelik FeCrNi alaşımlarında) alaşımında oluşması için gerekli ve yeterli koşul, yüzey merkezli kübik (fcc) bir kristal yapı ve yüksek miktarda kromdur (Cr). Stellite 21 CoCrMo alaşımının ana kristal yapısı fcc olup, krom miktarı ise 30 wt.% dir.

Bir plazma iyon implantasyon (PIII) çalışmasında (J. Lutz 2008),  $\gamma_N$  fazının oluşması ile ilgili hipotezler (işlem gören alaşımın ana kristal yapısının fcc olması ve yüksek miktarda



Cr içermesi) teste tabi tutulmuştur. Bu çalışmada, azot, PIII metoduyla, östenit çeliklere, 304 ve 316Ti SS ve CoCrMo alaşımlarına (Stellite 21, HS 188, L605) konulmuştur. Bu alaşımlarının tümünün ana kristal yapısı fcc olup, hepsi farklı fakat yüksek miktarda Cr içermektedirler. PIII ile yapılan bu çalışmaların sonuçları, bu alaşım sistemlerinde 400 °C civarında  $\gamma_N$  fazının, 450 °C ve üstünde ise CrN precipitlerin oluştuğunu göstermektedir.

Bu çalışmada, düşük basınç R.F. plazma nitrüleme tekniğinin CoCrMo alaşım yüzeylerinde koruyucu tabakalar oluşturup/oluşturamayacağı incelenecektir. CoCrMo altkatman malzemesinin sıcaklığının (nitrüleme işlem sıcaklığı), bu alaşım sisteminde  $\gamma_N$  fazının oluşumunu sağlamak ve işlem görmüş tabakalarda CrN fazının precipitasyonunu önlemek için, 400 °C civarında tutulması düşünülmektedir.

## Materyal ve Metod

Bu çalışmada, plazma nitrüleme işlemi, medikal uygulamalarda yaygınca kullanılan, bir cobalt-chromium-molybdenum (CoCrMo) alaşımına (ISO 5832-12) uygulandı. CoCrMo altkatman malzemeleri disk şeklinde olup, farklı çaplara 10 mm (D10), 15 mm (D15), 30 mm (D30) sahiptir. Numune kalınlıkları 3-4 mm olarak alınmıştır. D30 numuneleri ( $2r = 30$  mm) aşınma dayanımı testlerinde kullanıldı. TIPSAN medikal şirketi tarafından sağlanan altkatman alaşım malzemelerinin elementel kompozisyonları Tablo 1 de verilmektedir.

Tablo 1. CoCrMo malzemelerinin elementel kompozisyonu a) 30 mm (D30), b) 15 mm (D15), c) 10 mm (D10).

<b>a)</b>	Cr	Mo	Mn	Si	Al	Ni	C	Fe	N	Co
wt.%	27.10	5.60	0.81	0.59	0.036	0.07	0.06	0.08	0.19	Bal.
at.%	29.75	3.33	0.84	1.20	0.08	0.07	0.29	0.08	0.77	Bal.

<b>b)</b>	Cr	Mo	Mn	Si	Al	Ti	C	Zr	Fe	Co
wt.%	27.66	5.60	0.59	0.72	0.01	0.01	0.048	0.01	0.08	Bal.
at.%	30.78	3.38	0.62	1.48	0.02	0.01	0.23	0.01	0.08	Bal.

<b>c)</b>	Cr	Mo	Mn	Si	Cu	Ni	C	Fe	Al	Co
wt.%	27.66	5.72	0.57	0.38	0.01	0.44	0.033	0.31	0.01	Bal.
at.%	30.71	3.44	0.60	0.77	0.01	0.43	0.16	0.32	0.02	Bal.

Numuneler arasındaki kompozisyon farklılıkları, bu malzemelerin farklı çaplara sahip bar stoklarından temin edilmesinden kaynaklanmaktadır. Bu araştırmada kullanılan CoCrMo alaşım malzemesinin ana kristal yapısı yüzey merkezli kübik olup [fcc  $\gamma$ -(Co,Cr,Mo)], ayrıca

hegzagonal sıkıştırılmış kristal yapıda [hcp  $\epsilon$ -(Co,Cr,Mo)] mevcuttur. Literatür çalışmaları (A. Chiba 2007, X.Y.Li 2007), hcp  $\epsilon$  yapısının, ince bantlar olarak, fcc  $\gamma$  matrix yapıda dağıldığını göstermektedir. Daha önce yapılan bir çalışmaya (U. Türkan) göre, CoCrMo malzemelerinin tane boyutu 5-15  $\mu\text{m}$  arasındadır. Plazma nitrüleme öncesi tüm numuneler İYTE deki parlatma sistemleri ile ayna kalitesinde parlatıldı. Parlatma işlemlerinin detayları (Okur, 2010) da bulunabilir. AFM analizlerine göre, parlatılmış CoCrMo yüzeylerin ortalama pürüzlülüğü ( $R_a$ )  $\sim 4$  nm olarak bulundu.

Parlatılmış CoCrMo numuneleri düşük sıcaklıklarda, yüksek nitrüleme oranlarına izin veren spesifik bir plazma reaktöründe plazma nitrüleme işlemine tabi tutuldu. Bu reaktörde plazma bir quartz tüpte 700 W güç uygulanarak 13.56 MHz elektromanyetik uyarılma ile oluşturuldu. Plazma, RF uygulanarak, dışarıdan surfatron tipi bir elektrotla (surfatron EM dalgası üretilir, gaz karışımını iyonize etmektedir) ile elde edilmiştir. Surfatron ile üretilen plazma metodunda, malzemeye uygulanan bir bias voltajı yoktur. Bu metotta azot iyonlarının enerjileri çok düşüktür ( $\sim 15$  eV) (L.Marot 2001). Bu enerjilerde birçok malzemenin iyon demetleriyle aşındırılması mümkün değildir. Parlatılmış CoCrMo numuneleri  $\sim 400$  °C civarında, %60-%40 N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> gaz karışımında (kısmi basınçlar) 1, 2, 4, 6, ve 20 saat süreyle plazma nitrüleme işlemine tabi tutuldu. Nitrüleme esnasında plazma reaktöründeki basınç 8 Pa (60 mTorr) idi. Bu çalışmada CoCrMo alaşımına uygulanan plazma nitrüleme koşulları, daha önce bu koşulların austenit 304 paslanmaz çeliğine uygulanıp, optimize edilmesiyle bulundu. Bu çalışmada kullanılan CoCrMo malzemeleri ve plazma nitrüleme koşulları Tablo 2 de sunulmaktadır. Toplam olarak 26 CoCrMo numunesi plazma nitrüleme işlemine tabi tutuldu. Plazma nitrüleme sistemi ve prosesi daha detayla olarak (L. Marot 2001) de bulunabilir.

Tablo 2. CoCrMo numunelerine uygulanan plazma nitrüleme parametreleri.

Numune	Numune sayısı	Gaz (sccm) N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub>	Basınç (mTorr)	Sıcaklık (min/max/nom. )	Reaktör (W)	İşlem zamanı (h)
D10	2	60/40	60	350/393/400	700	1
D15	1	60/40	60	364/385/400	700	1
D30	1	60/40	60	364/385/400	700	1
D15	3	60/40	60	367/388/400	700	2
D30	3	60/40	60	367/388/400	700	2

D10	2	60/40	60	353/390/400	700	4
D15	1	60/40	60	364/383/400	700	4
D30	1	60/40	60	364/383/400	700	4
D15	3	60/40	60	360/389/400	700	6
D30	3	60/40	60	360/389/400	700	6
D15	3	60/40	60	350/388/400	700	20
D30	3	60/40	60	350/388/400	700	20

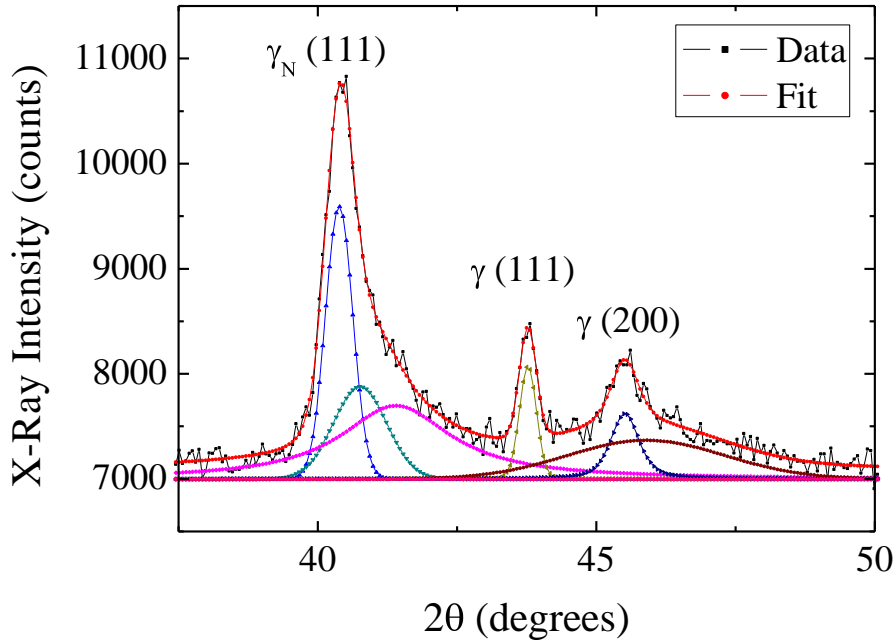
CoCrMo yüzeyi üzerindeki plazma nitrülenmiş tabakalardaki fazlar, kristal yapılar, X-ışınları kırınımı yöntemleriyle (XRD ve grazing incidence XRD – GIXRD) incelendi. GIXRD metodu yüzeye en yakın tabakalardaki kristal yapıların analizine izin vermektedir. XRD analizleri Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ ) radyasyonu ile 30-100° 2 $\theta$  açısız aralığında, bir Philips X'pert XRD sistemi kullanılarak yapıldı. Elementel konsantrasyon-derinlik profilleri GDOES (glow discharge optical emission spectroscopy) yöntemiyle bir Horiba-Jobin-Yvon RF-GD sistemi kullanılarak elde edildi. Parlatılmış ve nitrülenmiş CoCrMo alaşımlarının yüzey pürüzlülüğü hem optik bir profilometre (Talysurf CCI 6000) hem de atomik kuvvet mikroskopi (AFM) ile elde edildi. Nitrülenmiş tabaka kalınlıkları optik mikroskopi (OM) ve taramalı elektron mikroskopi (SEM) ile kesit yüzeylerden ölçüldü. Plazma nitrülenmiş CoCrMo numunelerinin kesit yüzeyleri iki farklı aşındırma/dağlama yöntemiyle elde edildi: (1) elektrokimyasal aşındırma/dağlama (5 ml HCl ve 100 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> karışımında 30 saniye @ 5 V); (2) 0.4 keV enerjili argon iyon demetiyle aşındırma (90 dakika). SEM, OM ve AFM aynı zamanda nitrülenmiş CoCrMo alaşım yüzeylerinin topografik analizinde kullanıldı. Ayrıca, SEM EDX modunda, nitrülenmiş tabakalarda ortalama azot konsantrasyon değerlerinin elde edilmesi analizlerinde kullanıldı.

Nitrülenmiş CoCrMo alaşımlarının ve parlatılmış (işlem görmemiş) CoCrMo alaşımının yüzey sertlikleri Vickers batıcı uç bir mikro sertlik cihazı (Shimatsu) ile ölçüldü. Tipik olarak her bir yük için beş iz elde edildi. Mikro sertlik analizleri için 1000, 500, 300, 200, 100, 50, 25, 20 ve 5 gf yükler uygulandı. Her bir indentasyonun oluşturduğu iz/alan bir optik mikroskop yardımıyla yada düşük yüklerde (<25 gf) SEM ile ölçüldü. Vickers mikrosertlik (kg/mm<sup>2</sup>), uygulanan yük ve spesifik bir indentasyonun oluşturduğu ortalama iz değerinden hesaplandı. Parlatılmış ve plazma nitrülenmiş CoCrMo disklerinin aşınma davranışları bir pin-on-disc aparatı ile çalışıldı. Aşınma testleri iki farklı yük altında (1 ve 4 N), oda koşullarında gerçekleştirildi. Toplam aşınma mesafeleri 200 veya 600 m, disklerin dönme hızları ise 100 rpm idi. Aşınma testlerinden sonra, aşınan yüzeylerin görüntüleri optik

mikroskop ile elde edildi. Ayrıca, aşınan yüzeylerin analizleri bir optik profilometre ile detaylı bir şekilde analiz edildi. Bu analizlerden, aşınma genişlikleri ve aşınma hacimleri elde edildi.

### Data Analizi ve Modelleme

XRD dataları, nitrürlenmiş ve alttaş fazlarının pik merkezlerinin ve şiddetlerinin (fit eğrilerinin altında kalan alanlar) bulunması amacıyla non-linear least-square curve-fitting tekniği kullanılarak fit edilmiştir. Daha sonra bu değerler, alttaş  $\gamma$  fazının  $\epsilon$  fazına oranının hesaplanması, alttaş ve nitrürlenmiş malzemelerin örgü sabitlerinin bulunması, azot konsantrasyonunun ve nitrürlenmiş tabakaların kalınlıklarının hesaplanmasında kullanılmıştır. Bu ölçümlerde kullanılan fit fonksiyonu Pearson VII dir (2 genişlik değerine sahip dört parametrelilik bir fonksiyon; bu fonksiyon, parametrelerin değişimlerine bağlı olarak Lorentzian veya Gaussian dağılımlarının yerini tutabilmektedir). XRD spektrumlarının net  $2\theta$  pik pozisyonları, yarı yüksekliklerin tüm genişliği ve piklerin alanları gibi değerler curve-fit işleminden sonra elde edilmiştir. Şekil 1, 1 saat plazma nitrürlenmiş CoCrMo malzemesinin XRD datasının, curve-fit sonuçlarını vermektedir.



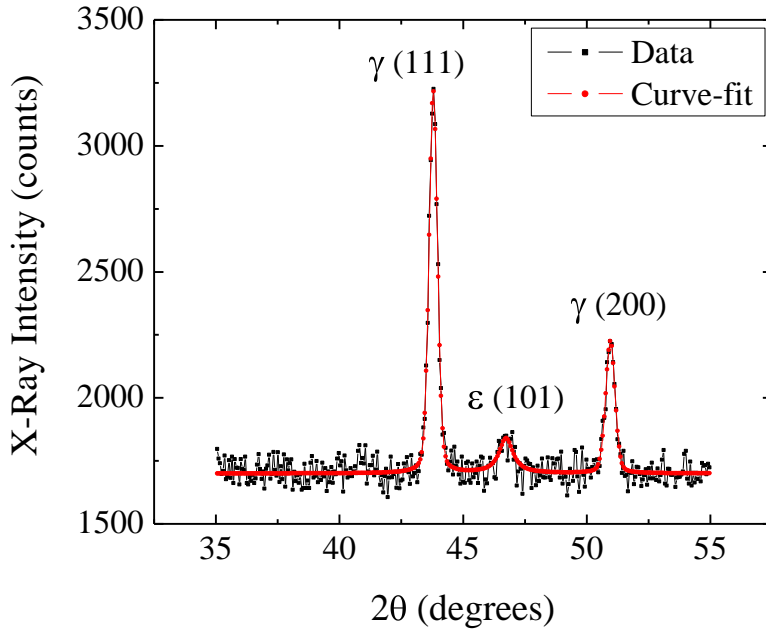
Şekil 1. Bir saat plazma nitrürlenmiş CoCrMo malzemesinin (D15) XRD datasının curve-fit sonucu.

Şekil 1 dende görüleceği gibi herhangi bir pik, bir veya daha fazla pikten oluşabilir. Örneğin,  $\gamma_N(111)$  olarak işaretlemiş pik 3 pik kullanılarak fit edilmiştir. Eğer herhangi bir pik

gizli pikler içeriyorsa (farklı fazların karakteristik pikleri veya kristal hücrelerindeki streslere bağlı olarak kaymaya uğramış pikler) veya büyük arkaplana veya gürültüye sahipse; bu spektrumun sonuçları, bizi pikleri yanlış yorumlamamıza yol açabilir. Bu nedenle, daha kesin sonuçlara ulaşmak için curve-fit işlemiyle elde edilen sonuçların kullanılması daha faydalı olacaktır.

Daha önce açıklandığı gibi, bu çalışmada kullanılan CoCrMo malzemesi anayapı olarak yüzey merkezli kübik (fcc)  $\gamma$ -(CoCrMo) ve hegzagonal (hcp)  $\epsilon$ -(CoCrMo) olmak üzere iki farklı kristal yapısına sahiptir.  $\epsilon$ -(CoCrMo) fazının  $\gamma$ -(CoCrMo) matrisinde ince tabakalar halinde dağıldığı düşünülmektedir. Daha sonraki bölümlerde, plazma nitrüleme süresinin,  $\epsilon$ -(CoCrMo) fazına etkisi daha detaylı olarak tartışılacaktır.

Şekil 2 CoCrMo alttaşın (D10) XRD datasının curve-fit sonrası sonuçlarını göstermektedir. Bu şekilde, kırmızı çizgiler curve-fit sonuçlarını gösterirken siyah çizgiler gerçek XRD datasını göstermektedir. CoCrMo malzemesinin XRD spektrumunun fit işlemi sonrasında, Denklem 1 kullanılarak  $\gamma$ -(CoCrMo) ve  $\epsilon$ -(CoCrMo) fazlarının oranlarının bulunması amacıyla  $\gamma$ (200) ve  $\epsilon$ (101) piklerinin alanları hesaplanmıştır.

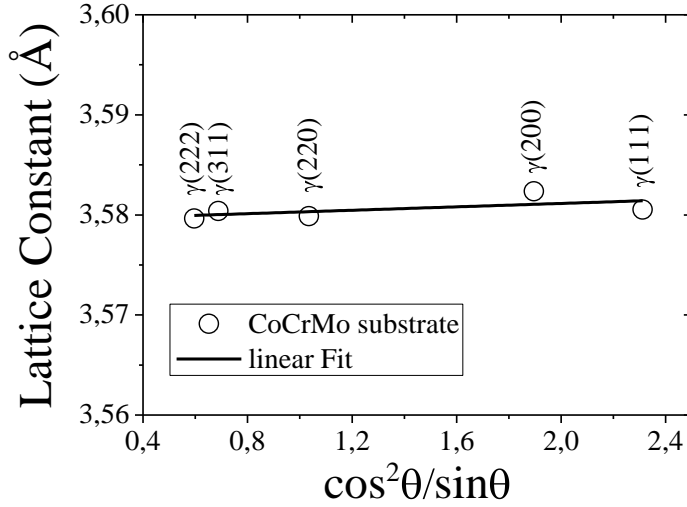


Şekil 3. CoCrMo alttaş XRD datasının (D10) curve-fit sonucu.

$\gamma$ (200) ve  $\epsilon$ (101) piklerinin siddetlerine dayanarak (Chiba 2007), alttaş malzemelerindeki (D10, D15, D30)  $\epsilon$  fazının  $\gamma$  fazına oranı hesaplanmıştır. Denklem 1  $\epsilon$  fazının  $\gamma$  fazına oranının hesaplanmasında kullanılmıştır.

$$\text{volume fraction} = \frac{\varepsilon(101)}{\varepsilon(101) + \frac{3}{2}\gamma(200)} \times 100$$

Least-square ve lineer fit metodları (Cullity 1956) kullanılarak elde edilen alıtış  $\gamma$ - (Co,Cr,Mo) fazının örgü sabiti ( $a_0$ ) 3.579 Å olarak bulunmuştur (316L SS malzemesinin örgü sabitine çok yakın, 3.573 Å (O. Öztürk 2009)). Şekil 3 CoCrMo alıtış (D10) malzemesinin Nelson-Riley grafiğini göstermektedir. Şekildende görüleceği gibi, alıtışın örgü sabitlerinin fit sonucu neredeyse düz bir çizgi olarak gözükmektedir. Şekil 3 e göre bu çalışmada kullanılan CoCrMo alıtışının kristal yapısı temel olarak yüz merkezli kübik kristal yapısına sahiptir. Farklı kristal yönelimlerindeki örgü sabitlerindeki küçük farklılıklar fcc kristal yapısındaki düşük stresslerden kaynaklanabilir. Ayrıca, hep fazının fcc matrisinde dağılımı farklı kristal yönelimlerindeki hücre sabitleri değerlerinin farklı olmasına katkıda bulunabilir.



Şekil 3. CoCrMo alıtış malzemesinin (D10) Nelson-Riley grafiği.

Farklı kristal yönelimlerindeki hücre sabitlerini ve hücre genişlemelerini bulmak için PeakFit (fitler esnasında kullanılan bilgisayar programı) simülasyonlarından elde edilen  $2\theta$  pik pozisyonları aşağıdaki eşitliklerde kullanılmıştır.

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2)$$

$$d = \frac{a}{(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}} \quad (3)$$

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{a_N(hkl) - a_0(hkl)}{a_0(hkl)} \quad (4)$$

Yukarıdaki eşitliklerde;  $d$  aynı fcc kristal düzlemleri arasındaki mesafeyi,  $\theta$  farklı fcc kristal düzlemlerinden gelen karakteristik x-ışınları kırınımı piklerinin açılarını,  $\lambda$  XRD deneylerinde kullanılan ve değeri 1,5402 Å olan  $\text{CuK}\alpha$  x-ışınımının dalgaboyunu, sırasıyla  $h$ ,  $k$  ve  $l$  Miller indisleri ve  $n$  genelde 1 olarak alınan bir sabiti temsil eder.

Denklem 5, plazma nitrülenmiş CoCrMo malzemesinin  $\gamma_N$  tabakalarındaki ortalama azot konsantrasyon değerlerini hesaplamak için kullanılmıştır. Bu hesaplamalar plazma nitrülenmiş  $\gamma_N(111)$  ve  $\gamma_N(200)$  piklerinin ve alttaş  $\gamma(111)$  and  $\gamma(200)$  piklerinin dikkatli bir şekilde incelenmesi sonucu yapılmıştır. Farklı kristal düzlemlerindeki azot konsantrasyonlarını,  $C_N(111)$  ve  $C_N(200)$ , hesaplamak için Denklem 5 te önceki deklemlerden bulunan hücre sabiti değerleri olan  $a_N$  ve  $a_0$  kullanılmıştır. XRD azot kompozisyon analizi aşağıdaki formül vasıtasıyla yapılmıştır.

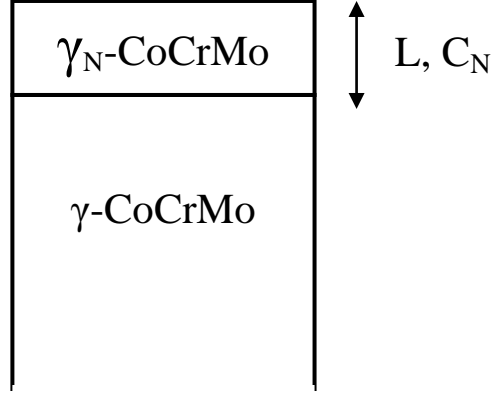
$$a_N = a_0 + \alpha C_N \quad (5)$$

Bu formül azotun yaklaşık olarak  $\sim 10$  at.% a kadar hücreler arasına yerleştiği durumlarda atomik yüzdenin fonksiyonu olarak fcc  $\gamma$ -Fe in hücre sabitini bulmakta yaygın olarak kullanılan bir denklemdir. Bu denklem fcc kristal yapısına sahip malzemelere ve alaşımlarada uygulanabilir. Bu denklemde;  $\gamma_N$  tabakasına uygulandığında,  $a_0$  alttaş  $\gamma$ -(CoCrMo) malzemesinin hücre sabitini,  $C_N$   $\gamma_N$  tabakasındaki atomik yüzde olarak azot konsantrasyonunu ve  $\alpha$  saf  $\gamma$ -Fe için değeri 0.0078 Å/at.%N olarak bilinen Vegard's sabitini (Ozturk 1995) vermektedir. Literatürde Vegard's sabitinin değeri 300 serisi paslanmaz çelikler (304, 310, 316, 316L) için 0,0080 Å/at.%N olarak verilmektedir. Literatürde  $\gamma$ -(CoCrMo) malzemesi için herhangi bir Vegard's sabitine rastlanmamıştır. Bu denklemde  $\gamma$ -(CoCrMo) için kullanılan Vegard's sabitinin değeri, bu çalışmada kullanılan teknik ile nitrülenmiş 316L SS malzemesindeki azot konsantrasyonun hesaplanmasında kullanılan değer olan 0,0080 Å/at.%N (Öztürk 2009) olarak alınmıştır.

Plazma nitrülenmiş tabakaların kalınlıkları x-ışınları kırınımı dataları kullanılarak hesaplanmıştır (Ozturk 1995). Bu hesaplamalarda  $2\theta$  pik merkezleri, nitrülenmiş malzemelerin XRD piklerinin altında kalan alanlar ve lineer kütle soğurma katsayıları ( $\mu$ ,  $\mu[N]$ ) kullanılmıştır.

İlk olarak, bu kantativ incelemeyi gerçekleştirmek için alttaş ve plazma nitrülenmiş malzemelerin lineer kütle soğurma katsayıları hesaplanmıştır. Lineer kütle soğurma katsayısı plazma nitrülenmiş malzemeler için farklıdır (lineer kütle soğurma katsayısı doğadaki her malzeme için farklı olup, x-ışınlarının o malzeme içerisinde aldığı yol ile ilgilidir (Cullity

1956)). Plazma nitrürlenmiş malzemelerin lineer kütle soğurma katsayısını hesaplamak için Şekil 4 te gösterilen model kullanılmıştır. Bu modelde, lineer kütle soğurma katsayısı hem azotun CoCrMo fcc kristal içinde oktahedral boşlukları işgal ettiği hemde işgal etmediği durumlar göz önünde tutularak hesaplanmıştır. Bu modele göre iki farklı lineer kütle soğurma katsayısı hesaplanmıştır ( $\mu$  ve  $\mu[N]$ ).



Şekil 4. Lineer kütle soğurma katsayısının hesaplanmasında kullanılan model.

Aşağıda gösterilen Denklem herhangi bir malzemenin lineer kütle soğurma katsayısının hesaplanmasında kullanılan genel bir denklemdir. Bu Denklemlerle yukarıdaki modele dayanarak CoCrMo malzemesinin lineer kütle soğurma katsayısının hesaplanmasında kullanılmıştır. Ayrıca, Tablo 3 lineer kütle soğurma katsayısının hesaplanmasında kullanılan GDOES analizlerinden elde edilmiş dataları göstermektedir. Denklemlerde kullanılan alttaş ve plazma nitrürlenmiş malzemelerinin kompozisyon değerleri GDOES kompozisyonel karakterizasyon deneylerinden elde edilmiştir.

$$\mu_x = \rho_x \sum_i \omega_i \frac{\mu_i}{\rho_i}$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{CoCrMo}} &= (\text{wt.}\%)_{\text{Co}} \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{Co}} + (\text{wt.}\%)_{\text{Cr}} \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{Cr}} + (\text{wt.}\%)_{\text{Mo}} \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{Mo}} + (\text{wt.}\%)_{\text{Mn}} \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{Mn}} \\ &+ (\text{wt.}\%)_{\text{Si}} \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{Si}} + (\text{wt.}\%)_{\text{N}} \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{N}} \end{aligned}$$

Tablo 3. Alttaş ve plazma nitrürlenmiş malzemelerin lineer kütle soğurma katsayılarının hesaplanmasında kullanılan değerler.



	Lineer Kütle Soğurma Katsayısı ( $\text{cm}^{-1}$ )	Yoğunluk ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	Wt.% (azotsuz)	Wt.% (azotlu)
Co	338.6	8.8	66.28	57.70
Cr	252.3	7.19	27.41	29.34
Mo	158.3	10.22	5.73	03.92
Mn	272.5	7.47	0.6767	00.63
Si	65.32	2.33	0.888	00.74
N	7.142	0.001165	-	07.67

İlk varsayıma (azotun CoCrMo fcc kristal içinde oktahedral boşlukları işgal ettiği) göre, lineer kütle soğurma katsayısı  $2129 \text{ cm}^{-1}$  olarak, ikinci varsayıma (azotun CoCrMo fcc kristal içinde oktahedral boşlukları işgal etmediği) göre ise lineer kütle soğurma katsayısı  $2530 \text{ cm}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar alttaşın,  $\gamma$ -(Co,Cr,Mo), azotlu yapıya,  $\gamma_N$ -(Co,Cr,Mo), göre daha yoğun olduğunu göstermektedir ve bu nedenle x-ışınları nitrülenmiş tabakalarda daha derine girebilmektedir. Tablo 4 hesaplanmış lineer kütle soğurma katsayılarını ve başka bir çalışmada kullanılan lineer kütle soğurma katsayısını göstermektedir. Burada kullanılan varsayımlar sonucunda elde edilen lineer kütle soğurma katsayıları arasındaki fark yaklaşık 16% olarak hesaplanmıştır.

Başka bir çalışmada (Turkan 2004) CoCrMo malzemesi için lineer kütle soğurma katsayısı  $2540 \text{ cm}^{-1}$  (azotsuz) olarak hesaplanmıştır. Bu çalışmada ise, diğer çalışmada bulunan lineer kütle soğurma katsayısı değerine çok yakın olarak  $2530 \text{ cm}^{-1}$  değeri bulunmuştur. Aradaki fark, muhtemelen deneylerde kullanılan CoCrMo alaşımlarının kimyasal kompozisyonlarındaki küçük farklardan kaynaklanmaktadır.

Tablo 4. Lineer kütle soğurma katsayıları ( $\text{cm}^{-1}$ ).

$\gamma_N$ -CoCrMo	2129
$\gamma$ -CoCrMo	2530
$\gamma$ -CoCrMo (Turkan 2004)	2540

Yukarıda bulunan lineer kütle soğurma katsayıları kullanılarak nitrülenmiş tabakaların kalınlıkları hesaplanmıştır. Ayrıca, Denklem 8 de kullanılan  $\gamma$  and  $\gamma_N$  piklerinin altında kalan alanlar  $[I(\gamma), I(\gamma_N)]$  curve-fit analizlerinden elde edilmiştir. Aşağıda sunulan denklem  $\gamma_N$  tabakalarının kalınlıklarının hesaplanmasında kullanılmıştır.

(8)

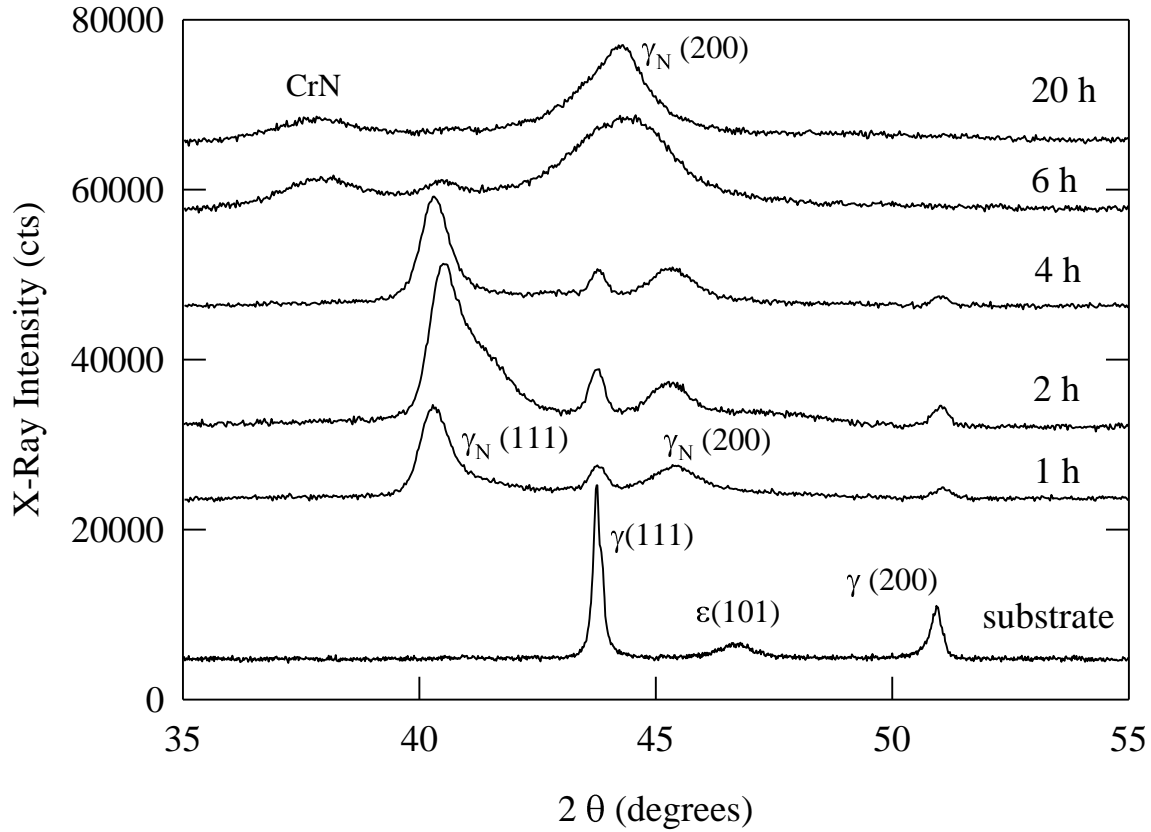
$$\frac{I(\gamma_N)}{I(\gamma)+I(\gamma_N)} = 1 - \exp\left(\frac{-2\mu L}{\sin\theta}\right)$$

Bu denklemde;  $\mu$  lineer kütle soğurma katsayısını ve  $\sin\theta$  ise  $\gamma$  ve  $\gamma_N$  piklerinin ortalamasını temsil etmektedir. Buradaki asıl varsayım  $C_N$  ortalama azot konsantrasyonuna sahip  $\gamma_N$  tabakasının  $L$  derinliğince düzgün olarak dağılım gösterdiğidir. Ayrıca, bu denklemde,  $I(\gamma_N)$ ,  $\gamma_N$  tabakasının şiddetini (alanını) gösterirken  $I(\gamma)$ , alttaş  $\gamma$  fazının şiddetini göstermektedir. (111) ve (200) yönelimine sahip plazma nitrürlenmiş tabakaların farklı kalınlık değerlerine sahip olduğu düşünülmektedir. Bu varsayım bu raporun deneysel sonuçlar kısmında daha detaylı olarak incelenecektir.

### **XRD Analiz Sonuçları**

Şekil 5 işlem görmemiş (parlatılmış) ve plazma nitrürlenmiş CoCrMo numunelerinin XRD sonuçlarını göstermektedir. Alttaş CoCrMo malzemesi iki fazın, fcc  $\gamma$ -(Co,Cr,Mo) ve hcp  $\epsilon$ -(Co,Cr,Mo) karışımından oluşmaktadır ve bunların pikleri  $\gamma$ (hkl) ve  $\epsilon$ (hkl) olarak işaretlenmiştir. Bir curve-fit yazılım paketi (PeakFit V) kullanılarak, Şekil 1 deki alttaş CoCrMo XRD piklerinin,  $\gamma$ (200) ve  $\epsilon$ (101), alanları hesaplanmış ve CoCrMo alaşımında  $\gamma$  fazının hacimsel oranı  $\sim 70\%$  olarak bulunmuştur. Daha önce, burada çalışılana benzer mikroyapıya sahip CoCrMo alaşımları ile yapılan TEM analizlerine göre,  $\epsilon$  fazı, fcc  $\gamma$ -(Co,Cr,Mo) örgüsünde ince bantlar olarak yer edinmiştir (J. Chen 2008).

1, 2 ve 4 saat plazma nitrürlenmiş CoCrMo numunelerinin XRD verileri, alttaş  $\gamma$  pikleriyle beraber, düşük  $2\theta$  açılarında iki ana pikin oluştuğunu göstermektedir.  $\gamma_N$ (111) ve  $\gamma_N$ (200) olarak işaretlenmiş bu yeni pikler, 400 °C plazma nitrürlenmiş CoCrMo alaşımında azot katı solusyon fazının,  $\gamma_N$ -(Co,Cr,Mo), oluştuğunu göstermektedir (bu faz fcc yapıda olup, azot atomları fcc örgüde octahedral boşlukları doldurmaktadır). Yüzey merkezli kübik (fcc) kristal yapıya sahip olan nitrürlenmiş tabaka fazının,  $\gamma_N$ -(Co,Cr,Mo), örgü sabiti yine fcc yapıda olan altkatman  $\gamma$ -(Co,Cr,Mo) fazının örgü sabitinden epeyce büyüktür ( $\sim 10\%$ ). Bu yüzden,  $\gamma_N$ -(Co,Cr,Mo) fazı genişletilmiş östenit fazı olarak bilinir çünkü aynı fazın, östenit paslanmaz çeliklerin (304, 310, 316 SS) 400 °C civarında plazma nitrürlenmesi sonucu



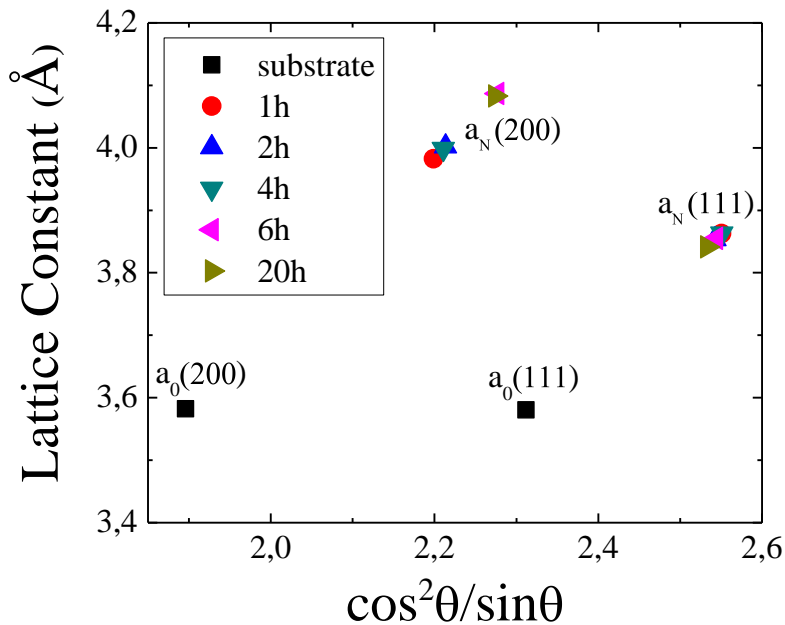
Şekil 5. 400 °C de plazma nitrülenmiş CoCrMo numunelerinin X-ışınları kırınımı spektrumları

Şekil 5 teki XRD datalarına göre,  $\gamma_N(111)$  ve  $\gamma_N(200)$  piklerinin, karşıtları olan altaş  $\gamma(111)$  ve  $\gamma(200)$  pikleriyle kıyaslanması sonucu, (200) yönelimine sahip taneciklerin örgü sabitlerinin (111) yönelimine sahip taneciklerden daha fazla olduğunu söylemek mümkündür. Bir başka deyişle, azotun plazma nitrüleme ile CoCrMo alaşımına girmesi sonucunda, (200) yönelimine sahip fcc taneciklerinin kafesi, (111) yönelimine sahip olanlara göre daha fazla genişlemiştir ( $a_{200} > a_{111}$ ). Altaş ( $\gamma$ ) ve nitrülenmiş tabakaların ( $\gamma_N$ ) örgü sabitlerinin,  $a(\gamma)$  ve  $a(\gamma_N)$  hesaplanması Data Modelleme bölümünde bahsedilmiştir. Tablo 5 nitrülenmiş CoCrMo numunelerinin örgü sabitlerini listelemektedir. Bu tablodaki sonuçlar plazma nitrüleme sonucunda, CoCrMo alaşımında ciddi kafes genişlemesinin,  $\sim 10\%$ , olduğunu göstermektedir.

Tablo 5. Alttaş CoCrMo fazının,  $\gamma$ -(Co,Cr,Mo), ve nitrürlenmiş tabaka fazının,  $\gamma_N$ -(Co,Cr,Mo), örgü sabitleri,  $a$ (Å).  $\langle a \rangle$ , ortalama örgü sabitini vermekte ve  $\Delta a/a$  örgü sabitlerindeki relative farkı temsil etmektedir.

Time (h)	Phases	$a_{111}$ (Å)	$a_{200}$ (Å)	$\langle a \rangle$ (Å)	$\Delta a/a$ (%)
0 (substrate)	$\gamma$ , $\epsilon$	3.583	3.589	3.586	-
1	$\gamma_N$	3.863	3.982	3.922	
2	$\gamma_N$	3.860	4.004	3.932	9.6
4	$\gamma_N$	3.863	3.998	3.930	
6	$\gamma_N$ , CrN	3.859	4.091	3.975	10.8
20	$\gamma_N$ , CrN	3.857	4.091	3.974	10.8

Plasma nitrürlenmiş tabakalardaki örgü genişlemesi Nelson-Riley olarak bilinen bir grafikte de gösterilebilir. Şekil 6 de sunulan bu grafikte, alttaş  $\gamma$ -(Co,Cr,Mo) fazının örgü sabitleri,  $a_0(111)$  ve  $a_0(200)$  ve nitrürlenmiş tabaka  $\gamma_N$ -(Co,Cr,Mo) fazının örgü sabitleri,  $a_N(111)$  ve  $a_N(200)$ , dağılımı verilmektedir. Tablo 5 ve Şekil 6 daki sonuçlar, (200) yönelimine sahip taneciklerin örgü sabitlerinin (111) yönelimine sahip olanlardan daha büyük olduğunu göstermektedir. Neden olarak, (200) yönelimli taneciklere daha fazla azotun girdiği düşünülmektedir. Ayrıca, bu farkın, nitrürlenmiş tabakalarda oluşan kompresive streslerden doğabileceği de düşünülmektedir. Bir başka deyişle, kompresive stresler, farklı yönelime sahip tanecikleri farklı etkilemektedir (fcc kristal yapıda, elastik sabitler farklı yönlerde, farklı değerlere sahiptirler).

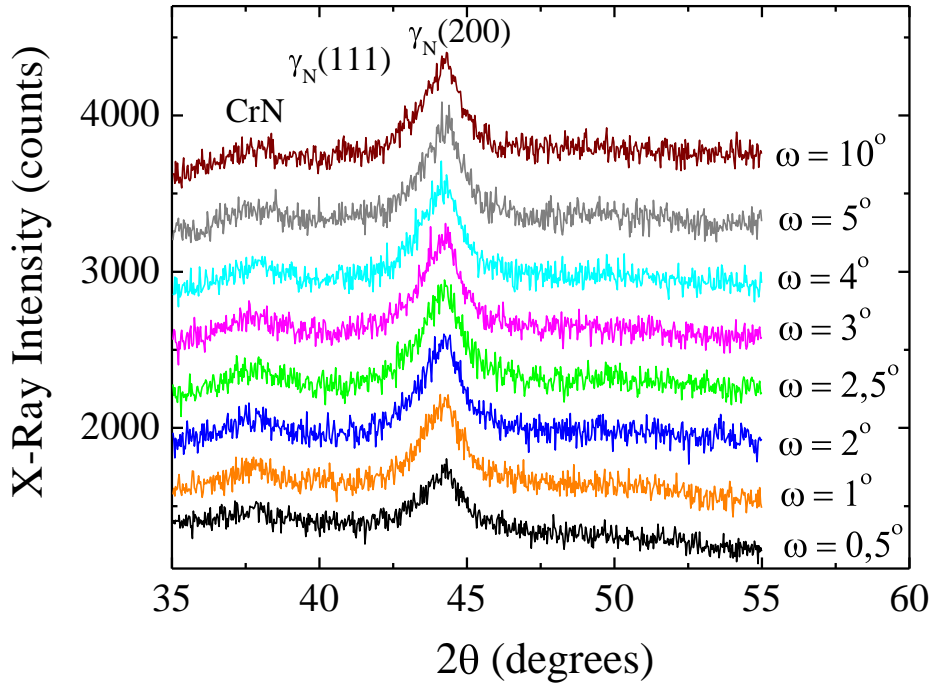


Şekil 6. Plazma nitrülenmiş ve altkatman CoCrMo numunelerinin, (200) ve (111) yönelimine sahip taneciklerinin örgü sabitlerindeki dağılımı.

Yukarıdaki veriler, CoCrMo örgüsünün, nitrüleme süresinin fonksiyonu olarak genişlediğini göstermektedir (daha fazla azot atomunun CoCrMo malzemesine girdiği söylenebilir). Şekil 5 teki XRD dataları, çok açık bir şekilde, 6 ve 20 saat plazma nitrülenmiş CoCrMo numunelerinde bazı yapısal değişikliklerin meydana geldiğini göstermektedir. Örneğin, 6 saat nitrülenmiş numunede  $\gamma_N$ -(111) piki oldukça zayıftır ve hatta 20 saat nitrülenmiş numunede bu pik bulunmamaktadır.  $\gamma_N$ -(111) pikinin zayıflaması (ve tamamen yok olması) ile birlikte,  $\gamma_N$ -(200) pikinin şiddetinin arttığı görülebilir. Ayrıca,  $\gamma_N$ -(200) pikinin ciddi bir şekilde genişlediği görülmektedir. Buradaki XRD verileri, artan nitrüleme sürelerinde, plazma nitrülenmiş tabakalarda, yüzeye paralel (200) [ $\gamma_N$ -(200)] tanecik yöneliminin geliştiğini göstermektedir.  $\gamma_N$ -(111) yönelimine sahip taneciklerin, artan nitrüleme sürelerinde,  $\gamma_N$ -(200) yönelimli taneciklere döndüğü düşünülmektedir. Bu tanecik dönmesinin ve sonuçta tercihi tanecik yöneliminin gelişmesinin bir nedenin, nitrülenmiş tabakalarda gelişen kompresif streslerden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Artan nitrüleme sürelerinde, CoCrMo malzemelerindeki yapısal değişiklik, CrN fazının oluşmasıyla gözlemlenebilir. Şekil 5 teki XRD verileri 6 ve 20 saat nitrülenmiş CoCrMo numunelerinde yeni bir pikin oluştuğunu göstermektedir. Örgü sabiti 4.1 Å olarak hesaplanan, bu yeni pikin (yapının) NaCl kristal yapısında olduğu saptandı. Bu numunelerde CrN oluşumu detaylı bir şekilde XRD ile düşük açılarda (GIXRD metodu) incelendi. Düşük açılarda, XRD yüzeye en yakın plazma nitrülenmiş katmanlar hakkında bilgi vermektedir. Şekil 7 yirmi (20) saat plazma nitrülenmiş CoCrMo numunesinin, farklı geliş açılarında ( $w = 0.5, 1, 2, 2.5, 3, 4, 5, 10$  derecelerde), GIXRD spektrumlarını göstermektedir. Bu açılarda X-ışınları erişim derinliği 41 ( $w = 0.5^\circ$ ) ile 816 nm ( $w = 10^\circ$ ) arasında değişmektedir. GIXRD datalarından elde edilen en önemli tespit, CrN fazının, katı solusyon fazına ( $\gamma_N$ ) sahip plazma nitrülenmiş tabakada, homojen olarak dağıldığıdır. 20 saatlik plazma nitrülenmiş CoCrMo numunesinde,  $\gamma_N$  tabakası boyunca, homojen CrN dağılımı, giderek artan geliş açılarında, CrN ve  $\gamma_N$ -(200) piklerinin altındaki alanların değişim göstermemesidir. Eğer CrN nitrülenmiş  $\gamma_N$  tabakasının en üst kısmında dağılsaydı, artan geliş açılarında CrN pikinin altındaki alanların gitgide küçülmesi gerekirdi. CrN fazının,  $\gamma_N$  tabakasında presipitat yapıda dağıldığı

düşünülmektedir.



Şekil 7. 20 saat plazma nitrülenmiş CoCrMo numunesinin, farklı geliş açılarında ( $\omega = 0.5^\circ, 1^\circ, 2^\circ, 2.5^\circ, 3^\circ, 4^\circ, 5^\circ, 10^\circ$ ) elde edilmiş GIXRD spektrumu.

Şekil 5 teki XRD datalarına göre, 6 ve 20 saat nitrülenmiş numunelerin  $\gamma_N$ -(200) pikleri ciddi şekilde genişlemiştir. Pik genişlemesinin bir nedeni  $\gamma_N$  tabakasında, presipitat yapıda olan CrN fazının homejen bir dağılımının göstergesi olabilir. Pik genişlemesinin bir diğer nedeni, nitrülenmiş tabakalardaki içsel streslerde olabilir.

Şekil 5 teki XRD dataları, Data Analiz ve Modelleme bölümünde belirtildiği üzere, nitrülenmiş tabakalardaki ortalama azot konsantrasyon ve nitrülenmiş tabaka kalınlık değerlerini hesaplamak için analiz edildi. XRD datalarının fit edilmesi ile elde edilen ortalama konsantrasyon değerleri Tablo 6 da sunulmaktadır. Bu tablodaki sonuçlara göre, (200) yönelimli taneciklere ((111) yönelimine sahip olanlara göre) daha fazla azot girmektedir (daha fazla kafes genişlemesi). Hesaplamalara göre, (111) taneciklerindeki azot miktarı nitrüleme süresinden bağımsızdır fakat bu durum (200) tanecikleri için farklıdır. Bu taneciklerdeki, XRD kantitatif analizlerine göre, azot miktarı nitrüleme süresiyle artmaktadır. Tablo 6 daki verilere göre, CoCrMo polikristal malzemesinde, tek kristal etkileri görülmektedir.

Tablo 6. XRD datalarının modellenmesinden elde edilen  $\gamma_N$ -(CoCrMo) tabakasının ortalama azot miktarı ( $\langle C_N \rangle$ ).  $C_N(111)$ , (111) yönelimine sahip taneciklerdeki azot miktarıdır.

Nitriding Time (h)	C <sub>N</sub> (111) (at.%)	C <sub>N</sub> (200) (at.%)	<C <sub>N</sub> > (at.%)
0	-	-	-
1	35.500	52.000	43.750
2	34.250	52.875	43.562
4	35.500	52.375	43.938
6	34.500	62.750	49.000
20	34.250	62.750	47.875

Tablo 6 taki azot miktarı değerleri, EDX ve GDOES ile elde edilenlerden epeyce yüksektir. Bunun aşağıda açıklandığı üzere bir kaç nedeni olabilir. Bunlardan biri nitrülenmiş tabakalardaki bası gerilmeleridir. Bu gerilmeler, azotlu kristal yapının ( $\gamma_N$ ) örgü sabitini etkileyebilir ve bu da ortalama konsantrasyon değerlerini (Vegard's yasası) etkileyebilir. Ayrıca, bu gerilmelerin farklı kristal yönlerindeki etkileri farklı olmaktadır (anisotropik etkiler). Bu etkilerden dolayı, (200) yönelimli taneciklerin örgü sabiti (111) yönelimli olanlara kıyasla daha büyüktür ve Vegard's yasasının kullanılmasıyla, (200) [ $\gamma_N(200)$ ] taneciklerindeki azot miktarı daha fazladır. XRD datalarının kantitatif analizi sonucu,  $\gamma_N$  tabakası için elde edilen ve epeyce yüksek bir değere sahip ortalama azot miktarı (~ 44- 49 at.%), Vegard's sabitinden de kaynaklanabilir. Bu çalışmada kullanılan sabit fcc  $\gamma$ -(Fe,Cr,Ni) (paslanmaz çelik) örgüsü için kullanılan değeri çünkü literatür böyle bir sabitin fcc  $\gamma$ -(Co,Cr,Mo) örgüsü için olmadığını belirtmektedir. Ayrıca, azot miktarının hesaplandığı denklem (örgü sabitinin azot miktarıyla lineer değişimi), azot miktarı 10% büyük olduğunda geçerliliğini yitirmektedir.

XRD piklerinin alanlarının ve lineer kütle absorpsiyon katsayısının hesaplanması sonucu, nitrülenmiş tabakalar ( $\gamma_N$  tabakaları) için ortalama kalınlık değerleri elde edildi. 1, 2 ve 4 saat nitrülenmiş CoCrMo numuneleri için elde edilen bu sonuçlar, Tablo 7 de verilmektedir. Bu tabloya göre, (200) yönelimli taneciklerde oluşan  $\gamma_N$  tabakasının kalınlığı, (111) taneciklerindeki kalınlıdan daha fazladır. Bir başka deyişle,  $L_{200} > L_{111}$ . Bu sonuç, azotun (200) yönelimli taneciklerinde daha derine girdiği anlamını taşımaktadır (azotun bu yönelimli taneciklerdeki diffüzyonu daha fazladır). Literatür çalışmalarına göre (O. Ozturk 1994), (200) yönelimli tanecikler, plazma nitrüleme esnasında, azot iyonları için daha kolay diffüzyon kanalları olabilmektedirler (fcc kristal örgüsünde 200 plane leri, 111 lere göre daha boştur).

Tablo 7. XRD datalarından elde edilmiş farklı yönelimlerdeki, (111) ve (200), taneciklerdeki nitrürleşmiş tabaka ( $\gamma_N$ ) kalınlıkları.  $\langle L \rangle$  ortalama  $\gamma_N$  tabakası kalınlığını temsil etmektedir  $[(L_{200} + L_{111}) / 2]$ .

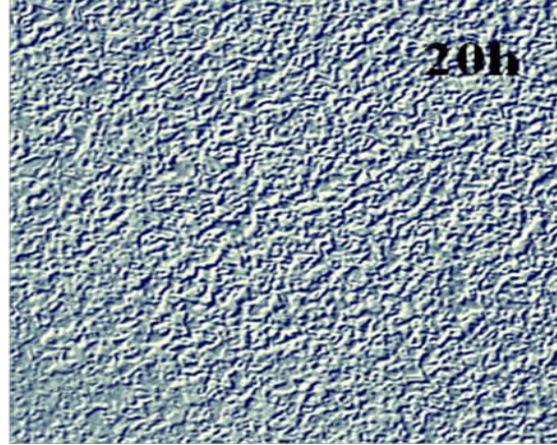
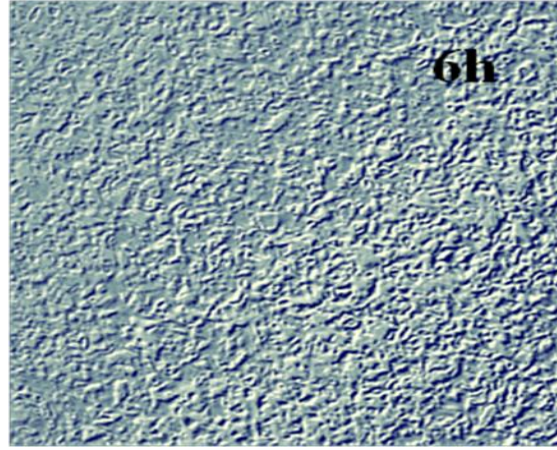
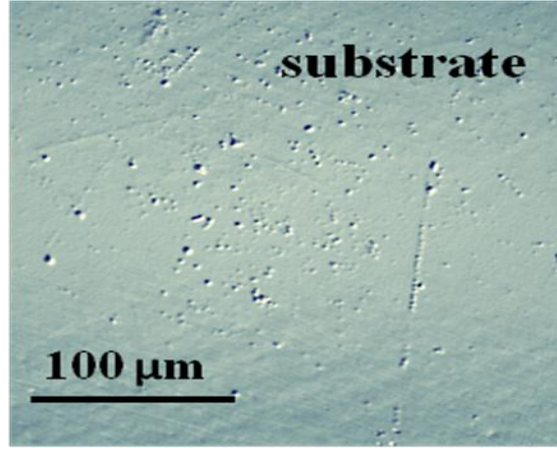
Nitrürleme zamanı	$\mu = 2530 \text{ cm}^{-1}$		$\mu[N] = 2129 \text{ cm}^{-1}$		$\langle L_\mu \rangle$ ( $\mu\text{m}$ )	$\langle L_{\mu[N]} \rangle$ ( $\mu\text{m}$ )
	$L_{111}$ ( $\mu\text{m}$ )	$L_{200}$ ( $\mu\text{m}$ )	$L_{111}$ ( $\mu\text{m}$ )	$L_{200}$ ( $\mu\text{m}$ )		
1h	1,60	2,16	1,90	2,56	1,88	2,23
2h	1,60	1,99	1,90	2,36	1,80	2,13
4h	1,42	2,10	1,68	2,50	1,76	2,09

Yukarıdaki tablodaki sonuçların (ortalama değerlerin), SEM ve GDOES ile elde edilenlerden küçük olduğu görülmektedir. Aradaki bu farkın, XRD datalarının modellenmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Yukarıdaki sonuçlara göre, XRD ile elde edilen kalınlıklar nitrülleme süresiyle azalmaktadır ve SEM ve GDOES sonuçlarıyla uyumlu değildirler. Bu tabloya göre  $\langle L_{\mu[N]} \rangle$  (kalınlık hesaplamada  $\gamma_N$  tabakasında azot atomlarının octahedral boşlukları doldurduğu varsayımı ve dolayısıyla lineer kütle absorpsiyon katsayısının azot miktarına bağlı olması -  $\mu = \mu(N)$ ) değerleri,  $\langle L_{\mu[N=0]} \rangle$  (azot atomlarının boşlukları doldurmadığı varsayımı -  $\mu = \mu(N = 0 \text{ at.}\%)$ ) değerlerinden büyüktür. Bu sonuç, azotlu yapıda X-ışınlarının daha derine erişebildiğini göstermektedir. XRD sinyali daha derinden gelmekte ve bu hesaplanan tabaka kalınlığını daha doğru bir şekilde tahmin etmektedir.

### Topografik Analiz Sonuçları

Parlatılmış ve plazma nitrürleşmiş CoCrMo numunelerinin yüzey topografyaları/yapıları SEM, AFM, optik mikroskop (OM) ve yüzey profilometresi ile incelendi. Şekil 8 nitrürleşmemiş (parlatılmış) ve 400 °C de 6 ve 20 saat plazma nitrürleşmiş CoCrMo numune yüzeylerinin optik mikroskop ile elde edilen resimlerini göstermektedir.





Şekil 8. Plazma nitrülenmiş numune yüzeylerinin ve altkatman CoCrMo yüzeyinin optik interferometre görüntüleri

Bu resimlerden, plazma nitrülenmiş yüzeylerin pürüzlülüğünün parlatılmış ve işlem görmemiş numune yüzeyine kıyasla arttığı görülmektedir. Parlatılmış numune yüzeyinde parlatma işleminden kaynaklanan ufak çukurcuklar görülmektedir. Bu çalışmada, yüzey pürüzlülüğündeki artışın, farklı yönelime sahip kristal taneciklerinin farklı örgü genişleme oranlarına sahip olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. XRD data analizlerine göre, (200) yönelimine sahip,  $\gamma_N(200)$  taneciklerinin örgü sabiti, (111) yönelimine sahip

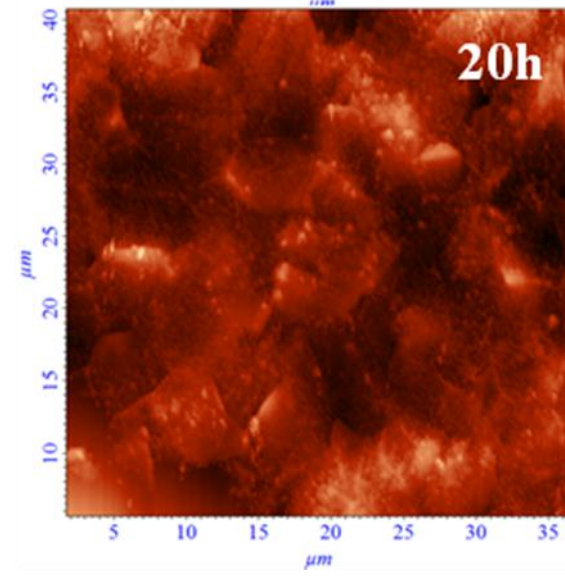
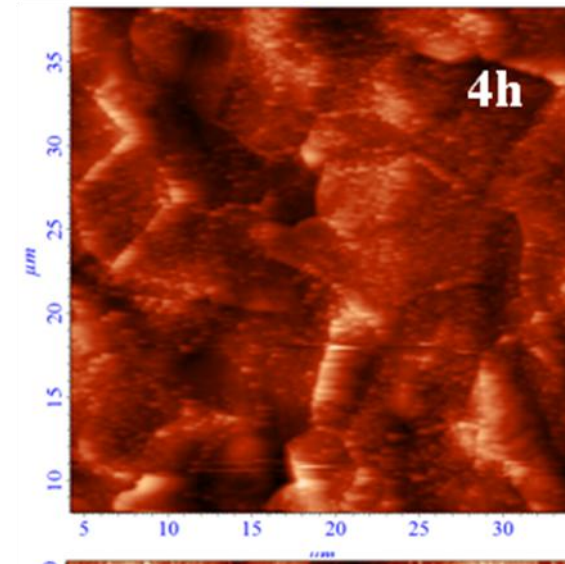
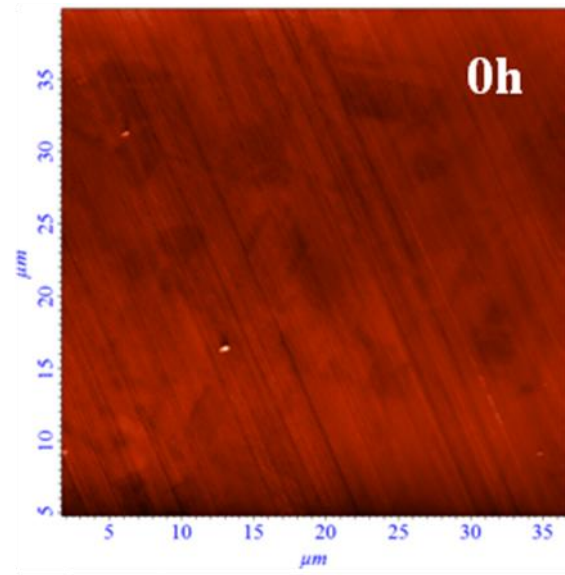
olanlarından daha büyüktür (plazma nitrürleme esnasında, (200) taneciklerine daha fazla azot girmekte, daha fazla azot bu taneciklerin daha fazla genişlemesine neden olmaktadır).  $\gamma_N$  tabakalarında oluşan bası gerilmelerinin de yüzey pürüzlülüğün artışında rol oynadığı düşünülmektedir. Bu çalışmada yüzey pürüzlülüğündeki artış, azot iyonlarıyla aşındırmadan kaynaklanmamaktadır çünkü burada uygulanan plazmanitrürleme metodunda azot iyonlarının enerjisi ~ 15 eV mertebesinde dir ve bu enerji bir çok malzeme için aşındırma enerji limitinin çok altındadır.

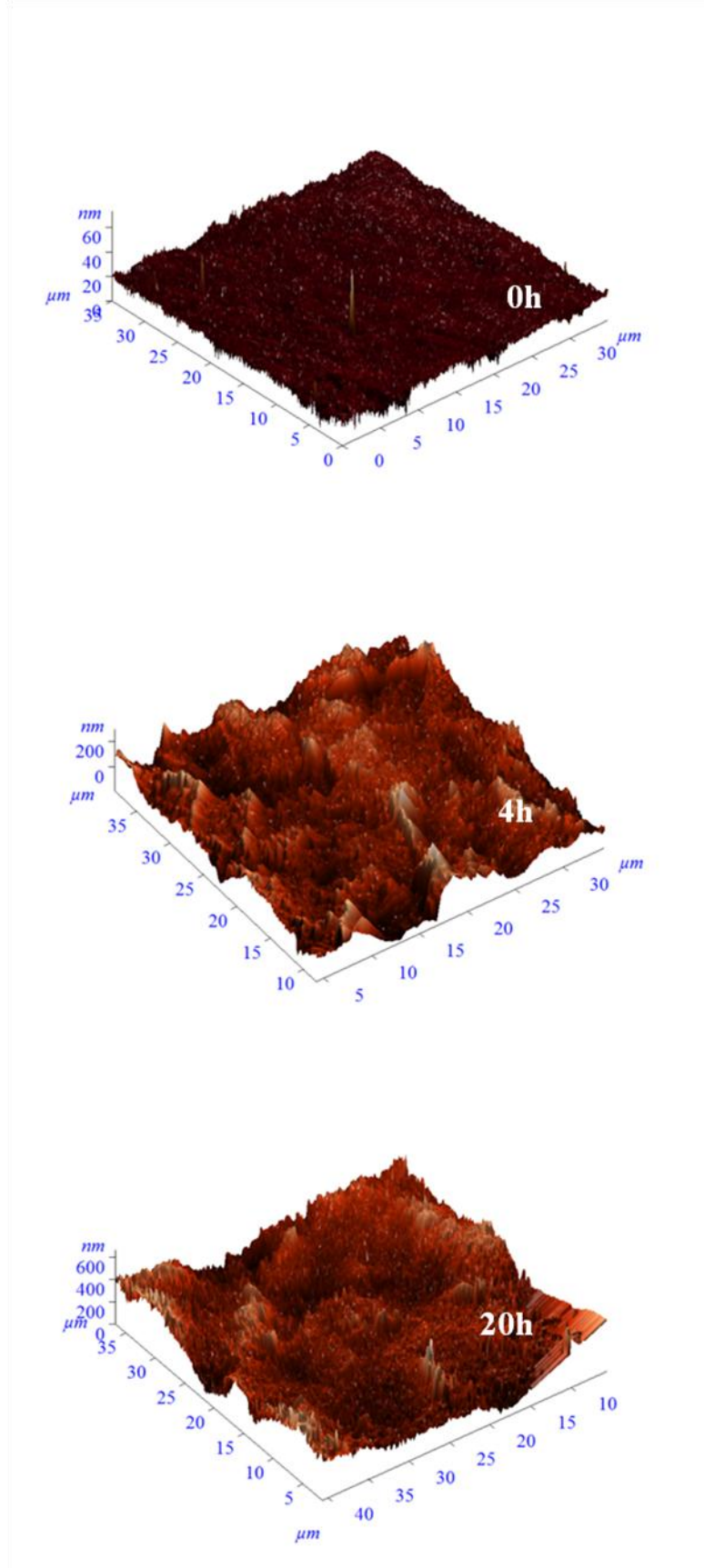
Nitrürlenmiş CoCrMo numune yüzeylerinin, yüzey pürüzlülüğünün, nitrürleme süresinin fonksiyonu olarak arttığı, Şekil 9 daki 2D ve 3D AFM resimlerinden açıkça görülmektedir. AFM analizlerinden, parlatılmış CoCrMo malzemesinin ortalama yüzey pürüzlülüğü, Ra, 3.6 nm dir. Ortalama pürüzlülük yüzeydeki yüksekliklerdeki değişimi vermektedir. AFM analizlerine göre, 20 saat nitürlenmiş CoCrMo malzemesinin pürüzlülüğü 60 nm dir ve bu yüzey pürüzlülüğünün ciddi bir şekilde arttığını göstermektedir. Tablo 8 tüm nitrürlenmiş yüzeyler için yüzey pürüzlülük (Ra) değerlerini vermektedir. Be değerler Şekil 9 daki AFM verilerinden, tarama alanları 35x35  $\mu\text{m}$  olan, ortalama üç taramadan (üç nitrürlenmiş yüzey bölgesi) elde edildi.

Tablo 8. Parlatılmış ve plazma nitrürlenmiş CoCrMo numunelerinin AFM ortalama pürüzlülük değerleri (Ra)

Nitrürleme zamanı (h)	Ra(nm)
Parlatılmış CoCrMo alttaş	3.6
1	29.4
2	30.0
4	45.6
6	46.2
20	60.1

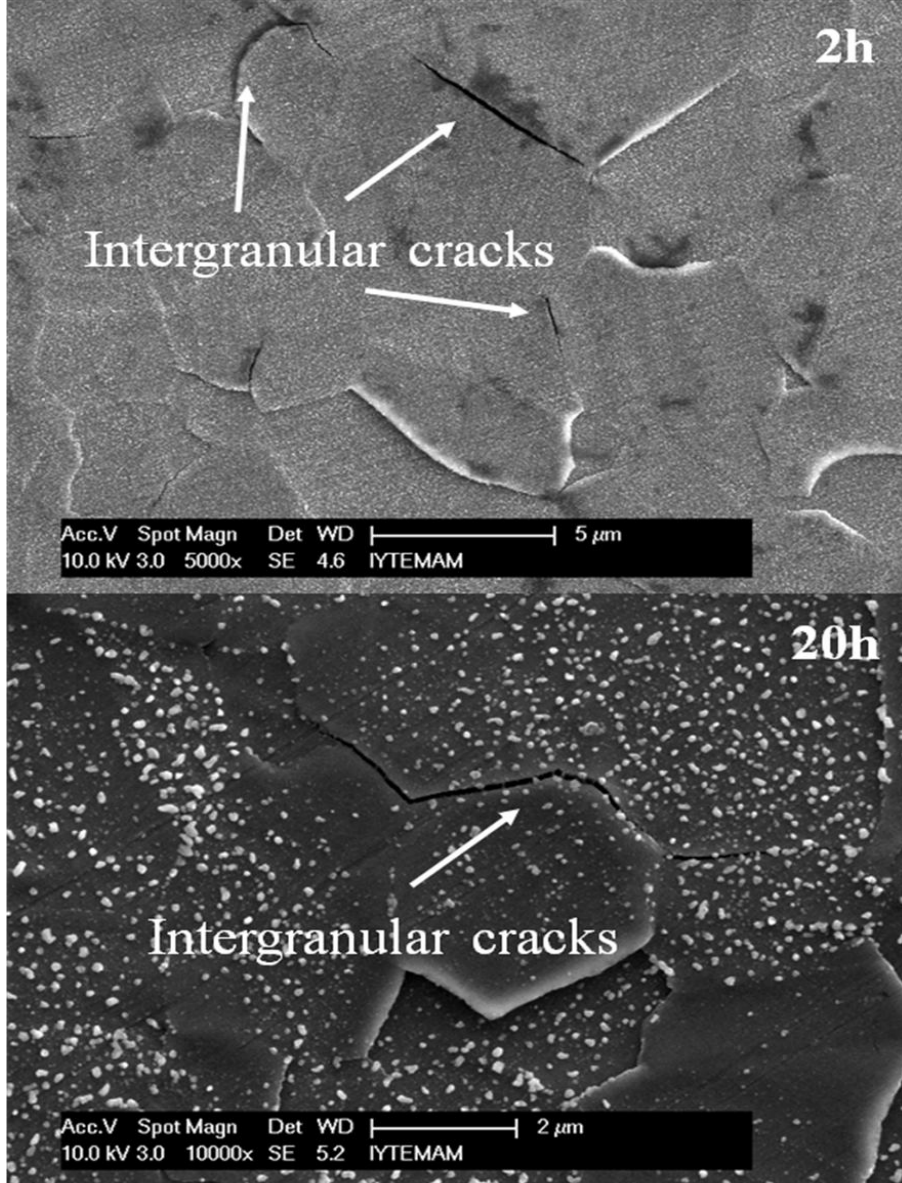
2 ve 20 saat plazma nitrürlenmiş CoCrMo numunelerinin SEM yüzey görüntüleri Şekil 10 da verilmektedir. Bu yüzeyler (parlatılmış yüzeye göre) enterasan yapılar sunmaktadırlar. Bu yüzeylerde, tüm nitrürlenmiş yüzeylerde görülen, beyaz spotlar/noktacıklar vardır. Bu beyaz tanecik formasyonunun plazma nitrürleme sistemindeki kontaminasyondan kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu beyaz spotların, bazı oksid parçacıkları (krom/kobolt oksid) olabileceği





Şekil 9. 4 ve 20 saat plazma nitürlenmiş yüzeylerin 2-D ve 3-D AFM görüntüleri. Bu şekilde, 0 h olarak işaretlenmiş yüzey, parlatılmış alttaş CoCrMo malzemesini temsil etmektedir.

düşünüldü fakat yapılan EDX analizleri ile böyle bir sonuca ulaşılamadı. Beyaz spotların dikkatlice bir analizi GDOES ile yapıldı fakat bu çalışmalarda bir sonuç vermedi. Beyaz parçacıkların nitrürlenmiş tabakaların en üst bölgesinde (~ 5-10 nm) konumlandığı düşünülmektedir. Bu spotların oluşma nedenleri hala bilinmemektedir. Daha sonra, XPS ile bu spotların çalışılması planlanmaktadır (XPS yöntemi çok iyi derinlik duyarlılığına sahip olup, en üst nitrürlenmiş yüzey bölgesindeki faz oluşumlarını ve bağ yapıları hakkında bilgi verebilecektir).



Şekil 10. Plazma nitürlenmiş yüzeylerin SEM görüntüleri.

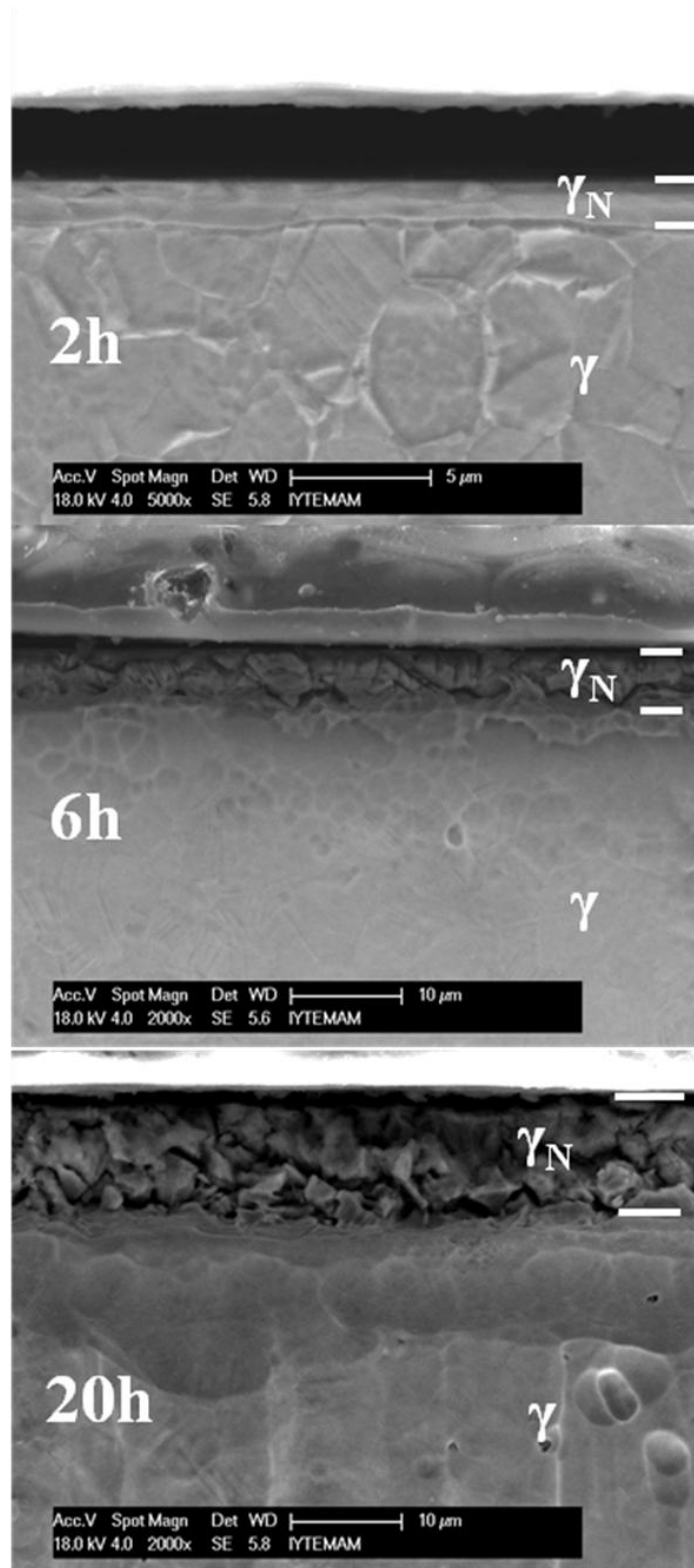
## Kesit-Yüzey Mikroskopik Analizler

Plazma nitrülenmiş CoCrMo malzemelerinin kesit-yüzeyleri deneysel bölümde belirtilen yöntemlerle hazırlandı. Bu yüzeyler ayna kalitesinde parlatıldı ve daha sonra bu yüzeyler elektrokimyasal olarak dağlandı. Ayrıca, parlatılmış kesit-yüzeyler argon ışın demetiyle aşındırma işlemine tabi tutuldu. Parlatılmış/dağlanmış/aşındırılmış kesit-yüzeylerin görüntüleri optik mikroskop, SEM ve AFM ile elde edildi. Kesit-yüzey analizlerinin yapılmasının ana nedeni, plazma nitrülenmiş tabakaların kalınlıklarının (azot diffüzyon derinlikleri) tespit edilmesidir.

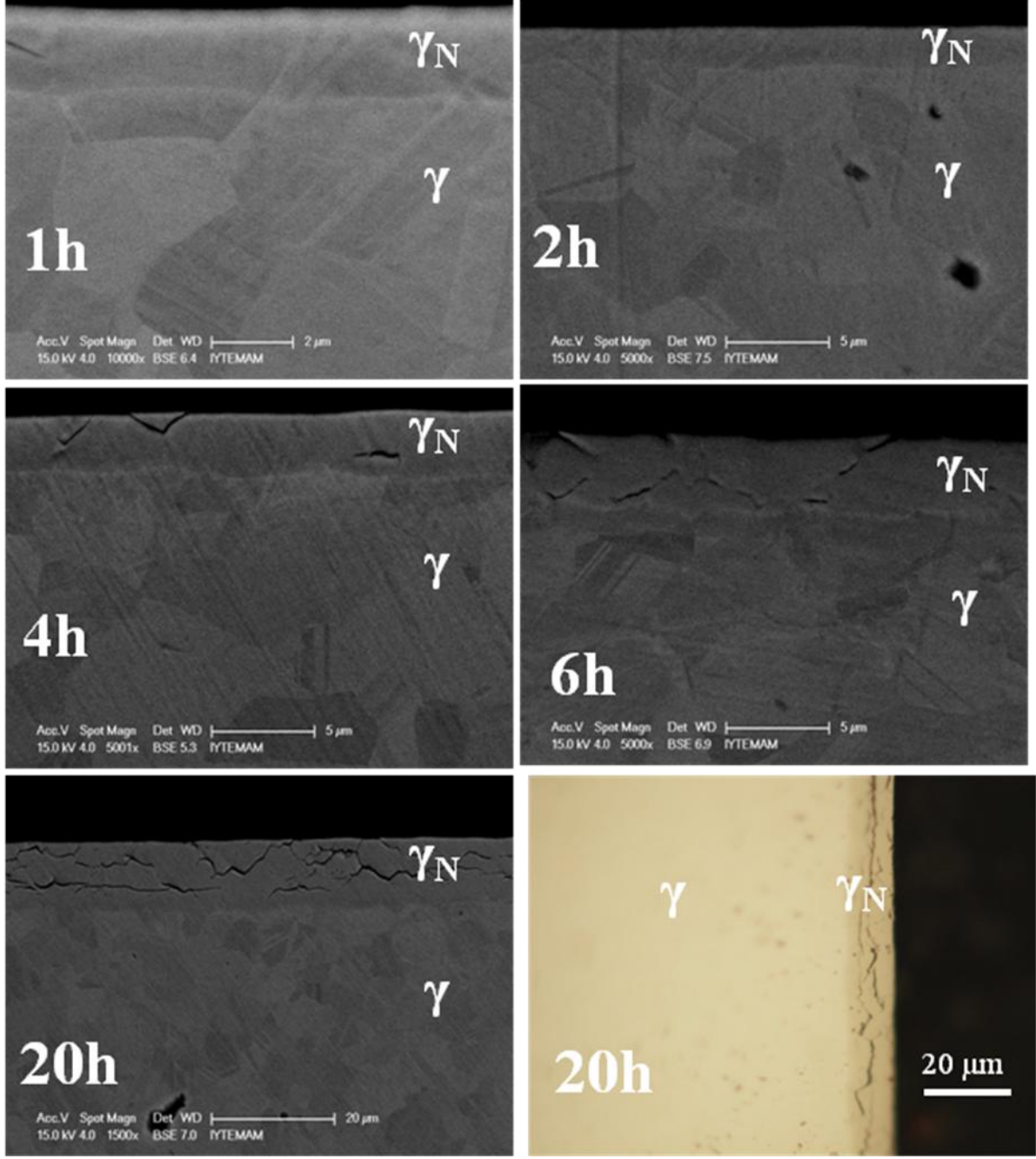
Nitrülenmiş CoCrMo malzemelerinin kesit-yüzeylerin, elektrokimyasal dağlama uygulanarak elde edilen SEM görüntüleri Şekil 11 de sunulmaktadır. 2 saat nitrülenmiş numunenin kesit-yüzey SEM görüntüsüne göre,  $\gamma_N$  kristal yapısını içeren tabaka kesit-yüzey boyunca düzgün olarak dağılmaktadır. SEM görüntüsüne göre,  $\gamma_N$  tabakasının kalınlığı  $\sim 1.6$   $\mu\text{m}$  dir. Her bir nitrülenmiş kesit-yüzey için, tabaka kalınlıkları, nitrüleme tabakası boyunca farklı bölgelerden alınan, en az iki veya üç SEM görüntüsünden elde edildi. Kesit-yüzey analizlerinden elde edilen ortalama nitrülenmiş tabaka kalınlıkları Tablo 9 da listelenmektedir. Şekil 11 den görüleceği gibi 2 saat plazma nitrülenmiş CoCrMo tabakası elektrokimyasal dağlamaya karşı direnç göstermiştir. Bir başka deyişle, alttabaka  $\gamma$ - (Co,Cr,Mo) fazı elektrokimyasal dağlamadan etkilenmiş fakat, nitrüleme sonucu oluşan  $\gamma_N$ - (Co,Cr,Mo) fazı etkilenmemiştir. Sonuçlar  $\gamma_N$  tabakasının korozyon direncinin altta CoCrMo malzemesine kıyasla daha iyi olduğunu göstermektedir. Diğer taraftan 6 ve 20 saat nitrülenmiş CoCrMo tabakaları elektrokimyasal dağlamaya karşı direnç oluşturamamış, altkatman malzemesine göre daha az direnç göstermiştir. Bu tabakaların korozyon direncinin zayıf olmasının nedeni olarak ise, nitrülenmiş tabaka boyunca homojen bir şekilde dağılan CrN fazının olduğu düşünülmektedir. XRD verileri, 6 ve 20 saat nitrülenmiş numunelerde, CrN fazının (muhtemelen presipitat yapıda)  $\gamma_N$  örgüsünde homojen olarak dağıldığını göstermişti.

Ayrıca, plazma nitrülenmiş CoCrMo malzemelerinin parlatılmış kesit-yüzeyleri argon ışın demetiyle aşındırma işlemine tabi tutuldu. Şekil 12 Ar ışın demetiyle aşındırılmış nitrülenmiş kesit-yüzeylerin SEM görüntülerini vermektedir. Bu görüntüler  $\gamma_N$  kristal yapısını içeren nitrülenmiş tabakaları net olarak göstermektedir. Bu resimlerden elde edilen ortalama nitrülenmiş tabaka kalınlıkları da Tablo 9 da sunulmaktadır. Şekil 12 de görüleceği gibi plazma nitrülenmiş CoCrMo malzemeleri kesit-yüzeyinden  $\text{Ar}^+$  ışınları kullanılarak homojen bir şekilde aşındırılmıştır. Şekil 12 de ayrıca CoCrMo alttaşının mikroyapısındaki tanecikler

gözlenebilmektedir. Bu resimler Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) tekniği açısından bir önceki elektrokimyasal dağlamadan sonra yapılan ölçümlerden fark arz etmektedir. Elektrokimyasal dağlamadan sonra SEM görüntüleri ikincil elektronlar (Secondary Electrons)



Şekil 11. Plazma nitürlenmiş numunelerin, elektrokimyasal dağlama yapılmış kesit-yüzey SEM görüntüleri.



Şekil 12. Plazma nitürlenmiş numunelerin, argon iyon demetiyle aşındırılmış kesit-yüzeylerinin SEM görüntüleri. En alt sağdaki görüntü, optik mikroskop ile elde edildi.

yöntemi ile elde edilirken aynı teknik ile  $Ar^+$  ışınları aşındırmasından sonra görüntü alınmamıştır. Bunun nedeni  $Ar^+$  ışınlarının hem nitürlenmiş hemde nitürlenmemiş bölgeyi aynı şekilde aşındırması ve herhangi bir yükselti farkı oluşturmamış olmasıdır. Bu nedenle başka bir SEM tekniği olan geri saçılan elektronların (Back Scattering Electrons) kullanıldığı yöntem ile malzemelerin kesit-yüzeylerinden görüntüler alınmıştır. Bu yöntem ile görüntü alabilmemizin nedeni ise geri saçılan elektronların malzemelerin atom ağırlıklarına göre



farklılıklar arzemesidir. Buradan da anlaşılacağı üzere plazma nitrülenmiş CoCrMo malzemesi ile nitrülenmemiş malzeme arasında atomik kompozisyonundaki değişimler SEM tekniği ile de ispatlanmış oldu.

Ayrıca Şekil 12 de görüleceği gibi 6 ve 20 saat plazma nitrülenmiş CoCrMo tabakaları yoğun kırıklar içermektedir. Bunun nedeni kristal yapının çok yüksek makroskopik streslere maruz kalması (azot vasıtasıyla genişlemesi) ve tanecik dönmelerin (grain rotations) ilerleyen zamanla artmasıdır. Benzer sonuçlar 400 °C de plazma nitrülenmiş 316L paslanmaz çeliğindedir gözlenmiştir (J.C. Stinville 2009). SEM ve TEM analizleri 400 °C de plazma nitrülenmiş fcc paslanmaz çelik malzeme (304, 310, 316 SS) yüzey ve tabakalarında slip bantlarının (slip bands), diziliş kusurlarının (stacking faults) ve dislokasyonların oluştuğunu göstermektedir (J.C. Stinville 2009). Bu kırıkların ayrıca tabaka boyunca homojen bir şekilde yayılmış olması, 6 ve 20 saatte oluşan tabaka boyunca homojen CrN formasyonunun bu kırık oluşumlarında etkisinin olduğunu belirtmektedir.

Nitrülenmiş tabakaların kalınlıkları, ayrıca, parlatılmış ve argon ışın demetiyle aşındırılmış kesit-yüzeylerden, optik mikroskopi (OM), SEM ve atomik kuvvet mikroskopi (AFM) ile incelendi. Bu analiz sonuçlarının grafikleri burada verilmemekte fakat bu verilerden elde edilen ortalama nitrülenmiş tabaka kalınlıkları tablo 9 da verilmektedir.

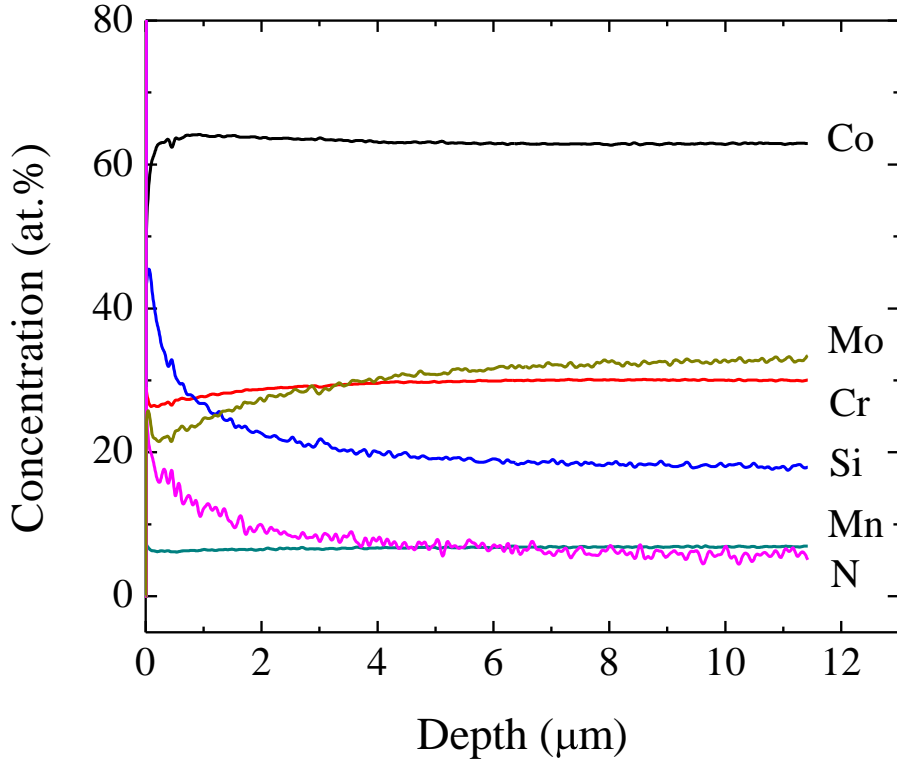
Tablo 9. Plazma nitrülenmiş CoCrMo numunelerinin kesit-yüzeylerinin parlatma, elektrokimyasal dağlama, argon ışın demetiyle aşındırma sonucunda optik mikroskopi (OM), SEM ve AFM ile elde edilen ortalama nitrülenmiş tabaka kalınlıkları

N.T (h)	POLISHING				ELECTROCHEMICAL ETCHING	Ar BEAM ETCHING			
	L <sub>SEM</sub> (µm)	L <sub>OM</sub> (µm)	L <sub>OM(DIC)</sub> (µm)	<L> (µm)	L <sub>SEM</sub> (µm)	L <sub>SEM</sub> (µm)	L <sub>OP</sub> (µm)	L <sub>AFM</sub> (µm)	<L> (µm)
1	1.94	2.00	2.02	1.99	-	2.22	1.86	-	2.04
2	1.46	1.96	1.89	1.77	1.67	2.04	1.92	-	1.98
4	3.00	3.05	2.90	2.98	-	2.80	2.99	-	2.90
6	5.40	5.00	4.95	5.12	4.90	3.93	5.44	-	4.68
20	10.4	10.4	10.5	10.43	10.25	11.1	11.1	~13	11.70

### Nitrülenmiş Tabakaların Kompozisyon-Derinlik Analizleri

Nitrülenmiş CoCrMo malzemelerindeki azot miktarı ve derinlikle dağılımı GDOES ve EDX metodlarıyla karakterize edildi. Şekil 13 nitrülenmemiş altkatman CoCrMo

alaşımının GDOES verilerini göstermektedir. Altkatman malzemesinin GDOES ölçümlerinden elde edilen elementel analiz değerleri Tablo 10 da verilmektedir. Bu tabloda GDOES ile elde edilen değerler, malzeme tedarikçisi (TIPSAN, İzmir) tarafından verilen değerlerle uyuşmaktadır. Ayrıca, EDX analiz sonuçlarında GDOES ile elde edilenlerle uyuşmaktadır.



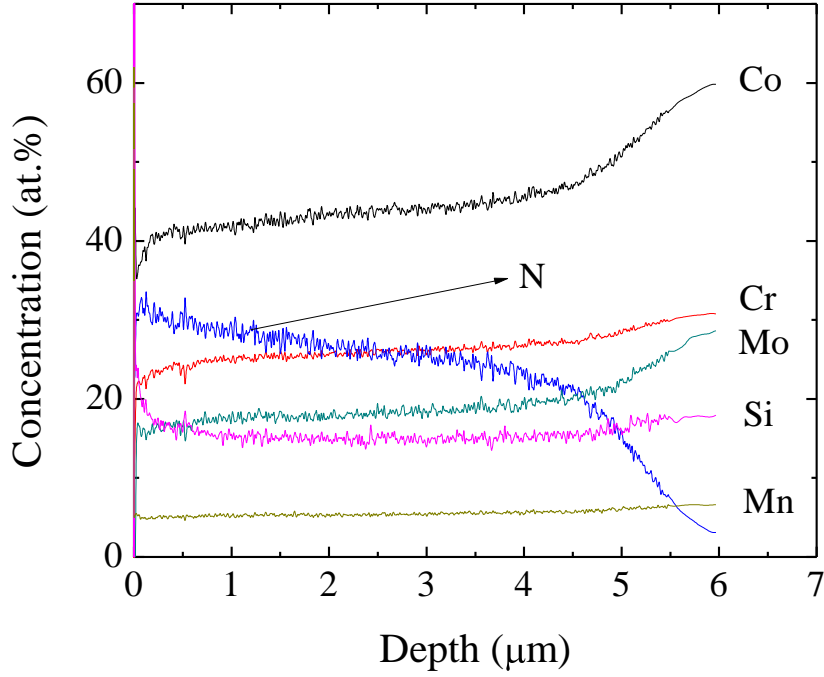
Şekil 13. CoCrMo altkatman malzemesinin (D15 nolu numune) GDOES ölçümleri. Bu şekilde, açıklık için, Mo, Si, Mn ve N konsantrasyon değerleri 10 ile çarpıldı.

Tablo 10. CoCrMo altkatman malzemesinin GDOES kompozisyon değerleri

	Co	Cr	Mo	Mn	Si	N
at.%	62.94	30.12	3.26	0.68	1.84	0.57
wt.%	64.59	27.40	5.43	0.64	0.81	0.13

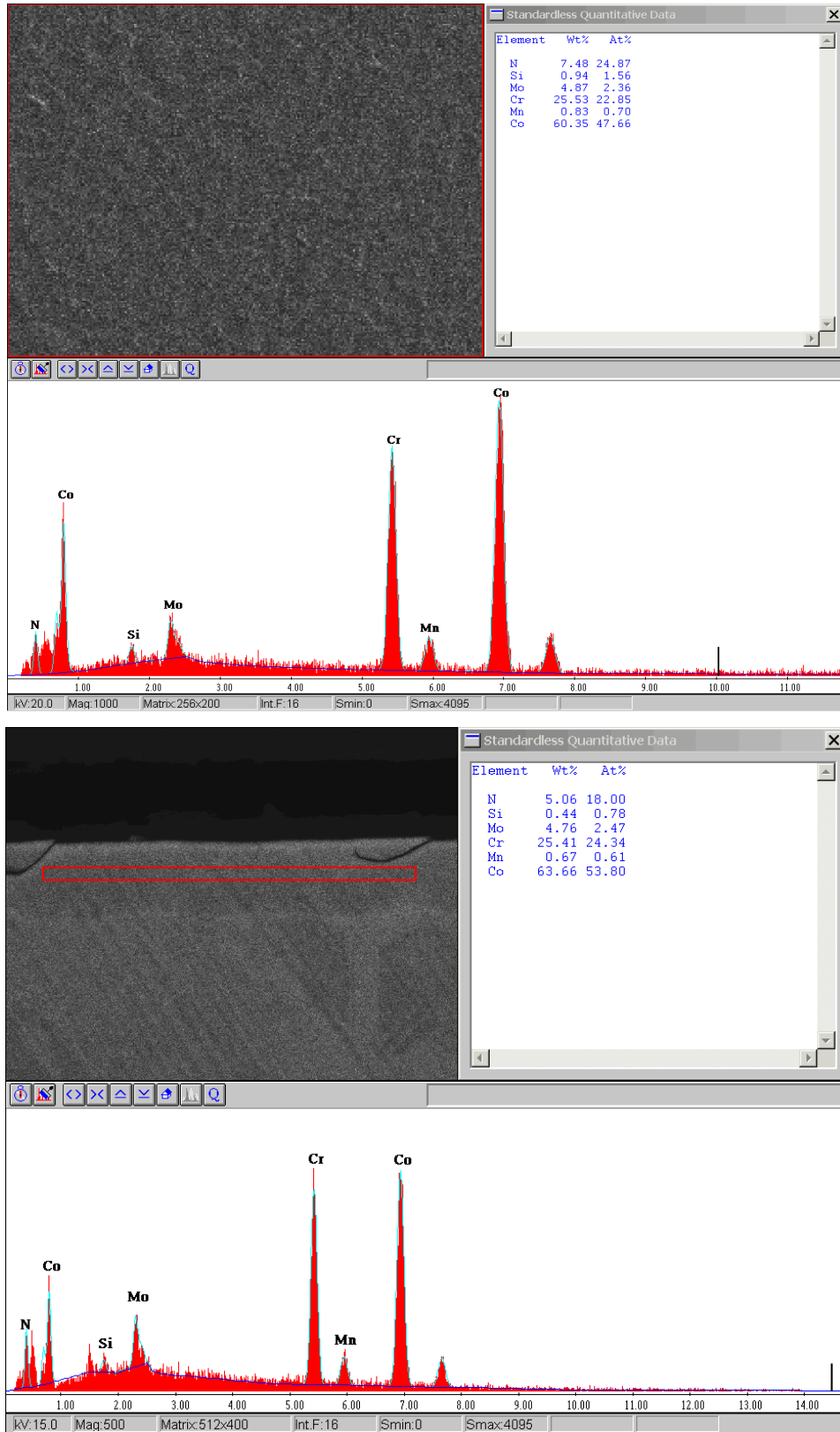
Şekil 14, 6 saat plazma nitrülenmiş CoCrMo numunesinin GDOES analiz sonuçlarını sunmaktadır. Bu şekilde, açıklık için, bazı elementlerin (Mo, Si, Mn) konsantrasyon

değerleri 10 ile çarpılmıştır. Bu grafikten azot atomlarının nitrürlenmiş tabakada yaklaşık olarak 5.5  $\mu\text{m}$  derinliğe diffüze ettiği görülebilir. Bu derinlik, kesit-yüzeylerden OM ve SEM ile elde edilen ortalama tabaka kalınlıkları ile uyuşmaktadır.



Şekil 14. 6 saat plazma nitrülenmiş CoCrMo numunesinin GDOES ölçümleri. Bu şekilde, açıklık için, Mo, Si ve Mn elementlerinin elde edilen kompozisyon değerleri 10 ile çarpıldı.

Plazma nitrülenmiş CoCrMo alaşımlarının elementel kompozisyon değerleri EDX ile de analiz edildi. EDX verileri hem nitrülenmiş CoCrMo yüzeylerinden hem de kesit-yüzeylerden elde edildi. 2 saat nitrülenmiş CoCrMo malzemesinin yüzeyden yapılan EDX ölçümleri Şekil 15 de verilmektedir. Ayrıca, aynı şekilde, 4 saat nitrülenmiş CoCrMo malzemesinin kesit-yüzeyinden yapılan EDX analiz sonuçları da verilmektedir.



Şekil 15. Nitrülenmiş yüzeyden (2 saat nitrülenmiş numune) ve kesit-yüzeyden (4 saat nitrülenmiş numune) elde edilen EDX verileri.

Nitrürlenmiş CoCrMo yüzeyinden ve kesit-yüzey den EDX ile ölçülen azot konsantrasyon değerleri farklı bulunmuştur. Şekil 15 e göre, yüzeyden ölçülen azot konsantrasyonu 24.87 at.%, kesit-yüzeyden ölçülen ise 18 at.% dir. Yüzeyden elde edilen EDX verilerinin GDOES ile elde edilenlerle uyduğu söylenebilir. Tüm nitrürlenmiş numuneler için, yüzeyden elde edilen EDX azot konsantrasyon değerleri Tablo 11 de sunulmaktadır. EDX ölçümleri her bir nitrürlenmiş yüzeyde bir kaç kez tekrarlanmış olup, Tablo 11 deki değerler ortalama konsantrasyon değerleridir. Bu tablodan görülebileceği üzere, azot konsantrasyonu tüm nitrürlenmiş numuneler için 25 at.% değerinde olup, nitrürlenme süresinden bağımsızdır.

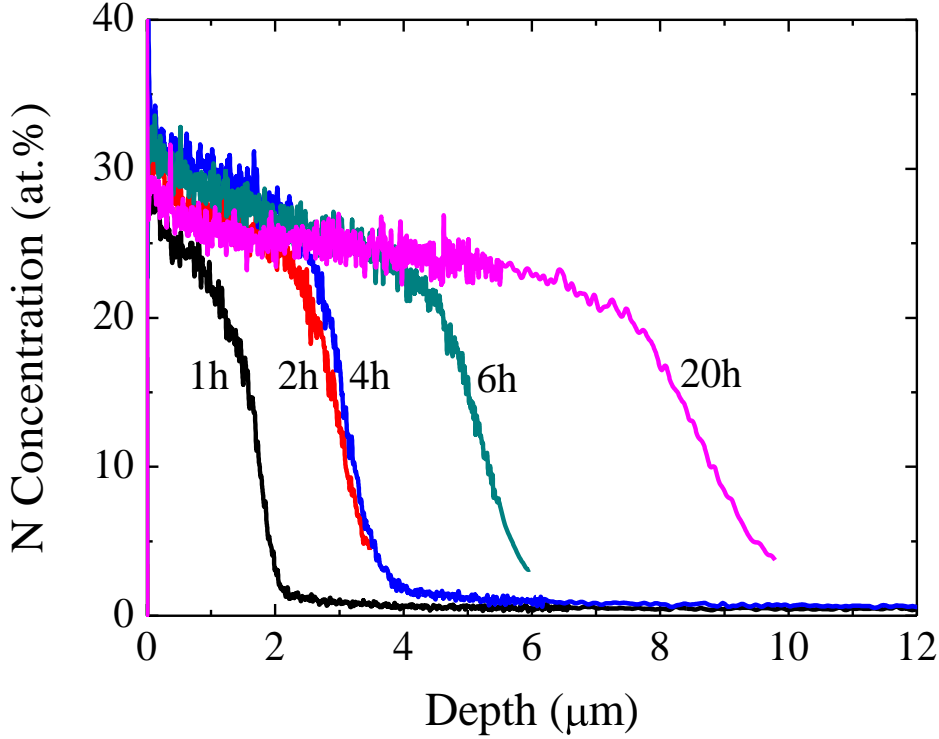
Tablo 11. Nitrürlenmiş CoCrMo yüzeylerinden EDX ile elde edilmiş ortalama azot konsantrasyon değerleri.

	wt.%						at.%					
	0h	1h	2h	4h	6h	20h	0h	1h	2h	4h	6h	20h
Co	65,0	60,0	59,6	60,1	59,0	59,7	63,4	47,8	46,7	47,7	47,2	47,0
Cr	27,3	25,6	25,6	25,9	26,0	25,9	30,3	23,0	22,8	23,2	23,5	23,1
Mo	6,01	5,7	5,2	5,4	6,3	5,4	3,6	2,8	2,5	2,6	3,1	2,6
Mn	0,6	0,7	0,7	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,5	0,5
Si	1,0	0,5	1,0	0,6	1,0	0,8	2,1	0,9	1,7	1,0	1,7	1,4
N	-	7,4	7,8	7,4	7,2	7,7	-	24,9	25,7	24,8	24,0	25,4

Nitrürlenmiş CoCrMo malzemelerinin GDOES ile elde edilmiş azot konsantrasyon-derinlik profilleri Şekil 16 da verilmektedir. Bu profillerden, nitrürlenmiş numune yüzeylerinde azot konsantrasyon değerlerinin epeyce yüksek (~ 28-32 at.%) olduğu ve yüzeyden nitrürlenmiş tabakanın içine doğru yavaşça azalarak ~ 20-22 at.% değerlerine gelmiştir. Bu belirtilen aralıklarda, azot derinlik profilleri dikdörtgensel bir şekle (profile) sahiptir (bu nitrürlenmiş tabaka derinliğinin ~ 70-80% için geçerlidir).

Literatürde plazma nitrürlenmiş CoCrMo malzemelerinde azot diffüzyonunu açıklamaya çalışan sadece bir kaç çalışma vardır (D.L. Williamson 1994, S. Mandl 2000, S. Parascandola 2000). Bu çalışmalarda (J. Lutz 2008) ve plazma nitrürlenmiş östenit paslanmaz çeliklerinde, azot derinlik profilleri plato şeklinde olup, nitrürlenmiş yüzeyden tabakanın içine doğru yavaşça bir değişim göstermekte ve sonra birden keskin bir şekilde düşüş göstermektedir (D.L. Williamson 1994, S. Mandl 2000, S. Parascandola 2000). Şekil 16 daki

profillerde bu düşüş noktası 20 at.% civarındadır. Bu profillerin davranışının, diffüzyom denkleminin standard analitik çözümlerine uymadığı görülmektedir (J. Crank 1975). Yukarıdaki profillerden azot diffüzyon derinlikleri (~ nitrürlenmiş tabaka kalınlığı) elde edildi. Bu değerler yaklaşık değerler olup, Tablo 12 de verilmektedir. Bu değerler yukarıda bahsedilen düşüş noktası (20 at.%) civarındaki değerlerdir.



Şekil 16. Plazma nitrürlenmiş CoCrMo malzemelerinin GDOES azot konsantrasyon-derinlik profilleri.

CoCrMo ve FeCrNi alaşımlarında azot diffüzyon mekanizmalarının anlaşılması çok önemlidir. Literatüre göre, azot ve krom arasındaki seçici bağlanma, azotun diffüzyonunda özel bir öneme sahiptir (D.L. Williamson 1994). Literatürde, yukarıdaki malzemelerde azot diffüzyonunu açıklamaya çalışan bazı modeller mevcuttur (Williamson 1994, Parascandola 2000, Abrasonis 2005, Christiansen 2006). Bu modellerden biri, azot profillerin şeklini açıklamak için kullanılan tuzaklama/salıverme (trapping/detrapping) (TD) modelidir. Bu modelde, fcc örgü yapısına sahip östenit çeliklerdeki krom elementi, azot diffüzyonunun artışında önemli bir rol oynamaktadır.

Tablo 12. Plazma nitrülenmiş tabakaların, GDOES verilerinden elde edilmiş kalınlık değerleri

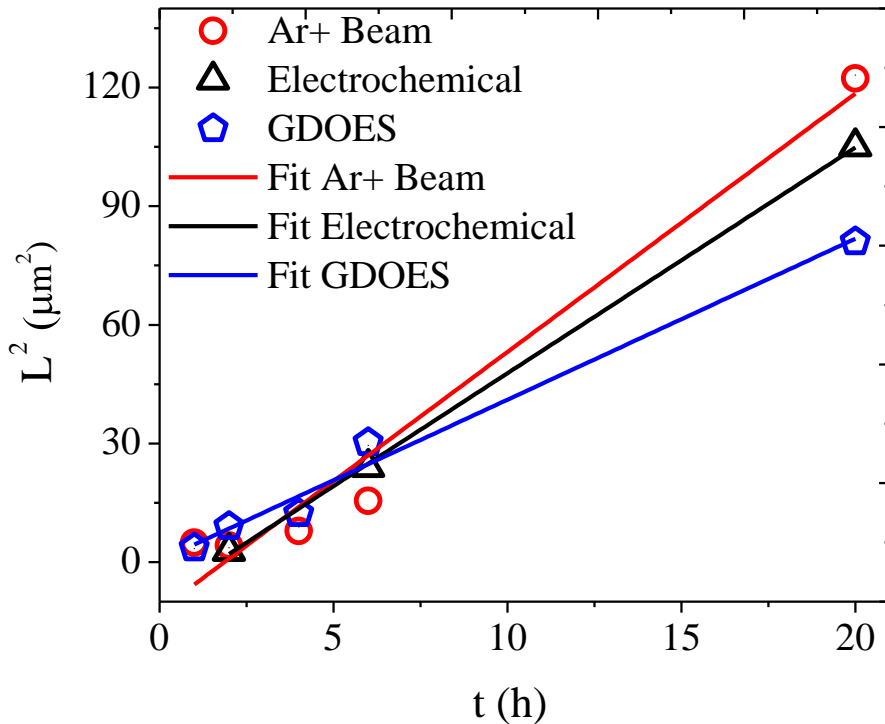
Nitriding Time (h)	1	2	4	6	20
Thickness ( $\mu\text{m}$ )	1.92	3.37	3.51	5.68	9,44

### Azot Diffüzyon Sabiti Analizi

Kesit-yüzey analizlerinden elde edilen nitrülenmiş tabaka kalınlıklarından (Tablo 9) ve GDOES azot konsantrasyon-derinlik profillerinden elde edilen azot diffüzyon derinliklerinden (Tablo 12), azotun 400 °C de, fcc CoCrMo örgüsündeki diffüzyon sabiti elde edildi. Diffüzyon sabiti aşağıdaki denklem kullanılarak bulundu:

$$L \sim \sqrt{Dt}$$

Bu denklemde, L nitrülenmiş tabaka kalınlığını, D diffüzyon sabitini ve t ise nitrüleme süresini belirtmektedir. Bu eşitlik Fick's 2 yasasının belirli başlangıç ve sınır koşulları altında çözümüyle elde edilir (J. Crank 1975). Çözüm, erfc fonksiyonu olarak bilinmektedir. Şekil 17 de, deneysel olarak elde edilmiş, nitrülenmiş tabaka verilerinden azotun diffüzyon sabitinin hesaplanması gösterilmektedir. Yukarıdaki eşitlik kullanılarak, Tablo 9 daki her bir data seti, least-square curve-fitting metoduyla fit edildi.



Şekil 17. 400 °C de fcc CoCrMo örgüsünde azotun diffüzyon sabitinin hesaplanması

Bu fitlerden elde edilen azot diffüzyon sabitleri,  $D_N$ , Tablo 13 te verilmektedir. Genel olarak  $D$  değerleri  $\sim (1-2) \times 10^{-11}$  cm<sup>2</sup>/s mertebesinde olup, ortalama diffüzyon sabiti,  $D_{ave}$ ,  $1.5 \times 10^{-11}$  cm<sup>2</sup>/s dir.

Tablo 13. Azotun CoCrMo örgüsünde diffüzyon sabitleri

Thickness Measurements	Diffusion Coefficient (cm <sup>2</sup> /s)
Ar Beam etching	$1.815 \times 10^{-11}$
Electrochemical etching	$1.586 \times 10^{-11}$
GDOES	$1.131 \times 10^{-11}$
$D_{ave}$	$1.510 \times 10^{-11}$

Literatürde fcc CoCrMo örgüsünde azotun diffüzyonu ile çalışmalar çok enderdir. Yakın zamanlarda yapılan bir çalışmada (J. Lutz 2008), stellite SY21 medikal alaşımı (bu çalışmada kullanılan CoCrMo alaşımına benzer), 300-700 °C arasında plazma nitrüleme ve plazma iyon implantasyon işlemlerine tabi tutuldu (iki metod arasında plazma proses koşulları ve iyon enerjileri arasında farklılıklar vardır). Bu araştırma sonuçlarına göre, azotun fcc CoCrMo örgüsündeki 400 °C de diffüzyon sabiti plazma nitrüleme için  $\sim 2 \times 10^{-12}$  cm<sup>2</sup>/s iken plazma iyon implantasyonu için  $\sim 3 \times 10^{-11}$  cm<sup>2</sup>/s olarak bulundu. Bu değerlerden plazma iyon implantasyonu için saptananı bu çalışmada bulunan ile uyum içinde olduğu söylenebilir. Literatürde fcc paslanmaz çeliklerinin (304, 310, 316 SS), farklı yüzey modifikasyon metodlarıyla (DC/RF plazma nitrüleme, azot iyon implantasyonu, plazma tabanlı iyon implantasyonu) ilgili pek çok çalışma vardır. Bu nedenle literatürde, azotun fcc FeCrNi örgüsünde diffüzyonu ile ilgili pek çok çalışmaya rastlanılabilmektedir (Williamson 1994, Parascandola 2000, Abrasonis 2005, Christiansen 2006). Bu çalışmalarda, azotun fcc  $\gamma$ - (Fe,Cr,Ni) [304, 310, 316 SS] örgüsünde 400 °C de diffüzyon sabiti değerinin  $10^{-10}$ - $10^{-12}$  cm<sup>2</sup>/s mertebesinde olduğu gözlenmiştir. Mesela bunlardan biri (D.L. Williamson 1994), AISI-316 paslanmaz çeliğinin 400 °C de azot iyon implantasyon çalışmasıdır. Bu çalışmada bulunan azot difüzyon sabitinin değeri ise  $3,9 \times 10^{-11}$  cm<sup>2</sup>/s dir. Görüldüğü gibi literatürde ki bulunan değerler (paslanmaz çelik için) arasında ve ayrıca bizim bulduğumuz değerler arasında bazı farklılıklar vardır. Bu farklılıkların nedenlerini şu şekilde sıralayabiliriz: (1) Kimyasal kompozisyonda ki Cr miktarı: Bilindiği gibi Cr un CoCrMo ve FeCrNi



malzemeleri için önemi büyüktür. En önemli özelliği ise bu malzemelere paslanmaz (anti-koroziv) bir özellik vermesidir (malzemelerin yüzeylerinde birkaç nanometrelik  $Cr_2O_3$  yapısı oluşturarak). Bununla birlikte bu iki malzemenin kimyasal kompozisyonları karşılaştırıldığında Cr miktarı CoCrMo malzemelerinde daha fazladır. Literatürde paslanmaz çelik için geliştirilmiş üç farklı difüzyon modeli sunulmuştur. Bunları 1-Trapping-Detrapping (TD) model (D.L. Williamson 1994) 2- The model of Concentration Dependent Diffusion (S.Mandl 2003) 3- bu iki modelin aynı anda kullanıldığı model (T. L. Christensen 2008) olarak sıralayabiliriz. S. Parascandola ve ekibi tarafından 400 °C de austenitik paslanmaz çelik ile yapılan bir çalışmada, Trapping-Detrapping modeli incelenmiştir. Bu modelde azot difüzyonunun kristal yapıda bulunan trap sitelerdeki Cr un etkisi (trapping ve detrapping vasıtasıyla) ile gerçekleştiği savunulmaktadır. Bu çalışmada TD modeline göre simüle edilmiş azot-derinlik profilleri deneysel sonuçlar ile uyum içeresindedir. Buradan çıkarılacak sonuç 300 serisi paslanmaz çeliklerde Cr un azot difüzyonunda çok büyük bir etkisinin olduğudur. Kristal yapıdaki benzerliklerden dolayı aynı etkinin CoCrMo içinde söz konusu olduğu düşünülmektedir. Fakat CoCrMo un kimyasal kompozisyonunda ki Cr un paslanmaz çeliktekilere oranla fazla olmasının azot difüzyonunda TD difüzyon modeli kapsamında ne gibi sonuçlar doğurduğu henüz bilinmemektedir.

(2) Mikroyapıdaki hcp fazı: CoCrMo un XRD sonuçlarına göre, daha önce bahsedildiği gibi alttaş CoCrMo da ana yapı fcc olmak üzere bir miktarda hcp formasyonu gözlenmektedir. Bu hcp Şekil 1 de de gözleneceği gibi plazma nitrürlemeden sonra varlığını yitirmiştir. Plazma nitrürlemeden sonra hcp fazına ne olduğu hakkında hiçbir bilgi yoktur (literatürde benzer bir çalışmada bulunamamıştır). Dolayısıyla malzemede fcc içinde dağılım gösteren bu hcp fazının nitrürleme esnasında azot difüzyonuna nasıl bir etkisinin olacağı bu çalışmanın doğurduğu tartışma konularından biridir. Bununla birlikte paslanmaz çelik ve CoCrMo arasındaki bu farkın azot difüzyon katsayılarının farklı olmasında katkıda bulunduğu düşünülmektedir.

(3) Nitrürleme tekniklerindeki farklılıklar: Literatür incelendiğinde çeşitli paslanmaz çelikler, süperalaşım veya ortopedik malzemelerin çok farklı nitrürleme teknikleri (Plasma Nitriding (RF or DC), Plasma Based Ion Implantation (PBII), Conventional Ion Implantation, Gas nitriding, etc.) ile nitrürlendiği gözlenecektir (W. Ensinger 1998, G.A. Collins). Bu teknikler incelendiğinde iyon enerjileri, proses sıcaklığı, ortam basıncı vb. bir sürü deneysel koşullar arasında farklılıklar olduğu farkedilecektir. Örneğin iyon implantasyonunda malzeme içine difüz eden azot iyonlarının enerjileri 1-100 keV arasında değişirken bizim kullandığımız plazma nitrürlemede iyonların enerjileri yaklaşık 15 eV tur. İyon implantasyonunda malzeme

yüzeyi bu enerjistik iyonlar sayesinde aşınmaya (sputter) maruz kalırken plazma nitrürlemede malzeme dışı doğru bir büyüme göstermektedir (swelling effect). Bu gibi deneysel farklılıklarında azot difüzyonunda farklılıklara neden olduğu düşünülmektedir. Yukarıda bahsettiğimiz çalışmadan (J. Lutz et al.) örnek gösterecek olursak SY21 malzemesi iki farklı metotla (Plasma Nitriding ve Plasma Based Ion Implantation) nitrürlenmiştir ve bu malzeme için sırasıyla  $2 \times 10^{-12}$  cm<sup>2</sup>/s ve  $3 \times 10^{-11}$  cm<sup>2</sup>/s olmak üzere iki farklı azot difüzyon katsayısı bulunmuştur. Sonuç olarak nitrürleme koşulları arasındaki farklılıkların azot difüzyon sabitinin farklı değerler almasında önemli etkenlerden biri olduğu düşünülmektedir.

### Nitrürlenmiş Tabakaların Mikrosertlik Analizleri

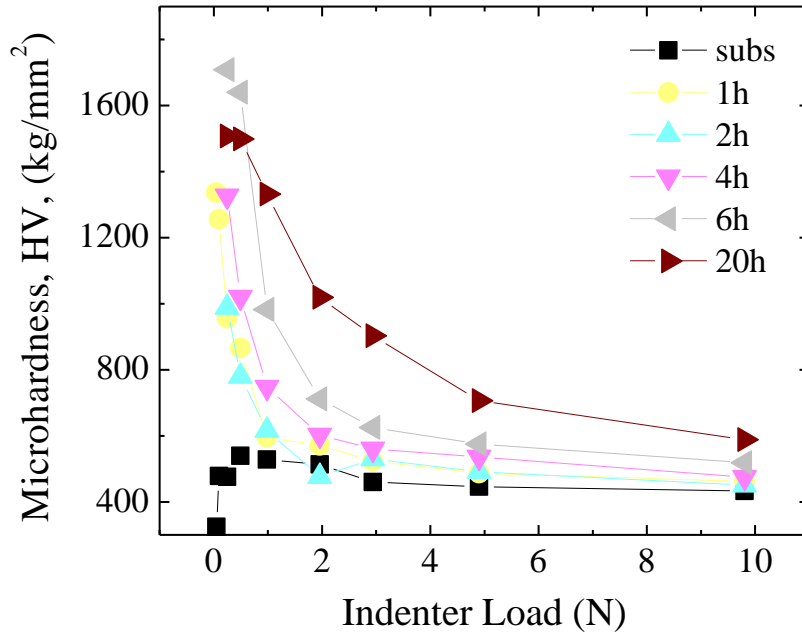
400 °C de plazma nitrürlenmiş CoCrMo malzemelerinin mikrosertlik analiz sonuçları Tablo 14 ve Şekil 18 de verilmektedir. Bu sunulan verilerden, plazma nitrürlenmiş CoCrMo alaşımlarının sertliğinin ciddi bir şekilde arttığı söylenebilir. Şekil 18 de ki veriler, uygulanan her hangi bir yükte, nitrürlenmiş tabaka sertliğinin, nitrürleme süresinin fonksiyonu olarak arttığını göstermektedir. Örneğin, uygulanan yük 25 g iken, 1 saat nitrürlenmiş numunenin sertliği (HV<sub>0.025</sub>) 956 kg/mm<sup>2</sup>, 6 saat nitrürlenmiş numunenin mikrosertliği ise 1709 kg/mm<sup>2</sup> dir. Nitrürlenmemiş altkatman CoCrMo malzemesinin mikrosertliği, Şekil 18 deki altkatman verilerinin fit edilmesi sonucu, 474 kg/mm<sup>2</sup> olarak bulundu.

Tablo 14. Nitrürlenmiş CoCrMo malzemelerinin Vicker's mikrosertlik (HV in kg/mm<sup>2</sup>) verileri. İlk sıra uygulanan yükleri (grams) göstermektedir. Son sıradaki değerler ortalama mikrosertlik değerleridir.

Nitrürleme zamanı (h)	5	10	25	50	100	200	300	500	1000
0	325	478	476	539	528	513	460	446	433
1	1336	1256	956	866	596	571	524	487	461
2	-	-	989	780	617	477	530	491	450
4	-	-	1327	1020	747	602	561	536	474
6	-	-	1709	1641	983	712	625	576	518
20	-	-	1508	1499	1332	1020	903	707	588
H <sub>ave</sub>	1336	1256	1297	1161	855	676	629	559	498

Şekil 18 de çizilen mikrosertlik dataları, uygulanan yük arttıkça, mikrosertliğin azaldığını göstermektedir. Bunun nedeni olarak artan yüklerde, indentör'ün probe derinliğinin

nitrülenmiş tabaka kalınlığını aştığı söylenebilir. Dolayısıyla, artan yüklerde, altkatman CoCrMo malzemesinin mikrosertliğe etkisi artmaktadır. Bir başka deyişle, uygulanan yüksek yüklerde, mikrosertlik ölçümleri altkatman CoCrMo fazından,  $\gamma$ -(Co,Cr,Mo) etkilenmektedir. Düşük yüklerde ise, mikrosertlik ölçümleri, daha çok nitrülenmiş tabaka fazından,  $\gamma_N$ -(Co,Cr,Mo), kısmen ise  $\gamma$ -(Co,Cr,Mo) altkatman fazından etkilenmektedir. Burada sunulmayan sonuçlara göre, 100 g yük uygulandığında oluşan indentör probe derinliği, 25 g uygulanandan 10 kat daha fazladır [1000 g (9.35  $\mu\text{m}$ ) / 25 g (1.41  $\mu\text{m}$ )].



Şekil 18. Plazma nitrülenmiş CoCrMo alaşımlarının mikrosertlik davranışı. Mikrosertlik değerleri  $\text{kg/mm}^2$  ( $2000 \text{ kg/mm}^2 = 19.6 \text{ GPa} \approx 20 \text{ GPa}$ ) ve uygulan yük Newton (N) dur.

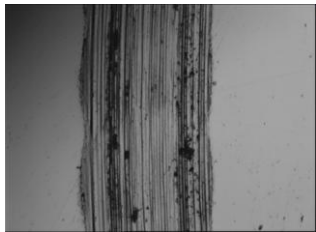
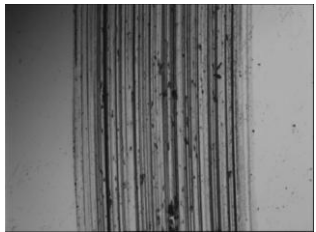
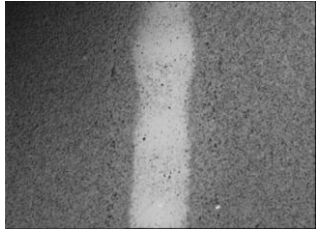
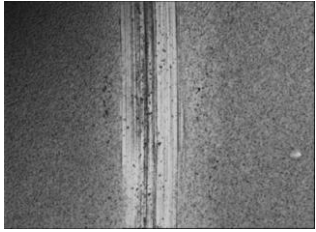
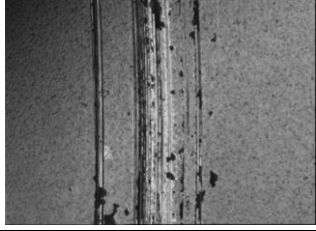
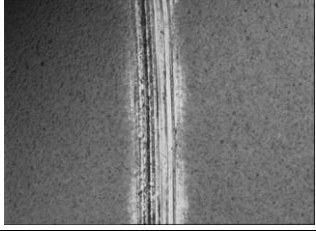
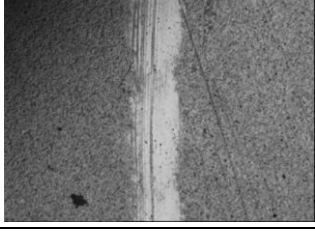
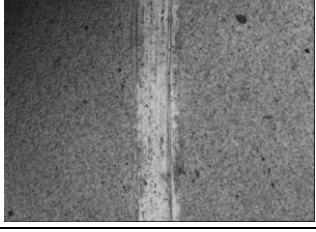
Şekil 18 den görülebileceği gibi, genel olarak nitrülenmemiş CoCrMo numunesi düşük mikrosertliğe, nitrülenmiş malzemeler ise yüksek mikrosertliğe sahiptir. Bu şekildeki sertlik profillerine göre, uygulanan yük 100 g dan fazla olduğunda, 20 saat nitrülenmiş numune, 1, 2, 4, ve 6 saat nitrülenmiş numunelere kıyasla, en yüksek mikrosertliğe sahiptir. Bunun nedenin 20 saatlik numunenin nitrülenmiş tabaka kalınlığının diğerlerinden daha büyük olması ve aynı zamanda bu (ve 6 saat nitrülenmiş numunenin) numunenin nitrür tabakasında,  $\gamma_N$ -(Co,Cr,Mo), CrN precipitate fazının homojen olarak dağılmasıdır. Sonuç olarak, bu çalışmada gözlenen yüksek sertlik değerleri,  $\gamma_N$ -(Co,Cr,Mo) ve CrN fazlarına ve yeterince kalın nitrür tabakalarına dayandırılabilir. Ayrıca, bu çalışmada ölçülemesede, nitrülenmiş tabakalarda oluşan kompresive streslerinde, ölçülen yüksek sertlik değerlerine katkısı olduğu

düşünülmektedir. Literatür çalışmaları (O. Ozturk 1994), paslanmaz çelik yüzeylerinde oluşan  $\gamma_N$  tabakalarının, yaklaşık olarak 2-3 GPa mertebesinde kompressive streslerin etkisinde olduğunu göstermektedir.

### Aşınma Testi Analizleri

Pin-on-disc aşınma aparatı tarafından yapılan aşınma analizleri, parlatılmış ve 2, 6 ve 20 saat sürelerle plazma nitrüleme işlemine tabi tutulmuş CoCrMo alaşımlarına uygulandı. Aşınan yüzeylerin optik mikroskop ile elde edilmiş görüntüleri Tablo 15 de verilmektedir. Bu şekildeki görüntülerden, optik profilometre yazılımı kullanılarak, nitrülenmiş tabakaların aşınma genişlikleri ve hacimleri, aşınma koşullarına (uygulanan yük ve toplam aşınma mesafesi) bağlı olarak elde edildi. Aşınma hacimleri, aşınan kesit-yüzey alanlarının optik profilometre ile ölçümünden elde edildi. Bu sonuçlar Şekil 19 da gösterilmektedir.

Tablo 15. Pin-on-disc testine tabi tutulan nitrülenmiş yüzeylerin optik görüntüleri.

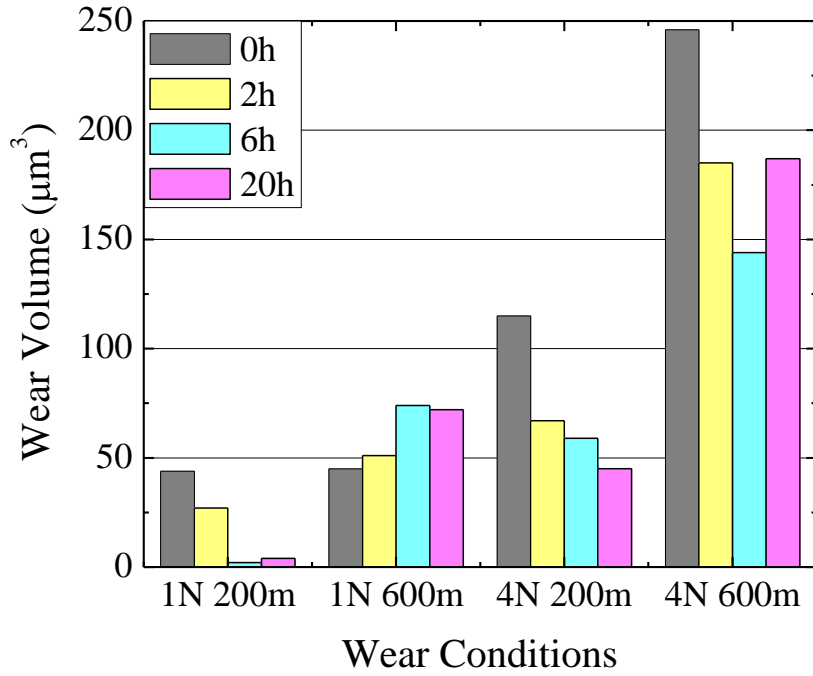
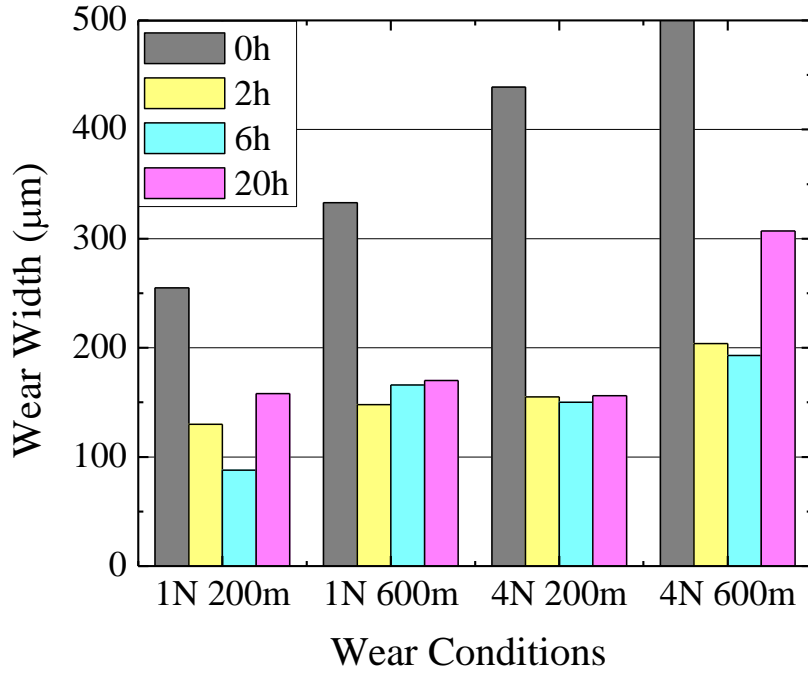
	1 N-600 m	4 N-200 m
0h		
2h		
6h		
20h		

Tablo 15 ve Şekil 19 da sunulan aşınma testi sonuçları, nitrürlenmiş CoCrMo malzemelerinin aşınma dirençlerinin, altkatman CoCrMo malzemesine kıyasla, ciddi bir şekilde arttığını göstermektedir. Aşınma dayanımındaki iyileşme, nitrürlenmiş tabakalardaki mikrosertlik artışıyla korelasyon göstermektedir. Fakat bu korelasyon, 6 ve 20 saat nitrürlenmiş numelerde geçerliliğini yitirmektedir. Şekil 19 daki verilere göre, 20 saat nitrürlenmiş numunenin aşınma genişlikleri, 6 saat nitrürlenmiş numunedekiye daha fazladır. Bu sonuçlar, 6 saatlik numune için daha iyi aşınma dayanımı anlamını vermektedir. Fakat bu iki numunenin mikrosertlik analizlerine göre, 20 saat nitrürlenmiş numune daha yüksek mikrosertlik değerine sahiptir.

Bu iki numune arasındaki farkın, nitrürlenmiş tabakada, nitrürlenme süresinin fonksiyonu olarak oluşan, yapısal değişikliklerden kaynaklandığı düşünülmektedir. XRD verilerine göre (Şekil 1), 6 saat nitrürlenmiş numunedeki  $\gamma_N$  fazı (200) yöneliminde ve XRD  $\gamma_N$  piki epeyce geniştir (bu numunedeki taneciklerin küçük olabileceği anlamına gelebilir). Diğer taraftan, 20 saat nitrürlenmiş numunenin XRD verileri, bu malzemedeki  $\gamma_N$  fazının (200) yönelimine sahip olduğunu fakat (200)  $\gamma_N$  XRD pikinin, 20 saatlik numunedeki kadar geniş olmadığını önermektedir.

6 ve 20 saat plazma nitrürlenmiş CoCrMo numuneleri arasındaki aşınma davranışının, yüzey pürüzlülüğünden kaynaklanabileceği de düşünülmektedir. Tablo 8 deki sonuçlara göre, nitrürlenmiş yüzeylerin yüzey pürüzlülüğü, nitrürlenme süresinin fonksiyonu olarak artış göstermişti. Bu tablodaki sonuçlara göre, 20 saatlik numunenin yüzey pürüzlülüğü (Ra) 65 nm, 6 saatlik nitrürlenmiş numunenin ise 47 nm dir.

20 saat nitrürlenmiş numunenin zayıf olan aşınma davranışının, (6 saat numuneye kıyasla) bir başka nedeni, bu numunenin nitrürlenmiş tabakalarında yoğun kırıkların oluşmasıdır. Kesit-yüzey SEM görüntüleri (Şekil 12), 20 saatlik nitrürlenmiş tabaka boyunca (6 saatlik numuneye kıyasla), daha yoğun kırıkların meydana geldiğini göstermektedir. Bu kırıkların/kusurların oluşma nedeni,  $\gamma_N$  tabakalarının çok yüksek makroskopik streslere maruz kalması (azot vasıtasıyla genişlemesi) ve tanecik dönmelerin (grain rotations) ilerleyen zamanla artmasıdır. Benzer sonuçlar 400 °C de plazma nitrürlenmiş 316 L paslanmaz çeliğindedir (J. C. Stinville 2009). SEM ve TEM analizleri 400 °C de plazma nitrürlenmiş fcc paslanmaz çelik malzeme (304, 310, 316 SS) yüzey ve tabakalarında, slip bantlarının (slip bands), diziliş kusurlarının (stacking faults) ve dislokasyonların oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 19. Plazma nitrürlenmiş CoCrMo numunelerinin aşınma genişlikleri ve hacimleri (uygulanan yükler = 1, 4 N; toplam aşınma mesafesi = 200, 600 m). Alt katman malzemesi için, gerçek aşınma hacmi değerleri 10 ile bölünmüştür (kıyaslama amaçlı).

## Sonuçlar ve Tartışma

Önceki bölümlerdeki sonuçlar, RF plazma nitrürleme prosesinin farklı zamanlarda, 400 °C de CoCrMo alaşımına uygulanması ile bu malzemede azot atomlarının fcc CoCrMo örgüsünde octahedral boşlukları doldurduğu, katı çökelti fazının (veya genişlemiş östenit fazı),  $\gamma_N$ -(Co,Cr,Mo), oluştuğunu göstermektedir.  $\gamma_N$ -(Co,Cr,Mo) fazının, bu çalışmada tespit edilen, bir kaç karakteristik özelliği şunlardır: (1) yüksek miktarda kafes genişlemesi (~ 10%); (2) klasik olmayan (non-error function) konsantrasyon-derinlik profilleri; (3) yüksek mikrosertlik; (4) altkatman malzemesine/fazına [ $\gamma$ -(Co,Cr,Mo)] kıyasla daha iyi korozyon ve aşınma dayanımları. Bu karakteristik özellikler, östenit paslanmaz çeliklerde (FeCrNi alaşımlarında), iyon implantasyonu ve plazma nitrürleme gibi tekniklerle 400 °C civarında elde edilen  $\gamma_N$ -(Fe,Cr,Ni) katı solusyon fazı için zaten çok iyi bilinmektedirler (D.L.Williamson 1994, O. Ozturk 1995). Bu çalışmada CoCrMo alaşımında oluşturulan  $\gamma_N$ -(Co,Cr,Mo) fazı ve karakteristik özellikleri, yüksek akı iyon implantasyonu (O. Ozturk 2005), yüksek yoğunluklu plazma nitrürleme (HIPIN) (R. Wei 2004), plazma alaşımlama (J. Chen 2007) ve plazma daldırma iyon implantasyonu (PIII) (J. Lutz 2008) gibi yüzey modifikasyon metodlarıyla yakın zamanlarda yapılan ve azotun CoCr alaşımlarına gömülmesiyle elde edilen sonuçlardaki uyum içindedir. Bu çalışmalarda, CoCrMo altkatman malzemelerinin sıcaklığı 370 ile 450 °C ve proses süreleri ise 30 dakika ile 3 saat arasında idi.

Bu çalışmada 400 °C plazma nitrürleme proses sıcaklığında elde edilen nitrürlenmiş tabakalar, literatürde (yine 400 °C civarında) gözlenenlerden bazı enteresan farklılıklar içermektedir. Bu çalışmada, XRD sonuçlarına göre 6 ve 20 saat nitrürlenmiş CoCrMo numunelerinde CrN fazı oluşmuştu. Bu sonuç, CrN fazının östenit paslanmaz çeliklerdeki oluşumuyla uyuşmamaktadır. Literatürdeki çalışmalar,  $\gamma_N$  fazının, östenit paslanmaz çeliklerde, 400 °C altkatman sıcaklıkları civarında oluştuğunu ve bu fazın metastabil bir faz olduğunu göstermektedir. Bir başka deyişle, altkatman sıcaklığı arttığında veya azaldığında bu faz oluşmamaktadır. Altkatman sıcaklığı 450 °C ve üzeri olduğunda, çalışmalar östenit paslanmaz çeliğinde CrN fazının oluştuğunu göstermektedir. Yukarıda bahsedilen ve PIII ve HIPIN ile yapılan çalışmalar, altkatman CoCr alaşım malzemelerinin sıcaklığı 500 ile 800 °C olduğunda, bu malzemelerde CrN fazının (presipit olarak) oluştuğunu doğrulamıştır. Bu çalışmada CrN fazının oluşumu, 400 °C de işlem gören CoCrMo alaşımının, uzun nitrürleme sürelerine (6 ve 20 saat) maruz kalmasına bağlanmaktadır. Kromun (Cr), FeCrNi (veya CoCrMo) örgüsünde 400 °C deki düşük difüzyon sabiti, bu malzemelerde krom nitrürlerin oluşumunu önlemekle beraber, uzun nitrürleme sürelerinde, kinetik koşullar bu oluşumu

teşvik edebilir. Sonuç olarak, metastabil olan  $\gamma_N$  fazı, 400 °C de CrN fazına dönüşebilmektedir.

CoCrMo alaşımında  $\gamma_N$  fazının oluşumuyla bağlantılı diğer bir karakteristik, bu fazı içeren nitrürlenmiş tabakalardaki tanecik yönelimiyle ilgilidir. XRD verileri, 6 ve 20 saat nitrürlenmiş numunelerde  $\gamma_N(111)$  pikinin çok zayıf,  $\gamma_N(200)$  pikinin ise daha güçlü ve geniş olduğunu göstermişti. Bu yapısal değişiklerle beraber, bu numunelerde CrN fazı,  $\gamma_N$  tabakasında oluşmuştu. Burada gözlenen yapısal değişimler, yukarıda bahsedilen PIII ve HIPIN çalışmalarındakilerle uyuşmamaktadır. Bu çalışmalarda CoCrMo malzemelerinde her iki [ $\gamma_N(111)$ ,  $\gamma_N(200)$ ] yönelimde vardır. Burada yapılan çalışmada gözlenen CrN fazıda, yakın zamanlarda 316 L paslanmaz çeliğiyle yapılan plazma nitrüleme çalışmasıyla farklılıklar göstermektedir. 400 °C de 160 saat plazma nitrülen 316L malzemesinde CrN formasyonuna rastlanmamıştır fakat bu çalışma (J.C. Stinville 2009), buradakine benzer, tanecik yönelimleri tespit etmiş ve bu yönelimleri nitrürlenmiş tabakalarda oluşan kompressive streslere bağlamıştır. 316L malzemesi üzerindeki nitrürlenmiş tabakalardaki bası gerilmesinin, bu tabakalardaki (altkatman malzemesine kıyasla) yüksek miktardaki kafes genişlemesinden (~ 9 %) kaynaklandığı önerilmektedir.

Burada gözlenen yapısal değişimlerin (CrN oluşumu ve  $\gamma_N$  tanecik yönelimi), altkatman CoCrMo alaşımın iki fazlı [fcc  $\gamma$ -(Co,Cr,Mo) ve hcp  $\epsilon$ -(Co,Cr,Mo)] yapısından kaynaklandığı düşünülebilir. Diğer taraftan, bir östenit çelik olan 304 veya 316 L SS sadece fcc  $\gamma$ -(Fe,Cr,Ni) yapıya sahiptir. 2 saat plazma nitrülenmiş CoCrMo numunesinin XRD sonuçlarına göre, altkatman malzemesinin  $\gamma$ -(Co,Cr,Mo) pikleri mevcutken, altkatman  $\epsilon$ -(Co,Cr,Mo) pikleri yoktur. Bir ihtimal olarak, azotun bu malzemeye girmesi sonucu, hcp yapısının fcc yapısına dönüştüğü söylenebilir. Benzer bir dönüşüm, yukarıda bahsedilen plazma alaşımla metoduyla, karbonun CoCr örgüsüne girmesiyle gözlenmiştir. Bu plazma alaşımla yöntemiyle yapılan plazma karbürleme çalışmasında, karbon CoCr alaşımına 400 °C de, 10 ila 20 saat karbürleme sürelerinde konuldu. Bu çalışmada elde edilen faz karbon katı çökelti fazı,  $\gamma_C$ -(Co,Cr,Mo) idi. Fakat, bu çalışmada karbondan dolayı (C atomlarının fcc yapıdaki oktahedral boşlukları doldurması sonucu) kafes genişlemesi, ~ 5%, idi (burada azot ile yapılan çalışmada, kafes genişlemesi ~ 10%). Plazma karbürleme çalışmasında, karbonun fcc Co alaşımınınını stabil yaptığı ve CoCr alaşımının yüzeyine giren karbonun hcp kristal yapısını fcc yapıya dönüştürdüğü açıklandı. Bu çalışmada, eğer plazma işlem süresi veya sıcaklığı artırıldığında,  $\gamma_C$ -(Co,Cr,Mo) fazının kromiyum karbürlere dönüşümünün kaçınılmaz olduğu belirtildi. Bu çalışmaya göre, karbon katı çökelti fazını, iki kristal yapıya (fcc  $\gamma$  ve hcp  $\epsilon$ ) sahip CoCrMo alaşımında oluşturmanın mümkün olduğu belirtildi. Karbonun



bu alaşımlardaki içeri doğru diffüzyonunun hep  $\epsilon$  yapısını, önce fcc  $\gamma$  yapısına ve daha sonra fcc  $\gamma$  yapısını ise, genişlemiş örgü yapısına sahip olan fcc  $\gamma_{C-(Co,Cr,Mo)}$  fazına dönüştürmektedir.

Bu çalışmada plazma nitrürlenmiş CoCrMo alaşımlarında gözlenen yüksek mikrosertlik ve aşınma dayanımı,  $\gamma_{N-(Co,Cr,Mo)}$  ve CrN fazlarını içeren kalın nitrür tabakalarına dayandırılabilir. 1, 2 ve 4 saat nitrürlenmiş numunelerde gözlenen yüksek sertliğin, katı solusyon sertlik mekanizmasıyla, 6 ve 20 saat nitrüleme işlemine tabi tutulmuş numunelerde ise, ayrıca CrN fazının (presipit olarak) sertliğe katkısı olduğu düşünölmektedir. Biraz önce bahsedilen karbürlenme çalışmasında, homejen bir şekilde dağılan krom karbür partiköllerinin,  $\gamma_{C-(Co,Cr,Mo)}$  katı solusyon fazının sertliğini ciddi olarak arttırdığı belirtilmiştir.

Genel olarak plazma nitrürlenmiş numunelerin aşınma dayanımının, nitrürlenme yapılmamış malzemeye göre arttığı bulundu. 20 saat plazma nitrürlenmiş CoCrMo numunesinin yüzey mikrosertliğinin daha yüksek olmasına rağmen, deneyler 6 saat nitrürlenmiş numunenin 20 saat nitrürlenmiş numuneye kıyasla, aşınma dayanımının daha iyi olduğunu gösterdi. Bu fark kısmen 20 saat nitrürlenmiş CoCrMo numune yüzeyinin, yüzey pürüzlölüğünün daha fazla olmasına kısmen ise bu numunede yoğun olarak belirlenen kırıklara bağlandı. Bu kırıkların oluşması ise, nitrürlenmiş tabakadaki, ~ 10% gibi, çok ciddi miktardaki örgü genişlemesine bağlandı. Bir başka deyişle, yüksek miktardaki azotun (30 at.%) CoCrMo örgüsüne girmesiyle, ciddi oranda kafes genişlemeleri oluştu ve nitrürlenmiş tabakalarda kompressive stresler oluştu.

Bu alışmada CoCrMo alaşımında gözlenen  $\gamma_{N-(Co,Cr,Mo)}$  oluşumu ile östenit paslanmaz eliklerde (FeCrNi alaşımları) oluşan  $\gamma_{N-(Fe,Cr,Ni)}$  fazları bu iki alaşım sistemine ait ortak yapısal ve kimyasal benzerliklere bağlanabilir. Genel olarak her iki alaşım sisteminin ana kristal yapısı fcc dir (CoCrMo alaşımı hep yapısında içermektedir). Literatür, Co ve Co tabanlı alaşımların, termodinamik ilkelerine göre, oda sıcaklığında hep yapısına sahip olması gerektiğini belirtmektedir. Fakat, kinetik olarak fcc yapıdan hep yapıya faz dönüşümü çok yavaş olduğundan, CoCrMo alaşımının mikroyapısı her iki yapının (fcc ve hep) karışımını içermektedir. Yapısal benzerlikle beraber, iki alaşım sistemi arasında kimyasal benzerlikler de söz konusudur. Her iki alaşım sisteminde korozyon dayanımının iyi olmasının nedeni yüksek Cr miktarına bağlıdır. Ayrıca, her iki alaşım sisteminde, kromium hem azotun hem de karbonun solubilitelerini ve mobilitesini etkilemektedir. Kromun azot ve karbon ile olan güçlü etkileşimi (FeCrNi alaşımlarında Ni elementine ve CoCrMo alaşımlarında Co elementine göre) ok iyi bilinmektedir.

Bu çalışmada gözlenen azot difüzyon derinlikleri ve konsantrasyonları, literatürdekilerle uyum içindedir. 400 °C de 3 saat süre ile yapılan HIPIN araştırmasında, CoCrMo alaşımı üzerindeki  $\gamma_N$ -(Co,Cr,Mo) tabakasının kalınlığı 4-5  $\mu\text{m}$  iken, 370 °C de 2 saat yapılan PIII çalışmasında bu kalınlık  $\sim 1.5 \mu\text{m}$  idi. Buradaki çalışmada 400 °C de 2 saat nitrülendirilen CoCrMo malzemesi üzerindeki tabakanın kalınlığı  $\sim 1.6 \mu\text{m}$  olup, PIII çalışması sonucuyla uyum sağlamaktadır. Buradaki çalışmaya benzer plazma nitrülendirme koşulları altında ve 400 °C de 72 dakika nitrülendirme işlemine tabi tutulan östenit çelik malzemesi (316L SS) üzerinde oluşan  $\gamma_N$ -(Fe,Cr,Ni) tabakasının kalınlığı ise  $\sim 10 \mu\text{m}$  dur (O. Ozturk 2009). Bu veriler, azotun 400 °C civarında, FeCrNi örgüsündeki difüzyonunun CoCrMo örgüsüne kıyasla daha hızlı olduğunu göstermektedir. Bu sonuç PIII çalışması ile de doğrulanmıştır. Bu iki alaşım sisteminde azot (veya karbon) difüzyonu için, serbest hacimlerinin neredeyse aynı olduğu düşünülürse, bu sonuç enteresandır. Bu çalışmada CoCrMo malzemesinin örgü sabiti (a) 0.3586 nm olup, 316L malzemesinin örgü sabiti ise 0.3573 nm dir. Her iki alaşım sisteminde, plazma nitrülendirme ile elde edilen,  $\gamma_N$ -(Co,Cr,Mo) ve  $\gamma_N$ -(Fe,Cr,Ni) kristal yapılarının örgü sabitleri sırasıyla 0.3932 ve 0.3929 nm dir.

CoCrMo ve FeCrNi alaşımlarının azot difüzyon derinlikleri arasındaki fark, Cr elementi ile ilişkilendirilebilir. Bu çalışmada kullanılan CoCrMo alaşımı  $\sim 30 \text{ at.}\%$  Cr, 316L SS alaşımı ise  $\sim 18-19 \text{ at.}\%$  Cr içermektedir. Kromun 304 veya 316 SS alaşımlarında azotu tuzaklama etkisi çok iyi bilinmektedir (D.L. Williamson 1994). Bu tuzaklamanın, azot miktarı krom miktarına kıyasla daha az olduğunda, çok daha etkin olduğu bilinmektedir. Sonuç olarak, bu çalışmada CoCrMo alaşımında gözlenen küçük azot difüzyon derinlikleri, bu alaşımdaki epeyce yüksek (316L SS alaşımına kıyasla) Cr miktarına bağlanabilir.

## Öneriler

1. Bu çalışmada R.F. plazma nitrülendirilmiş CoCrMo alaşımları üzerindeki  $\gamma_N$ -(Co,Cr,Mo) tabakalarının yapısal, kompozisyonel mekanik ve tribolojik özellikleri incelendi. Nitrlendirilmiş tabakaların mikrosertlik ve aşınma dirençlerinin, altkatman CoCrMo alaşımına kıyasla ciddi oranda arttığı tespit edildi. Fakat, nitrlendirilmiş tabakalardaki korozyon dayanımının sadece 1, 2 ve 4 saat nitrlendirilmiş tabakalar için iyi olduğu tespit edildi. 6 ve 20 saat nitrlendirilmiş tabakalarda, CrN fazının  $\gamma_N$  tabakasında homojen olarak dağıldığı tespit edildi. Bu ikili yapı,  $\gamma_N$ +CrN, daha üstün mikrosertlik ve aşınma dayanımı verilerine sahip olmasına rağmen, korozyon dayanımı açısından faydalı değildir. Dolayısıyla, CrN fazının bu alaşımlarda oluşumuna dikkat edilmelidir çünkü bu alaşımlar protez malzemesi olarak vücutta yaygınca

kullanılmaktadır. Bu çalışma planlanırken CrN fazının oluşması beklenmiyordu çünkü daha önce paslanmaz çeliklere uygulanan ve optimize edilen plazma nitrürleme koşulları, aynen CoCrMo alaşımlarına da uygulandı. Buradaki sonuçlar 400 °C de uzun nitrürleme zamanlarında (6 ve 20 saat), CrN fazının oluştuğunu, 1, 2 ve 4 saat nitrürlenmiş numunelerde ise sadece  $\gamma_N$  fazının göstermektedir. Dolayısıyla, ya nitrürleme süresi kısa tutulacaktır ya da nitrürleme sıcaklığını biraz azaltmak gerekecektir (~ 350-400 °C). Kısaca, CoCrMo malzemesine uygulanan R.F. plazma nitrürleme koşullarının, spesifik olarak sadece  $\gamma_N$  yapısını üretmek için, optimize edilmesi şarttır.

2. CoCrMo altkatman malzemesinin, 400 °C altkatman tabaka sıcaklığı civarında, plazma nitrürlenmesi sonucu elde  $\gamma_N$  tabakasının endüstriyel öneme sahip özellikleri vardır (yüksek mikrosertlik ve korozyon dayanımı gibi). Giriş bölümünde bahsedildiği üzere, bu medikal malzemelerin vücut ortamında uzun süre kullanımı söz konusudur. Vücut ortamında bu malzeme yüzeylerinden metalik iyon (Co, Cr, Mo) salınımları gerçekleşmekte ve bu salınan metallerin ve aşınmadan kaynaklanan metal parçacıkların uzun vadede kansorejen etkilerinin olabileceği bilinmektedir.  $\gamma_N$ -(Co,Cr,Mo) tabakasının, altkatman  $\gamma$ -(Co,Cr,Mo) (ve  $\epsilon$ -(Co,Cr,Mo)) malzemesine kıyasla, metal iyonları tutabilme/salabilme kapasitesinin araştırılması önemli bir çalışma olacaktır.

## **Yararlanılan Kaynaklar**

Abrasonis, G. Phys. Rev. Lett. 96 (2006): 065901.

Abrasonis, G., J. P. Riviere, C. Templier, A. Declémy, L. Pranevicius, X. Milhet. J. Appl. Phys. 97 (2005): 083531.

Bell, T., Y. Sun. Heat Treat. Met. 29 (2002): 57.

Chen, J., X.Y. Li, T. Bell, H. Dong. Wear 264 (2007): 157.

Chiba, A., K. Kumagi, N. Nomura, S. Miyawaka, Acta Materialia 55 (2007) 1309.

Christiansen, T., M.A.J. Sommers. Defects Diffus. Forum. 2006. 258-260.

Christiansen, T. L. Mater. Sci. Tech. 159 (2008): 24.

Collins, G.A., R. Hutchings, K. T. Short, J. Tendys, M. Samandi. Surf. Coat. Technol. 417 (1995): 74-75.

Crank, J. The Mathematics of Diffusion 2nd Edition. Oxford , 1975.

Cullity, B. D. Elements of X-Ray Diffraction. Addison-Wesley Publishing Company, 1956.

Dearnley, P.A., A. Namvar, G.G.A. Hibberd, T. Bell. Proceedings of the International Conference PSE. Surface Engineering, 1989. 219.

Ensinger, W. Surf. Coat. Technol. 341 (1998): 100-101.

Hanawa, T., S. Hiromoto, K. Asami, Applied Surface Science 183 (2001) 68.

Ichii, K., K. Fujimara, T. Takase. Rep. Kansai Univ. Technol. 27 (1986): 135.

Karakan, M., A. Alasaran, A. Çelik. "Effects of Various Gas Mixtures on Plasma Nitriding of AISI 5140 Steel." Materials Characterization 49 (2003): 241-246.

Katti, Kalpana S. «Biomaterials in total joint replacement.» Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2004.

Kumar, S., M.J. Bladwin, M.P. Fewell, S.C. Haydon, K.T. Short, G.A. Collins, J. Tendys. Surf. Coat. Technol. 123 (2000): 29.

- Lanning, B.R., R. Wei, Surf. and Coat. Technol. 186 (2004) 314.
- Li, X. Y., N. Habibi, T. Bell and H. Dong. "Microstructural characterization of a plasma carburised low carbon Co-Cr alloy." Surface Engineering 23, no. 1 (2007): 45-51.
- Long, M., Rack, H. J. Rack, Biomaterials, 19 (1998) 1621.
- Lutz, J., A. Lehmann, S. Mandl. "Nitrogen diffusion in medical CoCrNiW alloys after plasma immersion ion implantation." Surface and Coatings Technology 202 (2008): 3747-3753.
- Lutz, J., J.W. Gerlach, S. Mändl. Phys. Stat. Sol. A 205 (2008): 980.
- Lutz, J., S. Mandl. "Effect of ion energy and chemistry on layer growth processes during nitriding of CoCr alloys." Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2009: in press.
- Lutz, Johanna, Jürgen w. Gerlach and Stephan Mandl. "PIII nitriding of fcc-alloys containing Ni and Cr." Physica Status Solidi A 205, no. 4 (2008): 980-984.
- Mandl, S. J. Appl. Phys. 88 (2000): 3323.
- Mandl, S., B. Rauschenbach. J. Appl. Phys. 91 (2002): 9737.
- Mändl, S. Plasma Proc. Polym. 4 (2007): 239.
- Marot, L., A. Straboni, M. Drouet, Surf. Coat. Technol. 142-144 (2001) 384.
- Marot, L., E. Le Bourhis, A. Straboni, Mater. Lett. 56 (2002) 76.
- Öztürk, O., S. Okur, J.P. Riviere. "Structural and magnetic characterization of plasma ion nitrided layer on 316L stainless steel alloy." Nucl. Ins.& Met. in Phy. Res. B 267 (2009): 1540–1545.
- Öztürk, O., U. Türkan, A. E. Eroğlu. Surface and Coatings Technology 200 (2006): 5687.
- Öztürk, O., U. Türkan, A.E. Eroglu. Surf. Coat. Technol. 200 (2006): 5687.
- Ozturk, O., D. L. Williamson, J. Appl. Phys. 77 (1995) 3839.
- Parascandola, S., W. Möller, D. L. Williamson. Appl. Phys. Lett. 76 (2000): 2194.
- Perdaza F., C. Savall, G. Abrasonis, J. P. Riviere, J. F. Dinhut, and J. L. Grosseau-Poussard. Thin Films 515 (2007): 3661
- Rivière, J.P., C. Templier, A. Declémy, O. Redjda, Y. Chumlyakov, G. Abrasonis. Surface & Coatings Technology 201 (2007): 8210–8214.
- Riviere, J. P. Surf. Coat. Tech. 99 (2002): 158-159.
- Shettlemore, M.G., K. J. Bundy, Biomaterials 22 (2001) 2211.

Stinville, J. C. «PhD Thesis.» Poitiers: University of Poitiers, 2009.

Turkan, U. "Biocompatibility and microstructural characterization of PVD TiN coated and nitrogen implanted Co-Cr alloy." MSc Thesis. İzmir Institute of Technology, 2004.

Wei, R., T. Booker, C. Rincon. *J. Arps, Surf. Coat. Technol.* 186 (2004): 305.

Williamson, D. L., J. A. Davis, and P. J. Wilbur. *Surf. Coat. Tech.* 178 (1998): 103-104.

Williamson, D. L., O. Ozturk, R. Wei, P. J. Wilbur. *Surf. Coat. Technol.* 65 (1994): 15.

Williamson, D. L., P. J. Wilbur, F. R. Fickett, S. Parascandola,. "Role of ion-beam processing time in the formation and growth of the high-nitrogen phase in austenitic stainless steel." Osaka, 2001. International Current Status Seminar on Thermomechanical Surface Engineering of Stainless Steel.

Williamson, D.L., Li Wang, R. Wei, P.J. Wilbur. "Solid Solution Strengthening of Stainless Steel Surface Layers by Rapid, High Dose, Elevated Temperature Nitrogen Ion Implantation." *Materials Letters* 9, no. 9 (1990): 302-308.

Williamson, D.L., O. Ozturk, R. Wei, P.J. Wilbur. *Surf. Coat. Technol.* 65 (1994): 15.

Yan, Y., A. Neville, D. Dawson. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 39 (2006): 3206.

Zhang, Z.L., T. Bell. *Surf. Eng.* 12 (1985): 131.

## PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

<b>Proje Kodu:</b> MAG 107M218
<b>Proje Başlığı:</b> Plazma nitrülenmiş CoCrMo ortopedik alaşım malzemesinin yapısal ve kompozisyonel karakterizasyonu
<b>Proje Yürütücüsü ve Yardımcı Araştırmacılar:</b> Prof. Dr. Orhan Öztürk (Yürütücü), Prof.Dr. Jean Paul Riviere, Dr. Luc Pichon, Ar. Gör. Serdal Okur
<b>Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:</b> Izmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Fizik Bölümü, Gülbahçe-Urla 35430 Izmir
<b>Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi:</b> TÜBİTAK 06100 Kavaklıdere ANKARA
<b>Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:</b> 01/01/2008 - 01/01/2010
<b>Öz (en çok 70 kelime)</b> Bu çalışmada, medikal sınıfı CoCrMo alaşımı, 400 °C de 1, 2, 4, 6 ve 20 saat sürelerince RF plazma nitrülenmiştir. Plazma nitrülenmiş tabakaların yapısal ve kompozisyonel karakterizasyonu X-ışınları kırınımı (XRD), taramalı electron mikroskobu (SEM), atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ve glow discharge optik emisyon spektroskopisi (GDOES) teknikleri kullanılarak incelenmiştir. Nitrülenmiş tabakaların sertlik ve aşınma davranışları mikrosertlik ve pin-on-disc testleri kullanılarak incelenmiştir. Deneysel analiz sonuçları, 400 °C' deki plazma nitrüleme işlemi sonucunda, yüksek azot içeriğine sahip (~ 30 at.%) genişlemiş östenit fazının ( $\gamma_N$ ) oluştuğunu göstermektedir. Bununla birlikte, uzun nitrüleme sürelerinde (6 ve 20 saat) $\gamma_N$ fazında CrN dekompozisyonu ve yüzeye paralel olan $\gamma_N$ taneciklerde (200) tercihli yönelmeler oluşmaktadır. Elektrokimyasal ve Ar <sup>+</sup> ışınları yöntemiyle dağlanmış nitrülenmiş malzemelerinin kesit-yüzey mikroskopi analizlerine ve GDOES verilerine göre, nitrülenmiş tabakaların kalınlıkları yaklaşık olarak 2 ile 10 mikrometre arasında değişmektedir. Kalınlık analizlerine göre, CoCrMo malzemelerinin 400 °C' de plazma nitrülenmesi sonucu, ortalama azot difüzyon katsayısı

yaklaşık olarak  $1.5 \times 10^{-11}$  cm<sup>2</sup>/s bulunmuştur. Tüm plazma nitrülenmiş CoCrMo alaşımlarında önemli sertlik ve aşınma iyileşmeleri gözlenmesine rağmen, en iyi aşınma-korozyon dayanıklılığı yalnızca  $\gamma_N$  yapısına sahip CoCrMo alaşımlarında gözlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** CoCrMo; R.F. Plazma nitrüleme; X-ışınları kırınımı; Atomik kuvvet mikroskopisi; Taramalı elektron mikroskobu; Mikrosertlik

**Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu mu? Gerekli Değil (x)**

**Projeden Kaynaklanan Yayınlar:**

1. Serdal Okur, *Structural, Compositional and Mechanical Characterization of Plasma Nitrided CoCrMo Alloy*, Yüksek Lisans Tezi, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Ocak 2010.
2. L. Pichon, S. Okur, O. Öztürk, J. P. Riviere, “CoCrMo alloy treated by floating potential plasma assisted nitriding and plasma based ion implantation: influence of the hydrogen content and of the ion energy on the nitrogen incorporation,” *Surface and Coatings Technology* (accepted for publication).
3. O. Öztürk, S. Okur, J.P. Riviere, L. Pichon, *Protective layers on the surface of CoCrMo orthopedic implant material by low-pressure R.F. plasma nitriding*, (**oral presentation**) Proceedings of the 16th International Conference on *Surface Modification of Metals by Ion Beams (SMMIB)*, Tokyo, Japan, September 13-18, 2009.
4. L. Pichon, S. Okur, O. Öztürk, J. P. Riviere, M. Drouet, *CoCrMo alloy treated by floating potential plasma assisted nitriding and plasma based ion implantation: influence of the hydrogen content and of the ion energy on the nitrogen incorporation*, (**oral presentation**) Proceedings of the 10th International Workshop on *Plasma-Based Ion Implantation & Deposition (PBII & D)*, Brasil, September 7-11, 2009.