

**MİKROARK OKSİDASYON (MAO) YÖNTEMİ
İLE KAPLANMIŞ CP TİTANYUMUN AŞINMA,
KOROZYON VE TRİBOKOROZYON
DAVRANIŞININ ARAŞTIRILMASI**

Hamed FARZI

**Yüksek Lisans Tezi
Makina Mühendisliği Anabilim Dalı
Prof. Dr. Yaşar TOTİK
2014**

Her hakkı saklıdır

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**MİKROARK OKSİDASYON (MAO) YÖNTEMİ İLE
KAPLANMIŞ CP TİTANYUMUN AŞINMA, KOROZYON
VE TRİBOKOROZYON DAVRANIŞININ ARAŞTIRILMASI**

Hamed FARZI

MAKİNA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ERZURUM
2014**

Her Hakkı Saklıdır



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

MİKROARK OKSİDASYON (MAO) YÖNTEMİ İLE KAPLANMIŞ CP TİTANYUMUN
AŞINMA, KOROZYON VE TRİBOKOROZYON DAVRANIŞININ ARAŞTIRILMASI

Prof. Dr. Yaşar TOTİK danışmanlığında, Hamed FARZI tarafından hazırlanan bu çalışma 27/02/2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Makine Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek lisans tezi olarak ~~oybirliği/oy çokluğu~~ (3./3) ile kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. İhsan EFEOĞLU

İmza :

Üye : Prof. Dr. Yaşar TOTİK

İmza :

Üye : Doç. Dr. Ersin ARSLAN

İmza :

Yukarıdaki sonucu onaylıyorum

Prof. Dr. İhsan EFEOĞLU
Enstitü Müdürü

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

Yüksek lisans Tezi

MİKROARK OKSİDASYON (MAO) YÖNTEMİ İLE KAPLANMIŞ CP TİTANYUMUN AŞINMA, KOROZYON VE TRIBOKOROZYON DAVRANIŞININ ARAŞTIRILMASI

Hamed FARZI

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Yaşar TOTİK

Titanyum ve alaşımlarının düşük ağırlık ve yüksek mukavemete sahip olmaları nedeni ile endüstriyel alanlarda ve sağlık uygulamalarında kullanımını giderek artırmaktadır. Bununla birlikte bu alaşımların saldırgan ortamlarda zayıf yüzey özellikleri göstermeleri onların kullanımını sınırlandırmaktadır. Son yıllarda yüzey mühendisliğindeki hızlı gelişmelere paralel olarak titanyum ve alaşımlarının yüzey problemlerinin iyileştirilmesine yönelik çalışmalar yapılmaktadır. Termokimyasal işlemler, ince film kaplama ve dubleks yüzey iyileştirme gibi yöntemleri Ti ve alaşımlarının yüzey performansının artırılmasına yönelik kullanılan önemli bir prosesler olarak sıralanabilir. Bu amaçla çalışmamızda Cp-Ti malzemelerin alan şartlarında kullanım sürelerini artırmak ve yüzey özelliklerini geliştirmek için üç farklı frekansta mikro ark oksidasyon (MAO) yöntemi ile yüzeyler TiO₂ ile kaplanmıştır. Farklı frekanslarda büyütülen kaplamaların yapısal özellikleri SEM ve XRD kullanılarak, sertlik, aşınma, korozyon ve tribokorozyon davranışları ise mikrosertlik, *pin-on-disk*, potansiyostat ve tribokorozyon test sistemlerinde araştırılmıştır. Yapılan deneyler ve analizler sonucunda TiO₂ kaplama işleminin CP-titanyumun aşınma, korozyon, tribokorozyon ve tribokorozyon davranışlarını iyileştirdiği tespit edilmiştir. Ayrıca MAO kaplama prosesinde frekansın bu özellikler üzerinde etkili olduğu ve yüksek kaplama frekansında büyütülen kaplamalarda en iyi özellikler elde edilmiştir.

2014, 57 sayfa

Anahtar Kelimeler: MAO, Cp-Ti, Aşınma, Korozyon ve Tribokorozyon Özellikleri.

ABSTRACT

Master Thesis

THE INVESTIGATION OF CORROSION, TRIBOLOGY AND TRIBOCORROSION BEHAVIOR OF CP TITANIUM COATED WITH MICRO ARC OXIDATION (MAO) PROCESS

Hamed FARZI

Atatürk University
Graduate School of Natural and Applied Science
Department of Mechanical Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Yaşar TOTİK

Titanium and alloys having low weight and high strength therefore use in industrial and medical applications increasingly. In addition to this, these alloys demonstrate poor properties in hostile environments, which cause that for use in limited condition. Recently parallel with the rapid developments in surface engineering of titanium and its alloys are being investigation for the improvement of the surface problems. The thermochemical processes, thin film deposition and surface treatment methods such as duplex Ti and its alloys are used for improving the performance of the surface material which can be listed as an important process. About this purpose the Cp-Ti materials in terms of investigation and increasing lifetime, with three different value of the frequencies were selected to improve the surface properties that coated TiO₂ on the surface by use of micro arc oxidation (MAO) method. Structural properties of the coatings on different frequencies grown was investigated by use of SEM and XRD. TiO₂ coated hardness, Wear, Corrosion, Tribocorrosion behaviors of the material in micro hardness, pin-on-disk, and Tribocorrosion OCP and potentiostat was determined during the analyzing. As a result of experiments and analysis of TiO₂ coating CP-titanium wear, corrosion, and Tribocorrosion has been found to improve their surface behavior. MAO coating process also has an effect on these frequency features and the sample which coated with high frequency grown in coating were aim the best properties.

2014, 57 pages

Keywords: Titanium, Cp-Ti, TiO₂, MAO, Wear, Corrosion, OCP, Tribocorrosion

TEŞEKKÜR

Tezimin hazırlanmasında yardımından, tecrübesinden ve bilgisinden her daim istifade ettiğim, değerli tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Yaşar TOTİK'e teşekkür ederim.

Tez çalışmam süresince desteklerini esirgemeyen Sayın Prof. Dr. İhasan EFEOĞLU'na, Sayın Doç. Dr. Ersin ARSLAN'a, Sayın Doç. Dr. Ferhat BÜLBÜL'e ve Sayın Yrd. Doç. Dr. Kadri Vefa EZİRMİK'e teşekkür ederim. Deneysel çalışmalarındaki yardımlarından ve desteklerini esirgemeyen Sayın Yrd.Doç.Dr. E. Ebru DEMİRCİ'ye teşekkür ederim. Çalışmalarım sırasında dostlarım Sayın Arş. Gör. Hikmet ÇİÇEK'e, Sayın Mortaza TAHMASBYAN'a, Sayın Hossein AHMAD AGHDAM'a Sayın Sueyla TİKİCİ'ye, Sayın Burcu SARI'ya ve Sayın Muhammet YÜCE'e sonsuz teşekkür ederim.

Tüm okul hayatım boyunca gösterdikleri sabır, anlayış ve her türlü desteklerinden dolayı babam Javad FARZI'a, annem ve tüm aileme çok teşekkür ederim.

Hamed FARZI

Şubat, 2014

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	5
2.1. Titanyum ve Titanyum Alaşımları	5
2.2. Mikro Ark Oksidasyon (MAO) Yöntemi.....	9
2.3. Aşınma, Korozyon ve Tribokorozyon.....	13
2.3.1. Aşınma.....	13
2.3.2. Korozyon.....	16
2.3.3. Tribokorozyon.....	19
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	25
3.1. Taban Malzemesi ve Kaplama Öncesi Yüzey Hazırlıkları	25
3.2. MAO Yöntemi ile TiO ₂ Kaplamı	25
3.3. Yapısal Analizler.....	26
3.4. SEM Analizleri.....	27
3.5. Yüzey Profil Metresi	28
3.6. Aşınma Deneyleri.....	28
3.7. Korozyon Deneyleri	29
3.8. Tribokorozyon Deneyleri	30
4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	32
4.1. Kaplamaların yapısal karakterizasyonu.....	32
4.1.1. Korozyon deney sonuçları.....	37
4.1.2. Aşınma deney sonuçları	38
4.1.3. Tribokorozyon deney sonuçları.....	45
5. SONUÇLAR.....	52

KAYNAKLAR.....	54
ÖZGEÇMİŞ.....	58

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Al_2O_3	Alüminyum Oksit
Cp-Ti	Saf Titanyum
KOH	Potasyum Hidroksit
MAO	Mikro Ark Oksidasyon
$NaAlO_2, NaAl(OH)_4$	Sodyum Alüminat
Na_2HPO_4	Sodyum Fosfat
OCP	Açık devre potansiyeli
TiO_2	Titanyum Oksit
SEM	Scanning Electron Microscopy (Taramalı Elektron Mikroskop)
XRD	X-Ray Difraktometre

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Hafif metallerin kullanım alanlarına ait bazı örnekler.....	5
Şekil 2.2. TiO ₂ anatazın ve rutilin kinetiği ve termodinamik kontrol polimerleşme için şematik görüntüsü.....	6
Sekil 2.3. Anataz ve Rutil tetragonal kristal kafes yapıları.....	7
Sekil 2.4. Titanyumun kristal yapılarının şematik görünümü.....	9
Şekil 2.5. MAO sistem ünitesinin şematik gösterimi	12
Şekil 2.6. Elektroliz prosesi	13
Şekil 2.7. Tribokorozyon sisteminin şematik gösterimi	20
Şekil 2.8. a) Korozyon potansiyeli ölçümü şematik gösterimi, b) Örnek bir OCP ölçümü	22
Şekil 2.9. a) Potansiyostatik tribokorozyon ölçümü şematik gösterimi, b) Örnek bir Potansiyostatik test ölçümü	22
Şekil 3.2. MAO işleminde kullanılan sistemin gösterimi	25
Şekil 3.3. X Işını difraktometre	27
Şekil 3.4. Tarama elektron mikroskopları (SEM).....	27
Şekil 3.5. a) Yüzey profilometresi b)Tribo-test sonrası aşınmış bölge yüzey profili	28
Şekil 3.6. Teer- POD2 pin-on-disk aşınma cihazı	29
Şekil 3.7. Korozyon deney düzeneğinin şematik gösterimi.....	30
Şekil 3.8. Tribokorozyon deney sistemi	31
Şekil 4.1. Cp-Ti üzerine MAO işlemi ile Deney 1-2-3 frekans değerlerinde büyütülen kaplamaların yüzey morfolojileri.....	34
Şekil 4.2. Cp-Ti üzerine MAO işlemi ile Deney 1-2 ve 3 frekans değerlerinde büyütülen kaplamaların kesit görüntüleri.....	35
Şekil 4.3. farklı frekanslarda MAO ile Cp-Ti taban malzemesi üzerine büyütülen TiO ₂ kaplamaların XRD grafikleri.....	36
Şekil 4.4. Deney 1-2 ve 3 şartlarında MAO ile Cp-Ti taban malzemesi üzerine büyütülen kaplamaların potansiyodinamik polarizasyon eğrileri	38
Şekil 4.5. Deney 1-2 ve 3 şartlarında MAO ile Cp-Ti taban malzemesi üzerine büyütülen kaplamalara ait sürtünme katsayısı (μ)-zaman grafiği.....	40

Şekil 4.6. Deney 1-2 ve 3 şartlarında MAO ile Cp-Ti taban malzemesi üzerine büyütülen kaplamalara ait aşınma ve pin izlerinin görüntüsü.....	42
Şekil 4.7. a)Farklı frekans değerlerinde Cp-Ti üzerine MAO ile büyütülen TiO ₂ kaplamaların aşınma oranı grafikleri ve b) Tribo-test sonrası aşınmış bölge yüzey profili	44
Şekil 4.8. Cp-Ti taban malzeme için açık devre potansiyeli ve sürtünme katsayısı grafikleri.....	46
Şekil 4.9. Deney 1,2 ve 3 şartlarında MAO ile Cp-Ti taban malzemesi üzerine büyütülen kaplamalara ait OCP potansiyeli ve sürtünme katsayısı (μ)-zaman grafikleri.....	48
Şekil 4.10. Cp-Ti taban malzemesi, Deney 1,2 ve 3 şartlarına ait Potansiyostatik tribokorozyon deneylerinde akım yoğunluğu -zaman grafikleri.....	51

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1. Aşınma deney şartları	29
Çizelge 3.2. Tribokorozyon deneyleri için belirlenen deney parametreleri ve şartları.....	31
Çizelge 4.1. Cp-Ti üzerine MAO ile büyütülen TiO ₂ kaplamaların korozyon potansiyelleri (E_{cor}) ve korozyon akım yoğunlukları (I_{cor})	38

1. GİRİŞ

Hafif metaller ve alaşımlarının, düşük ağırlık ve yüksek mukavemet özellikleri, onların endüstri ve sanayideki kullanımlarını giderek cazip hale getirmektedir. Ağırlık ve sürtünmeden kaynaklanan kayıpları azaltmak, asgari yakıt tüketimi sağlamak ve çevreye verilen zararları önlemek amacıyla demir esaslı ürünler yerine hafif metallerin veya plastikler gibi düşük yoğunluklu malzemelerin kullanılması bu malzemelerin önemini giderek artırmaktadır. Ayrıca, hafif metallerin düşük ağırlıklarından dolayı çok cazip malzemelerdiler endüstriyel uygulamalarında. Bu yüzden sahip oldukları mekanik, tribolojik özelliklerinin zayıf ve aşırı saldırgan çevrelerde korozyon dirençlerinin düşük olması açıklanabilir.

Genellikle alüminyum, magnezyum ve titanyum alaşımları gibi hafif metaller aşırı yüklenme şartlarındaki yüksek aşınma ve aşırı saldırgan ortamlarda zayıf korozyon özelliklerinden dolayı sınırlı kullanım alanına sahiptirler. Özellikle hafif metallerden titanyum ve alaşımları; düşük yoğunluk-yüksek mukavemet, yüksek ısıl mukavemet, normal şartlar altında yüksek korozyon ve erozyon direnci gibi özelliklerinden dolayı, başta uçak ve uzay uygulamaları olmak üzere, denizcilik uygulamalarında, spor ekipmanlarında, gıda endüstrisinde ve tıbbi uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadırlar (Yılbas *et al.* 1996).

Ancak, yüzeyler arasındaki bağıl hareketin bulunduğu şartlar altında titanyum ve alaşımları aşırı abrasif aşınma, zayıf fretting davranışı ve yüksek-kararsız sürtünme katsayısı gibi zayıf tribolojik özellikler sergilemektedirler. Ayrıca klor iyonlarının bulunduğu çözeltilerde ve asidik ortamlarda da zayıf korozyon davranışı göstermektedirler. Bu dezavantajlar onların tribolojik ve korozyon uygulamalarındaki kullanımlarını sınırlandırmaktadır. Titanyum ve alaşımlarının bu zayıf tribolojik ve agresif çevrelerdeki zayıf korozyon davranışı onların kristal yapılarından ve elektron konfigürasyonlarından kaynaklanmaktadır (Bell *et al.* 1998; Bell and Richards 1987).

Hafif alaşımlardan imal edilmiş mekanik sistemlerin ve makine elamanlarının servis etki sũresini ve gũvenilirliđini geliştirmek için, sınırlı seviyede bulunan malzeme olanaklarını muhafaza etmek için sũrtũnme, aşınma ve korozyonu kontrol altına almak veya azaltmak için, uygun malzeme seçimi, uygun modifikasyon teknikleri veya yağlama teknikleriyle sağlanabilmektedir. Yũzey modifikasyon tekniklerindeki hızlı gelişmeler sayesinde gelecek yũzyılda bu metal ve alaşımların kullanımı daha da artırılabilir. Yũzey ȳzelliklerini geliştirmek için birçok farklı yũzey iyileştirme ve ince film kaplama teknikleri kullanılmaktadır. Bu teknikler yũzeye bir malzeme ilavesi; kaplama veya ince film bũyũtme ve yũzey mikroyapısının veya kimyasının değiştirilmesi; termokimyasal yũzey işlemleri olarak karşımıza çıkmaktadır.

Titanyum ve alaşımları istenilen amaçlar doğrultusunda kullanılırken yũzeyleri gerilme altında plastik deformasyona maruz kaldıkları belirlenmiştir. Bu yũzden yũzeylerinde zayıf ve ȳniform olmayan bir oksit tabakası oluşmuştur. Bu tip yũzeyler kullanım için uygun olmadığından titanyum ve alaşımlarına bazı yũzey işlemlerinin uygulanması zorunludur. Bu yũzden dezavantajının ȳstesinden gelmek ve sũrtũnme, aşınma ve korozyonu kontrol altına almak veya azaltmak için bũyũk çabalar harcanmaktadır. Bu amaçla termal oksidasyon (Bloyce *et al.* 1998), PVD (Khaled *et al.* 2001), CVD, plazma nitrũleme (Fernandes *et al.* 2005; Korhonena *et al.* 2000), plazma sprey (Chou and Chang 2002), plazma oksitleme (Johns *et al.* 1996) gibi birçok yũzey modifikasyon prosesleri onlara tatbik edilmektedir.

Bu teknikler yũzeye bir malzeme ilavesi; kaplama veya ince film oluşturma ve yũzey mikro yapısının veya kimyasının değiştirilmesi; termokimyasal yũzey işlemleri olarak karşımıza çıkmaktadır. Kaplama ve yũzey işleminin etkinliği (yũk taşıma kapasitesi, aşınma direnci, sũrtũnme katsayısı ve korozyon direnci) kullanılan tekniğin ȳzelliklerine bağlıdır. Ti ve onun alaşımları ȳzerindeki çalışmaların çoğunluğu genellikle uygun yũzey modifikasyon işlemlerinin seçimine yȳneliktir. Son zamanlarda titanyum ve alaşımlarının yũzey problemlerinin iyileştirmesinde termokimyasal bir işlem olan Mikro Ark Oksidasyon (MAO) veya Plazma Elektrolitik Oksidasyon (PEO) prosesi yaygınlaşarak bir şekilde kullanılmaktadır.

Bu proses plazma ortamında gerçekleştirilen bir elektrokimyasal yüzey işlemidir. Titanyum ve alaşımlarının yüzey özelliklerini iyileştirmek, aşınma ve korozyon direncini artırmak için MAO yöntemi ile oluşturulan seramik oksit tabakasının uygun bir yöntem olduğu görülmüş ve aynı zamanda prosesin esnekliği, düşük maliyet ve çevre dostu olmasından dolayı bu teknolojinin endüstriyel alanlarda kullanımının ümit verici olduğu belirlenmiştir.

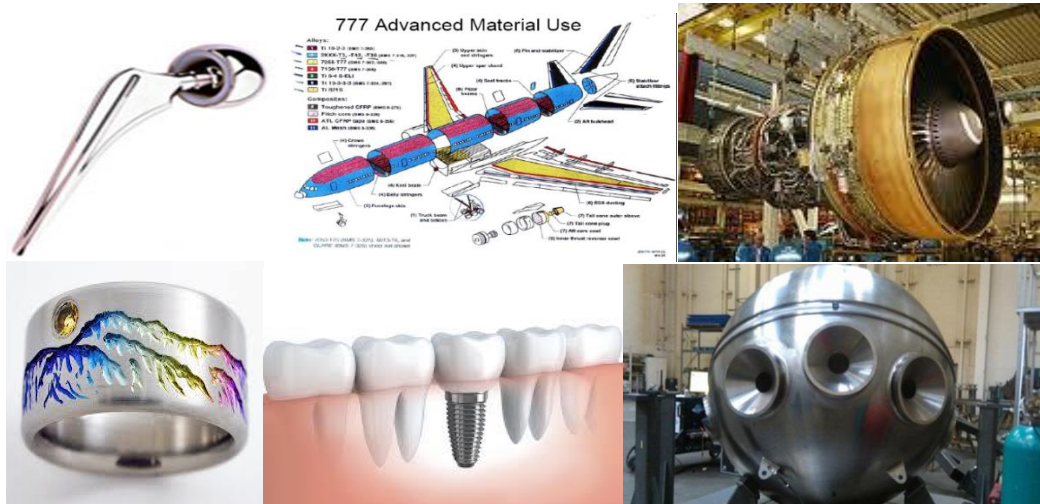
Günümüzde MAO ile titanyum ve alaşımları üzerine farklı amaçlar için kaplamalar oluşturulmuştur. Bu amaçla Abbasi *et al.* (2012), MAO yöntemini kullanarak titanyum yüzeylerine nano boyutta bio-seramik TiO_2 hidroksiapatit kaplamış ve farklı işlem sürelerinin ve çözeltilerinin etkilerini incelemişlerdir. Sonuç olarak artan çözelti miktarı ve işlem süresiyle birlikte titanyum yüzeylerinde elde edilen TiO_2 'in daha gözenekli olduğu ortaya çıkmıştır. Yerokhin *et al.* (2000), Titanyumun alaşımı üzerine MAO yöntemini kullanarak oksit tabakası kaplamıştır. Farklı çözeltiler (alümina, fosfat, silikat ve sülfat anyonlar ve bunların bazı bileşikleri) kullanarak kaplama yapmışlar ve kaplanmış numunelere aşınma, korozyon ve çizme deneyleri gerçekleştirmişlerdir. Sonuç olarak, alüminyum fosfat çözeltisinde yapılan MAO deneylerinde yoğun ve homojen bir kaplama elde edilmiştir. Kaplama sonrasında yüzeyde kararlı yapıda rutil fazı elde edilmiş ve bu fazın sert ve yüksek adezyona sahip olduğu belirlenmiştir. Fosfat çözeltisi içerisinde yapılan kaplamalar sonucunda yüzeyde düşük kalınlık ve sürtünme katsayısına sahip olan yumuşak rutil ve anataz fazları elde edilmiştir. Kaplama kalınlığı en yüksek kaplamalar ise silikat ve silikat-alüminat çözeltisinde elde edilmiş ve bu kaplama sonrasında korozyon direncinde artış sağlanmıştır. Bayati *et al.* (2010), MAO yöntemiyle farklı voltaj, işlem süresi ve çözeltiler kullanarak Cp-Ti üzerine TiO_2 kaplamışlar, rutil ve anataz fazı elde etmişlerdir. Elde edilen kaplamaların yüzey morfolojisini ve yapısal analizlerini XRD, XPS, SEM ve AFM kullanarak incelemişler ve artan voltaj değeri ve çözelti miktarıyla birlikte yüzey pürüzlülüğünde artış meydana geldiğini tespit etmişlerdir. Zhou *et al.* (2014), sinterleme yöntemiyle ürettikleri Ti-SCN (Si,Ca,Na) alaşımına MAO işlemini uygulamışlar ve alaşımın yüzeyinde TiO_2 esaslı kaplama elde etmişlerdir. Yapay vücut sıvısı içerisinde apatit oluşumunu incelemişler ve olumlu sonuçlar elde etmişlerdir.

Yukarıda özetlenen çalışmalar dikkatlice incelendiğinde; düşük yoğunluk, iyi mukavemet, yüksek korozyon direnci gibi özellikleri bir arada bulunduran Titanyum ve Titanyum alaşımlarının kullanım sınırlandırılan zayıf sürtünme ve düşük aşınma özelliklerinin iyileştirilmesi üzerinde yoğunlaştığı görülmektedir. Bu çalışmada Cp-Ti üzerine Mikro ark oksidasyon yöntemi ile kaplanmış TiO_2 , aşınma, Korozyon, tribokorozyon Açık devre potansiyeli (OCP) ve tribokorozyon potasyostatic davranışı araştırıldı. Yapısal, mekanik ve tribolojik özellikleri XRD, SEM, mikro sertlik ve aşınma cihaz ile tespit edilmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER

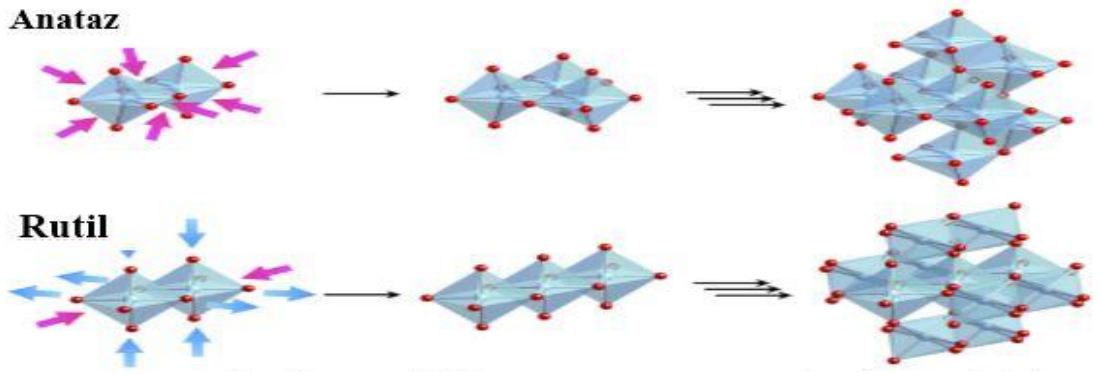
2.1. Titanyum ve Titanyum Alaşımları

Hafif bir metal olan titanyumun özgül ağırlığı 4.51 gr/cm^3 'dür. Titanyum, hem mühendislik uygulamalarında hem de diş hekimliği ve medikal uygulamalarda ilgi duyulan özel bir malzeme olduğu belirlenmiştir. Anti manyetik özelliğe sahip olan titanyum, bu özelliği ile denizcilik alanlarında kullanılabilir. Titanyumun ısı iletkenliği düşük metallere birisidir. Çelikle kıyaslandığında ısı iletkenlikleri birbirine yakın olmakla birlikte alüminyumdan çok daha düşüktür ve elektrik iletkenliği bakır ile kıyaslandığında kötü bir iletken olarak karşımıza çıkmaktadır. Titanyum demir, alüminyum, vanadyum, molibden gibi elementler ile alaşım yapabilmektedir. Bu güçlü, hafif alaşımlar Şekil 2.1'de gösterildiği havacılık askeri, endüstriyel işlemler, otomotiv, yiyecek, tıp (protezler, implantlar) ve diğer uygulamalarda kullanılmaktadır. Titanyum 1791'de William Gregor tarafından İngiltere'de keşfedildi ve Martin Heinrich tarafından Yunan mitolojisindeki Titan'a atfen bu şekilde isimlendirildi (Waqar 2007; Mohammed *et al.* 2012).



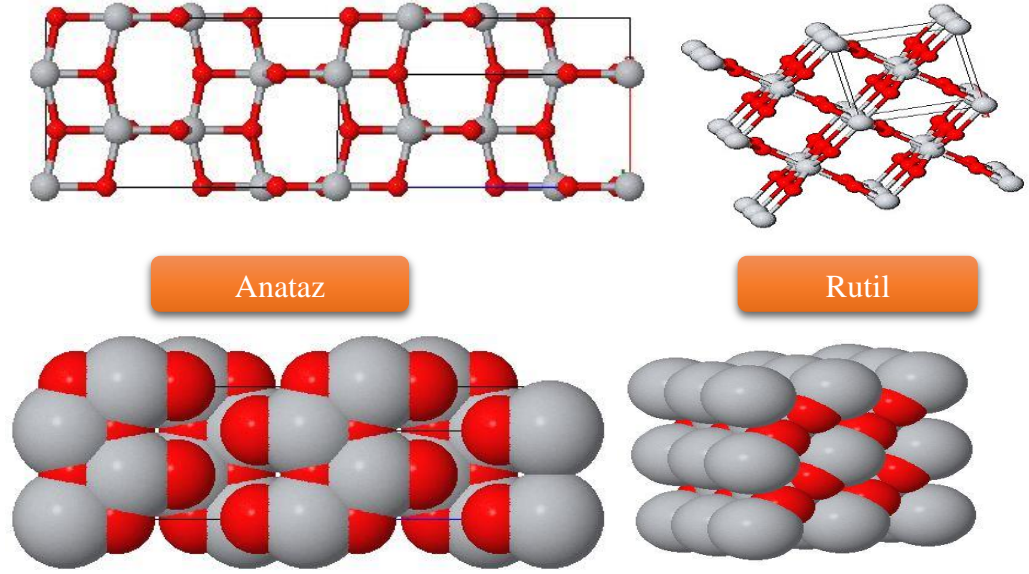
Şekil 2.1. Hafif metallerin kullanım alanlarına ait bazı örnekler

Titanyum yüzeylerinde koruyucu ve aşınma özelliklerini iyileştirmek için farklı yöntemler ile yüzey modifikasyonu kullanılmaktadır. Örnek olarak Ti ve alaşımlarının yüzeylerinde TiO_2 kaplamaları tanınmış türlerde birisidir. TiO_2 en yaygın olarak kararlı rutil ve Beta stabile anataz fazları halinde bulunur Şekil 2.2 gösterildiği gibi, Anataz TiO_2 'nin uç kristal grafik formundan birisidir. Rutil ve brokit diğer iki turudur (Matthew 2000).



Şekil 2.2. TiO_2 anatazın ve rutilin polimerleşme için şematik görüntüsü (Sato *et al.* 2013).

Rutil yapı çok sert bir yapıdadır ve termodinamik olarak en kararlı yapıya sahiptir. Anataz'da rutil gibi tetragonal kristal yapıya, brokit fazı ise ortrombik yapıya sahiptir. Şekil 2.3'de de gösterildiği gibi; her iki yapının da kristalde simetri açıları aynı olmasına karşı ara yüzey açıları arasında bir ilişki yoktur. Anataz yapı genellikle $350^\circ C$ civarındaki sıcaklıklarda elde edilir ve rutil faz yaklaşık olarak $400^\circ C$ ve $800^\circ C$ arasındaki sıcaklıklarda elde edilir, daha yüksek sıcaklıklarda sadece Rutil faz bulunur. brokit fazı ise çok daha yüksek sıcaklıklarda ve basınçlarda bulunur (Matthew 2000).



Sekil 2.3. Anataz ve Rutil tetragonal kristal kafes yapıları.

Titanyum ve alaşımları Alfa (α) titanyum, Beta (β) titanyum, Alfa-beta ($\alpha+\beta$) titanyum alaşımları olmak üzere üç gruba ayrılabilir. Titanyum oda sıcaklığında sıkı paket hegzagonal, yüksek sıcaklıklarda ise hacim merkezli kübik yapıya sahip alotropik özellik gösteren bir malzemedir. Yaklaşık 885°C civarında sıkı paket hegzagonal yapıdaki α fazı, hacim merkezli kübik yapıdaki β fazına dönüşür. Saf titanyum için bu sıcaklık “ β dönüşüm sıcaklığı” olarak adlandırılır. α fazını kararlı hale getiren azot ve oksijen gibi ara yer elementlerinin etkisi ile bu dönüşüm sıcaklığı yükselirken, yer alan alaşım elementlerinin etkisi ile sıcaklık düşmekte veya artmaktadır (Matthew 2000).

CP-Ti yaygın olarak mükemmel korozyon direnci ve yüksek biyo-uyumluluk özellikleri nedeniyle sağlık sektöründe implant malzemesi olarak kullanılır. Ancak, saf titanyum zayıf tribolojik özelliklere sahiptir. Bu nedenle, bu malzemelerin yüzey özelliklerini iyileştirmek için yüzey modifikasyonu teknikleri malzemelere uygulanmıştır

(Rituerto *et al.* 2013).

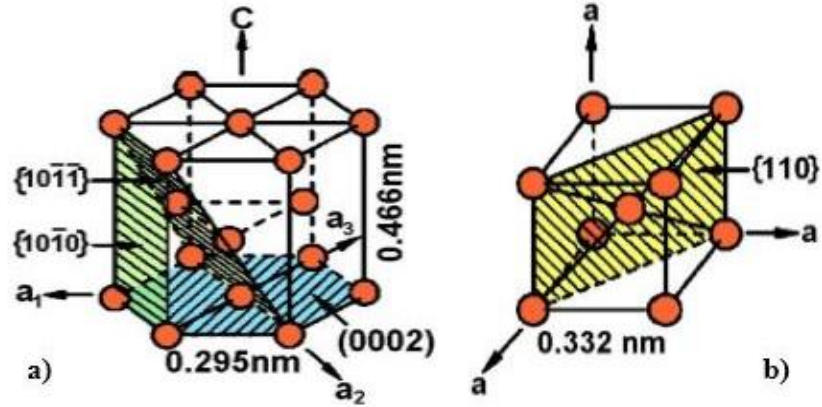
Titanyum ve alaşımlarının bu önemli mekanik özelliklerin yanında sahip oldukları düşük sürtünme ve aşınma özelliklerinden dolayı kullanımları sınırlanmaktadır. Normal koşullarda yüzeyinde bulunan ince oksit film tabakası hareketli temasın olduğu durumlarda çok çabuk aşınır ve iş göremez hale gelir. Dolayısıyla aşınma bu alaşımların yüzeyinde çok ciddi hasara sebep olur. Bu zayıf özellikleri çeşitli yüzey işlemleriyle iyileştirilmeye çalışılmıştır. Titanyum ve alaşımlarının yüzey özelliklerinin modifiye edilmesi için anotlama, termal oksitleme (Yan *et al.* 2012; Xiaoa *et al.* 2013), iyon implantasyon (Peruškoa *et al.* 2012; Shanaghi *et al.* 2013) ve paladyum termal oksitleme (Qia. *et al.* 2002; Kumar *et al.* 2009) ve son zamanlarda MAO gibi yöntemler kullanılmaktadır.

α Titanyum Alaşımları: Titanyum oda sıcaklığında sıkı paket hegzagonal kristal kafes yapısına sahiptir. Altıgen şeklinde kafes sisteminin basit ve sıkı hegzagonal olmak üzere iki tipi vardır. Basit altıgen şeklinde kafes sisteminde bir metal bulunmadığı için, sıkı paket altıgen şeklinde kristal yapısı esas alınır. Bu yapının birim hücredeki atom sayısı 6 olup, koordinasyon sayısı 12dir ve şematik olarak kristal yapıları şekil 2.4`de gösterilmiştir. Bu alaşımların mikro yapıları yüksek oranda alfa faz ve bazı durumlarda da tamamen alfa faz içerir. Alfa alaşımlar, yüksek sıcaklık dayanımı veya sürünme dayanımı istenen uygulamalarda daha çok kullanılırlar. Alfa alaşımları cryogenic uygulamalarda (-253°C'ye kadar soğuk endüstrisi) kullanılırlar (Matthew 2000).

β -Titanyum Alaşımları: Bu alaşımlarda atomlar hacim merkezli kristal yapıda dizilirler. Birim hücredeki atom sayısı 2 olup koordinasyon sayısı 8`dir. Atomların yerleşme oranı 0.68`dir. Krom, molibden, alfa-demir gibi metallerde bulunan bağ türüne sahiptir şekil 2.4`de şematik olarak gösterilmiştir. β titanyum birim kafesteki altı kayma düzlemi ve iki kayma yönü toplamda 12 değişik biçim oluşturarak α ile olan oryantasyonunda on iki seçenek sunar (Matthew 2000).

$\alpha+\beta$ Titanyum Alaşımları: Alfa-Beta alaşımları çözeltiye alma ısı işlemi ve yaşlandırılmış koşullarda kullanılabilir. Isıl işlem gördükten sonra bu alaşımlar yüksek dayanım/yoğunluk oranı ve tavlandıklarında mükemmel kırılma tokluğu gösterirler.

Ençok kullanılan alfa-beta titanyum alaşımı ise Ti-6Al-4V'dır (Matthew 2000).



Sekil 2.4. Titanyumun kristal yapılarının şematik görünümü a) α -HSP ve b) β -HMK

Kullandığımız deneyde Cp-Titanyum özellikleri; Beyaz, parlak, düşük yoğunluklu, yüksek dirençli ve korozyon direnci mükemmel bir malzemedir. Sünek özelliklere sahip bu malzeme, diğer birçok metal için önemli bir alaşımlama elementidir. Cp-Ti'in özellikleri, büyük oranda oksijen içeriğine bağlıdır. Oksijen içeriğinin artması, esnekliği azalmasına ve sertliği artırmasına sebep olmaktadır (Chou *et al.* 2002).

2.2. Mikro Ark Oksidasyon (MAO) Yöntemi

MAO prosesi hafif metal ve alaşımlarının üzerine uygulanması son derece kolay olan yeni bir kaplama tekniğidir. Proses taban malzemelerin yüzeyine oksit kaplamanın biriktirilmesi esasına dayanır. Bu işlem de çözülmüş tuzlar içeren elektrolit bir banyo içerisinde gerçekleşen elektrokimyasal olay ile yüksek voltaj ve akım davranışını birleştiren yeni bir teknik olmasından dolayı gün üzerindeki çalışmalar artmaktadır. MAO işlemi ile büyütülen oksitlerin son derece çevre dostu olması, oldukça sert, yüksek aşınma, korozyon direnci ve en önemlisi taban malzemeyle olan yüksek adezyondan dolayı son yıllarda hızla ilerleyen ve sürekli gelişmekte olan bir kaplama tekniği olarak karşımıza çıkmaktadır.

Ekonomik açıdan incelendiğinde ise maliyeti düşük üretim yöntemleri arasında bulunmaktadır. MAO işleminin bir diğer avantajı da karmaşık yüzey geometrisine sahip numunelerin tüm yüzeylerinin aynı kalınlık ve özelliklere sahip sert, aşınma ve korozyona dirençli Kaplama ile kaplanmasına imkân tanmasıdır. Bu sayede yüzeyin sadece belli bir kısmını hedef göstererek kaplama yapan tekniklere üstünlük sağlamaktadır. Özellikle yüksek aşınma direnci ve sertliğinden dolayı birçok kaplama tekniği ile kıyaslanabilecek özelliklere sahiptir (Yerokhin *et al.* 2000).

Kaplama öncesi yapılan ön hazırlıkların son derece kolay olması süreç süresinin kısa olmasına etkindir. Aynı şekilde seyreltik ve toksin olmayan elektrolite ihtiyaç duyduğu için süreç oldukça emniyetlidir. Mikro ark oksidasyonun tekniği parçanın yüzeyine çok iyi derecede yapışmış olan bir oksit tabakası oluşumuna imkân verdiği için özellikle yüzeyin mekanik ve kimyasal davranışlarında iyi derecede gelişmeler sağlar. Tekniğin avantajları şu şekilde sıralanabilir.

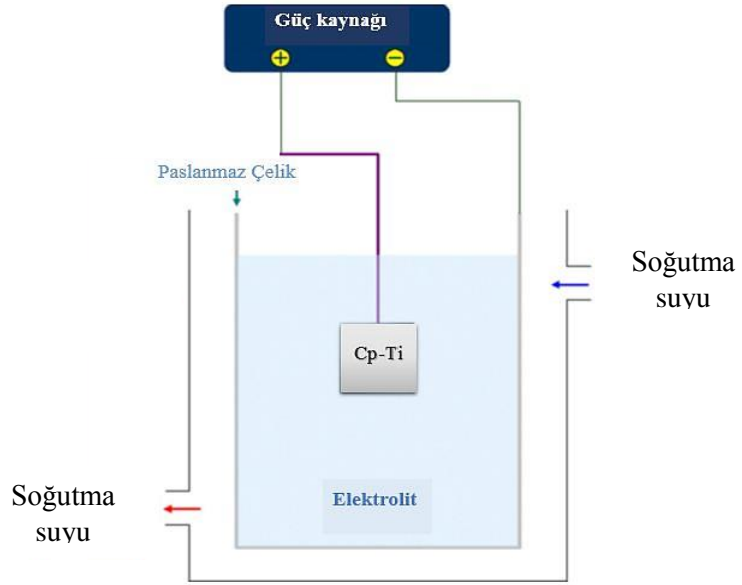
Metal yüzeyindeki kararlı oksit filmin di-elektrik bariyer tabakası olarak direnç yaratması ve bu sayede anot lamaya imkan tanması açısından Al, Ti, Mg, Zr vb. hafif metal ve alaşımları MAO yöntemi ile kaplanabilmektedir. Bu gruptaki metallerin kendi oluşturdukları oksitler açık devre şartlarında (korozyon potansiyeli) kararlıdır ve korozyona uğramaları zordur. Metale akım uygulanarak metal elektrotun potansiyeli pozitif doğrultuda arttırılırsa devreden geçen akımın neredeyse tamamı yüzeydeki oksit filminin büyümesi için tüketilecektir (Yerokhin *et al.* 2000).

Mikro ark oksidasyonun tekniği parçanın yüzeyine çok iyi derecede yapışmış olan bir oksit tabakası oluşumuna imkân verdiği için özellikle yüzeyin mekanik ve kimyasal davranışlarında iyi derecede gelişmeler sağlar. Tekniğin avantajları şu şekilde sıralanabilir. Yüksek kalınlığa sahip kaplamalar elde edilebilir (300 mikrometre kadar). Her türlü şekle sahip parçanın tüm iç ve dış yüzeylerine uygulanabilir. Geleneksel tekniklere göre üretimi yüksek seviyededir (20 kata kadar). Geleneksel anodizasyon yöntemleriyle anlaşılan alaşımların anlaşılan olmasına imkân tanır. Ön veya son yüzey işlemleri gerekli değildir (Yerokhin *et al.* 2000).

Çevreye karşı duyarlı ve pahalı olmayan elektrolitler kullanılır. Kaplama rengi değiştirilerek dekoratif amaçlı kullanılabilir. Yüksek sertliğe sahip (alüminyum için 2000HV) kaplamalar elde edilmektedir. Düşük sürtünme katsayılı yüzeyler $f=0,005-0,01$ elde edilmektedir. Yüksek sıcaklık dayanımı özelliğinden dolayı termal bariyer kaplama olarak kullanılmaktadır. Anodik oksitlenme prensibine dayanan Mikro ark oksidasyonun (MAO) tekniği yeni bir yüzey kaplama işlemi olarak özellikle Mg, Ti, Al gibi malzemeler ve bunların alaşımlarının yüzeylerinde oluşturulmasına imkân tanımaktadır. BÜ yöntem bir elektrolit içerisine daldırılan söz konusu malzeme ve alaşımların plazma kimyası ve elektrokimyasal reaksiyonların etkisi ile oluşan plazma boşalmaları sayesinde yüzeyin kalın, sert, aşınmaya ve korozyona karşı dirençli bir tabaka ile kaplanması esasına dayanmaktadır (Yerokhin *et al.* 2000).

MAO işlem tekniğinde çözülmüş tuzlar içeren elektrolit bir banyo içerisinde gerçekleşen elektrokimyasal olay ile yüksek voltaj ve akım davranışını birleştiren yeni bir teknik olmasından dolayı her geçen gün hızla gelişmektedir. MAO işlemi sırasında malzeme yüzeyinde oluşan yüksek sıcaklık nedeniyle işlemde kullanılan çözeltinin özelliğini kaybetmemesi için yüksek kapasiteli bir soğutucuya ihtiyacın olması bu yöntemin olumsuzluklarından biri olarak düşünülebilir. Kullanılan enerji miktarı göz önüne alındığında üretimin geleneksel anot Lama işlemlerinden daha maliyetli olduğu da olumsuzlukları arasında gösterilebilir (Yerokhin *et al.* 2000).

Şekil 2.5’de MAO ünitesinin şematik olarak gösterimi verilmiştir. Atmosferik ortamda yüzeyinde kararlı bir oksit tabakası oluşturulan metal, güç kaynağına anot olarak bağlanır. Genellikle paslanmaz çelikten imal edilen tank (elektrolit havuzu) devreyi tamamlamak amacıyla katot görevini görür. Elektrolit olarak kullanılan çözeltinin homojenliğini sağlamak amacıyla karıştırıcı kullanılabilir. Soğutma sistemi ise numune yüzeyinde plazma oluşumu nedeniyle elektrolitin sıcaklığını düşürmek için kullanılır ve sistemin uygun değer sıcaklıkta çalışmasına yardımcı olur. Elektrolitin soğutulması uzun süreli kullanımı için önemlidir (Yerokhin *et al.* 2000).



Şekil 2.5. MAO sistem ünitesinin şematik gösterimi (Bayati *et al.* 2010).

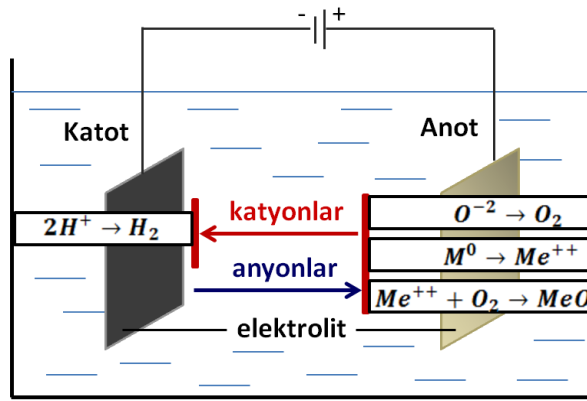
MAO sürecinden oluşum mekanizması incelendiğinde, bu tekniğin iki kısımdan oluştuğu gözlenir. İlki; sıvı ortam içerisinde iş parçası ile karşı elektrot arasında farklı elektrot potansiyelleri uygulanması sonucu oluşan elektroliz ortamı, ikincisi ise iş parçası yüzeyi civarında oluşan elektriksel deşarjlardır. Uygulanan gerilim belli bir kritik değeri aştığı takdirde deşarj, metal/elektrolit ara yüzeyinde meydana gelir (Gunyuz *et al.* 2009).

Çözelti olarak kullanılan elektrolitin içerisine iki elektrot daldırılır ve bu iki elektrot arasına bir potansiyel fark uygulandığında oluşan elektrik alan ile çözeltideki pozitif iyonlar elektrik alan yönünde ve negatif iyonlar ise zıt yönde hareket eder. Şekil 2.6'de gösterildiği gibi gaz halindeki oksijenin serbest hale geçmesi ile metal oksidasyonun anodik yüzeyde oluşmasına neden olur (Gunyuz *et al.* 2009).

Mikro ark oksidasyonun işlemi, hafif metallerin yüzey modifikasyonu için kullanılan, elektrokimyasal esaslı bir yüzey modifikasyon tekniğidir. Bu teknikte, genellikle bazik esaslı bir elektrolit çözeltisi içerisinde, anot (numune olarak) ve katot (paslanmaz çelik olarak) aralarında yüksek bir voltaj uygulanır. Bu yüksek voltaj belirli bir kritik voltaj değerini (bozunum voltajı) aştığında malzeme üzerinde mikro boyutta kıvılcıklar

görölmeye başlar ve bir dizi karmaşık reaksiyon sonucunda numune yüzeyinde gözenekli oksit tabakası oluşmaya başlar (Gunyuz *et al.* 2009).

Yukarıda belirtildiği gibi kaplamaların taban malzemelerle olan uyumsuzluğu gidermek için çalışmalar devam etmektedir. Son zamanlarda ise kaplama öncesi taban malzeme ile kaplama arasındaki bu uyumsuzlukları gidermek ve yüzey özelliklerini iyileştirmek için özellikle hafif alaşımların yüzeylerine elektrokimyasal bir işlem olan MAO prosesi uygulanmaya başlamıştır.



Şekil 2.6. Elektroliz prosesi

MAO işlem tekniğinde akım herhangi bir potansiyel değişiminde belirlenen voltaj, zaman değerleri ortaya çıkan bir elektrokimyasal reaksiyonundan dalgalanacaktır. Anot belirlenen potansiyelde kaldığı zaman, kıvılcımların oluşum hızı azalacaktır. Eğer potansiyel yavaşça daha da arttırılırsa, kıvılcımlar tekrar oluşmaya ve yüzey çevresinde harekete başlayacaktır ve numune üzerinde oksit kaplam büyütülecektir.

2.3. Aşınma, Korozyon ve Tribokorozyon

2.3.1. Aşınma

Aşınma; bir yüzeyden diğer yüzeye malzeme transferi veya temas parçalarının aşınması neticesinde ortaya çıkan malzeme kaybıdır. Aşınma sürtünerek çalışan (noktasal,

çizgisel, düzlemsel, kayma, yuvarlanma, v.b) çalışan bütün sistemlerde görünür. Sistemin özelliğine göre çeşitli mekanizmalar ile ortaya çıkar. Genelde bu mekanizmalar sistemin aşınma davranışını tespit etmede temel çıkış noktası olmasına rağmen aynı anda oluşabilen aşınma mekanizmalarının birbirini etkilemeleri bu konuyu oldukça karışık hale getirmektedir (Kato and Adachi 2001).

Araştırmacılar altı tip aşınma üzerinde durmaktadırlar. Bunlar; Adezif aşınma, abrasif aşınma, yüzey yorulması, tribo-kimyasal reaksiyonlar (korozif aşınma), erozyonla ya da vurma/darbe tesiriyle (perküsyonla) aşınma, elektriksel arkla aşınmadır. Kazımalı (Fretting) aşınma ve kazımalı korozyon da yaygın olarak rastlanılan bir diğer aşınma türüdür. Bu aşınma türleri genel olarak Adezif, korozif ve abrasif aşınma türlerinin birleşimidir. Genellikle endüstride karşılaşılan aşınma türünün üçte ikisi, Adezif ve abrasif aşınma mekanizmasından dolayı oluşur. Aşınma; dinamik parametrelerden, çevreye bağlı unsurlardan ve malzeme özelliklerinden meydana gelen bir tribo-sistemde nispeten küçük bir değişme ile aşırı derecede değişir. Aşınma bir malzeme özelliği değildir. Aşınma bir sistem sonucudur (Kato and Adachi 2001).

Aşınma türleri genel olarak 4 ana sınıfa ayrılır. Adezif aşınma, abrasif aşınma, yorulma aşınması, korozif aşınma.

Adezif aşınma, Birbirine göre izafi hareket yapan iki cisim arasına çevre etkisiyle yabancı sert parçacıkların girmesi ve bu parçacıkların yumuşak yüzeye gömülerek sert yüzeyden sanki eğelercesine veya zımparalarcasına malzeme kaldırmasıyla kendini gösteren bir aşınma türüdür. Makine elemanlarının yüzeyleri ısıtılarak sertleştirilerek bu tür aşınmaya karşı önlem alınmaya çalışılır. Cisimlerin gerçek temas yüzeyleri, yüzey pürüzlüğü sebebiyle aslında çok çok küçük olduğundan, bu noktadaki gerilmeler çok küçük yük durumlarında dahi akma gerilmesi sınırına erişirler ve akarak plastik deformasyona uğrarlar. Cisimler birbirine mikro kaynaklar ile bağlanırlar. Bu sırada iki cisim arasında devam eden izafi hareket sebebiyle kaynak bağı kopar. Kopma sonucu diğer cisme göre yumuşak olan malzemedan imal edilmiş cismin yüzeyinde boşluklar oluşur, diğer yüzeydeyse çıkıntılar meydana gelir ve iki yüzey arasına Adezif

parçacıklar dökülür. Bir yüzeye hızla püskürtülen katı parçacıklarının, sıvı veya gaz jetlerinin o yüzeyi aşındırarak kütle kaybetmesine yol açmasıdır. Çöl ortamlarında rüzgâr tarafından savrulan kum taneciklerinin araçları, yapıları ve makineleri aşındırdıkları görülür Yırtılma veya çizilme aşınması olarak da isimlendirilen abrasif aşınma, sistemde hızlı hasara neden olan önemli bir aşınma türüdür (Kato and Adachi 2001).

Abrasif aşınma; biri diğerinden daha sert ve pürüzlü olan metal yüzeylerinin birbiriyle temas halindeyken sürtünme sırasında meydana gelir. Sert parçacıkların yumuşak metale batması abrasif aşınmaya sebep olabilmektedir. Bu mekanizmaya örnek olarak, sisteme dışarıdan giren toz parçacıklarının veya bir motorda oluşan yanma ürünlerinin sebep olduğu aşınma tarzı verilebilir. Abrasif aşınma hızı, malzeme yüzeyine etki eden yük azaltılarak düşürülebilir. Böylece parçacıkların yüzeye daha az batması ve çapak kaldırılması sırasında daha az iz bırakması sağlanır (Kato and Adachi 2001).

Malzeme açısından abrasif aşınmayı azaltmak için;

- Daha sert alaşım kullanmak,
- Sertlik arttırmak amacıyla ısıl işlem uygulamak,
- Malzeme yüzeyini sert bir tabaka ile kaplamak,

Tavsiye edilir. Bu önlemlerle abrasif aşınma hızını azaltmak mümkündür (Kato and Adachi 2001).

Yorulmalı aşınma; Dişli çarklar, rulmanla yataklar, kam mekanizmaları gibi birbirleriyle sürekli temas halindeki yüzeylerde sıkça görülen bir aşınma türüdür. Bu tür makine elemanlarında temas alanları küçük olduğundan temas yüzeylerinde yüksek basınç meydana gelir. Bunun sonucunda yüzeyin hemen altında kayma gerilmeleri oluşur. Kayma gerilmelerinin maksimum olduğu noktada plastik deformasyon meydana gelir, deformasyon zamanla yüzeye ilerleyerek yüzeyde çukurcuklar meydana getirir (Kato and Adachi 2001).

Korozif aşınma; Korozif aşınmadaki malzeme kaybı, aşınma yüzeyindeki kimyasal reaksiyon filminin büyümesi ile belirlenmektedir. Aşınma yüzeyinde kimyasal reaksiyonlar kolaylıkla aktive edilmektedir ve sürtünme deformasyonu, sürtünme ısı, mikro-kırılmalar ve reaksiyon ürünlerinin ardışık olarak kopması ile de hızlandırılmaktadır. Bu tür bir aşınma genellikle kimyasal aşınma veya tribo-kimyasal aşınma olarak adlandırılır.

Bazı durumlarda da sürtünme ısısından kaynaklanan yüzeysel ergime veya ısıl gerilmelerin neden olduğu yüzey çatlakları malzeme kaybına neden olur. Bu aşınma türleri, sürtünme ısı ve kısmi yüksek sıcaklığın belirleyici olduğu, termal (ısı) aşınma olarak tanımlanır (Kato and Adachi 2001).

2.3.2. Korozyon

Korozyon, metal veya metal alaşımlarının oksitlenme veya diğer kimyasal etkilerle aşınma durumuna verilen addır. Metal veya alaşımların içinde buldukları ortam ile kimyasal veya elektro-kimyasal reaksiyona girerek tamamen yok olmalarına veya fiziksel özelliklerinde kötü yönde bir değişiklik olmasına Korozyon denir. Metallerin büyük bir kısmı su ve atmosfer etkisine dayanıklı olmayıp, normal şartlar altında bile korozyona uğrayabilirler. Korozyon olayı dinamik bir döngü sürecidir. Yani her an, her ortamda metal olan yâda olmayan malzemeler korozif bir etkiye maruz kalabilirler.

Korozif etkenler; elektro-kimyasal, fiziksel ve çevresel olarak üç ana grup altında toplanabilir. Ancak yeni bulgular metal olmayan malzemelerin de çevresel koşullardan benzer biçimde etkilendiklerini ortaya koymaktadır. Bu nedenle, korozyon deyimi yapı malzemesi niteliği olan tüm malzemelerin çevrenin etkisi ile bozunumlarını kapsar biçimde kullanılabilir.

Metallerin ısı etkisi ile aşınması, zımpara ve diğer araçlarla oluşturulan aşınmalar korozyon değildir. 15 tip korozyon vardır. Bunlar; homojen (Üniforma) korozyon, galvanik korozyon, çatlak korozyonu, çukur (Oyuklanma) Korozyonu,

taneler arası korozyon, tabakalaşma korozyonu, seçimli korozyon, erozyon korozyonu, kaplama bozukluğu korozyonu, gerilim korozyonu, kavite korozyonu, aralık korozyonu, kaçak akım korozyonu, kimyasal korozyon, elektrokimyasal korozyon.

Homojen (Üniform) Korozyon: Metal yüzeyinde eşdeğer şiddette oluşan korozyon türüdür. Korozyon sonucu metal kalınlığı her noktada aynı miktarda azalır. Atmosfer ortamında ve herhangi bir dış etkenden etkilenmeyen tamamı aynı cins malzemedен üretilmiş olan metaller homojen korozyona uğrar (Derin vd 2003).

Galvanik Korozyon: Farklı malzeme kullanımından kaynaklanan korozyon, farklı potansiyelde iki metal birbiriyle temas halinde iken aralarında bir galvanik pil oluştururlar ve aktif olan metal anot, soy metal ise katot görevi görerek aktif metalde korozyona sebep olur. Örneğin, bakır ile çeliğin temas etmesi durumunda bakırdan dolayı çelik korozyonuna uğrayacaktır (Derin vd 2003).

Çatlak Korozyonu: Metal yüzeyinde bulunan bir çatlak içinde veya dar bir aralıkta oluşan korozyon çeşididir. Bu korozyonun temel nedeni, çatlak içi ile çevre elektrolit arasında oksijen konsantrasyonu veya metal iyonu konsantrasyonunun farklı oluşudur (Derin vd 2003).

Çukur (Oyuklanma) Korozyonu: Metal yüzeylerinin bazı noktalarında çukur oluşturarak meydana gelen korozyondur. Anot ve katot bölgeleri birbirinden ayrıldığı için anot, yüzeyin herhangi bir noktasından açılan çukurun içindeki dar bir bölge, katot ise çukurun çevresindeki geniş bir alandır. Korozyon sonucu çukur gittikçe büyüyerek metalin o noktadan kısa sürede delinmesine neden olur. Bu nedenle çukur korozyonu tehlikelidir (Derin vd 2003).

Taneler Arası Korozyon: Bir metali kristal yapısındaki tanelerde sınır çizgisi boyunca meydana gelen korozyona denir. Tanecikler arası korozyonun en tipik örneği paslanmaz çeliklerde görülür (Derin vd 2003).

Tabakalaşma Korozyonu: Korozyona uğramış metal tabakalar birbirinden ayrılır ve oluşan korozyon ürünleri malzemenin tabakalar halinde birbirinden ayrılmasına sebep olur (Derin vd 2003).

Seçimli Korozyon: Bir alaşım içinde bulunan metallere birinin diğerinden önce korozyona uğramış hâlidir (Derin vd 2003).

Erozyon Korozyonu: Özellikle boru sistemlerinde ve limanlarda çok rastlanan bu tür korozyonda metal ile korozif ortam arasındaki bağıl hareket nedeniyle metalin aşınma hızı artar. Metal yüzeyinde delikler, oluklar ve hendekler oluşur. Ortamda katı parçacıkların varlığı korozyon hızını daha da artırır (Derin vd 2003).

Kaplama Bozukluğu Korozyonu: İşçilik hataları nedeniyle kaplamanın bazı bölgelerinin bozulması veya delinmesi halinde bu bölgeler anot olacaktır ve korozyona uğrayacaktır. Bu tip korozyon, metal yüzeyinde çok küçük bölgelerde yoğunlaşan bir korozyondur (Derin vd 2003).

Gerilim Korozyonu: Çekme gerilmesine maruz ve saldırgan bir ortamda bulunan korozyona duyarlı malzemelerde ortaya çıkar. Çekme gerilmesine dik bölgesel çatlakların oluşumu ile malzeme hasara uğrar (Derin vd 2003).

Kavitasyon Korozyonu: Hızlı akan sıvıların malzeme yüzeyine yakın bölümlerinde oluşan düşük basınç kabarcıklarının büyümesi ve patlaması ile meydana gelir (Derin vd 2003).

Kaçak Akım Korozyonu: Toprak zemin içerisinde tren, tramvay ve yeraltı treni gibi raylı taşıtların kaçak akımı yer altı borularında çok şiddetli ve hızlı korozyona sebep olur. Hattın her noktasında toprağa doğru bir akım oluşur (Derin vd 2003).

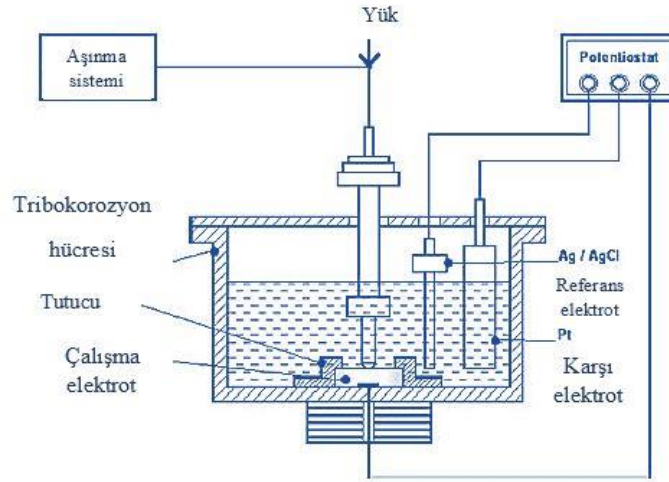
Kimyasal Korozyon: Kuru korozyon olarak da bilinir. Metal ve alaşımlarının gaz

ortamlar içindeki korozyondur. . Örnek olarak yüksek sıcaklıklarda daha etkili olan oksitlenmedir (Derin vd 2003).

Elektrokimyasal Korozyon: Elektro-kimyasal korozyonun olabilmesi için bazı şartların sağlanması gereklidir. Öncelikle metallere temas eden nemin olması, metallerin elektro potansiyelleri arasında fark olması, oluşan akımın devreyi tamamlaması gerekir. Kısaca bir elektro korozyon hücresinde dört eleman bulunur. Bu elemanlar; anot, katot, metal yolu ve elektrolittir. Bu elemanların biri olmaz ise, korozyon oluşmaz (Wyoming 1985). Korozyon hücresinde korozyonun başlaması ve devam etmesi için aynı elemanlar gereklidir. İki metal, elektrolite daldırıldığında, çözeltide çözünme kabiliyetini yönlendiren esnada elektrona sahip olurlar. Metaller çözeltide çözüldüğünde, metal atomları yüzeyde bir veya daha fazla elektron bırakarak pozitif yüklü iyon şeklinde metalden ayrılırlar. Yüzeyde bırakılan elektronlar, metal yoluyla (iletken vasıtasıyla) katoda erişir. Korozyon anotta olur, anodik metal elektrolitte çözünür. Anoda göre daha az aktif olan ve korozyona uğramayan elektron katottur. Elektronların anottan katoda taşındığı yola Metal Yolu denir. Korozyon hücresini oluşturan elektrolit, nemi içeren iyonize çözeltidir. Korozyon hücresinde elektrolit bulunmaz ise metal çözünemediğinden iyon anodik metali terk etmez ve korozyon oluşmaz (Printing 1996).

2.3.3. Tribokorozyon

Son zamanlarda, "Tribokorozyon", Tribolojinin ve korozyon bilimi birleştiren bir araştırma alanı, bilim adamları ve araştırma alanları geniş bir yelpazeye ait olan mühendislerin dikkatini çekmiştir Bu günlük hayatta pratik etkisinden ve aynı zamanda beraberinde gelen ekonomik yüklerden kaynaklanmaktadır. Son zamanlarda Tribokorozyon alanındaki bilgiler dikkat çekici bir şekilde gelişmiş, mühendisliğin çeşitli alanlarında araştırma yapan bilim insanlarını bu alanda araştırma yapmaya sevk etmiştir (Mischler 2008). Tribokorozyon birçok uygulama alanında karşılaşılabılır. Bu alanlar nükleer, deniz, uçak, otomotiv, tekstil, maden, metalürji, mikro ve nano teknolojik kaplama, biyomekanik, doku mühendisliği olarak sayılabilir.



Şekil 2.7. Tribokorozyon sisteminin şematik gösterimi (Priya *et al.* 2013)

Tribokorozyon, Şekil 2.7’de şematik olarak gösterilen sistemde aynı anda gerçekleşen aşınma ve korozyonun sinerjisinin sonucundan ortaya çıkan bir mekanizmadır (Mischler 2008). Yani uygulanan mekanik faktörler altında ve aynı anda bir elektrokimyasal ortamında ortaya çıkan korozyon ve aşınmanın birbirine etkilerinin araştırılmasıdır (Wood 2007; Alves *et al.* 2013).

Aşınma ve korozyon kendi başlarına karmaşık bir yapı olduklarından bu konular üzerine çok sayıda araştırma yapılmakta olduğu bilinmektedir. Tribokorozyon maruz kalan sistemlerde toplam malzeme kaybı, genel olarak, birbirinden bağımsız deneylerle ölçülen korozyon ve aşınma miktarlarının basit bir toplamı olarak hesaplanamamaktadır. Pek çok durumda korozyon aşınma etkisiyle hızlanmakta aşınma da korozyon etkisiyle hızlanmakta veya bazı durumlarda yavaşlamaktadır. Tribokorozyon ise bu iki karmaşık olayın etkileşimi olduğu düşünülürse karmaşıklığın daha fazla olacağı aşikârdır.

Yukarıda bahsi geçtiği gibi çok çeşitli uygulama alanlarında karşılaşılan Tribokorozyon çok büyük maddi kayıplara neden olmakla birlikte mühendislik sistemlerinin sahip olması gereken sağlamlık, güvenilirlik, emniyet, performans, en uygun şekilde sokma ve ekonomi gibi olguları da beraberinde getirecektir. Sayılan tüm bu nedenler, aşınma ve

elektrokimyasal olaylar bir arada olduğunda sonucu tahmin etme isteği mühendislerin ilgisini çekmiş ve yapılmaya başlanmıştır (Mischler 2008).

Tribokorozyon sistemlerinde aşınma ve korozyon sonucu taban malzemeden malzeme kaybı işlemi; malzeme yüzeyinde bulunan pasif filmin bölgesel olarak aşınması ve bölgesel olarak hasara uğrayan metal yüzeyinin hızla bozuşmasına olmak üzere gerçekleşmektedir. Daha sonra yüzeyin yeniden pasifleşmesi gerçekleşmektedir. Korozyon ile oluşan sert oksit partiküllerinin abrasif etkileri ile malzeme kaybı hızlanmakta ve ayrıca aşınma sırasında karşı malzeme yüzeyinden transfer olan malzeme korozyon hızında düşüşe sebep olabilmektedir (Fernandes *et al.* 2006).

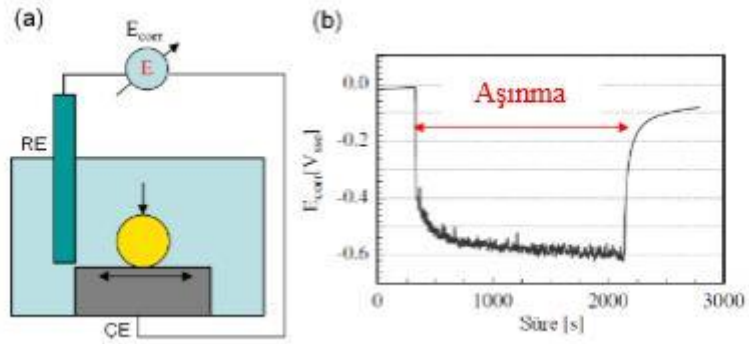
Malzemelerin Tribokorozyon davranışları aşağıda sıralandığı gibi genel olarak dört farklı test yöntemi kullanılarak yapılmaktadır bunlar: Korozyon potansiyeli ölçümü, Galvanik hücre tekniği, Potansiyostatik deneyler, Potansiyodinamik testler.

Bu yöntemler içinde en çok kullanılanları korozyon potansiyeli ölçümü teknikleri ve Potansiyostatik testlerdir. Bu tekniklere ilaveten, elektrokimyasal gürültü (electrochemical noise) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) gibi yöntemler de kullanılmaktadır (Mischler 2008; Priya *et al.* 2013).

Korozyon potansiyeli ölçümü; Şekil 2.8-a'da şematik olarak gösterilen test boyunca çalışma elektrotu (ÇE-numune) ile çözelti içinde çalışma elektrotuna yakın olacak şekilde yerleştirilen referans elektrot (RE) arasındaki potansiyel farkının ölçülmesi esasına dayanmaktadır (Toptan 2011). Bu yöntem, aşınan metalin yüzey durumu hakkında bilgi sağlayan basit bir yöntemdir fakat korozyon reaksiyonlarının kinetiği hakkında bilgi edinmeye yardımcı olamaz (Mischler 2008).

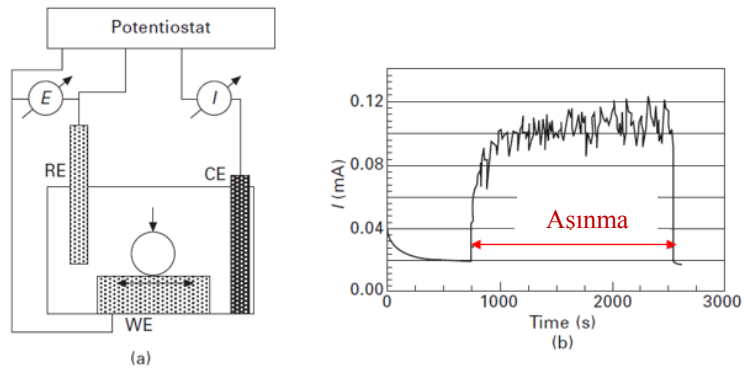
RE herhangi bir şekilde aşınmaya uğramamaktadır. RE ve ÇE galvanik akımı ölçmek amacıyla dirençsiz bir şekilde ölçüm aletine ya da Potansiyostatik bağlıdır. Aşınma şartlarından önce Şekil 2.8-b'den de görüldüğü gibi ÇE ve RE aynı korozyon potansiyeline sahiptir ve herhangi bir potansiyel değeri geçmemektedir. Ancak aşınma

şartları başladıktan sonra RE ve ÇE arasında galvanik bir çift oluşumu meydana gelmekte ve ÇE nin korozyon potansiyeli değişmektedir. Aşınma şartları sona erdiğinde ise ÇE yeniden pasifleşerek galvanik akımı sıfıra doğru çekmektedir. Bu galvanik akım aşınan bölge ile aşınmayan bölgeyi temsil etmektedir. Bu değişim ise aşınma şartlarının başlamasıyla korozyon olayındaki artışı göstermektedir (Demirci 2014).



Şekil 2.8. a) Korozyon potansiyeli ölçümü şematik gösterimi, b) Örnek bir OCP ölçümü (Mischler 2008).

Potansiyostatik Testler ise Şekil 2.9-a'da gösterildiği gibi, çalışma elektrotu (WE-numune), referans elektrot (RE) ve karşı elektrot (CE-platin bir malzeme) düzeneğinden oluşan üç elektrotlu sisteme belirli bir potansiyelinin uygulanması ile gerçekleştirilmektedir. Sistemdeki reaksiyonların elektrokimyasal kinetiğinin değişimini gözlemlemek amacıyla test süresince sabit potansiyelde akım, zamanın fonksiyonu olarak ölçülmektedir (Demirci 2014).



Şekil 2.9. a) Potansiyostatik tribokorozyon ölçümü şematik gösterimi, b) Örnek bir

Potansiyostatik test ölçümü (Landolt 2011)

Şekil 2.9-b'de Potansiyostatik Tribokorozyon testi esnasında zamana bağlı akım değişimi gösterilmektedir. Aşınmanın başlaması ile birlikte yüzeyde bulunan pasif filmin abrazyonu sonucu çözeltiye temas başlayan numunenin oksidasyonu sonucu akım değerlerinde artış meydana gelmektedir. Aşınma şartları ortadan kalktığı anda ise metalin yeniden pasifleşmesiyle birlikte akım tekrar aşınma öncesi değerlere dönmeye başlamıştır (Mischler 2008). Tribokorozyon deneylerinde genel olarak tribometre cihazları kullanılmaktadır. Tribometre, sürtünme kuvvetini ve elektrokimyasal teknikleri ölçmeye imkân tanıyan bir cihazdır (Demirci 2014).

Elektrokimyasal olguları ölçen kısım bir potansiyostat cihazını ve 3 elektrot parçasını içermektedir. Bunlar; referans elektrot (SCE ve SHE gibi), karşıt elektrot (platin tel veya grafit çubuk gibi), çalışma elektrotu (numune) olarak sisteme bağlanır (Mischler 2008).

Aşınma sırasında, ölçülen korozyon potansiyeli değerleri; taban malzemenin pasif metal (aşınmayan bölge) ve aşınma sonucu çözeltiye maruz kalan metalin (aşınan bölge) galvanik çift oluşturmasının etkisini yansıtmaktadır. Şekil 2.9-b de de gösterildiği gibi aşınmanın başlamasıyla birlikte pasif filmin hasar görmesi sonucu çözelti ile temas etmeye başlayan metal, oksidasyon sonucunda ani bir akım artışı meydana gelmektedir. Aşınma sona erdiğinde ise metalin yeniden pasifleşmesi sonucu akım tekrar aşınma öncesi değerine düşmektedir (Demirci 2014).

Tribokorozyon etkileyen faktörler aşağıdaki gibi sıralanabilir.

❖ Malzemenin Temas Özellikleri (Temas Etme Şekli): Malzemelerin mikro yapısı ve malzeme içinde dağılmış kusurlar, tane büyüklüğü ve yönlenmesi, non-metalik inklüzyonlar, segregasyonlar, dislokasyon yoğunluğu v.b. mekanik davranışı etkileyen kritik özelliklerdir (Demirci 2014).

❖ Tribolojide Temas Mekaniki: Bilinen metal-çevre birleşime bağı olarak malzeme üzerine uygulanan kuvvetler, kaymalı hareket, sürtünme, yuvarlanma ve darbe etkileri Tribokorozyon eşdeğer incelenmelidir. Kayma hızı, hareket şekli, malzemenin temas şekli ve biçimi, uyum, titreşim v.b Tribokorozyon etkileyen diğer faktörlerdir (Demirci 2014).

❖ Çevrenin Fiziko-Kimyasal Özelliklere Etkisi: Viskozite, iletkenlik, korozivite, sıcaklık v.b. özellikler, katı-sıvı veya katı-gaz ara yüzeyini etkilemektedir (Mischler 2008).

Bütün bu bilgiler ışığında Tribokorozyon bazı sistemler için avantaj sağlamaktadır. Örneğin; yüksek sıcaklıklarda aşınma süresince triboloji ve sıcaklığın birleşmesine bağı olarak oksitlenmenin hızlı olması oksit tabakasının aşınma direnci potansiyelini artırması Tribokorozyon faydaları olarak gösterilebilir (Wood 2007; Mischler 2008).

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Taban Malzemesi ve Kaplama Öncesi Yüzey Hazırlıkları

Taban malzemesi olarak alanı 30×30 mm ve yüksekliği 3mm boyutlarında Cp-Ti alaşımları seçilmiştir. Her bir numune ayrı ayrı farklı tane boyutlu SiC zımparalar ile yüzeyleri $Ra \approx 0.1 \mu\text{m}$ pürüzlülük değerine kadar parlatılmış ve yüzey pürüzlülük ölçümleri Mahr marka yüzey profil metre ile gerçekleştirilmiştir. Daha sonra numuneler aseton, etanol ve saf su ile temizlenmiştir.

3.2. MAO Yöntemi

Cp-Ti alaşımlarının üzerine TiO_2 kaplamı Şekil 3.2’de gösterildi. Plazma Technology Ltd. tarafından üretilen PEO-15 sisteminde MAO işlemi ile gerçekleştirilmiştir. MAO işleminde kullanılan sistemin resmi Şekil 3.2’de gösterilmiştir.



Şekil 3.2. MAO işleminde kullanılan sistemin gösterimi

MAO yöntemi kullanılarak gerçekleştirilecek olan TiO₂ kaplama işlemi yapılmıştır. Kaplam esnasında farklı frekans değerleri seçilmiştir. Frekans değerleri 100 (Hz), 300 (Hz) ve 600 (Hz)de sırası ile belirlenmiştir. Voltaj değeri 450/-80 (V) ve kaplam 20 dakikalık bir süre de yapılmıştır. TiO₂, Cp- Ti taban malzemeleri üzerine MAO yöntemi kaplanması için farklı elektrolitler çözeltilere seçilmiştir. KOH, Na₂HPO₄ ve NaAlO₂,NaAl(OH)₄ ve bunlar saf su içerisinde karıştırıldı ve değerleri 1 litrelik saf su da KOH 1 gr/l, NaAlO₂,NaAl(OH)₄ 3gr/l Na₂HPO₄ 4gr/l, belirlenmiştir. Bu çözeltilerden elde edilen PH değeri yaklaşık 11.8 PH değerinde bir bazik solüsyon oluşturulmuştur. Kaplamalar tüm şartlarda AC güç kaynağı kullanılarak bipolar Moda gerçekleştirilmiştir. Tüm deneylerde numune anot, paslanmaz çelik banyo duvarı da katot olarak kullanılmıştır. Proses boyunca elektrolit karıştırılmış ve 30°C'lik sıcaklığın üzerine çıkmaması için banyo duvarları içerisinden geçirilen şebeke suyu ile soğutulmuştur. MAO prosesinden sonra kaplanmış numuneler saf su ve alkol ile yıkanarak kurutulmuştur.

3.3. Yapısal Analizler

MAO yöntemi ile kaplanmış numuneler ve taban malzemenin yapı içerisinde bulunan fazlarının tespit edilmesi ve bu fazlarda nasıl bir değişimin meydana geldiğini araştırmak için X-Ray difraktometresi kullanılmıştır. Numune taban malzemeleri üzerinde oluşturulmuş oksit tabakasının XRD ölçümleri Şekil 3.3'de gösterilen, $\lambda=1,5404 \text{ \AA}$ dalga boyunda Cu-K α kaynaklı Rigaku-2200D/Max difraktometre cihazı ile yapılmıştır. Ölçüm değerleri, 20–90° tarama Aralığında 2,5 derece/dak tarama hızında ve 0,1 derece tarama adımında gerçekleştirilmiştir. XRD ölçümleri sırasında filamentte 30 kV ve 10 mA'lık bir enerji uygulanmıştır. Yansımalar mevcut standart JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) pik listeleri ile karşılaştırılarak değerlendirilmiştir.



Şekil 3.3. X Işını difraktometre

MAO tekniği ile kaplanan TiO_2 faz analizleri XRD yöntemiyle tespit edilmiştir. Bu kaplamalara ait faz analizleri Şekil 3.3’de Rigaku-2200D/Max difraktometre cihazı ile yapılmıştır.

3.4. SEM Analizleri

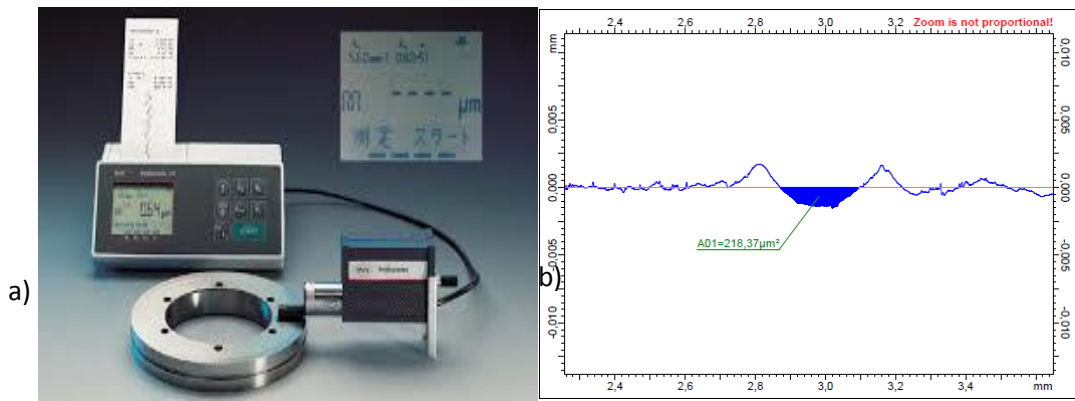
MAO yöntemi ile kaplanmış TiO_2 kaplamaların yüzey topografyası, kaplamalara ait kalınlık belirlenmesi için kesit görüntüleri ve aşınma izlerinin görüntüsü Şekil 3.4’de gösterilen SEM- FEI-nispet S50 marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yapılmıştır.



Şekil 3.4. Tarama elektron mikroskopları (SEM)

3.5. Yüzey Profil Metresi

Aşınma deneyleri sonrasında, Şekil 3.5-a'da gösterilen Mahr Yüzey Profilometre kullanılarak aşınma izlerinin çevresinden 4 adet Şekil 3.5-b'deki gibi aşınma profili elde edilmiştir. Aşınma profilinin iz boyunca kesitte aynı olduğu varsayılp çevreden alınan profillerin ortalaması alınarak aşınma hacmi hesaplanmıştır.



Şekil 3.5. a) Yüzey profilometresi b)Tribo-test sonrası aşınmış bölge yüzey profili

Şekil 3.5-b'de gösterildiği gibi aşınmış alan, aşınma mesafesi ile çarpılarak aşınma hacmi belirlenmiş ve kaplamanın aşınma oranı aşağıdaki eşitlikler vasıtasıyla belirlenmiştir (Demirci 2014).

$$\text{Kaplamanın Aşınma Oranı} = \frac{\text{Aşınan hacim}}{(\text{Uygulanan yük} * \text{Aşınma mesafesi})} \text{ Eşitlik (7)}$$

$$\text{Aşınma Mesafesi} = \text{Aşınma izinin çevresi} * \text{Dönme devri} * \text{Aşınma zamanı} \text{ Eşitlik (8)}$$

3.6. Aşınma Deneyleri

MAO yöntemi ile kaplanmış numuneler ve taban malzeme Cp-Ti üzerinde Cp-Ti numunelerin tipolojik özelliklerini incelemek için Şekil 3.6'da gösterilen Teer-POD2 pin-on-disk aşınma cihazı kullanılmıştır. Çizelge 3.6'da gösterilen deney şartlarında

aşınma deneyleri gerçekleştirilmiştir. Aşınma deneyleri sırasında BF2 yük algılayıcı (load transducer) yardımıyla algılanan sürtünme kuvvetleri, bilgisayar ortamına atılarak sürtünme kuvveti-zaman ve sürtünme katsayısı-zaman grafikleri şeklinde elde edildi.



Şekil 3.6. Teer- POD2 pin-on-disk aşınma cihazı

Çizelge 3.1. Aşınma deney şartları

PARAMETRELER	DENEY ŞARTLARI
Uygulanan yük, (N)	2
Hız, (mms^{-1})	95
İz çapı, (mm)	5
Ortam	Atmosfer
Sıcaklık, °C	22
İzafi nem, (%RH)	45-55
Süre, (sn)	600
Küre çapı, (mm)	5

3.7. Korozyon Deneyleri

MAO yöntemi ile kaplanmış numuneler ve taban malzeme Cp-Ti üzerinde korozyon

deneyleri %3,5 NaCl çözeltisi içinde normal atmosfer şartlarında ve Şekil 3.11’de gösterilen Wenking-PGS9S polarizasyon test cihazında gerçekleştirilmiştir. Polarizasyon ölçümleri; Ag/AgCl referans elektrot (RE), karşıt elektrot (CE) olarak platin tel ve çalışma elektrotu (WE) deney numunesi kullanılarak üç elektrot tekniğine göre yapılmıştır. Numune açık devre potansiyeline erişinceye kadar yaklaşık 3 saat bekletilmiştir. Daha sonra numuneler -1000/950 mV potansiyel aralığı içinde 1mV/sn’lik tarama hızında Potansiyodinamik olarak polarize edilmiştir.



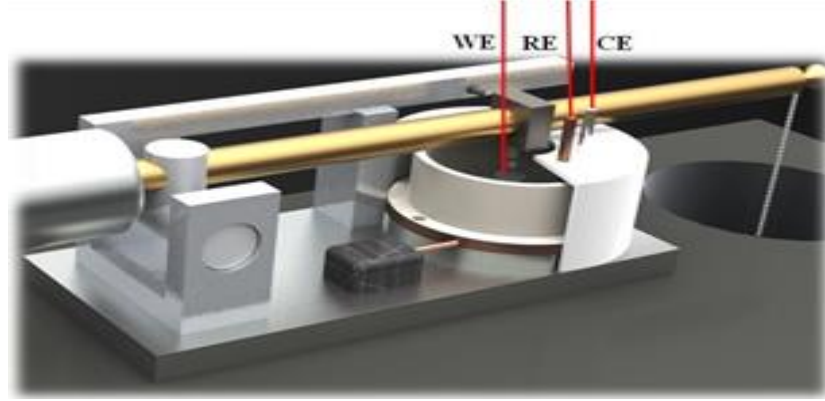
Şekil 3.7. Korozyon deney düzeneğinin şematik gösterimi

3.8. Tribokorozyon Deneyleri

MAO yöntemi ile kaplanmış numuneler ve taban malzeme Cp-Ti, Tribokorozyon deneylerinde Teer-POD-2 pin on disk aşınma cihazına uygun olarak tasarım edilen, polimer malzemedan üretilen korozyon hücresi içerisinde yapılmıştır. Yüzeylerin elektrokimyasal davranışlarını kontrol etmek için AMETEK PAR VersaSTAT3 Potansiyostat kullanılmıştır. Tribokorozyon deneylerinde, sertliğe, yüksek aşınma direncine, kimyasal reaksiyona girmemesi ve yalıtkan olması nedeniyle karşı elaman olarak 5mm çapında Al₂O₃ bilye kullanılmıştır.

Tüm Tribokorozyon deneyleri oda sıcaklığında, 2N'luk sabit yük altında ve %3,5 NaCl çözeltisi içerisinde gerçekleştirilmiştir. Tribokorozyon deneylerinin gerçekleştirildiği üç elektrotlu elektrokimyasal hücre ile modifiye edilen Teer-POD-2 pin on disk aşınma cihazı Şekil 3.8’de gösterilmiştir. Tribokorozyon deneylerinde kullanılan parametreler Çizelge 3.3’de verilmiştir. Tasarlanan bu Tribokorozyon hücresinde numune çalışma

elektrotu (WE), Ag/AgCl çubuk referans elektrotu (RE) ve platin çubuk ise karşıt elektrot (CE) olarak kullanıldı. Tribokorozyon deneyleri OCP ve Potansiyostatik olmak üzere iki şekilde yapılmıştır.



Şekil 3.8. Tribokorozyon deney sistemi

Çizelge 3.2. Tribokorozyon deneyleri için belirlenen deney parametreleri ve şartları

Parametreler	Deney Şartları
Tribokorozyon sistemi	Elektrokimyasal hücreli <i>pin on disk</i> aşınması
Çözelti	% 3,5 NaCl
Uygulanan Yük (N)	2
Bilye Çapı (mm)	5
Bilye Malzemesi	Al ₂ O ₃
Hız, (dev./dak.)	95
İz Çapı (mm)	5
Toplam Deney Süresi (sn)	1800

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. Kaplamaların yapısal karakterizasyonu

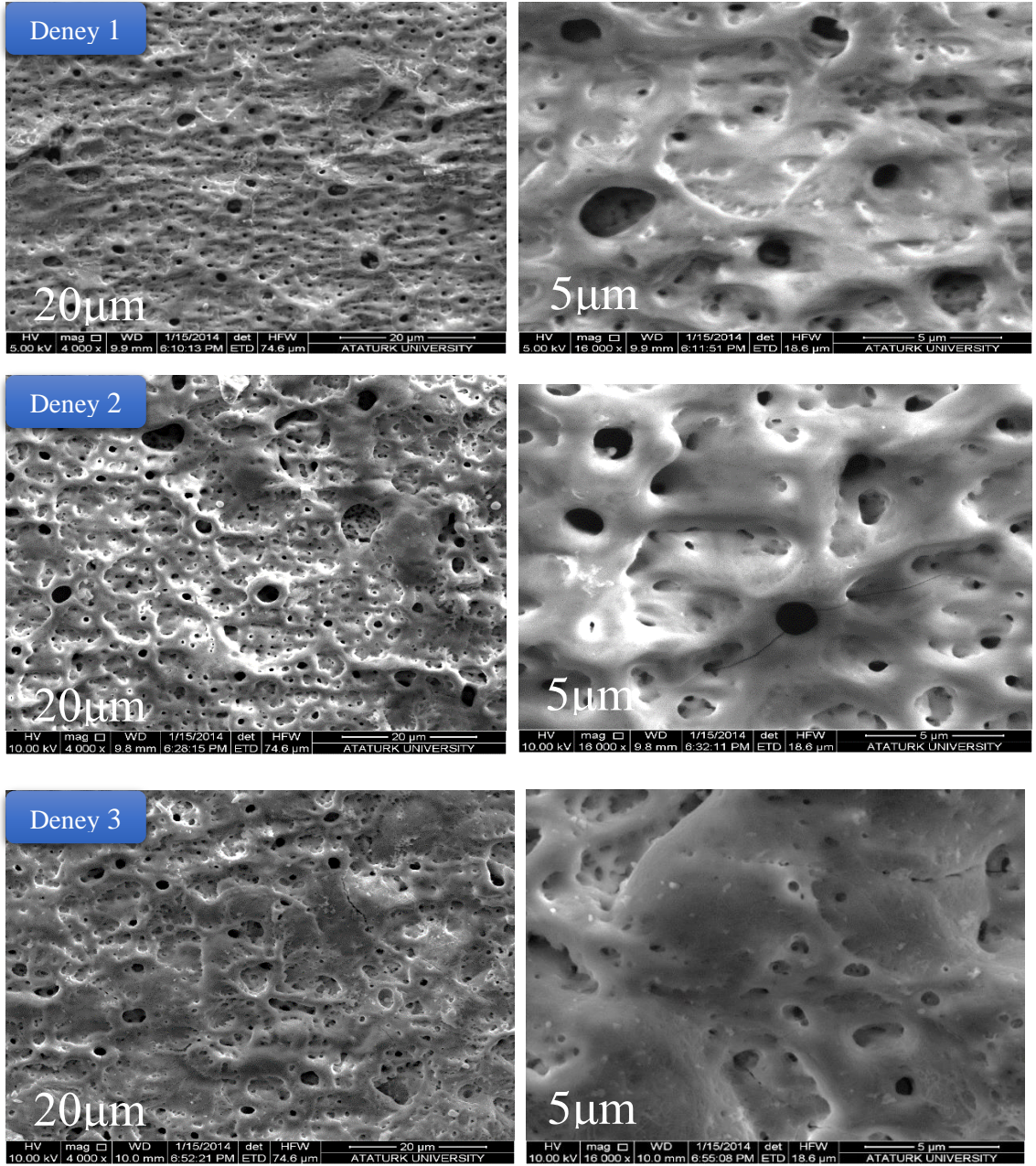
Cp-Ti taban malzemeler üzerine farklı frekans değerlerinde MAO yöntemin kullanılarak TiO₂ tabakası büyütülmüştür. Üç farklı frekans değerlerinde kaplanan TiO₂, Cp-Ti taban malzeme üzerine yüzey topografyası, kaplamalara ait kalınlık belirlenmesi için kesit görüntüleri ve aşınma izlerinin SEM görüntüleri verilmiştir. MAO kaplam işlem esnasında elektrolit çözeltisi içinde, anot (numune) ve katot (Paslanmaz çelik) arasında yüksek bir voltaj uygulanır. Bu yüksek voltaj belirli bir kritik voltaj değerini (bozunum voltajı) aştığında malzeme üzerinde mikro boyutta kıvılcımlar oluşmaya başlar ve bir dizi elektrokimyasal reaksiyon sonucunda numune üzerinde gözenekli oksit tabakası oluşmaya başlamıştır (Demirci vd 2013).

MAO ile büyütülen kaplamalar üç farklı bölgeden oluşmaktadır. Bu bölgeler geçiş tabakası, fonksiyonel ana tabaka ve kayıp gözenekli tabakadır. Bu özeliği inceleyerek elde ettiğimiz SEM görüntüleri Şekil 4.1.2'da gösterilmiştir. Taban malzeme üzerinde oluşan pasif oksit tabakanın morfolojisi oksit tabakanın homojen büyümesini açıkça ortaya koymaktadır. Kaplama prosesi esnasında meydana gelen bölgesel katılaşmadan oluşan gözeneklerin morfolojileri incelendiğinde, oluşan gözeneklerin boyutları ve yüzey üzerindeki dağılımlarının frekans değeriyle değiştiği Şekil 4.1'de gösterilmiştir.

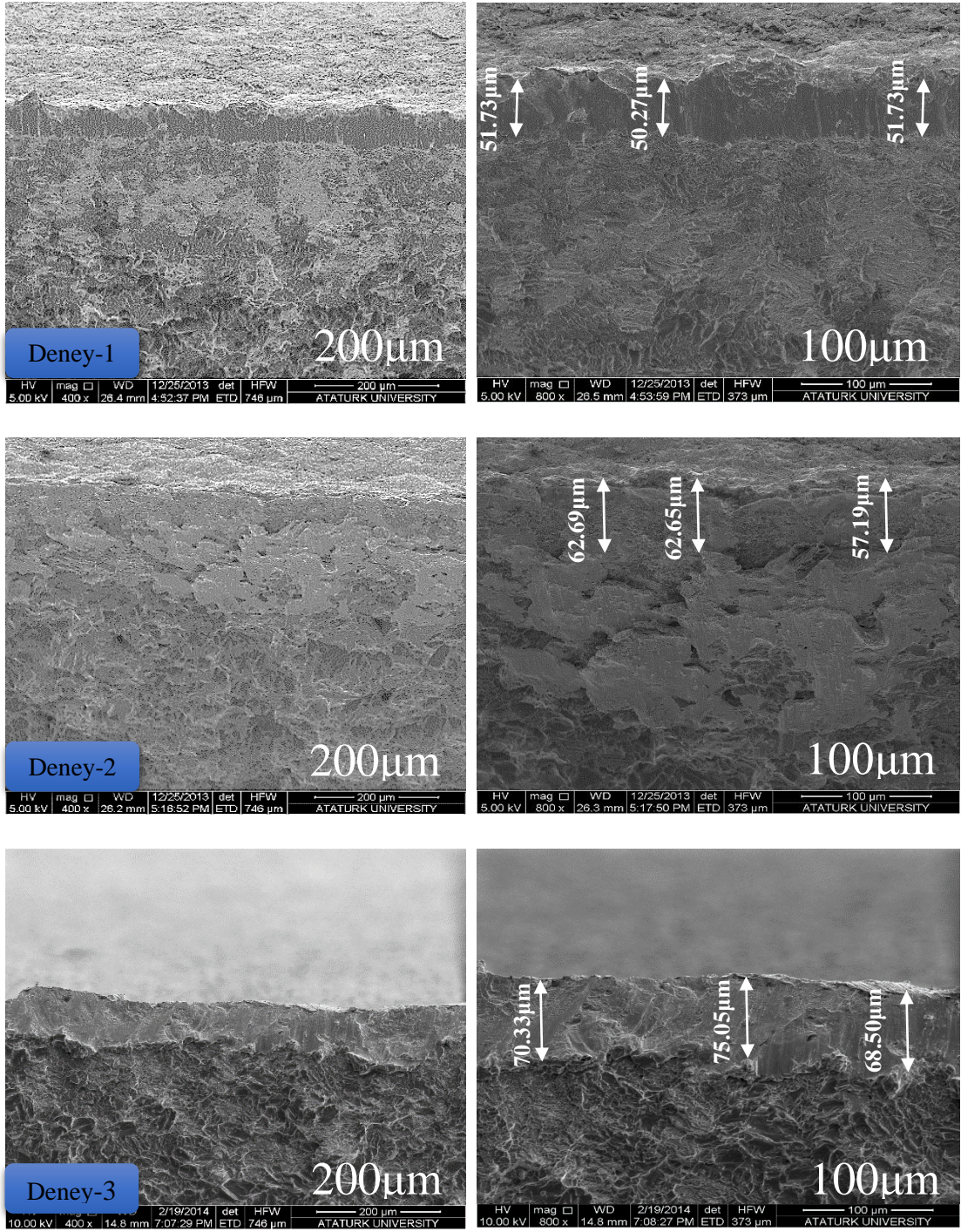
Bilindiği gibi MAO ile oluşturulan kaplamalar üç farklı bölgeden oluşmaktadır. Bu bölgeler ince geçiş tabakası, fonksiyonel ana tabaka ve kayıp pürüzlü tabaka olarak adlandırılmaktadır (Demirci 2014). İşlem sonucu oluşan pürüzlü dış tabaka oldukça pürüzlü ve kırılğan yapıya sahiptir. Bu nedenle en dış yüzeyde aşınma direnci oldukça zayıftır. Seramik kaplamanın iç katmanları ise tam tersi özellikte sergilemektedir (Yerokhin *et al.* 1999).

MAO kaplamanın frekans değerlerinin artması ile malzeme yüzeyinde pürüzlülüğü azaldığı Şekil 4.1'de gösterilmiştir. Bytlen oksit kaplamalarının kesit görüntüleri incelendiğinde frekans değerlerinin deęiŐimiyle kaplama kalınlıklarının değiştiği tespit edilmiştir. Yapılan incelemeler sonucunda frekans değerlerinin artmasıyla kaplama kalınlığının arttığı ve yüzeyde oluşan gözeneklerin çaplarının azaldığı belirlenmiştir (Kumar *et al.* 2010).

MAO yöntem ile kaplanmış TiO_2 'de ait kesit SEM görüntüleri Şekil 4.2'de verilmiştir. Kesit resimleri incelendiğinde sürekli ve belirgin bir oksit tabakasının yüzeyde oluştuğu görünmektedir (Demirci 2014). Mikro ark oksidasyon sonucunda en düşük tabaka kalınlığı 100 Hz frekans değerinde oluşturulan kaplamalarda ollrken, en yüksek tabaka kalınlığı 600 Hz'de frekans değerinde büyütülen kaplamalarda ollmŐtr.



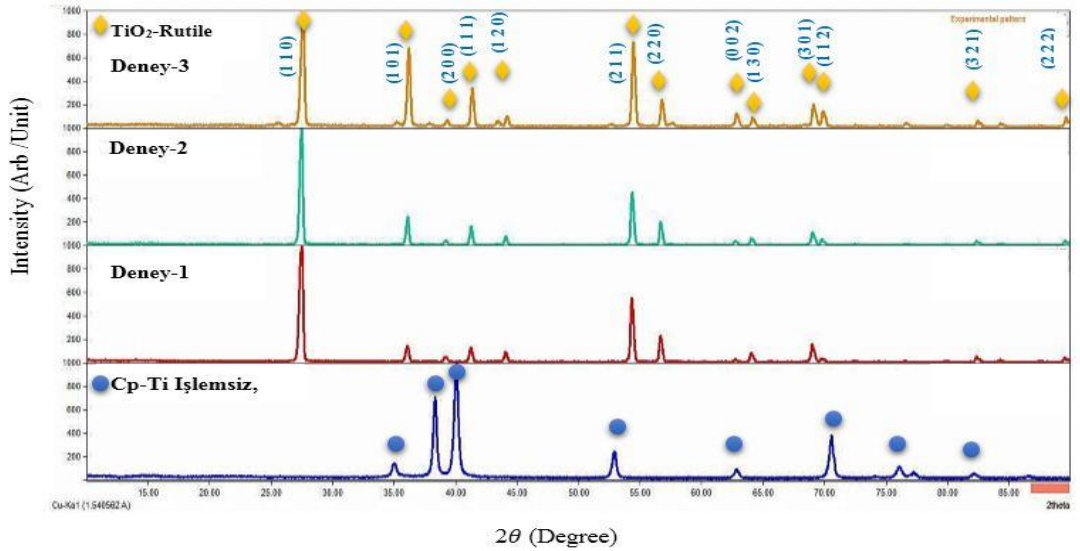
Şekil 4.1. Cp-Ti üzerine MAO işlemi ile Deney 1-2-3 frekans değerlerinde büyütülen kaplamaların yüzey morfolojileri



Şekil 4.2. Cp-Ti üzerine MAO işlemi ile Deney 1-2- 3 frekans değerlerinde büyütülen kaplamaların kesit görüntüleri

Farklı frekans değerlerinde büyütülen TiO₂ kaplamalarına ait XRD sonuçları Şekil 4.3'de gösterildiği gibi yoğun bir Rutil fazına sahip olduğu tespit edilmiştir. (Min *et al.* 2012; Neupane *et al.* 2013). Deneyler esnasında frekans değerlerinin etkisiyle oluşan yüksek sıcaklık değerleri Rutil fazının oluşumunda yardımcı olduğu düşünülmektedir (Vallant *et al.* 2000; Chuang *et al.* 2011). TiO₂ literatürde Anataz, Rutil ve Brokit olmak üzere üç kristal yapıda bulunmaktadır. Ancak Rutil yapı yüksek kirinim indisini sunar, çok sert bir yapıdır ve termodinamiklik olarak en kararlı yapıya sahiptir.

Literatürdeki çalışmalar ışığında TiO₂ Rutil fazlarının; (110), (101), (200), (111), (120), (211), (220), (002), (130), (301), (112), (321), (222) kristal düzlemlerinde $2\theta = 27.44^\circ$, 39° , 41.2° , 44.5° , 54.5° , 56.5° , 62.5° , 64° , 65.5° , 69.8° , 72.5° , 82.35° ve 89.55° açı değerlerinde olduğu belirtilmiştir. Şekil 4.3'de gösterilen XRD grafikleri incelendiğinde bu açı değerlerine karşılık gelen Rutile piklerinin frekans değerlerinin artmasıyla yoğunluklarındaki artış gösterilmiştir. En yüksek frekansta değerlerine sahip olan Deney 3 şartında en yoğun Rutile fazına sahip olduğu belirlenmiştir (Ren *et al.* 2007).



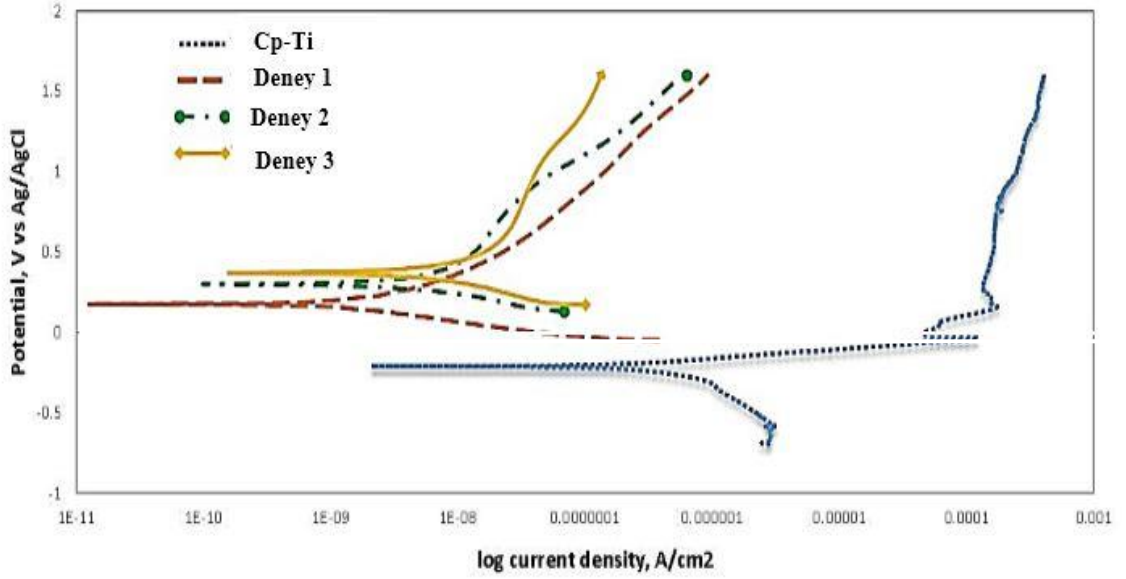
Şekil 4.3. farklı frekanslarda MAO ile Cp-Ti taban malzemesi üzerine büyütülen TiO₂ kaplamaların XRD grafikleri

4.1.1. Korozyon deney sonuçları

Şekil 4.4’de Cp-Ti üzerine farklı frekans değenlerinde MAO kullanılarak kaplanan kaplamaların %3,5 NaCl çözeltisi içinde korozyon davranışlarını değerlendirmek için elde edilen Potansiyodinamik polarizasyon eğrilerini göstermektedir. TiO₂ kaplamaların potansiyel akım yoğunluğu grafikleri korozyon akım yoğunluğu birbirine yakın olmuştur. Yapılan kaplamalardaki frekans farklılıklarını etkisi bize göstermiştir ki kaplamaların frekans değeri arttıkça kaplama kalınlığı artmaktadır ve yüzeydeki oluşan gözeneklerinin çaplarının düşmesine neden olmaktadır. Kaplama kalınlığının artması ve gözeneklerinin daha küçük olması taban malzemenin korozyona uğramasını engellemektedir (Printing 1992; Yerokhin *et al.* 2000).

Potansiyeller sırasıyla Deney 1, Deney 2 ve Deney 3’de mV olarak belirlenmiştir. Cp-Ti ve TiO₂ kaplamaların pasif bölge aralığı Çizelge 4.1’de görülmektedir. Diğer taraftan korozyon potansiyellerinde de önemli değişimler tespit edilmiş, potansiyel değerlerinin daha kararlı değerlere doğru değiştiği gözlenmiştir. Çizelge 4.1’de Gösterildiği gibi en yüksek korozyon akımı Cp-Ti’undur ve akım yoğunluğu 232.10^{-9} değerinde belirlenmiştir.

Büyütülen kaplamalar arasında en düşük korozyon akım yoğunluğu ve en yüksek korozyon potansiyeli Deney 3’de 370 mV ve akım yoğunluğu 17.10^{-9} A/cm² olarak belirlenmiştir. Deney 2’de ise korozyon potansiyeli, 300 mV ve akım yoğunluğu 73.10^{-8} A/cm² dir. Ve son olarak Deney 1 korozyon potansiyeli, 167.5 mV ve akım yoğunluğu 26.10^{-8} A/cm² belirlenmiştir. Deney 1 de TiO₂ in potansiyel değerleri Cp-Ti’aya göre daha büyüktür. Bu deney şartlarında büyütülen kaplamalar incelendiğinde kaplamaların kalın ve yoğun bir yapıya sahip olduğu, yüzey morfolojileri incelendiğinde ise gözenek çaplarının küçük ve homojen dağılımlar sergilediği ve termodinamik olarak kararlı olan rutil fazlarının yoğun bir şekilde oluştuğu tespit edilmiştir (Printing 1992; Yerokhin *et al.* 2000).



Şekil 4.4. Deneý 1, 2 ve 3 şartlarında MAO ile Cp-Ti taban malzemesi üzerine büyütölen kaplamaların potansiyodinamik polarizasyon eęrileri.

Çizelge 4.1. Cp-Ti üzerine MAO ile büyütölen TiO₂ kaplamaların korozyon potansiyelleri (E_{cor}) ve korozyon akım yoğunlukları (I_{cor})

Deneý No	E_{cor} (mV)	I_{cor} (A/cm ²)
Cp-Ti İşlemsiz	-210	$232 \cdot 10^{-9}$
Deneý 1	167.5	$26 \cdot 10^{-8}$
Deneý 2	300	$73 \cdot 10^{-8}$
Deneý 3	370	$17 \cdot 10^{-9}$

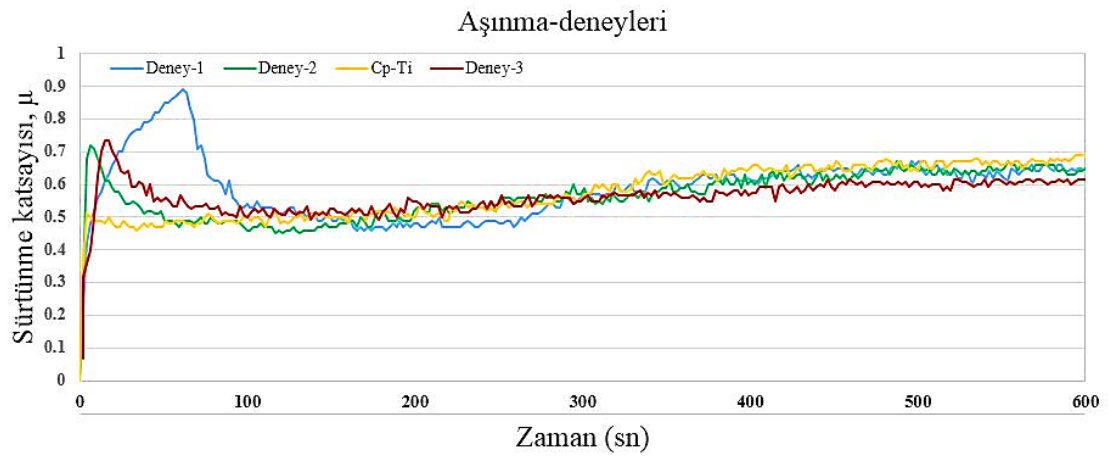
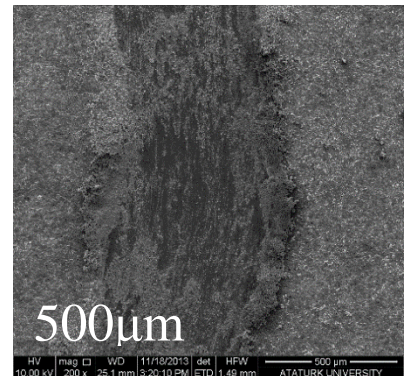
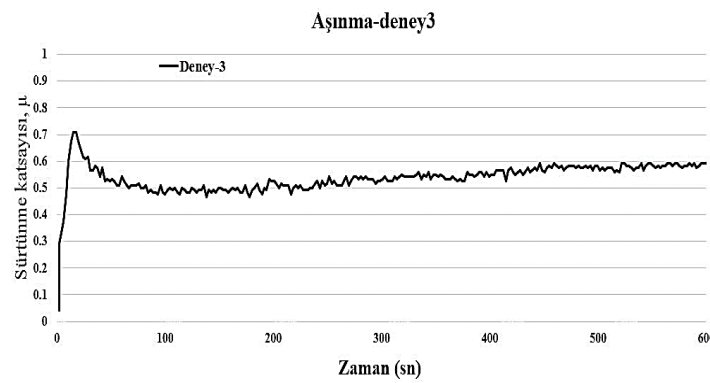
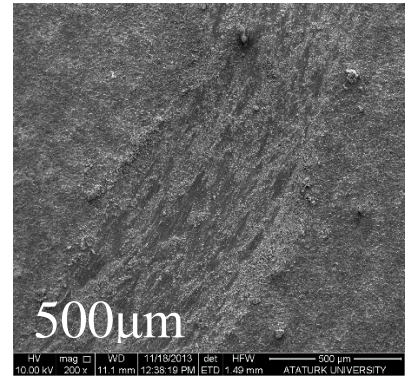
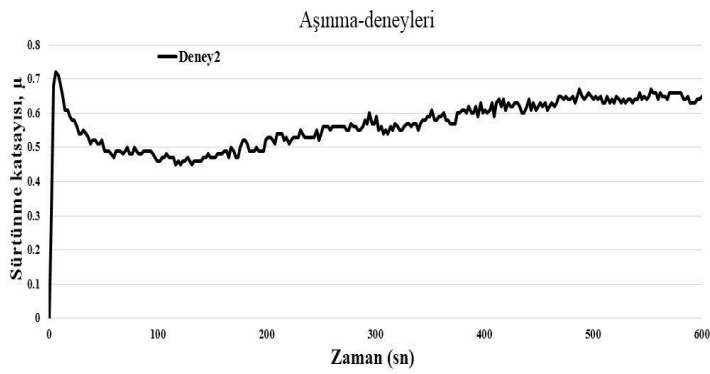
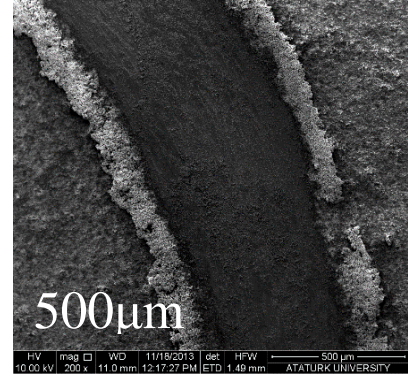
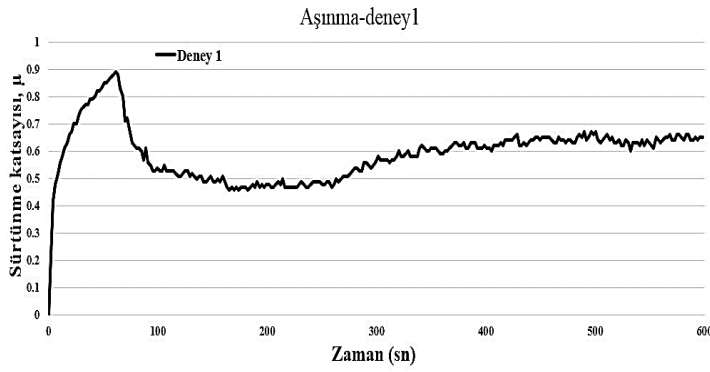
4.1.2. Aşınma deneý sonuçları

MAO prosesinde frekans değerlerinin artmasıyla kaplama kalınlığının arttığı ve yüzeyde oluşun gözeneklerin çaplarının azaldığı belirlenmiştir. Uygulanan farklı frekans değerlerinde MAO yöntem ile Cp-Ti üzerine tüm Aşınma deneýlerinde kaplanan numunelerin sürtünme kat sayısında Deneý 3 daha düştüğü belirlenmiştir (Kumara *et al.* 2010).

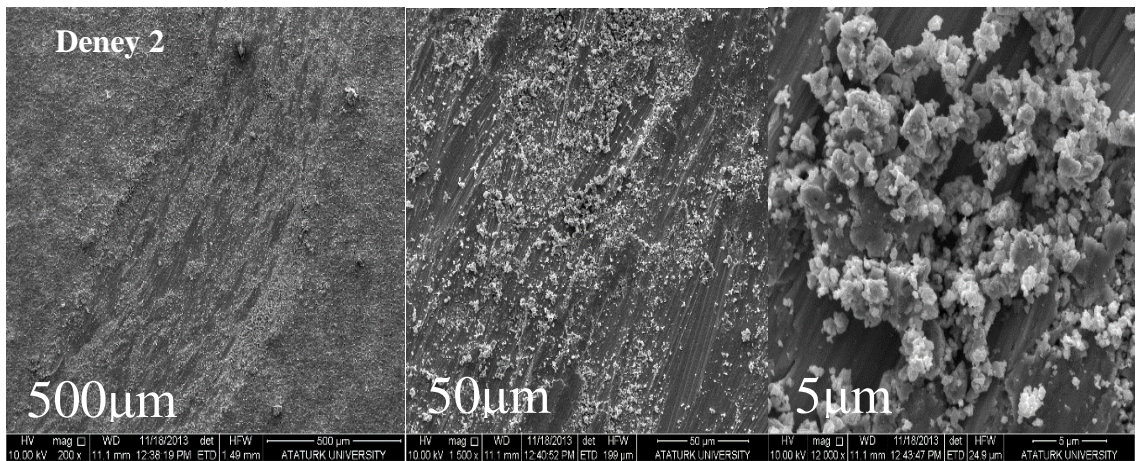
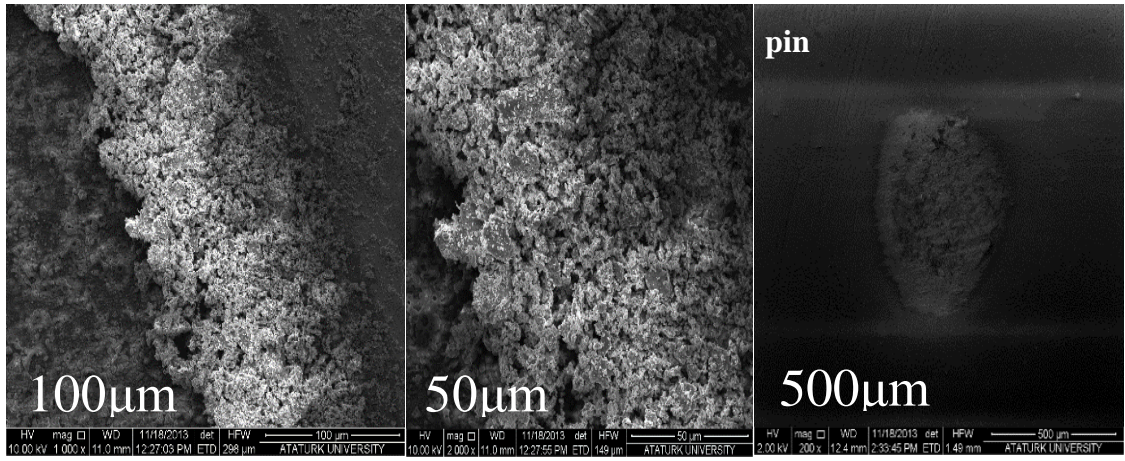
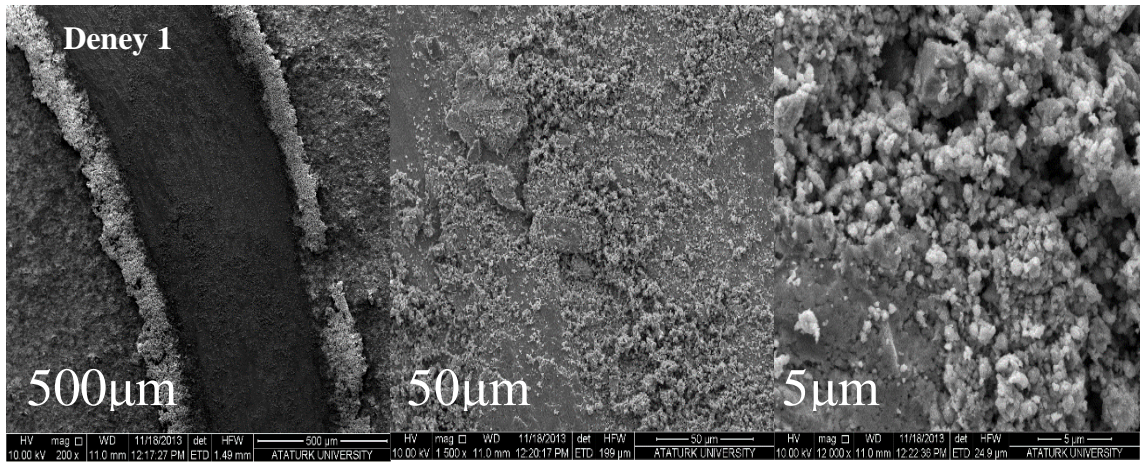
Elde edilen sonuçlar aşınma deney grafiklerinde taban malzeme yüzeyinde oluşturulan kaplamanın yüzey pürüzlülüğü olduğunu ortaya koymak tadılar. Aşınma deneyin ilk başlangıcında yüzey pürüzlülüğün fazla ve gözeneklerin büyük olmasından dolayı sürtünme katsayısının artması tespit edilmiştir. Yaklaşık 100 saniye sonra uygulanan yüke yol açması ile sürtünme katsayısında bir düşük, yaklaşık olarak $\mu=0,9$ 'ya dan $\mu=0.48$ 'ya kadar belirlenmiş. Yaklaşık 300 saniyeden sonra malzemenin yüzeyinde dış tabakanın kaldırılması neden ile yeniden sürtünme katsayısının $\mu=0,65$ 'ya kadar artmasına neden olmuştur Şekil 4.5'de, Deney 1 gösterilmektedir.

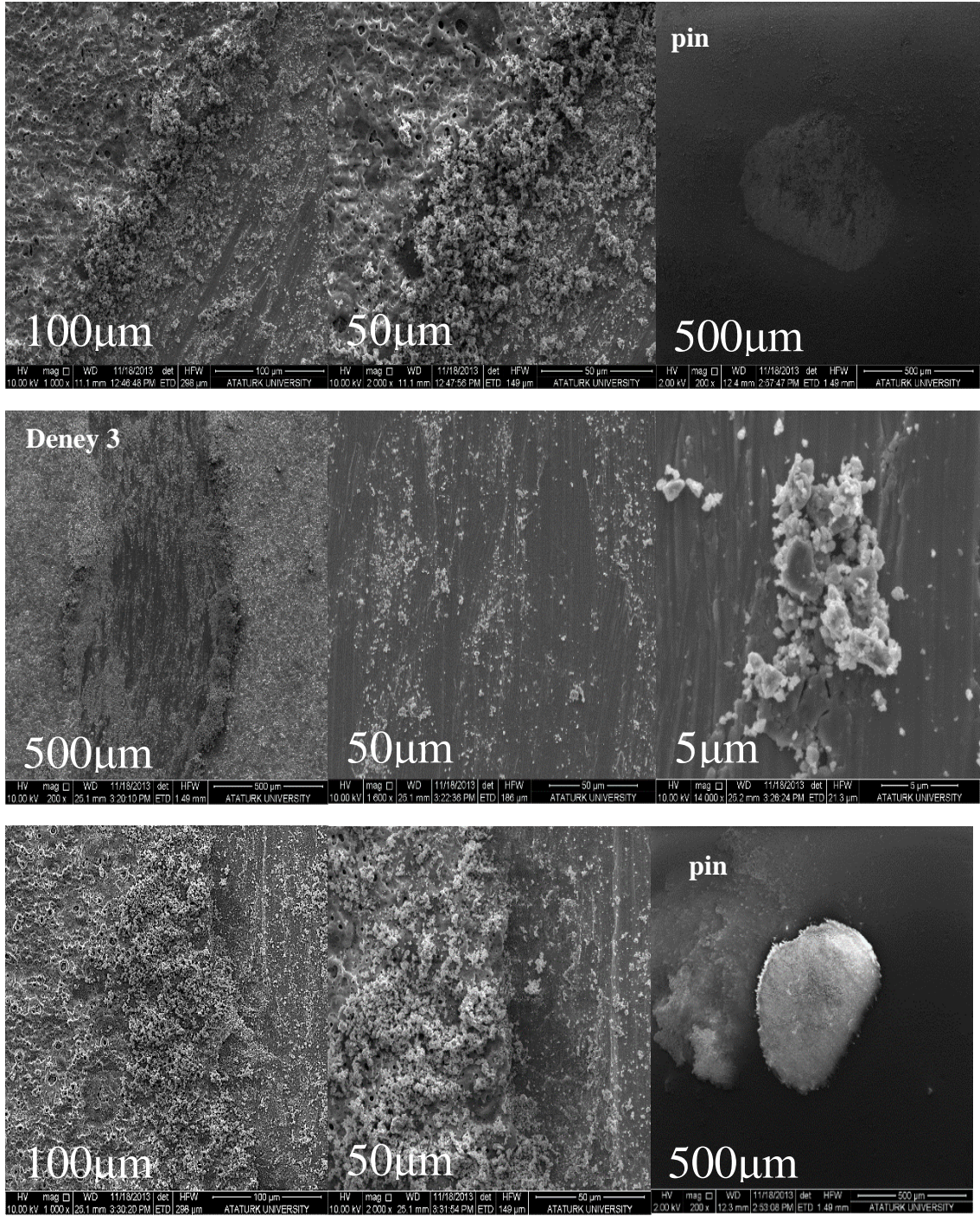
Deney 2 de ilk saniyelerde yüzey pürüzlülüğü ve gözeneklerin daha küçük olmasından dolayı sürtünme katsayısı $\mu=0,7$ 'ya kadar yükseldi ve Sonra üzerindeki oksit filmin kolay aşınmasının sebebinden dolayı sürtünme katsayısı $\mu=0.45$ 'ya kadar azaltmıştır Şekil 4.5, Deney 2. Yaklaşık 150 saniyeden sonra $\mu=0,45$ den başlayan sürtünme katsayıları deney sonuna kadar yaklaşık $\mu=0,65$ 'ya kadar artmıştır.

Deney 3`de 10 saniyeye kadar yüksek sürtünme katsayısı $\mu=0,8$ dir. Sonra sürtünme katsayısı $\mu=0.52$ 'ya kadar azalmaya başlamıştır Şekil 4.5 Deney 3. Yaklaşık 200 saniyeden sonra sürtünme katsayısı kararlı halde artmaya başlamıştır. $\mu=0,52$ den başlayan sürtünme katsayıları deney sonuna kadar yaklaşık $\mu=0,6$ 'ya kadar kararlı halde bir artış göstermiştir. Kaplanan numunelerin aşınma deneylerin kıyasladığımızda yüksek frekans değerinde kaplanan numenlerin aşınma grafikleri deney esnasında daha kararlı sonuçlar vermişlerdir ve sekil 4.6`de gösterildiği gibi aşınan yüzeylerin daha dar ve derin olmaması sekil 4.7`de aşınma oranının incelediğimizde belirlenmiştir.



Şekil 4.5. Dene1-2 ve 3 şartlarında MAO ile Cp-Ti taban malzemesi üzerine büyütülen kaplamalara ait sürtünme katsayısı (μ)-zaman grafiği

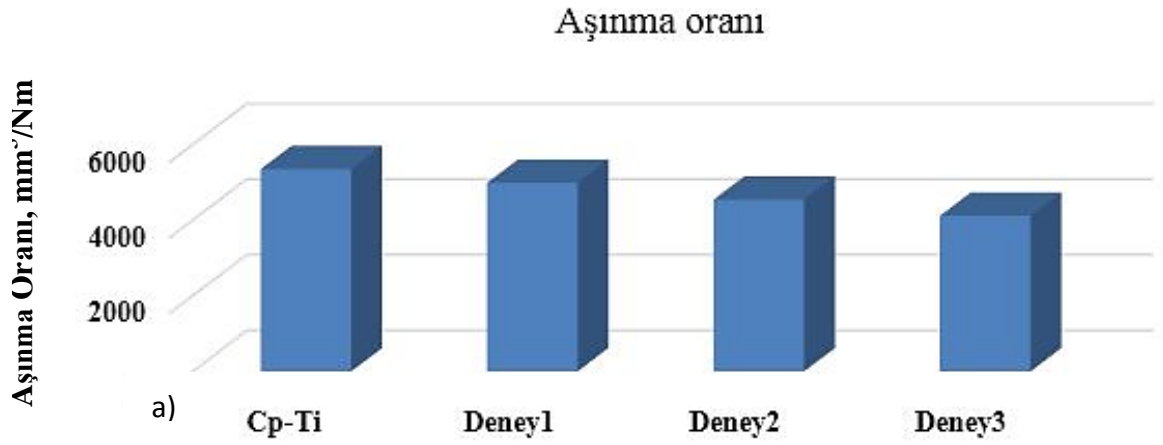
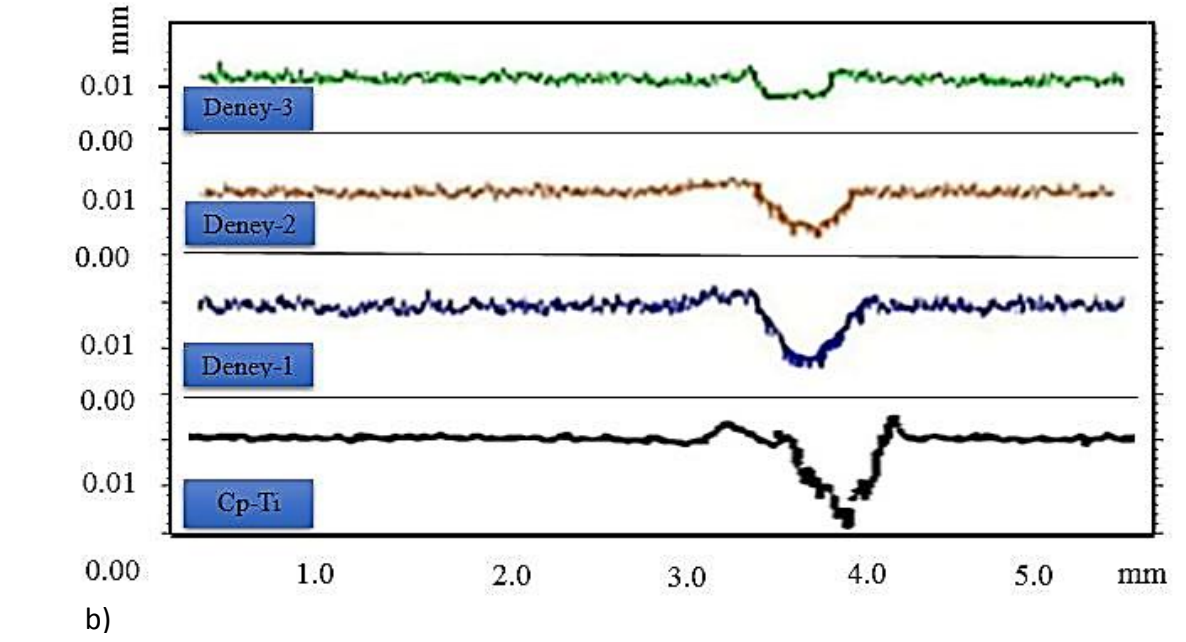




Şekil 4.6. Deney 1-2 ve 3 şartlarında MAO ile Cp-Ti taban malzemesi üzerine büyütülen kaplamalara ait aşınma ve pin izlerinin görüntüsü.

Aşınma oranların karşılaştırıldığında, MAO ile oluşturulan TiO_2 tabakasının aşınma oran değerleri görülmektedir Şekil 4.7'de. Ayrıca aşınma oranların ve profillerin belirlemek için 4 defa her bir kaplanmış numunelerin yüzeylerinden aşınma izi alınmıştır ve onların ortalama değerleri sonuç olarak şekil 4.7 a) b) de gösterilmiştir. Aşınma izi profili Cp-Ti üzerinde daha geniş ve derin bir ize sahip olduğu kaplanmış numunelere rağmen tespit edilmiştir. Aşınma izi profili gösterilen kaplanmış örneklerden Deney 1 şartına nazaran daha geniş ve derin bir ize sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca aşınmanın iyi olduğu şartlarda aşınma izinin dar ve derinliğinin düşük olduğu Şekil 4.6 ve 4.7'da görülmektedir.

Bu deney şartları dikkatle incelendiğinde aşınma izlerinin dar ve derin olmadığı tüm kaplama süresinin en yüksek frekans değeri aldığı gözlenmiştir. Ayrıca Deney 3 ve Deney 2 şartlarında frekans yüksek değerlerde alınmıştır. Bu durumun sebebi; frekans değerlerinin yüksek olmasının yüzey özelliklerinin iyileşmesi ve homojen bir yapı yüzeyde elde edilmesi ve dolayısıyla aşınmaya karşı bir direnç oluşturmasını, diyebiliriz. Bu yüzden aşınma oran sonuçlarında yüksek frekans değerinde kaplanmış numunenin daha düşük olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.7. a)Farklı frekans değerlerinde Cp-Ti üzerine MAO ile oluşturulan TiO₂ kaplamaların aşınma oranı grafikleri ve b) Tribo-test sonrası aşınmış bölge yüzey profili

4.1.3. Tribokorozyon deney sonuçları

Tribokorozyon korozif ortamda ve tribolojik temas altında malzemelerin bozulmasına yol açan, kimyasal, elektrokimyasal ve mekanik süreçler olarak tanımlanır. Diğer bir deyişle, korozyon ve aşınma işlemlerinin eş zamanlı gerçekleşmesidir. Cp-Ti alaşımı taban malzeme ve bu malzeme üzerine farklı frekans değerlerinde ve büyütülen kaplamaların aşınma ve korozyonun sinerjik etkisi ile ortaya çıkan tribokorozyon davranışını araştırmak için tribokorozyon deneyleri gerçekleştirilmiştir.

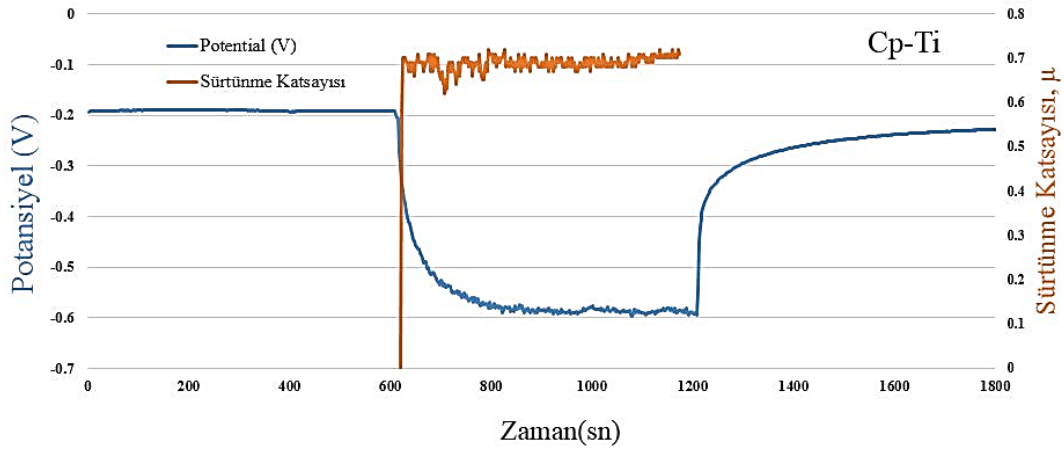
Tribokorozyon deneylerinde numuneler %3,5 NaCl çözeltisi içerisinde sürtünmesiz şartlarda uygulanan açık devre potansiyeli ile (OCP) belirlenmiştir. Potansiyel-zaman grafiğinde potansiyelin sabit olarak devam ettiği değer, açık devre potansiyeli (OCP) olarak ölçülmüştür. Potansiyel değerleri belirli bir değerden sonra OCP değerleri kararlı hale geldiğini belirlenmiştir (Licausia *et al.* 2013). Cp-Ti taban malzemesinin açık devre potansiyelleri belirlendikten sonra sürtünme şartları altında ve sürtünmeden sonra OCP'nin belirlenmesi için elde edilen potansiyel-zaman eğrileri ve sürtünme katsayıları Şekil 4.8'de gösterilmektedir.

Şekil 4.8'den görüldüğü gibi numunelerin OCP değerleri ilk olarak kararlı hale gelmesi için bir zaman belirlendi ve o süre bitikten sonra uygulanan aşınmadan dolayı OCP değerlerinde aniden azalma gösterildi, sürtünmenin sonuna kadar yüzeyde hızlıca oluşan oksit tabakadan dolayı OCP grafiklerinde dalgalanan bir çizgi elde etmiştir. Uygulanan aşınma yükü kaldırdıktan sonra OCP değerleri aniden yükselmeye başlamıştır ve aniden OCP değerleri artmıştır ve pasif oksit tabakası oluştuğundan sonra potansiyel değeri kararlı hale gelmiştir (Alves *et al.* 2013).

Kaplanmış numunelerin özeliğinden dolayı Deney 3'ün iyi bir tribokorozyon davranışının gösterilmesi beklenmiştir. Tribokorozyon deney esnasında malzemenin belli bir sürede potansiyel değerleri kararlı hale gelmesi için 10 dakika çözelti (%3,5 NaCl) içerisinde bekletilmiştir. Sonra 2 N yük altında sürtünme şartları 10 dakikalık bir süre içinde belirlemiştir. Sürtünme kaldırıldıktan sonra 10 dakika malzeme tekrar

çözelti içerisinde bekletilmiştir. Ve böylece malzemenin üzerindeki oksit tabakanın pasifleşmesi belirlenmiştir (Alves *et al.* 2013).

MAO ile kaplanmamış Cp-Ti taban malzemenin potansiyel değerleri sürtünmesiz durumda yaklaşık olarak -0,2 V olmuş, sürtünme başladıktan sonra bu değerler -0.6 V değerlerine düşmemesi belirlenmiş. Sürtünme şartları ortadan kalktığında yaklaşık olarak -0,4 V`dan -0,3V`a kadar taban malzemede pasif tabaka oluşmuştur ve yaklaşık -0.23 V`da potansiyel değeri kararlı hale gelmiş Şekil 4.8`de gösterilmiştir.



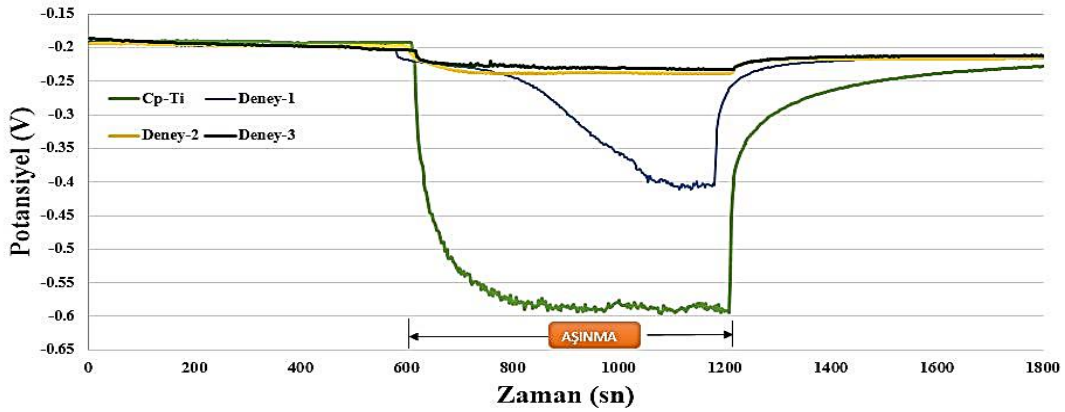
Şekil 4.8. Cp-Ti taban malzeme için açık devre potansiyeli ve sürtünme katsayısı grafikleri

Potansiyel değerleri kaplanmış numunelerde Cp-Ti dan daha iyi davranış göstermişler. Grafikleri incelediğimizde farklı frekans değerlerinde kaplanan malzemeler aşınma uygulandıktan sonra da potansiyel değerlerinin düşmediği belirlenmiştir (Şekil 4.10).

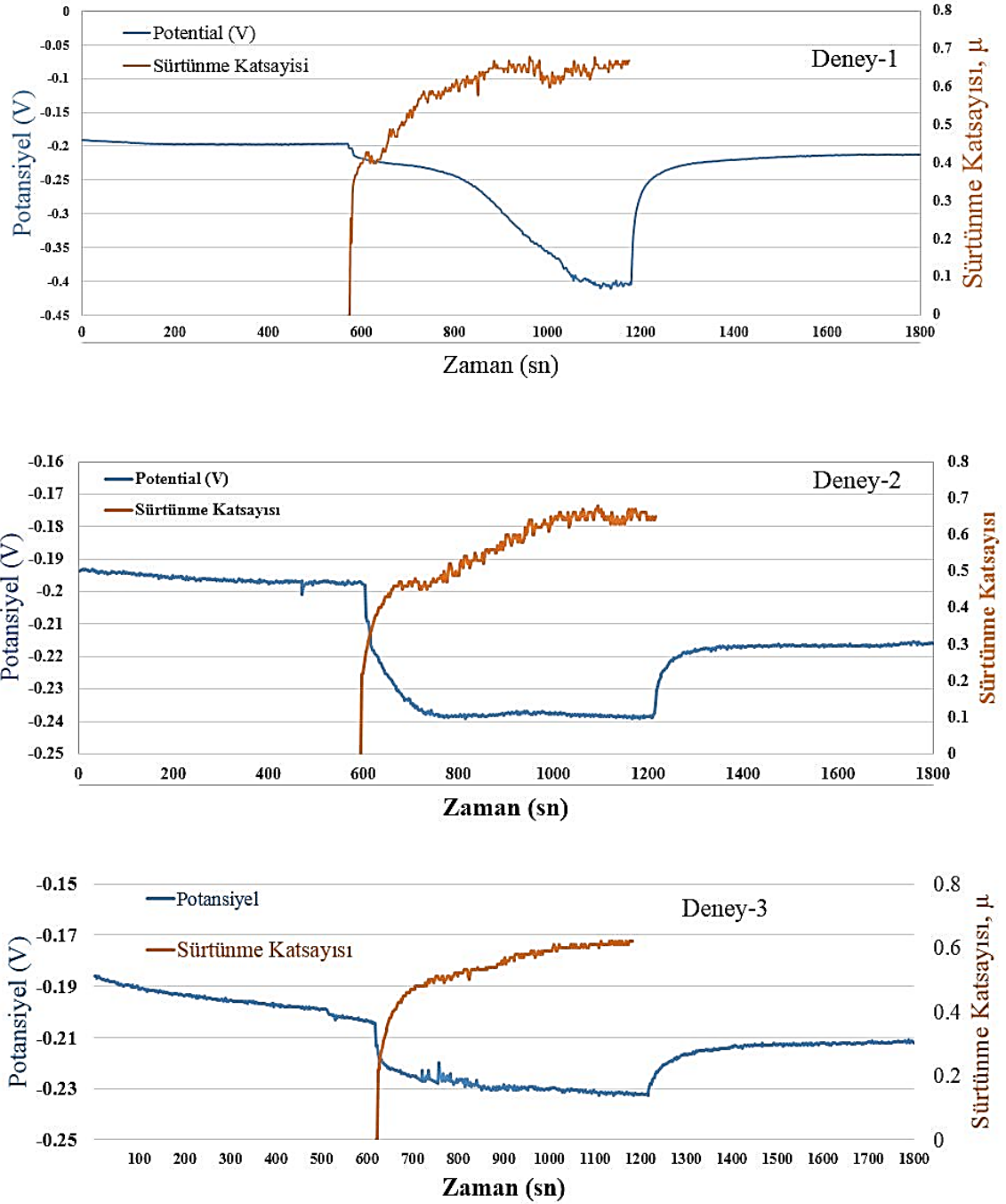
Aşınma süresi arttıkça Deney 1de başlangıçta potansiyel değerleri yüzeydeki kaplamanın özelliğinden dolayı, çok etkilenmemiş, Bundan dolayı sürtünme katsayısı $\mu=0,45$ den $\mu=0,55$ kadar artmış ve potansiyel değeri -0,22 V`dan -0,25 V`a düşmesi tespit edilmiş. Sürtünme kaldırıldıktan sonra malzeme üzerinde yeni pasif tabaka oluşmaya başlamış, -0,4 V`den -0,23 V Şekil 4.10`da gösterildiği gibi değişmesi gösterilmiştir (Alves *et al.* 2013).

OCP değerlerin Deney 1 ve Deney 2 ile karşılaştırdığımızda, sürtünme yükü uygulandığından potansiyel değeri değeri çok etkilenmediği belirlenmiş. Bu yüzden kaplamanın kalınlığından ve yüzeydeki dış tabakasının özelliğinden dolayı, aşınmanın sürtünme katsayısı başlangıçlarda değeri $\mu=0,4$ 'den $\mu=0,6$ artmış ve potansiyel değeri $-0,20$ V'dan $-0,4$ V'a düşmesi tespit edilmiştir. Yaklaşık 100 saniye geçtikten sonra sürtünme katsayısının grafik değerlerinde artış belirlenmiş, oluşturulan kaplamanın dış katmanının kolayca aşınmasından dolayı değişiklik olması gözlenmiş, sonra potansiyel değeri aşınmanın sonuna kadar sabit kaldığı tespit edilmiştir. Sürtünme kaldırıldıktan sonra malzeme üzerinde yeni pasif tabaka oluşmaya başlamış, $-0,24$ V'a'den $-0,218$ V'a kadar artması Şekil 4.10 de gösterilmiştir (Alves *et al* 2013).

Ayrıca Deney 3 de OCP değerlerini Deney 1 ve Deney 2 ile kıyasladığımızda, potansiyel değeri Deney 2 ile yakın olması Şekil 4.9 de gösterilmiştir. Ama aşınmanın esnasında sürtünme değerlerinde kaplamanın dış yüzey özeliğinden dolayı biraz farklılık gösterdiği gözlenmiş, yüzey pürüzlüğünün etkisinden dolayı aşınma deneyinde $\mu=0,59$ da karalı halede artması belirlenmiş (Alves *et al* 2013).



Şekil 4.9. Deney 1, 2 ve 3 şartlarında MAO ile Cp-Ti taban malzemesi üzerine büyütülen kaplamalara ait OCP potansiyeli-zaman grafikleri.



Şekil 4.10. Deney 1, 2 ve 3 şartlarında MAO ile Cp-Ti taban malzemesi üzerine büyütülen kaplamalara ait OCP potansiyeli ve sürünme katsayısı (μ)-zaman grafikleri

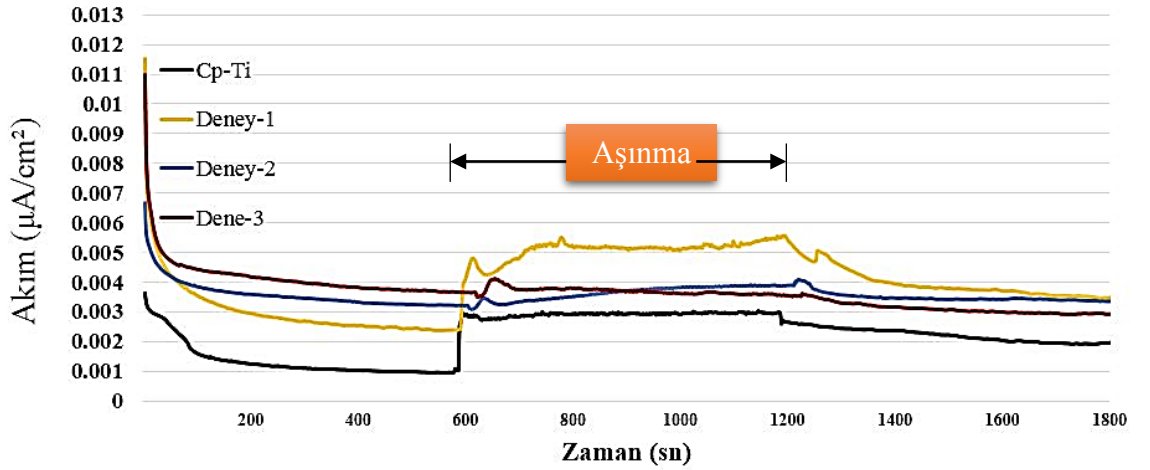
Şekil 4.12’da ise Cp-Ti taban malzemesine ve bu taban malzeme üzerine MAO yöntemiyle kaplanmış TiO₂ kaplamalara ait Potansiyostatik tribokorozyon deneylerinde akım yoğunluğu-zaman değişimini gösteren eğriler verilmiştir. Yapılan Potansiyostatik tribokorozyon deneylerde zaman değerleri 1800(s) olarak belirlenmiştir. Aşınma esnasında 2N yük uygulandı, 10 dakikalık bir süre içerisinde. Potansiyostatik Tribokorozyon deneylerinde kaplanmış ve kaplanmamış örneklerin uygulanan akım yoğunluğu, aşınma esnasında malzemenin pasifleşmesi incelenmiştir.

Cp-Ti taban malzeme olarak Potansiyostatik Tribokorozyon deneyinde uygulanan akımda yaklaşık 10 dakikalık bir süre içerisinde yüzeyinde bir oksit tabakası oluşmaya başlayıp ve karalı hale gelmiş sonra uygulanan sürtünme esnasında fazla akım çekmeye başlayıp ve akım değeri $I=0,001\mu\text{A}/\text{cm}^2$ den $I=0,003\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ’e kadar artmış ve sürtünme katsayısı da $\mu=0,68$ den $\mu=0,7$ kadar artmış. Aşınmadan sonra uygulanan yük kaldırdıktan sonra malzeme yüzeyinde pasifleşmeye başlamış ve akım değeri $I=0,003\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ’den $I=0,002\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ’e düştüğü tespit edilmiş.

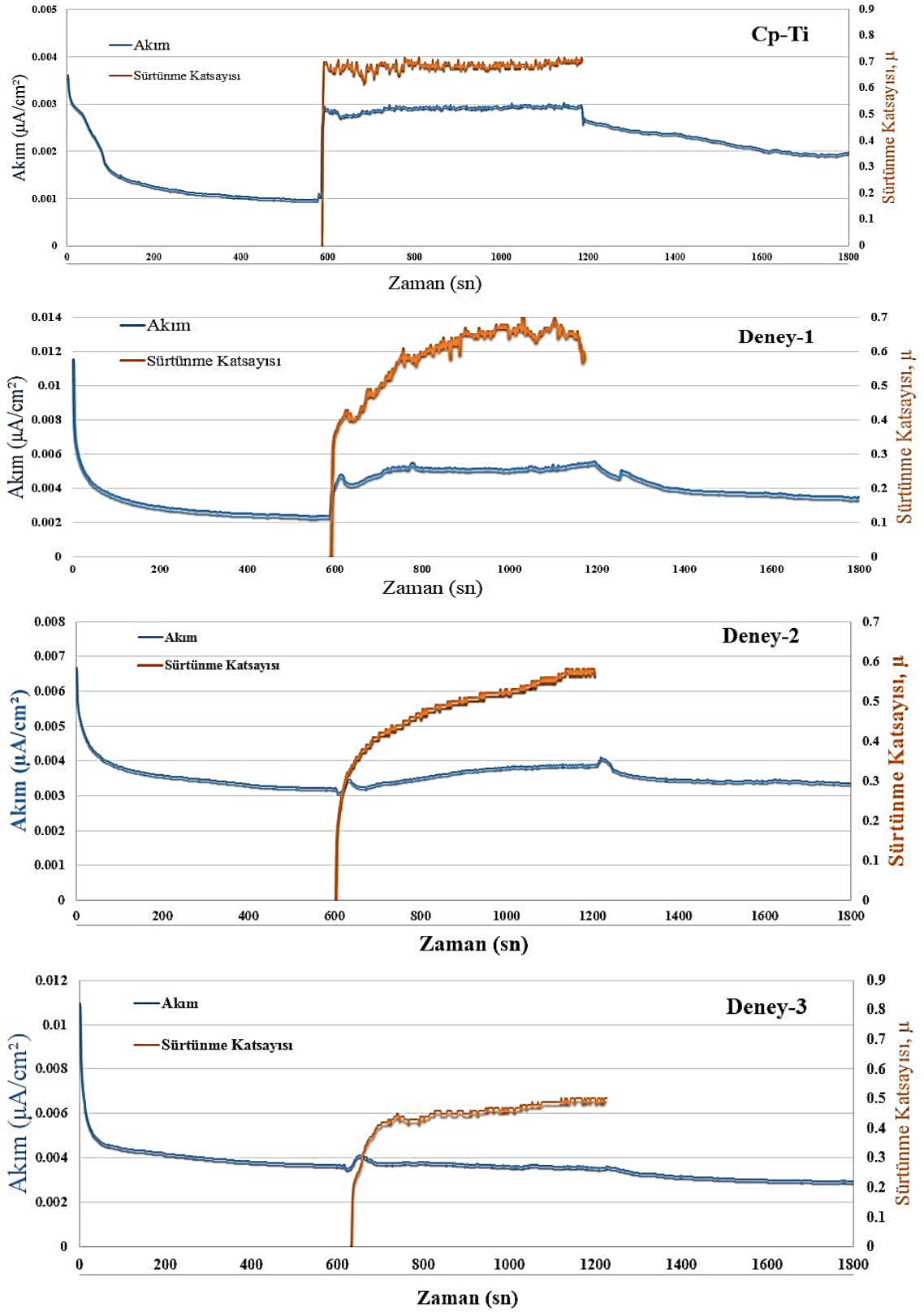
Kapılanılan malzemelerde birinci deney, düşük frekansta kaplanan numune olarak diğer frekansta kaplanan numunelere göre kaplama yüzeyinde gözeneklerin büyük ve pürüzlüğü fazla olmuş ve diğer numuneler göre daha ince kaplama tabakasına sahip olduğun tespit edilmiştir. Potansiyostatik Tribokorozyon deneylerinde aşınma sonucunda bir dalgalanma grafiği elde etmiş. Yük uygulandığında sürtünme katsayısında $\mu=0,4$ den $\mu=0,65$ ’e kadar bir artış göstermiş ve o yüzden akım değerinde de $I=0,02\mu\text{A}/\text{cm}^2$ den $I=0,045\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ’e kadar artması belirlenmiş, ayrıca kaplamanın kalkmasından dolayı aşınma deneyin ortalarından sona doğru sürtünme katsayısının düştüğü ve akimin artması ortaya çıkmıştır (Şekil 4.12).

Kapılanılan TiO_2 farklı değer frekanslarında Deney 2 ve 3 Potansiyostatik Tribokorozyon deneylerinde uygulanan şartlar içerisinde gösterdiği davranışlar farklı olmuş, o yüzden aşınma deney esnasında uygulanan yük ve elektrokimyasal ortamında akım değerleri daha düşük olması belirlenmiş Şekil 4.11. Ayrıca Deney 2`de aşınma deney esnasında sürtünme katsayısının değerinin artması ile yaklaşık $\mu=0,5$ `e kadar akım değerlerinde ufak bir artış ortaya çıkmıştır $I=0,038\mu A/cm^2$ Deney 2 (Şekil 4.12) gösterilmiştir.

Deney 3te aşınma uygulandıktan sonra sürtünme katsayısının artması belirlenmiş $\mu=0,45$ den $\mu=0,51$ `e kadar ve sürtünme katsayısının değeri artmaktan sonra akım yoğunluk değeri tam ters yönde düşmesi belirlenmiş $I=0,4\mu A/cm^2$ den $I=0,35\mu A/cm^2$ `e kadar. Arıca Deney 3`de yüzey pürüzlülüğünün düşük olduğu ve kaplam yüzeyinde gözeneklerinin çapının daha küçük olduğu diğer kaplamalara rağmen sürtünme katsayısı ve akım değerinin daha düşük olduğu belirlenmiş ve sonuç olarak dene 3te iyi bir tribokorozyon davranışı elde edilmiştir.



Şekil 4.11. Cp-Ti taban malzemesi, Deney 1, 2 ve 3 şartlarına ait Potansiyostatik tribokorozyon deneylerinde akım yoğunluğu -zaman grafikleri



Şekil 4.12. Cp-Ti taban malzemesi, Deney 1,2 ve 3 şartlarına ait Potansiyostatik tribokorozyon deneylerinde akım yoğunluğu -zaman grafikleri

5. SONUÇLAR

Bu çalışmada, MAO tekniği ile Cp-Ti taban malzeme olarak üzerinde TiO₂ büyütülmüştür. MAO işlem koşullarına göre, farklı özelliklere; kalınlık, yüzey pürüzlülüğü ve morfolojisine sahip kaplama Cp-Ti yüzeylerinde oluşturuldu.

MAO ile kaplanmış TiO₂ yüksek frekans değerlerinde örneklerin, önemli ölçüde daha yüksek kalınlık ve düşük pürüzlülük değerleri kaplamalarda elde edildi. Ayrıca Daha düşük frekans değerlerinde bu kaplamalar daha büyük bir çapa sahip olan gözenekler elde etmişler.

Farklı frekans değerlerinde büyütülen TiO₂ kaplamalarına ait XRD sonuçları yoğun bir Rutil fazına sahip olduğu tespit edilmiştir. Literatürdeki çalışmalar ışığında TiO₂ rutil fazlarının; kristal düzlemlerinde $2\theta = 27.44^\circ, 39^\circ, 41.2^\circ, 44.5^\circ, 54.5^\circ, 56.5^\circ, 62.5^\circ, 64^\circ, 65.5^\circ, 69.8^\circ, 72.5^\circ, 82.35^\circ$ ve 89.55° ise Rutil pikleri rastlanmıştır.

Elde edilen korozyon test sonuçlarında, MAO yöntem ile farklı frekans değerlerinde kaplanan Cp-Ti korozyon direncini olumlu yönde etkilediği, ancak işlem parametrelerinin uygun seçilmesi gerektiği tespit edilmiştir. MAO frekans değerinin artışı ile TiO₂'in korozyon direnci de iyileşmiştir. Yüksek frekans değerinde kaplanan Cp-Ti'un korozyon sonuçlarında daha yüksek potansiyele sahip olduğu belirlenmiştir.

Aşınma oran değerleri karşılaştırıldığında, MAO ile kaplanan TiO₂ tabakasının aşınma izleri, farklı frekans değerlerinde kaplanan örneklerin, yüksek frekansta kaplanan örneklerin aşınma izcilerinin oranı, daha düşük aşınma oranı sergilemiştir.

OCP tribokorozyon testlerinde, Deney 2 ve 3 de potansiyel değerleri Cp-Ti a göre daha düşük değerler elde edildiği belirlenmiştir.

Potansiyostatik tribokorozyon deneylerinin esansında kapılanılan numunelerin akım yoğunluk eğrimi aşınma esnasında kaplamasız örnekler ile kıyasladığımızda akım yoğunluk değerlerinin düşük olduğu tespit edilmiştir.

KAYNAKLAR

- Abbasi S., Golestani F.F., Rezaiea H.R., Mirhosseini S. M., Ziae A.,2012. MAO-derived hydroxyapatite-TiO₂ nano structured bio-ceramic films on titanium, *Materials Research Bulletin* 47, 3407–3412. Tehran, Iran.
- Acar, A., 2005. DöküYoluyla Elde Edilen Titanyuma Farklı Yüzey İşlemleri Uygulandıktan Sonra 3 Tip Titanyum Porseleni İle Bağlantısının Değerlendirilmesi, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Dişhekimliği Fakültesi, Konya
- Adachi, K., 2001. “Wear Mechanisms”, in *Modern Tribology Handbook 1*, Press LLC.
- Albayrak ,A., Hacısalihoğlu İ, Yenal V, S., Akgün A. 2013. Tribocorrosion behavior of duplex treated pure titanium in Simulated Body Fluid.
- Alexandra, O. F., Hayamaa P., Andrade N., Cremasco A., Rodrigo J., Contieri C, Afonsoc R, M., 2013. Rubens Caramb Effects of composition and heat treatment on the mechanical behaviorof Ti-Cu alloys.
- Alves, S.A., Oliveira G., Wenger A C., 2002. Powers. Restorative Dental Materials. Missouri: Mosby,480-513.
- Alves, S.A., Bayón R., Igartua A., Saéñz V., Viteri D., and Rochal L, A., 2013. Tribocorrosion behaviour of anodic titanium oxide films produced by plasma electrolytic oxidation for dental implants. 10, 1002/1s-1234. Portugal
- Bell, T., Mao K., Sun Y., 1998. Surface engineering design: modelling surface engineering systems for improved tribological performance *Surface and Coatings Technology.*, 108,109- 360–368, Great Britain.
- Bell T., Dong H. and Sun Y. 1998.,Realising the potential of duplex surface engineering *Tribology International.*, Vol. 31, Nos 1–3, pp. 127–137.
- Bell, J.C., Richards M N., 1987. Some effects of hardness and microstructure on the lubricated wear of steels. *Tribology Series, Volume 12, Pages 343–353.*
- Bayati, M. R., Golestani F. F., Moshfeg A. Z., 2010. How photocatalytic activity of the MAO-grown TiO₂ nano/micro-porous films is influenced by growth parameters? Sharif University of Technology Tehran, , 4253–4259, Iran
- Bhushan, B., Gupta K. B., 1991, *Handbook of Tribology: Materials, Coatings and Surface Treatments*, , Pp: 1140-147, USA.
- Bloyce, A., YQi P., Dong H., Bell T., 1998. Surface modification of titanium alloys for combined improvements in corrosion and wear resistance. *Surface and Coatings Technology* 107,125–132, UK.
- Brojčina, M., Grujić A., Tomića N., Abramovićb B., Golubovića A., Stojadinovića B., Kremenovićc A., Babićd B., Dohčević Z., Mitrovića M., 2013. Surface modification of sol-gel synthesized TiO₂ nanoparticles induced by La-doping. *Materials characterization* 88, 30–41. Serbia.
- Ferreiraa L.P., Baudryb A., Boyerb P, 1994., Muon spin relaxation study of amorphous Hf₂Co *Journal of Alloys and Compounds* Volume 210, Issues 1,2, Pages 287–290.
- Chuang. C.H., Luo C, H., Shin-Yang H.,, 2011. The structure and mechanical properties of thick rutile-TiO₂ films using different coating treatments. *Chiayi* 61363, Taiwan.

- Chou, B.Y., Chang E.,2002. Plasma-sprayed hydroxyapatite coating on titanium alloy with ZrO₂ second phase and ZrO intermediate layer 2., *Surface and Coatings Technology* 153 -84–92, Taiwan.
- Demirci, E.E., Arslana E., Ezirmika K. V., Baran Ö., Totik Y., Efeoglua İ., 2013., Corresponding author contact information, Investigation of wear, corrosion and tribocorrosion properties of AZ91 Mg alloy coated by micro arc oxidation process in the different electrolyte solutions.Erzurum
- Demirci, E.E., 2014. Duplex surface modification of Ti6Al4V alloy BY closed-field unbalanced magnetron sputring (CFUBMS) and micro arc oxidation (MAO)techniques.
- Derin, M., Bozkurt H. H., Elmas P., Kaya B., Kaymaz G., Gök A.,2003. Korozyon. Mehmetakif university.78, Turkey.
- Dudita, L. M., Manceriub M., Anastasescuc M., Nicolescuc M., Gartnerc A., 2013. Duta Coloured TiO₂ based glazing obtained by spray pyrolysis for solar thermal applications. *Ceramics International* 40, 3903–3911, Romania.
- Fernandes, V ., Ariza E., Rocha L., Ribeiro A. R., Vieira L. A., Rivière J. P.,Pichon L., 2006. Tribocorrosion behaviour of plasma nitrided and plasma nitrided+oxidised Ti6Al4V alloy .
- Gao, X. L., Hao H., Guojian L., Haowen L., Ying Y., 2013., TiO₂mesoporous microspheres with nanorod structure: facile synthesis and superior electrochemical performance.*Electrochimica Acta* 120, 231– 239, China.
- Gunyuz, M., Ugurlu F., Cavus O., Baydogan M., Sener C., Ceminoglu H., 2009. Investigation of in-vivo biocompatibility properties of Ti6Al4V alloy subjected to Micro arc oxidation process. *Marmara University*.1-6.TURKEY.
- Johns, R. A., Geoffrey N., Rich M. G, 1996. Exogenous Inhaled Nitric Oxide as a Selective Pulmonary Vasodilator *Seminars in Anesthesia*, Vo115, No 1-47-60.
- Jun, O. H., Soo C. C.,2012. Eu–N-doped TiO₂ photocatalyst synthesized by micro-arc oxidation. *Kookmin University, Seoul* 136-702 *Materials Letters* 86, 31–33, Republic of Korea.
- Kato, K., Adachi K., 2001, “Wear mechanisms”, in *Modern Tribology Handbook*, ed.: B. Bhushan, CRC Press, and Florida.
- Khaleda, M., Yilbas B. S., Shirokoff J.,2001., Electrochemical study of laser nitrided and PVD TiN coatedTi6Al4V alloy: the observation of selective dissolution. *Surface and Coatings Technology* 148- 46 Ž 54
- Kumara, T.S.N., Sankara N.S., Ganesh S., Sundara R., Seshadri B., 2010. Thermal oxidation of CP Ti — An electrochemical and structural characterization. *Tribology International*, Indian Institute of Technology Madras, 43 ; 1245,1252, India
- Korhonena, T., Lähtenmäkia K., Kuuselab P., 2000. Bacterial plasminogen activators and receptors., *FEMS Microbiology Reviews* Volume 25, Issue 5, Pages 531–552
- Kumar, S., Sankara T. S., Narayanana N., Ganesh S., Sundara R., Seshadri S.K., 2009. Evaluation of fretting corrosion behaviour of CP-Ti for orthopedic implant applications.
- Licausia, A., Igual M., Ozb A., Borra V., 2013. Influence of the fabrication process and fluoride content on the tribocorrosion behaviour of Ti6Al4V biomedical alloy in

- artificial saliva. *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials* 20,137–148. Spain.
- Landolt, D., 2011. *Tribocorrosion of passive metals and coatings* Woodhead Publishing Limited.
- Matthew, J.D., 2000. *Titanium A Technical Guide*. ASM International ,381.USA
- Mischler, S., 2008. "Triboelectrochemical techniques and interpretation methods in tribocorrosion: A comparative evaluation", *Tribology International*:41, 573–583
- Min, L., Ying Z., Shu Q.W., Ming L., Zhen-Feng D., Yong M. C., Fei L.F., Tian J.L., 2012. Advances in synthesis and surface modification of lanthanide-doped upconversion nanoparticles for biomedical applications.
- Mizukoshia, A., Naofhumi O., Naoya M., 2013. Structural and characteristic variation of anodic oxide on pure Ti with anodization duration.
- Mohammed, Z. A., Khan A., Siddiquee N., 2012. *Titanium and its Alloys, the Imperative Materials for Biomedical Applications*.
- Niinomi, A., 1998. Mechanical properties of biomedical titanium alloys. *Mater Sci Eng A*; 243: 231-236..
- Noort, R., 2002. *Introduction To dental Materials*. Edinburgh; New York.
- Panich, N. Sun Y., 2006. Mechanical characterization of nanostructured TiB₂ coatings using microscratch techniques. 138–145. Singapore
- Priya, C., Mallika U., Kamachi M., 2013. Wear and tribocorrosion behaviour of 304L SS, Zr-702, Zircaloy-4 and Ti-grade2 Kalpakkam 603 102, Tamil Nadu, India
- Peruško, D., Petrovic M., Stojanovic M., Mitric M., Cizmovic M., Panjan M., Milosavljevic A., 2011. Formation of intermetallics by ion implantation of multilayered Al/Ti nano-structures. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*. 282, 4–7.
- Printing H., 1992. *ASM Int. Handbook, 13 Corrosion, the Materials Information*.
- Qi, P.Y., Li X.Y., Dong H., Bell T. 2002. Characterisation of the palladium-modified thermal oxidation-treated titanium. *Materials Science and Engineering A326*, 330–342. UK
- Ren, F., He K., Ling Y., Feng J., 2011. Novel fabrication of net-like and flake-like Fe doped TiO₂ thin films. Pages Tsinghua University, Beijing ,1000849621–9625., PR China
- Ren, F., Liang H., Yunhan L., Jiayou F., 2010. Grain boundaries dependent hydrogen sensitivity in MAO-TiO₂ thin films sensors. *Materials Chemistry and Physics*. Okayama University, 103, 230–234, Japan.
- Ren, M., Hengbo Y., Aili W., Tingshun J., Yuji W., 2007. Mica coated by direct deposition of rutile TiO₂ nanoparticles and the optical properties.
- Rituerto, S., Neville N., Emam F., 2013, Corrosion and tribocorrosion of hafnium in simulated body fluids. University of Leeds, 10-1002, jbm, 33097. UK
- Satoh, N., Nakashima T., Yamamoto K., 2013. Metastability of anatase: size dependent and irreversible anatase-rutile phase transition in atomic-level precise titania. *Scientific Reports*. Article number: 1959 -10.1038,srep01959
- Shanaghi, A., Chu P. K., Ali-Reza S. R., Ruizhen X., Tao H., 2012, Structure and corrosion resistance of Ti/TiC coatings fabricated by plasma immersion ion implantation and deposition on nickel–titanium. *Surface & Coatings Technology* 229,151–155. Tehran, Iran

- Song, H. J., Zhao-Zhu Z., 2008. Study on the tribological behaviors of the phenolic composite coating filled with modified nano-TiO₂. *Tribology International* 41 - 396–403
- Vallant, H., Brunner J., Kattner U., Mayer H., Hoffmann T., Leitner G., Friedbacher G., Schullgerl R., Svagera M., Ebel J., 2000 *Chem. B* 1045309.
- Vermessea, C. M., Laurent A., 2013. Surface integrity after pickling and anodization of Ti-6Al-4V titanium alloy. *Applied Surface Science* 285P, Toulouse cedex 9, 629– 637. France
- Vijayalakshmy, B., Subramanian F., 2013. Enhanced performance of dye-sensitized solar cells with TiO₂ blocking layers and Pt counter electrodes prepared by physical vapor deposition (PVD). *Electrochimica Acta* 116,334– 342.
- Waqar, A. 2007. *Surface Engineered Surgical Tools and Medical Devices*. New York: Springer, 533-576.
- Wood, R.J.K., 2007, *Tribo-corrosion of coatings: review J. Phys. D: Appl. Phys.* 40, 5502–5521.
- Wyoming, A., 1985. *Aircraft Corrosion Control EA-CC-1 Training Series, International Aviation*
- Xiaoa, Z., Tana F., Wei W., Suna F., Lua H., Qiub X., 2013. , Oxidation protection of Ti-6Al-4V alloy using a novel glass-amorphous silica composite coating. *Ceramics International* 40, 3503–3509, Republic of China.
- Yan, Y., Liu G. B., Schaffera M., Qiana M., 2012. In situ synchrotron radiation to understand the pathways for the scavenging of oxygen in commercially pure Ti and Ti-6Al-4V by yttrium hydride. *Scripta Materialia* 68, 63–66. China.
- Yilbas, B.S., Yilbas Z., Akcakoyun N., 1996. Investigation into absorption of the incident laser beam during Nd:YAG laser processing of metals. Volume 28, Issue 7, Pages 503–511
- Yerokhin X., Nieb L. A., Matthews A., Doweyc S.J., 1999. Plasma electrolysis for surface engineering.
- Yerokhin, A.L., Leyland A., Matthews A., 2000. Characterisation of oxide films produced by plasmaelectrolytic oxidation of a Ti 6Al 4V alloy. . *Surface and Coatings Technology* 130,195-206.
- Zhang, R. H., Haibo W., Xiaobo H., Yong M., Naiming L., Xiaohong Y., Linhai T., Bin T., 2013. Synthesis and antibacterial property of Ag-containing TiO₂ coatings by combining magnetron sputtering with micro-arc oxidation. *Surface & Coatings Technology* 235, 748–754., PR China.
- Zhoua, Rui., Weia N., Daqing A., Chengb S., Lia B., Wanga Y., Jiaa D., Zhoua Y., Guoa H., 2014. The structure and in vitro apatite formation ability of porous titanium covered bioactive microarc oxidized TiO₂-based coatings containing Si, Na and Ca 40,501–509 PR China.

ÖZGEÇMİŞ

1982 yılında Tebriz’de doğdu. İlköğrenimini tamamladıktan sonra, 1998’de TEBRİZ CEHAN DANEŞ Lisesi Matematik Bölümünü bitirdi. Aynı yıl Elame Meclisi Üniversitesi Fen Fakültesi Makine kaynakçılık bölümünü kazanarak kayıt yaptırdı. 2003 yılında bu bölümden mezun oldu. Aynı yıl öğretmen olarak meslek lisede görev yaptı, 2005 yılında TABRİZ Üniversitesi Makine Mühendisliği katı maddeler Anabilim dalı kazanarak kayıt yaptırdı, 2008 yılında bu bölümden mezun oldu. Aynı yıldan itibaren iki yıl kadar öğretmen olarak meslek lisesinde çalıştı, 2011 yılında Fen Bilimleri Enstitüsü Makine Mühendisliği Anabilim dalı, İmalat ve Konstrüksiyon bilim dalında yüksek lisans öğrenimine başladı.