

**PLAZMA OKSİTLEME İŞLEMİNİN Ti6Al7Nb
VE Ti45Nb ALAŞIMLARININ TRİBOLOJİK,
ELEKTROKİMYASAL VE
BİYOYUMLULUK ÖZELLİKLERİNE
ETKİSİ**

Özgü BAYRAK

Doktora Tezi

Makine Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Prof. Dr. Ayhan ÇELİK

2013

Her hakkı saklıdır

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**PLAZMA OKSİTLEME İŞLEMİNİN Ti6Al7Nb VE Ti45Nb
ALAŞIMLARININ TRİBOLOJİK, ELEKTROKİMYASAL VE
BİYOUYUMLULUK ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ**

Özgü BAYRAK

MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

**ERZURUM
2013**

Her hakkı saklıdır



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

PLAZMA OKSİTLEME İŞLEMİNİN Ti_6Al_7Nb VE Ti_4_5Nb ALAŞIMLARININ TRİBOLOJİK,
ELEKTROKİMYASAL VE BİYOUYUMLULUK ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ

Prof. Dr. Ayhan ÇELİK danışmanlığında, Özgü BAYRAK tarafından hazırlanan bu çalışma 14/09/2013 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Makine Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Doktora tezi olarak **oybirliği (5)** ile kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Ayhan ÇELİK

İmza :

Üye : Prof. Dr. Enver ATİK

İmza :

Üye : Prof. Dr. Akgün ALSARAN

İmza :

Üye : Prof. Dr. İrfan KAYMAZ

İmza :

Üye : Yrd. Doç. Dr. Zafer EKİNCİ

İmza :

Yukarıdaki sonucu onaylıyorum

Prof. Dr. İhsan EFEOĞLU
Enstitü Müdürü

Bu çalışma Atatürk Üniversitesi Bilimsel Araştırma projeleri kapsamında desteklenmiştir.
Proje No: BAP 2012-112

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

Doktora Tezi

PLAZMA OKSİTLEME İŞLEMİNİN Ti6Al7Nb VE Ti45Nb ALAŞIMLARININ TRİBOLOJİK, ELEKTROKİMYASAL VE BİYOUYUMLULUK ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ

Özgü BAYRAK

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Makine Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ayhan ÇELİK

Titanyum, yüksek mukavemetine rağmen yoğunluğunun düşük olması, üstün korozyon direnci, yüksek sıcaklıklarda çalışabilmesi ve biyouyumlu olması gibi nedenlerden dolayı geniş kullanım alanına sahip olan önemli bir metaldir. Ortopedik implantların imalatında kullanılan metalik biyomalzemelerin başında gelen titanyumun aşınma direnci, diğer metalik biyomalzemelere nazaran yetersizdir. Tribokorozyon, aşınma ve korozyonun bileşke etkisi nedeniyle oluşan bir hasar mekanizması olup, özellikle yük taşıyan implantlar vücut içerisinde tribokorozyon riski altındadır. İmplantların kullanımında karşılaşılan diğer bir problem de, implantın ve kemiğin elastisite modülleri arasındaki uyumsuzluktan doğan ve kemiğin zayıflamasına neden olan “gerilme korunması” etkisidir. Bu etkinin azaltılması amacıyla kemiğe yakın elastisite modülüne sahip implant malzemelerin kullanılması gündeme gelmiştir.

Bu çalışmada, ortopedik implant yapımında kullanılan Ti6Al7Nb ve daha düşük elastisite modülüne sahip olan Ti45Nb alaşımları 600°C, 700°C ve 800°C sıcaklıklarda oksijen plazması ortamında 1 ve 4 saat süreler ile oksitlenmiştir. Oksitleme sonrası yapısal özellikler XRD, SEM ve EDS analizleri, mekanik özellikler mikrosertlik ölçümleri, elektrokimyasal özellikler polarizasyon ve EIS yöntemleri, tribolojik özellikler pim-disk aşınma testleri, tribokorozyon özellikleri aşınma ve elektrokimyasal testlerin eş zamanlı uygulanması ile tespit edilmiş, malzemelerin biyouyumlulukları ise sitotoksisite ve genotoksisite testleri ile incelenmiştir. Her iki alaşımda da en iyi sonuçlara düşük sıcaklık ve sürelerde yapılan oksitlemeler ile ulaşılmış ve Ti45Nb alaşımının biyomalzeme olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

2013, 184 sayfa

Anahtar Kelimeler: Titanyum, Plazma, Oksitleme, Tribokorozyon, Biyouyumluluk

ABSTRACT

PhD. Thesis

EFFECT OF PLASMA OXIDATION PROCESS ON TRIBOLOGICAL, ELECTROCHEMICAL AND BIOCOMPATIBILITY PROPERTIES OF Ti6Al7Nb AND Ti45Nb ALLOYS

Özgü BAYRAK

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

Supervisor: Prof. Dr. Ayhan ÇELİK

Titanium is a prominent metal that is used in a wide range of applications due to reasons such as its high strength, low density, superior corrosion resistance, ability to work on high temperatures and biocompatibility. The wear resistance of titanium, which is one of the leading metallic biomaterials used to manufacture orthopedic implants, is relatively insufficient in comparison to the other metallic biomaterials. Tribocorrosion is a failure mechanism caused by the combined effect of corrosion and wear. Especially the load bearing implants inside the human body are under the risk of tribocorrosion. Another important problem encountered in implant applications is “stress shielding” effect which arises due to the dissimilarity of elastic moduli of the bone and the implant and results in bone degradation. In order to reduce this effect, using implant materials which have elastic moduli closer to the bone became a current issue.

In this study, an orthopedic implant manufacturing material Ti6Al7Nb and Ti45Nb which has a lower elastic modulus were oxidized inside oxygen plasma environment for 1 and 4 hours at the temperatures of 600°C, 700°C and 800°C. After oxidation, XRD, SEM and EDS analysis for structural properties, micro hardness measurements for mechanical properties, polarization and EIS techniques for electrochemical properties, pin-disk wear tests for tribological properties, simultaneous employment of electrochemical and wear tests for tribocorrosion properties were carried out and biocompatibility of materials were determined using cytotoxicity and genotoxicity tests. Best results were obtained from oxidations performed at low temperatures and in short time periods. Ti45Nb alloy was also found to be an applicable biomaterial.

2013, 184 pages

Keywords: Titanium, Plasma, Oxidation, Tribocorrosion, Biocompatibility

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın tüm aşamalarında desteğini ve tecrübesini esirgemeyen tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Ayhan ÇELİK'e, deneysel çalışmalarım esnasında göstermiş oldukları katkı ve yardımları nedeniyle Sayın Prof. Dr. Akgün ALSARAN'a, Sayın Prof. Dr. İhsan EFEOĞLU'na, Sayın Doç. Dr. Ali Fatih YETİM'e, Sayın Yrd. Doç. Dr. Özlem BARAN'a ve Sayın Öğr. Gör. Çiğdem ALBAYRAK'a,

Karadeniz Teknik Üniversitesi bünyesinde yapılan analizlerdeki yardımları dolayısıyla Sayın Prof. Dr. Gençaga PÜRÇEK'e, Sayın Doç. Dr. Tayfur KÜÇÜKÖMEROĞLU'na Sayın Arş. Gör. Dr. Onur SARAY'a, Sayın Arş. Gör. Hüseyin İPEK'e, Sayın Tek. Sadık BULUT'a ve Erzurum Teknik Üniversitesinden Sayın Arş. Gör. İlyas HACISALİHOĞLU'na,

Biyouyumluluk testlerinde kullanılan hücre kültürlerinin temin edilmesinde yardımcı olan Sayın Doç. Dr. Abdulgani TATAR'a, testlerin gerçekleştirilmesini sağlayan Erzurum Teknik Üniversitesinden Sayın Doç. Dr. Hasan TÜRKEZ'e, Sayın Elanur AYDIN'a ve Sayın Başak TOGAR'a,

Çalışmalarım esnasında gösterdikleri ilgi ve yardımlar dolayısı ile Sayın Prof. Dr. Mehmet ERTUĞRUL'a, Sayın Prof. Dr. Önder ŞİMŞEK'e, Sayın Prof. Dr. İrfan KAYMAZ'a, Sayın Yrd. Doç. Dr. Yenal VANGÖLÜ'ne, Sayın Yrd. Doç. Dr. Fatih YILDIZ'a, Sayın Yrd. Doç. Dr. Mustafa Tolga YURTCAN'a, Sayın Yrd. Doç. Dr. Selim ŞENGÜL'e, Sayın Yrd. Doç. Dr. Tuba YETİM'e, Sayın Arş. Gör. Halim KOVACI'ya, Sayın Arş. Gör. Dr. Fatma Nur TUZLUCA'ya, Sayın Arş. Gör. Yaşar Özkan YEŞİLBAG'a, Sayın Arş. Gör. Emine Ebru DEMİRCİ'ye, Sayın Arş. Gör. Mevra ASLAN'a, Sayın Arş. Gör. Onur ÇOMAKLI'ya, Sayın Hojjat GHAHRAMANZADEH ASL'a, tüm araştırma görevlisi arkadaşlarıma ve bölümümüz akademik ve idari personeline,

Hayatım boyunca göstermiş oldukları destek, sabır ve anlayışları için babam Sayın Yeniyurt BAYRAK'a, annem Sayın Türkan BAYRAK'a, ağabeyim Sayın Çağdaş Evren BAYRAK ve eşi Sayın Nihan BAYRAK'a teşekkürlerimi sunarım.

Özgü BAYRAK

Eylül 2013

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	17
2.1. Plazma Hali	17
2.1.1. Sınırlar ve zarflar.....	17
2.1.2. İyonlaşma derecesi	18
2.1.3. Endüstriyel plazmalar ve sınıflandırılmaları	18
2.1.4. Düşük basınç doğru akım elektrik yük boşalması.....	19
2.2. Plazma Yüzey Mühendisliği	21
2.2.1. Termokimyasal yüzey işlemleri	23
2.2.2. Plazma oksitleme mekanizması ve oluşan içyapılar	23
2.3. Korozyon	25
2.3.1. Korozyon mekanizması.....	25
2.3.2. Elektrokimyasal reaksiyonlar	26
2.3.3. Elektrokimyasal polarizasyon	27
2.3.4. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS).....	32
2.4. Triboloji.....	39
2.4.1. Temas süreçleri.....	40
2.4.2. Sürtünme	45
2.4.3. Katıların kohezyon özellikleri	48
2.4.4. Aşınma.....	51
2.4.5. Yüzey işlemleri ve triboloji ilişkisi	58
2.5. Tribokorozyon	59
2.5.1. Sinerjistik yaklaşım	60

2.5.2. Mekanistik yaklaşım.....	61
2.5.3. Üçüncü cisim yaklaşımı	61
2.5.4. Nanokimyasal aşınma yaklaşımı	62
2.5.5. Biyo-tribokorozyon	62
2.5.6. Yüzey işlemleri ve tribokorozyon	63
2.6. Biyoyumluluk.....	64
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	68
3.1. Kullanılan Titanyum Alaşımları.....	68
3.2. Numunelerin Hazırlanması.....	69
3.3. Plazma Oksitleme.....	69
3.4. Yapısal Analizler ve Yüzey Analizleri.....	72
3.5. Tribolojik Deneyler	73
3.6. Elektrokimyasal Deneyler	75
3.7. Tribokorozyon Deneyleri	76
3.8. Biyoyumluluk Testleri.....	79
3.8.1. Fibroblast hücre kültürlerinin kurulması	79
3.8.2. Biyokimyasal analizler	81
3.8.3. Sitotoksikite testleri	82
3.8.4. Genotoksikite testleri	83
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	84
4.1. İç Yapı ve Yüzey Analizleri.....	84
4.1.1. XRD analizleri.....	84
4.1.2. Kesit analizleri.....	89
4.1.3. Mikrosertlik ve pürüzlülük analizleri	96
4.2. Tribolojik Analizler.....	104
4.2.1. Sürtünme analizleri.....	104
4.2.2. Aşınma analizleri.....	107
4.3. Elektrokimyasal Analizler.....	119
4.3.1. Açık devre potansiyeli (OCP) ölçümleri	119
4.3.2. Tafel analizleri.....	121
4.3.3. Çevrimsel polarizasyon analizleri	124
4.3.4. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) analizleri	129

4.4. Tribokorozyon Analizleri	142
4.4.1. Açık devre şartlarında aşınma	143
4.4.2. Katodik koruma altında aşınma.....	148
4.4.3. Potansiyodinamik tarama ile aşınma	154
4.4.4. Aşınmasız potansiyodinamik tarama.....	160
4.4.5. Aşınma ve korozyon ilişkisinin hesaplanması	163
4.5. Biyoyumluluk Analizleri	167
4.5.1. Biyokimyasal analiz sonuçları.....	167
4.5.2. Sitotoksikite test sonuçları	168
4.5.3. Genotoksikite test sonuçları.....	170
5. SONUÇ ve ÖNERİLER.....	172
KAYNAKLAR	177
ÖZGEÇMİŞ	185

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Å	Angström
A_0	Nominal Yüzey Alanı
AC	Alternatif Akım
Al	Alüminyum
Al_2O_3	Alüminyum Oksit (Alümina)
A_r	Temas Yüzey Alanı
Ar	Argon
b_a	Anodik Tafel Sabiti
b_c	Katodik Tafel Sabiti
C_{dl}	Çift Tabaka Sığası
CVD	Kimyasal Buhar Biriktirme
ÇE	Çalışma Elektrotu
DC	Doğru Akım
dk	Dakika
EDS	Enerji Dağılımlı X-Işını Spektrometresi
EIS	Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
E_{ip}	İlk Pasifleşme Gerilimi
E_{kor}	Korozyon Potansiyeli
E_t	Zamana Bağlı Gerilim
f	Sinyal Frekansı
FBS	Fetal Sığır Serumı
F_N	Normal Kuvvet
F_S	Sürtünme Kuvveti
F_T	Teğetsel (Yanal) Kuvvet
H	Hidrojen
HA	Hidroksiapatit
Hz	Hertz
ICDD	International Centre for Diffraction Data
I_{kor}	Korozyon Akımı

I_t	Zamana Bağlı Akım
i_a	Anodik Akım Yoğunluğu
i_c	Katodik Akım Yoğunluğu
KE	Karşıt Elektrot
LDH	Laktat Dehidrogenaz
m	Metre
MAO	Mikro Ark Oksidasyon
mm	Milimetre
MTT	3-[4,5-dimethylthiazol-2-yl]-2,5-diphenyltetrazolium bromide
N	Newton
Nb	Niyobyum
Nb_2O_5	Niyobyum Oksit
O	Oksijen
Ø	Faz Kayması
OCP	Açık Devre Potansiyeli
Pa	Paskal
PEO	Plazma Elektrolitik Oksidasyon
PVD	Fiziksel Buhar Biriktirme
RE	Referans Elektrot
RF	Radyo Frekansı
R_p	Polarizasyon Direnci
R_s	Çözelti Direnci
R_Ω	Ohmik Direnç
s	Saniye
sa	Saat
SBF	Yapay Vücut Sıvısı
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TAK	Toplam Antioksidan Kapasite
Ti	Titanyum
TiO_2	Titanyum Dioksit
TOD	Toplam Oksidan Durum
V	Volt

XRD	X-Işını Kırınım Ölçer
$Y(\omega)$	Empedans Evrik Değeri
$Z(\omega)$	Empedans
α	Sıkı Paket Hekzagonal Titanyum Fazı
β	Hacim Merkezli Kübik Titanyum Fazı
η	Polarizasyon
η_a	Anodik Polarizasyon
η_c	Katodik Polarizasyon
μ	Sürtünme Katsayısı
μm	Mikrometre
ω	Dairesel Frekans
8-OH-dG	8-hidroksi-2'-deoksiguanosin

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Alfa ve beta fazlarının kristal yapıları (Leyens and Peters 2003)	2
Şekil 1.2. Titanyum alaşımlarında içyapı ve özelliklerin değişimi (Donachie 2000).....	3
Şekil 1.3. Metalik protez örnekleri; kalça (a, b), omuz (c), diz (d), dirsek (e) ve bilek (f) protezleri (Landolt and Mischler 2011).....	6
Şekil 1.4. Ti-O ikili faz diyagramı (Banerjee and Mukhopadhyay 2010)	8
Şekil 1.5. TiO ₂ kristal yapıları - soldan sağa; rutil, brookite ve anataz (Moellmann <i>et al.</i> 2012)	9
Şekil 2.1. Sınırdaki bir zarfta gerilim dağılımı (Harry 2010)	17
Şekil 2.2. Düşük basınç DC elektrik yük boşalma rejimleri (Roth 2002b)	20
Şekil 2.3. Plazma yüzey işleminin genel mekanizması (Edenhofer 1974a)	24
Şekil 2.4. Elektrokimyasal metal çözünmesine ait şematik gösterim (Davis 2000).....	27
Şekil 2.5. Teorik bir polarizasyon diyagramı (Ahmad 2006)	29
Şekil 2.6. Örnek bir Tafel eğrisi (Baboian and Treseder 2002).....	30
Şekil 2.7. Pasifleşebilen bir malzemenin örnek polarizasyon eğrisi (Baboian and Treseder 2002; Duanjie 2010).....	31
Şekil 2.8. Sinüzoidal potansiyel uyarısı ve cevabı (Perez 2004)	33
Şekil 2.9. Nyquist eğrisi, empedans vektörü ve eşdeğer devresi (Perez 2004; Gamry 2010)	36
Şekil 2.10. Randles devresi için çizilmiş Bode eğrisi (Bard <i>et al.</i> 2003)	37
Şekil 2.11. İki küre arasındaki Hertz teması (Czichos 2009)	41
Şekil 2.12. Küre-düzlem temas halinde gerilme dağılımı a) Statik b) Yatay hareketli (Gahr 1987).....	43
Şekil 2.13. Yüzeyin nominal ve gerçek temas alanları (Czichos 2009)	45
Şekil 2.14. Sürtünme mekanizmasının şematik gösterimi (Czichos 2009)	47
Şekil 2.15. Statik ve kinetik sürtünme hali (a), gerçek sürtünme eğrisi, (b) tutunma-kayma durumu (c) (Davim 2011).....	48
Şekil 2.16. Atomlar arası mesafenin potansiyel enerji ile ilişkisi (Callister and Rethwisch 2010).....	49

Şekil 2.17. Temel atomik yerleşim düzenleri ve atomların konum ilişkileri (Callister and Rethwisch 2010)	50
Şekil 2.18. Aşınma katsayısı ile aşınma şiddeti arasındaki ilişki (Stachowiak 2006)	53
Şekil 2.19. Adezif aşınma mekanizması	55
Şekil 2.20. İki ve üç cisimli abrazif aşınmanın şematik olarak gösterimi	56
Şekil 2.21. Tribokorozyon sisteminin tipleri (Mathew <i>et al.</i> 2009).....	59
Şekil 2.22. Tribokorozyon deney düzeneğinin şematik gösterimi.....	60
Şekil 3.1. Plazma yüzey işlem ünitesinin şematik gösterimi	70
Şekil 3.2. Aşınma sisteminin şematik gösterimi.....	74
Şekil 3.3. Tribokorozyon deney düzeneğinin şematik gösterimi.....	77
Şekil 3.4. Fibroblast kültür görüntüsü (Euromex-Holland İnvert Mikroskop).....	80
Şekil 3.5. Hücre kültüründeki numuneler ve etüv fırını	80
Şekil 4.1. Ti45Nb alaşımına ait işlemleri ve işlemsiz numunelerin XRD grafiği	84
Şekil 4.2. Ti6Al7Nb alaşımına ait işlemleri ve işlemsiz numunelerin XRD grafiği	86
Şekil 4.3. Farklı sıcaklıklarda 4 saat işlem gören numunelerin yüzey resimleri	88
Şekil 4.4. 800°C’te işlem görmüş numune yüzeylerindeki kabuğa ait XRD grafiği	88
Şekil 4.5. TAN-804 numunesinde kabuk altı yüzeye ait XRD grafiği	89
Şekil 4.6. Kesit hazırlanmasının şematik gösterimi.....	90
Şekil 4.7. Ti45Nb alaşımında plazma oksitleme ile elde edilen yüzey tabakaları.....	90
Şekil 4.8. TN-601 (a) ve TN-604 (b) numunelerine ait kesit resimleri	91
Şekil 4.9. TN-804 numunesine ait kesit görüntüsü.....	92
Şekil 4.10. Ti6Al7Nb alaşımında plazma oksitleme ile elde edilen yüzey tabakaları.....	93
Şekil 4.11. TAN-601 (a) ve TAN-604 (b) numunelerine ait kesit resimleri.....	93
Şekil 4.12. TAN-704 numunesine ait kesit görüntüsü.....	94
Şekil 4.13. Kesitten alınan çizgisel EDS sonuçları TAN-601 (a), TAN-704 (b), TN-604 (c), TN-804 (d)	95
Şekil 4.14. Ti45Nb alaşımına ait yüzey mikrosertlik ve ortalama yüzey pürüzlülüğü değerleri	97
Şekil 4.15. İşlemsiz ve işlemleri Ti45Nb alaşımına ait yüzey SEM görüntüleri (X1000)	98
Şekil 4.16. Ti6Al7Nb alaşımına ait yüzey mikrosertlik ve ortalama yüzey pürüzlülüğü değerleri	99

Şekil 4.17. İşlemsiz ve işlemlı Ti6Al7Nb alaşımaına ait yüzey SEM görüntüleri (X1000)	100
Şekil 4.18. Numune kesitlerinden alınan mikrosertlik değeri	102
Şekil 4.19. Numune kesitlerine uygulanan XRD analizi sonuçları	103
Şekil 4.20. İşlemlı ve işlemsiz Ti45Nb alaşımaının sürtünme katsayıları.....	104
Şekil 4.21. İşlemlı ve işlemsiz Ti6Al7Nb alaşımaının sürtünme katsayıları.....	106
Şekil 4.22. Ti45Nb ve Ti6Al7Nb alaşımaalarının işlemsiz ve oksitlenmiş şartlarına ait aşınma oranları	107
Şekil 4.23. Ti45Nb alaşımaının işlemsiz ve işlemlı şartlarına ait aşınma izlerinin SEM görüntüleri.....	109
Şekil 4.24. TN-isl ve TN-601 numunelerine ait aşınma izlerinin 3 boyutlu gösterimi	110
Şekil 4.25. İşlemsiz Ti45Nb numunesine ait aşınma izi görüntüsü.....	111
Şekil 4.26. TN-704 (a) ve TN-801 (b) numunelerine ait aşınma izi görüntüleri	112
Şekil 4.27. TN-804 numunesinde kullanılan pıme ait yüzey SEM görüntüsü.....	112
Şekil 4.28. Ti6Al7Nb alaşımaının işlemsiz ve işlemlı şartlarına ait aşınma izlerinin SEM görüntüleri.....	113
Şekil 4.29. TAN-isl ve TAN-601 numunelerine ait aşınma izlerinin 3 boyutlu gösterimi.....	114
Şekil 4.30. İşlemsiz (a) ve TAN-604 (b) numunelerine ait aşınma izi görüntüleri	114
Şekil 4.31. İşlemsiz numunede görülen plaklar (a) ve pimdeki transfer filmi (b)	115
Şekil 4.32. TAN-804 aşınma numunesinin genel görünümü (a) ve aşınmaksızın kalan yüzey pürüzleri (b).....	116
Şekil 4.33. TN-isl (a), TAN-isl (b), TN-704 (c) ve TAN-704 (d) numunelerinde EDS analizi yapılan noktalar	117
Şekil 4.34. İşlemsiz ve oksitlenmiş Ti45Nb alaşımaalarına OCP ölçümleri.....	119
Şekil 4.35. İşlemsiz ve oksitlenmiş Ti6Al7Nb alaşımaalarına OCP ölçümleri.....	120
Şekil 4.36. İşlemsiz ve oksitlenmiş Ti45Nb alaşımaına ait Tafel eğrileri	122
Şekil 4.37. İşlemsiz ve oksitlenmiş Ti6Al7Nb alaşımaına ait Tafel eğrileri.....	123
Şekil 4.38. İşlemsiz ve oksitlenmiş Ti45Nb alaşımaına ait çevrimsel polarizasyon eğrileri	125
Şekil 4.39. İşlemsiz ve oksitlenmiş Ti6Al7Nb alaşımaına ait çevrimsel polarizasyon eğrileri.....	127

Şekil 4.40. Çevrimsel polarizasyon sonrası yüzey SEM görüntüleri; TAN-isl (a), TAN-704 (b), TN-601 (c) ve TN-804 (d)	128
Şekil 4.41. Ti45Nb alaşımının işlemsiz ve oksitlenmiş şartlarına ait polarizasyon öncesi elde edilen Nyquist eğrileri	130
Şekil 4.42. Ti6Al7Nb alaşımının işlemsiz ve oksitlenmiş şartlarına ait polarizasyon öncesi elde edilen Nyquist eğrileri.....	130
Şekil 4.43. EIS analizlerinde kullanılan devreler.....	131
Şekil 4.44. Ti45Nb alaşımının polarizasyon öncesi işlemsiz ve işlemli şartlarına ait Bode eğrileri.....	132
Şekil 4.45. Ti6Al7Nb alaşımının polarizasyon öncesi işlemsiz ve işlemli şartlarına ait Bode eğrileri.....	133
Şekil 4.46. 1 numaralı eşdeğer devrenin fiziksel anlamını gösteren şematik çizim	134
Şekil 4.47. Ti45Nb alaşımının işlemsiz ve oksitlenmiş şartlarına ait polarizasyon sonrası elde edilen Nyquist eğrileri	137
Şekil 4.48. Ti6Al7Nb alaşımının işlemsiz ve oksitlenmiş şartlarına ait polarizasyon sonrası elde edilen Nyquist eğrileri	137
Şekil 4.49. Ti45Nb alaşımının polarizasyon öncesi işlemsiz ve işlemli şartlarına ait Bode eğrileri.....	138
Şekil 4.50. Ti6Al7Nb alaşımının polarizasyon öncesi işlemsiz ve işlemli şartlarına ait Bode eğrileri.....	139
Şekil 4.51. İşlemsiz ve oksitlenmiş Ti45Nb alaşımlarının aşınma esnasındaki açık devre potansiyeli ve sürtünme katsayıları	144
Şekil 4.52. İşlemsiz ve oksitlenmiş Ti6Al7Nb alaşımlarının aşınma esnasındaki açık devre potansiyeli ve sürtünme katsayıları	146
Şekil 4.53. Ti45Nb ve Ti6Al7Nb alaşımlarının tüm şartları için açık devre potansiyelinde elde edilen aşınma oranları	147
Şekil 4.54. Açık devre potansiyelinde aşınmış numuneler; TN-isl (a), TN-804 (b), TAN-701 (c), TAN-801 (d).....	148
Şekil 4.55. İşlemsiz ve oksitlenmiş Ti45Nb alaşımlarının katodik korumalı aşınma esnasındaki akım yoğunluğu ve sürtünme katsayıları	150
Şekil 4.56. İşlemsiz ve oksitlenmiş Ti6Al7Nb alaşımlarının katodik korumalı aşınma esnasındaki akım yoğunluğu ve sürtünme katsayıları	152

Şekil 4.57. Ti45Nb ve Ti6Al7Nb alaşımlarının tüm şartları için katodik koruma altında elde edilen aşınma oranları.....	153
Şekil 4.58. Katodik koruma altında aşınmış numuneler; TAN-isl (a), TAN-704 (b), TN-604 (c), TN-801 (d)	154
Şekil 4.59. Ti45Nb alaşımının tüm şartlarına ait akım yoğunluğu-potansiyel eğrileri ve sürtünme katsayıları.....	155
Şekil 4.60. Ti6Al7Nb alaşımının tüm şartlarına ait akım yoğunluğu-potansiyel eğrileri ve sürtünme katsayıları	157
Şekil 4.61. Ti45Nb ve Ti6Al7Nb alaşımlarının tüm şartları için potansiyodinamik taramalı aşınma oranları	159
Şekil 4.62. Aşınma ve potansiyodinamik tarama yapılan numuneler; TN-isl (a), TAN-isl (b), TAN-701 (c), TN-601 (d).....	160
Şekil 4.63. Ti45Nb alaşımının tüm şartlarına ait aşınmasız polarizasyon eğrileri	161
Şekil 4.64. Ti6Al7Nb alaşımının tüm şartlarına ait aşınmasız polarizasyon eğrileri ...	162
Şekil 4.65. Ti45Nb ve Ti6Al7Nb alaşımlarının tüm şartları için TAK testlerinden elde edilen sonuçlar	167
Şekil 4.66. Ti45Nb ve Ti6Al7Nb alaşımlarının tüm şartları için TOD testlerinden elde edilen sonuçlar	168
Şekil 4.67. Ti45Nb ve Ti6Al7Nb alaşımlarının tüm şartlarında maruziyet sonrası hücre canlılığı yüzdeleri	169
Şekil 4.68. Ti45Nb ve Ti6Al7Nb alaşımlarının tüm şartlarında maruziyet sonrası primer amniyon fibroblast hücrelerinde LDH enzim seviyeleri	170
Şekil 4.69. Ti45Nb ve Ti6Al7Nb alaşımı grupları maruziyeti sonrası primer amniyon fibroblast hücrelerinde 8-OH-dG ürün düzeyleri	171

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Saf titanyumun 25°C'taki bazı özellikleri (Donachie 2000)	1
Çizelge 2.1. Yüzey mühendisliği sınıfları (Davis 2001).....	22
Çizelge 2.2. Kristal yapılar için örnek metaller, kayma düzlem ve doğrultuları ile kayma sistemi sayıları (Kayalı ve Ensari 2000)	51
Çizelge 2.3. Aşınmanın isimlendirilmesinde kullanılan kriterler (Stachowiak 2006)....	54
Çizelge 2.4. Aşınma çeşitleri (Davis 2001)	54
Çizelge 2.5. Protez temas çiftleri ve görülen problemler (Davim 2011)	63
Çizelge 2.6. Biyouyumluluk test gereksinimleri (ISO 2009)	65
Çizelge 3.1. Kullanılan alaşımların kimyasal bileşimleri (% ağırlık).....	68
Çizelge 3.2. Kullanılan malzemelerin mekanik özellikleri.....	69
Çizelge 3.3. İşlem şartlarına göre verilen numune kodları	72
Çizelge 3.4. Aşınma deney şartları	73
Çizelge 3.5. SBF ve kan plazması iyon değerleri (Kokubo and Takadama 2006)	75
Çizelge 4.1. İşlemsiz ve 600°C'ta işlem gören Ti45Nb alaşımlarının kafes parametreleri	85
Çizelge 4.2. Ti45Nb ve Ti6Al7Nb alaşımlarının işlemsiz ve oksitlenmiş şartlarına ait aşınma oranları ve değişim miktarları	108
Çizelge 4.3. EDS analizlerinden elde edilen element oranları (% ağırlık).....	117
Çizelge 4.4. İşlemsiz ve oksitlenmiş Ti45Nb alaşımına ait korozyon parametreleri ...	122
Çizelge 4.5. İşlemsiz ve oksitlenmiş Ti6Al7Nb alaşımına ait korozyon parametreleri	123
Çizelge 4.6. Çevrimsel polarizasyon öncesi ve sonrası yüzey pürüzlülükleri.....	128
Çizelge 4.7. Ti45Nb alaşımına ait polarizasyon öncesi eşdeğer devre elemanı değerleri.....	135
Çizelge 4.8. Ti6Al7Nb alaşımına ait polarizasyon öncesi eşdeğer devre elemanı değerleri.....	136
Çizelge 4.9. Ti45Nb alaşımına ait polarizasyon sonrası eşdeğer devre elemanı değerleri	140

Çizelge 4.10. Ti6Al7Nb alaşımına ait polarizasyon sonrası eşdeğer devre elemanı değerleri.....	141
Çizelge 4.11. İşlemsiz ve oksitlenmiş alaşımlara ait korozyon parametreleri.....	163
Çizelge 4.12. Ölçülen ve hesaplanan tribokorozyon parametreleri	165

1. GİRİŞ

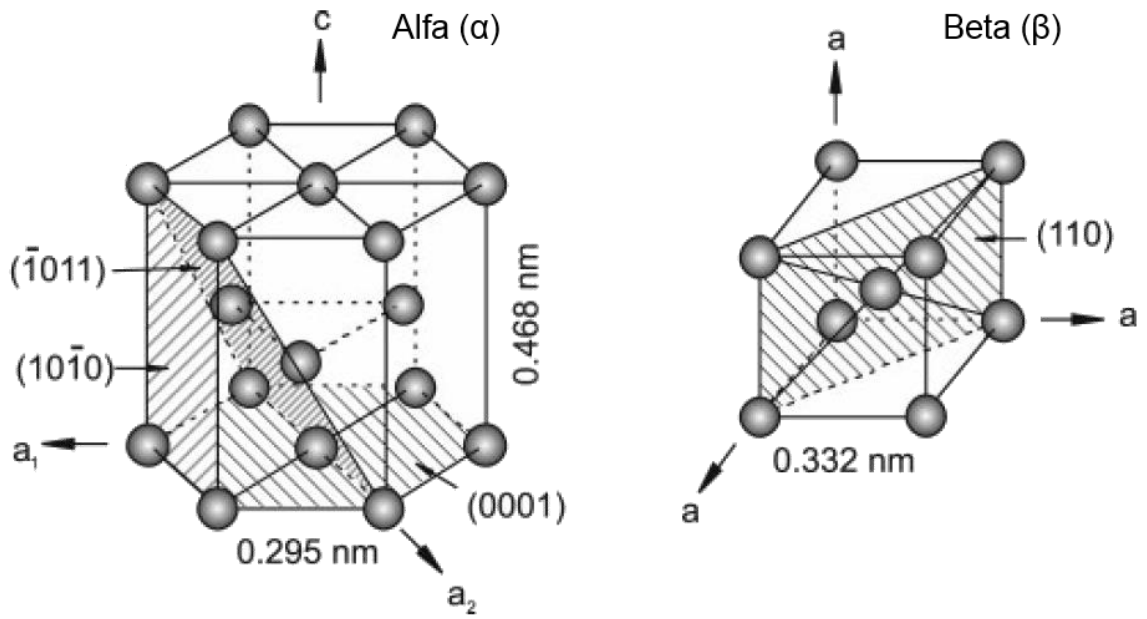
İlk olarak 1791 yılında keşfedilen ancak 1910 yılına kadar tam olarak saflaştırılamayan titanyum, ticari olarak üretilmeye başlandığı 1948'den günümüze kadar başta uzay, havacılık, kimya, ilaç, gıda, spor, taşımacılık ve sağlık sektörleri olmak üzere insan hayatında çok önemli bir yere sahip olmuştur (Leyens and Peters 2003). Titanyumu bu denli önemli kılan başlıca özellikleri, yüksek mukavemetine rağmen yoğunluğunun düşük olması, korozyona karşı oldukça dirençli olması, yüksek sıcaklıklarda çalışabilmesi, toz metalürjisi ile üretime uygunluğu ve yüksek tokludur (Sha and Malinov 2009).

Titanyum, uzay mekiği ve uçak gövdeleri, gaz türbinleri, buhar türbinleri, araç panelleri, ısı değiştiriciler, gemi pervaneleri, gözlükler, mücevherler, bisiklet şaseleri, tenis raketleri, kesici takımlar, askeri zırhlar, vanalar, saatler, bina kaplamaları gibi çok çeşitli ürünlerde kullanılmaktadır. (Donachie 2000; Lütjering and Williams 2007). Saf titanyuma ait bazı özellikler Çizelge 1.1'de verilmiştir (Donachie 2000).

Çizelge 1.1. Saf titanyumun 25°C'teki bazı özellikleri (Donachie 2000)

Atom Numarası	22
Atom Ağırlığı [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$]	47,867
Yoğunluk [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	4,506
Akma Mukavemeti [MPa]	220
Çekme Mukavemeti [MPa]	140
Elastisite Modülü [GPa]	115
Kayma Modülü [GPa]	44
Poisson Oranı	0,33
Elektron Dizilimi	[Ar] 3d ² 4s ²
Erime Noktası [°C]	1668±10
Kafes Şekli	Hekzagonal (<800°C) Kübik (>800°C)
Kafes Parametreleri	a=0,295 nm c=0,468 nm, c/a=1,587
Termal Genleşme Katsayısı [10^{-6}K^{-1}]	8,36
Termal İletkenlik [$\text{W}\cdot\text{mK}^{-1}$]	14,99
Elektrik Direnci [$10^{-9}\Omega\text{m}$]	564,9

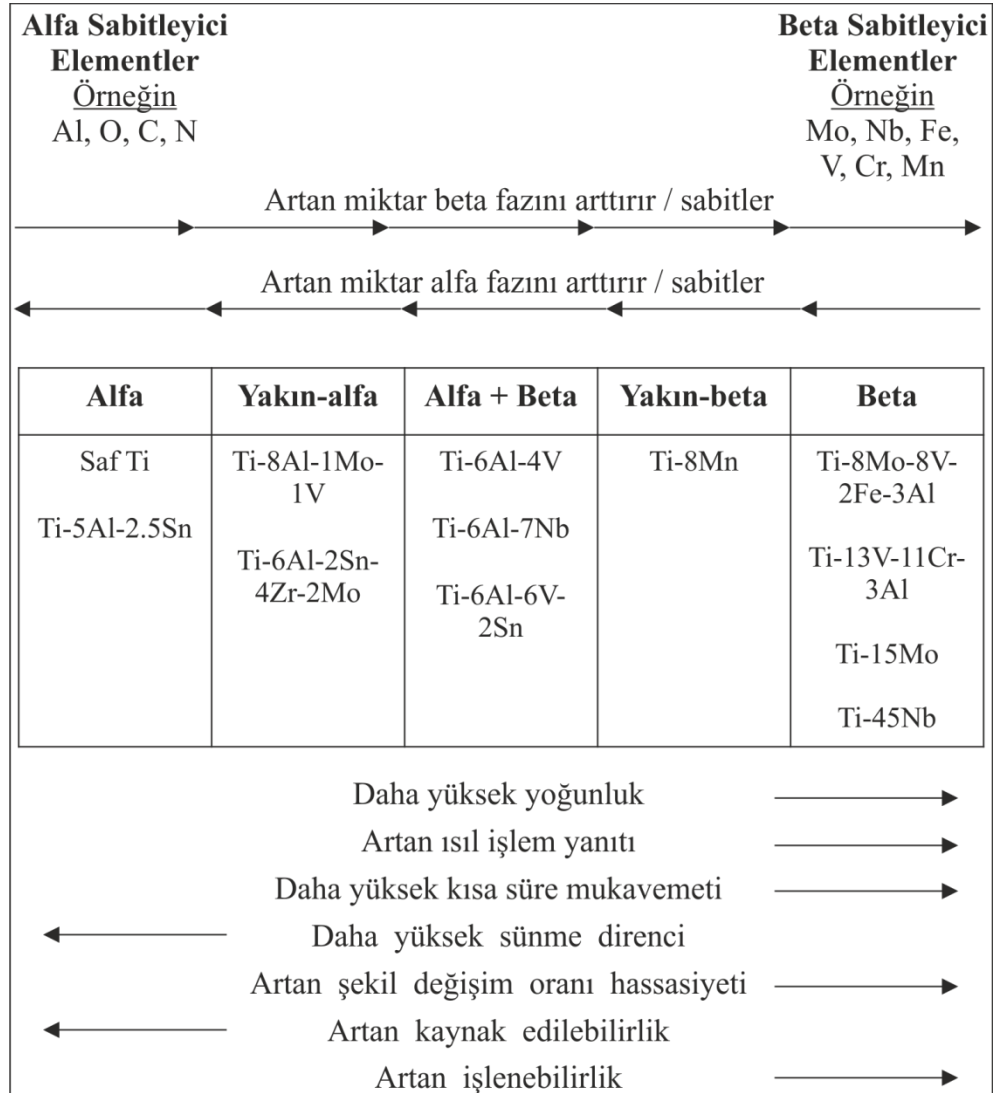
Titanyumun fiziksel metalürjisi ise karmaşıktır. Bu metal yalnızca belirli sıcaklık aralıklarında kararlıdır ve oda sıcaklığında alfa (α) olarak isimlendirilen kararlı sıkı paket hekzagonal (SPH) yapıdadır. Geçiş sıcaklığı olarak bilinen yaklaşık 880°C'ta alfa (α) yapısından, erime sıcaklığına kadar kararlı kalan ve beta (β) olarak nitelendirilen hacim merkezli kübik (HMK) yapıya geçer. Alfa ve beta fazlarının kristal yapıları Şekil 1.1'de verilmiştir (Leyens and Peters 2003).



Şekil 1.1. Alfa ve beta fazlarının kristal yapıları (Leyens and Peters 2003)

Titanyum alaşımları, bileşimleri ve alfa/beta (α/β) oranlarına göre, genel olarak şu şekilde sınıflandırılır; alfa, yakın-alfa, alfa+beta, yakın-beta, yarı kararlı beta ve kararlı beta (Sha and Malinov 2009). Alfa alaşımları genellikle yüksek oranda alüminyum içerirler. Bunun sebebi özellikle yüksek sıcaklıklarda oksidasyon direncinin artırılmasıdır. Alfa alaşımları tek fazlı olduklarından ısıtılma işlemi ile mekanik özellikleri değiştirilemez. Alüminyum, alfa+beta alaşımlarında da bulunur ancak bu alaşımlarda alfa sabitleyicisi olarak kullanılır. Alfa+beta alaşımlarına uygun ısıtılma işlemleriyle çok iyi mukavemet ve süneklik özellikleri kazandırılabilir. Beta alaşımlarının mukavemeti kübik yapıdan ve başta alfa olmak üzere diğer fazların çökmesinden gelir. Beta yapısının en önemli faydası ise diğer yapılara göre daha kolay şekil verilebilir olmasıdır.

Titanyum alaşımlarında faz sabitleyici elementler, alaşımlara örnekler ve değişen özellikler Şekil 1.2’de verilmiştir (Donachie 2000).



Şekil 1.2. Titanyum alaşımlarında içyapı ve özelliklerin değişimi (Donachie 2000)

Alfa alaşımlarında ara yer elementlerinin ayrı bir önemi vardır. Özellikle oksijen ve azot, alfa fazındaki titanyumun mukavemetini kayda değer derecede arttırmırlar. Ancak bu elementlerin varlığı, uzay araçlarında olduğu gibi donma sıcaklığının altında da çalışması gereken alaşımlarda süneklik ve tokluğu düşürerek problem teşkil eder. Bu sebeple “ekstra az ara yer (ELI)” alaşımları yapılmaktadır. Bu alaşımlar, saflaştırma süreçleri zor olduğundan diğer alaşımlardan daha pahalıdır (Donachie 2000).

Bir biyomalzeme olarak kullanımı titanyum için geniş bir çalışma alanıdır. Bunun başlıca sebebi, titanyum ve titanyum alaşımlarının biyomalzeme olarak kullanılan diğer metalik malzemelere göre var olan üstünlükleridir.

İnsan vücudunda bulunan doğal eklemler, zorlu şartlarda çalışabilen karmaşık ve narin yapılar olup, ağrı ve hareket kayıplarına neden olan dejeneratif ve iltihabi hastalıklara yatkındır. Dünyada 40 yaşın üstündeki insanların %90'ında bir dereceye kadar eklem rahatsızlıkları görülmektedir. Hastalıkların yanı sıra eklemlerin kazalar ya da spor aktiviteleri gibi hallerde maruz kaldıkları aşırı yüklenmeler veya normal iyileşme süreçlerinin tam olarak çalışmaması da eklemlere zarar verir (Long and Rack 1998).

Sebebi ne olursa olsun, doğal eklemlerin işlevlerini kaybettiği hallerde ağrının giderilebilmesi ve hareket kabiliyetinin kazanılabilmesi amacıyla kalça, diz, omuz, dirsek veya bilek gibi yük taşıyıcı olan eklemler, protez adı verilen implantlar ile onarılır veya değiştirilir. Bu implantların yapımında yapay biyomalzemeler olarak metaller, polimerler veya seramikler kullanılır (Long and Rack 1998; Nag *et al.* 2005).

Yük taşıyan eklem implantlarının imalatında kullanılan başlıca metaller paslanmaz çelikler, saf ve alaşımlı titanyum, Co-Cr esaslı alaşımlar, saf niyobyum ve saf tantaldır. Bu metal veya metal alaşımlarının sahip oldukları avantajları yanı sıra dezavantajları da vardır. Örnek olarak paslanmaz çelikler kolay temin edilebilir, ekonomik ve iyi işlenebilir olmalarına rağmen, korozyona karşı hassastır. Kobalt esaslı alaşımlar yüksek korozyon ve aşınma direncine sahiptir ancak biyoyoumlulukları diğer metalik biyomalzemelere nazaran sınırlıdır (Patel and Piyush 2012). Titanyum ise çok iyi biyoyoumluluk ve korozyon direnci gibi farklı ihtiyaçlara cevap verebilecek geniş alaşım yelpazesi nedeniyle ayrı bir öneme sahip olmakla birlikte, aşınma direnci oldukça zayıftır (Sha and Malinov 2009; Park and Lakes 2010).

Biyomedikal alanda kullanılacak metallerde, korozyona karşı dayanıklı olmaları, biyoyoumlu olmaları, iyi biyoadezyon (osseointegrasyon) özellikleri göstermeleri, elastisite modüllerinin kemiğe mümkün olduğu kadar yakın olması (kemiğin elastisite

modülü kemik türüne bağlı olarak 10 ile 30 GPa arasındadır), yüksek yorulma dayanımı ve iyi işlenebilirlik özelliği göstermeleri gibi bazı şartlar aranır.

Kemik, üzerine gelen yüklere adapte olabilen canlı, anizotropik ve viskoelastik bir malzemedir ve türüne bağlı olmak üzere elastisite modülü oldukça düşük (10-30 GPa) olan bir yapıdır. J. Wolff tarafından ilk defa ortaya sürüldüğü üzere kemik, üzerine gelen yüklerin değişmesi durumunda kendisini adapte eder (Wolff 1986). Bu durum “Wolff yasası” veya daha sık kullanılan ve daha genel olan ifadesiyle “kemiğin yeniden yapılanması (bone remodelling)” olarak bilinir (Frost 2001; Ruff *et al.* 2006). Kemik, yükün artması halinde kalınlaşır ve/veya yoğunluğu artar. Diz ve kalça protezleri gibi yük taşıyan implantların hastaya uygulanması halinde kemiğe gelen yük, elastisite modülü kemikten daha yüksek olan protez tarafından taşınır. Üzerine gelen yükün azalması sebebiyle kemik incelir, zayıflar ve/veya yoğunluğu azalır. Kemikte zayıflamaya neden olan bu olguya “gerilme korunması (stress shielding)” ismi verilir ve kemik veya protezlerin hasara uğramasında önemli rol oynayan bir mekanizmadır (Huiskes *et al.* 1992; Cristofolini and Viceconti 1999; Guillemot 2005; Chanlalit *et al.* 2012).

Gerilme korunmasının azaltılması amacıyla protez geometrilerinde değişiklikler yapılabileceği önerilmiş olsa da (Joshi *et al.* 2000), genel eğilim elastisite modülü kemiğe daha yakın olan alaşımların kullanılması yönündedir. Titanyum alaşımları içerisinde beta türündeki alaşımlar, elastisite modüllerinin kemiğin elastisite modülüne alfa ve alfa+beta alaşımlarından daha yakın olması sebebiyle dikkat çekmektedir. Lin *et.al* (2005) yaptıkları çalışmada, alfa, alfa+beta ve iki farklı beta türü titanyum alaşımını yorulma davranışları açısından incelemiş ve Ti7.5Mo alaşımının en iyi birim şekil değiştirme kontrollü (strain controlled) yorulma davranışı gösterdiğini bildirmiştir (Lin *et al.* 2005). Yapılan ayrıntılı bir derlemede, beta tipi titanyum alaşımlarının biyomalzeme olarak kullanılabileceği ancak alaşımların sergiledikleri özelliklerin alaşım kompozisyonu ile doğrudan ilgili olduğu ve aşınma özellikleri açısından daha ayrıntılı araştırmalar yapılması gerektiği belirtilmiştir (Long and Rack 1998).

Titanyum, bir metalik biyomalzemede aranan şartların büyük bir kısmını başarıyla karşıladığından, diğerlerine göre daha pahalı olmasına rağmen tercih edilir. Titanyum veya alaşımları kullanılarak kemik plakları, vidalar, kalça ve diz protezleri, stentler, kalp kapakçıkları ve diş implantları gibi çok çeşitli medikal cihazlar üretilmektedir (Lütjering and Williams 2007). Şekil 1.3'te bazı metalik eklem protezlerine örnekler verilmiştir (Landolt and Mischler 2011).



Şekil 1.3. Metalik protez örnekleri; kalça (a, b), omuz (c), diz (d), dirsek (e) ve bilek (f) protezleri (Landolt and Mischler 2011)

Biyomedikal uygulamalarda ilk olarak saf titanyum kullanılmış, daha sonra ise alfa+beta türünde olan Ti6Al4V alaşımının kullanımına başlanmıştır. Ancak bu alaşım kimyasal olarak soy kabul edilmesine karşın, vücut ortamıyla uzun süreli temasında alaşımın içyapısında bulunan vanadyumun çözünerek toksik etkilere ve alüminyumun

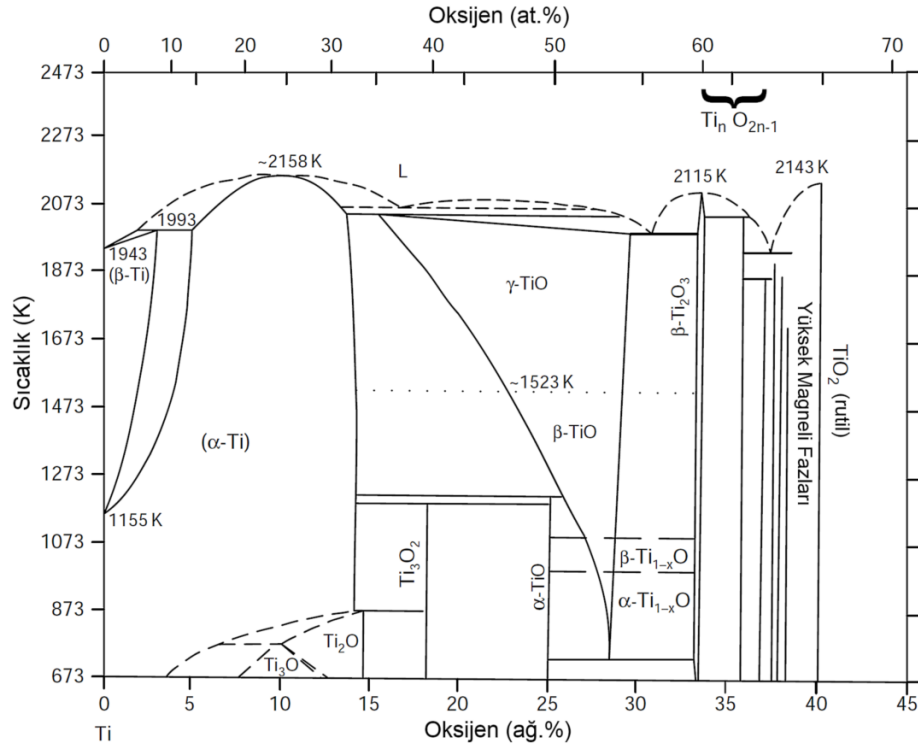
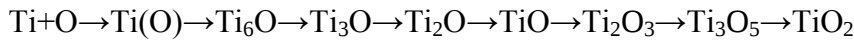
         Alzheimer hastalığına neden olabileceğine dair          belirtilmiştir. Ayrıca, bu elementlerin belli bir oranın üzerinde v  coda salınmasının kemik iyileşmesini de yavaşlattığı tespit edilmiştir (Kuroda *et al.* 1998; Zhu *et al.* 2000; Balazic *et al.* 2007; Li *et al.* 2010). Vanadyumun toksik etkisinin ortadan kaldırılması amacıyla yine alfa+beta türünde olan Ti5Al2.5Fe ve Ti6Al7Nb alaşımları geliştirilmiştir. Daha sonraları ise daha yüksek yorulma dayanımına ve daha düşük elastisite modülüne sahip beta yapısındaki titanyum alaşımlarının kullanımı gündeme gelmiştir (Balazic *et al.* 2007; Lütjering and Williams 2007).

Biyomalzeme olarak kullanılması söz konusu olan her malzemenin biyouyumluluk testlerinden geçmesi gerekir. Biyouyumluluğunun belirlenmesinde kullanılan çok sayıda yöntem mevcuttur. Bu yöntemlerin bir kısmı laboratuvar şartlarında (*in vitro*) gerçekleştirilirken diğ  erleri canlılar üzerinde yapılan (*in vivo*) deneylerdir. Malzemeler genellikle kullanılacakları yer ve süreye göre bu testlerin bazıları veya hepsinden olumlu sonuç almak zorundadır. Söz konusu testlere ba  lanmadan önce ve testlerden alınan sonuçlara göre geri beslemeli olarak risk analizi yapılması son yıllarda kabul gören yaklaşımdır (Schmalz and Arenholt-Bindslev 2009).

Titanyum ve alaşımlarının üstün korozyon ve biyouyumluluk özellikleri, malzemenin kendisinden ziyade yüzeyindeki doğ  al oksit filminden kaynaklanır. Bu oksit filmi malzemenin hava ile temasıyla anlık olarak oluşur ve yaklaşık 3-10 nm kalınlığında olup genel olarak kararlı titanyum dioksit (TiO  ) yapısındadır (Liu *et al.* 2004).

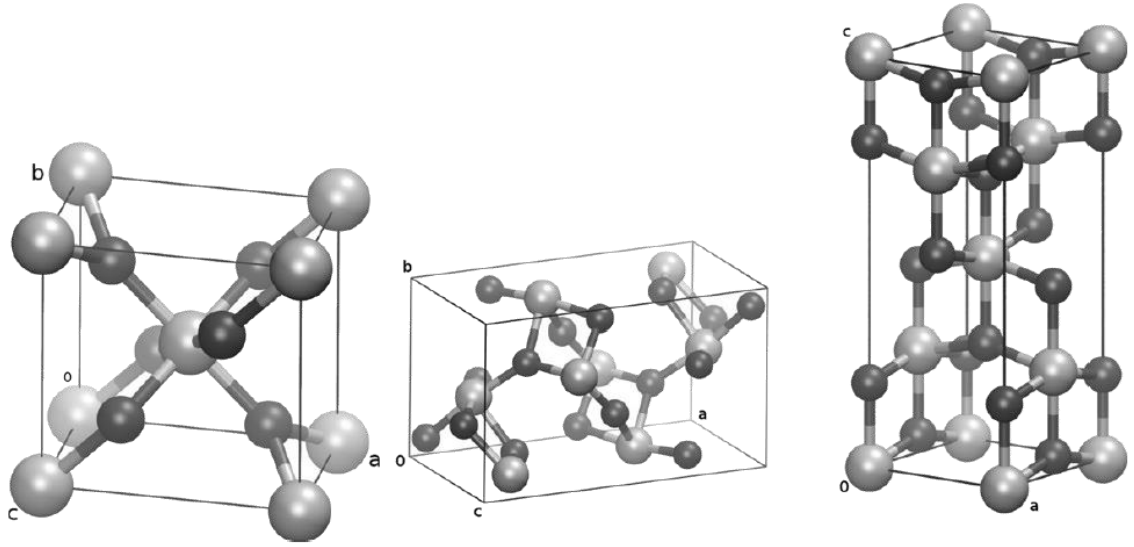
Titanyum, oksijene kar  şı olan ilgisi yüksek bir elementtir ve havayla temas ettiğ  nde mikro saniyeler içerisinde bir oksit yüzey filmi oluşturur. Bu film oldukça ince olsa da, yüzeye çok iyi tutunmaktadır. Tutunma miktarı, sıcaklık ve film kalınlığına bağılıdır. Titanyumun yüzeyindeki oksit filmi kimyasal olarak soy bir karakterde olup, metale üstün korozyon ve biyouyumluluk özelliğı verir. Bu nedenle oluşan oksit yapısı “pasif film” ve titanyum da “pasifleşen metal” olarak anılır. Biyomalzeme olarak kullanılan metaller için pasifleşme ortak bir özelliktir (Park and Lakes 2010).

Titanyum, çok sayıda farklı oksit bileşiği oluşturabilir. Titanyum ve oksijene ait ikili faz diyagramı Şekil 1.4'te verilmiştir (Banerjee and Mukhopadhyay 2010). Titanyumun oluşturduğu yarı kararlı oksitlerin büyük bir kısmı A. Magnéli tarafından tanımlanan Ti_nO_{2n-1} genel yapısındaki oksit fazlarıdır ve “Magneli fazları” olarak bilinirler (Storz *et al.* 2001; Regonini *et al.* 2012). Titanyumun oluşturduğu oksit bileşiklerinden en iyi bilinen bazılarının oluşma sırası şu şekildedir;



Şekil 1.4. Ti-O ikili faz diyagramı (Banerjee and Mukhopadhyay 2010)

Bu oksit fazları içerisinde en çok bilinen ve termodinamik olarak en kararlı olan TiO_2 (titanyum dioksit) fazıdır. TiO_2 rutil, anataz ve brookite olmak üzere üç farklı kristal yapıya (polimorf) sahiptir (Oshida 2010). TiO_2 kimyasal olarak oldukça dirençli olduğu gibi elektriksel olarak yalıtkandır ancak oksit tabakasından elektron tünellemesi olduğu da bilinmektedir (Regonini *et al.* 2012). Şekil 1.5'te TiO_2 yapıları verilmiştir (Moellmann *et al.* 2012).



Şekil 1.5. TiO₂ kristal yapıları - soldan sağa; rutil, brookite ve anataz (Moellmann *et al.* 2012)

TiO₂ toz olarak sülfat prosesi veya titanyum tetraklorürün (TiCl₄) buhar fazı oksidasyonu ile elde edilir. Sülfat prosesinde ilmenite cevheri (FeTiO₂) sülfürik asit içerisinde çözülerek demir uzaklaştırılır ve solüsyon hidroliz edilir. Hidrate TiO₂ suyun uzaklaştırılması için kalsine edilir. Buhar fazı oksidasyonunda ise titanyum tetraklorür yüksek sıcaklıktaki bir aleve püskürtülerek nano boyutta partiküller elde edilir ancak bu yöntemde toz saflığı kötüdür (Jackson and Ahmed 2007).

Bahsedilen tüm üstün özelliklerine rağmen, titanyumun kullanımında problem teşkil eden en önemli etken, zayıf sürtünme ve aşınma (tribolojik) özellikleri göstermesidir. Pek çok ortopedik implant biyo-tribolojik olaylara maruz kalmaktadır. İmplanttan salınan metal iyonlarının özellikle kalça ve diz protezlerinin aseptik gevşemesine katkı sağladığından şüphelenilmektedir (Stea *et al.* 2000; Oshida 2010). Ti6Al4V alaşımı üzerinde *in vitro* olarak yapılan bir çalışmada, düşük iyon yoğunluklarında bile osteoblastik fenotip gelişiminde gerilemeye rastlandığı bildirilmiştir (Thompson and Puleo 1996). Bianco ve arkadaşları tavşanlar üzerinde yaptıkları çalışmada, aşınma olmadığı durumda salınan iyon miktarının üre ve kan serumunda oldukça az olduğu ancak aşınma ile bu miktarın kayda değer derecede arttığını belirtmiştir (Bianco *et al.* 1996).

Tüm metalik biyomalzeme türleri için geçerli olmak üzere, aşınma nedeniyle açığa çıkan metal parçacıklarının *in vitro* ortamda sitotoksik etki gösterebildiği bilimsel literatürde uzun yıllardır bilinen bir kavramdır (Maloney *et al.* 1993; Shanbhag *et al.* 1994; Howie *et al.* 1996; Haynes *et al.* 1998). Bunun yanı sıra *in vivo* ortamda da aşınma nedeniyle ortaya çıkan parçacıkların çevre dokular tarafından toplandığı ve hücre tepkilerine neden olduğu savunulmaktadır (Park and Bronzino 2002; Oshida 2010).

Bütün metalik malzemelere olduğu gibi titanyuma da bir takım yüzey işlemleri ve/veya kaplamaları yapılarak başta aşınma direnci olmak üzere yüzey özelliklerinin iyileştirilmesi yönünde çalışmalar süregelmektedir (Fu and Batchelor 1998; Yetim *et al.* 2009; Stratton and Graf 2010).

Davidson ve Mishra, seramik kaplamaların kalça protezlerinde metal ve polietilen (UHMWPE) yüzeylerdeki aşınma miktarını önemli ölçüde azalttığını ancak bu kaplamaların diz protezlerine uygulanmasının zor olduğunu ve PVD/CVD yöntemleri ya da azot veya oksijen iyon implantasyon yöntemlerinin daha avantajlı olacağı sonucuna varmışlardır (Davidson and Mishra 1992).

Titanyum üzerinde bir oksit filmi büyütmek yönünde çok sayıda çalışma yapılmıştır. Bu çalışmaların büyük bir kısmı termal olarak (bir fırın ortamında) veya bir solüsyon içerisinde gerçekleştirilmiştir. Solüsyon içerisinde oksit filmi oluşturmak için iki temel yöntem bulunmaktadır. Bunlardan ilki “anodizasyon” olarak bilinen yöntemdir. Anodizasyon yönteminde genellikle asidik bir sıvı içerisinde titanyuma sabit doğru akım potansiyeli uygulanarak yüzey oksit filminin büyütülmesi sağlanır. Elde edilen film özellikleri, kullanılan çözelti, çözelti konsantrasyonu, potansiyel, süre ve sıcaklık ile ilişkilidir (Baun 1980).

Anodizasyon yönteminin aksine bazik bir solüsyon içerisinde uygulanan diğer yöntem ise plazma elektrolitik oksidasyon (PEO) veya mikro ark oksidasyon (MAO) olarak isimlendirilen yöntemdir. Yüksek potansiyel değerleri kullanılarak titanyum veya diğer

hafif metaller üzerinde mikro boyutta ark boşalmaları oluşturularak kalın oksit filmler elde edilir. Oksit filmler anodizasyon yönteminde genellikle anataz fazında iken, bu yöntemde daha iyi tutunma ve korozyon özellikleri gösteren rutil fazındadır. Mikro ark boşalmaları nedeniyle bu yöntem ile elde edilen filmler işlem şartlarına da bağlı olmak üzere genellikle poroz yapıdadır (Yerokhin *et al.* 2000; Vangolu *et al.* 2010). Plazma elektrolitik oksidasyon ve anodizasyon tekniklerinin birleştirilmesine yönelik olarak yine asidik bir çözelti içerisinde darbeli yüksek gerilim kullanılarak oksitleme yapılabileceği ve diğer yöntemlerle elde edilenden daha yoğun ve boşluksuz filmler üretilbileceği de belirtilmiştir (Poznyak *et al.* 2005).

Aşınma ürünlerinin azaltılmasına yönelik olarak Ti6Al4V alaşımının fırın ortamında termal oksitlenmesi üzerine yapılmış bir araştırmada, 600°C sıcaklıkta 60 saat süre ile oksitlenen alaşımın çok iyi korozyon direnci ve %0,9 NaCl çözeltisi içinde 25 kata varan aşınma direnci gösterdiği tespit edilmiştir (Guleryuz and Cimenoglu 2004).

Borgioli *et al.* (2001) ticari saf titanyumun gaz olarak hava kullanılan fırın ve plazma ortamında oksitleme davranışını araştırdıkları çalışmalarında, malzeme yüzeyinde TiO₂ fazından oluşan bir beyaz tabaka ve bunun altında arayer atomlarınca zengin bir difüzyon tabakası oluştuğunu, düşük sıcaklıklarda beyaz tabakanın tutunmasının daha iyi olduğunu, plazma ortamında fırın ortamına göre daha yüksek difüzyon derinliği ve yüzey sertliği elde edildiğini ve difüzyon nedeniyle kafes parametrelerinde büyüme meydana geldiğini bildirmişlerdir. Aynı çalışmada Magneli fazlarına da rastlanmış ve bu fazların düşük kayma mukavemetleri nedeniyle yağlayıcı etki göstererek aşınma direncini arttırabileceği de belirtilmiştir (Borgioli *et al.* 2001).

Plazma ortamında alfa+beta türü Ti6Al2Cr2Mo alaşımı üzerinde gerçekleştirdikleri oksinitrürleme çalışmasında Sobiecki ve Wierzchon (2005) yüzeyde hem oksit hem de nitrür fazları ihtiva eden tabakalar ve bunların altında da yine oksijen ve azot atomlarının difüzyonu ile oluşan bir difüzyon tabakası oluştuğunu ve bu tabakaların malzemenin korozyon özelliklerini fazla etkilememekle birlikte yüzey sertliği ve aşınma

dayanımını kayda değer derecede arttırdığını rapor etmişlerdir (Sobiecki and Wierzchon 2005).

Diğer bir çalışmada Rinner *et al.* (2000) saf titanyum ve Ti6Al4V alaşımına oksijen iyon implantasyonu uygulamıştır. 400°C'a kadar yapılan işlemlerde, difüzyon tabakası tam olarak doyuma ulaşana kadar oksijen miktarında doğrusal bir artış olduğunu ancak herhangi bir oksit fazı oluşmadığını bildirmişlerdir. Daha yüksek sıcaklıklarda ise rutil fazı oluşumu ve bununla birlikte yüzey pürüzlülüğünün arttığını belirtmişlerdir (Rinner *et al.* 2000).

Ti6Al7Nb, Ti13Nb13Zr ve Ti15Zr4Nb alaşımlarının fırın ortamında 48 saate varan oksitlemesinin korozyon özelliklerine olan etkisinin incelendiği bir başka çalışmada, yüzeyde oluşan oksit filmi yapısının alaşımın yapısına bağlı olduğu ve alüminyum içeren alaşımda alüminyum oksit (Al_2O_3) fazına da rastlandığı tespit edilmiştir. Oksit filminin yoğun ve boşluksuz olduğu işlem şartlarında korozyon dayanımının iyileştiği ancak TiNbZr alaşımlarında yüzey filminde gözlenen çatlakların olumsuz etkilere neden olduğu yorumu yapılmıştır (Lopez *et al.* 2003).

Ti6Al7Nb alaşımı üzerine Hank fizyolojik çözeltisi içinde elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) tekniği uygulamak suretiyle yapılan iki farklı çalışmada Milošev *et al.* (2008) ve Al-Mobarak *et al.* (2011) alaşım üzerinde oluşan oksit filminin baskın olarak TiO_2 fazından oluştuğunu ancak Al_2O_3 ve Nb_2O_5 fazlarının da film içerisinde var olduğunu, alaşımın Ti6Al4V alaşımından daha üstün olan korozyon direncinin de tüm bu fazların ortak etkisi ile meydana geldiğini belirtmişlerdir (Milosev *et al.* 2008; Al-Mobarak *et al.* 2011). Ti6Al7Nb alaşımı üzerine yapılan bir diğer çalışma ise, yapıda bulunan alfa fazı üzerinde bulunan oksit filminin alüminyumca 2 kat ve beta fazı üzerinde bulunan filmin ise niyobyumca 6 kat daha zengin olduğunu ve film yapısının ortamın pH değeri ile ilişkili olduğunu göstermiştir (Sittig *et al.* 1999).

Beta tipinde bir titanyum alaşımı olan Ti45Nb'un anodik ve termal oksitlemesini konu ettikleri araştırmalarında Zorn *et al.* (2006) artan anodizasyon potansiyeli ile amorf

kristal yapıya geçen homojen TiO_2 ve Nb_2O_5 karma oksit yapısı elde ettiklerin, termal oksitlemede ise yapının tamamen rutil TiO_2 fazında olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca, anodizasyon işlemi ile içyapıda herhangi bir değişiklik olmazken, 600°C 'taki termal oksitleme işleminde oksijen difüzyonu nedeniyle alfa fazı çökmesi gerçekleştiğini bildirmişlerdir (Zorn *et al.* 2006).

Godley *et al.* (2006) Ti45Nb , Ti6Al4V ve Ti55Ni alaşımlarının Ringer ve farklı konsantrasyonlardaki asit çözeltileri içerisindeki korozyon davranışını incelemiş ve Ti45Nb alaşımının Ringer çözeltisi içerisinde Ti55Ni alaşımından daha iyi korozyon davranışı sergilediğini ve Ti6Al4V alaşımı kadar iyi pasifleşme özelliği gösterdiğini, asit çözeltilerinde ise diğer alaşımlar aktif çözünmeye uğrarken bu alaşımın pasifliğini koruduğunu tespit etmişlerdir (Godley *et al.* 2006).

Ticari saf titanyumun plazma ortamında oksitlenmesinin konu edildiği bir araştırmada, gri, siyah ve beyaz olmak üzere üç farklı renkte oksit tabakası elde edildiği, tabakaların bu farklı renklerinin yüzey filmlerinin kimyasal yapılarından kaynaklandığı bildirilmiştir. Buna göre, başta Ti_4O_7 (bir Magneli fazı) olmak üzere kararlı ve yarı kararlı fazların yoğun olduğu tabakalar elde edilmiş, 500°C ve üzerinde yapılan işlemlerle elde edilen tabakaların taban malzemeye olan yapışmasının zayıf olduğu ve kabuklanarak dökülme eğiliminde oldukları belirtilmiştir (Silva *et al.* 2006).

Ortopedik implantlara uygulanan diğer bir yüzey işlemi de kemiğin doğal bileşenleri olan kalsiyum ve fosfat içeren kaplamalar yapılmasıdır. Bu kaplamaların amacı tribolojik veya elektrokimyasal özellikleri iyileştirmekten ziyade implantın kemik ile olan bağlanmasının güçlendirilmesidir. En çok uygulanan kaplamalar hidroksiapatit ($\text{HA- Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) ve trikalsiyum fosfattır ($\beta\text{-TCP- } \beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) (Raynaud *et al.* 2002).

Hidroksiapatit tozları çökeltme, katı hal sentezi, hidroliz, hidrotermal ve sol-gel gibi farklı yöntemler ile üretilebilir (Kweh *et al.* 1999). Kaplamalar ise bu tozların plazma sprey, elektroforetik kaplama, daldırma kaplama gibi yöntemler kullanılarak yüzeye

tutunmasının sağlanması ile elde edilebilir (Yildirim *et al.* 2005). Son yıllarda ise, anodizasyon veya plazma elektrolitik (mikro ark) oksidasyon gibi tekniklerin kalsiyum ve fosfat içeren çözeltiler içerisinde yapılarak bu elementleri barındıran oksit filmlerin elde edilmesi ve bu filmlerin yapay vücut sıvısı (SBF) içerisinde veya sıcaklık ve basınç altında (hidrotermal) bekletilerek HA kristalleri elde edilebildiği yöntemler kullanılmaktadır (Alsaran *et al.* 2011; Vangolu *et al.* 2011).

Farklı yüzey işlemlerinin sahip olduğu avantajların birleştirilmesi esasına dayanan dubleks yüzey işlemleri de malzemelere uygulanan teknikler arasındadır (Bell *et al.* 1998). Bu tekniklerde genellikle bir difüzyon işlemi ile bir kaplama prosesinin birleştirilmesi yoluna gidilmekle birlikte (Yetim *et al.* 2010; Alsaran and Albayrak 2011) iki farklı tür kaplamanın birbiri ardına yapılması da söz konusudur (Wilson *et al.* 1993; Ma *et al.* 2004; Wang *et al.* 2005).

Bir malzemeye aşınma ve korozyonun aynı anda etki etmesi durumu tribokorozyon olarak isimlendirilir. Tribokorozyon sebebiyle oluşan malzeme kaybı hasarı aşınma ve korozyonun tek başlarına gerçekleştirdikleri hasarın toplamından farklıdır. İnsan vücudunun korozyona uğraticı bir ortam olmasından dolayı, tribokorozyon süreçleri protezler için önemlidir ve bu konuda araştırmalar süregelmektedir.

Yapay deniz suyunda Ti6Al4V ve Monel K500 alaşımlarının tribokorozyon özelliklerinin araştırıldığı bir çalışma Chen ve Yan (2012) tarafından gerçekleştirilmiş ve korozyon nedeniyle yüzey pürüzlülüğünde meydana gelen artışın sürtünme katsayısını azalttığı ve tuzlu suda saf suya oranla daha fazla malzeme kaybı gözlemlendiği rapor edilmiştir (Chen and Yan 2012).

Galliano *et al.* (2001) plazma ortamında nitrülenmiş Ti6Al4V alaşımı üzerinde yaptıkları tribokorozyon deneylerinde, yüzeyde kararlı nitrür fazlarının oluştuğunu ancak sürtünme esnasında yumuşak taban malzeme nedeniyle bu tabakalarda kırılmalar meydana geldiğini, tabaka altındaki taban malzemenin sert olması halinde ise malzeme kaybının yarı yarıya azaldığını gözlemlemişlerdir. Bu durumun sebebi olarak da kırılan

tabaka altındaki bölgenin elektrokimyasal malzeme kaybını hızlandırmasını göstermişlerdir (Galliano *et al.* 2001).

Titanyumda beta fazını sabitleyen elementlerin biyouyumluluğu üzerine yapılan bir çalışma, alüminyumun biyouyumluluk özelliğinin kötü olduğunu ancak tantal ve niyobyumun oldukça biyouyumlu elementler olduğunu göstermiştir. Çalışmada molibden yerine beta sabitleyici olarak bu elementlerin kullanılması önerilmiştir (Eisenbarth *et al.* 2004).

Yüzeyi oksitlenmiş Ti_8Ta_3Nb alaşımının biyouyumluluğunu konu alan diğer bir çalışmada, yüzeydeki boşluklu yapının yüzeyde kabuklanmalara neden olduğu, yine de $650^{\circ}C$ sıcaklıkta 30 dakika süre ile oksitlenen alaşımın işlemsiz duruma göre MTT (3-[4,5-dimethylthiazol-2-yl]-2,5-diphenyltetrazolium bromide) testinde yüksek hücre canlılığı gösterdiği tespit edilmiştir (Ahn *et al.* 2008).

İçerisine gümüş katılmış TiO_2 kaplamaların *in vitro* biyouyumluluğunu inceleyen Necula *et al.* (2012), PEO yöntemi ile farklı gümüş miktarları içeren TiO_2 kaplamaları başarıyla ürettiklerini belirtmiş, katkısız ve gümüşün düşük miktarlarındaki kaplamalarda herhangi bir hücre zehirleyici (sitotoksik) etkiye rastlanmazken, yüksek gümüş miktarında sitotoksik etkiler olduğunu bildirmişlerdir (Necula *et al.* 2012).

Yapılan literatür taramasından da anlaşılabileceği üzere, titanyum alaşımlarında görülen aşınma problemlerinin yüzey işlemleri ile giderilmesi, alaşımların kullanım potansiyellerini arttırmaktadır. Bu hedefe yönelik olarak yapılan yüzey işlemlerinden birisi olan oksitleme işleminin plazma ortamında gerçekleştirilmesi, daha yüksek difüzyon oranı elde edilmesi, daha düşük işlem sıcaklık ve süreleri kullanılmasıyla kaynaklanan enerji, zaman ve sarf malzeme tasarrufu, plazmanın parçanın tamamını sarması nedeniyle karmaşık şekilli parçalara kolaylıkla uygulanabilir olması ve zararlı olabilecek kimyasalların kullanılmaması gibi avantajları ile ön plana çıkmaktadır.

Bu çalışmada, bir tanesi metalik implantların üretiminde sıklıkla kullanılan alfa+beta yapısındaki Ti6Al7Nb alaşımı ve diğeri de kemiğe daha yakın elastisite modülüne sahip beta yapısındaki Ti45Nb alaşımı olmak üzere iki farklı titanyum alaşımı akkor elektriksel boşalma yöntemi ile %75O₂+%25Ar gaz karışımı atmosferinde oluşturulan plazma ortamında oksitlenmiştir. Bu yöntem ile söz konusu alaşımların oksitlendiği bir başka çalışmaya bilimsel literatürde rastlanmamıştır. Oksitleme işlemleri 600°C, 700°C ve 800°C sıcaklıkların her birinde 1 ve 4 saat süre ile gerçekleştirilmiştir. Oksitlenmiş ve işlemsiz numunelerin yapısal ve yüzey topoğrafyası özellikleri X-Işını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS), optik metal mikroskobu, mikrosertlik ve yüzey pürüzlülüğü yöntemleri ile incelenmiştir. Tribolojik özelliklerin belirlenebilmesi amacıyla oda şartlarında doğrusal zıt yönlü düzlem-pim aşınma testleri (reciprocating ball-on-flat), elektrokimyasal özelliklerin belirlenebilmesi için yapay vücut sıvısı (SBF) içerisinde polarizasyon ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi testleri gerçekleştirilmiştir. Tribokorozyon özellikleri, SBF içerisinde doğrusal zıt yönlü düzlem-pim aşınma ve elektrokimyasal ölçümlerin eş zamanlı olarak yapılması ile tespit edilmiş, biyoyumluluk özelliklerindeki değişimler ise *in vitro* olarak sitotoksisite, genotoksisite ve biyokimyasal analizler vasıtasıyla incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda incelenen titanyum alaşımlarının, uygulanan yüzey işlemi sonrasında biyomalzeme olarak kullanılabilirlikleri yorumlanmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Plazma Hali

“Plazma” terimi ilk olarak Lewi Tonks ve Irving Langmuir tarafından 1929 yılında kullanılmış olmakla birlikte, daha sonraki yıllarda genişletilerek “içerisinde elektronlar, pozitif ve negatif iyonlar, atomlar, moleküller, radikaller ve fotonların bir kısmını veya tamamını barındıran yüklü, uyarılmış ve nötr parçacıklar bütününden oluşan maddenin bir hali” olarak tanımlanmıştır (Rauscher *et al.* 2010).

2.1.1. Sınırlar ve zarflar

Teknolojik veya endüstriyel plazmalar çember duvarları, elektrotlar veya atmosfer gibi sınırlara sahiptir ve enerji yüklü parçacıklar bu sınırlara çarparak enerjilerinin bir kısmını kaybederler. Yalıtılmış yüzey veya sınırlar ani olarak yüklenir ve aynı türedeki yükleri iterek sınır önünde bir zarf meydana getirirler. Bu zarf içerisinde iyonlar bir yerel yük birikimi oluşturarak iyon zarfı ile plazmanın kalanı arasında bir gerilim farkı ortaya çıkmasına sebep olurlar. Bu durum Şekil 2.1’de şematik olarak gösterilmiştir (Harry 2010).



Şekil 2.1. Sınırdaki bir zarfta gerilim dağılımı (Harry 2010)

2.1.2. İyonlaşma derecesi

İyonlaşma derecesi, iyon haline gelen atomların (normalde elektronların sayısına eşittir) toplam atom veya moleküllere olan oranı olarak tanımlanır. Bir elektrik boşalmasında atomların çok küçük bir kısmı iyonlaşır (Harry 2010). Bir plazma, dış ortama karşı elektriksel olarak nötrdür çünkü herhangi bir yük dengesizliği, yükleri bu dengesizliği yok edecek şekilde hareket ettirecek elektrik alanlara sebep olur. Böylelikle, elektronların ve negatif iyonların yoğunluğu toplamı, pozitif iyonların yoğunluğu toplamına eşit hale gelir. Bu durum “kuasinötrallite” olarak da bilinir. Nötr atom ve/veya moleküllerin iyonlaşan kısmı olarak da ifade edilen “iyonlaşma derecesi” plazma halinin önemli bir parametresidir. Plazmalar “zayıf iyonlaşmış” ve “tam iyonlaşmış” plazmalar olarak ifade edilebilirler ve endüstriyel uygulamalarda kullanılan plazmaların neredeyse tamamı zayıf iyonlaşmış plazmalardır. Bir plazmayı başlatmak ve devam ettirebilmek için gerekli iyonlaşma, bir gazı enerji verilmesini gerektirir. Bu sebeple plazma maddenin dördüncü hali olarak anılsa da, devamlı bir süreç gerçekleştiğinden belirgin bir faz geçişi olmaz (Rossnagel *et al.* 1990).

2.1.3. Endüstriyel plazmalar ve sınıflandırılmaları

Endüstriyel faaliyetlerin çevre üzerindeki istenmeyen etkilerinin en aza indirilmesi yeni nesil mühendislik anlayışı ve uygulamalarında çok önemli bir yere sahiptir. Çevresel ölçütler açısından değerlendirildiğinde plazma uygulamaları genel olarak benzer sonuçların elde edildiği geleneksel uygulamalara tercih edilmektedir. Bu durumun başlıca sebepleri ise istenmeyen yan ürünlerin ve zehirli atıkların azaltılması, işlem sürelerinin kısalması sayesinde enerji ve iş gücü kazancı sağlanmasıdır. Ayrıca plazma prosesleri kullanılarak diğer hiçbir yöntemle elde edilemeyecek ticari değerlere sahip olmak da mümkündür (Roth 2002a).

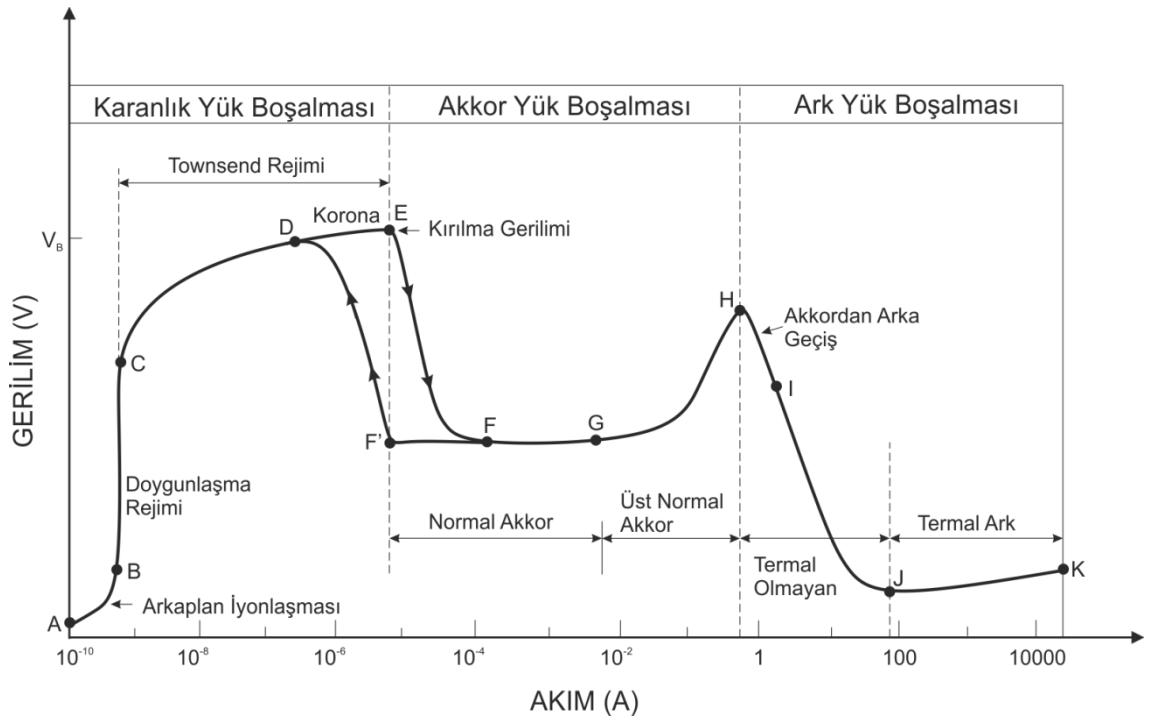
Plazmaların en geniş sınıflandırılması termodinamik özelliklerine göre yapılır. Buna göre plazmalar ikiye ayrılır; termal (termodinamik dengede olan) plazmalar ve termal olmayan (termodinamik dengede olmayan) plazmalar. İlk sınıftaki sıcak plazmalarda

yüksek basınç ($>10^3$ Pa) ve yüksek elektron sıcaklığı ($>10^4$ K) söz konusu olup tam veya tama yakın oranda iyonlaşmış plazmalardır. Bu türdeki plazmalara örnek olarak elektrik arkları, roket motorlarındaki plazma jetleri ve termonükleer reaktörler tarafından oluşturulan plazmalar verilebilir. İkinci sınıftaki termal veya termodinamik dengede olmayan plazmalarda ise her ne kadar yüksek enerjili elektronların varlığı söz konusu olsa da, bu enerjinin ortamdaki diğer nötr elemanlara transferi söz konusudur. Düşük ($10^{-6} \sim 1$ Pa) ve atmosfer basıncındaki doğru akım (DC) ve radyo frekansı (RF) boşalmaları ve floresan boşalmaları (neon lamba) gibi örnekler verilebilecek olan bu sınıfa soğuk plazmalar da denilmektedir (Rauscher *et al.* 2010).

2.1.4. Düşük basınç doğru akım elektrik yük boşalması

Endüstriyel veya teknolojik plazmanın oluşturulabilmesi için bir doğru akım (DC), alternatif akım (AC) veya radyo frekansı (RF) güç kaynağına ya da elektron, iyon veya lazer kaynaklarına ihtiyaç vardır. Bu yöntemler içinde en çok tercih edilen yöntem ise doğru akım güç kaynakları kullanılarak elde edilen düşük basınç elektrik yük boşalma tekniğidir. Düşük basınç doğru akım elektrik yük boşalmasına ait gerilim-akım rejimleri Şekil 2.2’de verilmiştir. A ve B noktaları arası “arka plan iyonlaşma rejimi” olup, kozmik ışınlar ve diğer tüm arka plan radyasyonları nedeniyle oluşan iyon ve elektronları ihtiva eder. Doygunlaşma rejimi olarak ifade edilen B ve C noktaları arasındaki bölgede arka plan radyasyonu tarafından üretilen tüm iyon ve elektronlar yük hacminden çıkar ve elektronlar yeni iyonlaşma oluşturmak için gereken enerjiye sahip değildir. C noktasından E noktasına kadar olan kısımda yani “Townsend rejiminde”, yük hacmindeki elektronlar elektrik alandan enerji kazanarak arka plan gazının iyonlaşmasını sağlar ve akım değerinde ani bir artış meydana getirirler. D ve E noktaları arasındaki bölgede elektrot yüzeylerinin keskin kenar, köşe ve süreksizlikleri boyunca oluşan yerel elektrik alanlar nedeniyle “korona yük boşalması” meydana gelir. Bu güçlü yerel elektrik alanlar, içinde bulundukları nötr gazın delinme gerilimini aşarlar ve gerilim E noktasında V_B kritik değerine eriştiğinde elektrik yük boşalması gerçekleşir. A ile E noktaları arasındaki rejimin tamamına “karanlık yük boşalması” adı verilir çünkü bu bölgede oluşan yük boşalmaları korona yük boşalmaları ve kırılma anında

oluşan kıvılcım hariç olmak üzere insan gözü tarafından görülemezler. Akım değerinin E noktasını aşması ile “akkor yük boşalma” rejimi başlar. Bu bölgede akım ve uyarılmış gaz atomları yeterli seviyede olduğundan plazma gözle görülür bir hale gelir. E noktasından F noktasına kadar olan kısımda yani “normal akkor” bölgesinde boşalma boyunca akım gerilimden neredeyse bağımsız bir haldedir. G noktasından gerilimin akımın artan bir fonksiyonu olduğu H noktasına kadar (üst normal akkor) katot yüzeyi artık plazma tarafından tamamen sarılmıştır. H noktasından I noktasına kadar olan bölümde elektrik boşalması ark rejimine doğru kaymaya başlar. J noktasına kadar ark rejimi bölgesine “termal olmayan ark” adı verilir ve akımın artmasına rağmen gerilimde bir düşme görülür. J noktasından sonra (termal ark rejimi) ise artık plazma termodinamik denge halindedir. Diğer bir ifadeyle plazmanın tüm bileşenleri yaklaşık olarak aynı sıcaklıktadır (Roth 2002b).



Şekil 2.2. Düşük basınç DC elektrik yük boşalma rejimleri (Roth 2002b)

2.2. Plazma Yüzey Mühendisliği

Yüzey mühendisliği, günümüzde katı yüzeylerin hemen her özelliğini değiştirmek için kullanılabilecek olan elzem bir teknoloji halini almıştır. Metaller, seramikler, polimerler ve kompozitler istenilen özellikleri kazanacak şekilde yüzey mühendisliği teknikleri kullanılarak ince filmlerle kaplanabilmekte veya bunların yüzey kimyaları değiştirilebilmektedir. Bu şekilde ürünlerin ömürleri uzatılabilmekte, daha efektif kullanımları veya daha dekoratif olmaları sağlanabilmektedir (Martin 2011).

Yüzey mühendisliğinde kullanılan çok sayıda teknik mevcuttur. Bu tekniklerin genel bir sınıflandırması Çizelge 2.1’de verilmiştir. Kullanılan yüzey mühendisliği teknikleri ile malzemelerin korozyon dirençleri (bir bariyer veya kurban tabaka ile), aşınma dirençleri, sürtünmeden kaynaklanan enerji kayıpları, yorulma dayanımı ve yüzey sertliği gibi bazı mekanik özellikleri, elektronik veya elektrik özellikleri, termal iletkenlikleri ve estetik görünüşlerinin değiştirilmesi mümkündür (Davis 2001).

Yüzey mühendisliği yöntemlerinde plazmanın kullanılması endüstride giderek artan bir ilgi kazanmaktadır. Bunun başlıca sebebi daha önce de belirtilmiş olduğu üzere artan çevresel kaygılardır. Ayrıca plazma ile yapılan yüzey işlemlerinin, geleneksel yöntemlerle benzer sonuçları daha kısa zamanda vermesi, plazmanın parçaların tamamını sarmasından dolayı karmaşık şekillere kolaylıkla uygulanabilir olması ve plastikler de dâhil olmak üzere çok geniş bir malzeme yelpazesinin işlenebilir olması sunduğu diğer avantajlar arasındadır (Suchentrunk *et al.* 1999; Lieberman and Lichtenberg 2005).

Çizelge 2.1. Yüzey mühendisliği sınıfları (Davis 2001)

Yöntem Sınıfı	Yöntem İsmi
Yüzey metalürjisinin değiştirildiği yöntemler	- Yerel yüzey sertleştirme - Alev - İndüksiyon - Lazer ergitme - Elektron ışıın - Mekanik - Shot peening - Dövme
Yüzey kimyasının değiştirildiği yöntemler	- Termal ve termokimyasal difüzyon - Nitrürleme - Karbürleme - Oksitleme - Nitrokarbürleme (Karbonitrürleme) - Borlama - Sementasyon - İyon implantasyon - Lazer alaşımlama - Kimyasal ve elektrokimyasal dönüşümler - Fosfat - Kromat - Siyah oksit - Anodizasyon - Plazma elektrolitik oksidasyon
Yüzeye yeni bir katman eklenen yöntemler	- Organik kaplamalar - Boya - Polimer veya elastomer kaplamalar - Seramik kaplamalar (Cam, porselen vb.) - Elektriksiz kaplamalar - Elektro-kaplamalar (Krom-nikel vb.) - Termal püskürtme - Kimyasal buhar biriktirme (CVD) - Fiziksel buhar biriktirme (PVD) - Fiziksel-Kimyasal buhar biriktirme (P-CVD) - Galvanizleme - Sol-Gel - Sıcak veya soğuk daldırma-damlatma kaplamalar - Kaplama kaynakları - Saçılma (sıçratma) kaplamaları

2.2.1. Termokimyasal yüzey işlemleri

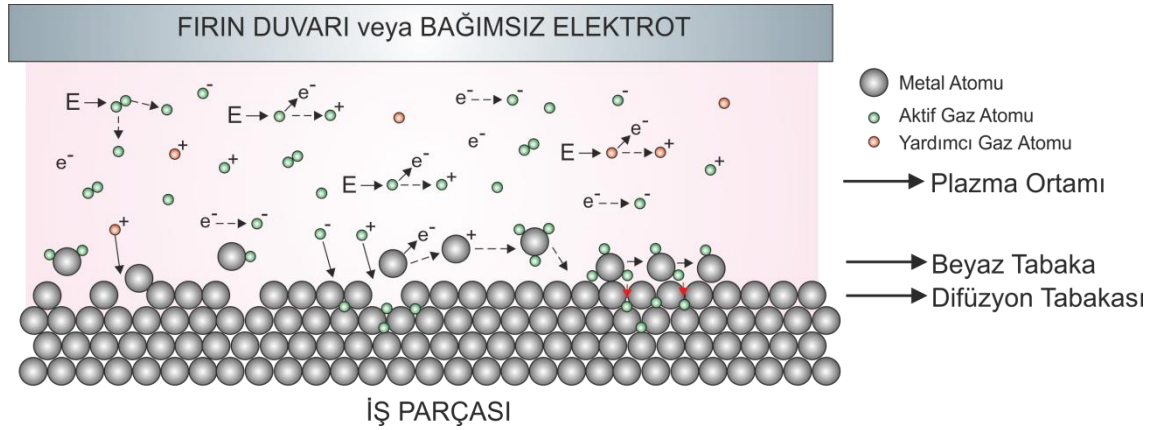
Termokimyasal yüzey işlemleri temel olarak difüzyon ile yüzey kimyasının değiştirilmesi esasına dayanan süreçler olarak tanımlanır. Kullanılan temel mekanizma termokimyasaldır çünkü yüzey ve yüzey altı özellikleri değiştirecek olan parçacıkların (atom, iyon gibi) difüzyonunun sağlanabilmesi veya iyileştirilebilmesi için ısı enerjisi kullanılmaktadır. Termokimyasal yöntemler, yüzey kimyasını değiştirmekte kullanılacak olan parçacıkların türüne göre isimlendirilir ve gaz, sıvı, katı veya plazma ortamında gerçekleştirilebilir. En sık kullanılan termokimyasal yüzey işlemleri, nitrürleme, karbürleme, oksitleme ve borlama olup, nirtokarbüleme veya oksinitrürleme gibi birleştirilmiş işlemler de yapılabilmektedir (Cotell *et al.* 1994).

2.2.2. Plazma oksitleme mekanizması ve oluşan içyapılar

Oksitleme yüzey işlemleri genellikle Al, Mg, Ti gibi oksijene ilgisi yüksek hafif metallere uygulanan teknikler olup gaz atmosferi (termal oksitleme), plazma atmosferi veya bir çözelti (elektrolit) içerisinde gerçekleştirilebilir. Oksitleme yüzey işlemlerinde temel amaç, bir iş parçası (metal veya polimer) üzerinde yüzey enerjisini arttırmak, bir seramik oksit filmi oluşturmak veya var olan doğal oksit tabakasını kalınlaştırmaktır (Strobel *et al.* 1994; Meichsner *et al.* 2012). Anodik oksitleme veya anodizasyon tekniği, genellikle asidik bir çözelti içerisinde pozitif elektrot (anot) iş parçası olmak üzere iki elektrot arasında elektrik alan oluşturmak suretiyle yapılan bir yüzey işlemidir (Kumar 2010). Plazma elektrolitik oksitleme (mikro-ark oksitleme veya plazma anodizasyon) yönteminde ise yine iş parçasının uygun bir çözelti içinde anot olarak kullanılması söz konusudur. Anodik oksitlemeden farklı olarak bu yöntemde parça üzerine orijinal oksit filminin kırılma geriliminin çok üzerinde gerilimler (400-600 V) uygulanır. Bu yüksek gerilim, anot üzerinde yerel plazmalar ve mikro kıvılcıklar oluşmasına ve gaz çıkışına neden olur (Ma *et al.* 2007; Kumar 2010).

Plazma ortamında gerçekleştirilen oksitleme işlemleri de diğer termokimyasal yüzey iyileştirme teknikleri ile aynı temel mekanizmaya sahiptir. Şekil 2.3'te, Edenhofer

tarafından plazma (iyon) nitrürleme yüzey işlemleri için verilmiş olan mekanizma (Edenhofer 1974a), plazma yüzey işlemlerinin genelini kapsayacak şekilde yeniden çizilmiştir.



Şekil 2.3. Plazma yüzey işleminin genel mekanizması (Edenhofer 1974a)

İki iletken elektrot arasında bulunan bir gaz enerji verilmek sureti ile plazma ortamı oluşturulmaktadır. Söz konusu gazın moleküler olması durumunda önce molekülün atomlarına ayrılması (disosyasyon) söz konusudur. Enerjinin devamı halinde gazın iyonlaşması gerçekleşir. İyonların yük hali kullanılan gaza göre değişir. Dışarıdan elektron alarak negatif veya dışarıya elektron vererek pozitif iyonlar oluşabilir. Plazma ortamında bir yardımcı gaz (Ar, H_2 vb.) bulunması halinde bu gazlar da iyonize olacaktır. Oluşan bu iyonlar, iş parçasına doğru ivmelenir ve yüzeye çarparlar. Kinetik enerjilerinin yeterli olduğu durumda iş parçasına ait metal atomlarını yüzeyden sıçratırlar ve çarpan iyonlardan bir kısmı iş parçası içerisinde doğru yayılırlar (difüzyon). Yüzeyde gerçekleşen bu çarpışmalarda, iyonların kinetik enerjisinin bir kısmı da ısı enerjisine dönüşerek iş parçasının ısınmasına sebep olur. Bu nedenle bu yöntemde ayrıca bir ısıtma sistemi kullanılmasına gerek kalmaz. Plazma ortamına doğru sıçrayan metal atomları da iyonize olur ve plazma gazı ile reaksiyona girerek çeşitli (yine kullanılan gaza bağlı olarak) bileşikler oluştururlar. Oluşan bu bileşiklerin tekrar iş parçası yüzeyine birikmesi neticesinde beyaz tabaka olarak adlandırılan tabaka oluşur. Zaman zaman beyaz tabakayı oluşturan bileşiklerden de iş parçası içerisine doğru plazma gazı atom ve/veya iyonlarının yayılımı söz konusudur. İşlemin yapıldığı

potansiyel, sıcaklık ve kullanılan gazlara bağılı olarak beyaz tabaka ve difüzyon derinliğı değışir hatta beyaz tabaka hiç oluşmayabilir (Edenhofer 1974a; Edenhofer 1974b).

2.3. Korozyon

Korozyon, madencilik, uzay ve havacılık, otomotiv, gıda, denizcilik ve biyomedikal gibi pek çok alanda çalışan malzemelerin saldırgan ortamlar altında kimyasal ve/veya elektrokimyasal reaksiyonlar sonucunda özelliklerini yitirmesine sebep olan bir olgudur. Korozyonun kaygı verici bir hasar mekanizması olmasında güvenlik ve maliyet olmak üzere iki temel etken vardır. Korozyonun mali götürüsü hem zarar verdiğı parçaların yenilenmesi hem de korozyondan korunmak için alınması gereken önlemleri kapsar. Güvenlik ise doğal olarak maliyetten daha önemli bir konudur. Korozyona uğramış parçaların beklenmedik bir biçimde kırılmaları insan hayatı ve sağlığını tehlikeye atar (Bard *et al.* 2003; Schweitzer 2009).

Korozyonun mekanizması, görülme halleri ve sebepleri açısından pek çok farklı çeşidi vardır ancak bu çeşitler “genel korozyon” ve “yerel korozyon” olmak üzere iki temel grupta toplanabilir. Genel korozyon eşitleri; atmosferik korozyon, galvanik korozyon, yüksek sıcaklık korozyonu, sıvı-metal korozyonu, eriyik-tuz korozyonu, biyolojik korozyon ve kaçak akım korozyonudur. Yerel korozyon eşitleri ise; taneler arası korozyon, aralık korozyonu, filiform korozyonu, çukurcuk korozyonu ve seçimli korozyondur (Perez 2004). Bunların dışında daha özel korozyon eşitleri ve korozyonlu yorulma, kazımalı yorulma, gerilme-korozyon çatlakları veya kavitasyon gibi korozyon ile başka bir mekanik etkinin birlikte görüldü durumlar da vardır (Davis 2000).

2.3.1. Korozyon mekanizması

Korozyon mekanizmasının açıklanmasında, ortak bir elektrolit içerisinde elektron geçişine izin verecek şekilde bulunan farklı iki metal veya faz arasında oluşan yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarının geekleştiği korozyon hücreleri esas alınır. Bir korozyon hücresinde anot, katot, iyon yolu (zelti) ve elektron yolu (temas)

olmak üzere dört temel bileşen bulunmalıdır. Korozyon genellikle anotta gerçekleşir (Davis 2000).

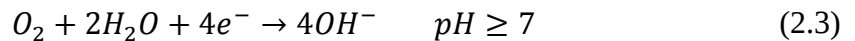
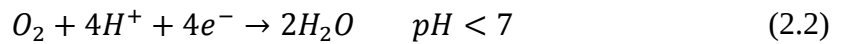
2.3.2. Elektrokimyasal reaksiyonlar

Çözelti veya elektrolit, sırasıyla katyon ve anyon ismi verilen pozitif ve negatif yüklü iyonlar içeren iletken bir sıvı ortamdır. Korozyon süreci, sistem üzerinden bir akım akmasına sebep olan, anodik ve katodik olarak adlandırılan en az iki reaksiyon gerektirir. Anodik reaksiyon, bir kimyasal veya elektrokimyasal oksidasyon (yükseltgenme) reaksiyonudur ve bu reaksiyon sonucu metal elektrolite elektron transfer ederek pozitif değerlik kazanır (Denklem 2.1). Korozyon hücresi üzerinden geçen akım solüsyona anottan girer. Katotta herhangi bir kütle kaybı gerçekleşmez ancak katot reaksiyonları da anot reaksiyonları kadar önemlidir (Davis 2000; Perez 2004).

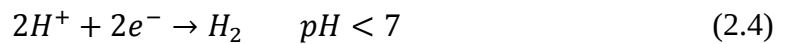


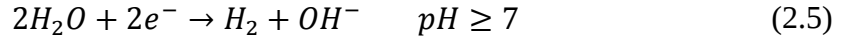
Diğer taraftan, salınan elektronlar elektrolit türüne bağlı olmak üzere aşağıdaki reaksiyonlardan biri tarafından kullanılır (Davis 2001).

1. Havalandırılmış çözeltide serbest oksijenin indirgenmesi:



2. Havalandırılmamış çözeltilerde H_2 açığa çıkması:

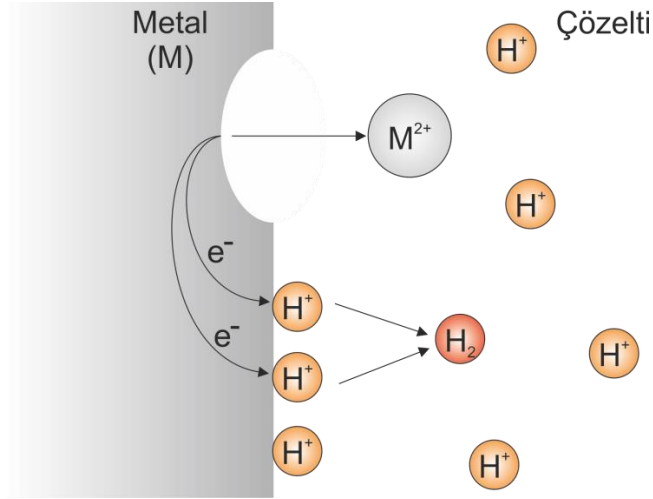




3. Çözünmüş bir yükseltgeyenin indirgenmesi:



Anodik reaksiyon bir yükseltgenme reaksiyonu olduğu, katodik reaksiyon ise elektron kullandığından bir indirgenme reaksiyonuna denk olduğundan, korozyonu oluşturan toplam reaksiyon bir redoks reaksiyonu halini alır. Örnek bir süreç Şekil 2.4'te verilmiştir (Davis 2000). Serbest elektronlar çözünen metal tarafından elektrolit içine salınır ve yüzey yakınında H^+ iyonu ile tepkimeye girerek H_2 gazı açığa çıkmasına sebep olur. Bu esnada metal iyonları metalin türüne ve sistem üzerinden geçen akıma bağlı olmak üzere yüzeyi terk edip elektrolite geçer veya iyon halde yüzeyde kalırlar.



Şekil 2.4. Elektrokimyasal metal çözünmesine ait şematik gösterim (Davis 2000)

2.3.3. Elektrokimyasal polarizasyon

Farklı tasarımlar olmasına karşın elektrokimyasal çalışmalar genellikle “üç elektrot düzeni” adı verilen şekilde yapılır. Bu elektrotlar, elektrokimyasal özellikleri incelenen parça olan çalışma elektrotu (ÇE), devreyi tamamlayarak katot görevi üstlenen karşıt

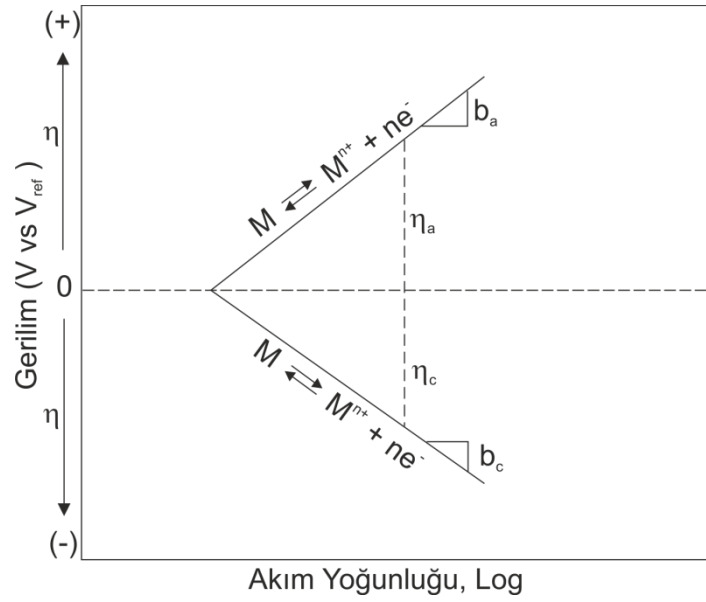
elektrot (KE) ve akım-gerilim ölçümlerinin yapılmasını sağlayan referans elektrottur (RE). Şekil 2.4'te şematik olarak gösterilen reaksiyon açık devre potansiyeli (ADP-OCP) veya korozyon potansiyelinde (E_{kor}) gerçekleşir. Bu durumda metale dışarıdan herhangi bir elektrik gerilimi uygulanmamaktadır. Sonuç olarak çalışma elektrotu üzerinden korozyon akımı (I_{kor} veya I_0) dışında ek bir akım geçmemektedir (Duanjie 2010).

Polarizasyon (η), ÇE ile açık devre potansiyel değeri arasındaki farka verilen isimdir. Katodik ve anodik polarizasyon olmak üzere iki şekilde ifade edilir çünkü ÇE anodik veya katodik yönde polarize edilebilir. Katodik polarizasyonda (η_c) ÇE yüzeyinde elektronların birikmesi ve bunun bir sonucu olarak da yüzey potansiyelinin açık devre durumuna göre negatif değerlere kayması söz konusudur. Anodik polarizasyonda (η_a) ise elektronlar ÇE yüzeyinden uzaklaşarak açık devreye göre pozitif değerlere doğru bir kaymaya sebep olurlar. Polarizasyon ve reaksiyon oranı anodik veya katodik akım yoğunluğuna (i_a veya i_c) bağlı olarak anodik ve katodik polarizasyon için sırasıyla Denklem 2.7 ve 2.8'e göre ifade edilir (Revie 2008; Duanjie 2010).

$$\eta_a = b_a \log \frac{i_a}{i_0} \quad (2.7)$$

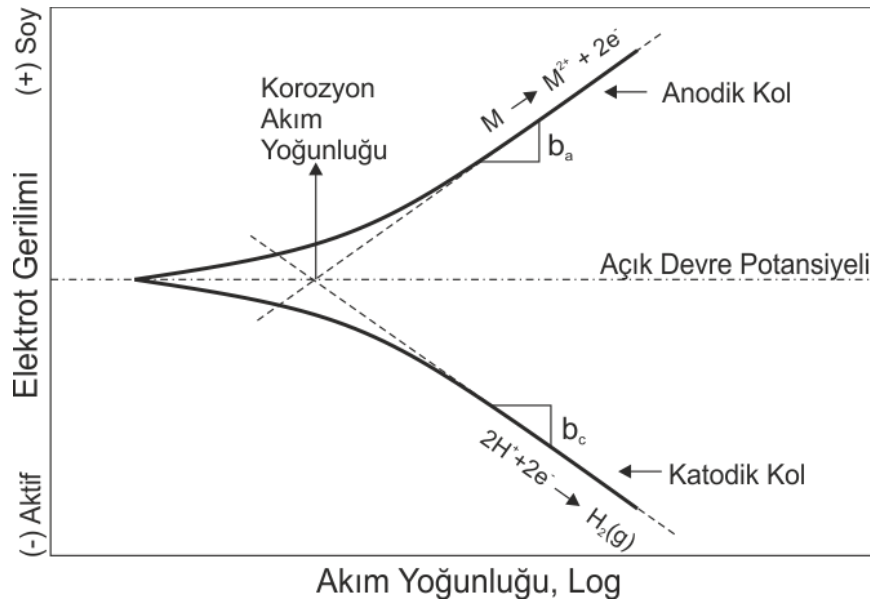
$$\eta_c = b_c \log \frac{i_c}{i_0} \quad (2.8)$$

Denklem 2.7 ve 2.8'de b_a ve b_c olarak gösterilen değerler ÇE reaksiyonu için Tafel sabitleri olarak adlandırılır ve ÇE potansiyeli olan E' 'ye karşı akım yoğunluğu olan i 'nin logaritmik olarak çizilecek olan grafiğinin anodik ve katodik polarizasyon için iki doğru parçası olacağı ve b_a ve b_c değerlerinin bu eğrilerin eğimini oluşturacağı anlamına gelir (Revie 2008; Roberge 2008). Teorik bir polarizasyon diyagramı Şekil 2.5'te verilmiştir (Ahmad 2006).



Şekil 2.5. Teorik bir polarizasyon diyagramı (Ahmad 2006)

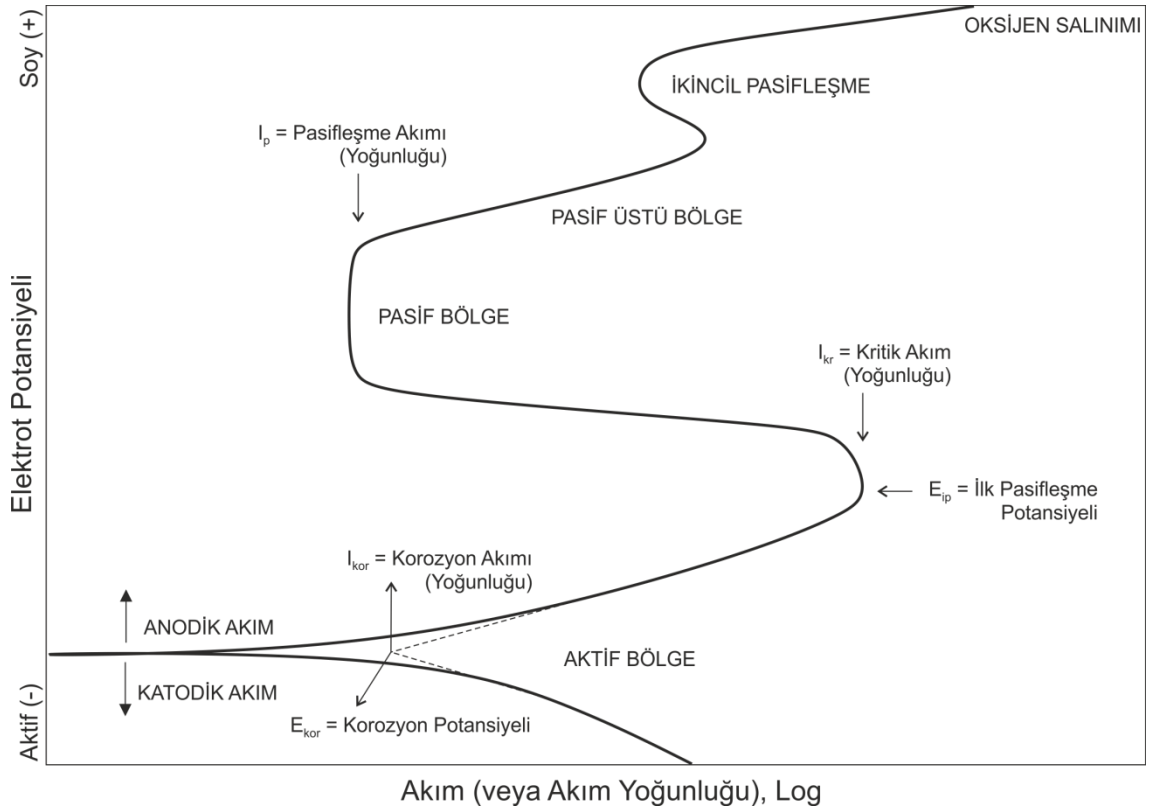
Uygulamada ölçüm yöntemleri ile elde edilen polarizasyon eğrileri özellikle katodik-anodik bölge geçişinde doğrusal olmaz. Bu nedenle gözlemlenmiş olan polarizasyon eğrisine matematiksel bir denklem uydurmak ve bu denkleme göre anodik ve katodik kollara belirli noktalarda teğet olan doğrusal eğriler uydurmak gerekir. Bu yönteme “Tafel eğri uydurma” yöntemi adı verilir ve korozyon akım yoğunluğunun ve dolayısıyla korozyon oranı ve/veya miktarının hesaplanabilmesini sağlar. Şekil 2.6’da ölçülen (düz çizgi) ve eğri uydurma ile elde edilen polarizasyon eğrileri ve hesaplanabilecek değerler ile ilgili bir örnek verilmiştir (Baboian and Treseder 2002).



Şekil 2.6. Örnek bir Tafel eğrisi (Baboian and Treseder 2002)

Söz konusu analizlerde taranacak gerilim aralığı açık devre potansiyeli esas alınarak belirlenir. Diğer bir ifadeyle katodik koldan anodik kola geçiş gerilimi açık devre potansiyeline eşittir ve ideal sistemlerde bu gerilim aynı zamanda korozyon gerilimiyle (E_{kor}) aynıdır. Kollara uygun noktalardan geçirilen teğet eğrilerinin (kesikli çizgiler) kesiştiği noktadaki akım değeri ise korozyon akımı (veya akım yoğunluğu) I_{kor} olarak adlandırılır ve malzemenin açık devre potansiyelindeki korozyon oranını ifade eder (Davis 2000).

Demir, titanyum, alüminyum, krom gibi bazı metaller, anodik yönde belirli bir kritik potansiyel değerine ulaştıklarında uğradıkları korozyon hasarı miktarında azalma görülür. Söz konusu davranışa “pasifleşme” ve bu şekilde davranan malzemelere de “pasifleşebilen malzemeler” adı verilir. Bu durumun gözlemlenebilmesi için anodik yönde taranacak üst potansiyel değerinin Tafel taramasında uygulananadan daha yüksek olması gerekir (Baboian and Treseder 2002).



Şekil 2.7. Pasifleşebilen bir malzemenin örnek polarizasyon eğrisi (Baboian and Treseder 2002; Duanjie 2010)

Şekil 2.7’de geniş bir gerilim (potansiyel) aralığı için gösterilmiş örnek bir polarizasyon eğrisi verilmiştir. Gerilim değeri açık devre potansiyelinden (veya E_{kor}) pozitif yönde ilerledikçe (yukarı ok yönü) önce korozyon oranının arttığı gözlemlenir. İlk pasifleşme gerilimine (E_{ip}) ulaşıldığında ise korozyon akımının (veya akım yoğunluğunun) ani olarak düştüğü ve pasif bölge olarak ifade edilen aralık boyunca yaklaşık sabit kaldığı görülür. Bunun sebebi malzeme yüzeyinde oluşan ince ve koruyucu oksit filmidir. Gerilim arttırılmaya devam ettiğinde bu film kırılır ve akımda yeniden ani bir artış meydana gelir. Bu bölgeye “pasif üstü bölge” adı verilir (Baboian and Treseder 2002; Duanjie 2010). Paslanmaz çelikler ve titanyum gibi pek çok metal ve alaşım korozyon dirençlerini bu pasifleşme davranışına borçludur. Polarizasyon testleri malzemelerin geniş bir potansiyel aralığındaki davranışlarını ve varsa pasifleşmeyi göstermesi açısından değerli araçlardır (Davis 2000; Duanjie 2010).

2.3.4. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS)

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) yöntemi, çok geniş bir kullanım alanına sahiptir. Korozyon açısından önemi ise, bir malzemenin davranışını, polarizasyon direncini (R_p) ve korozyon oranını hesaplamakta kullanılabilmesidir (Perez 2004; Orazem and Tribollet 2011). Bu metodun sağladığı en önemli avantajlar, alternatif akım (AC) empedans verisinin kullanılması nedeni ile elektrot/çözelti ara yüzeyini bir eşdeğer elektrik devresi olarak tanımlama imkânı sunması ve yüzeye tatbik edilen uyarılar çok küçük değerlerde olduğundan yüzeyin elektrokimyasal özelliklerinin bozulmamasıdır (Perez 2004; Duanjie 2010).

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) yönteminin daha iyi anlaşılabilmesi için öncelikle “karmaşık empedans” kavramının bilinmesi gerekir. Elektriksel direnç, bir devre elemanının elektrik akımına karşı gösterdiği direnme yeteneği olarak tanımlanır. Denklem 2.9’da verilen Ohm yasası, direnci potansiyel (E) ve akım (I) arasındaki oran olarak tanımlar (Gamry 2010).

$$R \equiv \frac{E}{I} \quad (2.9)$$

Bu, bilinen bir ilişkidir ancak kullanımı sadece “ideal direnç” devre elemanı için mümkündür. Bir ideal dirençte birkaç basitleştirici özellik bulunur:

- Tüm potansiyel ve akım seviyelerinde Ohm yasasına uyar.
- Direnç değeri frekanstan bağımsızdır.
- Bir dirençten geçen alternatif akım ve potansiyel birbiri ile eş fazlıdır.

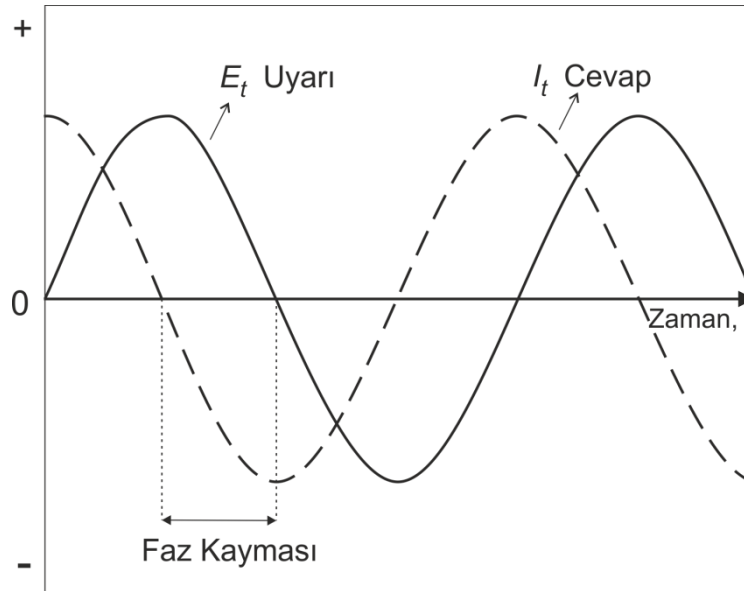
Ancak, gerçekte devreler çok daha karmaşık davranışlar gösteren elemanlara sahiptir. Bu elemanların varlığı basit direnç kavramının terk edilmesini gerektirmektedir. Bunun

yerine daha genel bir devre elemanı olan “empedans” kullanılır. Direnç gibi empedans da elektrik akımına karşı koyar ancak direncin aksine yukarıda bahsedilen basitleştirici özelliklerle sınırlanmaz.

EIS tekniğinin temeli, yüzeye farklı frekanslarda (0,001 ~ 100 000 Hz) küçük genlikli sinüzoidal gerilim (5 ~ 50 mV) uyarıları göndermek ve yüzeyin bu uyarılara karşı verdiği cevabı eş zamanlı olarak gözlemlemektir. Uyarı ile cevap arasında Şekil 2.8’de gösterildiği gibi bir faz kayması olmaktadır ve bu durum bir karmaşık transfer fonksiyonunun Denklem 2.10’daki hali almasını sağlar.

$$T = \frac{\text{Çıktı}}{\text{Girdi}} \quad (2.10)$$

Transfer fonksiyonları açısal frekansa bağlı olup $Z(\omega)$ empedans ve $Y(\omega)$ empedans evrik değeri olarak ifade edilirler (Perez 2004).



Şekil 2.8. Sinüzoidal potansiyel uyarısı ve cevabı (Perez 2004)

Burada, $Z(\omega)$ gerilim uyarısı ile akım çıktısı arasındaki frekansa bağımlı orantı faktörüdür. Bu nedenle, bir sinüzoidal akım uyarısı için transfer fonksiyonu sistem

empedansı $Z(\omega)$ ve bir sinüzoidal gerilim uyarısı için transfer fonksiyonu ise sistem empedans evrik değeri $Y(\omega)$ 'dır (Perez 2004).

Uyarı sinyali, zamanın bir fonksiyonu olarak Denklem 2.11'deki gibi yazılabilir.

$$E_t = E_0 \sin(\omega t) \quad (2.11)$$

E_t , t anındaki potansiyel değer, E_0 sinyalin genliği ve ω ise dairesel frekanstır ($\omega=2\pi f$). Doğrusal bir sistemde cevap sinyali I_t 'nin bir faz kayması ($\emptyset$) ve I_0 gibi farklı bir genliği vardır. O halde I_t , dairesel frekansa ve faz kaymasına bağlı olarak Denklem 2.12'deki gibi ifade edilebilir.

$$I_t = I_0 \sin(\omega t + \emptyset) \quad (2.12)$$

Ohm yasasına benzer bir ifade, sistemin empedansının Denklem 2.13'teki şekilde hesaplanmasına olanak sağlar.

$$Z = \frac{E_t}{I_t} = \frac{E_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \emptyset)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \emptyset)} \quad (2.13)$$

Denklem 2.14'te verilen Euler bağıntısı kullanılarak empedansı karmaşık bir fonksiyon olarak ifade etmek mümkündür.

$$\exp(j\emptyset) = \cos \emptyset + j\sin \emptyset \quad (2.14)$$

Buna göre potansiyel uyarısı ve akım cevabı sırasıyla Denklem 2.15 ve 2.16'daki hali alır.

$$E_t = E_0 \exp(j\omega t) \quad (2.15)$$

$$I_t = I_0 \exp(j\omega t - \phi) \quad (2.16)$$

Bu iki büyüklüğe bağlı olarak da sistem empedansı karmaşık bir sayı olarak Denklem 2.17'deki şekilde elde edilir (Gamry 2010).

$$Z(\omega) = \frac{E}{I} = Z_0 \exp(j\phi) = Z_0(\cos \phi + j\sin \phi) \quad (2.17)$$

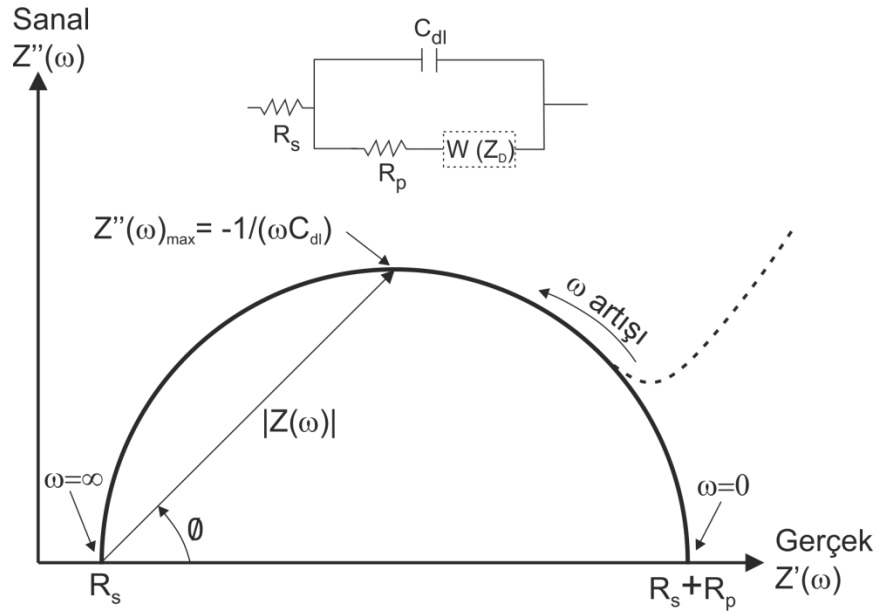
$Y(\omega)$ için de benzer bir ifade bulmak mümkündür. Sistem empedansı $Z(\omega)$ ve sistem empedans evrik değeri $Y(\omega)$ sırasıyla Denklem 2.18 ve 2.19'da gösterildiği gibi ifade edilir (Perez 2004).

$$Z(\omega) = \frac{E_t}{I_t} = Z'(\omega) + jZ''(\omega) \quad (2.18)$$

$$Y(\omega) = \frac{I_t}{E_t} = Y'(\omega) + jY''(\omega) \quad (2.19)$$

Burada, E_t = Zamana bağlı gerilim (V), I_t = Zamana bağlı akım, $\omega = 2\pi f$ = Dairesel frekans (Hz), f = Sinyal frekansı (Hz), $Z'(\omega)$ ve $Y'(\omega)$ = Gerçek kısımlar, $Z''(\omega)$ ve $Y''(\omega)$ = Sanal kısımlar, t = Zaman ve $j^2 = -1$ 'dir.

Denklem 2.18'de görüldüğü gibi $Z(\omega)$ empedans ifadesi bir gerçek ve bir sanal bileşenden oluşmaktadır. Eğer gerçek kısım X ve sanal kısım Y eksenini olacak şekilde bir grafik çizilirse, Şekil 2.9'da gösterilen Nyquist eğrisi elde edilmiş olur. $|Z(\omega)|$ ifadesi, eşdeğer bir devrenin sığa (kapasitör) ve indüktör gibi empedans içeren elemanlarının şiddetini belirtir.

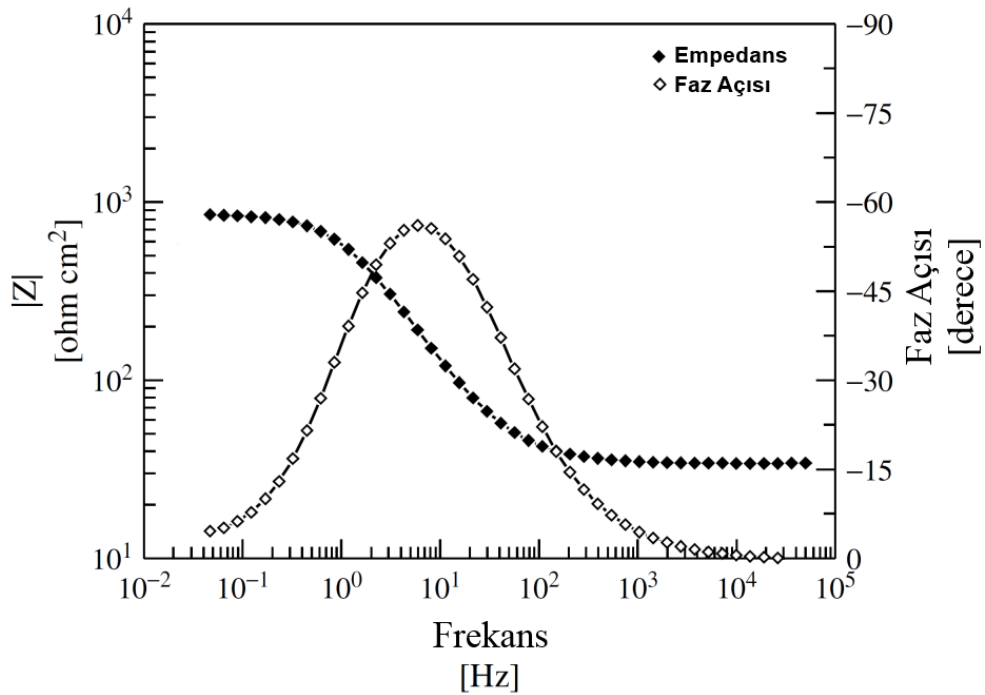


Şekil 2.9. Nyquist eğrisi, empedans vektörü ve eşdeğer devresi (Perez 2004; Gamry 2010)

Şekil 2.9’da, örnek Nyquist eğrisinin ifade ettiği eşdeğer devre de gösterilmiştir. Devre elemanları R_s , R_p ve C_{dl} sırasıyla çözelti direnci, polarizasyon (veya yük transfer) direnci ve çözelti-metal ara yüzündeki çift tabaka sığasıdır. Bazı durumlarda R_s yerine R_Ω olarak gösterilen ve çözeltiye ek olarak sistemdeki tüm kablo ve bağlantıların direncini de ifade eden bir büyüklük olan “ohmik direnç” kullanılır. Bu devre, yalnızca yük-transfer kontrollü olan bir durum içindir. Bu şekildeki üç elemanlı temel eşdeğer devreye “Randles” devresi adı verilir. Eğer elektrokimyasal sistem difüzyon (kinematik) kontrollü olursa, polarizasyon direncine seri olacak şekilde bir difüzyon empedansı (Warburg empedansı) eklenir ve Nyquist eğrisinin sağ kısmı (düşük frekans bölgesi) X eksenine ile 45 derecelik bir açı yapacak şekilde yukarı kıvrılır. Nyquist eğrisinin yarım daire şekli, tek “zaman sabitinin” göstergesidir. Elektrokimyasal empedans eğrileri bazen birden çok yarım daire içerebilir ve sıklıkla bir yarım dairenin sadece belirli bir kısmı gözlemlenir (Bard *et al.* 2003; Gamry 2010; Orazem and Tribollet 2011).

Nyquist eğrilerinin en büyük eksikliği, eğriyi oluşturan verilerin hangi akım frekansından geldiğinin belirgin olmayışındır. Bu nedenle frekansa bağlı olarak empedans ve faz açılarının gösterildiği Bode eğrileri daha ayrıntılı sonuçlar

sunmaktadır. Bode eğrilerinde X eksenini logaritmik olarak frekansı gösterirken, empedansın mutlak değeri logaritmik olarak ve faz açıları doğrusal olarak iki farklı Y ekseninde çizilir. Şekil 2.10'da Randles devresine (Şekil 2.8) uygun olarak çizilmiş olan örnek bir Bode eğrisi gösterilmiştir (Bard *et al.* 2003).



Şekil 2.10. Randles devresi için çizilmiş Bode eğrisi (Bard *et al.* 2003)

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) yönteminin başarılı olması, yapılan ölçümlerden elde edilen değerlere mümkün olduğunca uygun bir eşdeğer devre kurmaktan geçer. Kurulan eşdeğer devredeki her elemanın incelenen yüzeyde fiziksel bir karşılığı olması gerekir. Devrenin kurulmasında kullanılabilecek farklı elemanlar vardır. Bu elemanlar şu şekilde özetlenebilir (Gamry 2010):

Çözelti direnci veya ohmik direnç: Kullanılan iyonik çözeltinin veya çözeltinin yanı sıra sistemdeki tüm kablo ve bağlantıların gösterdiği direnci ifade eder.

Çift tabaka sığası: Bir elektrot ile onu saran çözelti ara yüzeyinde bir çift tabaka bulunur. Bu tabakanın oluşma sebebi, çözeltideki iyonların elektrot yüzeyine yapışmasıdır. Böylelikle yüklü elektrot ile yüklü iyonlar arasında genellikle angström seviyesinde olan küçük bir ayırım meydana gelir. Bu tabakanın elektriksel özellikleri önemlidir çünkü elektrokimyasal ölçümleri doğrudan etkiler. Çift tabaka, belirli bir çalışma elektrotunda akan akımı ölçmek için kullanılan bir elektrik devresinde bir sığa (kapasitör) olarak ele alınabilir. Çalışma elektrotlarında istenilen potansiyele ulaşabilmek için öncelikle çift tabaka sığasının uygun bir şekilde yüklenmiş olması gereklidir. Yani malzemedeki indirgenme ve yükseltgenmeden bağımsız olarak akan bir sığa akımı devreden geçmektedir. Her ne kadar bilimsel literatürde çift tabaka ile ilgili birçok model yayınlanmış olsa da, bütün deney koşullarına uygun genel bir model bulunmamaktadır (Scholz and Bond 2010).

Polarizasyon direnci: Bir elektrotun açık devre durumundan farklı bir potansiyele yüklenmesi durumuna “polarizasyon” adı verilir. Polarize olmuş bir elektrotun, yüzeyinde gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonlar bir akım akmasına sebep olur. Açık devre potansiyelinde üniform korozyona maruz hücrelerde açık devre potansiyeli, denge halindeki anodik ve katodik akımlar tarafından belirlenir ve buna “birleşik potansiyel” ismi verilir. Polarizasyon direnci, elektrokimyasal polarizasyondaki artışın akımdaki artışa oranı olarak tanımlanır. Diğer bir ifadeyle, polarizasyon eğrisinin logaritmik olarak çizilen akım ekseninin doğrusal hale getirilmesi ile elde edilen “doğrusal polarizasyon eğrisinin” doğrusallığa en yakın olduğu orta bölgesinin eğimidir.

Yük transfer direnci: Tek bir kinetik kontrollü elektrokimyasal reaksiyonda da polarizasyon direncine benzeyen bir direnç oluşur ancak bu durumda bir birleşik potansiyelden değil, denge halindeki tek bir reaksiyondan bahsedilir. Bu reaksiyonda elektronlar metale gelir ve metal iyonları çözeltiye geçerek yükün transferini sağlar.

Difüzyon: Difüzyon halinde Warburg empedansı ismi verilen bir empedans meydana gelir. Bu empedans frekansa bağlıdır ve yüksek frekanslarda difüze olan elemanların

fazla uzağa gitmemesi nedeniyle değeri küçükken, düşük frekanslarda bu elemanların difüze olacağı mesafe uzadığından değeri büyür.

Kaplama sığası: İki iletken plaka dielektrik adı verilen bir yalıtkan tarafından birbirinden ayrılırsa bir sığa oluşur.

Sabit faz elemanı (CPE): EIS deneylerinde kullanılan sığalar nadiren ideal davranış gösterirler. Bunun yerine, empedans değeri Denklem 2.20’de verilen sabit faz elemanı olarak davranırlar.

$$Z_{CPE} = \frac{1}{(j\omega)^\alpha Y_0} \quad (2.20)$$

Burada Y_0 sığa değerini ifade ederken α üsteli elemanın davranışını belirler. $\alpha=0$ durumu tam direnç, $\alpha=1$ durumu ise tam sığa davranışı anlamına gelir. Çift tabaka sığası genellikle sabit faz elemanı olarak davranır. Bu idealden uzak davranış için yüzey pürüzlülüğü, üniform olmayan akım dağılımı gibi sebepler öne sürülmüş olsa da α üsteline fiziksel bir anlam yüklemek yerine deneysel (ampirik) bir sabit olarak ele almak daha doğrudur (Gamry 2010).

Başta çift tabaka sığası olmak üzere yukarıda açıklanan tüm elemanların değerlerinin elektrotu oluşturan malzeme, çözeltinin içeriği, çözeltinin pH değeri, sıcaklık, elektrotlar arası mesafe, elektrotlar arası yüzey alanı oranı, çözeltinin hareketliliği gibi pek çok sebepten etkilendiği de unutulmamalıdır (Scholz and Bond 2010).

2.4. Triboloji

Triboloji terimi ilk olarak Ekonomik Kalkınma ve İşbirliği Örgütü (OECD) tarafından 1967 yılında “karşılıklı etkileşim ve izafi hareket halindeki yüzeylerde sürtünme, aşınma ve yağlama ilişkileri” şeklinde tanımlanmış olup, bu ilişkileri inceleyen bilim dalının adı olarak da kullanılmaktadır. Aşınma, malzeme sarfiyatı ve mekanik

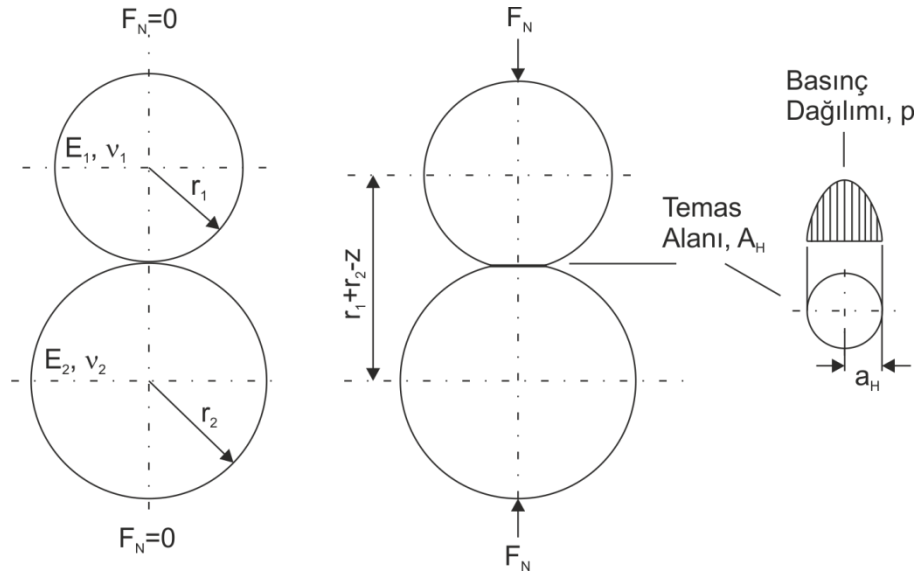
performans kaybının başlıca sebeplerinden biridir. Sürtünme, enerji kaybı ve aşınmanın temel nedeni olup, sürtünmenin azaltılması kayda değer ekonomik tasarruf sağlar. Dünyanın enerji kaynaklarının yaklaşık üçte biri doğrudan veya dolaylı olarak sürtünmenin yenilmesine harcanmaktadır. Yağlama ise aşınma ve sürtünme kontrolünün en etkin yöntemlerinden birisidir (Stachowiak and Batchelor 2011).

2.4.1. Temas süreçleri

Tribolojik sistemlerin büyük bir çoğunluğunda ilgili girdi ve çıktıların etkileşimleri temas halindeki yüzeylerde olur. Bu yüzeyler arası temas süreçlerinde temas halindeki cisimlerin yük ve hareketleri (temas mekaniği) yanında malzeme etkileşimi (temas fiziği ve kimyası) de önemli rol oynar (Czichos 2009).

Temas mekaniğinde temas halindeki cisimlerin sayısı, makro boyutta geometrik durumları, yüzey topoğrafyaları (pürüzlülükleri), mekanik özellikleri (modülleri ve sertlikleri), deformasyon şekilleri (elastik, plastik, elasto-plastik), temas yükleri, izafi hareketin şekli (statik temas, yuvarlanma, kayma, dönme, kaymalı yuvarlanma vb.) ve izafi hareketin hızı gibi çok sayıda etken göz önünde bulundurulmalıdır (Bayer 2004; Czichos 2009).

Tribolojide pek çok temas hali silindir ve küre gibi eğri yüzeyleri ihtiva eder. Bu tür yüzeylerle ilgili klasik yaklaşım Hertz teorisidir. Bu teori elastik cisimlerin temasını bir elasto-statik problem olarak ele alır ve cisimlerin mükemmel elastik olması, iki cismin de aynı elastik sabitlere sahip olması, yüzeylerin pürüzsüz olması, teğetsel kuvvetlerin iletilmemesi, cisimlerin dönmemesi gibi bazı sınırlamaları ve kabulleri vardır. Yine de Hertz teorisi çoğu mühendislik problemine başarılı bir şekilde uygulanabilmektedir. Şekil 2.11’de iki küre arasındaki Hertz teması gösterilmiştir (Czichos 2009).



Şekil 2.11. İki küre arasındaki Hertz teması (Czichos 2009)

İki kürenin eşdeğer yarıçapı (r^*) Denklem 2.21, karma elastik modülü (E^*) ise Denklem 2.22 ile hesaplanır.

$$\frac{1}{r^*} = \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \quad (2.21)$$

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1}{2} \left[\frac{1 - \nu_1^2}{E_1} + \frac{1 - \nu_2^2}{E_2} \right] \quad (2.22)$$

Temas alanı içerisindeki herhangi bir l noktasındaki temas basıncı (p) Denklem 2.23'te, temas yarıçapı (a_H) Denklem 2.24'te ve temas alanı (A_H) Denklem 2.25'te verilen bağıntılar ile hesaplanabilir.

$$p = \frac{3F_N}{2\pi a_H^2} \left[1 - \left(\frac{l}{a_H} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (2.23)$$

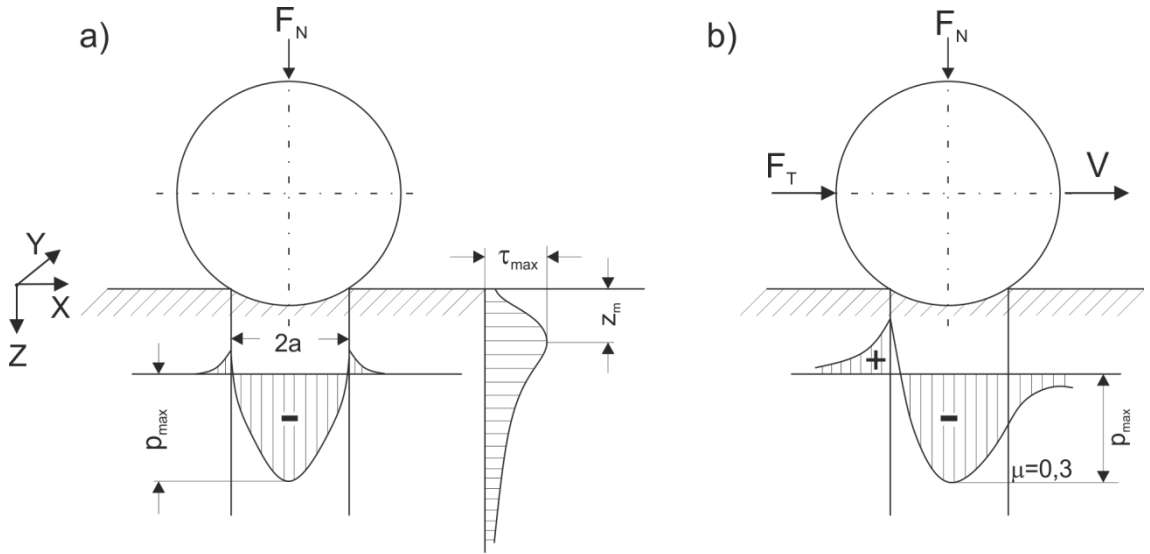
$$a_H = \left[\frac{3r^*}{2E^*} \right]^{1/3} F_N^{1/3} \quad (2.24)$$

$$A_H = \pi a_H^2 = \pi \left[\frac{3r^*}{2E^*} \right]^{2/3} F_N^{2/3} \quad (2.25)$$

Temas basıncının en büyük değeri, $l = 0$ olduğu orta noktadadır. Şekil 2.11’de görüldüğü üzere, yük altında temas eden küreler arasında elastik deformasyon nedeniyle z ile gösterilen bir değer kadar yaklaşma olmuştur. Bu değer de Denklem 2.26’daki bağıntı ile hesaplanır.

$$z = \left[\frac{9}{4E^{*2}r^*} \right]^{1/3} F_N^{2/3} \quad (2.26)$$

Diğer taraftan bir küre ile bir düzlemin temas hali daha sık rastlanan bir durumdur. Bu nedenle bu temas halinin de incelenmesi faydalı olacaktır. Eşdeğer yarıçap hesaplamasında kullanılan bağıntı Denklem 2.21’de verilen ile aynı olup, yarıçaplardan birinin sonsuz (∞) alınması gerekir. Karma elastik modül de Denklem 2.22’de gösterildiği şekilde hesaplanır ancak burada bağıntıların basitleştirilebilmesi için $E_1=E_2$ ve $\nu_1=\nu_2=0,3$ kabulleri yapılmıştır. Bahsedilen durum ve oluşan gerilme dağılımları Şekil 2.12’de verilmiştir (Gahr 1987).



Şekil 2.12. Küre-düzlem temas halinde gerilme dağılımı a) Statik b) Yatay hareketli (Gahr 1987)

Bir küre ile bir düzlemin hareketin olmadığı statik durumdaki Hertz kontağı halinde (Şekil 2.12.a) temas yarıçapı a olan ve büyüklüğü Denklem 2.27 ile hesaplanan bir temas yüzeyi oluşmaktadır.

$$a = 1,11 \left[\frac{F_N r^*}{E^*} \right]^{1/3} \quad (2.27)$$

Maksimum temas basıncı ise Denklem 2.28 ile bulunur.

$$p_{max} = -0,388 \left[\frac{F_N E^{*2}}{r^{*2}} \right]^{1/3} \quad (2.28)$$

Burada F_N normal yükü ifade etmektedir. Maksimum kayma gerilmesi değeri τ_{max} ve bu gerilmenin oluştuğu derinlik olan z_m sırasıyla Denklem 2.29 ve Denklem 2.30'daki şekilde bulunur.

$$\tau_{max} = 0,31p_{max} \quad (2.29)$$

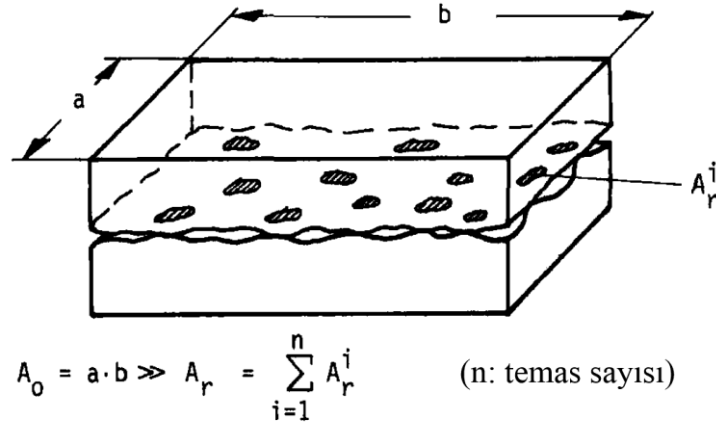
$$z_m = 0,47a \quad (2.30)$$

Kayma gerilmesi, yüzeye yakın ve temas dairesinin dışındaki bir bölgede oluşur. Normal yük ile yanal (teğetsel) bir yükün birlikte olduğu hallerde (Şekil 2.12.b) kürenin harekete zıt yönündeki çekme gerilmesi kayda değer derecede artar. Maksimum kayma gerilmesi ise temas halindeki cisimler arasındaki sürtünme katsayısına (μ) bağlı olmak üzere ya yüzeye çok yakın bir bölgede ya da yüzeyde olur. Kürenin arka tarafındaki maksimum çekme gerilmesi Denklem 2.31 yardımı ile hesaplanabilir. Bu hesapta kullanılan C' sayısı ise Denklem 2.32'deki bağıntı ile bulunur (Gahr 1987).

$$\sigma_{tmax} = \frac{1 - 2\nu}{2} \cdot \frac{F_N}{\pi a^2} (1 + C' \mu) \quad (2.31)$$

$$C' = \frac{3\pi}{8} \cdot \frac{4 + \nu}{1 - 2\nu} \quad (2.32)$$

Her ne kadar ideal elastik temas yüzeylerindeki ilişkiler Hertz teorisi ile anlaşılabilir olsa da, gerçek yüzeylerde, yüzeyde bulunan pürüzler ilk temas noktalarını oluşturacağından yüzey topoğrafyası etkisi de dikkate alınmalıdır. Şekil 2.13'te nominal (A_0) ve gerçek (A_r) temas alanlarının farkı ve hesabı verilmiştir. Nominal temas alanı, gerçek temas alanından çok daha büyüktür (Czichos 2009).



Şekil 2.13. Yüzeyin nominal ve gerçek temas alanları (Czichos 2009)

Fiziksel cisimlerin temasında temas mekaniklerinin yanı sıra cisim ara yüzeylerindeki moleküler malzeme etkileşimleri ve yüzey kuvvetleri de göz önünde bulundurulmalıdır. Şekil 2.13'te gösterildiği gibi bir normal kuvvet altında birbirine bastırılan yüzeylerin tamamı değil pürüzlü bölgeleri ilk olarak temas kuracaktır. Bu noktalar, elastik deformasyonun yanı sıra bir miktar da plastik deformasyona uğrarlar. Bu deformasyonun bir sonucu olarak ara yüzey boyunca moleküler yüzey kuvvetleri devreye girerek adezif (yapışkan) bağlar meydana gelir. Ara yüzey adezif bağlanma süreci, van der Waals, elektrostatik, metalik veya kovalent gibi farklı kuvvetler şeklinde oluşabilir (Czichos 2009).

2.4.2. Sürtünme

Sürtünme, temas halindeki iki cismin izafi olarak harekete zorlanması durumunda ortaya çıkan dirençten doğan kuvvettir. Sürtünme tüm aşınma mekanizmaları ile yakından ilişkilidir. Birbirine sürtünen yüzeylerin sıcaklığı artar. Diğer bir ifade ile sürtünme, cisimlerin hareketini sağlayan kinetik enerjinin ısı enerjisine dönüşmesine sebep olur. Bunun sebebi olarak farklı teoriler ileri sürülmüştür. Teorilerden bazıları bu olguyu yüzey pürüzlerinin tekrarlı elastik (histerezis) ve kalıcı plastik deformasyonu ile açıklarken, diğerleri de yüzeyler arasında moleküler seviyede oluşan ve önceki bölümde ifade edilen bağlanma ile açıklar. Yapışma (adezyon) teorisine göre bu bağlantının

hareket nedeniyle kopması, bağ enerjisinin salınmasına sebep olur. Bu bağlanma ve kopma süreçlerinin tekrarlanması sonucu açığa çıkan enerji, sürtünen yüzeylerin ısınmasını sağlar. Fren mekanizmaları ve taşıyıcı bantlar gibi bazı mühendislik uygulamalarında sürtünmeden faydalanılmaktadır. Ancak özellikle hareketin iletildiği uygulamalarında (yataklı miller, dişli çarklar vb.) sürtünmenin ve açığa çıkan ısının azaltılması istenir (Davis 2001; Bayer 2004; Ludema 2010).

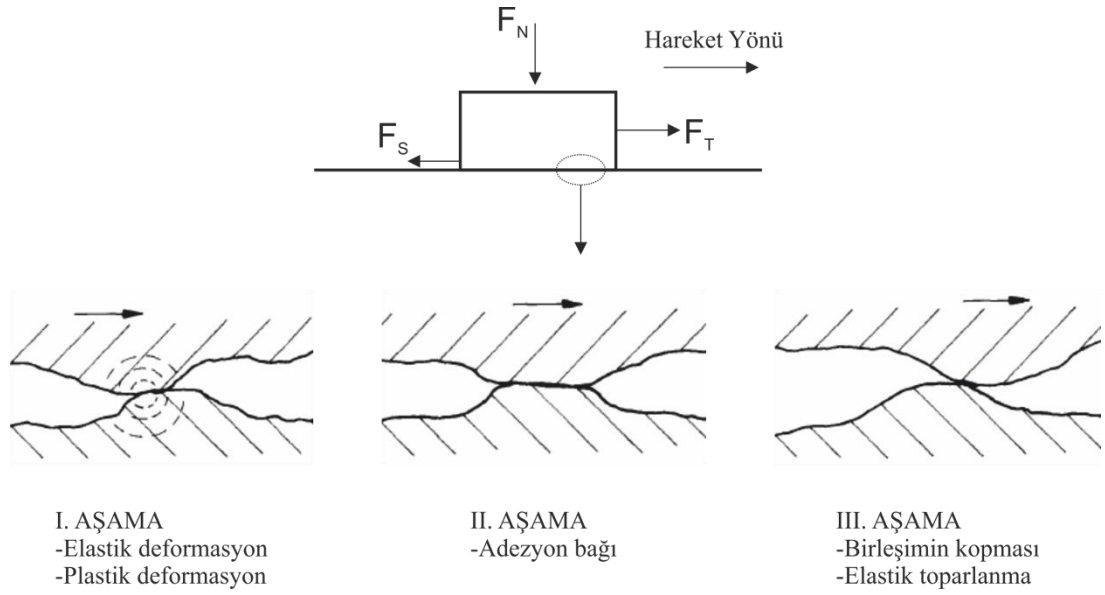
Sürtünme sürecinin daha ayrıntılı olarak açıklanabilmesi amacıyla, Şekil 2.14'te gösterildiği şekilde hem normal kuvvetin hem de yatay hareketin etki ettiği bir sistem kayma hali açısından ele alınacaktır. Normal kuvvet F_N ve teğetsel kuvvet F_T olmak üzere, F_T kuvvetinin belirli bir değeri aşması (statik sürtünme hali) ile hareket başlar (kinetik sürtünme hali). Böyle bir durumda üç makroskopik kural deneysel olarak gözlemlenmiştir (Czichos 2009):

1. Hareket meydana geldiğinde, sürtünme kuvveti F_S her zaman yüzeylerin izafi hareket yönüne ters yönde oluşur.
2. Sürtünme kuvveti normal kuvvet ile doğru orantılıdır (Denklem 2.33) ve orantı sabitine “sürtünme katsayısı (μ)” adı verilir.

$$\mu = \frac{F_S}{F_N} \quad (2.33)$$

3. Sürtünme kuvveti, temasın görünen geometrik alanından bağımsızdır.

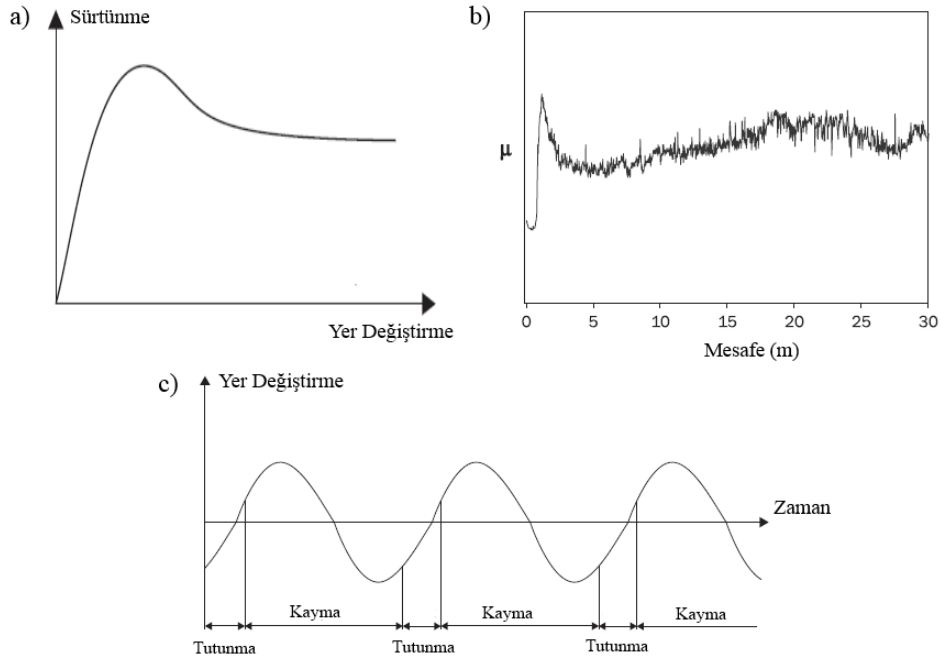
Bu kurallar, kuru sürtünmede “Amontons-Coulomb Yasaları” olarak bilinir ve mühendislik uygulamalarında yol göstericidir. Daha önce yapılmış açıklamalar ve kabuller ışığında, izafi hareket halinde olan yüzeylerin mikroskopik bir çıkarımı Şekil 2.14'te verilmiştir (Czichos 2009).



Şekil 2.14. Sürtünme mekanizmasının şematik gösterimi (Czichos 2009)

Şekil 2.14 incelendiğinde, sürtünme sürecinin üç aşamada meydana geldiği görülmektedir. Birinci aşamada yüzeydeki pürüzler birbiri ile temas ederek kuvvetlerin etkisiyle elastik ve plastik deformasyona uğramaktadır. İkinci aşamada adezyon bağı oluşmakta ve son aşamada da hareketin devamı nedeniyle adezyon bağı kopmakta ve elastik toparlanma gerçekleşmektedir.

Statik ve kinetik sürtünme hallerinde görülen, kayma yer değiştirmesine karşı çizilen sürtünme eğrilerine ait bir örnek Şekil 2.15.a'da verilmiştir. Maksimum sürtünme başlangıç noktasından çok kısa bir kayma mesafesinde görülmektedir. Uygulamada sürtünme kuvveti veya katsayısı ile sürtünme mesafesini gösteren eğriler nadiren düzgün olur. Kayan yüzeylerde sıklıkla tutunma-kayma davranışı görülür. Şekil 2.15.b'de bu durumun bir örneği görülmektedir. Testin başlangıcında maksimum sürtünme değerine ulaşıldıktan sonra kararlı bir seyir vardır. Tutunma-kayma davranışı bir düzensiz hareket olgusudur ve sistemde birbirini takip eden statik ve kinetik haller olarak açıklanabilir (Şekil 2.15.c). Temas yüzeyleri pürüzsüz görünse bile, tutunma-kayma davranışının temelinde yüzey pürüzlülüğü olduğu düşünülmektedir (Davim 2011).

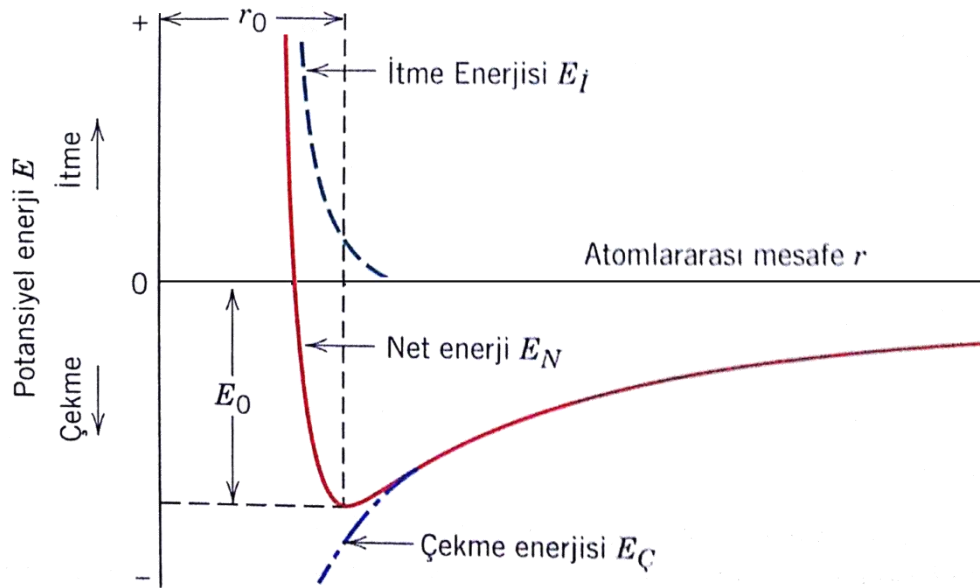


Şekil 2.15. Statik ve kinetik sürtünme hali (a), gerçek sürtünme eğrisi, (b) tutunma-kayma durumu (c) (Davim 2011)

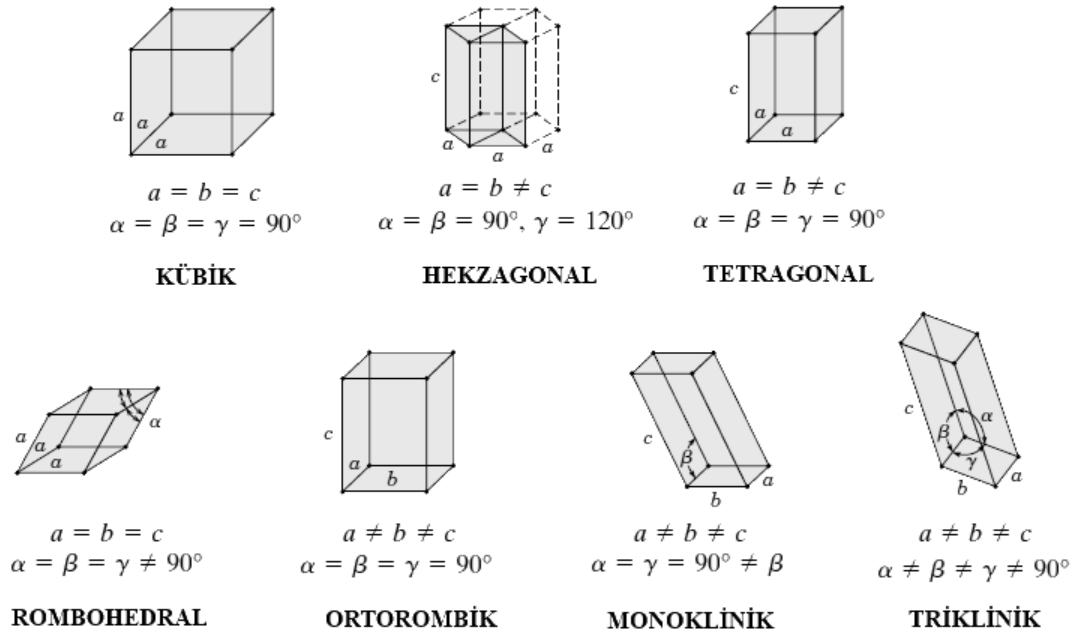
2.4.3. Katıların kohezyon özellikleri

Maddeleri oluşturan atomlar birbirine doğru çekim halindedir ve atomlar arası bu bağlar elektron yapıları ile açıklanabilir. Doğada dört atomik (kohezif) bağ sistemi mevcuttur: metalik (veya elektronik) bağlar, kovalent bağlar, iyonik bağlar ve van der Waals bağları. Metalik bağlar, metal ve alaşımlarında valans elektronlarının belirli bir atoma bağlı olmak yerine tüm metal içerisinde hareket edebilir olmasından kaynaklanan bir çekim kuvveti neticesinde oluşur. Kovalent bağlar, birbirine komşu atomların elektronlarını ortak kullanarak kararlı elektron düzeni elde etmeleri sonucunda meydana gelir. İyonik bağlar, metaller ve ametaller arasında görülen ve metalik elementlerin valans elektronlarını ametal elementlere vererek kurdukları en güçlü atomik bağ türüdür. Son olarak van der Waals bağları, 3 veya 4 atom yarıçapı kadar bir etki alanı olan ikincil ve zayıf bağlardır. Bu bağlar moleküllerde polarite olması durumunda daha güçlü hale gelebilirler (Callister and Rethwisch 2010; Ludema 2010).

Bağ enerjisi ve dolayısıyla bağ kuvvetleri, bir çift atom arasındaki mesafeye göre değişir. Net kuvvet veya net enerji çekme ve itme kuvvetlerinin toplamı olarak ifade edilir. Potansiyel enerji ve atomlar arası mesafenin ilişkisi Şekil 2.16'da gösterilmiştir. Atomlar, büyüklükleri ve minimum enerjili konumlara yerleşme eğilimlerine bağlı olarak üç boyutlu uzayda 14 farklı özel dizilim gerçekleştirirler. Şekil 2.17'da atomların dizildiği 7 temel yerleşim düzeni (kafes yapıları), atomlar arası mesafe ve konumlar (kafes parametreleri) arasındaki ilişkiler gösterilmiştir. Bu temel kafes yapıları kendi içinde de çeşitlilikler gösterir. Örnek olarak kübik yapı, küpü oluşturan her yüzeyin ortasında ve köşelerin her birinde birer atom olacak şekilde yüzey merkezli veya her bir köşede birer ve küpün merkezinde bir atom yer alacak şekilde hacim merkezli şekilde yapılabilir (Callister and Rethwisch 2010; Ludema 2010).



Şekil 2.16. Atomlar arası mesafenin potansiyel enerji ile ilişkisi (Callister and Rethwisch 2010)



Şekil 2.17. Temel atomik yerleşim düzenleri ve atomların konum ilişkileri (Callister and Rethwisch 2010)

Kristal yapı malzemelerde kalıcı şekil değişiminin (plastik deformasyon) temel mekanizması “kayma” olup, bir atom düzleminin belirli kritik bir gerilme değerinde komşusu olan düzlem üzerinde kayması ile gerçekleşir. Kayma, atom yoğunluğu en fazla olan düzlemlerde (kayma düzlemi) ve kayma düzlemi üzerinde atomların en yoğun oldukları doğrultularda (kayma doğrultusu) dislokasyonların hareketi ile meydana gelir. Çizelge 2.2’de farklı kristal yapılar için örnek metaller, kayma düzlem ve doğrultuları ile kayma sistemi sayıları verilmiştir (Kayalı ve Ensari 2000).

Çizelge 2.2. Kristal yapılar için örnek metaller, kayma düzlem ve doğrultuları ile kayma sistemi sayıları (Kayalı ve Ensari 2000)

Yapı ve Metal Örneği	Kayma Düzlemi	Kayma Yönü	Kayma Sistemi Sayısı
YMK (Cu, Al, Ni, Pb, Au, Ag)	$\{111\}$	$\langle 1\bar{1}0 \rangle$	4x3=12
HMK (α -Fe, W, Mo, β - Pirinç)	$\{110\}$	$\langle \bar{1}11 \rangle$	6x2=12
(α -Fe, W, Mo, Na)	$\{211\}$	$\langle \bar{1}11 \rangle$	12x1=12
(α -Fe, K)	$\{321\}$	$\langle \bar{1}11 \rangle$	24x1=24
HSP (Cd, Zn, Mg, Ti, Be)	$\{0001\}$	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$	1x3=3
(Ti)	$\{10\bar{1}0\}$	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$	3x1=3
(Ti, Mg)	$\{10\bar{1}1\}$	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$	6x1=6
(NaCl, AgCl)	$\{110\}$	$\langle 1\bar{1}0 \rangle$	6x1=6

2.4.4. Aşınma

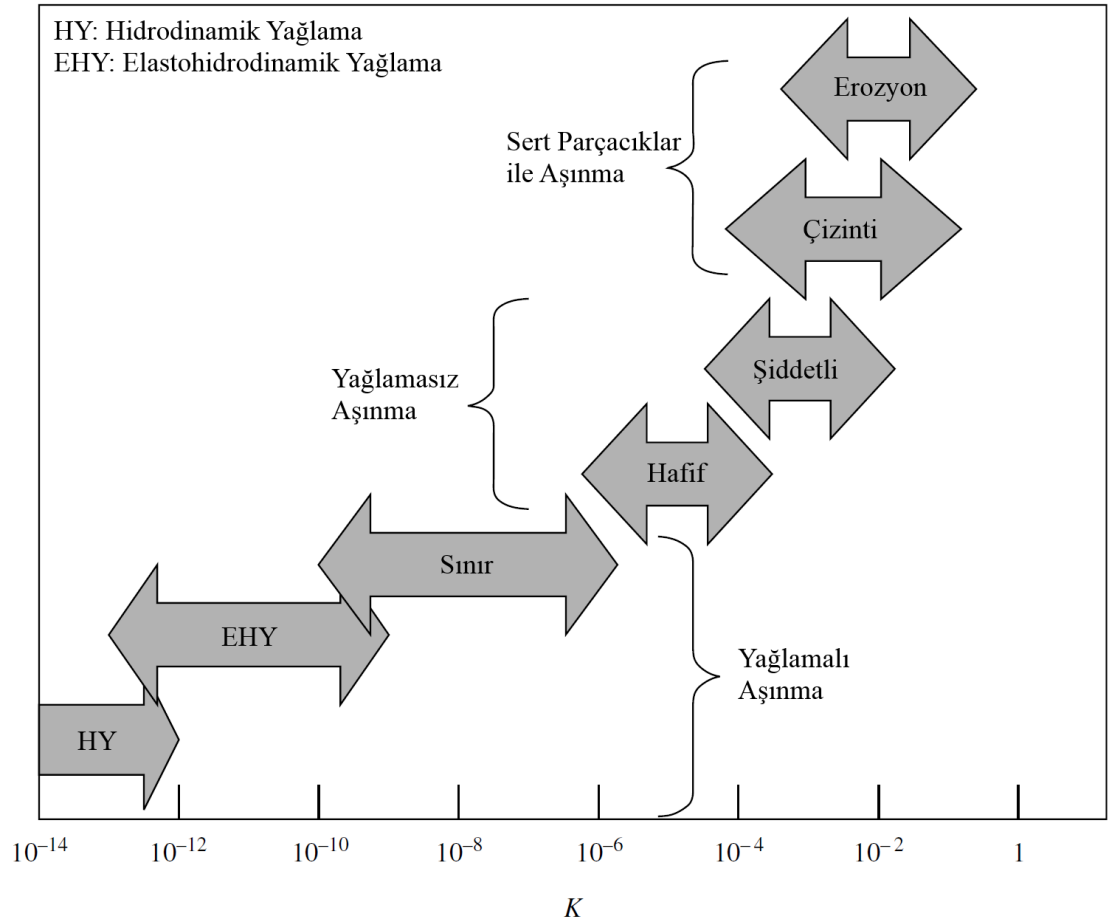
Aşınma, çalışan bir yüzeyde izafi hareket neticesinde ileri derecede malzeme kaybı oluşması süreci olarak tanımlanır (Gagg and Lewis 2007). Ancak aşınmanın daha ayrıntılı bir tanımlamasını yapmak daha faydalı olacaktır. Aşınmanın en geniş tanımı, bir yüzeyden gerçekleşen malzeme kaybını, bir yüzeyden diğerine veya aynı yüzeyde bir noktadan diğerine taşınan maddeleri kapsar (Stachowiak and Batchelor 2011). Aşınma, temas ve izafi hareket halindeki cisimlerin yüzey ve yüzeye yakın bölgelerine ait gerilme durumları ile yakından ilgilidir. Bir küre ve bir düzlem arasındaki etkileşim göz önüne alındığında, iki cisim arasındaki sürtünme kuvveti ne kadar yüksek olursa, oluşan maksimum kayma gerilmesi de o kadar yüzeye yakın olur. Aşınma parçacıklarının oluşmaya başladığı nokta, maksimum gerilmenin meydana geldiği alanın konumundan doğrudan etkilenir. Bu nedenle temas eden cisimlerin yüzey ve yüzey altı bölgelerinin mekanik özellikleri de çok önemlidir. Temas halindeki yüzeylerden birisinin diğerinden daha sert veya yumuşak olmasına bağlı olarak, meydana gelecek deformasyon mekanizması da değişir. Deformasyon ve dislokasyon

oluşumu genellikle kohezif olarak daha zayıf olan malzemede meydana gelir. Dislokasyon yoğunluğu, deforme olan bölgedeki birim şekil değiştirmenin artmasıyla artar (Buckley 1981).

Aşınma sürecinin doğası çok karmaşık olduğundan gerçekçi modeller oluşturmak oldukça zordur. Yapılabilecek en basit kabul, aşınma oranı ile normal yük arasında Denklem 2.34'te verilen ve "Archard aşınma eşitliği" olarak bilinen ilişkinin varlığıdır.

$$Q = \frac{KW}{H} \quad (2.34)$$

Burada Q birim kayma mesafesi için kaybedilen malzeme hacmini, W uygulanan normal yükü ve H malzeme sertliğini göstermektedir. K, "aşınma katsayısı" olarak tanımlanan birimsiz bir büyüklük olup aşınmanın şiddeti ile ilgili kıymetli bilgiler verir. Mühendislik uygulamalarında, özellikle elastomerler gibi sertliği kesin olarak ölçülemeyen malzemelerin aşınması ele alındığında, $k=K/H=Q/W$ eşitliği ile hesaplanan "özlül aşınma oranı" büyüklüğünün kullanılması yoluna gidilir. K büyüklüğünün değerine bağlı olarak aşınma şiddetinin ifade edilmesi mümkündür. Şekil 2.18'de, aşınma katsayısı ile aşınma koşulları arasındaki ilişkiyi irdeleyen bir şematik gösterim verilmiştir (Stachowiak 2006).



Şekil 2.18. Aşınma katsayısı ile aşınma şiddeti arasındaki ilişki (Stachowiak 2006)

Aşınma; yükleme (hızı, şekli, miktarı), aşınma hasarının mekanizması (kazıma, yorulma, pullanma vb.), ortam (vakum, sıvı, kuru vb.) gibi pek çok parametre göz önünde bulundurularak çok sayıda türe veya sınıfa ayrılabilir. Aşınmanın genel olarak isimlendirilmesinde kullanılan kriterler Çizelge 2.3'te verilmiştir (Stachowiak 2006). Aşınma sonucunda oluşan hasarın türü ve oluşma şekli itibarı ile aşınma çeşitleri Çizelge 2.4'te verilmiştir (Davis 2001).

Çizelge 2.3. Aşınmanın isimlendirilmesinde kullanılan kriterler (Stachowiak 2006)

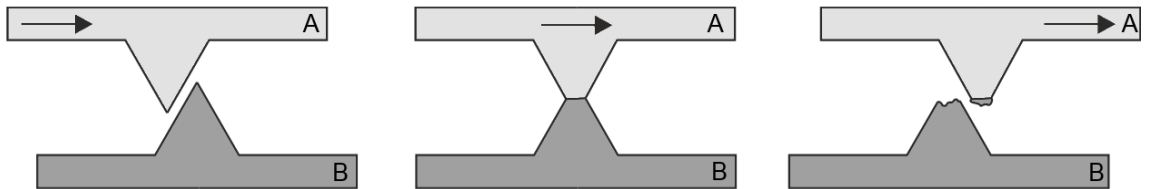
Sınıf	Parametre
Sürtünme Türü	Yuvarlanma, Yuvarlanma ve kayma, Kayma, Kazıma, Darbe
Temas Şekli	Küre/Küre, Silindir/Silindir, Düzlem/Düzlem, Küre/Düzlem, Silindir/Düzlem,
Temas Basıncı Seviyesi	Elastik, Elasto-plastik, Plastik
Kayma Hızı	Yavaş, Orta, Hızlı
Sıcaklık	Düşük, Normal, Yüksek
Yüzey Çifti Malzemesi	Aynı, Daha sert, Daha yumuşak, Bağdaşan, Bağdaşmayan
Ortam	Vakum, Gaz, Sıvı, Bulamaç
Temas Çevrimi	Az (tek), Orta, Yüksek
Temas Mesafesi	Kısa, Orta, Uzun
Aşınmanın Fazı	Katı, Sıvı, Gaz, Atom, İyon
Aşınma Parçacığının Yapısı	Orijinal, Mekanik karışık, Tribokimyasal oluşmuş
Aşınma Parçacığının Serbestliği	Serbest, Sıkışmış, Batmış (yüzeye), Yığılmış
Aşınmanın Birimi	Milimetrik, Mikrometrik, Nanometrik
Aşınmada Temel Fizik veya Kimya Hali	Fiziksel soğurma, Kimyasal soğurma, Tribokimyasal aktivasyon, Film oluşumu, Oksidasyon, Faz dönüşümü, Yeniden kristalleşme, Çatlak başlama ve ilerlemesi, Adezif transfer ve yeniden transfer
Hâkim Aşınma Süreci	Kırılma (gevrek veya sünek), Plastik akış, Ergiyik akış, Çözünme, Oksidasyon, Buharlaşıma
Aşınma Modu	Abrazif, Adezif, Akış, Yorulma, Korozyon, Kaynama, Difüzyon
Aşınma Tipi	Mekanik, Kimyasal, Termal

Çizelge 2.4. Aşınma çeşitleri (Davis 2001)

AŞINMA				
Abrasyon	Erozyon	Adezif	Yüzey Yorulması	Tribo-oksidadasyon
Düşük Gerilme	Katı çarpması	Kazıma	Çukurcuklanma	Oksidatif
Yüksek Gerilme	Akışkan çarpması	Adezif	Yüzey çatlaması	
Oluklaşma	Kavitasyon	Tutukluk	Darbe	
Parlatma	Bulamaç Erozyonu	Parça kalkması	Brinelleşme	

Çizelge 2.4’te çizinti (abrasyon) başlığı altında belirtilmiş olan aşınma türleri sert yüzeylerin göreceli olarak daha yumuşak olan yüzeylere teması ile gerçekleşirken, adezyon başlığı altındaki aşınma türlerinin meydana gelmesi için temas eden yüzeyler arasında bir bağ oluşması gerekir. Yüzey yorulması aşınma türleri tekrarlı bası gerilmeleri altında görülürken, erozyon aşınmaları bir akışkan varlığında söz konusu olur (Davis 2001).

Daha önceki bölümlerde temas halindeki iki cismin yüzey pürüzleri arasında plastik deformasyon ve atomik düzeyde bir bağlanma (adezyon) meydana geldiği açıklanmıştı. Bu şekilde yük altında temasta olan cisimlerden biri diğerine göre yanal (teğetsel) bir izafi harekete zorlandığında, bu hareketin gerçekleşmesi ancak oluşan bağlanmanın kesilmesi ile mümkün olur. Bazı hallerde cisimler arasında oluşan bağ, cisimlerden birinin temas halindeki yüzey pürüzlülüğündeki kohezyonundan daha kuvvetli olur. Böyle bir durumda, kohezyonu zayıf olan cisimden bir miktar malzeme koparak diğerinin yüzeyine yapışmış olarak kalır. Şematik olarak Şekil 2.19’da açıklanan bu aşınma haline “adezif aşınma” ismi verilir (Buckley 1981).

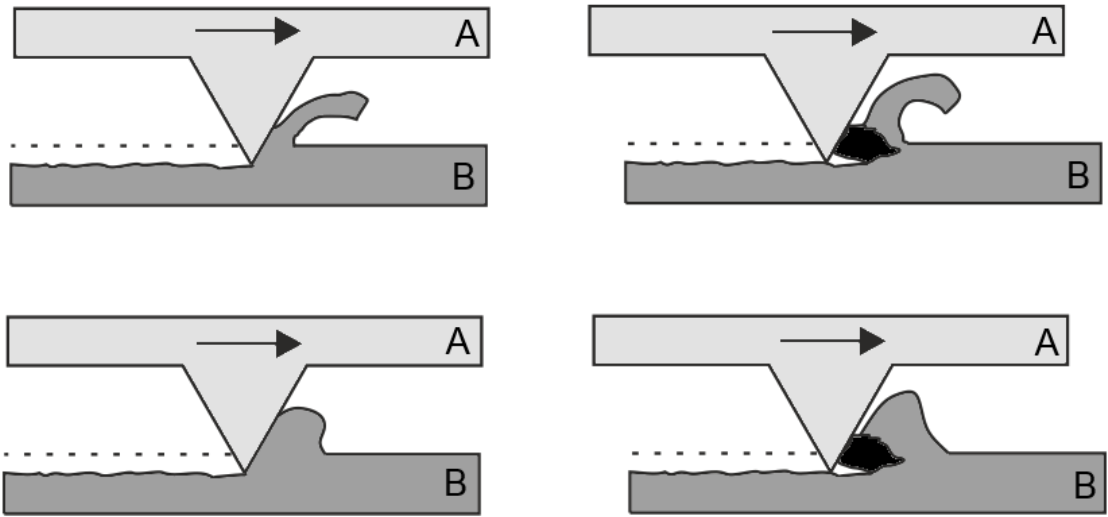


Şekil 2.19. Adezif aşınma mekanizması

Adezif aşınma neticesinde kohezif olarak daha zayıf olan B cisminden ayrılan parça, bazı hallerde tekrar geldiği cisim üzerine transfer olabilir. Bazen ise bu parça A cismi yüzeyinde yapışmış halde kalarak bir transfer filmi oluşturur. Transfer filminin yüzeyin temas halindeki kısımlarının büyük bir kısmında meydana gelmesi halinde sürtünmenin artık A ile B malzemesi değil, B ile B malzemesi arasında meydana geldiği bir durum oluşur. Meydana gelebilecek diğer bir olay da, B cisminden kopan malzemenin A yüzeyinden de ayrılması ve temas halindeki yüzeyler arasında ezilerek aşınma bölgesi içerisinde plakalar oluşturmasıdır. Kohezif ayrılımda, kayma en önemli mekanizmadır.

Adezyon sebebiyle meydana gelen ayrılmanın sadece yüzey pürüzlerinde değil, ana metalin kendisinde de olması haline “parça kalkması (galling)” adı verilir ve ciddi bir aşınma hasarıdır. Adezif aşınmanın en önemli belirtileri, aşınma izi kenarlarında plastik şekil değişimine uğramış malzeme birikimi ve iz içerisinde hareket yönüne dik olarak görülen çatlaklardır. Bu çatlakların sebebi, yüzeye yakın bölgede en büyük değerini alan kayma gerilmesi nedeniyle malzeme içerisinde oluşan kayma bantlarıdır. Adezyonun nominal temas yüzeyine yakın bir yüzey genişliğinde oluşması “tutukluk (seizure)” durumunu meydana getirir. Bu durumda, yüzeyler yeniden harekete zorlanırsa, çok büyük aşınma hasarı görülür. Adezif aşınmanın şiddeti, yüzeydeki filmler ve ortamdaki nem miktarı ile yakından ilişkilidir (Buckley 1981; Davim 2011).

Aşınmanın diğer sık rastlanan bir türü de abrazif aşınmadır. Abrazif aşınma, yüzeylerden birinden diğer yüzey tarafından (iki cisim adezif aşınma) veya iki yüzey arasına sıkışmış sert bir üçüncü cisim tarafından yüzeylerden biri veya her ikisinde de oluşan malzeme kaybı şeklinde açıklanabilir. Şekil 2.20’de abrazif aşınmanın şematik bir gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.20. İki ve üç cisimli abrazif aşınmanın şematik olarak gösterimi

Abrazif aşınma neticesinde meydana gelen malzeme kaybında iki temel mekanizma söz konusudur. Bunlardan ilki yüzey pürüzü veya üçüncü cisim tarafından gerçekleştirilen

kesme şeklindeki malzeme kaybıdır (Şekil 2.20 üst). Kesilen malzeme parçaları yüzeyden tamamen ayrılabilceği gibi iki yüzey arasında sıkışarak üçüncü cisimler gibi de davranabilirler. Diğer temel mekanizma ise yine iki veya üç cisimli olarak gerçekleşebilecek olan plastik akıştır (Şekil 2.20 alt). Adezif aşınmada, malzemeler arasındaki sertlik farkı önemli rol oynar. Genellikle yüzeylerden biri diğerinden en az 1,3 kat daha sert ise adezif aşınma ihtimalinden bahsedilir. Adezif aşınmanın tanımlanmasında kullanılan en önemli gösterge, aşınma izi içerisinde hareket yönünde ve birbirine paralel oluşan oluklar veya kanallardır (Buckley 1981; Davim 2011).

Erozyon aşınması (erozif aşınma) sert katı parçacıkların yüzeye çarpması neticesinde oluşur. Aşınma miktarı, parçacıkların yoğunluğu, çarpma açısı ve çarpma hızının yanı sıra çarptıkları yüzeye göre ne kadar sert oldukları ile ilgilidir. Örnek olarak sünek malzemelerde erozyon aşınmasının en büyük değeri çarpma açısı yaklaşık 20° , gevrek malzemelerde ise yaklaşık 90° olduğunda görülür (Davim 2011).

Aşınma esnasında özellikle temasın kayma yerine yuvarlanma şeklinde ve tekrarlı olduğu hallerde yüzeyde yorulma, çatlak veya çukurcuklanma olması ihtimali vardır. Yükleme esnasında yüzeyin hemen altındaki bölgelerde plastik şekil değiştirmenin belirli bir sınırı aşması ile çatlaklar başlar. Bu çatlakların ilerleyerek birleşmeleri sonucunda yüzeyden parçacıkların ayrılarak çukurcuklar oluşturması (delaminasyon) söz konusu olur (Bayer 2004).

Aşınan cisimler üzerinde kalıcı bir oksit filmi olması halinde aşınma mekanizmasında değişiklik gözlenir. İlk olarak tutukluk (seizure) ve parça kalkması (galling) ihtimali zayıflar. Bu tür cisimlerin aşınması ilk olarak abrazif olarak sınıflandırılmış olsa da, günümüzde “oksidatif aşınma” olarak ifade edilmektedir. Aşınan yüzeyde sıcaklık ve basınç nedeniyle film kalınlığı ile ters orantılı bir hızda oksit filmi oluşur ve filmin yapısı da önemli olmak üzere genellikle sürtünme ve aşınmayı azaltıcı bir etki oluşturur. Ancak bu film belirli kritik bir kalınlığa eriştiğinde kırılır. Kırılan oksit filmi bazen abrazif parçacıklar gibi davranabilir (Ludema 2010).

2.4.5. Yüzey işlemleri ve triboloji ilişkisi

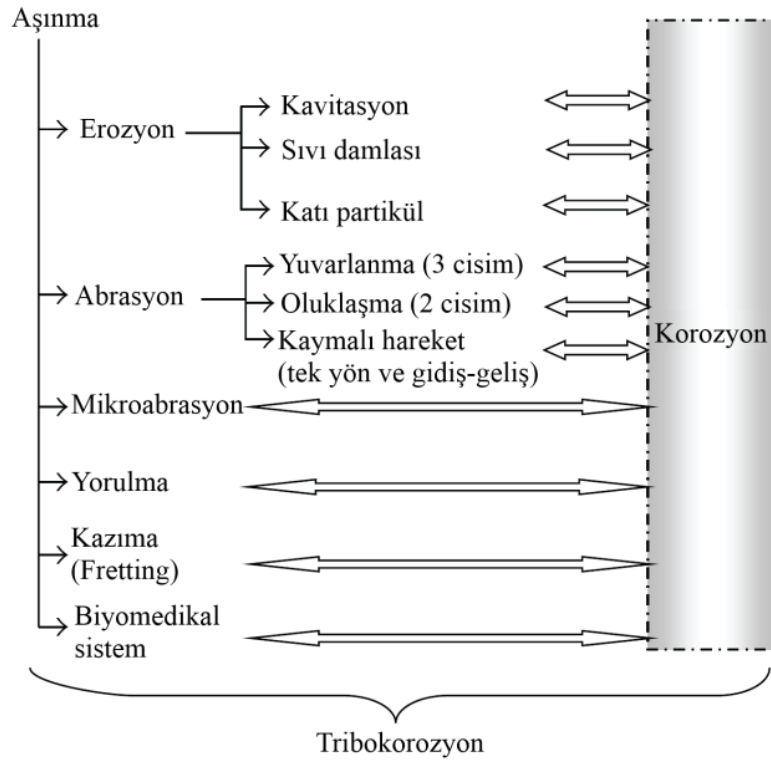
Günümüzde yüzey işlemleri sürtünme ve aşınmanın azaltılmasında etkin bir şekilde kullanılmaktadır. Yüzey işlemi (kaplama veya difüzyon) uygulanmış cisimlerde tribolojik ilişkiler irdelenirken, yüzey ve kitle (bulk) arasındaki sertlik ilişkisi, yüzey işleminin kalınlığı, yüzey pürüzlülüğü ve temas bölgesinde bulunabilecek partiküllerin boyut ve sertliği dikkate alınmalıdır. Kaplamalar kaplandıkları malzemelerden daha sert veya daha yumuşak olabilir. Ancak difüzyon esaslı yüzey işlemleri genellikle yüzey sertliğini artırır. Yumuşak bir malzeme üzerine yapılacak sert bir kaplama veya artırılan yüzey sertliği, hem temas yüzeyini hem de plastik akışı azaltır. Bu nedenle özellikle abrazif ortamlarda sert kaplamalar avantajlıdır ancak sert kaplamaların gösterdiği yüksek kayma mukavemeti, sürtünmede kayda değer bir iyileşme olmamasına neden olur. Düşük sürtünme katsayıları ise ancak sert tabaka üzerinde düşük kayma mukavemetine sahip bir başka tabaka olması halinde elde edilebilir (Holmberg and Matthews 1994).

Yük altında temas ve sürtünme olaylarının yüzey ve/veya yüzey altı bölgelerde çekme ve kayma gerilmeleri oluşturduğu ve aşınma olayının oluşan bu gerilmeler ile doğrudan ilişkili olduğu daha önceki bölümlerde açıklanmaya çalışılmıştı. Bu ilişkinin varlığı, yüzey veya yüzeye yakın bölgelere uygulanacak işlemlerin aşınma davranışını değiştireceğini aşikâr kılar. Başta difüzyon esaslılar olmak üzere yüzey işlemlerinin en önemli etkilerinden birisi de artık gerilmeler oluşturmalarıdır. Oluşan bu artık gerilmeler yapılan işlemin doğasına bağlı olarak çeki veya bası şeklinde olabilir. Yüzey ve yakın yüzey altı bölgelerde oluşturulacak bası artık gerilmeleri kritik bir değerden büyük olmadığı sürece aşınmayı azaltıcı yönde etki gösterirler. Fazla olmaları halinde ise yüzey altı çatlakları ve yüzeyden kabuklar halinde dökülmeler olması ihtimali ortaya çıkar (Mellor 2006).

2.5. Tribokorozyon

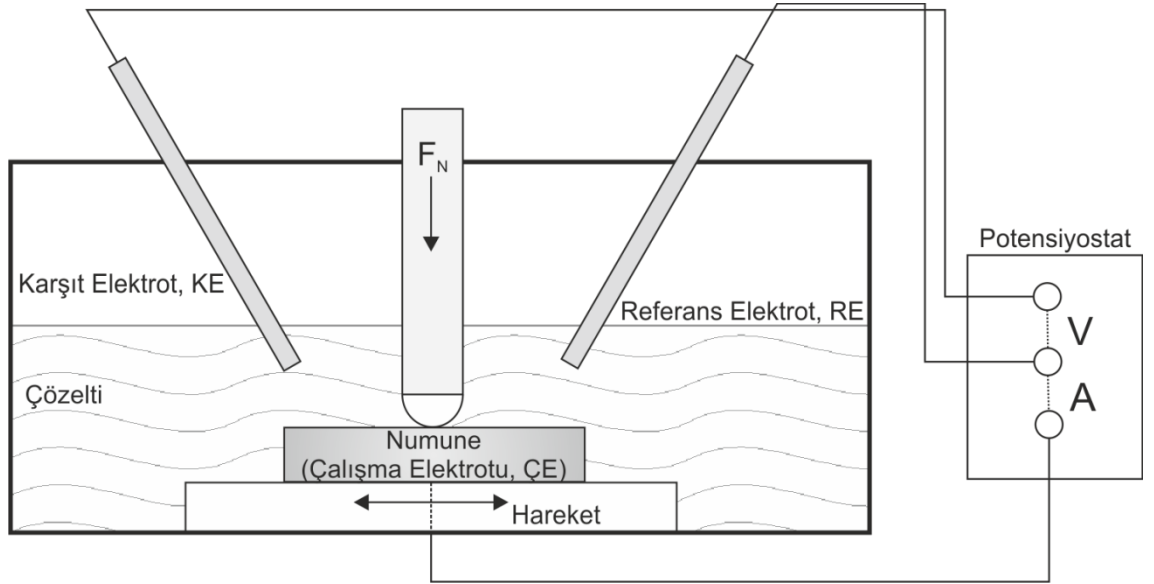
Tribokorozyon, tribolojik bir temasta kimyasal ve mekanik etkilerin birlikte oluşturduğu malzeme kaybını ifade etmek için kullanılan bir terimdir. Bilimsel literatürde, bu olguyu açıklamakta kullanılan “sinerjistik”, “mekanistik”, “üçüncü cisim” ve “nanokimyasal aşınma” olmak üzere dört farklı yaklaşım bulunmaktadır. Bu yaklaşımların hemen hepsi belirli koşullar altında başarılı sonuçlar sunsa da, tribokorozyon olayında rol oynayan çok sayıda değişken olduğundan, olayın mekanizma ve modellerinin kurulması oldukça zordur (Landolt and Mischler 2011).

İnsan vücudunun korozyif doğası nedeniyle tribokorozyon, canlı sistemlerinde (yapay eklemler, ortopedik plaka ve vidalar vb.) özellikle üzerinde durulan bir hasar mekanizmasıdır ve bu konu özel olarak “biyo-tribokorozyon” olarak isimlendirilir. Tribokorozyon sisteminin genel olarak tipleri Şekil 2.21’de verilmiştir. (Mathew *et al.* 2009).



Şekil 2.21. Tribokorozyon sisteminin tipleri (Mathew *et al.* 2009)

Tribokorozyon deneyleri, bir aşınma ve bir korozyon test cihazının birleştirilmesi veya aynı anda kullanılması ile gerçekleştirilir. Örnek bir deney düzeneği Şekil 2.22’de verilmiştir. Tribokorozyon özelliği incelenecek olan malzeme çalışma elektrotu, bir karşıt ve bir referans elektrot olmak üzere bir çözelti içerisinde üç elektrot sistemi kurulur. Sistemin kurulmasında önemli bir nokta, çözelti ortamında numune ve karşıt elektrottan başka çözelti ile temas eden bir iletken bulunmamasıdır. Çözelti ile temas eden diğer iletkenler, özellikle numuneyle de temas halinde ise elde edilen sonuçları değiştirecektir.



Şekil 2.22. Tribokorozyon deney düzeneğinin şematik gösterimi

2.5.1. Sinerjistik yaklaşım

Sinerjistik yaklaşımda tribokorozyon, mekanik ve çevresel etkilerin birleşmesi ile oluşan sinerjisi ile karakterize edilir. Sinerji nedeniyle oluşan malzeme kaybı, her bir bileşenin oluşturacağı malzeme kaybının toplamından farklıdır. Bu sinerji malzemelerin yüzeyinde tepkimeler nedeniyle oluşacak ürünlerin formuna göre olumlu veya olumsuz etki gösterebilir. Sinerjistik yaklaşım, 1993 yılında ASTM tarafından G119 kodu ile yayımlanmış, 2004 ve 2009 yıllarında düzeltilmiş bir standarda temel oluşturmaktadır. Bu standartta, sadece korozyon, sadece aşınma ve her ikisinin birlikte bulunduğu bazı

ölçümler tanımlanmıştır. Toplam malzeme kaybı miktarı ile aşınma nedeniyle korozyon oranındaki değişim ve korozyon nedeniyle aşınma oranındaki değişimler arasında bir takım bağlantılar kurularak tribokorozyon rejimindeki hâkim mekanizmanın bulunması sağlanır (ASTM 2009). Ancak standartta belirtilen ölçümler ile hesaplanan değerlerin sadece aşınma miktarının hesaplanmasında kullanılan katodik koruma potansiyelinden, kullanılan çözeltinin türünden ve yüzeyin mekanik durumundan önemli miktarda etkilenmesinden dolayı bu standardın kullanılabilirliğinde tartışmalara yol açmıştır (Landolt and Mischler 2011).

2.5.2. Mekanistik yaklaşım

Mekanistik yaklaşımda malzeme kaybına katkı yapan iki ana unsur ele alınır. Bunlar, anodik çözünme (aşınma tarafından hızlandırılmış korozyon) ve mekanik aşınmadır. Diğer bir ifade ile mekanik ve kimyasal aşınma hacimlerinin toplamı, toplam aşınma oranının hesaplanmasında kullanılır. Kimyasal aşınma oranının hesaplamasında Faraday kanunu esas alınmaktadır. Bu nedenle özellikleri incelenen malzemenin değerliliğinin bilinmesi gerekmektedir. Ancak metaller genellikle birden çok değerliliğe sahip olduğu ve her zaman ele alınan sistemdeki değerliliği doğru olarak tespit edilemediğinden, bu yaklaşımda da bazı sorunlarla karşılaşmaktadır. Hesaplanan toplam aşınma oranından, kimyasal aşınma oranının çıkarılması ile mekanik aşınma oranı tespit edilir. Sayılan sebepler nedeniyle bu yaklaşım da başta üçüncü cisimlerin etkisi olmak üzere eksik yönlere sahiptir (Landolt and Mischler 2011).

2.5.3. Üçüncü cisim yaklaşımı

Üçüncü cisim (third body) yaklaşımı aşınma esnasında hemen her zaman parçacıklar oluşacağı ve bu parçacıkların aşınma şeklinde değişiklik yapacağını savunur. Buna göre oluşan parçalar oksitlenerek veya oksitlenmeden solüsyon içine geçebilir, iyon hale geçebilir ya da yine oksitlenerek veya oksitlenmeden sürtünen yüzeylerden herhangi birisine yapışabilir. Deney sonunda ölçülen toplam aşınma miktarı, mekanik aşınma miktarından yüzeye sıvanmış olan parçacıkların hacminin çıkartılmasıdır. Ancak açığa

ıkan ve/veya yzeeye sıvanan parçacık miktarının hassas olarak tespit edilmesi zor olduğundan, mekanik ve kimyasal aşınma arasında çok kayda değer bir ilişki bulmak da zordur. Öte taraftan bu yaklaşım oldukça fazla sayıda değişkeni ele aldığı için daha hassas olarak kabul edilmektir (Landolt and Mischler 2011).

2.5.4. Nanokimyasal aşınma yaklaşımı

Her ne kadar kuru sürtünme koşullarında yüzey altı deformasyonu kavramı bilinse de, tribokorozyon sistemine bu kavramın uygulanması nispeten yenidir. Bu yaklaşıma göre, yüzey altında nano boyutta gerçekleşen yapısal ve kimyasal değişimler de dikkate alınmalıdır. Yaklaşımın iki temel basamağı vardır. Birincisi, şekil değiştirme nedeniyle temas yüzeyi altında nanokristalli bir yapı oluşmasıdır. İkincisi ise aşınmanın nano tanelerin ayrılmasıyla oluşacağıdır. Ancak bu yöntemde de yüzey altındaki nano deformasyon bölgesinin oluşum şartları henüz tam olarak anlaşılamamıştır (Landolt and Mischler 2011).

2.5.5. Biyo-tribokorozyon

Total eklem artroplastisi, işlevini yitirmiş bir eklemnin tamamının bir protezle değiştirilmesi işlemdir ve özellikle kalça ve diz eklemleri için uygulanan bir metottur. Fiziksel temas halinde olan yüzeyler polimer ve/veya metalden olabilir. Metal-metal (MoM) protezler uzun süre kullanılabildikleri için özellikle genç hastalarda tercih edilirler. Öte taraftan bu protezler yer çekimi ve kas aktivitesi nedeniyle çevrimsel yüklerin etkisi altında olduğundan mukavemet, elastisite, tokluk ve süneklik gibi malzeme özellikleri, sürekli olarak temas ve sürtünme halinde olduklarından da aşınma özellikleri çok önemlidir. Çizelge 2.5'te temas halindeki farklı taşıyıcı sistemler ve karşılaşılan sorunlar verilmiştir. Korozyon, metalik biyomalzemeler için en büyük problemlerden birisi olarak kabul edilir. Protezler vcoda yerleştirildiği andan itibaren biyolojik sıvılar tarafından sarılır ve bu sıvılar çeşitli tuzlar, proteinler vb. içerdiği için korozyon açısından saldırgan ortamlardır. Bu protezler üzerinde *in vitro* ve *in vivo* olarak gerçekleştirilen testlerde, genellikle üçüncü cisimler açığa çıktığı görülmüştür.

Ayrıca proteinlerin varlığında sürtünme ve aşınmada bir azalma eğilimi görülmekle birlikte iyon salınımında proteinin türüne bağlı olarak artma veya azalmalar olabileceği bildirilmiştir. Bu alanda 1990'dan günümüze pek çok çalışma yapılmış olsa da tribolojik araştırmalardaki zorluklara ek olarak biyolojik ortamın etkisi de düşünüldüğünde biyo-tribokorozyon halen daha tam olarak anlaşılamamış bir süreçtir (Mathew *et al.* 2009; Davim 2011; Landolt and Mischler 2011).

Çizelge 2.5. Protez temas çiftleri ve görülen problemler (Davim 2011)

Temas Çifti	Problem
Metal-Polietilen	Polimerik bileşenin yorulma ve aşınma sebebiyle bozulması. Mikron altı aşınma parçacıklarının olumsuz doku reaksiyonları, kemik erimesi ve implant gevşemesine neden olması.
Metal-Metal	Metal aşınması sebebiyle metal iyonlarının (titanyum, krom, nikel, kobalt, alüminyum vb.) vücuda salınması.
Alümina (Al ₂ O ₃)-Polietilen	Alüminanın gevrekliği nedeniyle %1,6'ya varan kırılma oranı.
Alümina-Alümina	Alümina-Polietilen çiftinden daha fazla kırılma oranı.
Zirkonya (ZrO ₂)-Polietilen ve Zirkonya-Zirkonya	Zirkonyanın hidrotermal bozunması.

2.5.6. Yüzey işlemleri ve tribokorozyon

Yüzey işlemlerinin uygulandıkları malzemelerin aşınma ve/veya korozyon özelliklerini iyileştirdiği daha önceki bölümlerde ifade edilmişti. Bu nedenle tribokorozyondan korunma noktasında da yüzey işlemlerinin kullanılabilir oldukları aşikârdır. Ancak, söz konusu kompleks yüzey yapıları olduğunda zaten karmaşık ve tam anlaşılamamış mekanizmalar ile yürüyen tribokorozyon süreci daha da girift bir hal almaktadır. Yüzey işleminin yüzey topoğrafyasında meydana getirdiği değişiklikler (porozite, pürüzlülük vb.), aşınma esnasında aşınma bölgesinin anodik karakter kazanmasına karşın aşınmamış bölgelerin katodik karakterini koruması nedeniyle hızlanan korozyon

davranışı (galvanik çift oluşumu), aşınma ve korozyon ürünlerinin aşınma ve korozyon mekanizmalarını değiştirme olasılığı, yüzey işlemleri ile tribokorozyon ilişkisini etkileyen sebeplerden bazılarıdır (Landolt and Mischler 2011).

2.6. Biyouyumluluk

Biyouyumluluk, en genel tanımıyla bir malzemenin özel bir uygulama için uygun bir konukçu tepkisi ile işlev görebilme yeteneği olarak tanımlanır. Diğer bir ifadeyle, insan vücuduna yerleştirilen yabancı bir cismin vücut tarafından ne kadar kabul edileceği veya vücuda bir zararı olup olmadığının bir ölçüsüdür (Freitas 1999).

Diğer taraftan biyouyumluluk tanımı vücutla hiçbir tepkime vermeyen malzemelerle sınırlandırılmamalıdır. Aksi halde çözünebilir dikişler veya ilaç sistemleri veya nakledilen dokular bu tanım içerisinde yer almadığından biyouyumlu olarak nitelendirilemez. Vücudun biyomalzemelere olan tepkisi şahıs, malzeme ve cerrahi prosedürden etkilenen farklı mekanizmalar nedeniyle çok büyük farklılıklar gösterir. Artık hiçbir yapay malzemenin vücut içinde bozulmaya uğramadan kalamayacağı bilinmektedir. Ayrıca protein emiliminin malzemenin vücuda yerleştirilmesiyle başladığı, vücuttaki her dokunun aynı malzemelere aynı tepkiyi vermeyeceği ve bu etkilerin zamana bağlı olduğu da dikkate alınmalıdır (Black and Hastings 1998).

Biyouyumluluk testlerinin neler olduğu ve nasıl uygulanacağı konusunda ISO 10993 standardı esas alınmaktadır. Bu standardın farklı bölümlerinde her bir test ayrıntılı olarak açıklanmıştır. Testler ve standart bölümleri şu şekildedir;

Sitotoksisite (ISO 10993-5), Duyarlılık (ISO 10993-10), İritasyon veya derialtı reaksiyon (ISO 10993-10), Akut sistemik toksisite (ISO 10993-11), Subakut/Subkronik toksisite (ISO 10993-11), Genotoksisite (ISO 10993-3), İmplantasyon (ISO 10993-6), Hemokompatibilite (ISO 10993-4), Kronik toksisite (ISO 10993-11), Karsinojenisite (ISO 10993-3).

Bu testlerden hangilerinin hangi türdeki malzemelere uygulanacağı ISO 10993 standardının birinci bölümünde belirtilmiştir. Bu bölümde medikal cihazlar temas şekillerine göre üç gruba ayrılmıştır. Birincisi, deriyle temasta olan, mukozayla temasta olan (katater, kontak lens, endoskop vb.) ve yaralı yüzey ile temasta olan (sargı bezi vb.) cihazlardır. İkinci grup, dış haberleşme cihazları (kan nakil ve ilaç verme sistemleri, laparoskoplar, elektrotlar vb.) iken üçüncü grup doku/kemik (ortopedik çivi, plaka, protezler vb.) ve kan (stentler, kalp kapakçıkları vb.) implantlarıdır. Medikal cihazlara uygulanacak testleri gösteren tablo Çizelge 2.6’da verilmiştir (ISO 2009).

Çizelge 2.6. Biyouyumluluk test gereksinimleri (ISO 2009)

Medikal cihaz kategorizasyonu			Biyolojik etki							
Vücut temasının şekli		Temas Süresi A-Kısa (≤ 24sa) B-Uzun (24sa – 30 gün) C-Kalıcı (>30 gün)	Sitotoksite	Duyarlılık	İritasyon veya derialtı reaksiyon	Sistemik toksisite (akut)	Subkronik toksisite (subakut toksisite)	Genotoksisite	İmplantasyon	Hemokompatibilite
Kategori	Temas									
Yüzey cihazı		A	X	X	X					
		B	X	X	X					
		C	X	X	X					
	Mukoza	A	X	X	X					
		B	X	X	X					
		C	X	X	X		X	X		
	Yaralı yüzey	A	X	X	X					
		B	X	X	X					
		C	X	X	X		X	X		
Dış iletişim cihazı	Kan yolu, indirekt	A	X	X	X	X				X
		B	X	X	X	X				X
		C	X	X		X	X	X		X
	Doku/ Kemik/ Dentin	A	X	X	X					
		B	X	X	X	X	X	X	X	
		C	X	X	X	X	X	X	X	
	Dolaşan Kan	A	X	X	X	X				X
		B	X	X	X	X	X	X	X	X
		C	X	X	X	X	X	X	X	X
İmplant	Doku/Kemik	A	X	X	X					
		B	X	X	X	X	X	X	X	
		C	X	X	X	X	X	X	X	
	Kan	A	X	X	X	X	X		X	X
		B	X	X	X	X	X	X	X	X
		C	X	X	X	X	X	X	X	X

Sitotoksisite analizleri malzemelerin *in vitro* toksikolojisinin belirlenmesine sıklıkla kullanılır. Laktat dehidrogenaz (LHD) ve 3-[4,5-dimethylthiazol-2-yl]-2,5-diphenyltetrazolium bromide (MTT) analizleri bu amaçla en çok kullanılan yöntemlerdir (Fotakis and Timbrell 2006).

MTT testi, hücre canlılığının belirlenmesinde kullanılan, renk gelişimine ve oluşan rengin yoğunluğuna dayanan (kolorimetrik) bir test olup, ilk olarak Mosmann (1983) tarafından tanımlanmış ve Alley *et al.* (1988) tarafından geliştirilmiş bir yöntemdir. MTT suda çözülebilen bir tetrazolyum tuzudur ve mitokondri içerisinde süksinat dehidrogenaz vasıtasıyla çözünemeyen bir mavi-eflatun formazana (yapay boya) indirgenir. MTT testinde, ölü hücrelerin MTT tuzunu indirgeme özelliğini yitirmesi prensibi kullanılır (Mosmann 1983; Alley *et al.* 1988; Fotakis and Timbrell 2006).

Bir diğer kolorimetrik sitotoksisite testi ise, ölü veya hasarlı hücrelerden hücre çeperi bütünlüğünün bozulmasından dolayı hücreler arası ortama salınan sitoplazmik enzim aktivitesinin ölçülmesine dayanan LDH testidir. LDH, tüm hücrelerde bulunan sitoplazmik bir enzimdir. Hücre zarı bütünlüğünü kaybettiğinde kolaylıkla hücre dışına salınabilmektedir (Haslam *et al.* 2000; Wolterbeek and van der Meer 2005; Fotakis and Timbrell 2006). LDH analizlerinde, kültür ortamına salınan LDH miktarı hücre ölüm oranını verir (Yılmaz and Taskiran 2010).

Genotoksisite, herhangi bir etkenin DNA hasarı oluşturup oluşturmadığının incelenmesidir. En sık kullanılan genotoksisite testleri, Ames testi, Kromozom bozukluğu testi, Comet testi, Sitokinesis bloklu mikronükleus testi, HPRT ileri mutasyon testi, γ -H2AX leke testi ve 8-OH-dG testidir (Singh *et al.* 2009). Süperoksit anyon radikalleri ($O_2^{\cdot-}$), hidroksil radikalleri ($OH^{\cdot}$) ile hidrojen peroksit (H_2O_2) ve tekli oksijen (1O_2) gibi serbest olmayan radikaller, reaktif oksijen türlerinden bazılarıdır (Beyhan *et al.* 2010). Bu reaktif oksijen türleri tarafından oluşturulan DNA hasarının kanser gelişimine katkı sağladığı düşünülmektedir. Çeşitli oksidatif DNA hasarı ürünleri arasında 8-hidroksi-2'-deoksiguanosin (8-OH-dG veya 8-oxodG) en çok çalışılan parametredir (de Martinis and Bianchi 2002; Yano *et al.* 2009). Guanozin

hidraksilasyonu, normal metabolik süreçlerin yanı sıra çeşitli çevresel faktörlere tepki olarak da açığa çıkmaktadır. Çok sayıda çevresel mutajen ve karsinojen madde DNA ile reaksiyona girebilmektedir. Bu reaksiyonlar sonucunda DNA'yı oluşturan bazlar olan adenin, timin, sitozin ve guanin ile yeni bileşikler kurulmaktadır. Oksidatif strese en fazla maruz kalan baz guanindir ve bu sebeple en fazla ölçümü yapılan baz hasarı 8-OH-dG'dir. 8-OH-dG ürünü doğal yaşlanma süreçleriyle olduğu kadar kanser, diabetes ve hipertansiyonu da içeren birçok patolojik koşulla ilişkilidir (Bogdanov *et al.* 1999; Wu *et al.* 2004).

Biyouyumluluk ile ilgili olarak farklı biyokimyasal testler de kullanılmaktadır. Bunlardan bazıları toplam antioksidan kapasite (TAK) ve toplam oksidan durum (TOD) testleridir. TAK ve TOD basit, hızlı, güvenilir ve tam otomatik kolorimetrik yöntemlerdir. Miller *et al.* (1993) "Troloxequivalent antioxidant capacity" (TEAC) metodunu tanıtmış ve bu metod sonraları ticari hale getirilmiştir. Bu yöntem, 2,2'-azinobis (3-ethylbenzothiazoline 6-sülfonat) (ABTS⁺) radikal katyonunun oluşumunu engelleyecek antioksidan kapasitenin tespitini esas almaktadır (Miller *et al.* 1993).

TOD yönteminde ise incelenen numunede bulunan oksidanlar, demir-iki-*o*-dianisidin (ferrous ion-*o*-dianisidine) kompleksini demir iyonuna (ferric ion) oksitlerler. Reaksiyon ortamında bol miktarda bulunan gliserol molekülleri oksidasyon reaksiyonunu hızlandırır. Asidik bir ortamda demir iyonları, organik bir reaktif olan ksilenol turuncusu (xylenol orange) ile renkli bir bileşik oluştururlar. Spektrofotometrik olarak ölçülen renk yoğunluğu, numunede bulunan toplam oksidan miktarıyla ilişkilidir. Analiz, hidrojen peroksit ile kalibre edilir ve sonuçlar litre başına mikromol hidrojen peroksit eşdeğeri ($\mu\text{mol H}_2\text{O}_2 \text{ Equiv./l}$) olarak ifade edilir (Erel 2005).

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Kullanılan Titanyum Alaşımları

Tez çalışmasında, biri alfa+beta, diğeri ise beta türünde olan iki farklı titanyum alaşımı kullanılmıştır. Alfa+beta türünde olan alaşım, yük taşıyıcı protezlerin üretiminde özellikle son yıllarda vanadyum içeren alaşımların yerine tercih edilen Ti6Al7Nb (ASTM F-1295) alaşımı iken, beta türünde olan Ti45Nb (Grade 36, ASTM B-348) alaşımıdır. Ti6Al7Nb alaşımı, TST Tıbbi Aletler San. Ve Tic. Ltd. Şti.'nden, Ti45Nb alaşımı ise Tico Titanium Inc., USA firmasından temin edilmiştir. Alaşımların ağırlık yüzdeleri cinsinden kimyasal bileşimleri Çizelge 3.1'de ve mekanik özellikleri Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Kullanılan alaşımların kimyasal bileşimleri (% ağırlık)

	Ti45Nb	ASTM B-348	Ti6Al7Nb	ASTM F-1295
Nb	45,11	42,0-47,0	6,87	6,50-7,50
Al	-	-	6,14	5,50-6,50
Ta	-	-	-	0,50 (maks.)
Fe	-	0,03 (maks.)	-	0,25 (maks.)
O	-	0,16 (maks.)	-	0,20 (maks.)
C	-	0,04 (maks.)	-	0,08 (maks.)
Ti	54,69	Kalan	86,72	Kalan
Diğer	0,20	0,40 (maks.)	0,27	0,40 (maks.)

Çizelge 3.2. Kullanılan malzemelerin mekanik özellikleri

	Ti45Nb	Ti6Al7Nb
Akma Noktasında (0,20%) Gerilme (MPa)	410-480	790-900
Çekme Gerilmesi (MPa)	450-550	870-1000
Kopma Birim Uzaması (%)	21-23	9,4-13,2
Elastisite (Young) Modülü (GPa)	60-75	101-116
Poisson Oranı	0,33-0,35	0,33-0,35
Yoğunluk (gr·cm⁻³)	5,5-5,8	4,51-4,53

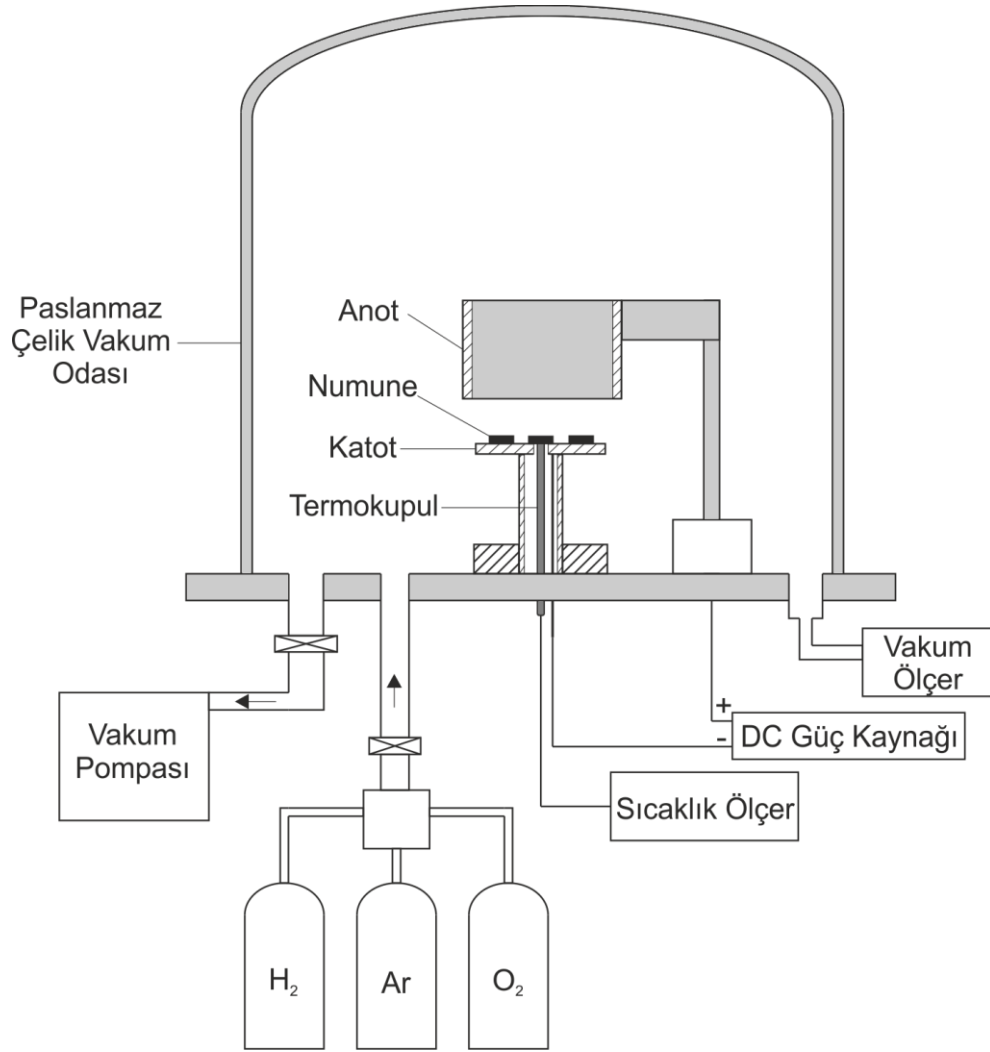
3.2. Numunelerin Hazırlanması

Ti6Al7Nb alaşımı numuneler 12 mm çaplı dairesel kesitli ve Ti45Nb alaşımı numuneler 14x14 mm kare kesitli çubuktan 3 mm kalınlığında kesilmiştir. Kesme işlemi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümü bünyesinde bulunan Charmilles Robofil 190 Wire Elektro Discharge Machine (EDM) cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kesilen numuneler yüzeylerinde bulunan oksit tabakasının kaldırılması amacıyla 85 ml saf su + 10 ml nitrik asit (HNO₃) + 5 ml hidroflorik asit (HF) karışımından oluşan çözelti içerisinde 1 dakika bekletilmiştir. Oksitten arındırılan numuneler sırasıyla 80, 220, 400, 600, 800, 1200 ve 2000 numaralı silisyum karbür (SiC) zımparalarla ıslak olarak zımparalanmıştır. Zımparalandıktan sonra metalografik olarak incelenecek numuneler 92 ml saf su + 6 ml nitrik asit (HNO₃) + 2 ml hidroflorik asit (HF) karışımı (Kroll reaktifi) ile dağlanmıştır.

3.3. Plazma Oksitleme

Plazma oksitleme yüzey işlemi, Atatürk Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümü bünyesinde imal edilmiş olan termokimyasal plazma yüzey işlemleri ünitesinde gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.1’de şematik resmi gösterilen ünitenin temel elemanları, paslanmaz çelik vakum odası, vakum pompası, plazma ortamını oluşturacak olan gazlar,

doğru akım (DC) güç ünitesi ve numune sıcaklığının okunmasını sağlayan K tipi Ni-Cr termokupuldur.



Şekil 3.1. Plazma yüzey işlem ünitesinin şematik gösterimi

Vakum odası içerisine, birbirinden elektriksel olarak izoleli olarak anot ve seramik bir elemanın üzerinde duran katot yerleştirilmiştir. Katot aynı zamanda numune tutucu olarak görev yapmaktadır. Katoda, yine izoleli bir şekilde termokupul bağlanmıştır. Sıcaklık, katot üzerinde bulunan numunelerin altından açılan delikten geçirilmiş olan 5 mm çaplı K tipi Ni-Cr termokupul kullanılarak ölçülmektedir. Numuneler silindirik bir anotla çevrilidir. Anodun silindirik şekli sayesinde numuneler, plazma içerisinde homojen bir şekilde işlem görmektedir. Paslanmaz çelik vakum odası ısıya dayanıklı

olup bir gözlem penceresine de sahiptir. Plazma ortamının oluşturulabilmesi için gereken vakum, 1×10^{-1} Pa basınca inebilen Edwards RV12 vakum pompası vasıtasıyla elde edilmektedir. İşlem için gerekli olan enerji 1500 V gerilim kapasiteli doğru akım (DC) elektrik güç kaynağı tarafından sağlanmaktadır. Vakum odasındaki vakum seviyesi vakum ölçer ile sürekli olarak kontrol edilmektedir. Gaz tüplerinin çıkışında bulunan iğne vanalar ile istenen orandaki gaz karışımının oluşturulmaktadır. Numune ile temas halindeki termokupuldan alınan sıcaklık bilgisi, bir elektronik sıcaklık ölçer ile okunmaktadır.

Hazırlanan numuneler alkol ile temizlenip sıcak hava ile kurutulduktan sonra numune tutucu üzerine yerleştirilmiş ve vakum odası $2,5 \times 10^{-2}$ mbar (2,5 Pa) basınca kadar vakumlanmıştır. Yüzey işlemine başlamadan önce numuneler üzerinde bulunabilecek kirliliklerin giderilmesi amacıyla ortama H_2 gazı verilerek, 500 V gerilim altında, 15 dakika süre ile bir ön saçılma yapılmıştır. Yeniden vakum altına alınan sisteme %75 O_2 +%25Ar içeren gaz karışımı verilmiştir. Ortam basıncı iğne vanalar vasıtasıyla 5 mbar'a (5×10^2 Pa) sabitlenmiştir. Güç kaynağı açılarak akkor elektriksel boşalmanın gerçekleştirilmesi ile plazma ortamı oluşturulmuş, uygulanan gerilim ayarlanarak deney planına göre belirlenen sıcaklığa kadar numuneler ısıtılmıştır. Plazma oksitleme sisteminde herhangi bir ek ısıtıcı kullanılmamıştır. Numune tutucu üzerine yerleştirilen numuneler simetrik olduğundan, ortadaki bir numuneden alınan sıcaklık değeri bütün numuneler için aynı kabul edilmiştir. Hedeflenen sıcaklığa ulaşıldığında, oksitleme işlem zamanı başlatılmıştır.

Seçilen deney planına göre numuneler, 600°C, 700°C ve 800°C sıcaklıkların her birinde 1 ve 4 saat süre ile plazma ortamında oksitlenmiş ve deneyden sonra vakum ortamında yavaşça soğumaları sağlanmıştır. İşlem görmemiş kontrol numuneleri ile işlem gören numunelere oksitleme sıcaklık ve sürelerine göre Çizelge 3.3'te gösterilen kodlar verilmiştir.

Çizelge 3.3. İşlem şartlarına göre verilen numune kodları

Ti6Al7Nb			Ti45Nb	
İşlemsiz	TAN-isl		TN-isl	
İşlem Süresi				
Sıcaklık	1 saat	4 saat	1 saat	4 saat
600°C	TAN-601	TAN-604	TN-601	TN-604
700°C	TAN-701	TAN-704	TN-701	TN-704
800°C	TAN-801	TAN-804	TN-801	TN-804

3.4. Yapısal Analizler ve Yüzey Analizleri

İşlemsiz ve işlem görmüş numunelerin faz analizleri Karadeniz Teknik Üniversitesi (KTÜ) bünyesinde bulunan Geigerflex X-ışını kırınım ölçer (XRD) ve Bruker Quantax enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. XRD ölçümlerinde $\lambda = 1,54059 \text{ \AA}$ dalga boyuna sahip Cu-K α ışınımı kullanılmış ve elde edilen sonuçlar The International Centre for Diffraction Data (ICDD) standart kartları ile karşılaştırılarak oluşan fazların kimyasal kompozisyonları tespit edilmiştir.

Numunelerin içyapısı, oksitleme işlemi, korozyon ve aşınma testleri sonrası yüzey görünümleri Jeol 6400 taramalı elektron mikroskobu (SEM), KTÜ bünyesindeki Zeiss EVO LS10 taramalı elektron mikroskobu ve Olympus GX41 optik metal mikroskobu, kullanılarak incelenmiştir.

İşlem öncesinde ve sonrasındaki yüzey pürüzlülüğü değişimleri Mahr Perthometer M1 ve Qualitest TR1900 yüzey pürüzlülük cihazları ile 5,6 mm toplam tarama boyu 0,8 mm cut-off ve çift Gauss filtresi (4 mm aktif tarama boyu) şartlarında ölçülmüştür.

Yüzeyde oluşan oksit tabakasının kalınlığı ve difüzyon derinliğinin belirlenmesi amacıyla işlemleri numuneler akrilik bakalit içerisine alındıktan sonra işlemleri

yüzeylerinden zımparalanarak kesitlerine ulaşılmış ve Kroll reaktifi kullanılarak kimyasal olarak dağlanmıştır.

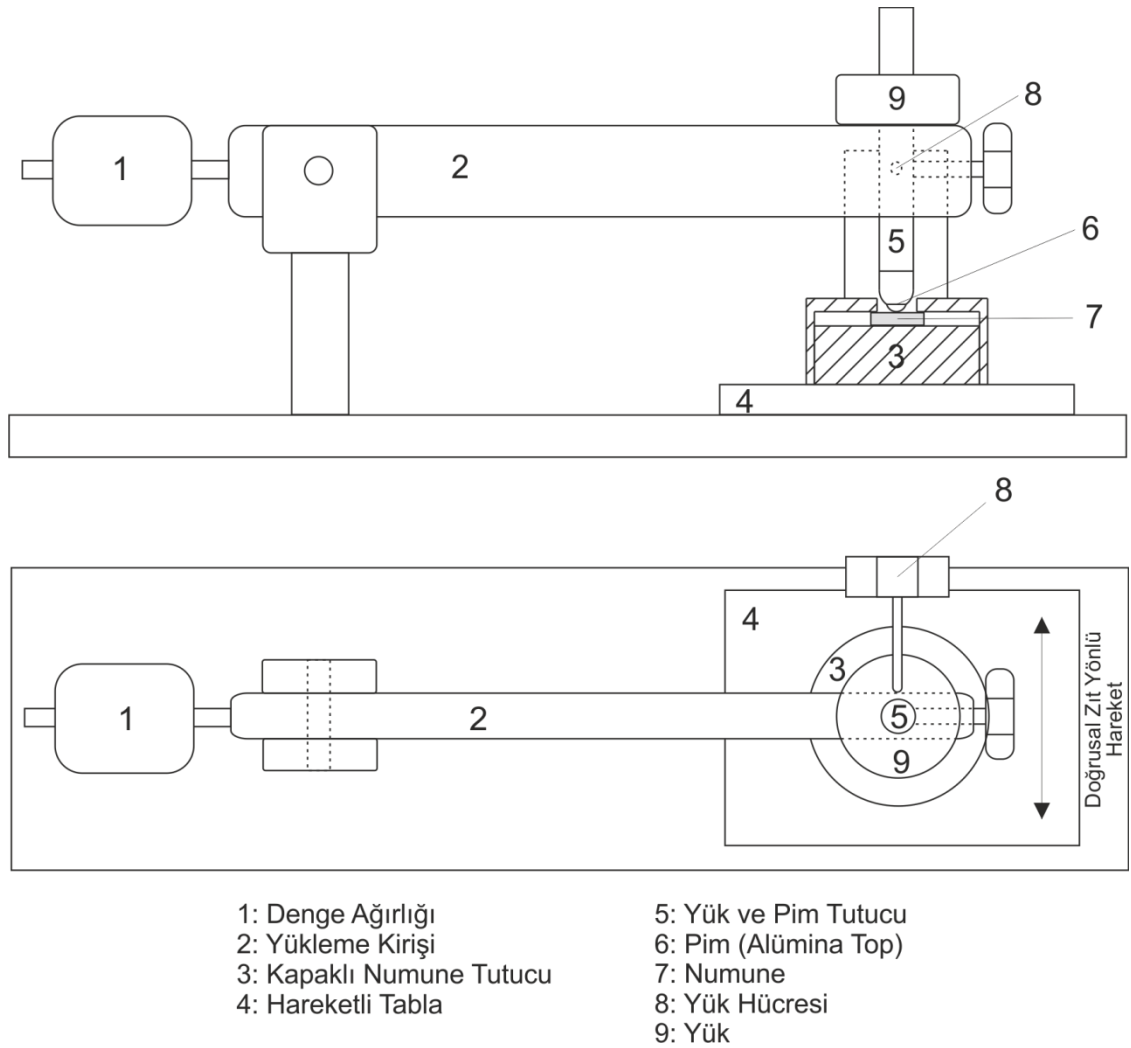
Yüzey ve kesit sertliklerinin elde edilmesi amacıyla Struers Duramin 5 mikro sertlik cihazı (KTÜ) kullanılmıştır. Vickers mikro sertlik ölçümleri yüzeyler için 100 g ve kesitler için 10 g yük altında 10 s yükleme süresinde gerçekleştirilmiştir. Her bir numuneden birbirini etkilemeyecek mesafede en az beş ölçüm yapılmış ve bu değerlerin ortalaması alınmıştır.

3.5. Tribolojik Deneyler

İşlemli ve işlemsiz malzemelerin tribolojik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla uygulanan deneyler Turkeyus PODWT&RWT aşınma cihazında 5 N'luk normal yük altında oda şartlarında doğrusal zıt yönlü düzlem-pim aşınma (reciprocating ball-on-flat) yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Aşınma pimi olarak 6 mm çaplı alümina (Al_2O_3) top kullanılmıştır. Sürtünme kuvveti bilgisayar tarafından aşınma cihazındaki yük hücresi (loadcell) ile sürekli olarak kaydedilmiştir. Aşınma deneylerine ait diğer şartlar Çizelge 3.4'te ve aşınma sisteminin şematik gösterimi Şekil 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.4. Aşınma deney şartları

Normal Yük (N)	5
Aşınma izi uzunluğu (mm)	8
Hareket frekansı (Hz)	1
Aşındırma süresi (s)	3000
Aşındırma mesafesi (m)	48
Bağıl Nem (%)	45±5
Sıcaklık (°C)	20±2



Şekil 3.2. Aşınma sisteminin şematik gösterimi

Yapılan testler sonunda her bir numunede meydana gelen aşınma miktarının hesaplanmasında Denklem 3.1’de verilen ve Archard aşınma eşitliği kullanılarak elde edilmiş olan bağıntıdan yararlanılmıştır.

$$k = \frac{Q}{W \cdot L} \quad (3.1)$$

Burada Q kaybedilen toplam malzeme hacmini (mm^3), L toplam kayma mesafesini (m) ve W uygulanan normal yükü (N) göstermektedir. k değeri ise aşınma oranını (mm^3/Nm) ifade etmektedir.

3.6. Elektrokimyasal Deneyler

Oksitlenmiş ve işlemsiz numunelerin elektrokimyasal özellikleri Gamry G750 Potensiyostat/Galvanostat kullanılarak yapay vücut sıvısı (SBF) içerisinde incelenmiştir. Bu amaçla açık devre potansiyeli (OCP), Tafel eğri uydurma, çevrimsel polarizasyon ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi deneyleri yapılmıştır. SBF'nin hazırlanması Kokubo ve Takadama'nın (2006) verdikleri düzeltilmiş değer ve tarifler doğrultusunda gerçekleştirilmiştir (Kokubo and Takadama 2006). SBF ile insan kan plazmasındaki iyon değerlerinin karşılaştırılması Çizelge 3.5'te verilmiştir.

Çizelge 3.5. SBF ve kan plazması iyon değerleri (Kokubo and Takadama 2006)

İyon	İyon konsantrasyonu (mM)	
	Kan Plazması	SBF
Na^+	142,0	142,0
K^+	5,0	5,0
Mg^{2+}	1,5	1,5
Ca^{2+}	2,5	2,5
Cl^-	103,0	147,8
HCO_3^-	27,0	4,2
HPO_4^{2-}	1,0	1,0
SO_4^{2-}	0,5	0,5
pH	7,20-7,40	7,40

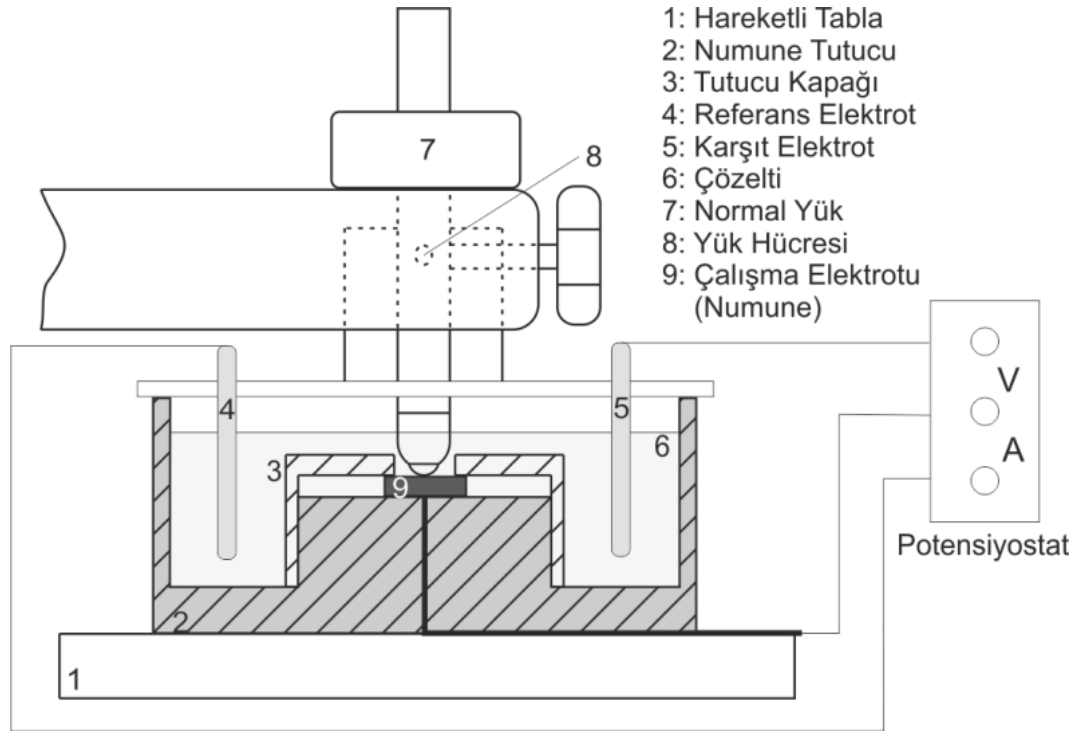
Elektrokimyasal analizlerin gerçekleştirilmesinde, numunelerin çalışma elektrotu (ÇE), platin telin karşıt elektrot (KE) ve doymuş Ag/AgCl elektrotun referans elektrot olarak kullanıldığı 3 elektrot sistemi kurulmuştur. Özel bir tutucu içerisinde ölçümü yapılan numunelerin çözelti ile temas eden yüzey alanları $0,385 \text{ cm}^2$ 'dir. Numunelerin denge potansiyellerinin belirlenmesi amacıyla açık devre potansiyelleri (OCP) 5400 saniye boyunca ölçülmüştür. Tafel eğri uydurma ile korozyon parametrelerinin belirlenebilmesi amacıyla numunelerin açık devre potansiyellerinin 250 mV altından

(katodik bölge) 250 mV üzerine kadar (anodik bölge) olan potansiyel kontrollü taramalar $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ hızda gerçekleştirilmiş ve okunan akım yoğunluğu değerleri kaydedilmiştir. Benzer şekilde, numunelerin OCP değerinin 250 mV altından başlanarak 2500 mV üzerine kadar olan bölge tarandıktan sonra bu değerden geriye doğru tarama tekrarlanmak suretiyle çevrimsel polarizasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir.

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi deneyleri numunelere başlangıç frekansı 100 kHz ve bitiş frekansı 0,01 Hz olacak şekilde çevrimsel polarizasyon uygulanmadan önce ve uygulandıktan sonra gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar numunelerin korozyondan önce ve sonraki yüzey durumlarının bir elektriksel devre ile ifade edilmesinde kullanılmış ve devre elemanlarındaki değişimler doğrultusunda korozyon dirençleri ve mekanizmaları değerlendirilmiştir.

3.7. Tribokorozyon Deneyleri

Malzemelerin tribokorozyon özelliklerinin belirlenmesi amacıyla aşınma ve korozyon şartları ilgili cihazların eş zamanlı olarak kullanılması ile gerçekleştirilmiştir. Numunelere 5 N'luk normal yük uygulanmış ve çözelti olarak yine SBF kullanılmıştır. Tribokorozyon deneylerinde, özel olarak tasarladığımız ve imal ettiğimiz bir numune tutucusu kullanılmıştır. Bu tutucuda bulunan numunelerin çözelti ile temas eden yüzey alanları $1,13 \text{ cm}^2$ 'dir. Deneylerde kullanılan düzeneğin şematik gösterimi Şekil 3.3'te verilmiştir. Tribokorozyon özelliklerinin tespitinde, ASTM G119-09 standardında belirtildiği şekilde sinerjistik yaklaşım kullanılmıştır. Deneylerin öncesinde 9000 sn süre ile OCP ölçümleri yapılarak numunelerin denge haline gelmesi beklenmiştir. Aşınmanın var olduğu tüm testlerde aşınma süresi 3000 sn, doğrusal zıt yönlü hareket frekansı 1 Hz ve aşınma izi uzunluğu 8 mm'dir.



Şekil 3.3. Tribokorozyon deney düzeneğinin şematik gösterimi

Bu yöntemde, dört farklı ölçüm yapılması öngörülmüştür. Bu ölçümler şu şekildedir;

1. Aşınma olmaksızın korozyon nedeniyle oluşan malzeme kaybının (C_0) ölçülmesi. Bu test standart bir polarizasyon testi olup, 9000 saniye süre ile OCP beklendikten sonra, OCP'nin 100 mV altından 2900 mV üzerine kadar $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ tarama hızı ile yapılmıştır. Bu değerlerin seçiminde, toplam deney süresinin 3000 saniye olması gerekliliği dikkate alınmıştır.

2. Malzemenin açık devre potansiyelinin 1 V ötesinde katodik potansiyelde tutulması ile sağlanan, korozyon etkisinin olmadığı, sadece aşınma nedeniyle oluşan malzeme kaybının (W_0) bulunması. Bu testte aşınma başlatılmadan önce 9000 saniye süre beklenmiş ve aşınma esnasında sistem üzerinden geçen akım ölçülmüştür.

3. Açık devre şartlarında aşınma testi yapılarak toplam malzeme kaybı değerinin (T) bulunması. Bu test malzemenin doğal korozyon ile birlikte aşınma nedeniyle oluşacak

toplam malzeme kaybını bulmak amacıyla yapılmaktadır. Test öncesi yine 9000 saniye beklenmiş ve aşınma başlatıldıktan sonra da OCP okunmaya devam edilmiştir. Bu şekilde, aşınma nedeniyle oluşan yüzey halinin malzeme üzerinden geçen potansiyeli nasıl etkilediği araştırılmıştır

4. Potansiyodinamik tarama ve aşınmanın aynı anda yapılması olan bu testte, OCP'nin 100 mV altından 2900 mV üzerine kadar $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ hızla tarama ve 3000 saniye süreli aşınma eş zamanlı olarak uygulanmıştır.

Elde edilen değerler kullanılarak Denklemler 3.2 - 3.6'da verildiği şekilde aşınma ile korozyon arasındaki etkileşim hesaplanmıştır.

$$T = W_0 + C_0 + S \quad (3.2)$$

$$S = \Delta C_w + \Delta W_c \quad (3.3)$$

$$T = W_0 + C_0 + \Delta C_w + \Delta W_c \quad (3.4)$$

$$W_c = W_0 + \Delta W_c \quad (3.5)$$

$$C_w = C_0 + \Delta C_w \quad (3.6)$$

Burada S büyüklüğü “sinerjistik bileşen” olarak isimlendirilir ve iki büyüklüğün toplamıdır. Bunlardan biri, aşınma nedeniyle korozyon oranındaki değişimi ifade eden ΔC_w , diğeri ise korozyon sebebiyle aşınma oranındaki değişimi ifade eden ΔW_c 'dir. Bu büyüklükler kullanılarak üç birimsiz faktör hesaplanır. Bunlar; $T/(T-S)$ = Toplam sinerji faktörü, $(C_0 + \Delta C_w)/C_0$ = Korozyon artış faktörü ve $(W_0 + \Delta W_c)/W_0$ = Aşınma artış faktörüdür. Sinerjinin derecesinin hesaplanmasında bu faktörler kullanılır. Negatif sinerji durumu da mümkündür. Bu duruma “arttırıcı etki” ismi verilir. Diğer bir ifade ile korozyon ürünlerinin aşınmadan koruyucu yönde davrandığı anlamına gelir.

($\Delta C_w/\Delta W_c$) oranı 0,1'den küçükse sinerjistik etkinin hâkim olduğu, 0,1 ile 1 arasında ise sinerjistik ve arttırıcı etkinin eşit olduğu, 1'den büyükse arttırıcı etkinin hâkim olduğu yorumu yapılır. (ASTM 2009).

3.8. Biyouyumluluk Testleri

Testlerde kullanılan malzemeler;

100 ml fetal sığır serumu (FBS) (PAN-Biotech®, Almanya), Dulbecco modified eagles medyum (DMEM) (Sigma-Aldrich®, Almanya) ve 10 ml penisilin ve streptomisin (PAN-Biotech®, Almanya).

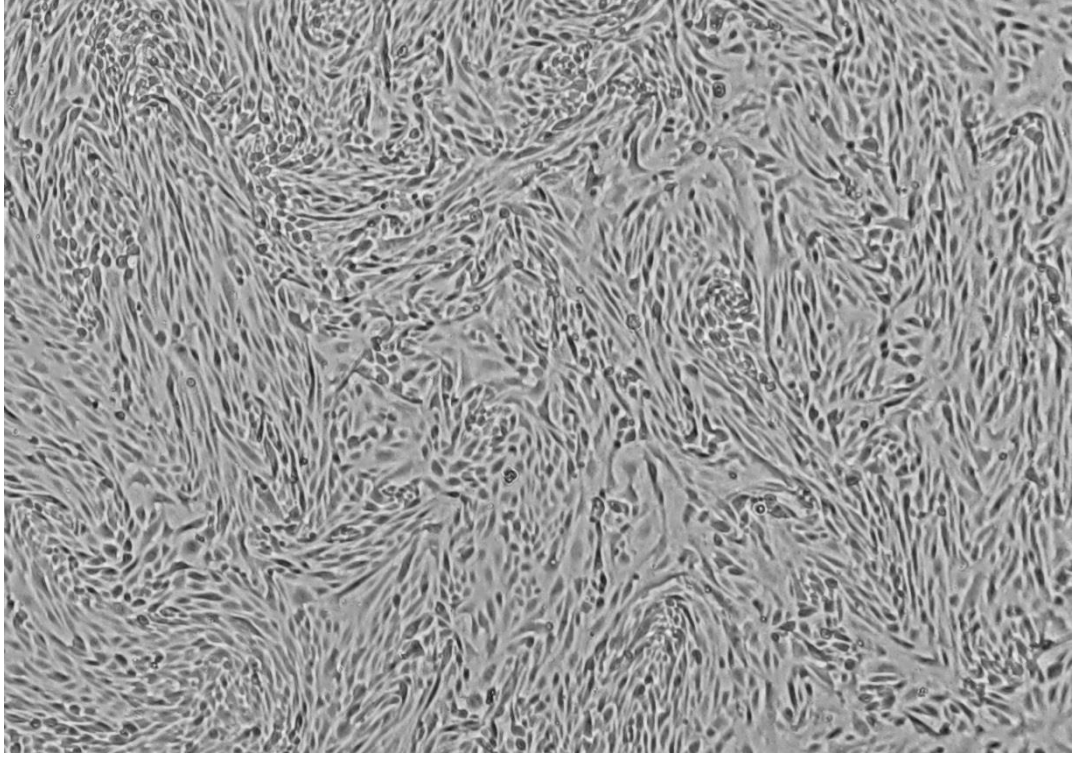
Testlerde kullanılan cihazlar;

Napco 6500-Su yelekli karbondioksitli doku kültür etüvü (Amityville, ABD), ELISA okuyucu (Bio-Tek, PW XS, ABD), Nüve NF 200 Santrifüj (Ankara, Türkiye)

3.8.1. Fibroblast hücre kültürlerinin kurulması

Oksitlenen ve işlemsiz numunelerin biyouyumluluk deneylerinde Türkiye Şap Enstitüsünden temin edilen ve Şekil 3.4'te gösterilen primer insan fibroblast hücre hattı kullanılmıştır. Hücre kültür deneyleri Atatürk Üniversitesi Tıp Fakültesi, Tıbbi Genetik A.B.D Hücre Kültürü Laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir. Hücreler 25 cm² flask içinde, antibiyotikler (penisilin ve streptomisin) ve ısı ile inaktive edilmiş %10 fetal sığır serumu (FBS) içeren Dulbecco modified eagles medyum (DMEM) içinde 37°C sıcaklıkta %5 CO₂ ve %95 hava içeren nemli inkübatörde büyütülmüştür. Hücre kültürleri, oksitlenmiş ve işlemsiz titanyum alaşımları ile 24, 48 ve 72 saat süresince muamele edilmiş ve sürelerin sonunda kültürlerden alınan sıvı numunelerin biyokimyasal analizleri yapılmış, sitotoksisite ve genotoksisite testleri

gerçekleştirilmiştir. Numunelerin hücre kültürüne yerleştirilmesi ve etüv fırınına ait resim Şekil 3.5’te verilmiştir.



Şekil 3.4. Fibroblast kültür görüntüsü (Euromex-Holland İnvrt Mikroskop)



Şekil 3.5. Hücre kültüründeki numuneler ve etüv fırını

3.8.2. Biyokimyasal analizler

Toplam Antioksidan Kapasitesi (TAK)

TAK düzeyi tespitinde, Rel Assay Diagnostics® (Türkiye) firması tarafından üretilen TAS (total antioxidant status) ticari kitleri kullanılmıştır. Kit bileşenleri; Reaktif 1 Solüsyonu: 50 ml, Reaktif 2 Solüsyonu: 10 ml, Standard 1 Solüsyonu: 10 ml ve Standard 2 Solüsyonu: 10 ml'dir.

30 µl plazma örneklerinin bulunduğu 96'lık plakların (plate) her kuyucuğuna 500 µl Reaktif 1 solüsyonundan ilave edilerek 660 nm'de ilk absorbansı (soğurum) okunmuştur. Daha sonra aynı kuyucuklara 75 µl Reaktif 2 solüsyonundan eklenerek oda sıcaklığında 10 dk. bekletilmiştir. Bekleme sonunda 660 nm'de ikinci kez absorbansı okunmuş ve elde edilen absorbans değerleri ile aşağıdaki bağıntı kullanılarak TAK düzeyleri litre başına milimol Trolox eşdeğeri (mmol Trolox Equiv./l) cinsinden tespit edilmiştir.

$$\text{TAK (mmol Trolox Equiv./l)} = \frac{[(\Delta \text{Standart 1'in değeri}) - (\Delta \text{Örneğin değeri})]}{[(\Delta \text{Standart 1'in değeri}) - (\Delta \text{Standart 2'nin absorbansı})]} \times 20$$

Toplam Oksidan Durum (TOD)

TOD analizlerinde Rel Assay Diagnostics® (Türkiye) firması tarafından üretilen TOS (total oxidant status) ticari kitleri kullanılmıştır. Kit bileşenleri; Reaktif 1 Solüsyonu: 50 ml, Reaktif 2 Solüsyonu: 10 ml, Standard 1 Solüsyonu: 10 ml ve Standard 2 Solüsyonu: 10 ml'dir.

75 µl plazma örneklerinin bulunduğu 96'lık plakların her kuyucuğuna 500 µl Reaktif 1 solüsyonundan ilave edilerek 530 nm'de ilk absorbansı okunduktan sonra aynı kuyucuklara 25 µl Reaktif 2 solüsyonundan eklenerek oda sıcaklığında 10 dk.

bekletilmiştir. Bekleme sonunda 530 nm’de ikinci kez absorbansı okunmuş, elde edilen absorbans değerleri ve aşağıdaki bağıntı kullanılarak mmol TOD düzeyleri litre başına mikromol hidrojen peroksit eşdeğeri ($\mu\text{mol H}_2\text{O}_2$ Equiv./l) cinsinden tespit edildi.

$\text{TOD } (\mu\text{mol H}_2\text{O}_2 \text{ Equiv./l}) = (\Delta\text{Örneğin değeri}/\Delta\text{Standart 2'nin değeri}) \times (\text{Standart 2 değeri})$

3.8.3. Sitotoksisite testleri

Oksitlenmiş ve işlem görmemiş titanyum alaşımlarının sitotoksisite durumları LDH ve MTT testleri kullanılarak araştırılmıştır.

LDH Analizi

LDH analizi, LDH Cytotoxicity Assay kiti (Cayman Chemical Company®, ABD) kullanılarak 24, 48 ve 72 saatlik kültürlerde aşağıdaki protokole göre yapılmıştır.

1. Her bir örnekten 100 μl süpernatant (test tüpü santrifüj edildiğinde üstte kalan düşük yoğunluklu sıvı) alınarak 96 kuyucuklu plaklara aktarılmıştır.
2. Bunların üzerine, taze hazırlanmış 100 μl reaksiyon karışımı eklenip, 30 dk. Süre ile oda sıcaklığında ve karanlıkta bekletilmiştir.
3. İnkübasyon sonrası örneklerin absorbansları 490 nm’ de microplate okuyucu kullanılarak ölçülmüştür.

MTT Analizi

MTT analizi MTT Cell Proliferation Assay kiti (Cayman Chemical Company®, ABD) kullanılarak 24, 48 ve 72 saatlik kültürlerde aşağıdaki protokole göre yapılmıştır.

1. Fibroblast hücrelerinin kültürleri sonlandırıldıktan sonra her bir bölmeye pipet aracılığı ile 10 µL MTT karışımı ilave edilmiş ve hücreler CO₂ etüvünde 3-4 saat 37°C sıcaklıkta inkübe edilmiştir.
2. Kültür ortamı (medyum) hücre tabakasını dağıtmadan dikkatli bir şekilde her bir bölmeden aspire edilmiştir.
3. Her bir bölmeye 100 µL cistal çözücü eklenmiş ve her bir numunenin absorbansı 570 nm' de microplate okuyucu kullanılarak ölçülmüştür.

3.8.4. Genotoksisite testleri

Oksitlenmiş ve işlem görmemiş titanyum alaşımlarının genotoksisite durumlarının araştırılmasında oksidatif DNA hasarı testi olan 8-OH-dG testi, 8-OH-dG ticari kiti (Cayman Chemical Company®, USA) ve tavsiye edilen protokol kullanılarak 24, 48 ve 72 saatlik kültürlerde gerçekleştirilmiştir.

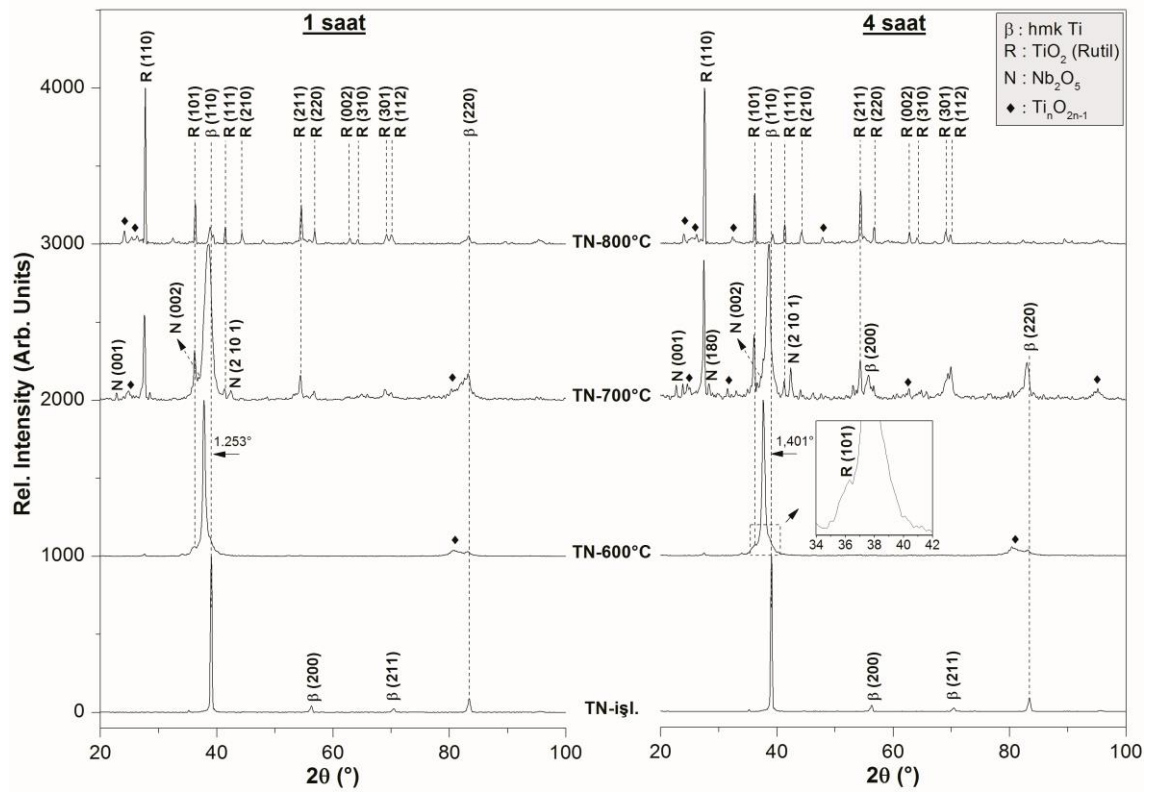
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Ti6Al7Nb ve Ti45Nb alaşımlarına plazma ortamında 600°C, 700°C ve 800°C sıcaklıkların her birinde 1 ve 4 saat süre ile oksitleme işlemleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar şu şekildedir;

4.1. İç Yapı ve Yüzey Analizleri

4.1.1. XRD analizleri

Ti45Nb alaşımına ait işlemsiz ve farklı şartlarda oksitlenmiş numunelere ait XRD grafikleri Şekil 4.1’de verilmiştir.



Şekil 4.1. Ti45Nb alaşımına ait işlemlili ve işlemsiz numunelerin XRD grafiği

Şekil incelendiğinde, işlemsiz Ti45Nb alaşımının tamamen hacim merkezli kübik beta titanyum fazında (#01-089-4913) olduğu görülmektedir. Hem 1 hem de 4 saat süre ile 600°C'ta gerçekleştirilen oksitleme işlemlerinin az miktardaki rutil ve magneli fazları ($\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$) dışında belirgin bir oksit fazı oluşturmadığı ancak $\beta(110)$ yansımasının 1 saatlik işlem süresi için 1,253° ve 4 saatlik işlem süresi için 1,401° sola doğru kaydığı görülmektedir. Yansıma açısının farklı açı değerlerine doğru kayması, kafes parametrelerinin değiştiği anlamına gelmektedir. Denklem 4.1'de verilen Bragg yasası ve Denklem 4.2'de kübik sistemler için verilen bağıntı kullanılarak kafes parametreleri hesaplanabilir.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (4.1)$$

$$d_{hkl} = \frac{a_0}{\sqrt{(h^2 + l^2 + k^2)}} \quad (4.2)$$

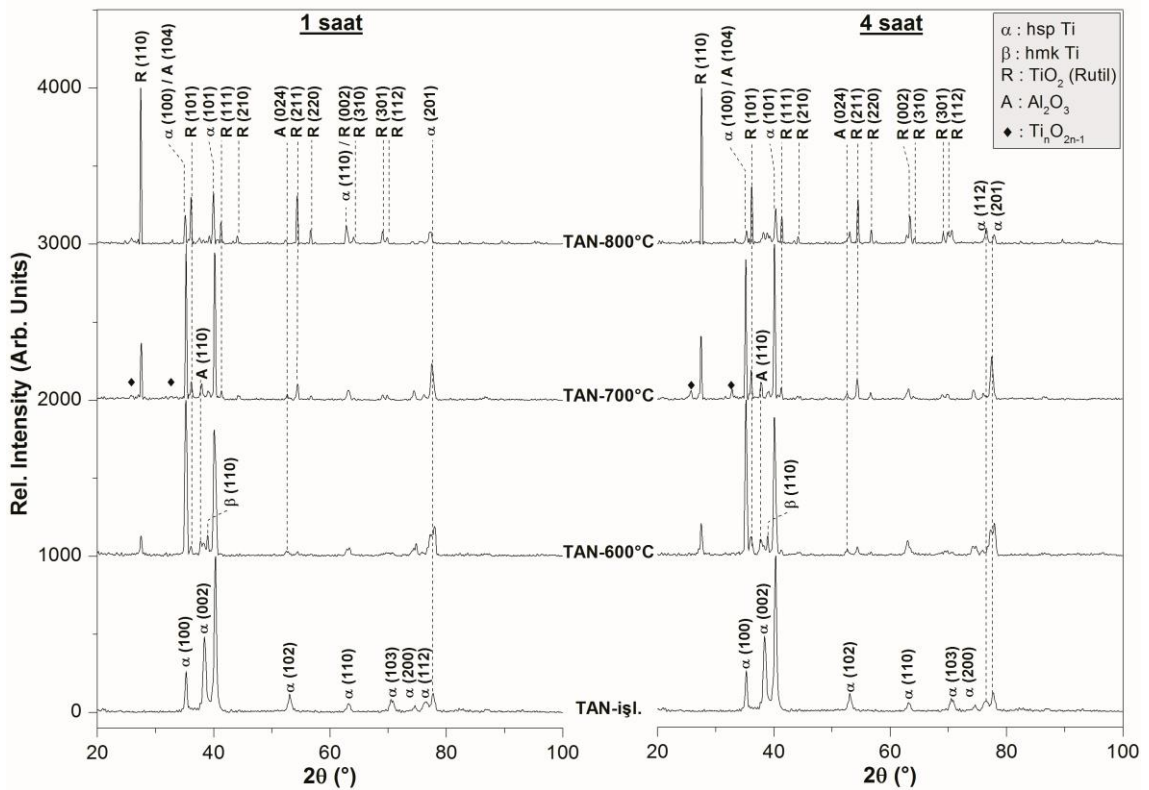
Burada λ dalga boyunu (CuK α için 1,54059 Å), d düzlemler arası mesafeyi, a_0 kübik kafes parametresini, h, l ve k Miller indislerini ve θ yansıma açısını vermektedir. Bu bağıntılara göre hesaplanan kafes parametreleri Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. İşlemsiz ve 600°C'ta işlem gören Ti45Nb alaşımlarının kafes parametreleri

	d	a_0 (Å)	Δ (Å)
TN-isl	2,30455	3,25913	-
TN-601	2,37801	3,36302	0,10389
TN-604	2,38702	3,37576	0,11663

Çizelge 4.1'de görüldüğü gibi yansıma açılarının daha küçük derecelere doğru kayması kafes parametrelerinin büyümesinin bir sonucudur. Bunun sebebi, malzeme yüzeyine difüze olan oksijen atomlarının ara yerlere yerleşerek bası gerilmeleri oluşturması ve kafes yapısını genişletmesidir. Kafes parametrelerindeki artma miktarları (Δ) incelendiğinde, işlem süresinin 1 saatten 4 saate çıkmasının kafes parametresindeki

büyümeyi fazla olmamakla birlikte bir miktar daha arttırdığı görülmektedir. Diğer bir ifade ile yüzey bölgesi oksitleme işleminin ilk saati sonunda doygunluğa yaklaşmıştır. İşlem sıcaklığının 700°C'a yükselmesi ile alaşım yüzeyinde başta rutil (110) (#00-021-1276) olmak üzere oksit fazlarının da oluştuğu görülmektedir. Söz konusu oksitlerin içerisinde farklı magneli fazlarının yanı sıra niyobyum oksit (Nb_2O_5 #00-030-0873) de fazla olmamakla birlikte mevcuttur. İşlem süresinin 4 saate çıkması ile söz konusu fazların şiddetleri de artmıştır. Beta titanyumunun (110) yansımasındaki kayma miktarı 700°C'ta çok daha azdır ancak yansıma genişlemiştir. Yansımalarındaki bu tarz genişlemeler; artık gerilmeler, tane küçülmesi, dislokasyonlar, istif hataları, farklı fazlara ait yansımaların üst üste gelmesi veya sınırlı krsitallik gösteren amorf yapılar gibi çeşitli nedenlerden meydana gelmektedir. 800°C sıcaklıkta işlem görmüş numunelerde artık taban malzemeden neredeyse hiç yansıma alınamadığı ve yüzeyin neredeyse tamamen rutil TiO_2 fazından oluştuğu, işlem süresinin artması ile yüzeydeki faz yapısı değişmemekle birlikte, faz yoğunluğunun arttığı görülmektedir.



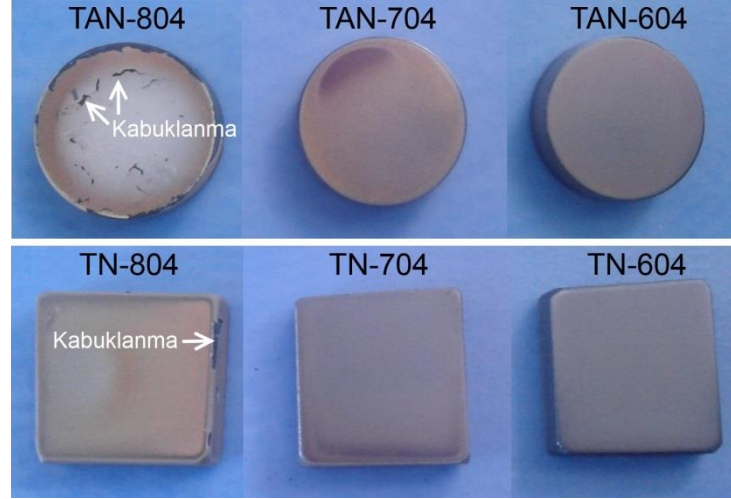
Şekil 4.2. Ti6Al7Nb alaşımına ait işlemlili ve işlemsiz numunelerin XRD grafiği

Ti6Al7Nb alaşımına ait işlemli ve işlemsiz numunelerin XRD grafiği şekil 4.2’de verilmiştir. İşlemsiz alaşım alfa+beta yapısında olmasına karşın XRD analizinde belirgin bir beta fazına rastlanmamıştır. Bu durumun sebebi, $\beta(110)$ yansımasının $\alpha(002)$ ve $\alpha(101)$ (#00-044-1294) yansımalarının arasında kalmasıdır. 600°C sıcaklıkta plazma oksitleme uygulanmış numunelerde $\alpha(002)$ yansıması kaybolduğundan $\beta(110)$ yansıması görülebilir hale gelmiştir. Bu sıcaklıkta yüzeyde rutil-TiO₂ fazının oluşmaya başladığı görölmektedir. Ayrıca başta $\alpha(100)$ yansıması ile akışık Al₂O₃(104) (#00-046-1212) yansıması olmak üzere Al₂O₃ fazının oluşumu da görölebilmektedir. İşlem süresinin 4 saat olduğu durumda, faz türlerinde belirgin bir farklılık olmaksızın yansıma şiddetleri artmıştır.

700°C sıcaklıkta işlem gören numunelere ait XRD grafiği incelendiğinde, rutil-TiO₂ fazı miktarının arttığı ve Al₂O₃(110) ve bazı magneli fazı yansımalarının da belirgin hale geldiği görölmektedir. İşlem süresinin artışı yansıma şiddetlerini arttırmıştır. İşlem sıcaklığının 800°C’a çıkması ile yüzeyde rutil-TiO₂ fazı baskın hale gelmiş, taban malzemeden alınan yansımalar oldukça azalmıştır. Bu durum yüzeydeki Al₂O₃ de barındıran rutil ağırlıklı tabakanın oldukça kalın olduğu şeklinde yorumlanabilir. Ti6Al7Nb alaşımının plazma oksitlemesi işleminde niyobyuma ait herhangi bir yapıya rastlanmaması, söz konusu fazların XRD analizi ile görölemeyecek kadar az veya ince olduğu anlamına gelebilir çünkü bu alaşımın yüzeyindeki nanometrik doğal oksit tabakasında Nb₂O₅ fazı olduğu bilinmektedir (Milosev *et al.* 2008; Al-Mobarak *et al.* 2011).

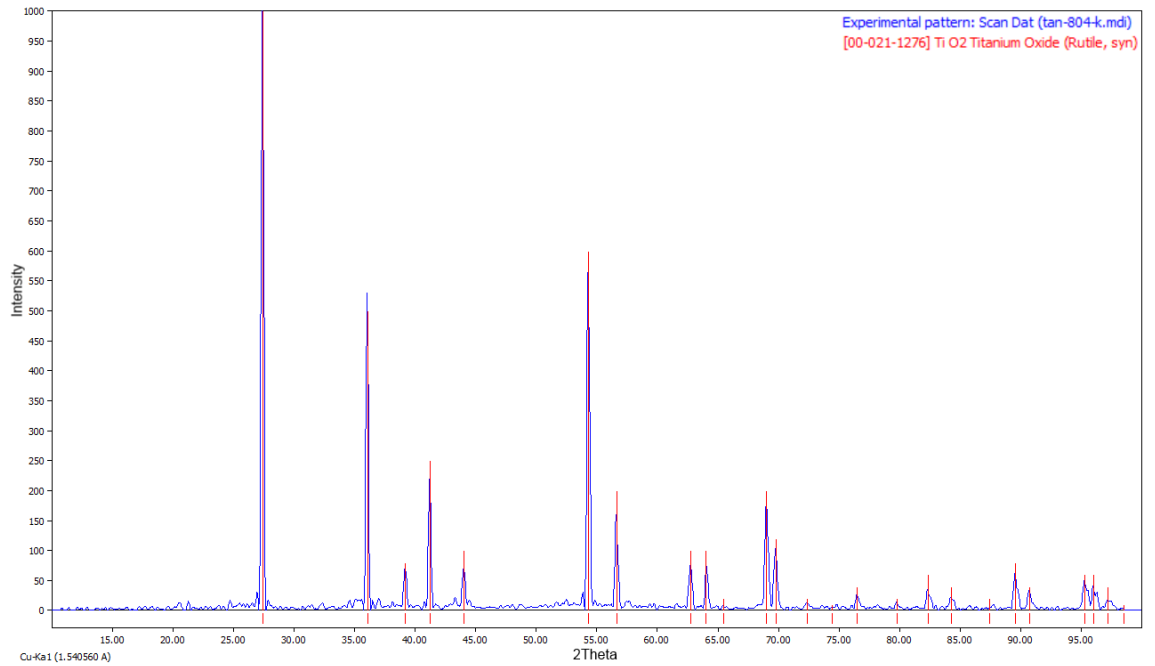
XRD sonuçlarına göre, hem Ti45Nb hem de Ti6Al7Nb alaşımlarının plazma oksitlemesinde, oksijen kısmi basıncı ve sıcaklığın yüksek olmasından dolayı TiO₂’in rutil dışındaki diğer formlarına (anataz ve brookite) rastlanmamıştır ve işlem sıcaklığı arttıa yüzeyde oluşan rutil-TiO₂ tabakası kalınlığı da artmaktadır. Bilindiği üzere TiO₂ tabakalarının kalınlığı arttıa yüzeye olan yapışmaları da zayıflamaktadır. Bu zayıflamanın sebebi, tabaka ile taban malzeme arasındaki ısıl genleşme katsayıları farkının büyük olmasıdır (Oshida 2010). Nitekim 800°C’ta işlem görmüş numunelerin yüzeylerinde, Ti6Al7Nb alaşımı numunelerde daha belirgin olmak üzere, söz konusu

tabakanın kabuklar halinde döküldüğü gözlemlenmiştir. Şekil 4.3'te verilen 4 saatlik sürede işlem gören numunelerin resimlerinde bu kabuklanma görülebilmektedir.



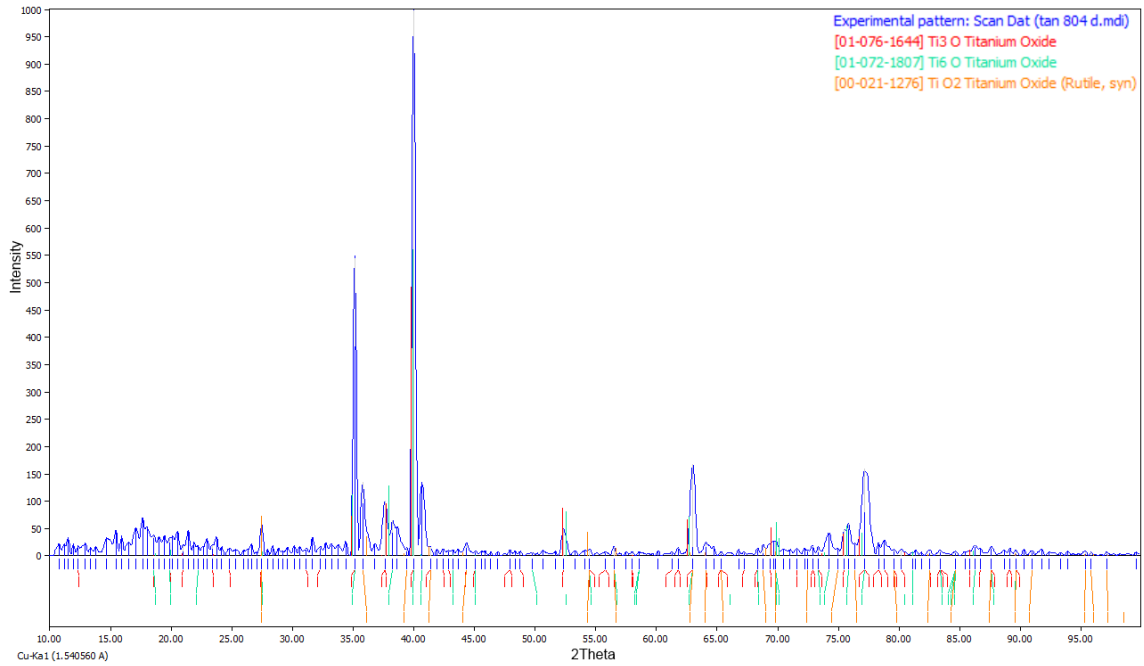
Şekil 4.3. Farklı sıcaklıklarda 4 saat işlem gören numunelerin yüzey resimleri

Oluşan bu kabuğa ait XRD grafiğinin, rutil-TiO₂ standart kartı ile karşılaştırılması Şekil 4.4'te verilmiştir. Buna göre söz konusu kabuk tamamıyla rutil fazından oluşmaktadır.



Şekil 4.4. 800°C'ta işlem görmüş numune yüzeylerindeki kabuğa ait XRD grafiği

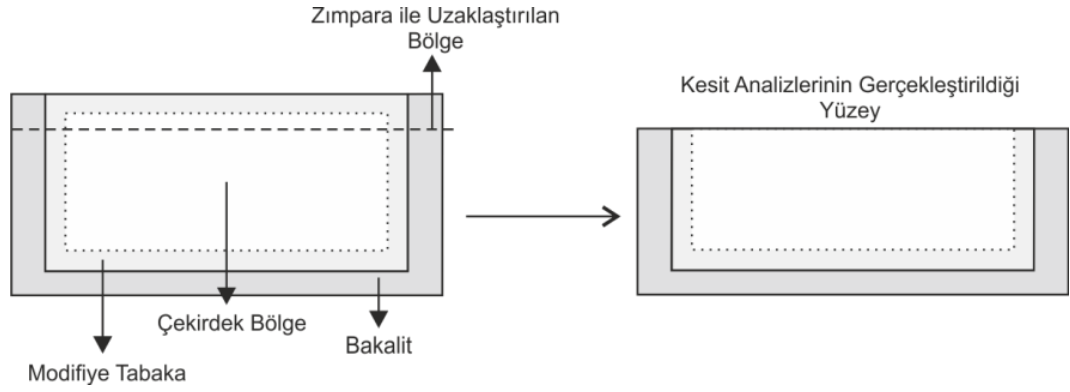
Bu kabuğun altında ise siyah renkli bir yüzey bulunmaktadır. TAN-804 numunesinden alınan bu siyah yüzeye ait XRD grafiği Şekil 4.5'te verilmiştir ve yüzey büyük oranda titanyumun yarı kararlı oksitlerinden oluşmaktadır. 800°C'ta işlem görmüş diğer numunelerde de benzer sonuçlar alınmıştır. XRD sonucuna göre hesaplanan faz oranları şu şekildedir; Ti_3O %75,00, Ti_6O %17,9 ve rutil- TiO_2 %7,2.



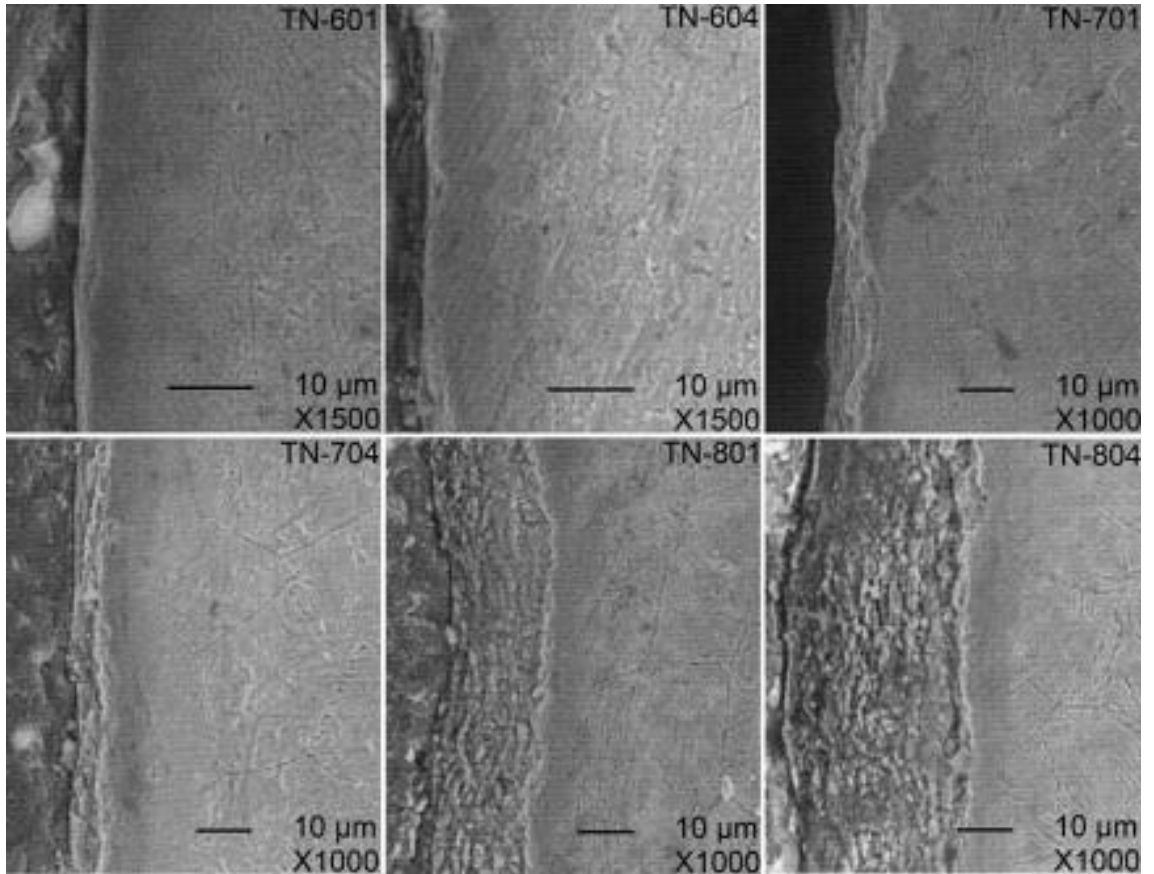
Şekil 4.5. TAN-804 numunesinde kabuk altı yüzeye ait XRD grafiği

4.1.2. Kesit analizleri

Numune yüzeylerinde plazma oksitleme işlemi neticesinde oluşan yapıların ayrıntılı olarak incelenebilmesi amacıyla numunelerin kesitleri üzerinde analizler gerçekleştirilmiştir. Kesitlerin hazırlanabilmesi amacıyla numuneler akrilik bakalit içerisine alındıktan sonra işlem görmüş yüzeyleri, işlemleri tabakaların tamamen kaldırıldığından emin olunana kadar ıslak zımpara ile zımparalanmış ve, farklı iç yapıların bir kontrast oluşturabilmesi amacıyla kimyasal olarak dağlanmış. Kesitin elde edilmesine dair şematik gösterim Şekil 4.6'da verilmiştir.



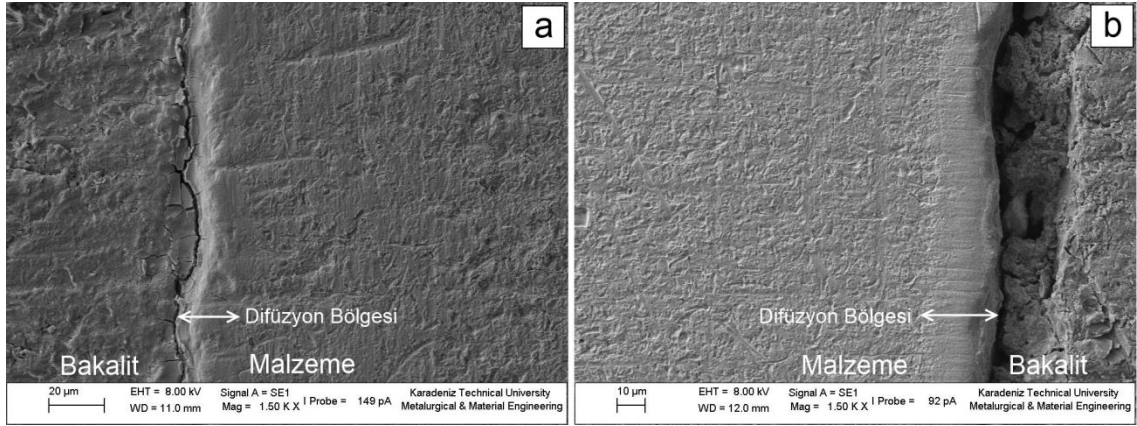
Şekil 4.6. Kesit hazırlanmasının şematik gösterimi



Şekil 4.7. Ti45Nb alaşımında plazma oksitleme ile elde edilen yüzey tabakaları

Şekil 4.7’de Ti45Nb alaşımının farklı sıcaklık ve sürelerde plazma oksitlemesi ile elde edilen yüzey tabakalarına ait SEM görüntüleri verilmiştir. 600°C sıcaklıkta 1 ve 4 saat süre ile oksitlenen numunelerde bir beyaz tabaka oluşumu gözlenmemiştir. 1 saatlik işlemin sonunda yaklaşık kalınlığı 10-12 µm olan bir difüzyon tabakası oluşurken, işlem

süresinin 4 saate çıkması ile difüzyon tabakası kalınlığının da 13-15 μm 'ye ulaştığı görülmektedir. Şekil 4.8'de bu numunelere ait daha ayrıntılı kesit SEM resimleri verilmiştir.

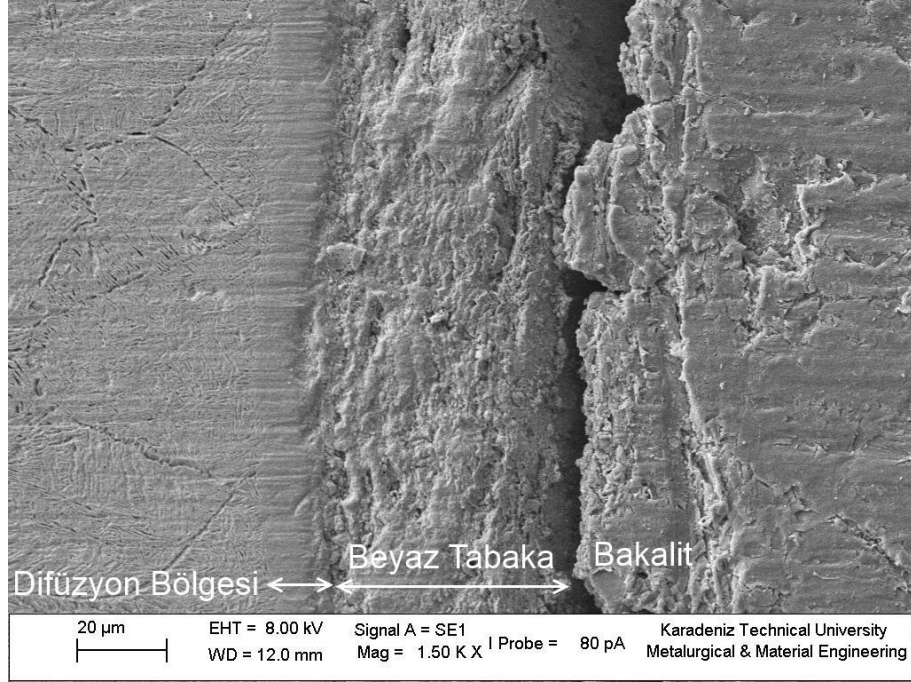


Şekil 4.8. TN-601 (a) ve TN-604 (b) numunelerine ait kesit resimleri

700°C sıcaklıkta işlem görmüş numunelerde difüzyon tabakasının üzerinde beyaz tabaka görülmeye başlanmıştır. 1 saat işlem gören numunede beyaz tabaka kalınlığı 1-2 μm iken, 4 saat işlem görmüş numunede 6-8 μm 'ye kadar çıkmıştır. Her iki numunede de bu beyaz tabakanın altındaki difüzyon bölgesi görülebilmektedir. Difüzyon bölgesi kalınlıkları yaklaşık aynı olup, 10-12 μm kadardır.

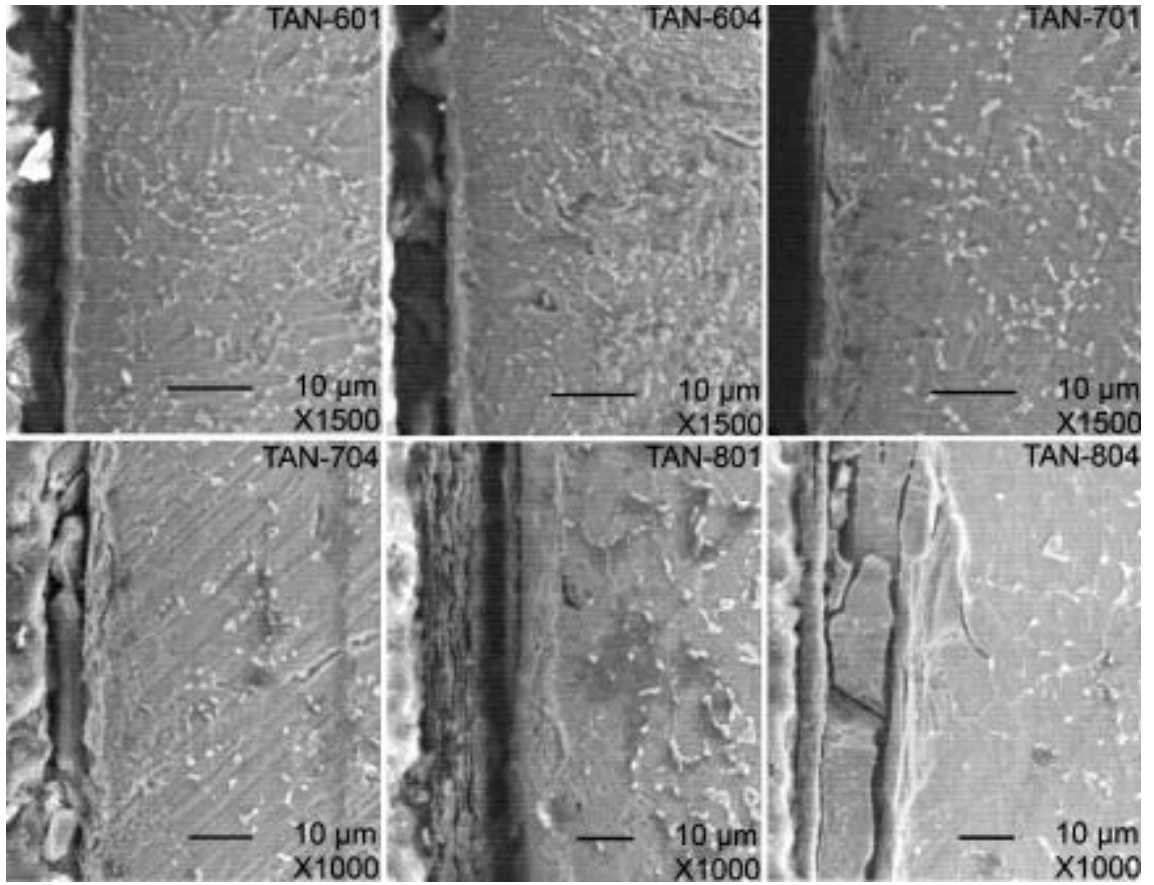
İşlem sıcaklığının 800°C'a çıkmasıyla, beyaz tabaka kalınlığı kayda değer miktarda artmıştır. Tabaka kalınlığı 1 saat işlem gören numunede 20-22 μm iken, 4 saatlik işlem sonunda 30-35 μm 'ye ulaşmıştır. Bu numunelerde de beyaz tabakanın altında 10-12 μm kadar kalınlığa sahip olan difüzyon bölgesi mevcuttur.

Beyaz tabakanın neredeyse tamamen rutil-TiO₂ fazından oluştuğu XRD sonuçlarından da anlaşılmaktadır. Kalınlığın artması ile bu tabaka kırılğan bir hale gelmiştir. Şekil 4.9'da TN-804 numunesine ait daha ayrıntılı bir kesit resmi verilmiştir. TiO₂ tabakasının bakalite olan yapışmasındaki zayıflık da bu resimde görülebilir.

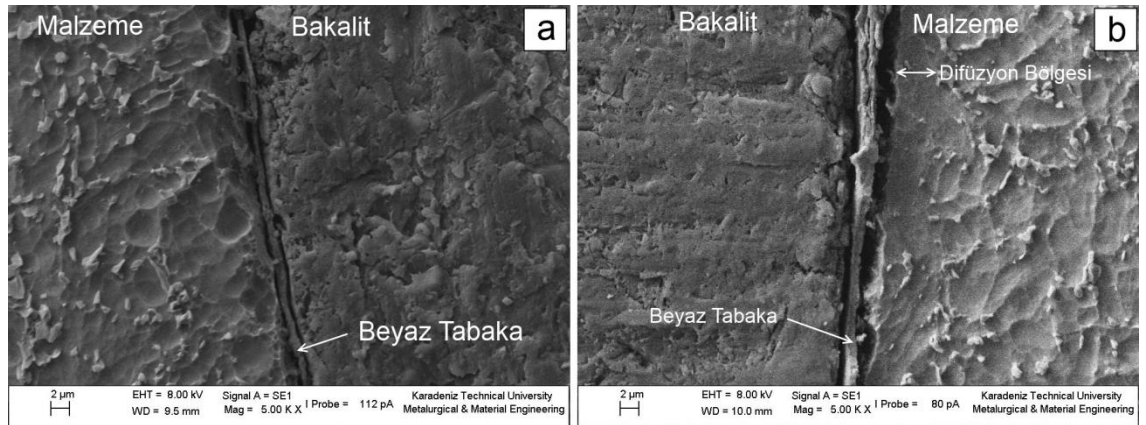


Şekil 4.9. TN-804 numunesine ait kesit görüntüsü

Ti6Al7Nb alaşımının plazma oksitlemesi ile elde edilen yüzey yapılarına ait kesit SEM görüntüleri Şekil 4.10'da verilmiştir. Tüm numunelerin yüzeylerinde kalınlığı işlem sıcaklık ve süresine bağlı olarak değişen bir beyaz tabakanın varlığı görülebilmektedir. 600°C'ta işlem gören numunelerin yüzeylerindeki beyaz tabaka ve altındaki difüzyon tabakası görsel olarak çok belirgin değildir. 700°C sıcaklıkta beyaz tabaka oluşumu daha belirgindir. 1 saatlik işlem görmüş numunelerde tabaka kalınlığı 1-2 µm iken, 4 saat işlem gören numunelerde 4-6 µm seviyesindedir. 700°C sıcaklıkta 4 saat işlem gören numune yüzeyinde beyaz tabakanın oldukça kırılgan olduğu görülmektedir. Tabakanın kırılgan yapısı 800°C sıcaklıkta çok daha belirgin bir haldedir. Bu sıcaklıkta 1 ve 4 saat işlem gören numunelerde tabaka kalınlığı yaklaşık aynı olup 18-20 µm civarındadır. 1 saat işlem gören numuneye ait tabakanın numune yüzeyine paralel katmanlar halinde oluştuğu ancak taban malzemeye olan yapışmasının zayıf olduğu görülmektedir. Beyaz tabakanın altında yaklaşık 10 µm kalınlığındaki difüzyon bölgesi de belirgindir. 4 saat işlem gören numunede ise tabaka daha kompakt olmakla birlikte yüzey normalinde kırılmalar olduğu ve yine taban malzemeye olan yapışmasının zayıf olduğu tespit edilmiştir. TAN-601 ve TAN-604 numuneleri için beyaz tabaka SEM görüntüsü Şekil 4.11'de verilmiştir.



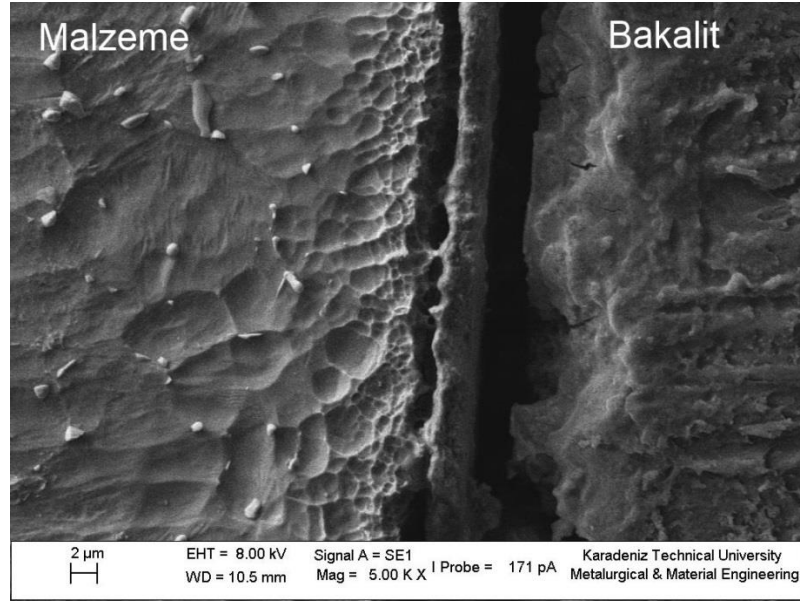
Şekil 4.10. Ti6Al7Nb alaşımında plazma oksitleme ile elde edilen yüzey tabakaları



Şekil 4.11. TAN-601 (a) ve TAN-604 (b) numunelerine ait kesit resimleri

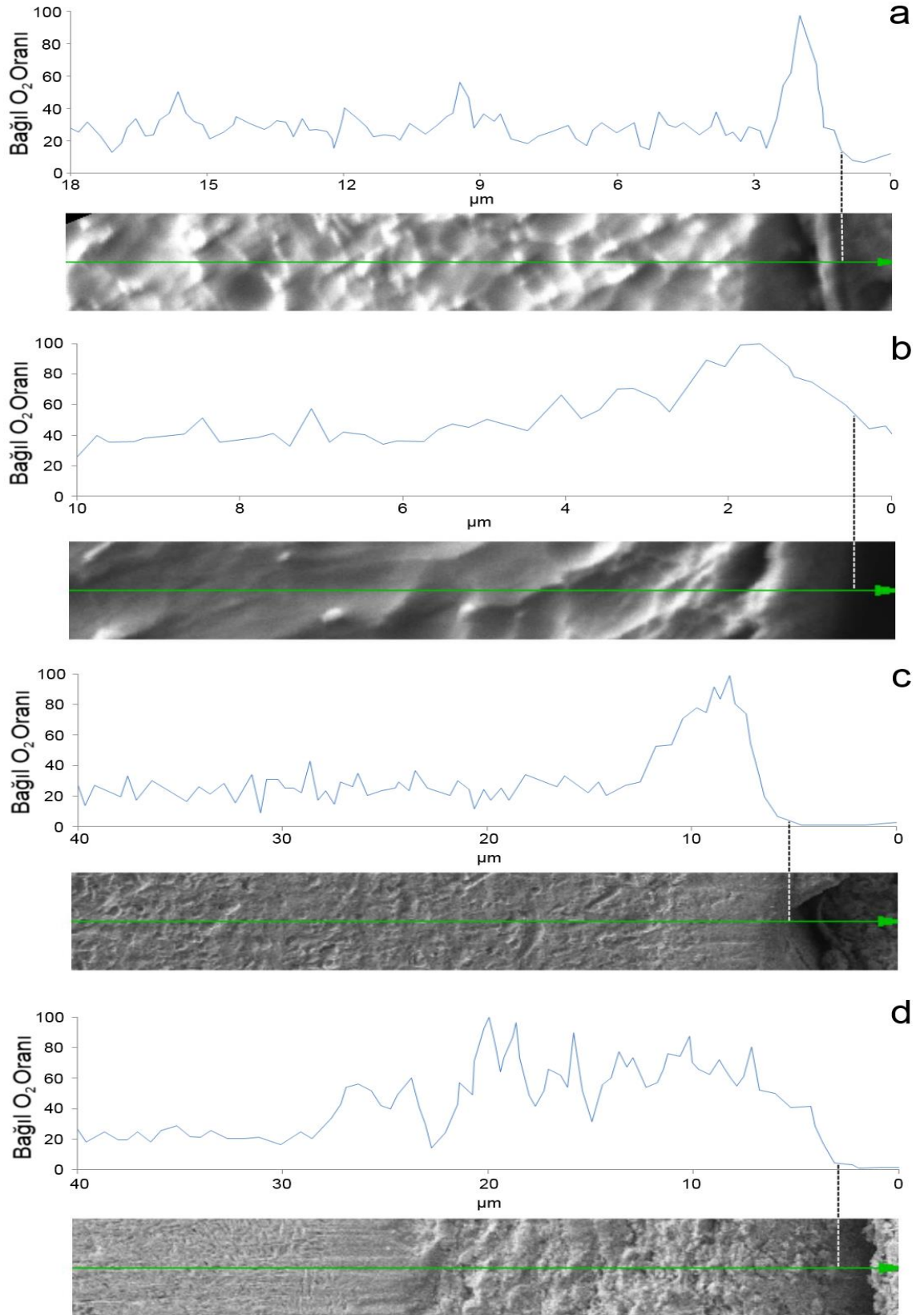
Şekil 4.11 incelendiğinde, 600°C sıcaklıkta oksitlenmiş Ti6Al7Nb alaşımı numunelerin yüzeyinde oluşan yaklaşık 1 µm kalınlığındaki beyaz tabaka ve 4 saat işlem gören numunede yaklaşık 3-4 µm'lik difüzyon bölgesi görülebilmektedir. Şekil 4.12'de TAN-

704 numunesine ait daha yüksek büyütme bir kesit SEM resmi verilmiştir. Şekilde, beyaz tabakanın zayıf yapışma özelliği açıkça görülmektedir. Ayrıca, tabakanın hemen altında ince taneli bir bölge de dikkat çekmektedir.



Şekil 4.12. TAN-704 numunesine ait kesit görüntüsü

Şekil 4.13'te 4 farklı numunedan alınan ve oksijen elementi miktarını bağıl olarak gösteren çizgisel EDS analizi sonuçları verilmiştir. Şekilde bakalit ile numune ara yüzeyi kesikli çizgiler ile ifade edilmiştir. Sayısal değerler en yüksek oksijen miktarının 100 birim kabul edilmesi şeklinde bağıl olduğundan, her numune ancak kendi içinde değerlendirilebilmekte, yani diğerleri ile karşılaştırılamamaktadır. Numune kesitlerinde beyaz tabaka ve/veya difüzyon bölgelerinde oksijen miktarının arttığı görülmektedir. TAN-601 numunesinde oksijen artışı sadece beyaz tabaka ve hemen altındaki birkaç mikronluk bölgede iken, TAN-704 numunesinde en büyük oksijen değeri yine beyaz tabakada olmakla birlikte numunenin içinden yüzeyinde doğru kademeli bir artış vardır. TN-604 numunesinde beyaz tabaka yoktur ve oksijen artışı sadece difüzyon bölgesinde mevcuttur. TN-804 numunesinde ise geniş beyaz tabaka ve altındaki difüzyon bölgesinde oksijen yoğunluğu yüksektir. Difüzyon bölgesi ile beyaz tabaka ara yüzeyinde oksijen miktarında bir düşüş görülmektedir. Bu düşüş, oksijen miktarı grafiğinde de bu iki bölgenin ayrımının yapılabilmesine olanak sağlamaktadır.



Şekil 4.13. Kesitten alınan çizgisel EDS sonuçları TAN-601 (a), TAN-704 (b), TN-604 (c), TN-804 (d)

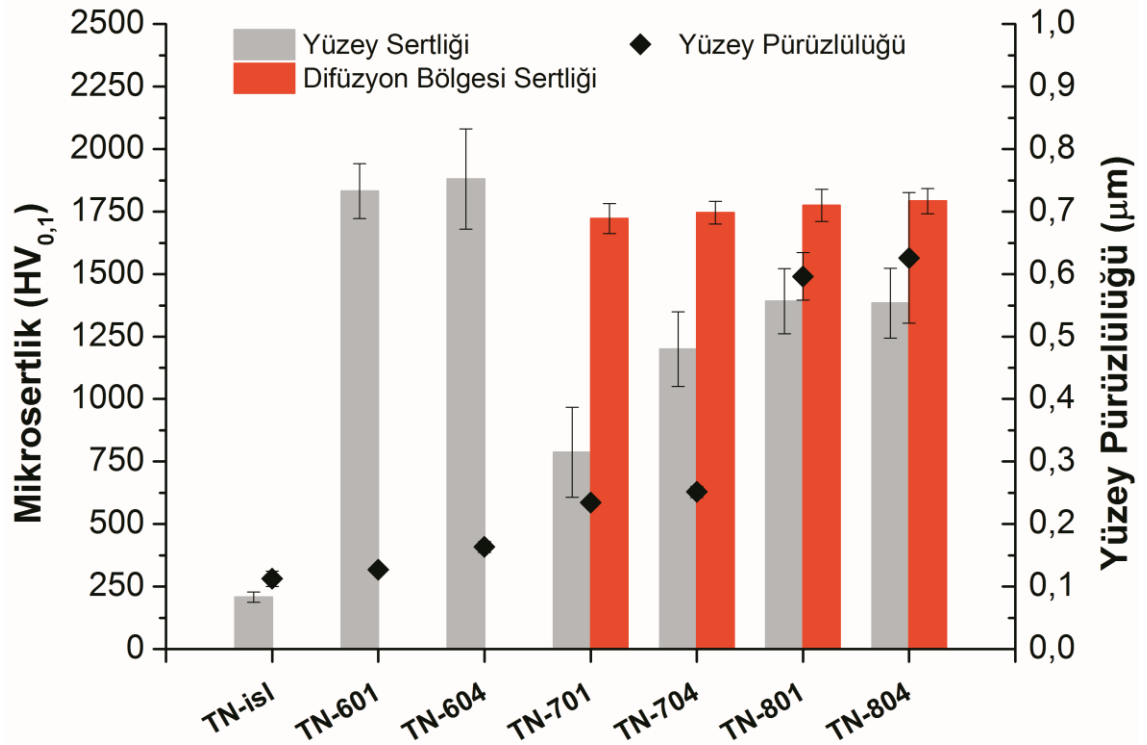
Gerek Ti45Nb ve gerekse Ti6Al7Nb alaşımının plazma ile oksitlenmesi sonucunda Ti45Nb'un 600°C'taki işlemleri hariç olmak üzere sıcaklık ve süre ile artan kalınlıkta bir TiO₂ beyaz tabaka oluştuğu gözlemlenmiştir. Tabakanın kalınlaşması, aslında sıcaklıktan ziyade sıcaklığı arttırmak için arttırılan potansiyel ve dolayısıyla akım yoğunluğu ile ilgilidir. Akım yoğunluğunun artması neticesinde numune yüzeylerine olan iyon ve elektron bombardımanı da artmakta, yüzeyden daha fazla Ti iyonu plazma ortamına geçerek oksijen iyonları ile birleşmekte ve yüzeye kondense olmaktadır.

Benzer bir kabuklanma haline, plazma ve fırın ortamında 900°C sıcaklıkta oksitlenen Ti6Al4V alaşımlarında da rastladığı Borgioli ve arkadaşları (2004) tarafından belirtilmiştir (Borgioli *et al.* 2004). Aynı çalışmada, 700°C sıcaklıkta oksitlenen alaşımların yüzeyinde 1-2 µm kalınlığında bir beyaz tabaka oluştuğu da bildirilmiştir. Yine Borgioli ve arkadaşları (2001) saf titanyumun oksitlenmesinde yüksek sıcaklıklarda oluşan beyaz tabakanın çok katmanlı olduğunu ve artan sıcaklık ile taban malzemeye olan adezyonun azaldığını rapor etmişlerdir. Bunun sebebi olarak da malzeme ile oksit ara yüzeyinde oluşan çeki gerilmelerini ve yüzeydeki oksit hacminin metal hacmine oranını ifade eden Pilling-Bedworth oranının büyük olmasını göstermişlerdir (Borgioli *et al.* 2001).

Titanyumdan üretilmiş implantların oyuk katot (hollow cathode) plazma ortamında oksitlenmesinin gerçekteştirildiği çalışmalarında Silva ve arkadaşları (2006) beyaz tabakanın belirli bir kalınlığı aştığında dökülmeye başladığını ancak bu tabakanın yüzeyin ıslanabilirliğini arttırdığı için daha kısa osseointegrasyon süreleri sağlayacağını belirtmişlerdir (Silva *et al.* 2006).

4.1.3. Mikrosertlik ve pürüzlülük analizleri

Ti45Nb alaşımının işlemsiz ve oksitlenmiş numunelerine ait yüzey Vickers mikrosertlik (100 g) değerleri ve ortalama yüzey pürüzlülükleri (R_a) şekil 4.14'te verilmiştir.

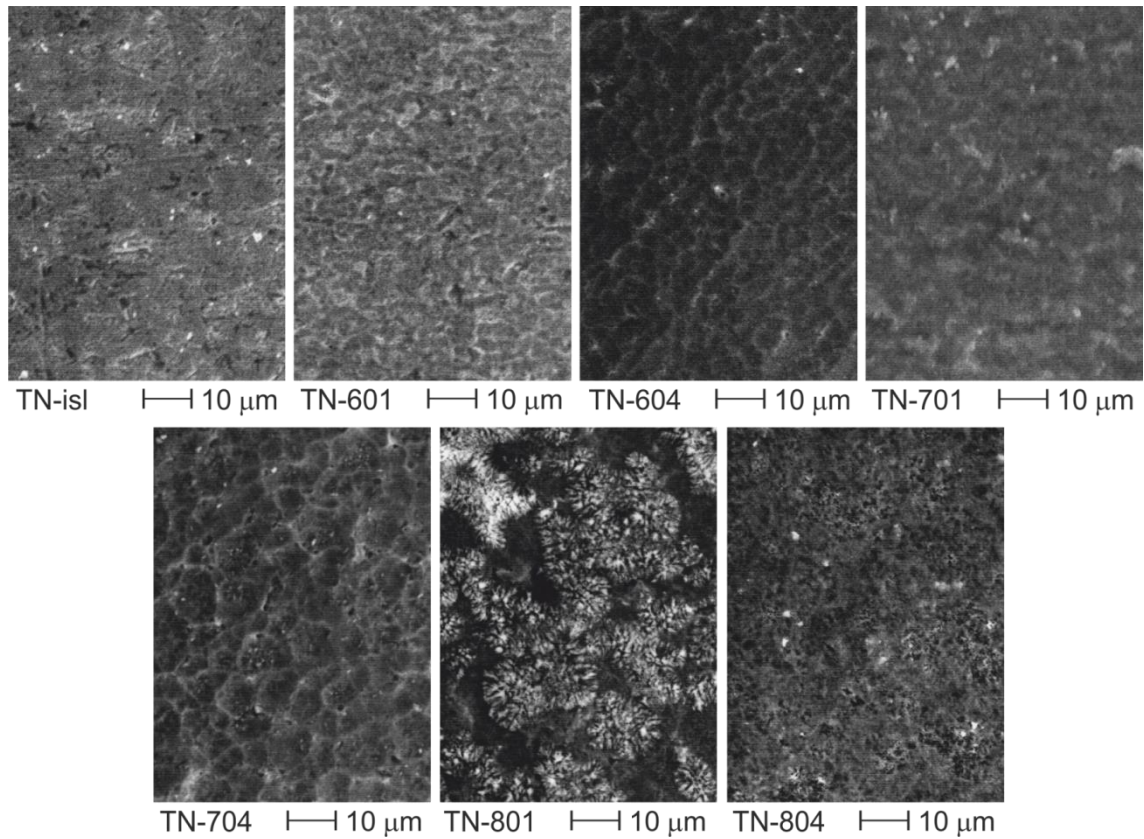


Şekil 4.14. Ti45Nb alaşımına ait yüzey mikrosertlik ve ortalama yüzey pürüzlülüğü değerleri

İşlemsiz alaşımın yüzey sertliği 220 ± 20 HV_{0,1} değerindedir. 600°C sıcaklıkta 1 saat süre ile yapılan oksitleme işlemi neticesinde yüzey sertliği 1830 ± 110 HV_{0,1} değerine kadar çıkmıştır. 4 saatlik işlem süresinde elde edilen sertlik değeri ise 1880 ± 200 HV_{0,1}'dir. Sertlikteki bu yükseliş, kafes yapısında ara yerlere yerleşen oksijen atomlarının kafesi genişleterek bası artık gerilmeleri oluşturmaları ve plastik deformasyon direncini arttırmalarının bir sonucudur. 700°C sıcaklıkta işlem gören numunelerin yüzey sertlikleri 1 ve 4 saatlik sürelerde sırasıyla 790 ± 180 HV_{0,1} ve 1200 ± 150 HV_{0,1}'dir. 800°C'ta 1 ve 4 saat işlem gören numunelerin yüzey sertlikleri ise neredeyse aynı olup sırasıyla 1380 ± 110 HV_{0,1} ve 1390 ± 120 HV_{0,1} olarak ölçülmüştür. Yüzey sertliklerindeki bu düşüş, 700°C ve 800°C sıcaklıklarda oluşan ve Şekil 4.7'de de tespit edilen beyaz tabakanın kırılğan yapısının bir sonucudur. TN-701 numunesinde çok ince olan tabaka kolaylıkla kırılarak ölçülen sertliğin en düşük değerde olmasına sebep olmuştur. Tabaka kalınlığı arttıkça ölçülen sertlik değeri de artmış ancak yine de 600°C'ta işlem gören numunelerden düşük seviyelerde kalmıştır. Bu savın kontrolü amacıyla TN-701, TN-704, TN-801 ve TN-804 numunelerinin yüzeyindeki beyaz tabaka mekanik olarak

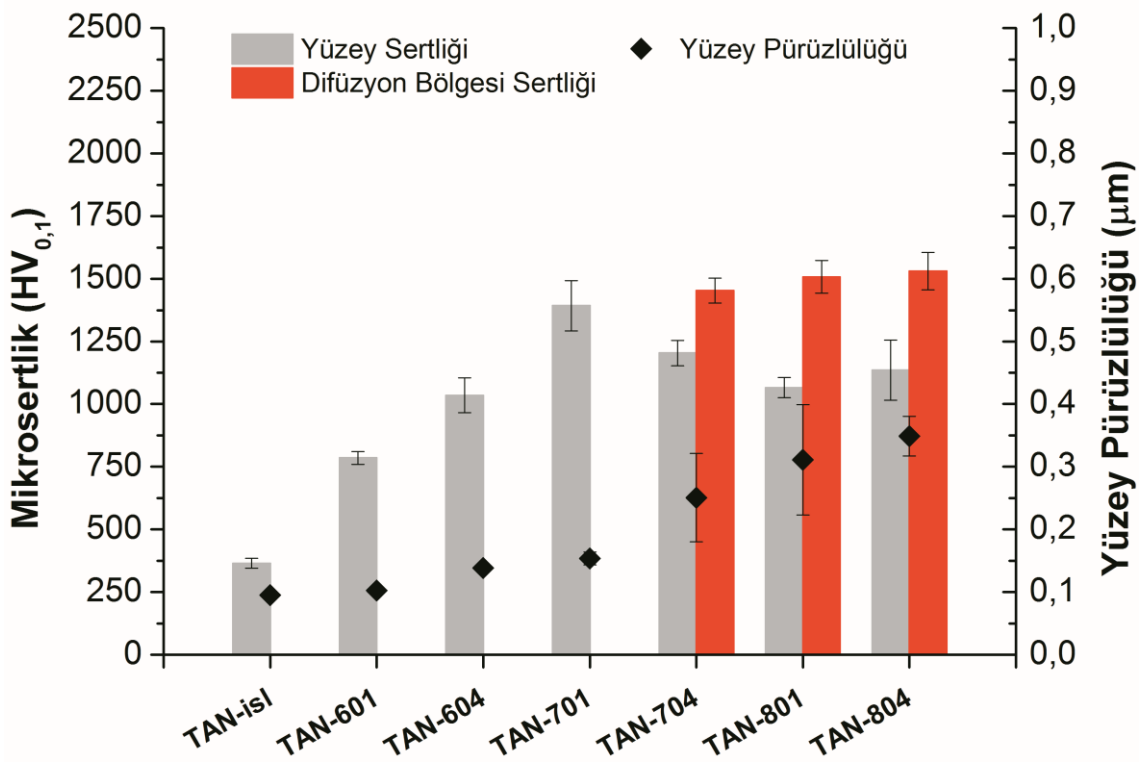
kaldırılarak difüzyon bölgesinden sertlik okuması tekrarlanmıştır. 4 numunede de benzer ve 600°C'ta işlem gören numunelere yakın sertlik değerleri okunmuştur.

Mekanik olarak yüzeyi hazırlanan işlemsiz Ti45Nb alaşımının ortalama yüzey pürüzlülüğü (R_a) $0,11 \pm 0,01$ μm olarak ölçülmüştür. Oksitleme işlemine tabi tutulmuş numunelerde ise yüzey pürüzlülüğünün arttığı gözlenmiştir. Şekil 4.14'te görüldüğü gibi, artma miktarı işlem sıcaklığı ve süresine bağlıdır. Aynı sıcaklıkta işlem süresinin 1 saatten 4 saate çıkması veya aynı sürelerde sıcaklığın artması ile yüzey pürüzlülüğü de artmıştır. Pürüzlülükteki artış miktarı 800°C'ta işlem gören numunelerde çok daha yüksektir. Yüzey pürüzlülüğünün artma nedeni de yine sıcaklık ve dolayısıyla akım yoğunluğunun artması ile yüzeyin iyon ve elektronlar tarafından bombardıman edilme oranındaki artıştır. Şekil 4.15'te Ti45Nb alaşımının işlemsiz ve oksitlenmiş numunelerine ait yüzey SEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 4.15. İşlemsiz ve işlemlili Ti45Nb alaşımına ait yüzey SEM görüntüleri (X1000)

TN-601 ve TN-604 numunelerinde bir beyaz tabaka olmadığından yüzeyleri işlemsiz numuneye ait yüzeye benzemektedir. Sıcaklığın yükselmesiyle oluşan beyaz tabakanın ise boşluklar ihtiva ettiği görülmektedir. 800°C'ta 1 saat işlem gören numunelerin yüzeyinde oluşan tabaka yüzey boyunca homojen olmayan büyük partiküllü adalar halindeyken, 4 saatlik işlem ile daha ince partiküllü ancak daha poroz bir yapı kazanmıştır.

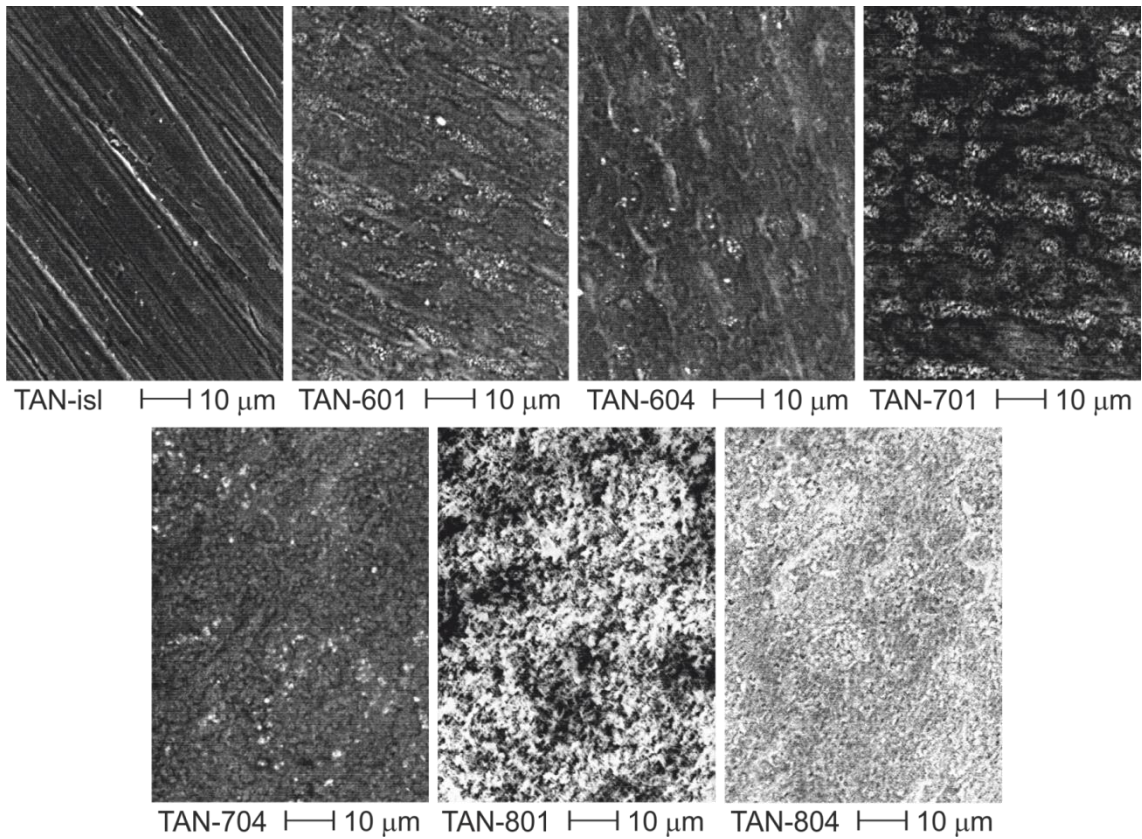


Şekil 4.16. Ti6Al7Nb alaşımına ait yüzey mikrosertlik ve ortalama yüzey pürüzlülüğü değerleri

Şekil 4.16'da Ti6Al7Nb alaşımının işlemsiz ve oksitlenmiş numunelerine ait yüzey mikrosertlik değerleri ve ortalama yüzey pürüzlülükleri verilmiştir. İşlemsiz alaşıma ait yüzey sertliği 365±20 HV_{0,1} değerindedir. 600°C sıcaklıkta 1 saat süre ile yapılan oksitleme işlemi neticesinde yüzey sertliği iki kat kadar artarak 785±25 HV_{0,1} değerine ulaşmıştır. 4 saatlik işlem süresinde sertlik değeri ise 1000 HV_{0,1}'in üzerindedir. Sertlik değerlerinde TAN-701 numunesine kadar işlem sıcaklık ve süresine bağlı olarak doğrusala yakın bir artış görülmektedir. TAN-601, TAN-604 ve TAN-704

numunelerinin yüzeyinde de 1-2 μm kalınlığında bir beyaz tabaka olmasına rağmen bu tabaka sertlik sonuçlarını etkilememiştir. TAN-704, TAN-801 ve TAN-804 numunelerinin yüzey sertliklerinde Ti45Nb alaşımına benzer şekilde kırılgan beyaz tabaka nedeniyle düşüş görülmüştür. Yüzeydeki beyaz tabaka kaldırılmak suretiyle yenilenen sertlik sonuçları, difüzyon bölgesi sertliğinin 1500 HV_{0,1} seviyesinde olduğunu göstermiştir. Bu alaşım için de sertlikteki yükseliş sebebi, kafes içerisine ara yer olarak yerleşen oksijen atomlarının dislokasyon hareketlerini engellemesidir.

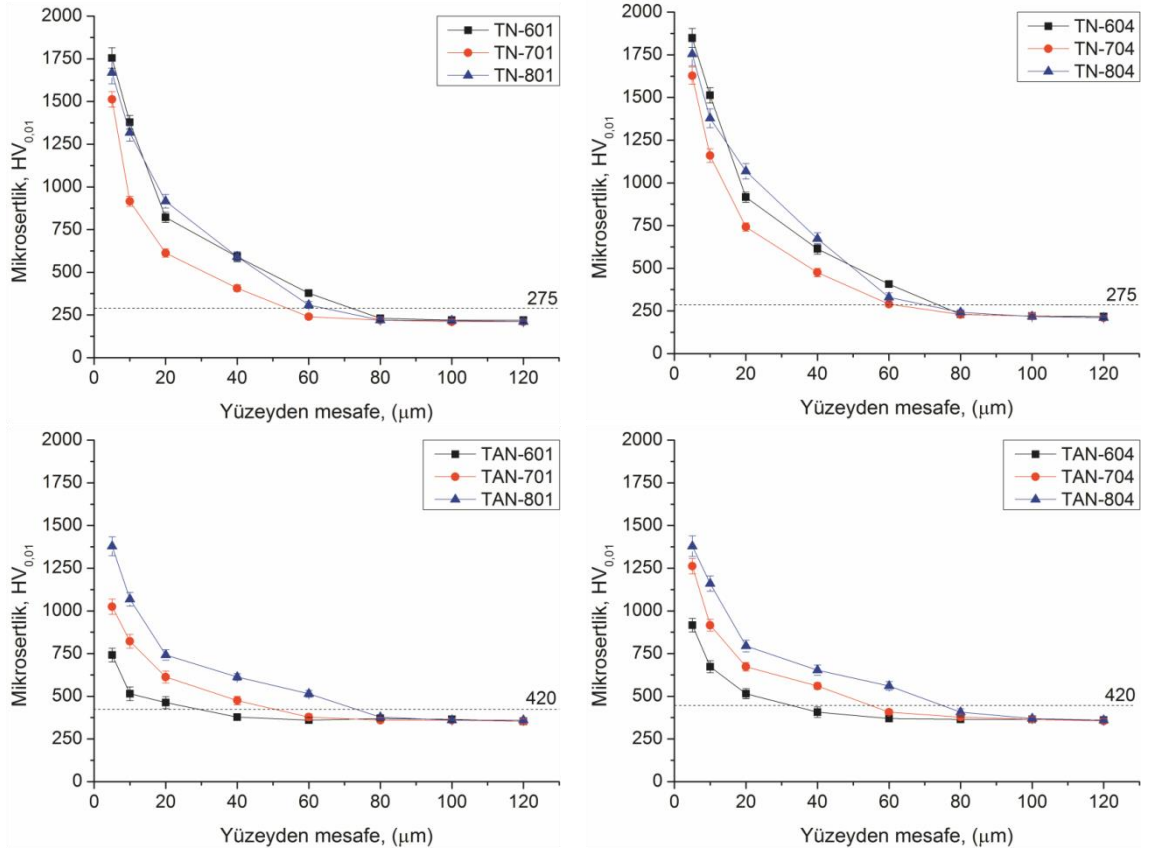
İşlemsiz Ti6Al7Nb alaşımına ait yüzey pürüzlülüğü 0,09 μm seviyesindedir. Oksitleme işlemi neticesinde yine sıcaklık ve süreye bağlı olarak pürüzlülük miktarında artma olduğu tespit edilmiştir ancak bu artış miktarı beyaz tabakanın belirli bir kalınlığa ulaştığı TAN-704 numunesine kadar oldukça düşüktür. Şekil 4.17’de alaşımın işlemsiz ve oksitlenmiş numunelere ait yüzey SEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 4.17. İşlemsiz ve işlemlili Ti6Al7Nb alaşımına ait yüzey SEM görüntüleri (X1000)

İşlemsiz numune yüzeyinde mekanik hazırlıkta son olarak kullanılan 2000 numaralı zımparaya ait izler görülmektedir. 600°C sıcaklıkta işlem gören numunelerde iyon bombardımanının bir etkisi olarak bu izler yok olmuş ancak daha pürüzlü bir yüzey oluşmuştur. TAN-701 numunesinden itibaren yüzeydeki beyaz tabaka (rutil) belirginleşmeye başlamıştır. TAN-801 numunesinde tabakanın oldukça poroz olduğu ancak TAN-804 numunesinde daha yoğun ancak pürüzlü bir tabaka olduğu tespit edilmiştir.

Difüzyon derinliğinin daha iyi anlaşılabilmesi için, numune kesitlerinde, yüzey kısmından başlanarak numunenin içerisine doğru Vickers mikrosertlik ölçümleri yapılmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.18’de verilmiştir. İlk ölçüm noktası, beyaz tabaka varsa bittiği noktanın, yoksa yüzeyin 5 µm uzağıdır. Taban malzeme sertliğinin %10 fazlasına karşılık gelen sertlik değerine ulaşılan nokta difüzyon derinliği olarak kabul edilmiştir. 10 g yük kullanılarak alınan ortalama taban malzeme sertlikleri Ti45Nb ve Ti6Al7Nb alaşımları için sırası ile 250 HV_{0,01} ve 380 HV_{0,01} olup, bu değerlerin %10 fazlası olan sertlik değerleri kullanılmıştır. Buna göre Ti45Nb alaşımı numunelerinde en düşük difüzyon derinliği TN-701 numunesine ait olup, 50 µm’den biraz fazladır. En yüksek difüzyon derinliği ise TN-601, TN-604 ve TN-804 numunelerinde olmak üzere yaklaşık 75 µm civarındadır. 600°C’ta işlem gören numunelerde ilk 20 mikron içerisinde hızlı bir düşüş görülmektedir. Diğer numunelerde düşüş daha yavaştır.



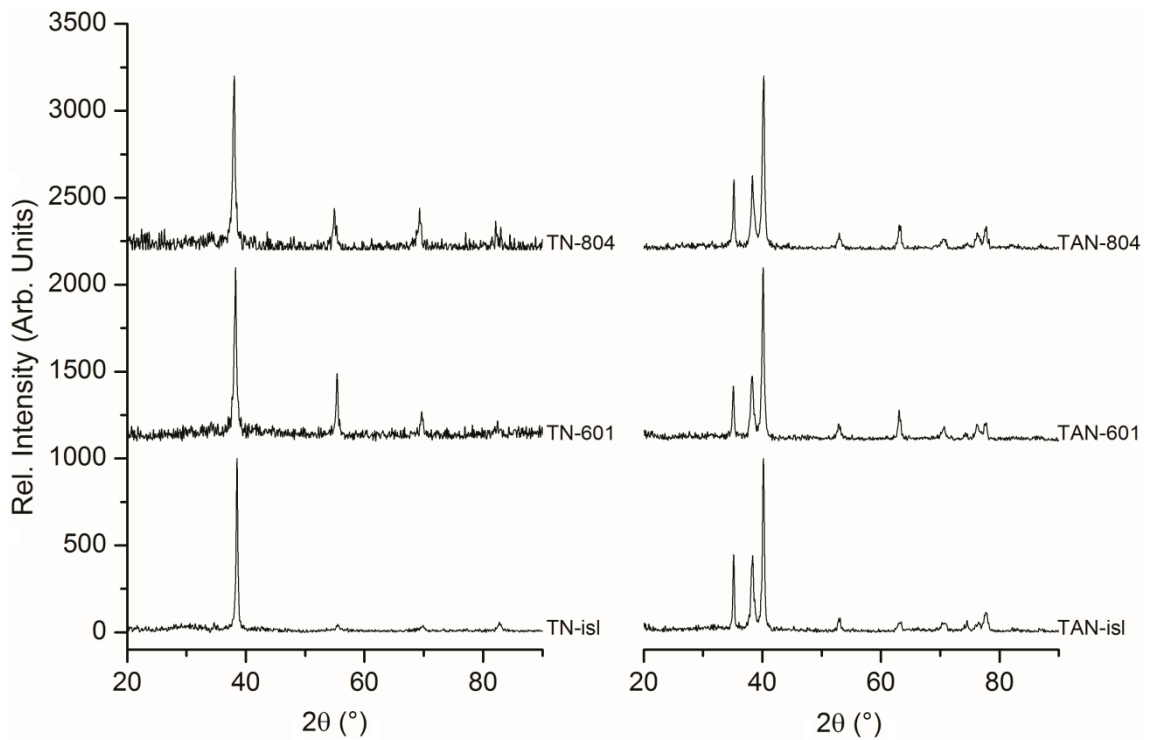
Şekil 4.18. Numune kesitlerinden alınan mikrosertlik değerleri

Ti6Al7Nb alaşımı numunelerinde ise çok daha düşük difüzyon derinlikleri söz konusudur. En düşük değerler 600°C sıcaklıkta işlem gören numunelere ait olup 30 μm civarındadır. 700°C'ta işlem gören numunelerde yaklaşık 50 μm olan difüzyon derinliği 800°C'ta işlem gören numunelerde yaklaşık 75 μm kadardır. Bu sonuçlara göre, Ti6Al7Nb alaşımında difüzyon derinliği işlem süresinden ziyade işlem sıcaklığı ile ilgili görünmektedir.

İşlemsiz Ti6Al7Nb alaşımı sertliğinin işlemsiz Ti45Nb alaşımı sertliğinden yüksek olmasına karşın, oksitleme işlemi ile elde edilen difüzyon bölgesi sertlik artışı ve derinliği Ti45Nb alaşımlarında daha yüksektir. Bu durumun, oksijenin titanyumun beta fazındaki difüzyon oranının alfa fazındakinden daha yüksek olması nedeniyle ortaya çıktığı düşünülmektedir (Sobiecki and Wierzchon 2005). Diğer bir ifadeyle, aynı oksijen kısmi basıncına sahip plazma ortamında beta fazı kolaylıkla doyma noktasına

ulaşabilmekte iken, alfa fazı ulaşamamaktadır. Yapılan bir çalışmada, oksijene doymun beta fazının alfa-beta geçiş sıcaklığının üzerine çıkarılması ile yarı-doygun alfa fazı oluştuğu bildirilmiştir (Rosa 1970). Öte taraftan rutil ağırlıklı beyaz tabaka sertliklerinde her iki alaşımda da benzer sertlik sonuçları görülmektedir. Ancak bu sertlik değerlerinde alaşım yapısına bağlı olarak tabaka içinde bulunan Al_2O_3 gibi diğer fazların da etkili olduğu düşünülmektedir.

İşlem sıcaklığının ısıtma işlem etkisi göstererek malzeme içyapısını etkileyip etkilemediğinin anlaşılabilmesi için, kesitleri alınan numunelerin işlemleri yüzeylerinden uzak orta kısımlarına XRD analizi uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlardan, en düşük ve en yüksek sıcaklık ve sürede işlem gören numunelere ait olanlar Şekil 4.19’da verilmiş olup, numunelerin içyapılarında sıcaklığın etkisi ile herhangi bir değişim olmadığı, yapılan oksitleme işleminin sadece yüzey bölgelerinde etkili olduğu görülmüştür.



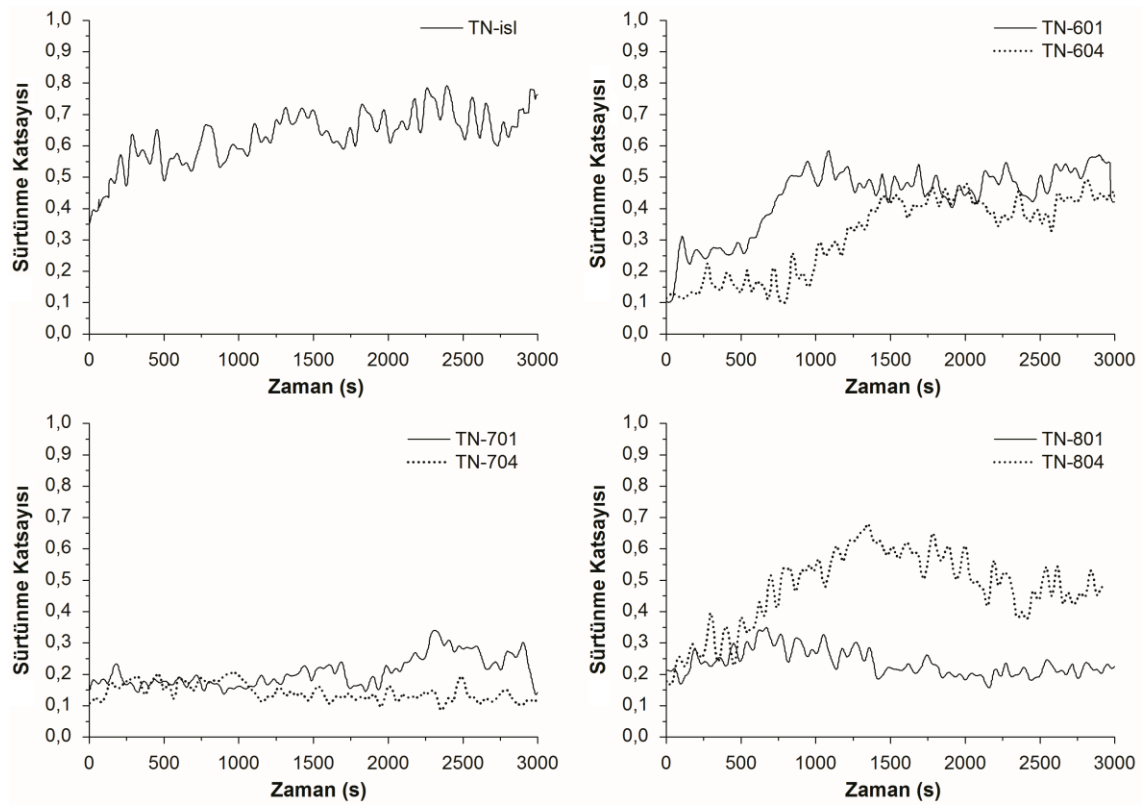
Şekil 4.19. Numune kesitlerine uygulanan XRD analizi sonuçları

4.2. Tribolojik Analizler

İşlemsiz ve farklı şartlarda oksitlenmiş numunelerin tribolojik özelliklerinin belirlenmesinde 5 N'luk normal yük altında oda şartlarında doğrusal zıt yönlü düzlem-pim aşınma (reciprocating ball-on-flat) yöntemi ve aşınma pimi olarak 6 mm çaplı alümina (Al_2O_3) top kullanılmıştır.

4.2.1. Sürtünme analizleri

Şekil 4.20'de, Ti45Nb alaşımının işlemsiz ve işlemlı şartlarına 5 N'luk normal yük ile uygulanan deneyler neticesinde elde edilen sürtünme katsayısı grafikleri verilmiştir.



Şekil 4.20. İşlemlı ve işlemsiz Ti45Nb alaşımının sürtünme katsayıları

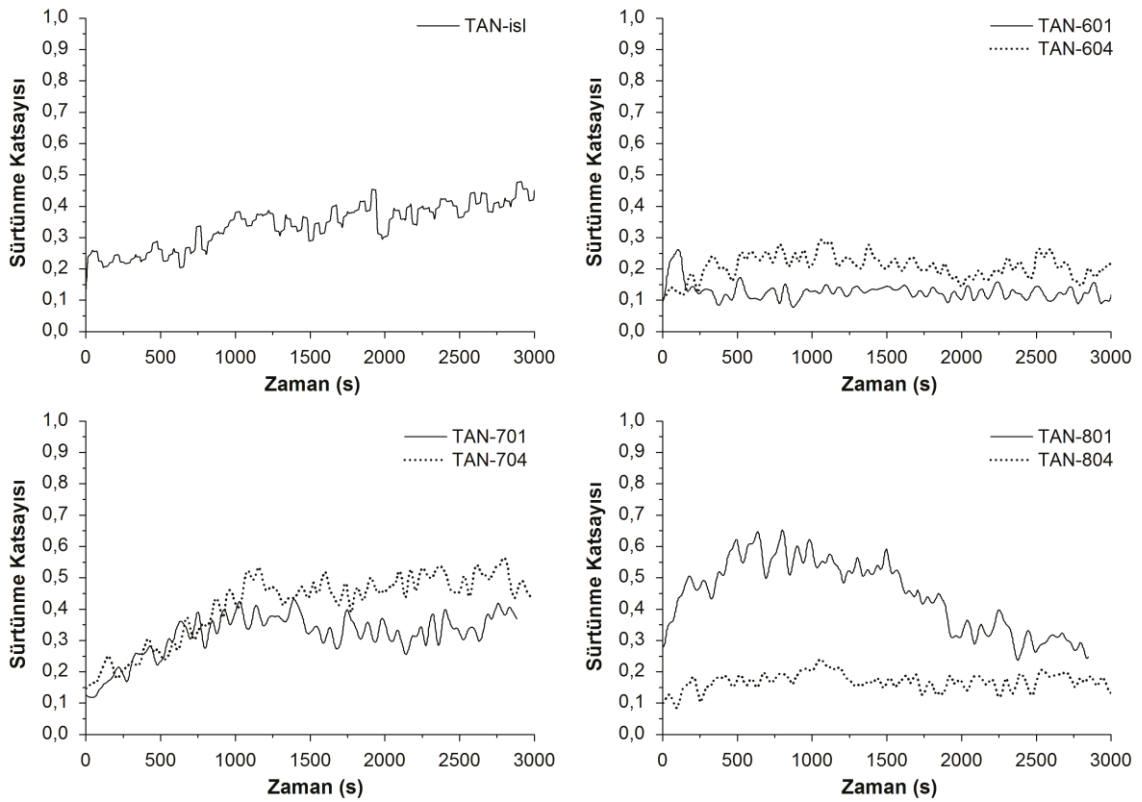
İşlemsiz numunenin sürtünme katsayısı ortalama olarak 0,6 seviyesindedir. Testin başından itibaren test sonuna kadar kararlı olan bir yükseliş eğilimi görülmektedir.

Grafiğin salınımlı yapısı, açığa çıkan aşınma ürünlerinin aşınan yüzeyler arasındaki etkileşimlerinin bir sonucudur. TN-601 numunesinde düşük olarak başlayan sürtünme katsayısı, testin yaklaşık olarak 500. saniyesine kadar 0,25 seviyesinde seyrettikten sonra artmaya başlamış, 1000. saniyesinden itibaren testin sonuna kadar 0,5 seviyesinde kararlı kalmıştır. TN-604 numunesinde de benzer bir davranış görülmekle birlikte ilk 750 saniye boyunca 0,15 civarında seyreden sürtünme katsayısı bu andan itibaren artarak 1500. saniyeden sonra 0,4 seviyesinde testin sonuna kadar kararlılık göstermiştir. TN-601 için 500, TN-604 için 750 saniye süren düşük sürtünme katsayılı bölge, numuneler yüzeyindeki difüzyon bölgesinin aşınmasına kadar olan kısmı göstermektedir. Sonrasında taban malzemeye doğru yaklaşıldıkça sürtünme katsayısının arttığı görülmektedir.

700°C sıcaklıkta işlem gören iki numune de benzer sürtünme davranışları göstermektedir. TN-704 numunesinde sürtünme katsayısı değeri testin başından sonuna kadar 0,15 seviyelerindedir. Ancak TN-701 numunesinde, yaklaşık 1250. saniyeye kadar TN-704'e benzer seyreden sürtünme katsayısı artmaya başlamış, 1750. saniyede tekrar azaldıktan sonra 2000. saniyeden itibaren tekrar artarak 0,25 seviyesine kadar çıkmıştır. Bu durum, önce beyaz ve arkasından difüzyon olmak üzere yüzey tabakalarının aşınarak taban malzemeye doğru yaklaşıldığını ifade etmektedir.

800°C'ta 1 saat işlem gören numune, test boyunca kararlı bir sürtünme katsayısına sahiptir. Testin başlarında bir miktar salınım ve 750. saniyeye kadar artma eğilimi vardır. Bu noktadan sonra sürtünme katsayısında bir düşme ve yaklaşık 1500. saniyeden sonra daha az salınımlı 0,2 seviyesinde kararlı bir eğri söz konusudur. Az salınımlı kararlı hale ulaşılmasında aşınma ile numune yüzeyindeki pürüzlerin tıraşlanarak daha pürüzsüz bir yüzey oluşması etkilidir. 800°C'ta 4 saat işlem gören numunenin grafiği ise 1500. saniyeye kadar sürekli bir artma eğilimi göstermekte, bu noktadan sonra salınımlı bir azalma dikkat çekmektedir. Sürtünme katsayısındaki azalmanın yine aşınma ile azalan yüzey pürüzlülüğünden kaynaklanırken, salınımın yüzeyden koparak sürtünen yüzeyler arasına giren aşınma parçacıkları nedeniyle oluştuğu düşünülmektedir.

Şekil 4.21’de Ti6Al7Nb alaşımının işlemsiz ve işlemlı şartlarının 5 N’luk normal yük altında elde edilen sürtünme katsayısı grafikleri verilmiştir. İşlemsiz numunenin sürtünme katsayısı ortalama olarak 0,3 seviyesindedir. Bu numune de Ti45Nb işlemsiz numunesinde olduğu gibi test boyunca kararlı bir yükselme söz konusudur. Benzer şekilde grafikteki salınım tutunma-kayma davranışı ve açığa çıkan aşınma ürünlerinden kaynaklanmaktadır. TAN-601 ve TAN-604 numunelerinde sürtünme hali benzerdir. Her iki numune de test boyunca kararlı ve düşük sürtünme katsayıları sergilemiştir. TAN-604 numunesinin sürtünme katsayısı 1 saatlik işlem gören numuneden biraz daha fazladır. Bu durum, numunenin yüzey pürüzlülüğünün 1 saatliğe oranla biraz daha yüksek olması ile açıklanabilir.



Şekil 4.21. İşlemlı ve işlemsiz Ti6Al7Nb alaşımının sürtünme katsayıları

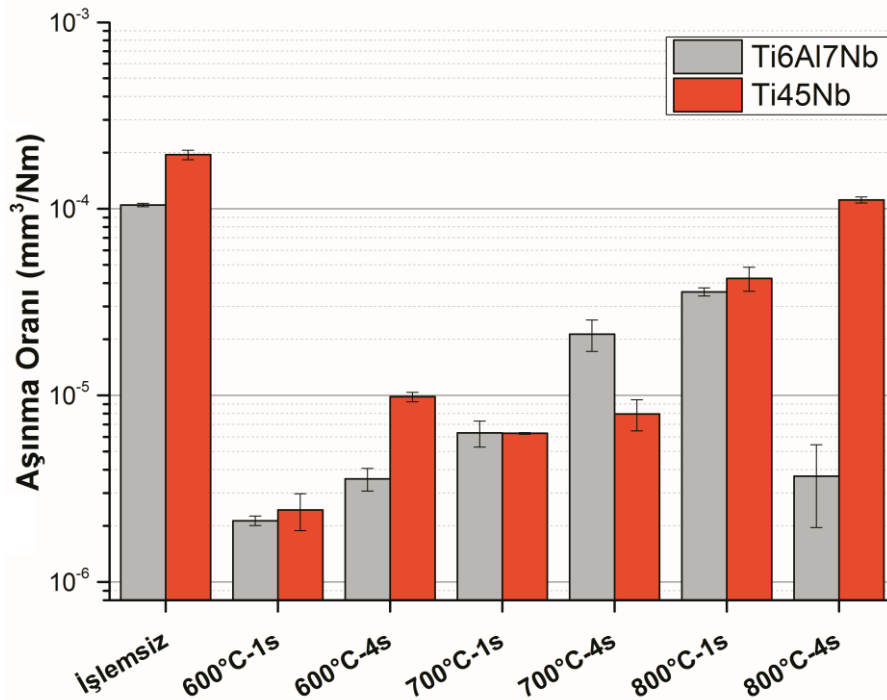
700°C’ta işlem gören numuneler de birbirine benzer davranış göstermiştir. İki numune de testin yaklaşık 1000. saniyesine kadar artan ve bu noktadan sonra sabit kalan sürtünme katsayısı görülmektedir. Bu numunelerde de 4 saat işlem gören 1 saat

işlem görene kıyasla, sırasıyla yaklaşık 0,45 ve 0,35 olmak üzere, daha yüksek bir sürtünme katsayısına sahiptir.

800°C'ta 1 saat işlem gören numune, test boyunca kararlı görünmektedir. Testin başlarında 1250. saniyesine kadar hafif bir artma ve sonrasında doğrusal bir seyir söz konusudur. Aynı sıcaklıkta 4 saat işlem gören numunenin grafiği ise oldukça salınımlı ve kararsızdır. Yaklaşık olarak 750. saniyeye kadar artan ve sonrasında azalma eğilimine giren ancak test sonuna kadar kararlılık göstermeyen bir davranış dikkat çekmektedir. Bu davranış, oldukça kırılgan olan beyaz tabakanın aşınma esnasında parçalanmasıyla açıklanabilir.

4.2.2. Aşınma analizleri

Şekil 4.22'de Ti45Nb ve Ti6Al7Nb alaşımlarının işlemsiz ve oksitlenmiş şartlarına ait aşınma oranlarına ait grafik verilmiştir.



Şekil 4.22. Ti45Nb ve Ti6Al7Nb alaşımlarının işlemsiz ve oksitlenmiş şartlarına ait aşınma oranları

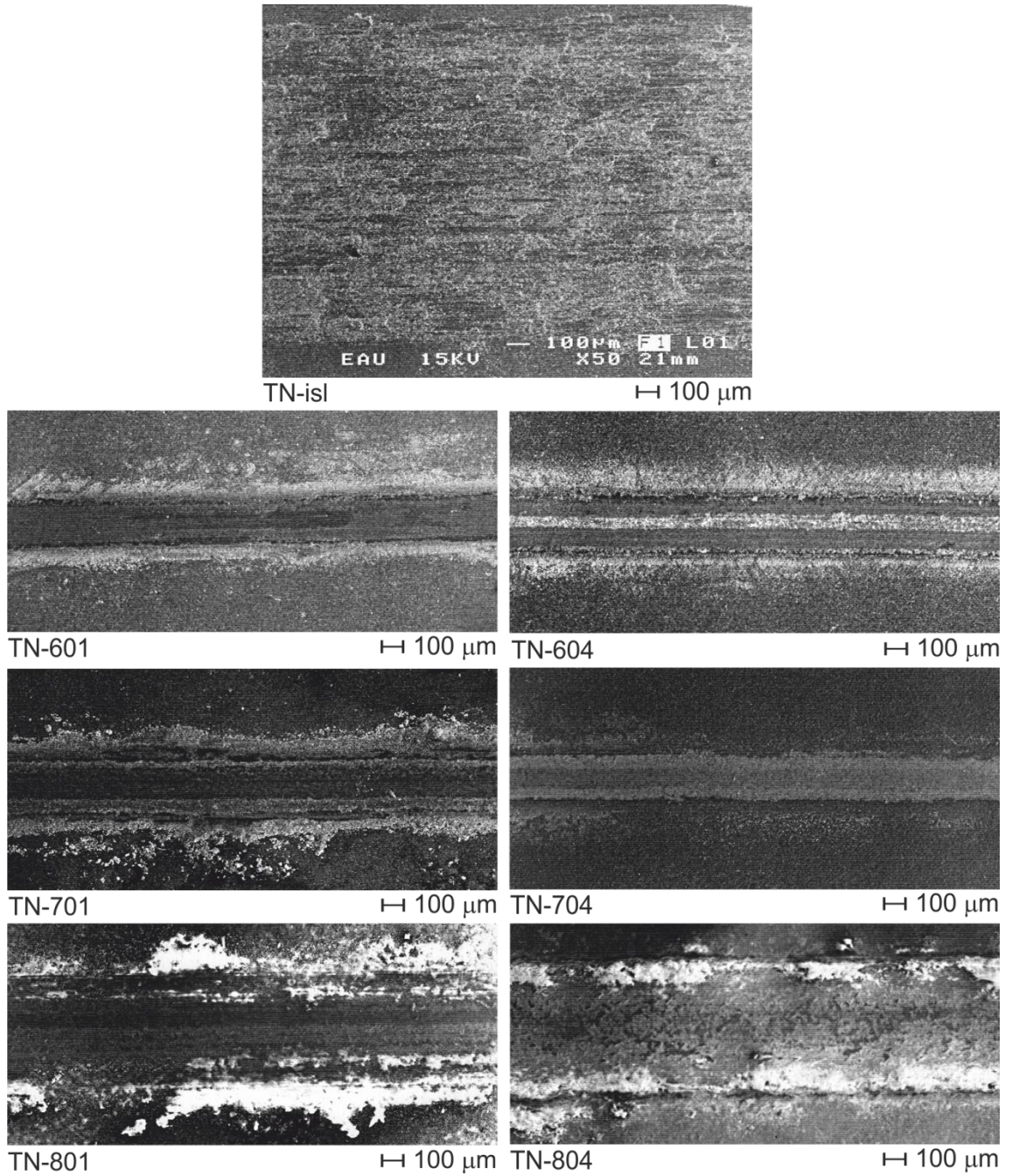
İşlemsiz numunelerin her iki alaşımda da aşınma oranları çok yüksektir. Plazma oksitleme yüzey işlemi ile aşınma oranlarında büyük miktarda azalma sağlanmıştır. Değerler arasındaki fark çok yüksek olduğundan grafikte aşınma oranı eksenini logaritmik olarak verilmiştir. Çizelge 4.2’de aşınma oranları ve sağlanan iyileşme miktarları verilmiştir.

Çizelge 4.2. Ti45Nb ve Ti6Al7Nb alaşımlarının işlemsiz ve oksitlenmiş şartlarına ait aşınma oranları ve değişim miktarları

	Aşınma Oranı (mm³/Nm)	Hata Miktarı (±) (mm³/Nm)	Değişim Oranı* (%)
TN-isl	1,947E-4	1,132E-5	-
TN-601	2,433E-6	5,437E-7	-98,75
TN-604	9,833E-6	5,793E-7	-94,95
TN-701	6,267E-6	7,201E-8	-96,78
TN-704	7,967E-6	1,520E-6	-95,91
TN-801	4,246E-5	6,211E-6	-78,20
TN-804	1,116E-4	4,078E-6	-42,69
TAN-isl	1,049E-4	2,062E-6	-
TAN-601	2,133E-6	1,247E-7	-97,97
TAN-604	3,570E-6	4,994E-7	-96,60
TAN-701	6,289E-6	1,009E-6	-94,00
TAN-704	2,129E-5	4,059E-6	-79,70
TAN-801	3,590E-5	1,824E-6	-65,77
TAN-804	3,700E-6	1,740E-6	-96,47

* Aşınma oranının işlemsiz numuneye göre değişimi, negatif değer azalmayı ifade etmektedir.

Ti45Nb alaşımında en düşük aşınma oranı TN-601 numunesinde elde edilmiş olup, aynı alaşımın işlemsiz durumuna göre elde edilen iyileşme %98,75 seviyesindedir. Oksitleme sıcaklık ve süresinin artışı ile aşınma oranında da bir artma eğilimi görülmektedir. Bu eğiliminin nedeni yine yüzeyde oluşan ve işlem sıcaklığıyla süresine bağlı olarak kalınlaşan beyaz tabakadır. Beyaz tabaka aşınma sırasında kolaylıkla kırılması, aşınma oranının artmasına sebep olmaktadır. Şekil 4.23’te Ti45Nb alaşımının işlemsiz ve işlemlili şartlarına ait aşınma izlerinin SEM görüntüleri verilmiştir.

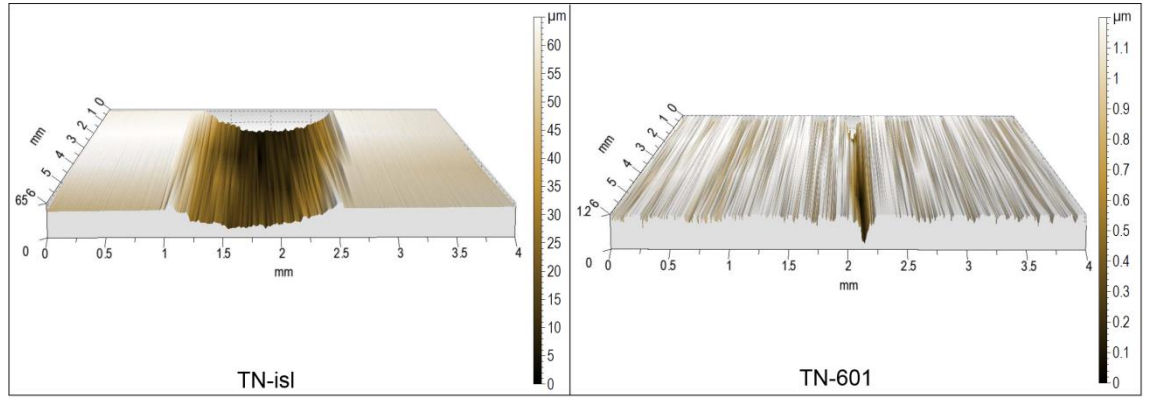


Şekil 4.23. Ti45Nb alaşımasının işlemsiz ve işlemlı şartlarına ait aşınma izlerinin SEM görüntüleri

İşlemsiz alaşımda aşınma izi genişliği yaklaşık 1350 μm 'dir. TN-601 numunesinde ise genişlik yaklaşık 180 μm 'ye kadar azalmıştır. Oksitlenmiş numunelerin aşınma izleri kenarlarında görülen yığılmalar, sertliği de düşük olan beyaz tabakanın kırılarak pimin hareketi neticesinde kenarlara birikmesinin bir sonucudur. Her ne kadar beyaz tabaka

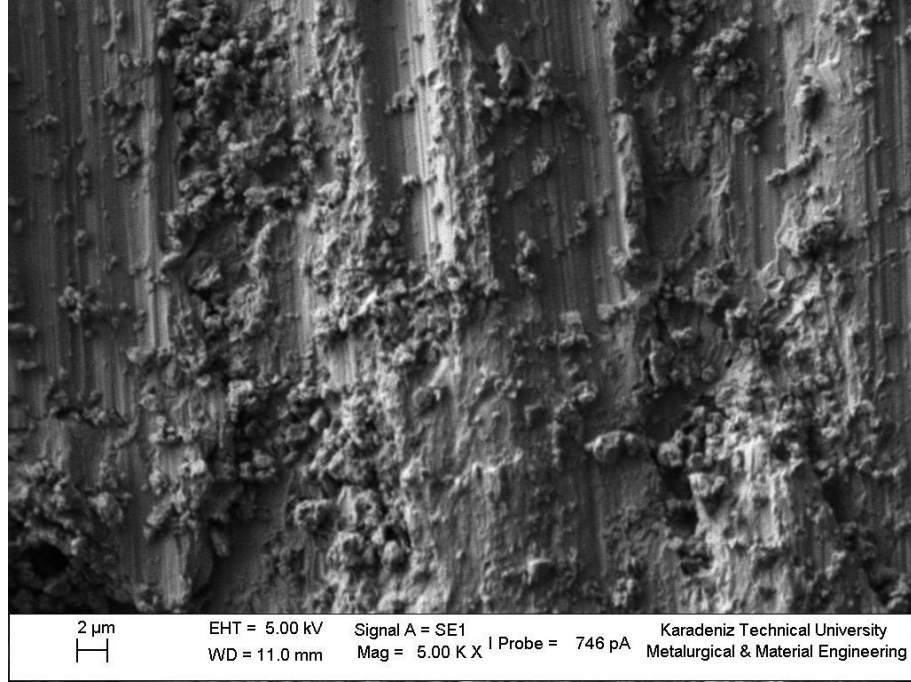
kalınlığı yüksek olan numunelerin aşınma oranları da yüksek olsa da, aşınma sebebiyle taban malzemeye kadar inilmesi söz konusu değildir. Bu numunelerde aşınma, modifiye yüzey tabakası (beyaz tabaka + difüzyon tabakası) içerisinde kalmıştır ve aşınma izlerinin içi pürüzlülük azaldığından makro boyutta parlak görünmektedir.

Aşınma oranları arasındaki farkın daha iyi anlaşılabilmesi amacıyla Şekil 4.24'te işlemsiz ve 600°C'ta 1 saat işlem gören numuneye ait aşınma izlerinin belirli aralıklarla taranması ve birleştirilmesi ile elde edilen 3 boyutlu görüntüleri verilmiştir.



Şekil 4.24. TN-isl ve TN-601 numunelerine ait aşınma izlerinin 3 boyutlu gösterimi

Şekil 4.23 incelendiğinde, işlemsiz numune ile plazma ortamında oksitlenmiş numunelerin farklı aşınma mekanizmaları sergilediği görülmektedir. İşlemsiz numunede aşınma adezif olarak başlamış olmakla birlikte, açığa çıkan aşınma parçacıklarının mikro-abrazif bir aşınmaya neden olduğu, aşınma izi içindeki paralel çizgilerden anlaşılmaktadır. Şekil 4.25'te, işlemsiz numuneye ait aşınma izi içinden alınan yüksek büyütme SEM resmi verilmiş olup, parçacıklar tarafından açılan kanallar görülebilmektedir.

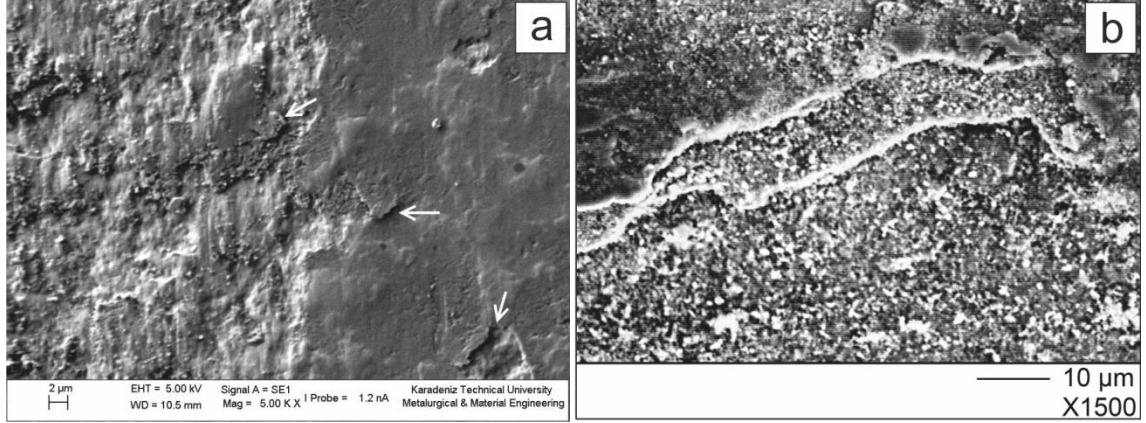


Şekil 4.25. İşlemsiz Ti45Nb numunesine ait aşınma izi görüntüsü

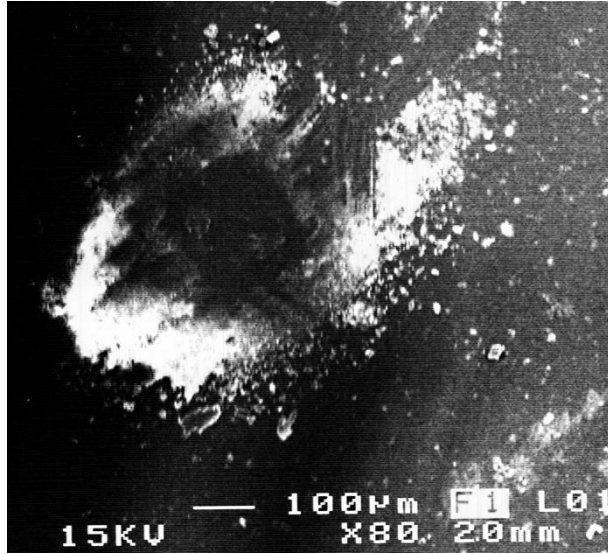
Açığa çıkan parçacıklar nedeniyle, pim ile yüzey arasında adezif bağlar ile başlayan aşınma, üçüncü cisim (three-body) abrazif aşınma halini almıştır. Ancak söz konusu bu parçalar kesmeden ziyade plastik akış şeklinde bir aşınma meydana getirmiştir. Oksitleme işleminden sonra, hakim aşınma mekanizması adezyondur. Örnek olarak, TN-704 numunesine ait aşınma izi detay SEM görüntüsü Şekil 4.26.a’da verilmiştir. Aşınma izi içerisinde adezyon ve yatay hareket sonucu pim arkasında oluşan çekme gerilmelerinin sebep olduğu parça kalkmaları ve kalkan bu parçaların temas halindeki yüzeyler arasında sıkışarak oluşturduğu plaklar oklar vasıtası ile gösterilmiştir. Şekil 4.26.b’de ise TN-801 numunesinde aşınma izi kenarlarında tabakalar halinde biriken aşınma ürünleri görülebilmektedir.

Adezif aşınma nedeniyle malzemeden pim yüzeyine malzeme geçişi olması, diğer bir ifade ile bir transfer filmi oluşması da söz konusudur. Transfer filminin varlığının tespit edilmesi amacıyla pim yüzeylerinden de SEM görüntüleri alınmıştır. Şekil 4.27’de TN-804 numunesinin aşındırıldığı pim yüzeyinden alınan SEM resminde transfer filmi görülebilmektedir. Transfer filmi oluşması, aşınmanın bir anlamda aynı türdeki iki

malzeme arasında meydana gelmesini sağlaması ve bu nedenle aşınma mekaniklerini etkilemesi açısından önemlidir.

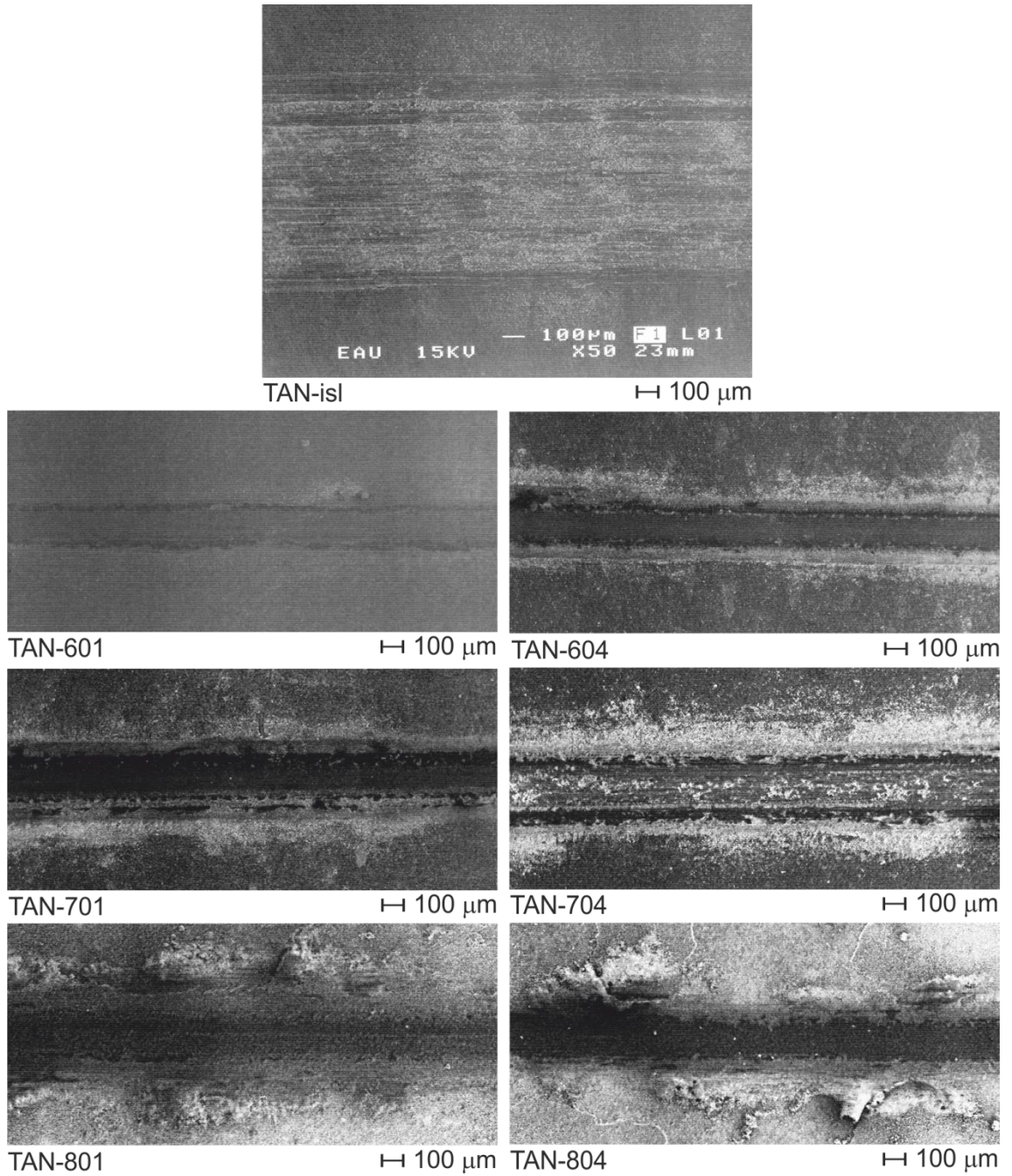


Şekil 4.26. TN-704 (a) ve TN-801 (b) numunelerine ait aşınma izi görüntüleri



Şekil 4.27. TN-804 numunesinde kullanılan pime ait yüzey SEM görüntüsü

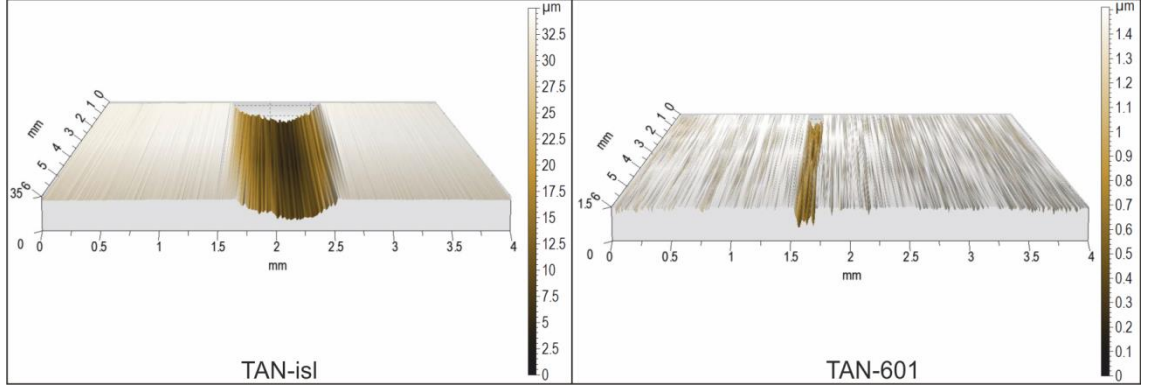
Ti6Al7Nb alaşımında da en düşük aşınma oranı 600°C sıcaklıkta 1 saat işlem gören numunelerde elde edilmiş olup iyileşme oranı %97,97'dir. Ti45Nb alaşımına benzer şekilde işlem sıcaklık ve süresinin artışı ile aşınma oranlarında da artma görülmektedir. TAN-801 numunesinde ise aşınma oranı oldukça düşüktür. Şekil 4.28'de bu alaşımın işlemsiz ve oksitlenmiş şartlarında elde edilen aşınma izi SEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 4.28. Ti6Al7Nb alaşımasının işlemsiz ve işlemlı şartlarına ait aşınma izlerinin SEM görüntüleri

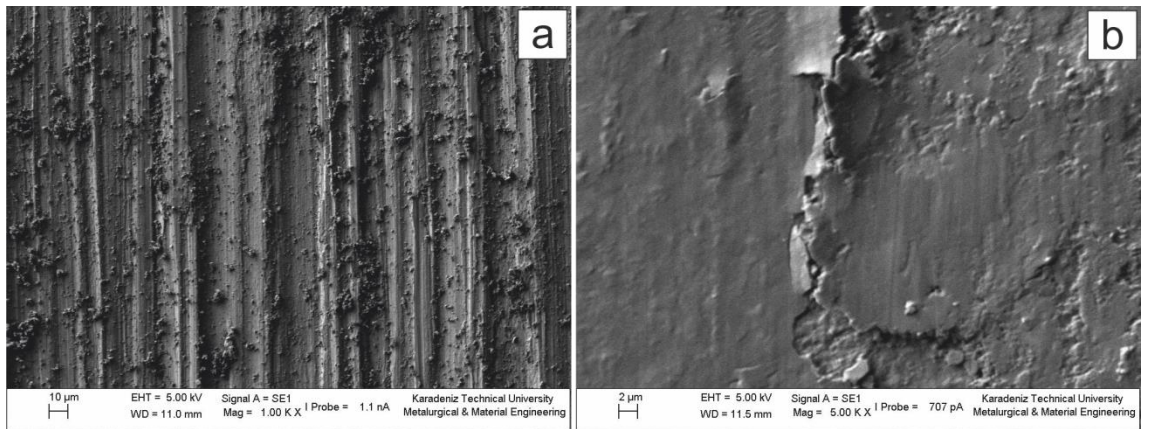
İşlemsiz alaşıma ait aşınma izi yaklaşık 950 µm genişliğindedir. TAN-601 numunesinde iz genişliği kayda değer miktarda azalarak yaklaşık 145 µm'ye gerilemiştir. Bu numunelerin aşınma izlerinin belirli aralıkla taranması ve birleştirilmesi ile oluşturulan 3 boyutlu resim Şekil 4.29'da verilmiştir. Ti45Nb alaşımına benzer olarak oksitlenmiş

numunelerde aşınma izleri kenarlarında beyaz tabakanın aşırı plastik deformasyonu sebebiyle yığılmalar oluşmuştur. 800°C sıcaklıkta işlem gören numunelerde bu durum çok daha belirgin olarak görülmektedir.



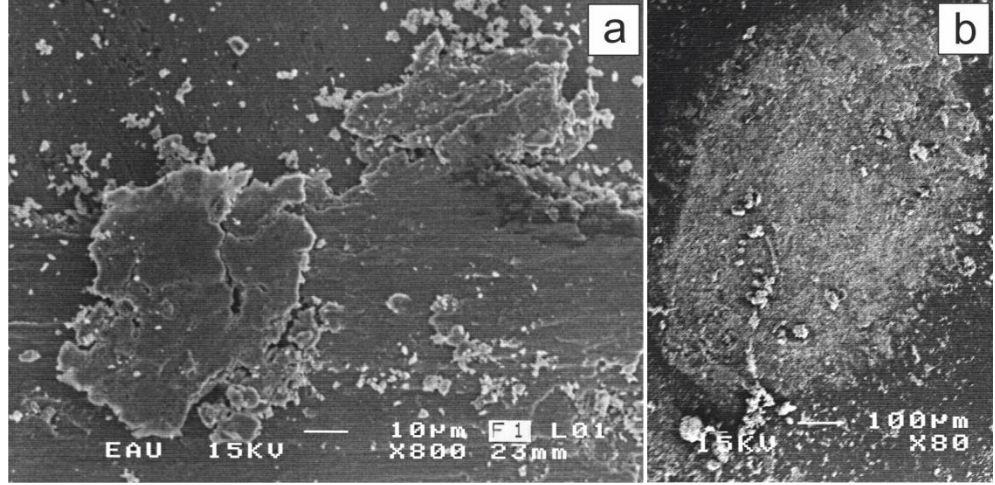
Şekil 4.29. TAN-isl ve TAN-601 numunelerine ait aşınma izlerinin 3 boyutlu gösterimi

İşlemsiz numune ile plazma ortamında oksitlenmiş numuneler bu alışımda da farklı mekanizmalar ile aşınmıştır. İşlemsiz numunede diğer alaşımın işlemsiz numunesinde olduğu gibi açığa çıkan aşınma parçacıklarının mikro-abrazif aşınmaya neden olduğu tespit edilmiştir. Oksitleme işlemi gören numunelerde ise aşınma adezif türdedir. Şekil 4.30'da işlemsiz numune ve TAN-604 numunesine ait aşınma izi ayrıntılarını gösteren SEM görüntüsü verilmiştir.



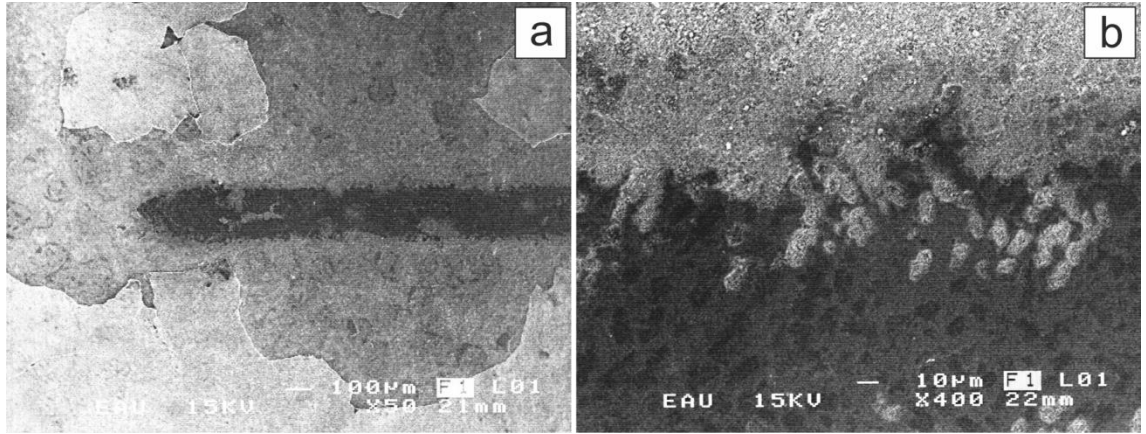
Şekil 4.30. İşlemsiz (a) ve TAN-604 (b) numunelerine ait aşınma izi görüntüleri

İşlemsiz numunede aşınma izleri içerisinde plastik akışa neden olan mikro-abrazif parçacıkların yanı sıra iki yüzey arasında ezilen aşınma ürünlerinin oluşturduğu plaklar ve pim yüzeyinde oluşan transfer filmi oluşumu da tespit edilmiştir. Bu bulgulara ait SEM resimleri sırası ile Şekil 4.31 a ve b’de verilmiştir.



Şekil 4.31. İşlemsiz numunede görülen plaklar (a) ve pimdeki transfer filmi (b)

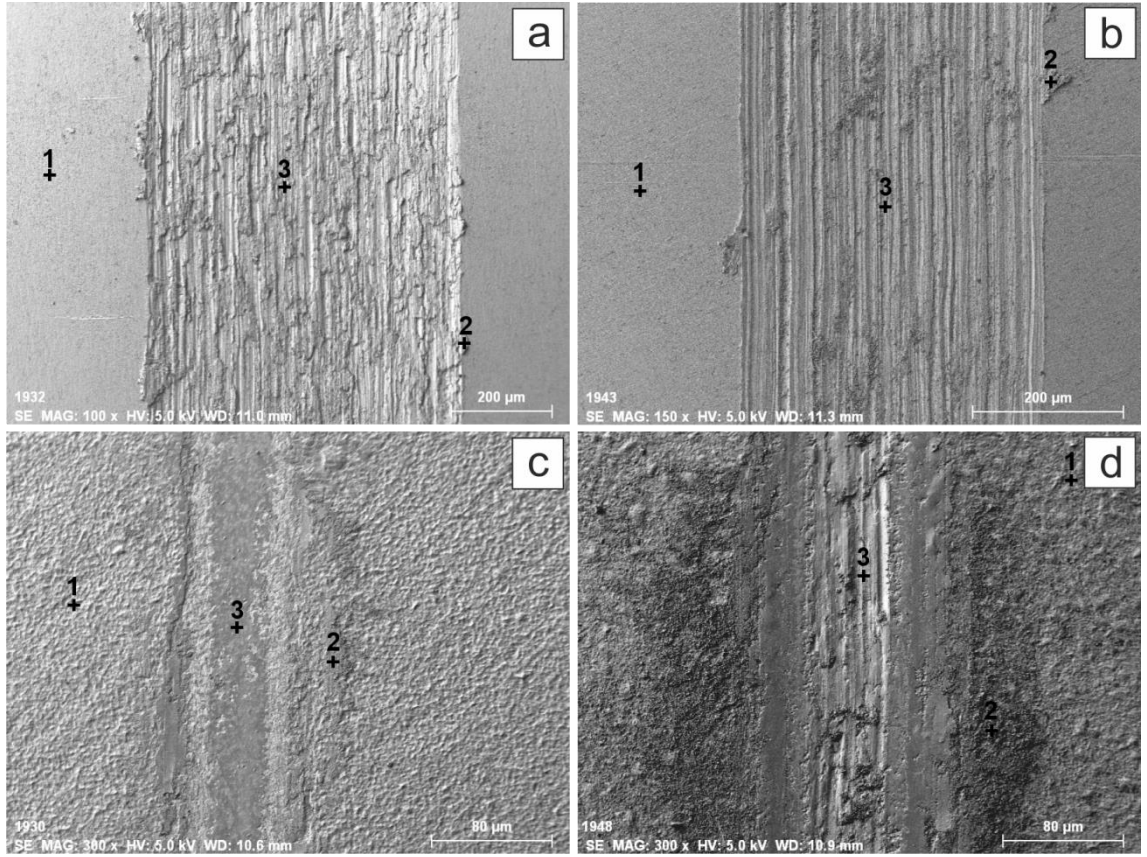
TAN-804 numunesinde aşınma oranı oldukça düşüktür. Bunun başlıca nedeni, kırılgan beyaz tabakanın toplam aşınma oranı içinde hesaplanamamış olmasıdır. Beyaz tabaka aşınma pimi tarafından itilmek suretiyle aşınma bölgesinden uzaklaşmaktadır. Bu numunede yüzey pürüzlülüğü de yüksektir. Ti6Al7Nb alaşımının oksitlenmiş numunelerinde de aşınmanın taban malzemeye kadar inmediği tespit edilmiştir. Şekil 4.32.a’da TAN-804 numunesine ait genel bir görünüm verilmiş olup, beyaz tabakanın aşınma izi etrafında yüzeyden uzaklaşmış olduğu ve Şekil 4.32.b’de aynı numunenin aşınma izi kenarlarında çukurda kalan pürüzlülüklerin aşınmadığı görülebilmektedir.



Şekil 4.32. TAN-804 aşınma numunesinin genel görünümü (a) ve aşınmaksızın kalan yüzey pürüzleri (b)

Aşınmanın yüzey kimyası üzerindeki etkisinin araştırılması, aşınma mekanizması hakkında değerli bilgiler verecektir. Bu amaçla aşınma numuneleri üzerinde, aşınma izinin dışı, içi ve kenarı olmak üzere üç farklı noktada EDS analizleri gerçekleştirilmiştir. Örnek olarak, TN-isl, TAN-isl, TN-704 ve TAN-704 numuneleri üzerinde yapılan analiz noktalarını gösteren SEM görüntüleri Şekil 4.33’de, elde edilen element miktarları ise Çizelge 4.3’te verilmiştir.

Ti45Nb alaşımının işlemsiz numunesinde aşınma izi dışından alınan sonuç (1 numaralı nokta) incelendiğinde, yüzeyde ince bir oksit filmi olduğu anlaşılmaktadır. Aşınma izi kenarındaki birikmelerden (2 numaralı nokta) alınan sonuçlar ise daha yüksek oksijen içeriğine sahiptir. Diğer bir ifade ile daha yoğun bir oksit filmi varlığına veya aşınma ürünlerinin oksitlediğine işaret etmektedir. Aşınma izi içerisinden elde edilen değerler (3 numaralı nokta) ise oksit filminin daha da yoğun olduğunu ifade etmektedir. Bu durum, aşınma nedeniyle artan sıcaklığın etkisi ile aşınma izi içerisinde bir oksitlenme olduğu yani oksidatif aşınma (tribo-oksidasyon) meydana geldiği ve niyobyum oranındaki azalma da filmin titanyum oksit olduğu anlamını taşır. Benzer sonuçlar Ti6Al7Nb alaşımında da elde edilmiştir. Ancak bu alaşımda oluşan oksit filminde alüminyum da bulunduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 4.33. TN-isl (a), TAN-isl (b), TN-704 (c) ve TAN-704 (d) numunelerinde EDS analizi yapılan noktalar

Çizelge 4.3. EDS analizlerinden elde edilen element oranları (% ağırlık)

	Ti	O	Nb	Al
TN-isl No 1	52,62	4,59	42,79	-
TN-isl No 2	48,36	15,11	36,53	-
TN-isl No 3	46,48	18,61	34,91	-
TAN-isl No 1	81,38	6,16	6,65	5,81
TAN-isl No 2	79,60	14,24	2,14	4,02
TAN-isl No 3	77,21	15,95	2,81	4,03
TN-704 No 1	36,10	60,68	3,22	-
TN-704 No 2	41,21	53,25	5,55	-
TN-704 No 3	34,75	54,98	10,27	-
TAN-704 No 1	33,26	59,55	1,65	5,54
TAN-704 No 2	43,93	49,89	1,95	4,23
TAN-704 No 3	61,84	30,34	3,85	3,97

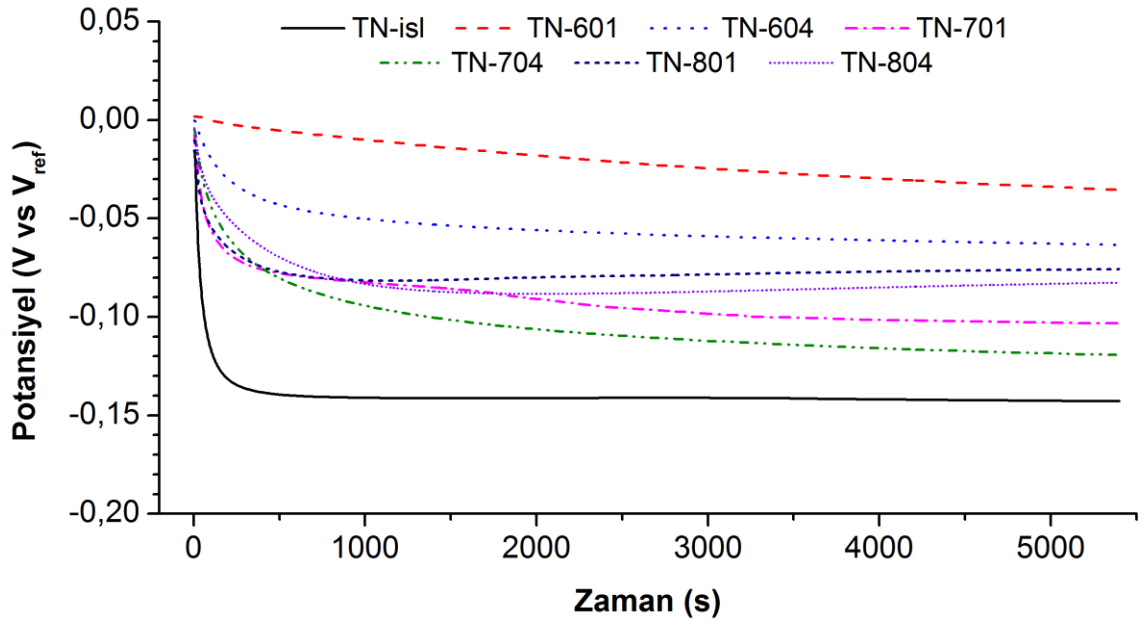
Her iki işlemli numunede de aşınma izi dışından alınan sonuçlar (1 numaralı noktalar), yüzeyde beklendiği gibi yüksek oranda oksijen ve titanyum bulunduğunu göstermektedir. Ti6Al7Nb alaşımında ayrıca Al_2O_3 sebebiyle alüminyum değeri de yüksektir. Aşınma izi kenarlarında (2 numaralı noktalar), oksijen miktarında azalma, titanyum ve niyobyum oranlarında bir miktar artma görülmektedir. Buna göre bu bölgeler yüzey tabakası yanı sıra tabaka altı bölgeden gelen elementleri de içermektedir. İzin içinden (3 numaralı noktalar) elde edilen değerler Ti45Nb alaşımında titanyumun yanı sıra niyobyumun da katkısı olan bir oksit filmi oluşumunu akla getirmektedir. Ti6Al7Nb alaşımında ise taban malzemeye yaklaşıldığını ancak ulaşılmadığını gösteren değerler söz konusudur.

Ti45Nb ve Ti6Al7Nb alaşımlarının aşınma davranışlarında plazma oksitleme neticesinde oda şartlarında ve kuru sürtünme halinde büyük oranda iyileşme sağlanmıştır. İşlemsiz numunelerde adezif olarak başlayan aşınma, açığa çıkan parçacıkların etkisi ile miko-abrazif bir karakter kazanmaktadır. Oksitlenmiş numunelerde ise genel olarak adezif aşınma olduğu tespit edilmiştir. Oksitleme işlemi nedeniyle artan yüzey sertliği, plastik deformasyonu zorlaştırmak suretiyle aşınmanın azalmasına sebep olmuştur. Oksitleme süre ve sıcaklığının artması ile oluşan ve kalınlaşan beyaz tabaka, her ne kadar aşınma taban malzemeye kadar inme de, aşınma oranını arttırmaktadır. TAN-804 numunesinde olduğu gibi, bu tabaka toplam aşınma oranı içerisinde ele alınmaz ise, oldukça düşük aşınma oranları elde edilebilir. Her iki alaşımda da özellikle 800°C sıcaklıkta işlem gören numunelerde taban malzemeye tam olarak inilmediği halde görülen yüksek sürtünme katsayıları, oksitleme ile artan yüzey pürüzlülüğü ve aşınma parçacıklarının yüzeyden ayrılarak pimde bir transfer filmi oluşturması ile açıklanabilir.

4.3. Elektrokimyasal Analizler

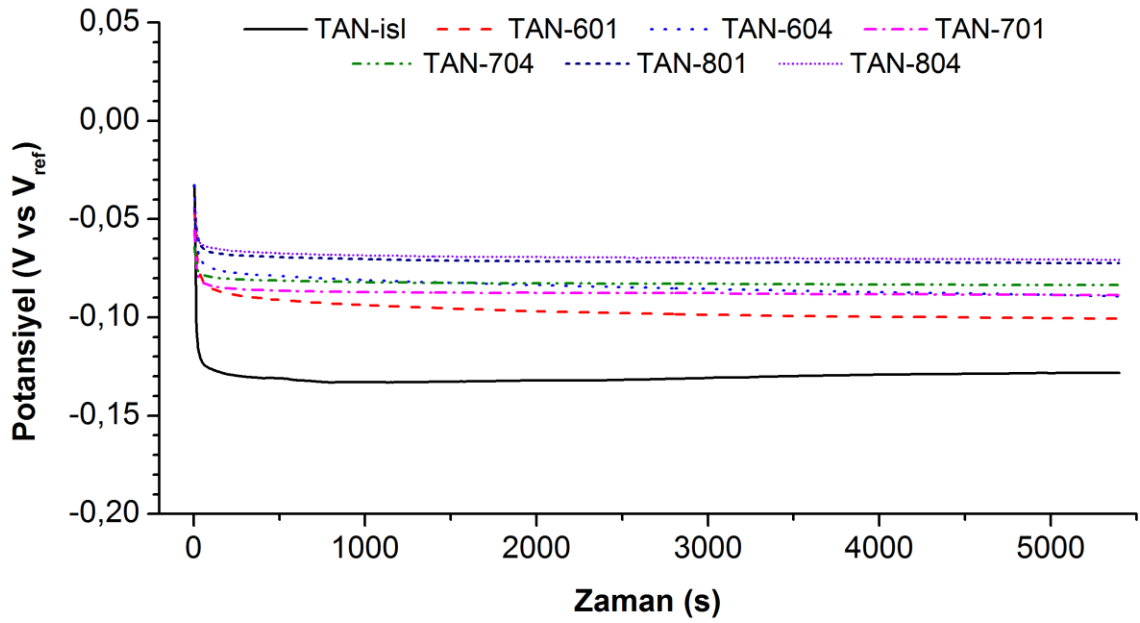
4.3.1. Açık devre potansiyeli (OCP) ölçümleri

Numunelerin denge potansiyellerinin belirlenmesi amacıyla numuneler, yapay vücut sıvısı (SBF) içerisinde 5400 saniye boyunca açık devre şartlarında tutularak potansiyellerindeki değişim zamana bağlı olarak ölçülmüştür. Şekil 4.34'te Ti45Nb alaşımının işlemsiz ve oksitlenmiş numuneleri için elde edilen sonuçlar verilmiştir. Buna göre, tüm numunelerde bekleme süresi sonunda kararlılık durumu 0,01 mV/s seviyesindedir. En soy potansiyel değerleri 600°C sıcaklıkta sırasıyla 1 ve 4 saat işlem gören numunelerde elde edilmiştir. En aktif değer ise işlemsiz numuneye ait olup tüm diğer işlemlenmiş numuneler işlemsizden daha soydur. Öte taraftan ölçümün başlangıcından itibaren potansiyelde farklı numunelerde farklı hızlarda olmak üzere bir düşüş eğilimi görülmektedir. Bu düşüş yüzeyde bir aktifleşme olduğu anlamı taşımaktadır. En hızlı düşüş işlemsiz numunede, en yavaş düşüş ise TN-601 numunesinde görülmektedir.



Şekil 4.34. İşlemsiz ve oksitlenmiş Ti45Nb alaşımlarına OCP ölçümleri

700°C'ta oksitlenmiş numunelerde ince olan beyaz tabakadan zamanla elektrolitin alta doğru sızması neticesinde aktiflikte bir artış meydana geldiği düşünülmektedir. Yüzeyinde kalın beyaz tabaka bulunan 800°C'ta işlem gören numuneler kararlılığa daha çabuk erişmiştir ve birbirlerine yakın değerlerdedir. Ti6Al7Nb alaşımının işlemsiz ve oksitlenmiş numunelerine ait açık devre potansiyeli ölçümleri Şekil 4.35'de verilmiştir.



Şekil 4.35. İşlemsiz ve oksitlenmiş Ti6Al7Nb alaşımlarına OCP ölçümleri

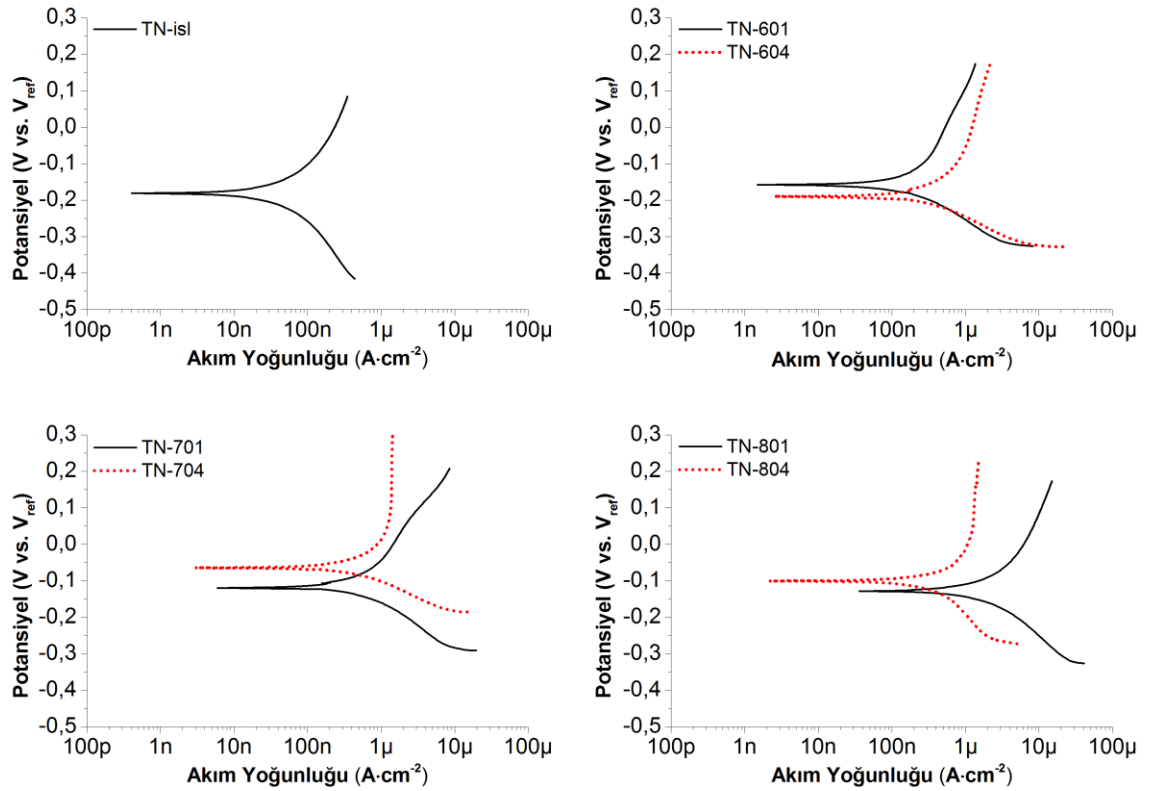
Ti6Al7Nb alaşımında da en aktif numune işlemsiz olanıdır. Oksitlenmiş numunelerin hepsi daha soy bir karaktere sahiptir ve birbirlerine oldukça yakın değerler sergilemektedir. Bu durumun sebebi başta TiO₂ olmak üzere yüzeyde oluşan Al₂O₃ ve Nb₂O₅ fazlarının soy yapıda olmasıdır. En soy numuneler ise 800°C sıcaklıkta işlem görmüş olanlardır. Bu alaşımda da testin başında potansiyelde bir düşüş söz konusudur ve en hızlı düşüş yine işlemsiz numunede görülmektedir.

Açık devre potansiyeli ölçümleri genel olarak ele alınırsa, gerek Ti45Nb ve gerekse Ti6Al7Nb alaşımlarının yüzeyinde beyaz tabaka bulunan numuneler kararlılığa hızlı ulaşmakta ve birbirine yakın değerler sergilemektedir. Bu tabakanın, numuneleri açık devre şartlarında daha soy hale getirdiği anlaşılmaktadır. Belirgin bir beyaz tabakaya

sahip olmayan TN-601 ve TN-604 numuneleri ise en soy davranışa sahip olup, kararlı hale gelmeleri diğer numunelerden daha uzun sürmektedir. Numunelerin tamamında testin başından itibaren bir potansiyel düşüşü görülmektedir. Bu düşüş, numune yüzeylerinin çözelti içinde bulundukları süre içerisinde daha aktif bir hal aldığını anlamını taşımaktadır. Ancak kararlılığa ulaşılan değerler ve ulaşılma hızı dikkate alındığında, oksitleme işlemlerinin malzemelerin davranışını iyileştirdiği söylenebilir.

4.3.2. Tafel analizleri

İşlemsiz ve işlemlili numunelere ait korozyon parametrelerinin belirlenebilmesi amacıyla Tafel eğri uydurma işlemi, numunelerin açık devre potansiyellerinin 250 mV altından, 250 mV üzerine kadar olan bölge potansiyel kontrollü olarak taranıp okunan akım yoğunluğu değerleri kaydedilmek suretiyle yapılmıştır. Şekil 4.36'da Ti45Nb alaşımı için elde edilen sonuçlar gösterilmiş ve hesaplanan korozyon parametreleri Çizelge 4.4'te özetlenmiştir. Buna göre, en düşük korozyon akım yoğunluğu (I_{kor}) ve korozyon miktarına işlemsiz numune sahiptir. Ancak bu numunenin korozyon potansiyeli (E_{kor}) diğerlerine göre biraz düşüktür. Diğer bir ifadeyle, katodik bölgeden başlayan taramada korozyona uğramaya daha erken başlamakta ancak diğer numunelerden daha az korozyona uğramaktadır. TN-601 ve TN-704 numuneleri işlemsizden sonra en iyi korozyon parametrelerine sahip numuneler olarak görünmektedir. TN-704 numunesinin diğerlerinden büyük olan korozyon potansiyeli, bu numunede korozyonun geç başlayacağını ifade etmektedir. TN-801 numunesinin korozyon parametreleri diğerleri ile karşılaştırıldığında oldukça kötüdür. Korozyon akımı ve dolayısıyla korozyon oranı çok yüksektir. Bu durumun sebebi, numune yüzeyindeki beyaz tabakanın düşük adezyon ve poroz yapısı nedeniyle test esnasında aktif çözünmeye mahal vermiş olmasıdır.

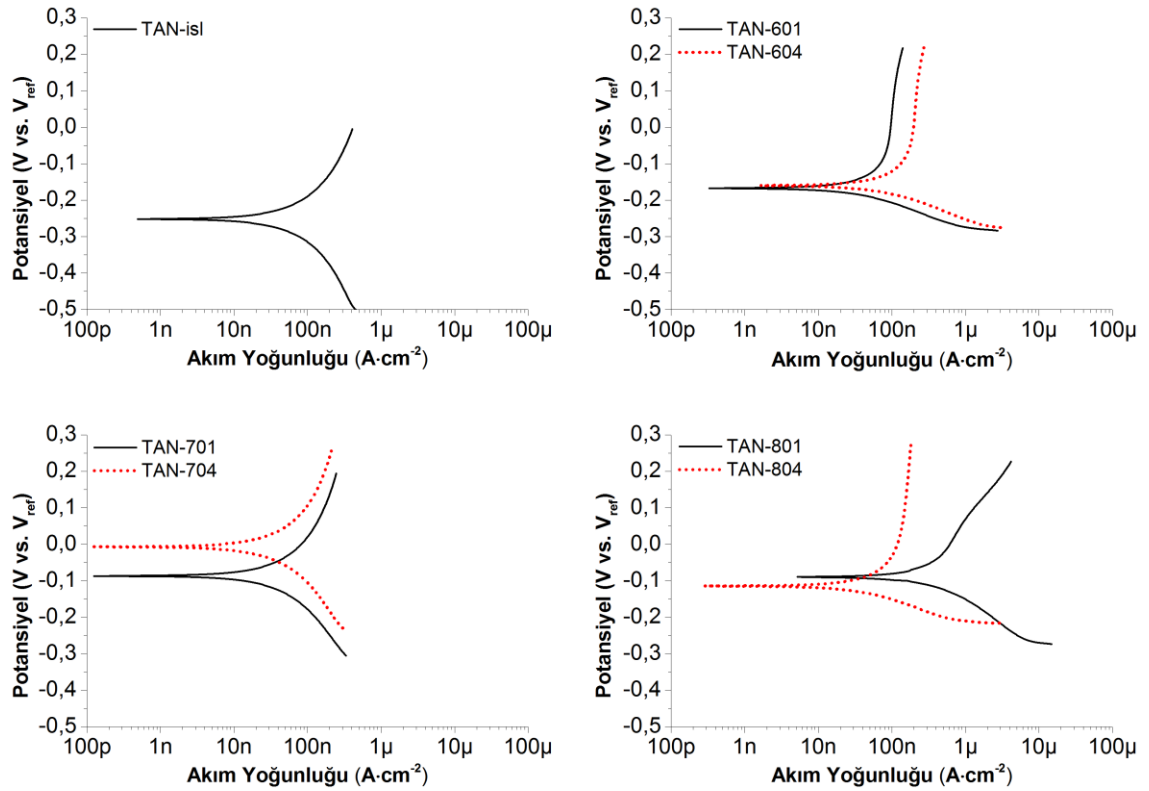


Şekil 4.36. İşlemsiz ve oksitlenmiş Ti45Nb alaşımına ait Tafel eğrileri

Çizelge 4.4. İşlemsiz ve oksitlenmiş Ti45Nb alaşımına ait korozyon parametreleri

	I_{kor} (A/cm ²)	E_{kor} (mV)	Beta A (V/decade)	Beta C (V/decade)	Korozyon Miktarı (mm/yıl)	Chi Kare
TN-isl	154,0E-9	-181,0	577,7E-3	538,9E-3	1,23E-3	33,68E-6
TN-601	291,0E-9	-158,0	520,7E-3	149,9E-3	2,33E-3	83,28E-3
TN-604	414,0E-9	-190,0	684,1E-3	139,8E-3	3,31E-3	94,11E-3
TN-701	597,0E-9	-119,0	536,7E-3	151,9E-3	4,77E-3	86,23E-3
TN-704	266,0E-9	-64,40	107,1E-3	41,90E-3	2,13E-3	65,10E-3
TN-801	3,980E-6	-129,0	502,1E-3	229,9E-3	3,18E-2	87,80E-3
TN-804	619,0E-9	-100,0	128,1E-3	347,2E-3	4,95E-3	85,70E-3

Ti6Al7Nb alaşımında elde edilen Tafel polarizasyonuna ait eğriler Şekil 4.37 ve hesaplanan korozyon parametreleri Çizelge 4.5'te verilmiştir.



Şekil 4.37. İşlemsiz ve oksitlenmiş Ti6Al7Nb alaşımına ait Tafel eğrileri

Çizelge 4.5. İşlemsiz ve oksitlenmiş Ti6Al7Nb alaşımına ait korozyon parametreleri

	I_{kor} (A/cm ²)	E_{kor} (mV)	Beta A (V/decade)	Beta C (V/decade)	Korozyon Miktarı (mm/yıl)	Chi Kare
TAN-isl	301,0E-9	-252,0	851,7-3	890,6E-3	2,59E-3	523,6E-6
TAN-601	182,0E-9	-167,0	1,398	120,6E-3	1,97E-3	838,2E-3
TAN-604	212,0E-9	-160,0	1,296	127,4E-3	1,68E-3	508,3E-3
TAN-701	157,0E-9	-86,70	944,9E-3	584,1E-3	1,35E-3	23,60E-6
TAN-704	128,0E-9	-7,020	752,3E-3	527,5E-3	1,10E-3	82,77E-6
TAN-801	302,0E-9	-89,70	251,3E-3	79,80E-3	2,60E-3	513,7E-3
TAN-804	181,0E-9	-114,0	494,2E-3	115,0E-3	1,73E-3	668,2E-3

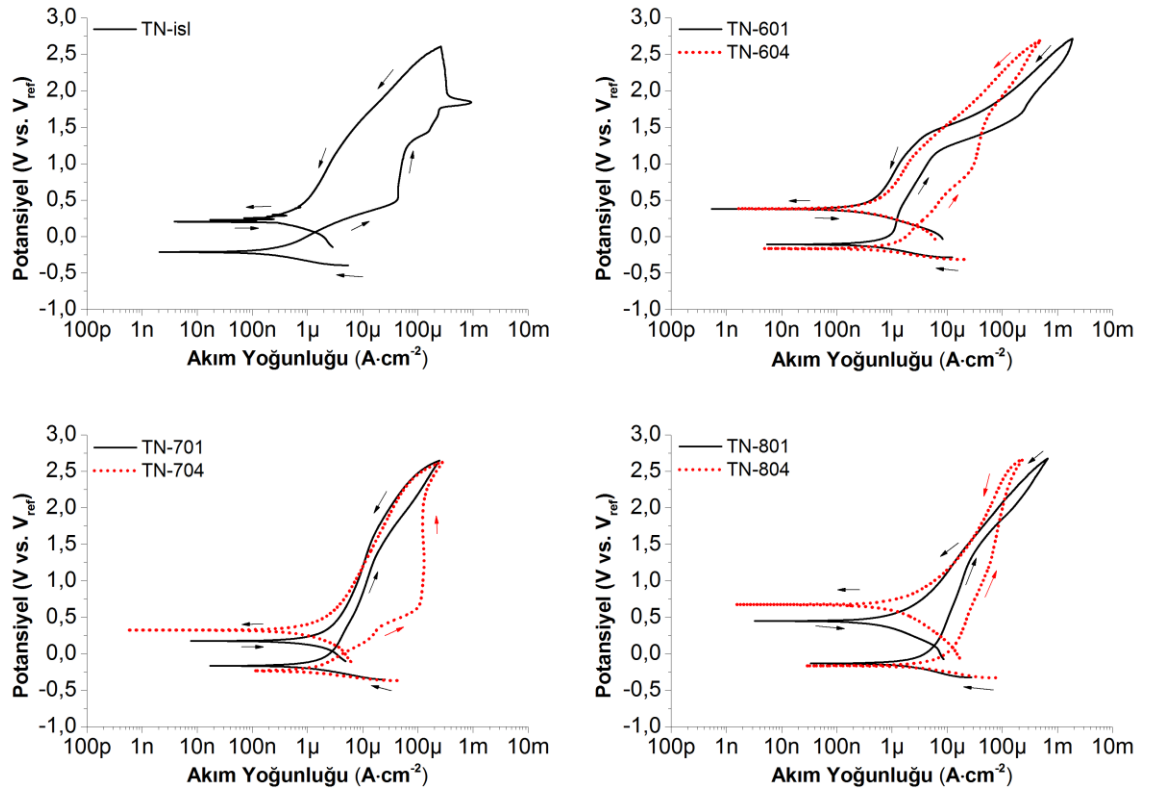
Korozyon akım yoğunluğu, korozyon potansiyeli ve korozyon miktarları göz önüne alındığında, Ti6Al7Nb alaşımları içerisinde en iyi korozyon parametrelerine 700°C sıcaklıkta oksitlenen numunelerde rastlanmaktadır. İşlemsiz ve TAN-801 numuneleri ise birbirine yakın ve en kötü korozyon miktarını sergilemektedir. Sadece korozyon

potansiyeli dikkate alındığında en aktif malzemenin işlemsiz olduğu görülmektedir. Diğer bir ifade ile diğer tüm numunelerden önce korozyona başlamaktadır.

Yapılan polarizasyon testlerine Tafel eğri uydurma yöntemi uygulanarak hesaplanan değerler ışığında, Ti45Nb alaşımında en düşük korozyon miktarının işlemsiz numunede görüldüğünü ancak korozyon potansiyeli itibarı ile ele alınan numuneler içinde korozyona uğramaya ilk başlayacak numunelerden birinin de işlemsiz numune olduğu anlaşılmaktadır. Ti6Al7Nb alaşımında ise en yüksek korozyon miktarlarından birisine ve en düşük korozyon potansiyeline işlemsiz numunenin sahip olduğu, en iyi sonuçların ise 700°C'ta uygulanan oksitlemelerde elde edildiği görülmektedir. Her iki alaşım türünde de 800°C'ta 1 saat işlem gören numuneler oldukça kötü korozyon parametreleri sergilemektedir. Bu duruma, numune yüzeyinde 4 saatlik işleme göre ince olan ve kabuklanan beyaz tabakanın altına sızan korozyon çözeltisinin aktif çözünmeyi hızlandırmasının sebep olduğu düşünülmektedir.

4.3.3. Çevrimsel polarizasyon analizleri

Çevrimsel polarizasyon analizleri, numuneler açık devre şartlarında dengeye ulaştıktan sonra, bu değer 250 mV altından başlanarak 2500 mV üzerine kadar olan bölge ileri ve ulaşılan değerden geri doğru tarama tekrarlanmak suretiyle gerçekleştirilmiştir. Çevrimsel polarizasyon analizleri, nicel değerlerden ziyade geniş bir potansiyel aralığında davranışın ne şekilde değiştiğinin anlaşılmasını sağlayan niteleyici sonuçlar sunar. İşlemlili ve işlemsiz Ti45Nb alaşımına ait çevrimsel polarizasyon eğrileri Şekil 4.38'de verilmiştir.



Şekil 4.38. İşlemsiz ve oksitlenmiş Ti45Nb alaşımına ait çevrimsel polarizasyon eğrileri

Tarama yönü eğriler üzerindeki oklar ile gösterilmiştir. İşlemsiz numunede katodik bölgeden anodik bölgeye geçtikten sonra akım yoğunluğunda bir yükselme görülmektedir. Tarama potansiyeli 500 mV değerine geldiğinde ise akımın sabit kaldığı bir pasifleşme bölgesi söz konusudur. 1300 mV değerinde ise akım yoğunluğunun yeniden hızlı bir şekilde artması, pasif bölgenin biterek pasif üstü bölgeye girildiğini ifade etmektedir. 1800 mV değerinde ise oldukça ani bir artış (hızlı aktif çözünme) ve hemen arkasında azalıştan sonra yeniden pasifleşme bölgesi gelmektedir. Bu ani artışın gerçekleştiği potansiyel, kırılma potansiyeli olup, yüzeyde o ana kadar oluşan filmin ani olarak kalktığını ifade eder. Geri taramada ise bu bölgelerin hiçbirine rastlanmamıştır. 200 mV değerinde anodik bölgeden katodik bölgeye geçilmiştir. Anot katot geçiş değerinin ileri taramadan yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum, numunenin anodik potansiyelde yüklü miktarda polarize olmasından kaynaklanmaktadır ve tüm çevrimsel polarizasyon analizlerinde görülmektedir.

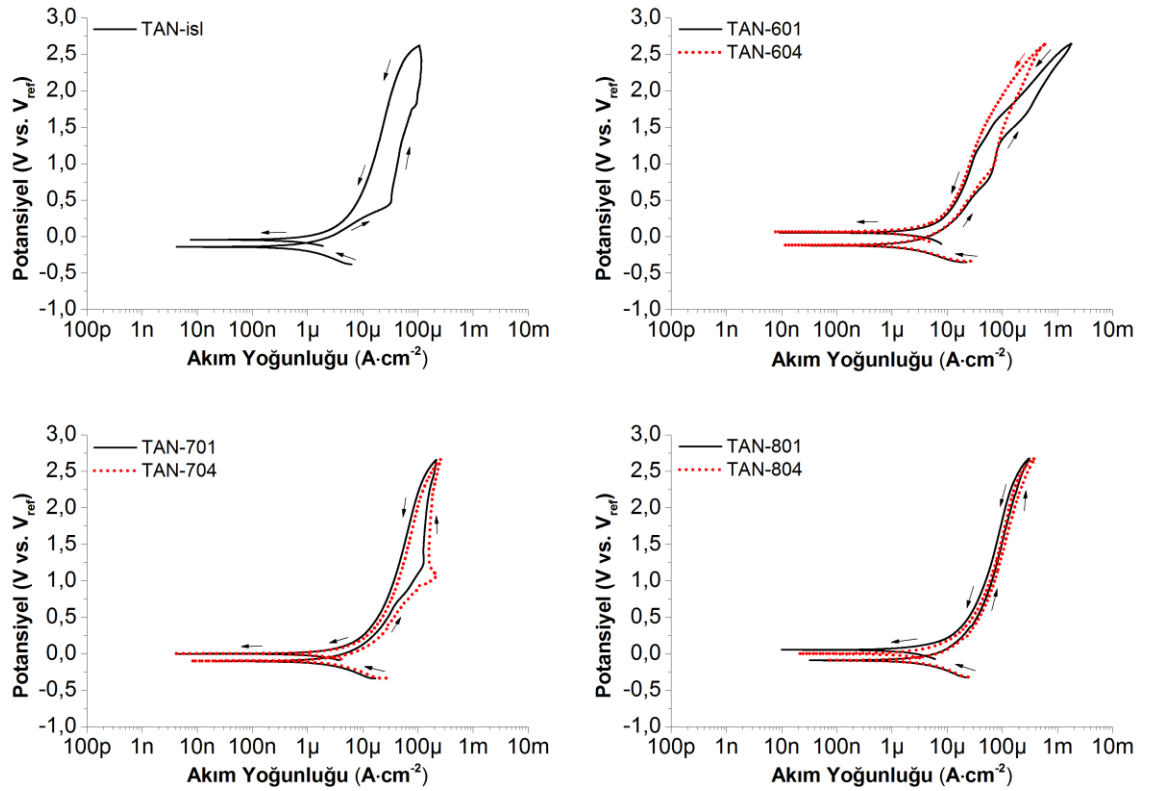
600°C'ta 1 saat oksitlenen numunede pasifleşmeyi andıran bölge 76 mV değerinde başlayıp 1140 mV değerine kadar devam etmektedir. Bu bölgede akım yoğunluğu sabit olmadığından tam olarak pasifleşme bölgesi olarak değerlendirilmesi hatalı olur. 1140 mV ile 1700 mV arasında ise hızlı aktif çözünme olduğu görülmektedir. 1700 mV'dan sonra ise çözünme hızı düşmüştür. Bu bölge de yeniden pasifleşmeye benzemektedir. Geri taramada ileri ile neredeyse aynı olan karakter, yüzeyin korozyon sebebiyle fazla bozulmadığını ifade etmesi açısından dikkat çekicidir. Aynı sıcaklıkta 4 saat işlem görmüş numunede yalnızca bir yarı-pasif bölge 900 mV ile 1700 mV aralığında görülmektedir. Bu bölgenin öncesi ve sonrası aktif çözünmeyi işaret etmektedir ve bu numunede bir yeniden pasifleşme durumu söz konusu değildir. Geri taramada katodik bölgeye doğru doğrusal bir iniş söz konusudur.

700°C sıcaklıkta 1 saat işlem gören numune hem ileri hem de geri taramada benzer bir davranış sergilemektedir. Belirgin bir pasif bölge görülmezken, 160 mV ile 1200 mV aralığında daha yavaş, bu aralığın dışında ise hızlı bir çözünme görülmektedir. 4 saat işlem gören numune ise 600 mV'a kadar TN-701'den daha aktif iken, bu değer ile 2200 mV aralığında belirgin bir şekilde pasifleşmektedir.

800°C'ta işlem gören numuneler 1300 mV'a kadar birbiri ile benzer davranışlar göstermektedir. 1 saat işlem gören numune 1300 mV'dan sonra daha hızlı, 4 saat işlem gören ise daha yavaş çözünmektedir.

Şekil 4.39'da işlemli ve işlemsiz Ti6Al7Nb alaşımına ait çevrimsel polarizasyon eğrileri verilmiştir. İşlemsiz numunede 500 mV civarından başlayan ve ileri taramanın sonuna kadar devam eden bir pasif bölge vardır. Geri taramada da çözünme hızının yavaş olduğu görülmektedir.

600°C'ta işlem gören numuneler 800 mV ile 1300 mV arasında yarı pasif bir bölgeye sahiptir. Her iki numune de 1300 mV'a kadar benzer şekilde davranırken, bu değerden sonra akım yoğunluğu artmakta, 1 saat işlem gören numunede ise artış hızı daha yüksek seyretmektedir.



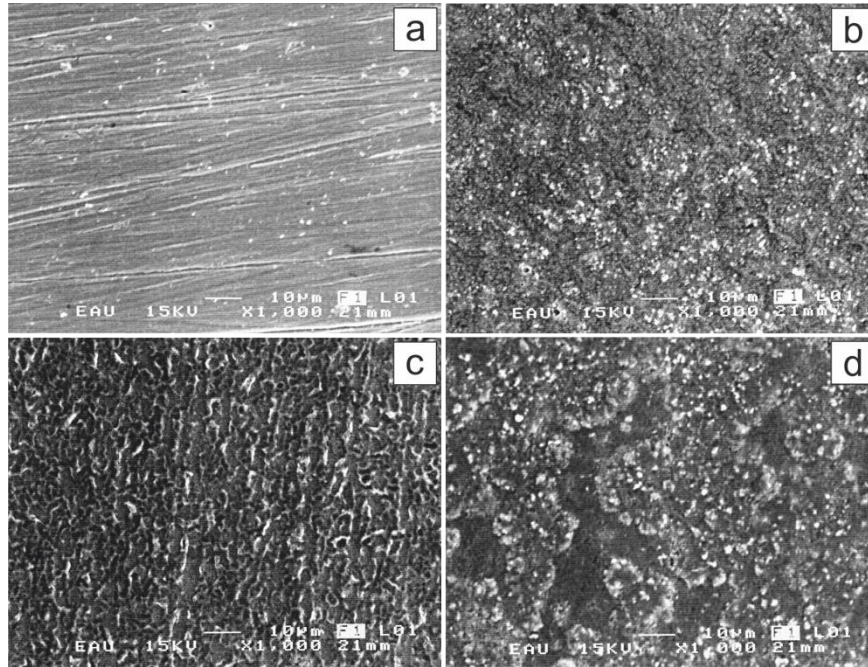
Şekil 4.39. İşlemsiz ve oksitlenmiş Ti6Al7Nb alaşımına ait çevrimsel polarizasyon eğrileri

700°C sıcaklıkta işlem görmüş numunelerin çevrimsel polarizasyon eğrileri birbirine çok yakındır. Her iki numunede de 1300 mV'dan sonra belirgin pasifleşme vardır. TN-704'te, pasifleşme başlamadan hemen önce TN-701'e nazaran hızlı bir akım yoğunluğu artışı dikkat çekmektedir. Bu nokta kırılma potansiyelidir. Geri taramalar da benzer olup, pasif bölge görülmemektedir.

TN-801 ev TN-804 numuneleri neredeyse tamamen aynı çevrimsel polarizasyon eğrilerine sahiptir. Her iki numunede de belirgin bir pasif bölge yoktur ve geri taramalar da ileri taramalar ile aynıdır. Şu halde, bu numunelerin yüzey karakteristiklerinin birbiri ile aynı olduğu ve ileri tarama neticesinde yüzeyde herhangi bir bozulma olmadığı anlaşılmaktadır.

Ti6Al7Nb alaşımına ait işlemlili ve işlemsiz şartlarda ileri ve geri taramalarda elde edilen korozyon potansiyeli değerleri çok yakın olduğundan, genel olarak bu alaşımın beta

türü alaşıma göre polarizasyondan daha az etkilendiği söylenebilir. Geri tarama eğrilerinin ileri doğru yapılan tarama eğrilerini kesmiyor oluşu, numunelerde çukurcuk korozyonu oluşmadığı anlamını taşımaktadır. Polarizasyon testi sonrasında alınan yüzey SEM görüntüleri de bu bulguyu destekler niteliktedir. Şekil 4.40'ta dört örnek yüzey görüntüsü verilmiştir. Bu nedenle, homojen yüzey korozyonu, oluşması en muhtemel korozyon türüdür. Bu ihtimalin araştırılması amacıyla, polarizasyondan önce ve sonra numunelerin yüzey pürüzlülüğü ölçülmüş ve elde edilen değerler Çizelge 4.6'da verilmiştir.



Şekil 4.40. Çevrimsel polarizasyon sonrası yüzey SEM görüntüleri; TAN-isl (a), TAN-704 (b), TN-601 (c) ve TN-804 (d)

Çizelge 4.6. Çevrimsel polarizasyon öncesi ve sonrası yüzey pürüzlülükleri

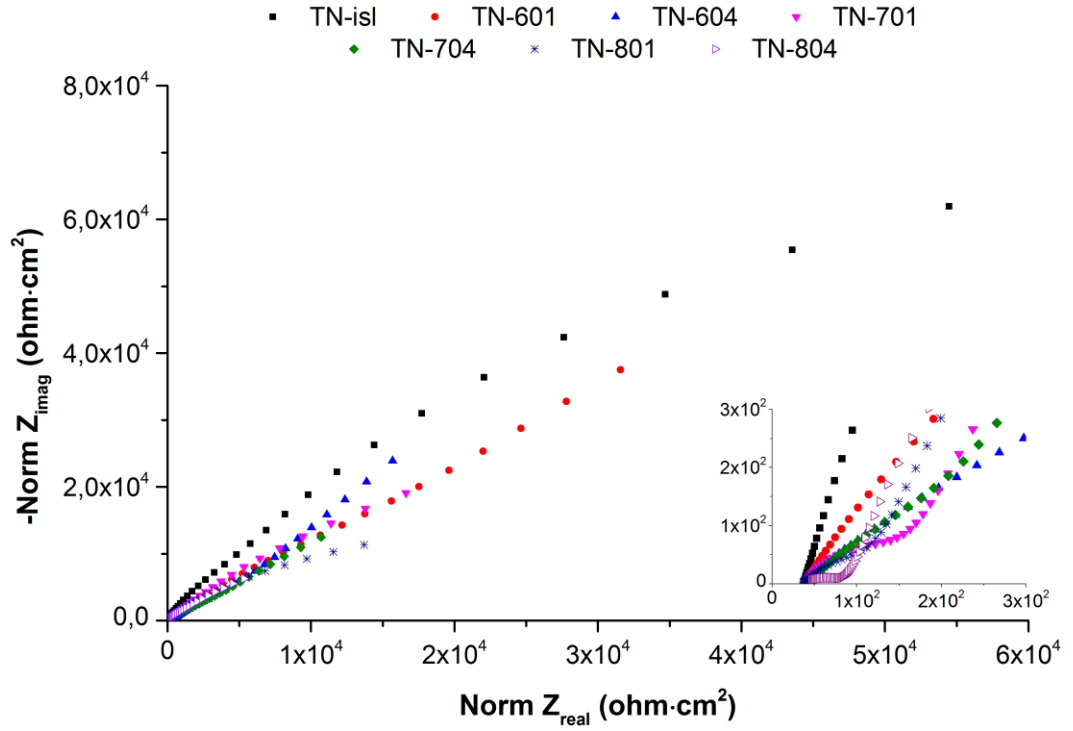
	Önce (µm)	Sonra (µm)		Önce (µm)	Sonra (µm)
TN-isl	0,113	0,342	TAN-isl	0,095	0,131
TN-601	0,127	0,145	TAN-601	0,103	0,122
TN-604	0,163	0,167	TAN-604	0,138	0,139
TN-701	0,234	0,244	TAN-701	0,154	0,198
TN-704	0,251	0,255	TAN-704	0,251	0,271
TN-801	0,596	0,608	TAN-801	0,311	0,344
TN-804	0,626	0,689	TAN-804	0,349	0,364

Çizelge 4.6 incelendiğinde, çevrimsel polarizasyon sonrasında yüzey pürüzlülüğünün genel olarak arttığı, artma miktarlarının ise pasifleşme gösteren numunelerde az iken, göstermeyen veya pasifleştikten sonra tekrar aktif hale gelen numunelerde fazla olduğu görülmektedir. Tafel ve çevrimsel polarizasyon sonuçları arasında bazı belirgin farklar vardır. Tafel sonuçlarına göre TN-801 ve TAN-801 numuneleri oldukça büyük korozyon miktarlarına sahiptir ancak çevrimsel polarizasyon sonuçlarında bu durumu açıklayan bir belirti yoktur. Bu numunelerin yüzeyindeki beyaz tabakaların kırılma ve düşük adezyon nedeniyle kabuklanır nitelikte olduğu düşünülürse, çözeltinin bu kabukların altına sızması ve bu bölgedeki aktif çözünme nedeniyle artan iyon konsantrasyonunun korozyonu hızlandırması söz konusu olabilir. Benzer şekilde TN-704, TAN-701 ve TAN-704 numunelerinde çevrimsel polarizasyonda görülen pasifleşme davranışı Tafel polarizasyonunda tarama bu potansiyelden önce bitirildiğinden görülmemiştir. Bu numunelerin korozyon davranışı yorumlanırken bu durum da dikkate alınmalıdır.

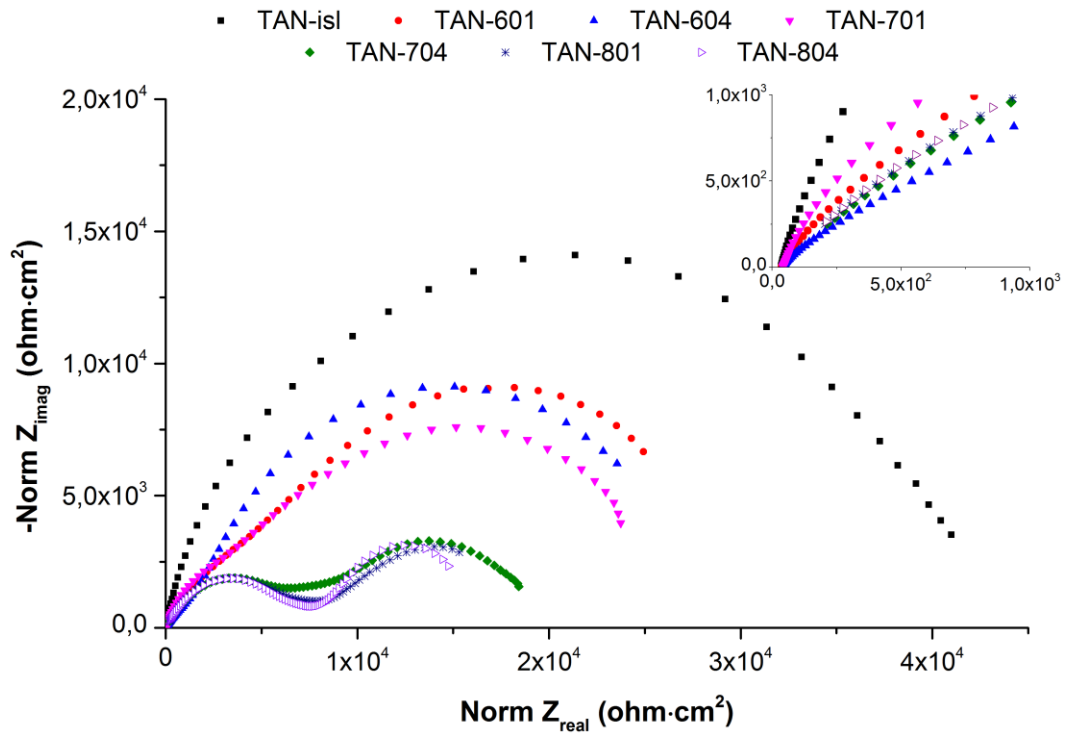
4.3.4. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) analizleri

Kullanılan titanyum alaşımlarının işlemsiz ve plazma oksitlenmiş şartlarına ait yüzey durumları ve reaksiyon mekanizmaları çevrimsel polarizasyon analizleri öncesi ve sonrasında elektrokimyasal empedans spektroskopisi yöntemi ile incelenmiştir. Şekil 4.41'ta Ti45Nb ve Şekil 4.42'de Ti6Al7Nb alaşımlarının işlemsiz ve oksitlenmiş şartlarına ait polarizasyon öncesi elde edilen Nyquist eğrileri verilmiştir.

Ti45Nb alaşımının tüm şartlarında tek zaman sabiti olduğu görülmektedir. Ancak yüksek frekanslara yakından bakıldığında TN-701, TN-801 ve TN-804 numunelerinde çift zaman sabiti olduğu anlaşılmaktadır. Çift zaman sabiti, yüzeyde farklı tabakalar olduğunu işaret etmektedir. Ti6Al7Nb alaşımında ise TAN-704, TAN-801 ve TAN-804 numunelerinde yüksek ve orta frekans aralığını içine alacak şekilde çift zaman sabiti söz konusu olup, diğer numuneler tek zaman sabitine sahiptir.

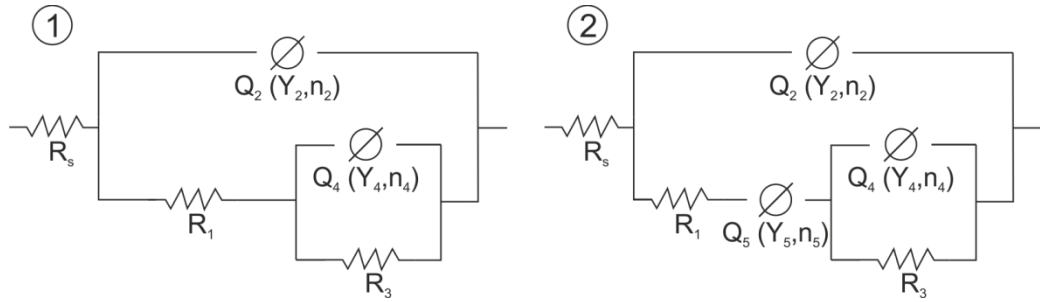


Şekil 4.41. Ti45Nb alaşımlarının işlemsiz ve oksitlenmiş şartlarına ait polarizasyon öncesi elde edilen Nyquist eğrileri



Şekil 4.42. Ti6Al7Nb alaşımlarının işlemsiz ve oksitlenmiş şartlarına ait polarizasyon öncesi elde edilen Nyquist eğrileri

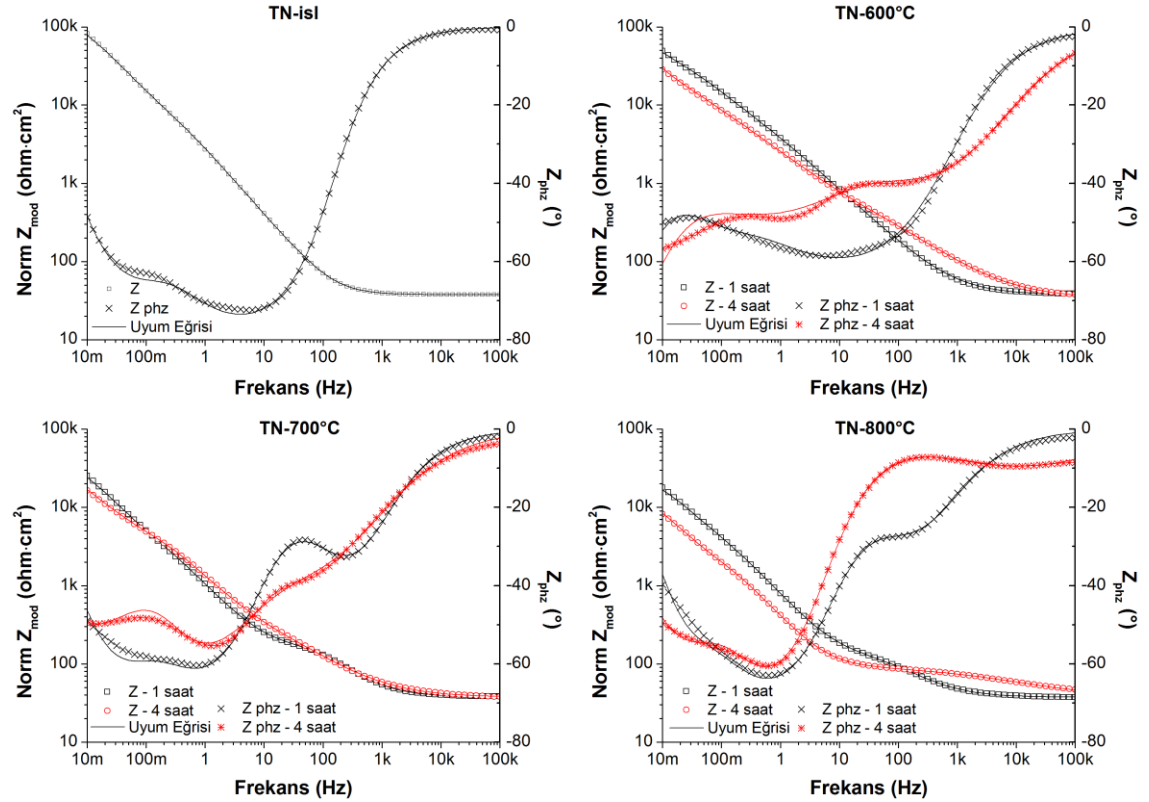
Elde edilen değerler, yüzeylerin birer eşdeğer elektrik devresi ile ifade edilmesinde kullanılmıştır. Numuneler farklı özellikler gösterdiklerinden, hepsinin tek bir devre ile ifade edilmesi mümkün değildir. Bu sebeple, fiziksel şartları en uygun şekilde sağlayacak farklı devreler kurulması yoluna gidilmiştir. Kurulan devreler Şekil 4.43’de gösterilmiştir.



Şekil 4.43. EIS analizlerinde kullanılan devreler

1 numaralı devre, TN-601 ve TN-604 numuneleri hariç olmak üzere diğer tüm şartlar için kullanılmıştır. Bu iki numunede ise sadece difüzyon tabakası olması nedeniyle 2 numaralı devrenin kullanılması gerekmiştir. Yukarıdaki devrelerde kullanılan elemanlar şu şekilde açıklanabilir; R_s çözelti direnci, R_1 yüzey tabakasındaki hasarlı noktalara sızan çözeltiden kaynaklanan direnç (porozite direnci), Q_2 tabakanın sağlam kısımlarını ifade eden empedans (sabit faz elemanı), R_3 yük transfer direnci (bu direnç metal-çözelti ara yüzeyindeki korozyonu modeller), Q_4 çift tabaka sığası, Q_5 difüzyon tabakasının empedansıdır. Bir sabit faz elemanı (Q), Y değeri ve n (veya α) üsteli olmak üzere iki bileşene sahiptir. Y değeri, admittans olarak adlandırılır ve empedansın tersidir ($1/Z$). n üstelinin 0 değerinde olması tam direnç, 1 değerinde olması ise tam sığa anlamı taşır. 2 numaralı devre, 1 numaralı devrede R_1 direncinin sonsuza yakınsaması nedeniyle bu elemana seri bir sabit faz elemanı eklenmesi ile elde edilmiştir. 1 numaralı devre, özellikle yüzey filmi barındıran metaller için sıklıkla kullanılan bir devredir (Milosev *et al.* 2008; Wen *et al.* 2011). EIS analizlerinden elde edilen sonuçların diğer bir gösterimi de yapılan analizlerin frekansa olan bağlılığının ve faz açılarının da görülebildiği Bode grafikleridir. Ti45Nb ve Ti6Al7Nb alaşımlarının işlemsiz ve işlemlili

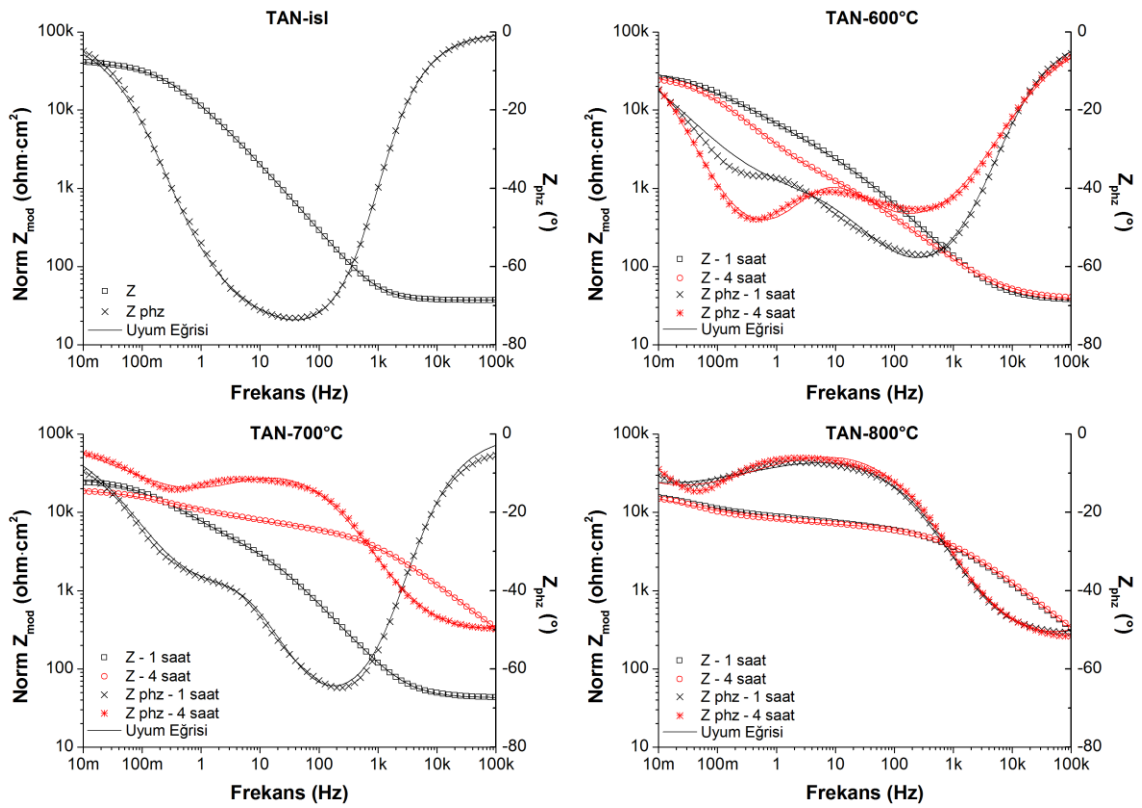
şartlarına ait Bode grafikleri sırasıyla Şekil 4.44 ve Şekil 4.45’de verilmiştir. Ayrıca, kullanılan devreler ile elde edilen uyum eğrileri de grafiklere dâhil edilmiştir.



Şekil 4.44. Ti45Nb alaşımının polarizasyon öncesi işlemsiz ve işlemlili şartlarına ait Bode eğrileri

İşlemsiz numunede empedans değeri düşük frekanslarda en yüksek değerine sahiptir ve frekans yaklaşık 1 kHz’e kadar yükseldikçe azalmaktadır. Bu değerden sonra ise sabit kalmaktadır. Faz açısına bakıldığında, 1 kHz’e kadar olan yüksek frekanslarda faz açısı sıfıra yakındır. 1 kHz’den daha düşük frekanslara doğru inildikçe faz açısı da artarak yaklaşık 5 Hz’te -73° ile en büyük değerine ulaşmıştır. Bu durum yüzeyde oluşan bir oksit tabakası ile açıklanmaktadır. Empedans düşük frekanslara doğru yeniden yükselmiştir ancak yükseliş esnasında, 100 mHz civarında küçük bir iniş daha dikkat çekmektedir. TN-601 numunesinde de işlemsize benzer şekilde yüksek frekanslarda faz açısı sıfıra yakinken, orta frekanslarda -60° ile en büyük değerine ulaştıktan sonra düşük frekanslara doğru tekrar yükselmektedir. Empedans değeri de işlemsiz numunede

olduğu gibi düşük frekanslarda yüksektir ve yüksek frekanslara doğru düşmektedir. TN-604 numunesinde davranışın değiştiği görülmektedir. Yüksek frekanslarda -10° civarında olan faz açısı, frekansın düşmesi ile iki küçük salıntı dışında devamlılık göstermektedir. TN-701 ve TN-801 numuneleri benzer davranışlar sergilemektedir. Her iki numunede de faz açısı 1 Hz civarında sırasıyla -60° ve -70° seviyesindedir ancak orta frekanslarda bir çıkış ve iniş söz konusudur. TN-804 numunesinde ise küçük faz açısı orta frekanslara kadar ilerledikten sonra artmakta ve sabite yakın empedans bu frekanslardan sonra başlamaktadır. En yüksek empedans ve faz açısı değerleri işlemsiz numuneye ait olduğundan, korozyon direncinin en yüksek olduğu, diğer numunelerde ise birden fazla yüzey tabakasına sahip olduklarını anlaşılmaktadır.

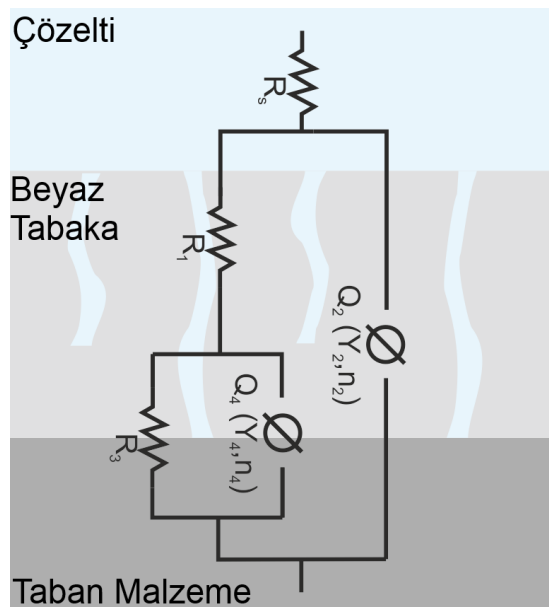


Şekil 4.45. Ti6Al7Nb alaışımının polarizasyon öncesi işlemsiz ve işlemlili şartlarına ait Bode eğrileri

Ti6Al7Nb alaışımına ait işlemsiz ve işlemlili numunelerinde farklı bir davranış dikkat çekmektedir. Genel olarak düşük ve yüksek frekanslarda faz açıları düşükken, orta

frekanslarda yüksektir. İşlemsiz numunede en büyük faz açısı değeri -73° ile 40 Hz frekanstadır. En büyük empedans değeri ise düşük frekanslarda olup, 100 mHz'den 1 kHz'e kadar düşen ve bu değerden sonra sabit kalan bir karakter sergilemektedir. 600°C sıcaklıkta işlem gören numunelerde faz açılarının en büyük değerleri 1 saat için -60° ve 4 saat için -50° seviyelerinde orta frekanslardadır. Her iki numunede de yaklaşık aynı frekanslarda olmak üzere iki iniş çıkış bölgesi görülmektedir. Empedans değerleri de düşük frekanstan başlayarak düşüş göstermekte ve 10 kHz'den sonra sabit kalmaktadır. 700°C 'ta 1 saat oksitlenen numune davranışı açısından TAN-601 numunesine benzemekle birlikte, en büyük faz açısı 200 Hz frekansta -65° civarındadır. TAN-704, TAN-801 ve TAN-804 numuneleri birbirlerine çok benzeyen ve diğer tüm numunelerden farklı bir davranışa sahiptir. Bu numunelerde sıfıra yakın faz açıları orta frekanslarda iken, en büyük değerleri yüksek frekanslardadır.

Eşdeğer devrelerde R_1 ve Q_2 elemanları yüksek frekansları yani yüzeydeki en dış tabakayı, R_3 ve Q_4 elemanları düşük frekansları yani iç bariyer tabakayı veya yüzeyi ifade etmektedir. Bu elemanlara ait değerler Ti45Nb alaşımı için Çizelge 4.7'de ve Ti6Al7Nb alaşımı için Çizelge 4.8'de verilmiştir. Şekil 4.46'da 1 numaralı eşdeğer devre elemanlarının yüzeydeki fiziksel anlamını gösteren şematik çizim gösterilmiştir.



Şekil 4.46. 1 numaralı eşdeğer devrenin fiziksel anlamını gösteren şematik çizim

Çizelge 4.7. Ti45Nb alaşımına ait polarizasyon öncesi eşdeğer devre elemanı değerleri

	TN-isl	TN-601	TN-604	TN-701	TN-704	TN-801	TN-804
$R_s (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	37,54	38,42	33,85	38,38	36,58	36,52	35,33
$R_3 (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	153,3E3	23,80E3	21,01E3	62,85E3	131,8E3	35,88E3	22,17E3
$R_1 (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	19,28E3	1,364E3	1,015E3	136,8	1,248E3	194,6	62,11
$Y_4 (\text{S} \cdot \text{s}^a/\text{cm}^2)$	45,85E-6	43,93E-6	61,59E-6	239,0E-6	12,65E-6	118,0E-6	281,6E-6
n_4	0,807	0,560	0,635	0,736	0,980	0,912	0,512
$Y_2 (\text{S} \cdot \text{s}^a/\text{cm}^2)$	68,60E-6	44,08E-6	75,01E-6	28,07E-6	253,4E-6	208,6E-6	403,5E-6
n_2	0,869	0,750	0,581	0,823	0,562	0,638	0,876
$Y_5 (\text{S} \cdot \text{s}^a/\text{cm}^2)$	-	124,7E-6	274,1E-6	-	-	-	-
n_5	-	0,662	0,927	-	-	-	-

S=Siemens (1/Ω), s=saniye

Ti45Nb alaşımı için verilen çizelge değerleri incelendiğinde, çözelti direncinin tüm şartlar için neredeyse aynı olduğu görülmektedir. Taban malzeme veya beyaz tabaka altındaki yüzey direncini ifade eden R_3 büyüklüğü işlemsiz alaşımda en büyüktür. TN-704 numunesi hariç diğer işlem şartlarında bu değer düşük ve birbirine yakındır. TN-704 numunesinin yüksek olan direnci çevrimsel polarizasyonda kuvvetli pasifleşme göstermiş olması ile de paraleldir. Aynı numunedeki n_4 değeri de 1'e yakın olması bu sabit faz elemanının ideal sığaya yaklaştığını göstermektedir.

TN-601 ve TN-604 numuneleri yüzeylerinde kalın birer difüzyon tabakasına sahiptir. Bu tabakanın empedansını ifade eden Q_5 elemanına ait n_5 üsteli TN-604 numunesinde daha büyük ve 1'e yakındır. Bu nedenle bu numunede difüzyon tabakasının daha dirençli (kalın) olduğu anlaşılmaktadır.

R_1 direnci yüzey filminin bütünlüğünü ifade eden bir büyüklüktür ve işlemsiz numunede yine en büyük değere sahiptir. İşlem sıcaklık ve süresi arttıkça bu değer, diğer bir ifadeyle tabaka bütünlüğü azalma eğilimindedir Buna göre işlem gören numune yüzeylerinde oluşan tabakaların, malzeme üzerindeki doğal oksit tabakasına göre daha poroz yapıda olduğu söylenebilir. Sobiecki ve Wierzchon da Ti6Al2Cr2Mo alaşımının oksitlenmesini ele aldıkları çalışmalarında doğal oksit tabakasının daha amorf yapılı olmasına karşın oksitlenmiş tabakanın daha poroz olduğu için korozyon direncini bir miktar azalttığını belirtmişlerdir (Sobiecki and Wierzchon 2005).

Çizelge 4.8. Ti6Al7Nb alaşıma ait polarizasyon öncesi eşdeğer devre elemanı değerleri

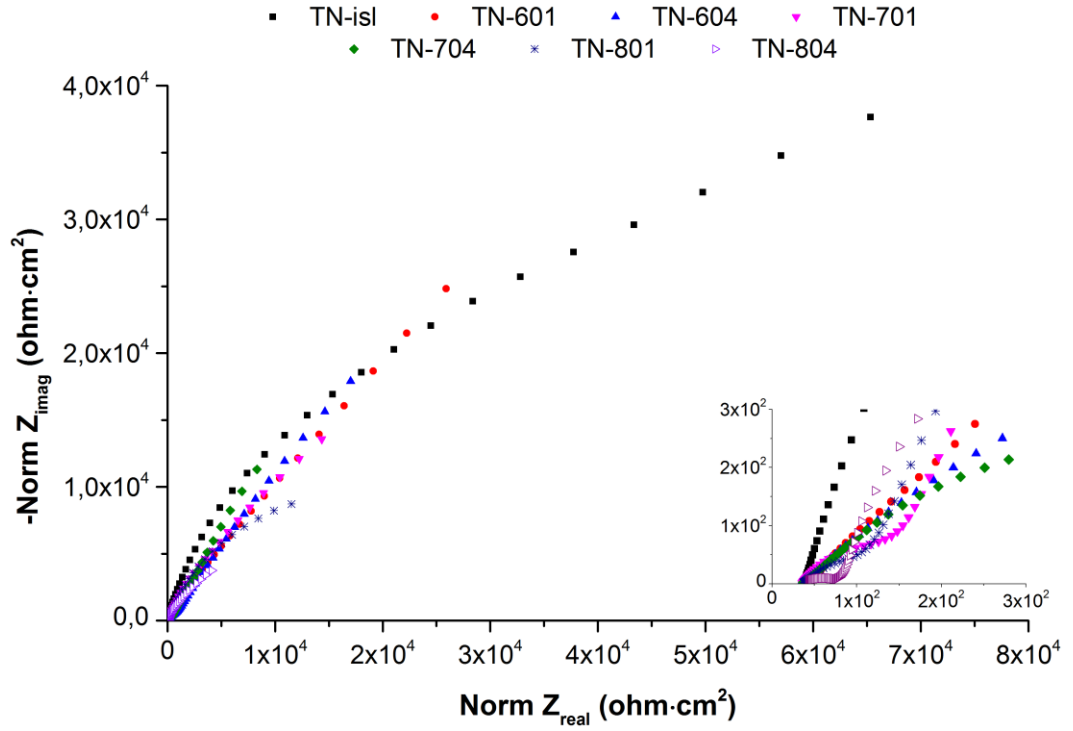
	TAN-isl	TAN-601	TAN-604	TAN-701	TAN-704	TAN-801	TAN-804
$R_s (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	36,81	36,11	36,18	38,45	31,92	30,77	35,14
$R_3 (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	38,52E3	37,86E3	27,74E3	24,66E3	14,11E3	27,55E3	17,38E3
$R_1 (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	4,742E3	2,300E3	2,305E3	3,894E3	6,899E3	6,684E3	6,843E3
$Y_4 (\text{S} \cdot \text{s}^a / \text{cm}^2)$	13,27E-6	53,32E-6	48,73E-6	45,32E-6	64,59E-6	209,5E-6	242,9E-6
n_4	0,578	0,483	0,759	0,605	0,501	0,447	0,451
$Y_2 (\text{S} \cdot \text{s}^a / \text{cm}^2)$	10,28E-6	10,07E-6	36,70E-6	6,535E-6	822,6E-9	713,7E-9	654,0E-9
n_2	0,904	0,768	0,638	0,835	0,618	0,630	0,633

S=Siemens (1/Ω), s=saniye

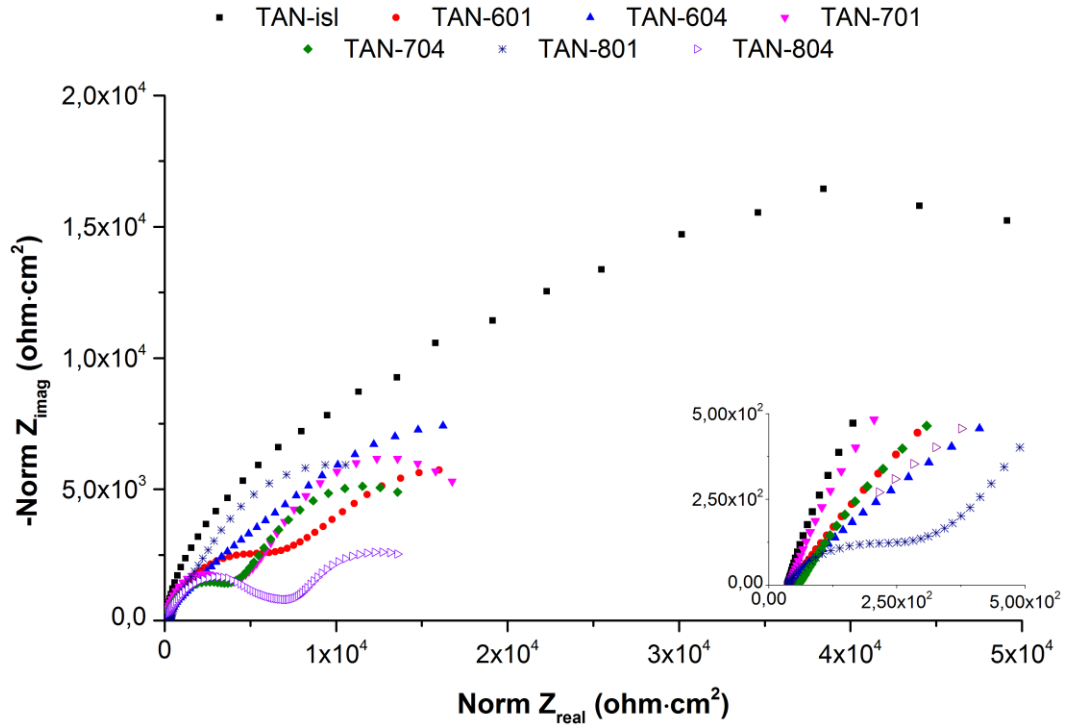
Ti6Al7Nb alaşımı için verilen değerlerde de, çözelti direncinin tüm şartlar için yaklaşık olarak aynı olduğu görülmektedir. R_3 direnci Ti45Nb alaşımında olduğu gibi işlemsiz alaşımda en büyüktür ancak diğer işlemli şartlara yakındır. R_1 direncinin TAN-704, TAN-801 ve TAN-804 numunelerinde diğerlerine göre büyük ve Y_2 admittansının oldukça küçük olduğu dikkat çekmektedir. Bu numunelerde yüzey filmi bütünlüğünün ve empedansının diğerlerinden daha iyi ve yüzey filminin birbirine benzer yapıda olduğu anlaşılmaktadır. Diğer taraftan, yine bu üç numunede n_4 üstelinin 0,5 seviyesinde olması çözeltiden yüzeye doğru bir reaktif difüzyonu olduğuna işaret etmektedir.

Çevrimsel polarizasyon testlerinin numune yüzeylerini ne şekilde etkilediğini anlayabilmek için bu testlerden sonra da elektrostatik empedans spektroskopisi yöntemi kullanılmıştır. Elde edilen Nyquist grafikleri Ti45Nb alaşımı için Şekil 4.47 ve Ti6Al7Nb alaşımı için Şekil 4.48’de verilmiştir.

Ti45Nb alaşımının davranışlarında belirgin bir farklılık olmamakla birlikte empedans değerlerinde kayda değer bir azalma olduğu görülmektedir yine yüksek frekanslara yakından bakıldığında TN-701, TN-801 ve TN-804 numunelerinde çift zaman sabiti vardır. Ti6Al7Nb alaşımında ise TAN-704, TAN-801 ve TAN-804 numunelerinde yine çift zaman sabiti söz konusudur ancak bu alaşımda da empedans değerlerinde düşüşler vardır. Polarizasyon öncesinden farklı olarak TAN-601 ve TAN-704 numuneleri çift zaman sabiti göstermektedir.

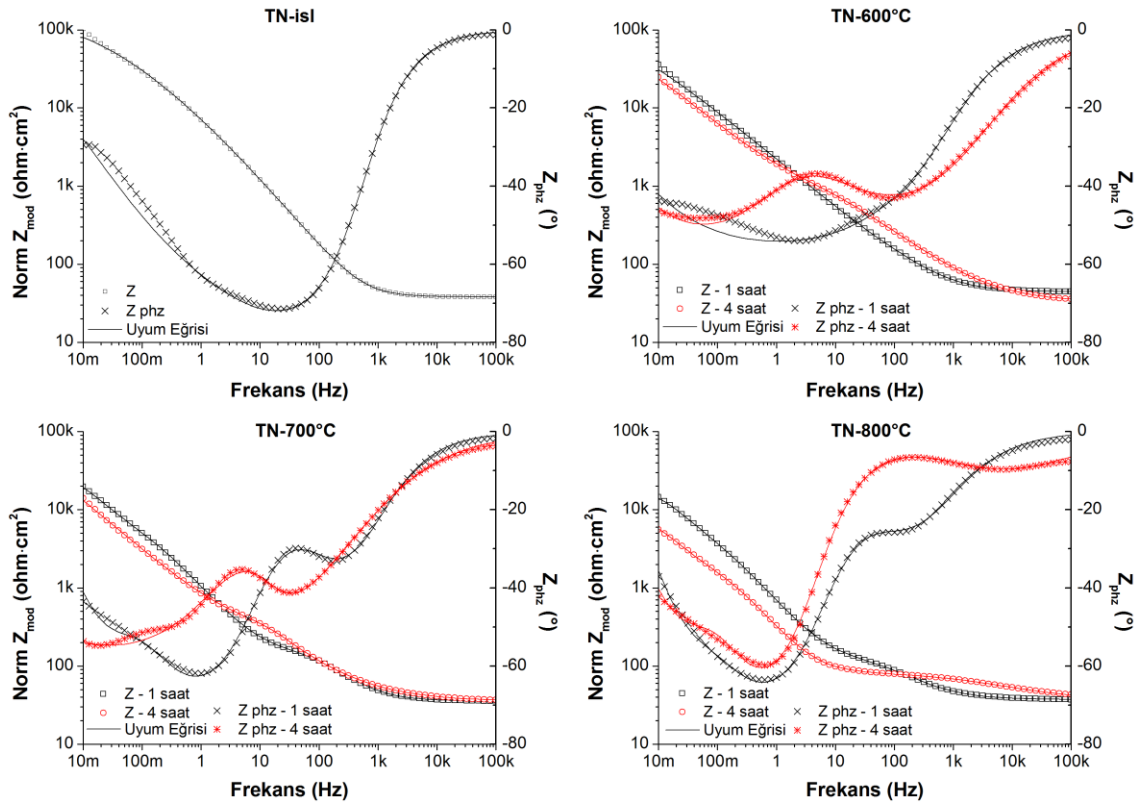


Şekil 4.47. Ti45Nb alaşımasının işlemsiz ve oksitlenmiş şartlarına ait polarizasyon sonrası elde edilen Nyquist eğrileri



Şekil 4.48. Ti6Al7Nb alaşımasının işlemsiz ve oksitlenmiş şartlarına ait polarizasyon sonrası elde edilen Nyquist eğrileri

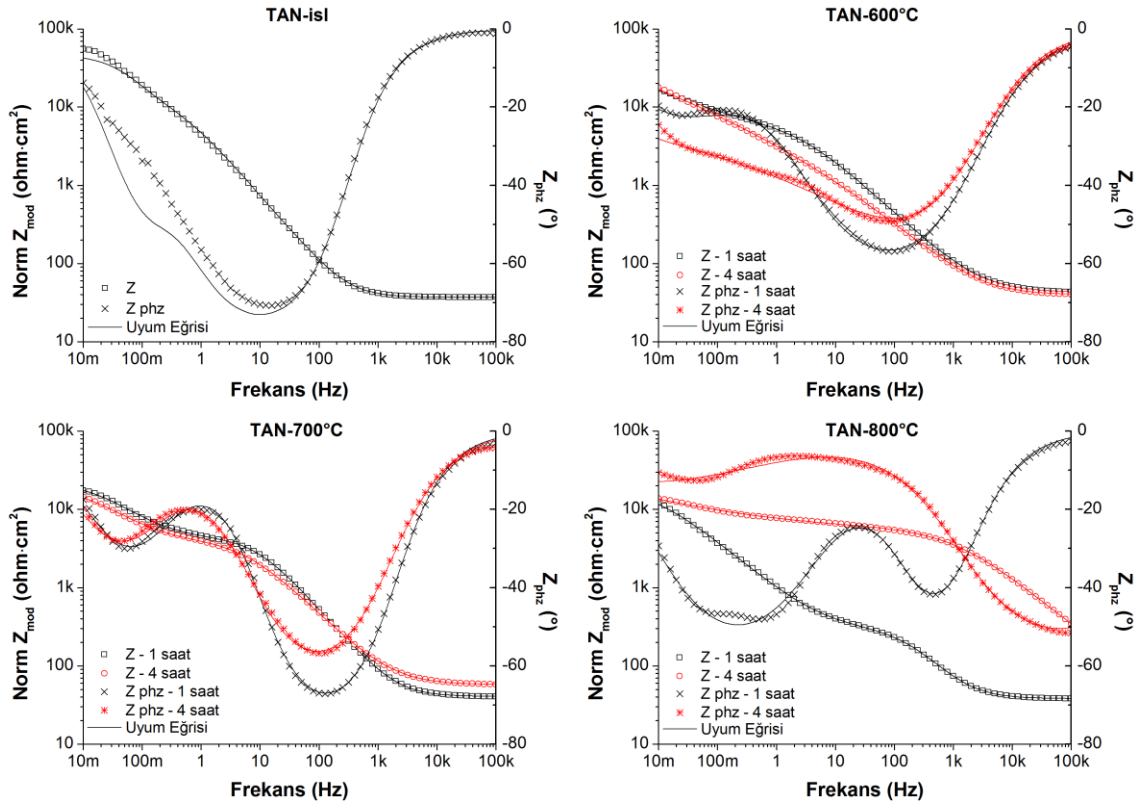
Polarizasyon sonrası yüzey durumlarının araştırılmasında yine eşdeğer devre kurulması yöntemi kullanılmıştır. Ancak polarizasyon sonrasında gerek Ti45Nb ve gerekse Ti6Al7Nb alaşımlarının işlemleri ve işlemsiz tüm şartları 1 numaralı devre ile ifade edilmiştir. Ti45Nb alaşımının işlemsiz ve işlemleri şartlarına ait polarizasyon sonrası Bode grafikleri Şekil 4.49’da verilmiştir.



Şekil 4.49. Ti45Nb alaşımının polarizasyon öncesi işlemsiz ve işlemleri şartlarına ait Bode eğrileri

Polarizasyon sonrasında tüm numunelerin empedans değerleri ve davranışları polarizasyon öncesi durum ile neredeyse aynıdır. Faz açılarının genel davranışı (değişme yönü ve şekli) aynı olmakla birlikte bazı farklar göze çarpmaktadır. İşlemsiz numune polarizasyon sonrasında da en büyük faz açısına sahip olan numunedir. Diğer taraftan polarizasyon öncesinde iki olan zaman sabiti bire inmiştir ve düşük frekanslarda faz açısı polarizasyon öncesine göre azalmıştır. TN-601 numunesinde orta frekans bölgesinde faz açısının azaldığı görülmektedir. Polarizasyon sonrası yüzey durumunda

en ciddi değişim TN-704 numunesinde meydana gelmiştir. Polarizasyon öncesi büyük olan orta frekans faz açısı oldukça azalmıştır. şekil 4.50’de Ti6Al7Nb alaşımının işlemsiz ve işlemli şartlarına ait polarizasyon sonrası Bode grafikleri verilmiştir.



şekil 4.50. Ti6Al7Nb alaşımının polarizasyon öncesi işlemsiz ve işlemli şartlarına ait Bode eğrileri

Bu alaşıma ait numunelerde polarizasyon sonrası davranıştaki değişim Ti45Nb alaşımına göre çok daha belirgindir. İşlemsiz numune yine en büyük empedans ve faz açısı değerlerini polarizasyon öncesine benzer noktalarda göstermekle birlikte, düşük frekansta yer alan maksimum empedans değerinin azaldığı ve azalmanın 1 kHz frekansa kadar sürekli olduğu görölmektedir. TAN-601 numunesinde yüksek frekanslarda fazla bir değişiklik olmamakla birlikte orta frekanslardan itibaren polarizasyon öncesi büyük olan faz açısının neredeyse yarıya indiği dikkat çekmektedir. Benzer şekilde TAN-604 numunesinde de orta-düşük frekans aralığında faz açısında azalma vardır. Aynı azalma eğilimi TAN-701 numunesinin 100 mHz ile 10 Hz aralığındaki frekansları için de söz

konusudur. TAN-704 ve TAN-801 numuneleri ise en fark edilir değişime sahip numunelerdir. TAN-704 numunesinde polarizasyon öncesinde düşük ve orta frekanslarda oldukça küçük olan faz açısının polarizasyon sonrasında özellikle orta frekanslarda (100 Hz) oldukça büyüdüğü ve empedansın da orta ve yüksek frekanslarda oldukça azaldığı görülmektedir. Bu sonuçlar, söz konusu numune yüzeyinde polarizasyon esnasında yüzey karakterinin fazlasıyla değiştiğine işaret eder. Benzer bir durum TAN-801 numunesinde 1 kHz civarı ve 50 mHz – 1 Hz aralığı için de söz konusudur. TAN-804 numunesi ise polarizasyon öncesiyle neredeyse aynı yüzey durumuna sahiptir.

Çizelge 4.9’da Ti45Nb ve Çizelge 4.10’da Ti6Al7Nb alaşımlarının tüm şartları için polarizasyon sonrası eşdeğer devre elemanlarına ait değerler verilmiştir.

Çizelge 4.9. Ti45Nb alaşımına ait polarizasyon sonrası eşdeğer devre elemanı değerleri

	TN-isl	TN-601	TN-604	TN-701	TN-704	TN-801	TN-804
$R_s (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	38,03	44,09	34,93	39,09	36,83	36,93	35,73
$R_3 (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	157,9E3	119,4E3	106,5E3	58,64E3	115,4E3	28,79E3	22,82E3
$R_1 (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	5,685E3	261,8	2,043E3	361,6	864,7	172,4	61,86
$Y_4 (\text{S} \cdot \text{s}^a/\text{cm}^2)$	25,41E-6	88,31E-6	131,7E-6	56,41E-6	265,9E-6	135,0E-6	447,7E-6
n_4	0,482	0,554	0,674	0,997	0,707	0,935	0,479
$Y_2 (\text{S} \cdot \text{s}^a/\text{cm}^2)$	20,68E-6	59,48E-6	89,68E-6	209,8E-6	189,2E-6	232,4E-6	451,5E-6
n_2	0,876	0,722	0,584	0,602	0,615	0,631	0,928

S=Siemens (1/Ω), s=saniye

Ti45Nb alaşımı için çevrimsel polarizasyon sonrasında kullanılan eşdeğer devre elemanlarının değerleri incelendiğinde, çözelti direncinin polarizasyon öncesi duruma kıyasla çok fazla değişmediği söylenebilir. R_3 (yük transfer) direnci diğer numunelerde çok fazla değişim göstermemekle birlikte 600°C sıcaklıkta işlem görmüş numunelerde oldukça artmıştır. Diğer bir ifade ile bu numunelerin yüzeylerinde daha önce kullanılan 2 numaralı devre yerine 1 numaralı devreye uymalarını sağlayan bir pasif tabakanın daha oluştuğu sonucu çıkarılabilir. R_1 direncinin (porozite direnci) 800°C sıcaklıkta işlem gören numunelerde çok fazla değişmediği ancak diğer numunelerde artan veya azalan yönde bir değişim meydana geldiği görülmektedir. İşlemsiz, TN-601 ve TN-704 numunelerinde bu direnç değeri azalmış, yani yüzeydeki oksit tabakaları bozulmaya

uğramıştır. R_1 direncinin arttığı görülen TN-604 ve TN-701 numunelerinde ise çevrimsel polarizasyonun geri tarama adımlarındaki akım yoğunluğu değişimi nispeten yavaş olduğundan yüzeyde bir miktar pasifleşme oluşması muhtemel olan numunelerdir.

Çizelge 4.10. Ti6Al7Nb alaşımına ait polarizasyon sonrası eşdeğer devre elemanı değerleri

	TAN-isl	TAN-601	TAN-604	TAN-701	TAN-704	TAN-801	TAN-804
$R_s (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	36,89	41,63	39,50	40,36	47,07	37,93	35,58
$R_3 (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	32,31E3	24,08E3	104,9E3	18,71E3	16,10E3	20,67E3	31,27E3
$R_1 (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	14,38E3	6,549E3	10,97	4,388E3	4,161E3	275	5,780E3
$Y_4 (\text{S} \cdot \text{s}^a/\text{cm}^2)$	71,25E-6	279,8E-6	130,2E-6	250,8E-6	354,5E-6	328,9E-6	237,9E-6
n_4	0,873	0,552	0,452	0,726	0,707	0,666	0,426
$Y_2 (\text{S} \cdot \text{s}^a/\text{cm}^2)$	36,26E-6	22,44E-6	19,20E-6	7,380E-6	16,50E-6	12,25E-6	581,0E-9
n_2	0,873	0,716	0,740	0,860	0,757	0,838	0,640

S=Siemens ($1/\Omega$), s=saniye

Çevrimsel polarizasyon sonrasında çözelti direncinin bazı şartlarda fazla olmak üzere arttığı görülmektedir. Bu durum, aktif çözünme nedeniyle çözeltiye iyon geçişi olmasından kaynaklanmaktadır. İşlemsiz numunede polarizasyon öncesine göre R_3 direnci azalmışken R_1 direnci artmıştır. Şu halde yüzeyde kuvvetli bir pasif tabaka oluştuğu söylenebilir. TAN-601 numunesinde ise R_1 direnci artarken R_3 direncinin azalmış olması yüzeydeki pasif tabakasının bozulduğunu ifade eder. TAN-604 ve TAN-801 numunelerinde ise R_1 direncinin önceye göre oldukça fazla azaldığı görülmektedir. Bu durum, yüzey direncinin azalması anlamına gelmektedir. Dikkat çeken bir diğer durum da TAN-704 ve TAN-801 numunelerinde polarizasyon öncesi çok düşük olan Y_2 admittansının artmış olmasıdır. Bu değişim de söz konusu numunelerin polarizasyon testi neticesinde daha aktif yüzeyler haline gelmiş olduklarını ifade eder.

Plazma ortamında yapılan oksitleme işlemi neticesinde kullanılan titanyum alaşımları üzerinde oluşan difüzyon tabakası ve beyaz tabakanın elektrokimyasal olarak tabaka bütünlüğü, tabaka porozitesi ve akım frekansı gibi parametrelere bağlı karmaşık bir davranış gösterdiği söylenebilir.

Ti45Nb alaşımının işlemsiz ve oksitlenmiş şartlardaki elektrokimyasal davranışları genel olarak incelendiğinde, en iyi davranışların işlemsiz numunelerde olduğu ancak taranan potansiyel aralığında korozyona ilk başlayan numunelerin de yine işlemsiz numuneler olduğu anlaşılmaktadır. Diğer taraftan, yapılan oksitleme işlemlerinin özellikle bazı şartlarda kuvvetli pasifleşme sağladığı ve ele alınan potansiyel aralığında korozyonu geciktirdiği ancak korozyon ile oluşan malzeme kaybını bir miktar arttırdığı tespit edilmiştir.

Ti6Al7Nb alaşımının işlemsiz ve oksitlenmiş şartlardaki elektrokimyasal davranışları genel olarak incelendiğinde ise, oksitleme işleminin özellikle malzeme yüzeylerindeki beyaz tabakanın bütünlük haline bağlı olmak üzere korozyon miktarını azalttığı görülmektedir. Bu alaşımın oksitleme işlemi ile artan korozyon direncinde yüzeyde oluşan Al_2O_3 fazının etkisi olduğu da düşünülmektedir. Ancak yüzey tabakasının hasarlı olması ve bu hasarlı bölgelere iyonik çözeltinin sızması halinde korozyon miktarı artmaktadır.

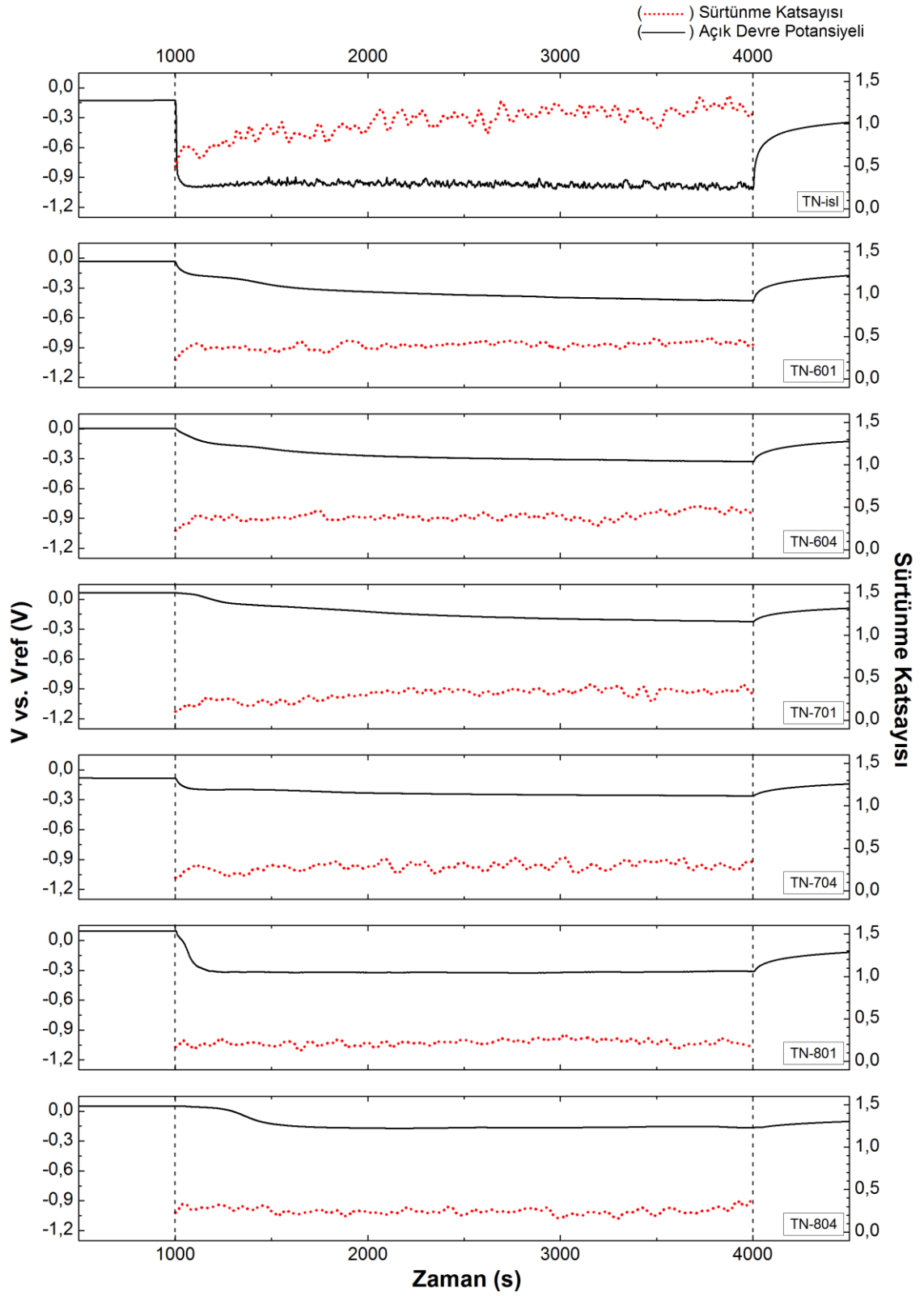
4.4. Tribokorozyon Analizleri

İncelenen titanyum alaşımlarının işlemlili ve oksitlenmiş şartlarda tribokorozyon özelliklerinin belirlenmesi, ASTM G119-09 standardında belirtildiği şekilde sinerjistik yaklaşım kullanılarak yapılmıştır. Standartta belirtildiği gibi, her bir parametre için 4 farklı deney yapılmıştır. Bu deneyler, aşınma olmaksızın korozyon nedeniyle oluşan malzeme kaybının ölçülmesi, malzemenin OCP değerinin 1 V ötesindeki katodik potansiyelde tutulması ile sağlanan korozyon etkisinin olmadığı, sadece aşınma nedeniyle oluşan malzeme kaybının hesaplanması, açık devre şartlarında aşınma testi yapılarak toplam malzeme kaybı değerinin bulunması ve potansiyodinamik tarama ve aşınmanın aynı anda yapılmasıdır.

4.4.1. Açık devre şartlarında aşınma

Ti45Nb alaşımının işlemsiz ve oksitlenmiş şartlarına ait açık devre potansiyeli ölçümü ile aynı anda yapılan aşınma deneylerinden elde edilen potansiyel değişimleri ve sürtünme katsayıları Şekil 4.51’de verilmiştir. Aşınma testleri başlatılmadan önce açık devre dengesinin beklendiği toplamda 10000 saniyelik zaman aralığının son 1000 saniyesi grafikte gösterilmiştir. Aşınma başlatıldığı anda açık devre potansiyelinde azalma meydana gelir. Bunun sebebi, denge halindeki yüzeyin aşınma sebebiyle aktif hale gelmesidir.

İşlemsiz alaşımda potansiyeldeki azalma miktarı 900 mV kadardır ve aşınmanın başlaması ile neredeyse eş zamanlı bir düşüş söz konusudur. Testin ilk 500 saniyesinde potansiyelde fazla bir salınım görülmezken, sonrasında salınımlı bir eğri göze çarpmaktadır. Bunun sebebi, yüzeyin sürekli olarak aşınarak aktif hale gelen ve pim geçtikten sonra tekrar pasifleşen davranışıdır. Testin sonlandırılması ile potansiyel tekrar denge haline doğru dönmeye başlamıştır. Bu numunenin sürtünme katsayısı da yüzeydeki sürekli pasif-aktif geçişi ve tutunma-kayma hareketlerinin bir sonucu olarak test boyunca giderek artan şekilde yüksektir. 600°C sıcaklıkta işlem gören numunelerde potansiyel düşüşü ani değildir ve test boyunca düşüş trendi sürmüştür. 4 saat işlem gören numunede düşüş miktarı 1 saat işlem görene nazaran daha azdır. Düşüşün kademeli oluşu, yüzeyde aşınma nedeniyle giderek incelen bir pasif tabaka varlığından kaynaklanmaktadır. Eğrilerin salınım göstermeyişi kayma esnasında tutunmanın (adezif yapışma) az olduğu anlamını taşır. TN-701 numunesinde potansiyel düşüşü aşınmanın ilk 100 saniyesinden sonra başlayıp test boyunca devam etmekle birlikte toplam düşüş miktarı oldukça azdır. TN-704 numunesinde ise düşüş aşınmanın başlaması ile hemen gerçekleşmiş ve test boyunca potansiyel yaklaşık sabit kalmıştır. 800°C sıcaklıkta 1 saat işlem gören numunede testin ilk 200 saniyesinde nispeten yavaş bir potansiyel düşüşünün ardından testin sonuna kadar potansiyelin sabit kaldığı görülmektedir. Aynı sıcaklıkta 4 saat işlem gören numunede ise testin 500. saniyesine kadar potansiyel düşüşü sınırlıdır. Sonrasında 1000 saniyeye kadar yavaş bir azalmayı testin sonuna kadar devam eden sabit potansiyel izlemektedir.

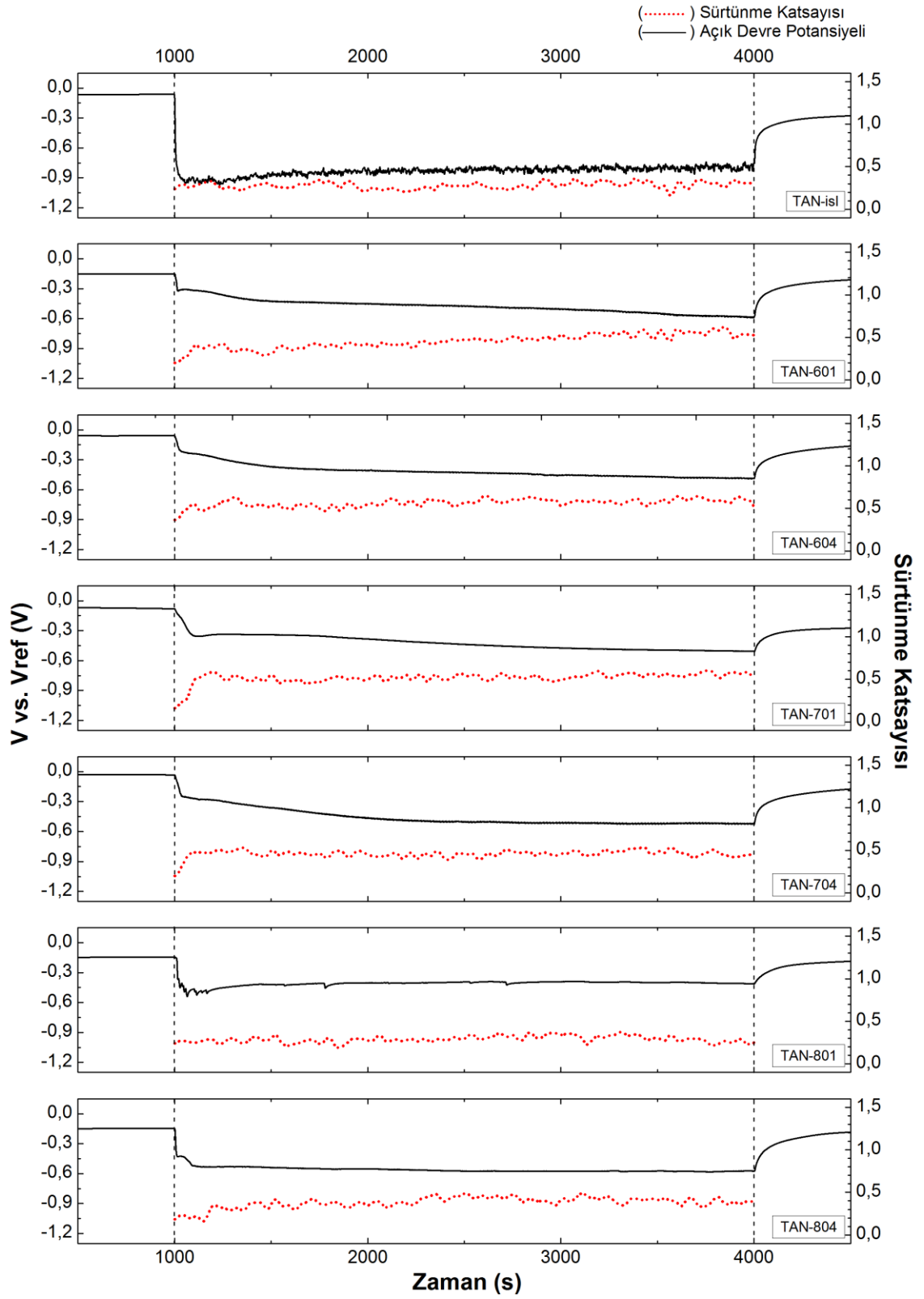


Şekil 4.51. İşlemsiz ve oksitlenmiş Ti45Nb alaşımlarının aşınma esnasındaki açık devre potansiyeli ve sürtünme katsayıları

İşlemsiz ve oksitlenmiş Ti6Al7Nb alaşımına ait açık devre potansiyeli ölçümü ile aynı anda yapılan aşınma deneylerinden elde edilen potansiyel değişimleri ve sürtünme katsayıları Şekil 4.52’de verilmiştir. Bu alaşımın işlemsiz şartında da testin başlangıcı ile potansiyelde ani bir düşüş ve test boyunca salınımlı bir gidiş söz konusudur. Ancak testin ilerleyen kısımlarında potansiyelin yavaş bir şekilde arttığı da görülmektedir. Sürtünme katsayısı Ti45Nb alaşımına kıyasla oldukça küçüktür.

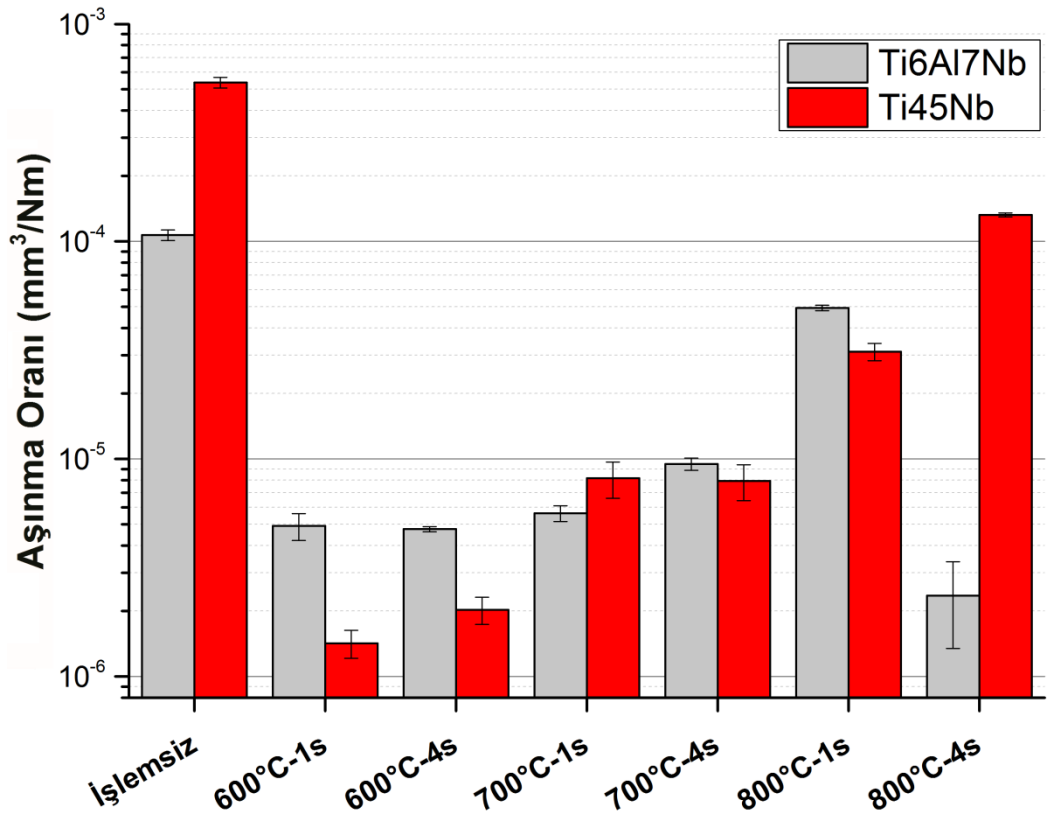
600°C sıcaklıkta 1 ve 4 saat işlem gören numunelerde aşınmanın başlangıcında hızlı bir düşüş bölgesi vardır. Sonrasında ise test boyunca yavaş ve sürekli olan bir düşüş dikkat çekmektedir. Testin başlangıcındaki ani azalma numunelerin yüzeyindeki beyaz tabakanın aşınma etkisi ile kalkmasının bir sonucudur ve 4 saat işlem gören numunede bu tabaka biraz daha kalın olduğundan düşüş daha uzun sürede gerçekleşmiştir. Sonrasında difüzyon bölgesinin aşınması başlamış ve testin sonuna kadar devam etmiştir. Sürtünme katsayıları, beyaz tabakanın aşındığı bölgede oldukça küçükken difüzyon bölgesine geçildiğinde artmaya başlamış ve test boyunca artış eğilimi az da olsa sürmüştür.

700°C sıcaklıkta işlem gören numunelerde de 600°C’te işlem görenler ile benzer bir davranış görülmektedir. Beyaz tabakanın aşındığı bölüm bu numunelerde daha belirgindir. 800°C sıcaklıkta işlem gören numunelerde beyaz tabakanın aşınması nedeniyle oluşan bölge salınımlı bir karakter sergilemektedir. Sonrasında ise test boyunca neredeyse sabit kalan salınımsız potansiyel eğrileri görülmektedir. Sürtünme katsayıları TAN-801 numunesinde test boyunca sabit ve değerce küçüktür. TAN-804’te ise testin başında küçük olan sürtünme katsayısı değeri yükselerek 500. saniyeden itibaren sabit kalmıştır.

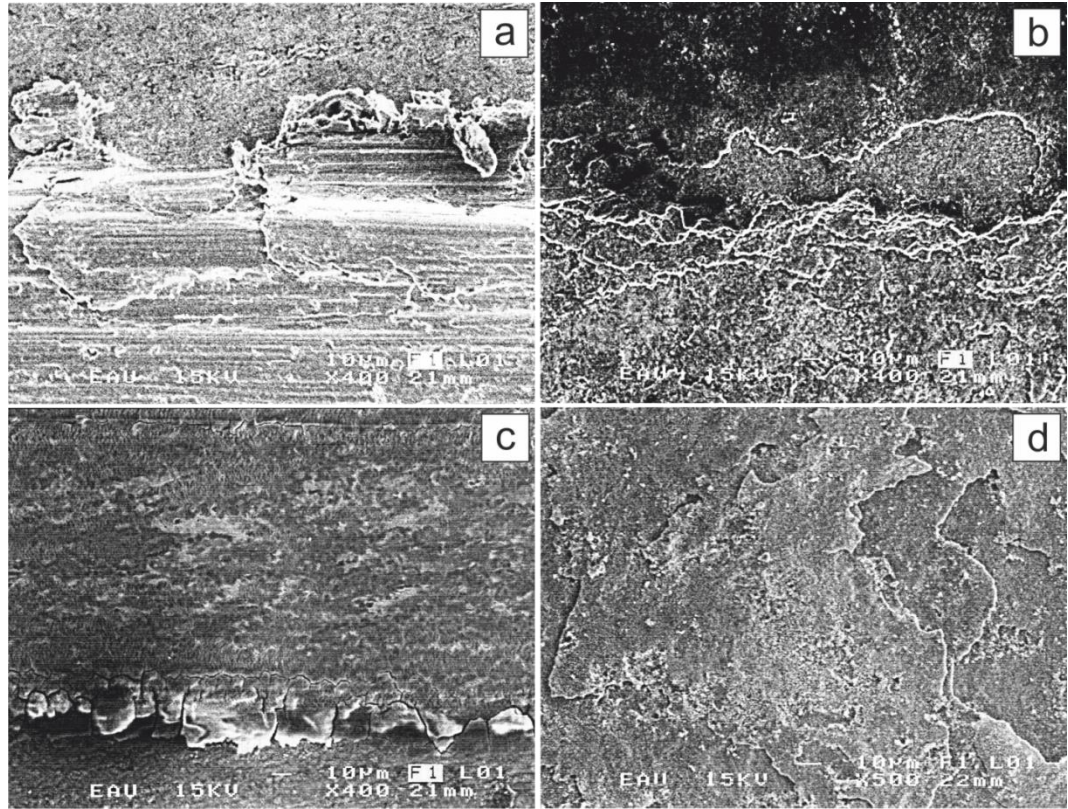


Şekil 4.52. İşlemsiz ve oksitlenmiş Ti6Al7Nb alaşımlarının aşınma esnasındaki açık devre potansiyeli ve sürtünme katsayıları

Şekil 4.53'te Ti45Nb ve Ti6Al7Nb alaşımlarının tüm şartları için elde edilen aşınma oranları gösterilmiştir. En yüksek aşınma oranları işlemsiz numunelere aittir. Ti6Al7Nb alaşımında TAN-601, TAN-604 ve TAN-701 numunelerinin aşınma oranı neredeyse aynıdır. TAN-801 numunesinde yükselen aşınma oranının 4 saat işlem gören numunede tekrar azaldığı görülmektedir. Bu durumun sebebi kuru aşınma şartlarında da olduğu gibi TAN-804 numunesindeki beyaz tabakanın toplam aşınma oranı içerisinde yer almamasıdır. Ti45Nb alaşımında da en büyük aşınma oranı yine işlemsiz numuneye ait olup, oksitleme işlem sıcaklık ve süresinin artması ile genel bir artış eğilimi vardır. Bu alaşımda işlemsiz ve TN-804 numunesinde aşınma oranının kuru şartlarda elde edilen değerlerden daha yüksek olduğu dikkat çekmektedir. Elde edilen bu değerler, sinerjistik yaklaşım ile tribokorozyon hâkim mekanizmasının tespitinde kullanılacaktır. Karşılaşılan aşınma mekanizmaları kuru aşınmada görülenler ile aynıdır. Şekil 4.54'te bazı numunelere ait SEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 4.53. Ti45Nb ve Ti6Al7Nb alaşımlarının tüm şartları için açık devre potansiyelinde elde edilen aşınma oranları



Şekil 4.54. Açık devre potansiyelinde aşınmış numuneler; TN-isl (a), TN-804 (b), TAN-701 (c), TAN-801 (d)

İşlemsiz numunelerde adezif olarak başlayıp, açığa çıkan parçacıklar nedeniyle mikro-abrazif bir hal alan aşınma şekli görülmektedir. İz içerisinde aşınma yönüne paralel izler ve iz kenarında plakalar halinde birikmiş aşınma ürünleri mevcuttur. İşlemli numunelerde ise adezif aşınma mekanizması görülmektedir. İz içerisinde kabukların oluşup ayrıldığı bölgeler, iz kenarlarında da benzer şekilde kabuklanmalar dikkat çekmektedir.

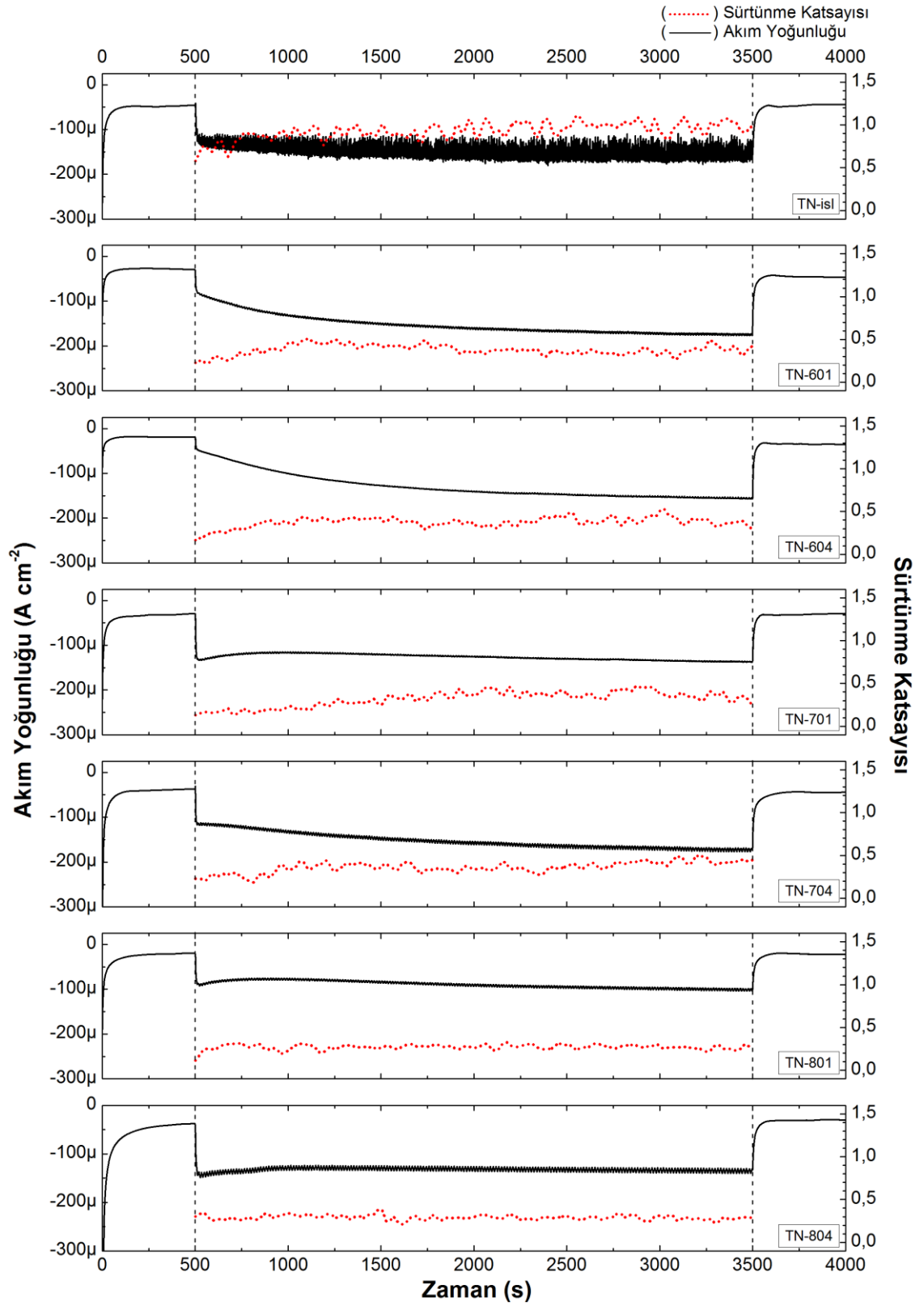
4.4.2. Katodik koruma altında aşınma

Bu testte numuneler yapay vücut sıvısı içerisinde denge haline gelinceye kadar beklendikten sonra, denge (açık devre) potansiyelinin 1 V ötesindeki katodik potansiyelde tutulması esnasında aşınma deneyleri gerçekleştirilmiştir. Potansiyel sabit

olduğundan, bu deneylerde sistem üzerinden geçen akım yoğunluğu ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlar Ti45Nb alaşımı için Şekil 4.55'te verilmiştir.

Tüm numunelerde aşınmanın başlaması ile ortaya çıkan aktif yüzey sebebiyle akım yoğunluğu artmaktadır. Akımın katodik olması nedeniyle işareti negatiftir. Aşınma başlatılmadan 500 saniye öncesinde veri alınmaya başlanılmış ve aşınma bittikten sonra 500 saniye daha veri alınmıştır.

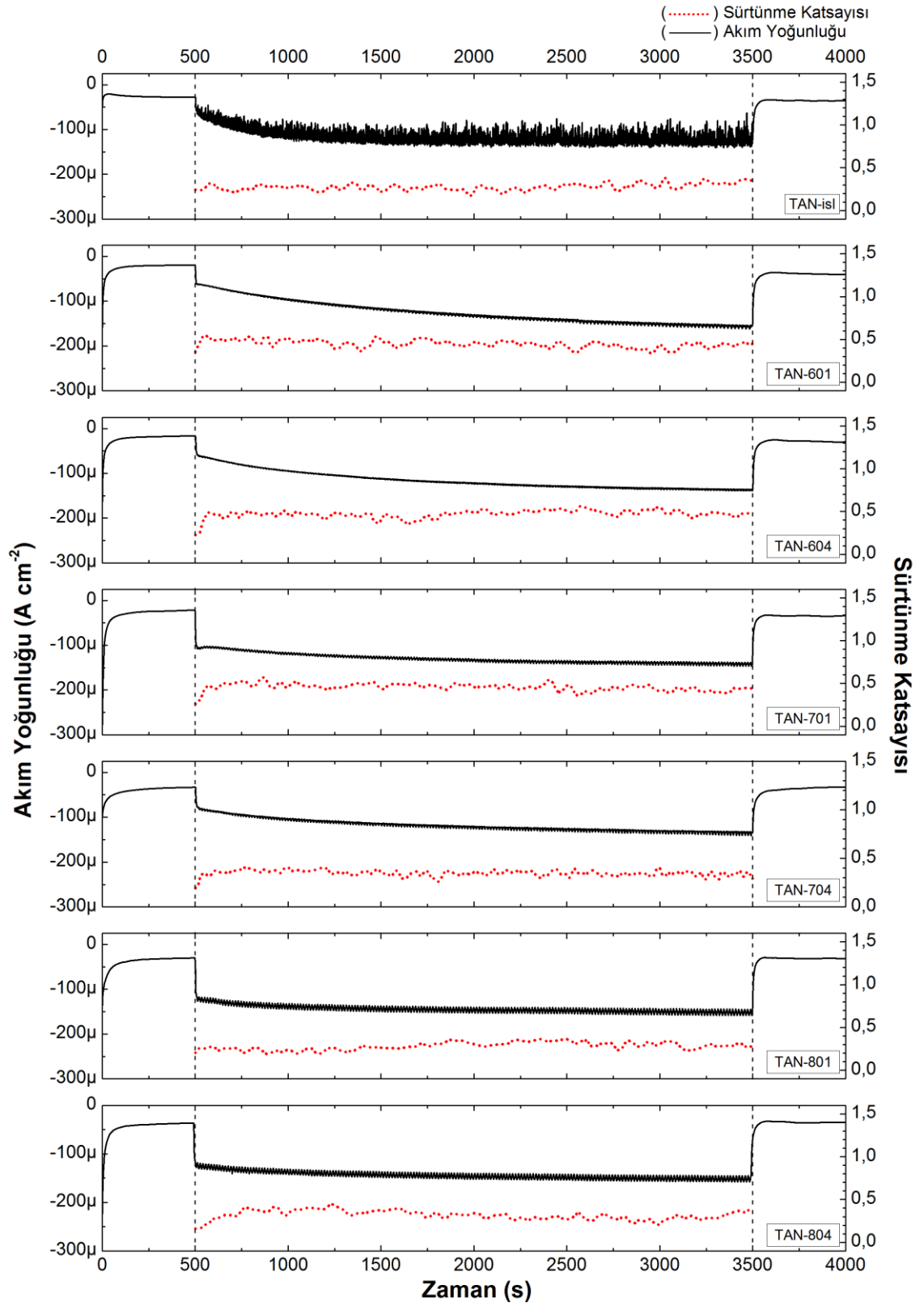
İşlemsiz numunede yüzeyde oluşan sürekli aktif-pasif geçişleri nedeniyle oldukça dalgalı bir grafik söz konusudur. Akım artışı aşınmanın başlaması ile eş zamanlıdır. Akım ilk 1000 saniyede yavaş bir artışın ardından test sonuna kadar daha salınımlı olmakla birlikte sabit kalmıştır. Sürtünme katsayısı da testin başında nispeten düşükken yaklaşık 1000. saniyeye kadar artmış ve bu noktadan sonra yaklaşık olarak sabit kalmıştır. 600°C'ta işlem gören numunelerde aşınmanın başlaması ile gerçekleşen akım artışı işlemsiz numuneye göre daha azdır ancak aşınmanın ilerleyen aşamalarında 1 saat işlem gören numunede ilk 1500, 4 saat işlem gören numunede ise ilk 2000 saniyede işlemsiz numunenin akım yoğunluğuna yakın bir değerde sabitleşme görülmektedir. Bu numunelerin sürtünme katsayıları testin başında küçük olup yaklaşık olarak 500 saniye süren bir artışın ardından sabit kalmıştır. TN-701 numunesinde testin başlaması ile görülen ani akım artışı testin sonuna kadar yaklaşık olarak sabit kalmıştır. Sürtünme katsayısı ise ilk 1500 saniye arttıktan sonra sabitlenmiştir. TN-704 numunesinde ani bir artışı takiben 1500 saniye süren bir azalma ve sonrasında yaklaşık sabit kalan akım yoğunluğu söz konusudur. Sürtünme katsayısı ise ilk 500 saniye arttıktan sonra sabitlenmiştir. 800°C sıcaklıkta işlem gören numunelerde ise aşınma ile başlayan ani akım artışı test sonuna kadar yaklaşık olarak sabit kalmıştır. 1 saat işlem gören numunede akım artışı 4 saat işlem görene kıyasla daha azdır. Her iki numunenin de sürtünme katsayıları birbirine yakın ve test boyunca sabittir. TN-804 numunesine ait akım yoğunluğundaki salınım da dikkat çekmektedir.



Şekil 4.55. İşlemsiz ve oksitlenmiş Ti45Nb alaşımlarının katodik korumalı aşınma esnasındaki akım yoğunluğu ve sürtünme katsayıları

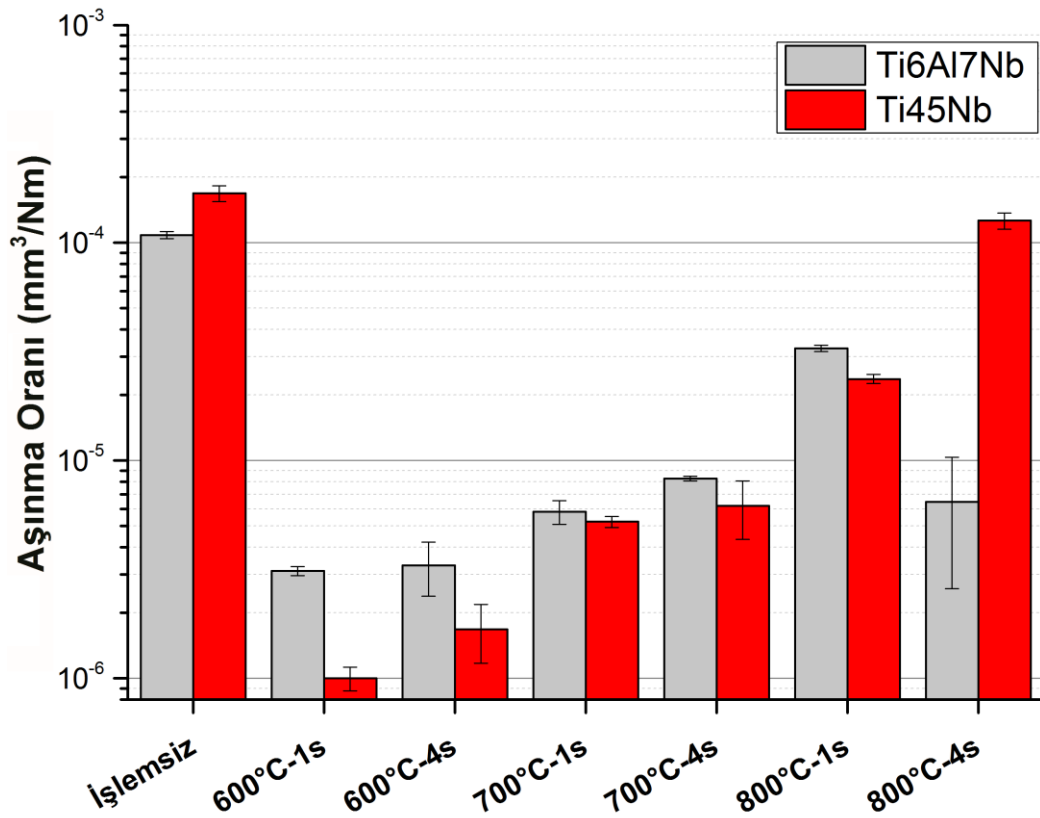
Ti6Al7Nb alaşımının tüm şartları için katodik koruma altındaki aşınma testlerinden elde edilen akım yoğunluğu ve sürtünme katsayıları şekil 4.56'da verilmiştir. İşlemsiz numunede akım yoğunluğu artışı ilk 500 saniyede gerçekleşmiş ve sonrasında sabit kalmıştır. Aşınma yüzeyindeki pasif-aktif geçişleri nedeniyle grafiğin oldukça salınımlı olduğu görülmektedir. Bu alaşımın 600°C'ta işlem görmüş numunelerinin davranışı neredeyse aynıdır. Testin başındaki küçük bir ani akım yoğunluğu artışını testin sonuna kadar devam eden yavaş bir artış takip etmektedir. Sürtünme katsayıları test boyunca kararlı ve iki şartta da birbirine yakındır. 700°C sıcaklıkta oksitlenmiş numunelerde de hem akım yoğunlukları hem de sürtünme katsayıları dikkate alındığında birbirine benzer davranışlar görülmekle birlikte, testin başladığı andaki akım artışı 1 saat işlem gören numunede daha fazladır. 800°C'ta oksitlenmiş numunelerin de akım yoğunluğundaki artış ve sürtünme katsayıları dikkate alınırsa, davranışları birbirleri ile neredeyse aynıdır. Test boyunca yaklaşık sabit kalan ancak diğer oksitlenmiş numuneler ile karşılaştırıldığında daha salınımlı olan bir akım yoğunluğu eğrisi ve yine test boyunca yaklaşık aynı seyreden sürtünme katsayıları görülmektedir.

Her iki alaşımın işlemsiz ve oksitlenmiş şartları bir arada ele alınırsa, Ti45Nb alaşımının işlemli numunelerinde akım yoğunluğu artışının Ti6Al7Nb alaşımının işlemli şartlarına ait numunelerine kıyasla daha yavaş ve kademeli olduğu görülmektedir. Özellikle yüzeyinde belirgin beyaz tabaka olmayan TN-601 ve TN-604 numunelerinde bu durum daha belirgindir. Diğer taraftan, TN-801 numunesi dışındaki diğer numunelerdeki akım yoğunluğu artış miktarının işlemsiz numuneden fazla olduğu görülmektedir. Ti6Al7Nb alaşımında da TAN-601 ve TAN-604 numunelerinde akım yoğunluğu artışı yavaştır. İşlemli numunelerin tamamında akım yoğunluğundaki artış miktarı işlemsiz numune ile aynı veya daha fazladır.



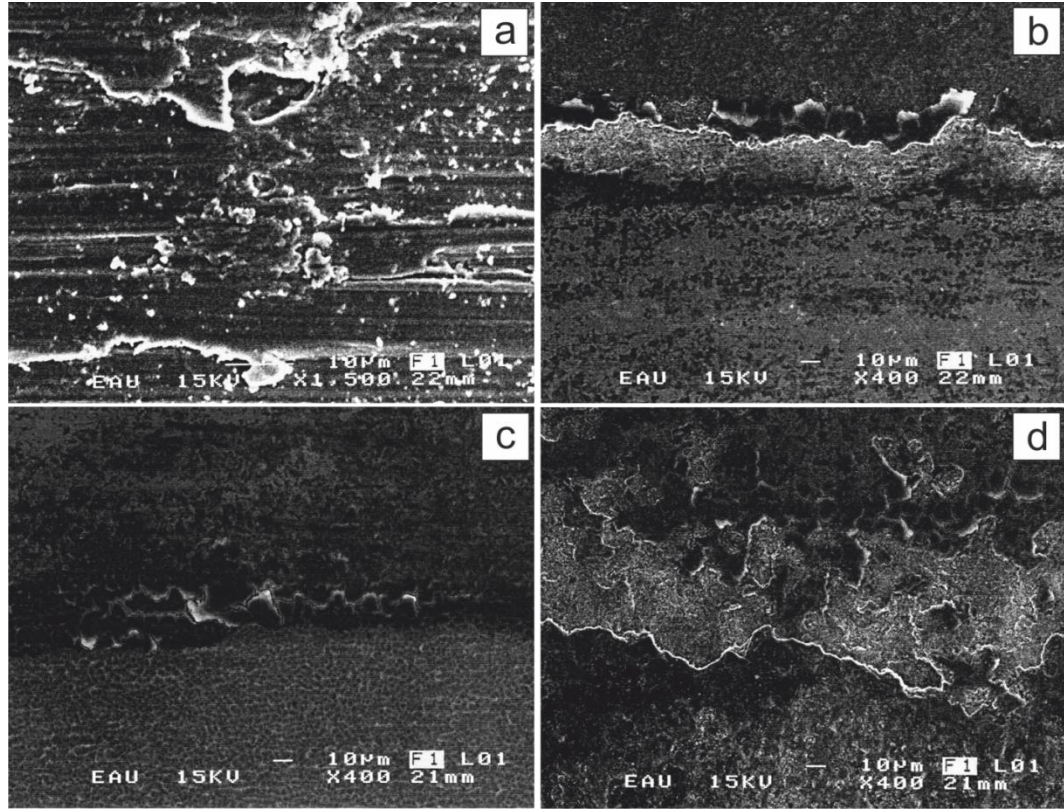
Şekil 4.56. İşlemsiz ve oksitlenmiş Ti6Al7Nb alaşımlarının katodik korumalı aşınma esnasındaki akım yoğunluğu ve sürtünme katsayıları

Katodik koruma altında yapılan aşınma deneylerinden elde edilen aşınma oranları Şekil 4.57’de verilmiştir. Alaşımların işlemsiz durumlarına ait aşınma oranları tüm şartlar içinde en yüksek olanlardır. İşlemli Ti45Nb alaşımında işlem sıcaklık ve süresiyle artan aşınma oranları görülmektedir. TN-804 numunesinde aşınma oranı işlemsize yakındır. Aşınma oranındaki bu artış diğer aşınma deneylerinde olduğu gibi beyaz tabakanın düşük aşınma dayanımından kaynaklanmaktadır. Yine en düşük aşınma oranları 600°C’ta işlem gören numunelere aittir. Ti6Al7Nb alaşımında da işlem sıcaklık ve süresine bağlı olarak artış eğilimi vardır.



Şekil 4.57. Ti45Nb ve Ti6Al7Nb alaşımlarının tüm şartları için katodik koruma altında elde edilen aşınma oranları

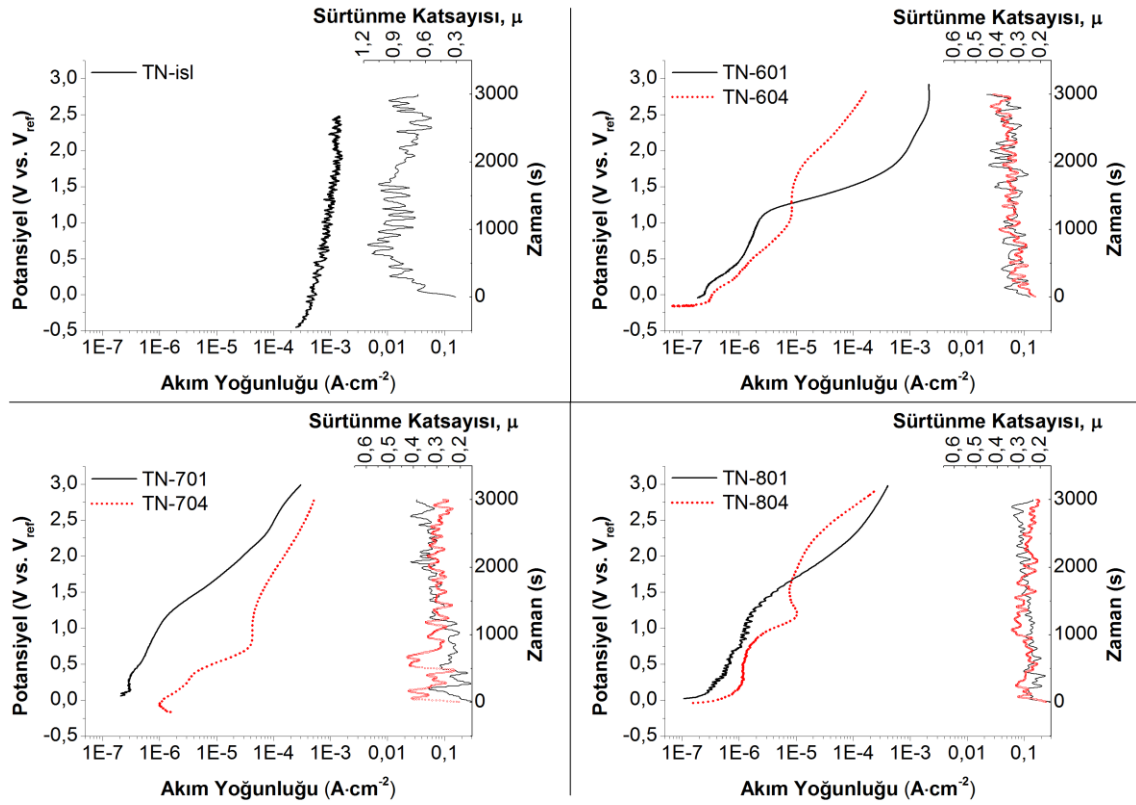
Katodik koruma altında gerçekleşen aşınma mekanizmaları da kuru ve açık devre şartlarında gerçekleşenlerden farklı değildir. Örnek bazı şartlara ait SEM görüntüleri Şekil 4.58’de verilmiştir.



Şekil 4.58. Katodik koruma altında aşınmış numuneler; TAN-isl (a), TAN-704 (b), TN-604 (c), TN-801 (d)

4.4.3. Potansiyodinamik tarama ile aşınma

Tribokorozyon testlerinin bir diğer aşaması olarak aşınma ile aynı anda potansiyodinamik tarama yapılmıştır. Tarama, malzeme açık devre potansiyelinde denge haline ulaştıktan sonra başlatılmış ve açık devre değerinin 100 mV altından 2900 mV üstüne kadar olan potansiyel aralığı tek yönlü olarak taranmıştır. Ti45Nb alaşımı için elde edilen akım yoğunluğu-potansiyel eğrileri ve sürtünme katsayıları Şekil 4.59’da verilmiştir.



Şekil 4.59. Ti45Nb alaşımının tüm şartlarına ait akım yoğunluğu-potansiyel eğrileri ve sürtünme katsayıları

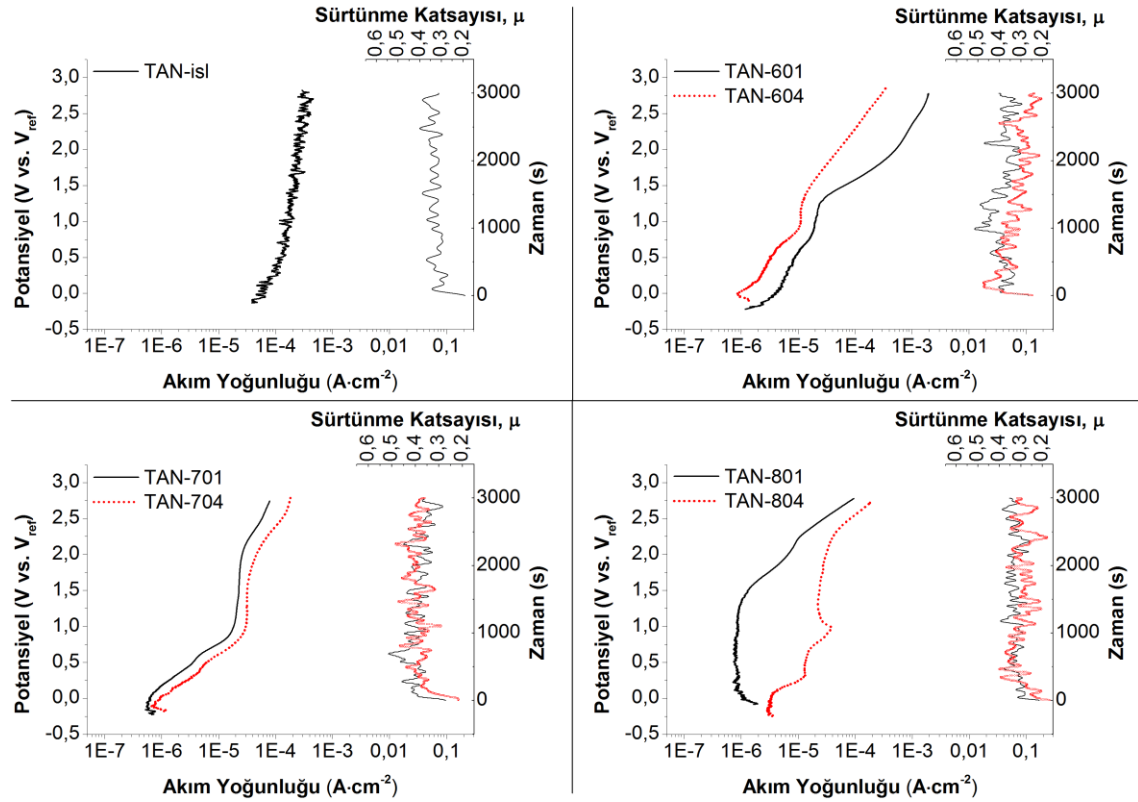
Grafikler incelendiğinde, her ne kadar potansiyodinamik tarama katodik bölgede başlatılmış olsa da, eğrilerde katodik kolun ya olmadığı ya da çok küçük olduğu görülmektedir. Bu durumun sebebi, işlemsiz de dâhil olmak üzere yüzeyi pasif oksit filmi ile kaplanan numunelerin aşınma başladıktan sonra aktif hale gelmesi ve taramanın esas alındığı OCP değerinde uzaklaşmış olmasıdır. Katodik kolun görülebilmesi için tarama aralığının oldukça genişletilmesi gerekir. Ancak aşınma ve potansiyel tarama aynı anda başlatıldığından, malzeme anodik bölgeye ulaşmadan yüzeyinde kayda değer bir aşınma meydana geleceği için yanlış sonuçlar elde edilmesi söz konusu olur. Aşınma esnasında yapılan potansiyodinamik taramada işlemsiz numunenin akım yoğunluğunun oldukça yüksek ve salınımlı bir seyir izlediği görülmektedir. Bu durumun sebebi, malzemeyi korozyondan koruyan doğal oksit filminin aşınma sebebiyle sürekli olarak bozulmasıdır. Eğride görülen salınımların sebebi de art arda gerçekleşen, aşınma piminin uzaklaştığı noktaların pasifleşmesi ve pimin geçtiği bölgelerin aktifleşmesidir. İşlemsiz numunede sürtünme katsayısının da oldukça

yüksek ve salınımlı olduğu dikkat çekmektedir. 600°C sıcaklıkta 1 saat oksitlenen numunede testin başlangıcında akım yoğunluğu düşüktür. Aşınmanın ilk 1500 saniyesinde numunede korozyondan kaynaklanan aktif çözünme yavaştır. Bu noktadan sonra yaklaşık 2000. saniyeye kadar oldukça hızlı olduğu görülmektedir. 2000 saniyeden sonra tekrar yavaşlayan çözünme, testin sonlarına doğru yeniden pasifleşmeyi andıran bir karakter kazanmıştır ancak bu noktada akım yoğunluğu yaklaşık olarak işlemsiz numunede görülen değere gelmiştir. TN-604 numunesinde aşınmanın başlangıcındaki akım yoğunluğu 1 saat oksitlenen numuneye göre daha düşüktür. Testin başlaması ile akım yoğunluğunda ani bir artış gerçekleşmiş, sonrasında aktif çözünme nispeten yavaş olarak yaklaşık 1000 saniye devam etmiştir. Bu süreden sonra 500 saniye kadar süren bir pasifleşme görülmektedir. Pasifleşme bittikten sonra da öncekine benzer bir hızla çözünme devam etmiştir. Testin tamamlandığı noktadaki akım yoğunluğu değeri 1 saat işlem gören numuneye göre daha azdır. 600°C'ta oksitlenen her iki numunenin de sürtünme katsayıları benzer değer ve davranışlara sahiptir. Testin başında düşük olan sürtünme katsayısı değerleri, test boyunca fazla olmayan bir artış göstermiştir.

700°C sıcaklıkta 1 saat işlem gören numunenin test başında düşük olan akım yoğunluğu testin ilerleyen dakikalarında ilk 1500 saniye yavaş ve sonrasında daha hızlı olmak üzere artış göstermiştir. Belirgin bir pasifleşme davranışına rastlanılmamıştır. Aynı sıcaklıkta 4 saat işlem gören numunede ise akım yoğunluğu genel olarak daha yüksektir. Testin ilk 1000 saniyesinde hızlı olan aktif çözünme sonrasında pasifleşme sebebiyle yaklaşık 500 saniye süren bir duraklama ve bunu takiben daha yavaş olmak üzere tekrar artış sergilemektedir. Sürtünme katsayısı TN-701 numunesinde ilk 500 ve TN-704 numunesinde ilk 800 saniyede yüksek ve oldukça salınımlıyken, sonrasında yaklaşık aynı değerde sabitlenmiştir.

800°C'ta 1 saat oksitlenmiş numunede akım yoğunluğu ani bir artışı izleyen yavaş ilerleme ve 1000 saniyeden itibaren 500 saniye süren bir sabitleşme (pasif bölge) sergilemektedir. Pasifleşmenin sona ermesi ile tekrar hızlı aktif çözünme başlamış ve testin son 500 saniyesinde daha yavaş olmak üzere test sonuna kadar devam etmiştir. Bu

sıcaklıkta 4 saat işlem gören numunenin akım yoğunluğu başlangıç ve bitiş değerleri 1 saat oksitlenen ile benzedir. Ancak bu numunede bir pasifleşme ve bir yeniden pasifleşme bölgesi yanı sıra birincisi testin başında olmak üzere üç aktif çözünme bölgesi belirgindir.



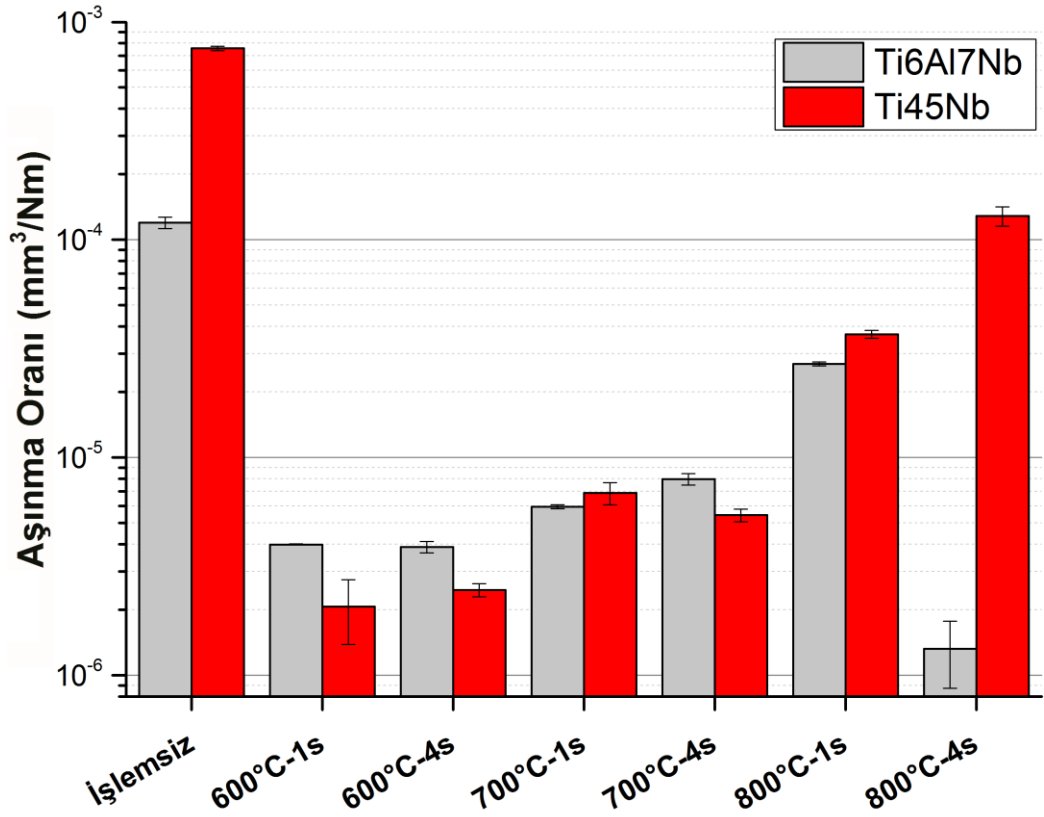
Şekil 4.60. Ti6Al7Nb alaşımının tüm şartlarına ait akım yoğunluğu-potansiyel eğrileri ve sürtünme katsayıları

Şekil 4.60'ta Ti6Al7Nb alaşımının tüm şartlarına ait akım yoğunluğu-potansiyel eğrileri ve sürtünme katsayıları gösterilmektedir. İşlemsiz numunenin akım yoğunluğunun nispeten yüksek ve beta tipi alaşımda olduğu gibi salınlı olduğu görülmektedir. Bu salınıma sebep olan mekanizma da yine aynıdır. Sürtünme katsayısı test esnasında yaklaşık olarak 0,3-0,35 aralığında hafif artış göstermektedir. 600°C'de 1 ve 4 saat işlem gören numunelerin davranışı benzerdir. Her iki numune de ilk 1000 saniyede aktif çözünmenin ardından kısa bir süre pasifleşme söz konusudur. Pasifleşmenin bitmesi ile yeniden çözünme başlamıştır ve 1 saat işlem gören numunede çözünme hızı 2000.

saniyeye kadar daha yüksektir, sonrasında ise yavaşlamaktadır. 4 saat işlem gören numunenin sürtünme katsayısı testin başlarında yüksek olup testin sonlarına doğru giderek azalmaktadır. 1 saat işlem gören numunede ise pasif veya yarı-pasif olarak göze çarpan kısımlarda yükselirken aktif çözünmenin başlaması ile azalan bir sürtünme katsayısı dikkat çekmektedir. Bu alaşımın 700°C'ta oksitlenmiş numuneleri de birbirleri ile neredeyse aynı davranmaktadır. Testin başlaması ile artan akım yoğunluğu, 1000-2000. saniyeler arasında sabit kalmaktadır. Diğer bir ifade ile bu süre aralığında kuvvetli bir pasifleşme vardır. 2000. saniyeden sonra ise yeniden artış söz konusudur. Bu iki şartın sürtünme katsayıları da neredeyse aynıdır.

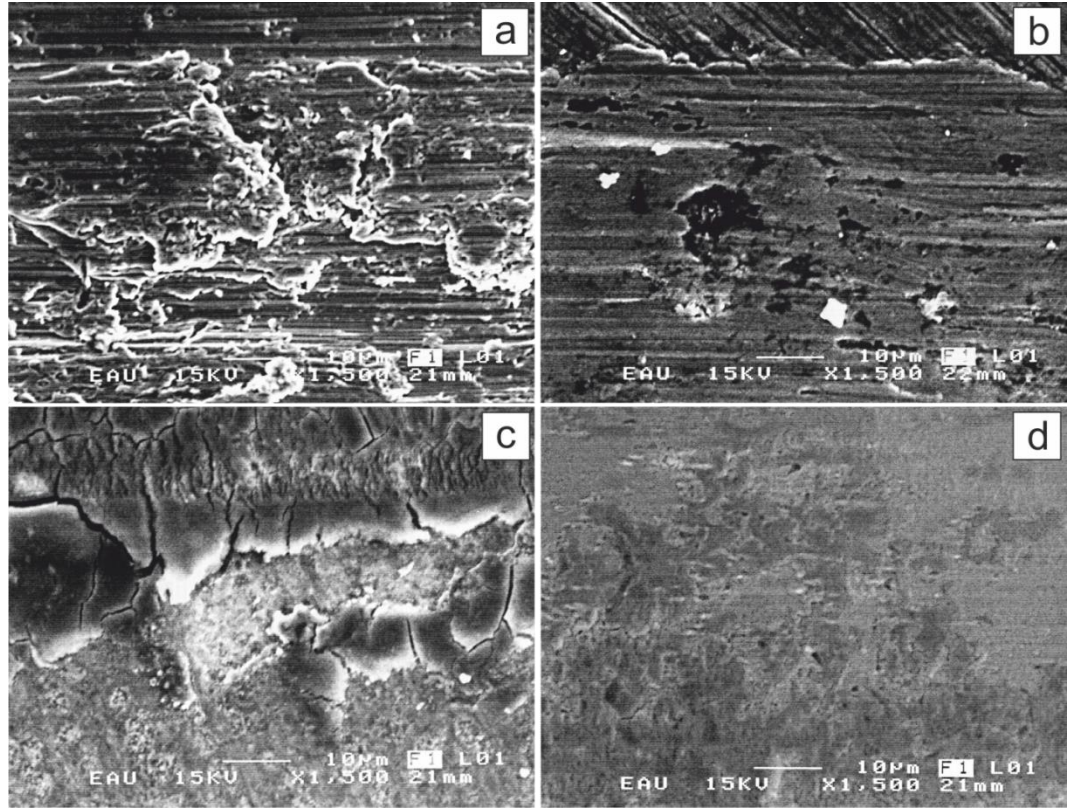
800°C'ta 1 saat oksitlenmiş numunede aşınmanın başlama anından testin ortalarına kadar süren bir pasif davranış görülmektedir. Bu pasif davranış, testin sonunda kadar süren hızlı bir akım yoğunluğu artışı ile sona ermektedir. Bu sıcaklıkta 4 saat işlem gören numune ise oldukça farklı bir davranışa sahiptir. Test esnasında 3 farklı pasif bölge görülmektedir. Bunlardan ikisi testin ilk 1000 saniyesi içerisinde yer alan kısa süreli pasifleşmeler iken, üçüncüsü yaklaşık 1500 saniye süren uzun bir bölgedir. Üçüncü bölgenin bitişiyle yeniden akım yoğunluğu artmıştır.

Potansiyodinamik tarama ile aynı anda gerçekleştirilen aşınma deneyleri neticesinde elde edilen aşınma oranları Şekil 4.61'de verilmiştir. Ti45Nb alaşımının işlemsiz numunesinin aşınma oranı oldukça yüksektir. Daha önce ele alınan aşınma şartlarında görülen sıcaklık ve süreye bağlı genel artış eğilimi bu deneyde de görülmektedir. 700°C sıcaklıkta oksitlenmiş numunelerin belirli oranda pasifleşme görülen 4 saat işlemlili numunesinde aşınma oranı 1 saat işlem görene kıyasla daha düşüktür. Ti6Al7Nb alaşımında da diğer aşınma şartlarında görülen genel davranış söz konusudur.



Şekil 4.61. Ti45Nb ve Ti6Al7Nb alaşımlarının tüm şartları için potansiyodinamik taramalı aşınma oranları

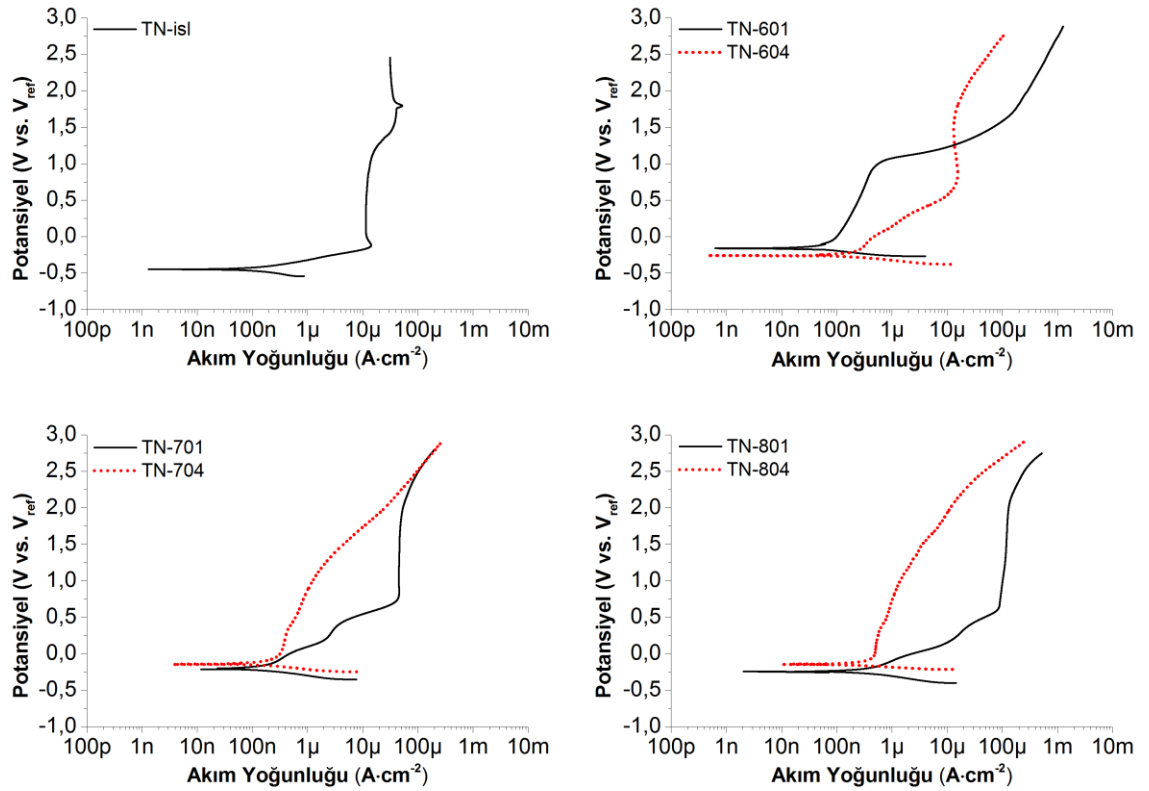
Potansiyodinamik tarama ile birlikte yapılan aşınma deneylerinde aşınma mekanizmalarının diğer şartlarda gerçekleştirilen aşınma deneylerinden farklı olmadığı tespit edilmiştir. Örnek aşınma izlerinden bazıları Şekil 4.62’de gösterilmiştir. Her ne kadar aşınma mekanizmaları daha önce bahsedilen şekilde olsa da, aşınma izleri içerisinde yer yer çukurlar görülmektedir. TAN-701 numunesinde (Şekil 4.62.c) aşınma izi kenarlarında oluşan kabuklanmaların yapılan diğer tribokorozyon deneylerinden daha yoğun olduğu tespit edilmiştir. TN-601 numunesinde aşınma izi içerisinde (Şekil 4.62.d) farklı renklerde (SEM görüntüsünde koyu gri) bölgeler aşınma mekanizmasının yine bir adezif aşınma türü olan ancak eş zamanlı oksit oluşumunun da görüldüğü oksidatif aşınma olduğunu düşündürmektedir.



Şekil 4.62. Aşınma ve potansiyodinamik tarama yapılan numuneler; TN-isl (a), TAN-isl (b), TAN-701 (c), TN-601 (d)

4.4.4. Aşınmasız potansiyodinamik tarama

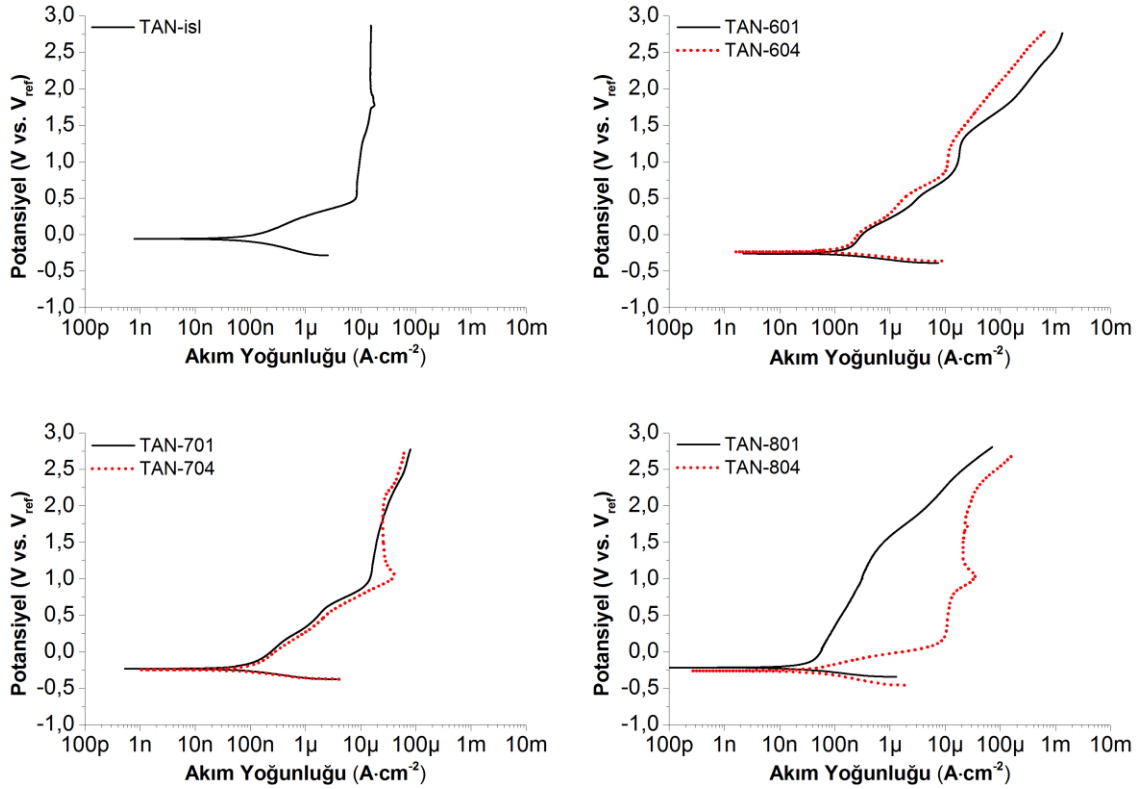
Tribokorozyon testlerinin son aşaması, aşınma olmaksızın yapılan potansiyodinamik taramadır. Bu test ile malzemede yalnızca korozyon nedeniyle oluşan kütle kaybının bulunması hedeflenmektedir. Tarama, numunelerde açık devre potansiyelinde denge hali sağlandıktan sonra başlatılmış ve açık devre değerinin 100 mV altından 2900 mV üstüne kadar olan potansiyel aralığı tek yönlü olarak taranmıştır. Ti45Nb alaşımı için elde edilen akım yoğunluğu-potansiyel eğrileri (polarizasyon eğrileri) Şekil 4.63'te verilmiştir.



Şekil 4.63. Ti45Nb alaşımının tüm şartlarına ait aşınmasız polarizasyon eğrileri

Katodik bölgede tarama yapılan potansiyel aralığı küçük olduğundan katodik kol grafiklerde kısa ve diktir. Ti45Nb alaşımında işlemsiz numune anodik bölgede hızlı bir çözünmenin ardından 1250 mV'a kadar oldukça kararlı bir pasiflik göstermektedir. Bu değerden sonra bir miktar akım yoğunluğu artışının ardından 2000 mV'tan sonra yeniden pasifleşme görülmektedir. 600°C'ta işlem gören numunelerden TN-601 numunesi, anodik bölgenin başlangıcından 1000 mV seviyesine kadar yavaş, 1000 mV ile 2000 mV arasında oldukça hızlı ve sonrasında tekrar yavaş olmak üzere üç farklı çözünme hızı sergilemektedir. TN-604 numunesi ise anodik bölge başlangıcından 750 mV değerine kadar hızlı bir çözünmenin ardından 750 mV ile 1750 mV değerleri arasında pasif bir davranış gösterdikten sonra yeniden hızlı olarak çözünmüştür. TN-701 ile TN-801 numunelerinin davranışı genel olarak birbirine benzemektedir. Her iki numunede de yaklaşık 750 mV'ta başlayıp 2000 mV'ta biten kuvvetli bir pasifleşme görülmektedir. Bu değerden sonra pasif üstü bölgeye geçiş söz konusudur. Benzer şekilde TN-704 ile TN-804 numunelerinin davranışı da yakındır. Her iki numune de

testin ortasına kadar nispeten yavaş olup sonrasında hızlanan ve belirgin bir pasifleşme göstermeyen çözünme hali sergilemektedir.



Şekil 4.64. Ti6Al7Nb alaşımının tüm şartlarına ait aşınmasız polarizasyon eğrileri

Şekil 4.64'te Ti6Al7Nb alaşımının tüm şartları için aşınmasız polarizasyon eğrileri verilmiştir. Bu alaşımın işlemsiz numunesi de 500 mV'a kadar hızlı bir akım yoğunluğu artışının ardından testin sonuna kadar kuvvetli bir pasifleşme sergilemiştir. 600°C sıcaklıkta 1 ve 4 saat işlem gören numunelerin ikisi de benzer eğrilere sahip olup, 750 mV ile 1250 mV aralığındaki hafif bir pasifleşme dışında sürekli ve hızlı aktif çözünme göstermişlerdir. 700°C'ta her iki işlem süresinde de 1000 mV'a kadar hızlı bir çözünme görülmektedir. Bu değerden sonra TAN-701 numunesinde çözünme, hızı azalarak devam etmiştir. TAN-704 numunesinde ise 2250 mV'a kadar devam eden bir pasifliği pasif üstü bölge takip etmektedir. Bu alaşımda aynı sıcaklıkta işlem gördüğü halde en farklı davranan iki numune TAN-801 ve TAN-804'tür. TAN-801 1500 mV'a kadar nispeten yavaş, sonrasında ise daha hızlı olarak sürekli çözünme sergilemiştir. TAN-804

ise 0 mV ile 750 mV arasında pasif, 1000 mV'a kadar pasif üstü, 1250 mV ile 2250 mV aralığında da yeniden pasifleşme bölgelerine sahiptir. 2250 mV'tan sonra çözünme tekrar başlamıştır. Deneyler neticesinde elde edilen korozyon akım yoğunluğu ve korozyon potansiyeli değerleri Çizelge 4.11'de gösterilmiştir. Korozyon akım yoğunluğu değerleri bir sonraki bölümde tribokorozyon parametrelerinin hesaplanmasında kullanılacaktır.

Çizelge 4.11. İşlemsiz ve oksitlenmiş alaşımlara ait korozyon parametreleri

	I_{kor} (A/cm ²)	E_{kor} (mV)		I_{kor} (A/cm ²)	E_{kor} (mV)
TN-isl	68,84E-9	-447,3	TAN-isl	90,30E-9	-57,52
TN-601	36,04E-9	-160,4	TAN-601	100,5E-9	-260,0
TN-604	130,5E-9	-261,4	TAN-604	105,8E-9	-235,2
TN-701	142,2E-9	-212,5	TAN-701	54,59E-9	-233,2
TN-704	125,9E-9	-144,9	TAN-704	53,31E-9	-246,5
TN-801	155,2E-9	-242,4	TAN-801	45,14E-9	-217,8
TN-804	123,1E-9	-145,7	TAN-804	38,47E-9	-261,9

Aşınma olmaksızın yapılan potansiyodinamik tarama testlerinde, daha önce ele alınan çevrimsel polarizasyon testleri ile karşılaştırıldığında 700°C ve 800°C sıcaklıkta işlem gören numunelerde oldukça farklı davranışlar meydana geldiği görülmektedir. Bunun başlıca sebebinin iki testin yapıldığı düzeneklerin (pozisyon, elektrot mesafeleri vb.) ve çözeltiye temas eden yüzey alanlarının farklı olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

4.4.5. Aşınma ve korozyon ilişkisinin hesaplanması

İşlemsiz ve plazma ortamında oksitlenmiş Ti45Nb ve Ti6Al7Nb alaşımlarının tribokorozyon davranışlarının belirlenebilmesi amacıyla dört farklı test gerçekleştirilmiştir. Bu testlerden elde edilen malzeme kaybı oranları kullanılarak aşınma ve korozyon arasındaki ilişki irdelenecektir.

Gerçekleştirilen testlerden elde edilen büyüklükler şu şekildedir;

Korozyon ve aşınmanın bir arada bulunduğu testten elde edilen T , katodik koruma altında yapılan aşınma testinden elde edilen W_0 , potansiyodinamik tarama ile aşınmanın birlikte yapıldığı testten elde edilen C_w ve aşınmasız potansiyodinamik taramadan elde edilen C_0 .

Bu değerlerin kullanılabilmesi için, tüm büyüklüklerin malzeme kaybı oranı ($\text{mm}^3/\text{mm}^2 \cdot \text{yıl}$) olarak ifade edilmesi gerekmektedir. Aşınmanın bulunduğu T , W_0 ve C_w Denklem 4.3 ve C_0 ise Denklem 4.4 kullanılarak hesaplanmıştır. ASTM G119-09 standardına göre C_w değerinin de Denklem 4.4 ile hesaplanması gerekmektedir. Ancak deneylerde belirgin bir katodik kol bulunmaması bu durumu mümkün kılmadığından, Denklem 4.3 kullanılmıştır.

$$T, W_0, C_w = \left[\frac{V (\text{mm}^3)}{A (\text{mm}^2) \times T (\text{sa})} \right] \times 24 \left(\frac{\text{sa}}{\text{gün}} \right) \times 365 \left(\frac{\text{gün}}{\text{yıl}} \right) = \left(\frac{\text{mm}^3}{\text{mm}^2 \cdot \text{yıl}} \right) \quad (4.3)$$

$$C_0 = \left[\frac{3,27 \times 10^{-3} \left(\frac{\text{mm} - g}{\mu A - \text{cm} - \text{yıl}} \right) \times I_{kor} \left(\frac{\mu A}{\text{cm}^2} \right) \times EK}{\rho \left(\frac{g}{\text{cm}^3} \right)} \right] = \left(\frac{\text{mm}^3}{\text{mm}^2 \cdot \text{yıl}} \right) \quad (4.4)$$

Burada; V aşınma hacmi, A malzemenin çözeltiye temas eden yüzey alanı, T süre, ρ yoğunluk, I_{kor} korozyon akım yoğunluğu ve EK eşdeğer kütleyi ifade etmektedir. Eşdeğer kütle, alaşımların tek bir kütle değeri ile ifade edilmesini sağlayan bir büyüklüktür ve iki alaşım elementi ihtiva eden bir metal için Denklem 4.5'deki gibi hesaplanır. % at., atomik yüzdeleri, AA , atom ağırlığını ve n , metalin değerlik sayısını belirtmektedir.

$$EK = \left[\frac{(\% \text{ at. M1}) \cdot (AA \text{ M1})}{(nM1)} \right] + \left[\frac{(\% \text{ at. M2}) \cdot (AA \text{ M2})}{(nM2)} \right] \quad (4.5)$$

Aşınma ve korozyon arasındaki ilişkinin belirlenebilmesi için S , ΔW_c ve ΔC_w olmak üzere üç büyüklüğün daha hesaplanması gereklidir. Bu büyüklükler, Denklem 4.6, 4.7 ve 4.8'deki bağıntılar ile hesaplanır.

$$S = T - W_0 - C_0 \quad (4.6)$$

$$\Delta W_c = T - W_0 - C_w \quad (4.7)$$

$$\Delta C_w = C_w - C_0 \quad (4.8)$$

Çizelge 4.12’de ölçülen ve hesaplanan tribokorozyon parametreleri verilmiştir. Burada S büyüklüğü “sinerjistik bileşen” olarak isimlendirilir ve esasen iki büyüklüğün toplamıdır. Bunlardan biri, aşınma nedeniyle korozyon oranındaki değişimi ifade eden ΔC_w , diğeri ise korozyon sebebiyle aşınma oranındaki değişimi ifade eden ΔW_c ’dir. Negatif sinerji durumu da mümkündür. Bu duruma “arttırıcı etki” ismi verilir. ΔW_c değerinin negatif çıkması halinde, mutlak değeri alınarak hesaplamalarda kullanılır. Tribokorozyon davranışının incelenmesinde esas alınan ASTM G119-09 standardında, $(\Delta C_w/\Delta W_c)$ oranı 0,1’den küçükse sinerjistik etkinin hâkim olduğu, 0,1 ile 1 arasında ise sinerjistik ve arttırıcı etkinin eşit olduğu, 1’den büyükse arttırıcı etkinin hâkim olduğu yorumu yapılacağı belirtilmiştir (ASTM 2009).

Çizelge 4.12. Ölçülen ve hesaplanan tribokorozyon parametreleri

	T	W_0	C_w	C_0	S	ΔW_c	ΔC_w	$\Delta C_w/\Delta W_c$
TN-isl	12,036	3,7801	16,977	0,0006	8,2553	-8,7216	16,977	1,9465
TN-601	0,0319	0,0224	0,0463	0,0003	0,0092	-0,0369	0,0460	1,2489
TN-604	0,0453	0,0376	0,0553	0,0010	0,0067	-0,0476	0,0543	1,1404
TN-701	0,1826	0,1173	0,1542	0,0011	0,0641	-0,0889	0,1530	1,7211
TN-704	0,1773	0,1390	0,1218	0,0010	0,0374	-0,0834	0,1208	1,4476
TN-801	0,6976	0,5310	0,8254	0,0012	0,1654	-0,6588	0,8242	1,2510
TN-804	2,9644	2,8289	2,8797	0,0010	0,1345	-2,7442	2,8787	1,0490
TAN-isl	2,4321	2,3990	2,6857	0,0008	0,0323	-2,6526	2,6849	1,0122
TAN-601	0,1103	0,0697	0,0894	0,0009	0,0397	-0,0488	0,0886	1,8139
TAN-604	0,1066	0,0740	0,0872	0,0009	0,0317	-0,0545	0,0863	1,5815
TAN-701	0,1303	0,1261	0,1330	0,0005	0,0038	-0,1287	0,1325	1,0295
TAN-704	0,2127	0,1853	0,1781	0,0005	0,0269	-0,1507	0,1776	1,1788
TAN-801	1,1093	0,7335	0,6035	0,0004	0,3755	-0,2276	0,6031	2,6493
TAN-804	0,0528	0,1447	0,0296	0,0003	-0,0922	-0,1215	0,0293	0,2411

Çizelge 4.12'deki değerler incelendiğinde, her iki alaşımın işlemsiz ve oksitlenmiş numuneleri için ΔW_c değeri negatiftir, yani antagonizm söz konusudur. Diğer bir ifade ile korozyon ürünleri aşınmayı azaltıcı yönde etki etmektedir. ΔC_w değerlerine bakıldığında ise, her iki alaşım grubunda da aşınma nedeniyle korozyon miktarındaki artışın işlemsiz numunelerde en yüksek olduğu dikkat çekmektedir. ($\Delta C_w/\Delta W_c$) oranlarının TAN-804 numunesi hariç diğer bütün şartlarda 1'den büyük olduğu görülmektedir. Bu numunelerde arttırıcı etkinin hâkim olduğu söylenebilir. TAN-804 numunesinde ise, arttırıcı ve sinerjistik etkilerin birbirini eşit derecede etkilediği anlaşılmaktadır. Katodik koruma altında yapılan aşınma deneylerinde elde edilen malzeme kaybı oranları, açık devre ve polarizasyon eşliğinde yapılan aşınma deneylerinden elde edilenden genel olarak azdır. Bu beklenen bir sonuç olmakla birlikte, TAN-704, TAN-801 ve TAN-804 numunelerinde farklı bir sonuç göze çarpmaktadır. Bunun sebebi, kullanılan ASTM G119-09 standardına yöneltilen eleştirilerden de biri olan, katodik koruma potansiyelinin malzeme yüzeyinin aşınmasız haline göre seçiliyor olmasıdır. Aşınma başladığında açık devre potansiyelinde değişme olduğu ve bu nedenle katodik kolun görünmediği, polarizasyonla aşınma deneylerinde belirtilmişti. Aynı sebepten ötürü seçilen potansiyel, aşınma başladıktan sonraki durum için katodik bölgede olmayabilmektedir (Mathew *et al.* 2009).

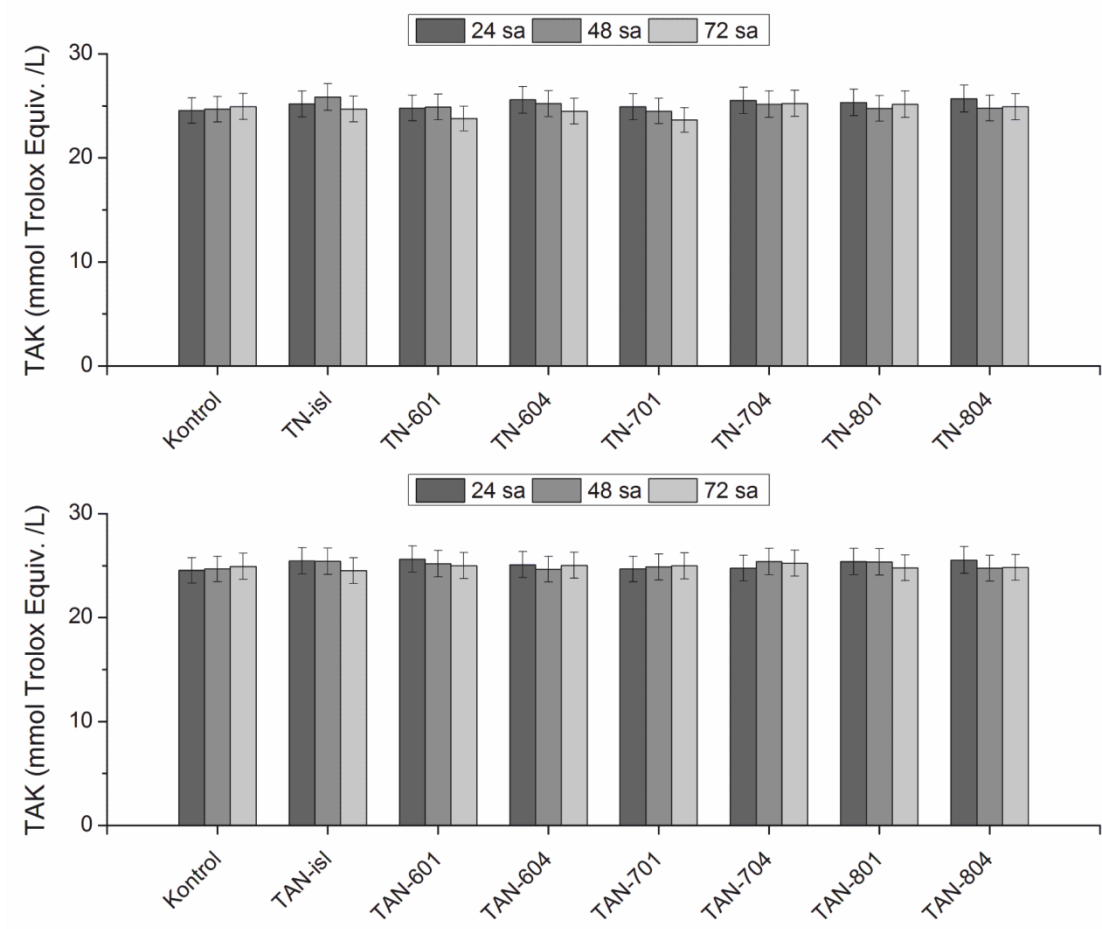
Diğer taraftan, yapılan deneylerde karşılaşılan, aşınmanın başlaması ile düşen açık devre potansiyeli ve artan katodik akım durumu, tüm tribokorozyon yaklaşımları için ortak bir karakteristiktir (Mischler 2008, Mathew *et al.* 2008). Beta tipi titanyum alaşımları üzerinde yapılan bir araştırmada da potansiyel ve akım grafiklerindeki salınımların aşınma esnasında gerçekleşen aktif-pasif geçişleri nedeniyle görüldüğü bildirilmiştir (Diomidis *et al.* 2011). Bilimsel literatürde, ASTM G119-09 standardının belirttiği şekilde gerçekleştirilmiş bir çalışmaya rastlanmamış olmakla birlikte, CoCrMo alaşımı üzerinde gerçekleştirilen ve sinerjistik etkinin konu alındığı bir çalışmada, kritik bir normal yük değerine kadar aşınma-korozyon etkileşiminin hâkim hasar mekanizması olduğu, yükün arttırılması ile hâkim mekanizmanın sadece aşınma olarak değiştiği, bildirilmiştir (Mathew *et al.* 2011).

4.5. Biyoyuymululuk Analizleri

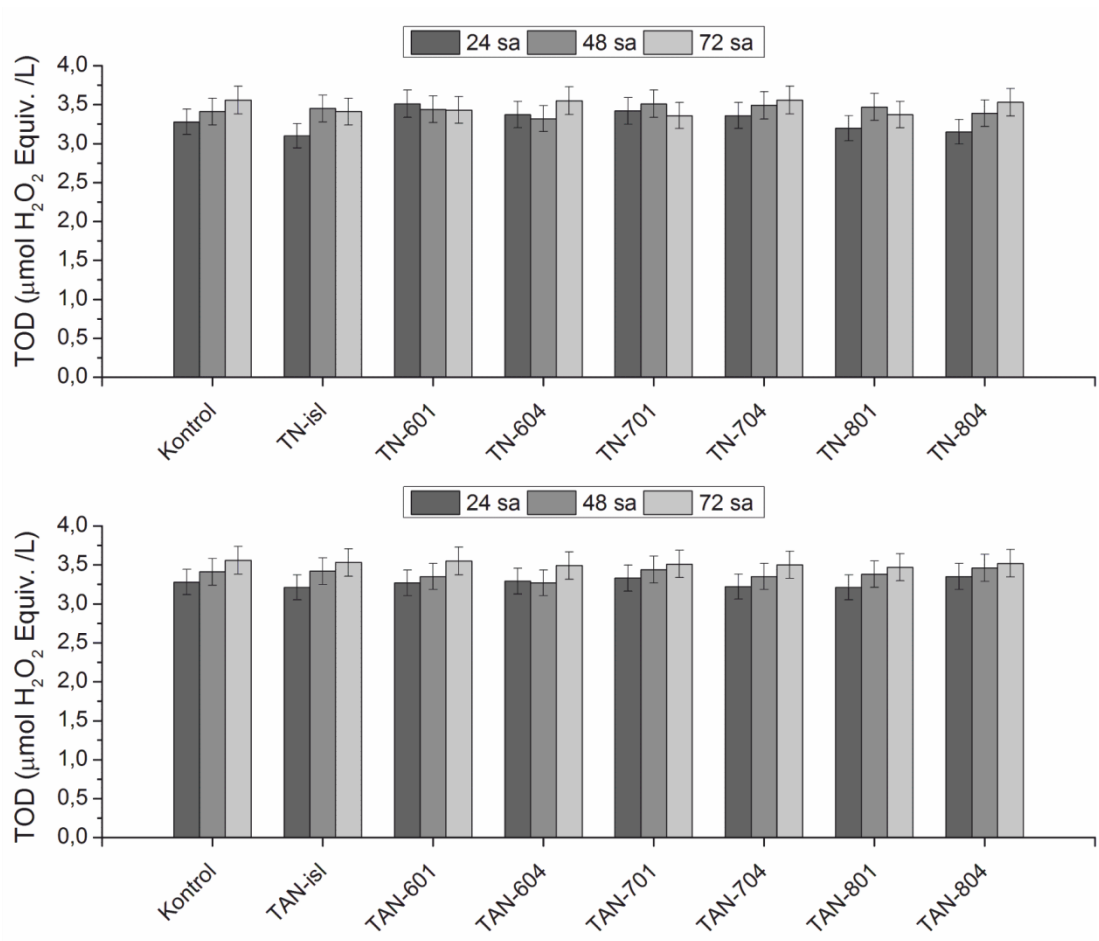
Ti45Nb ve Ti6Al7Nb alaşımlarının işlemsiz ve plazma ortamında oksitlenmiş tüm şartlarına *in vitro* olarak (laboratuvar ortamında) biyokimyasal, sitotoksisite ve genotoksisite testleri uygulanmıştır.

4.5.1. Biyokimyasal analiz sonuçları

Uygulanan biyokimyasal analizler, toplam antioksidan kapasitesi (TAK) ve toplam oksidan durum (TOD) testleri olup, elde edilen sonuçlar sırasıyla Şekil 4.65 ve Şekil 4.66'da verilmiştir.



Şekil 4.65. Ti45Nb ve Ti6Al7Nb alaşımlarının tüm şartları için TAK testlerinden elde edilen sonuçlar

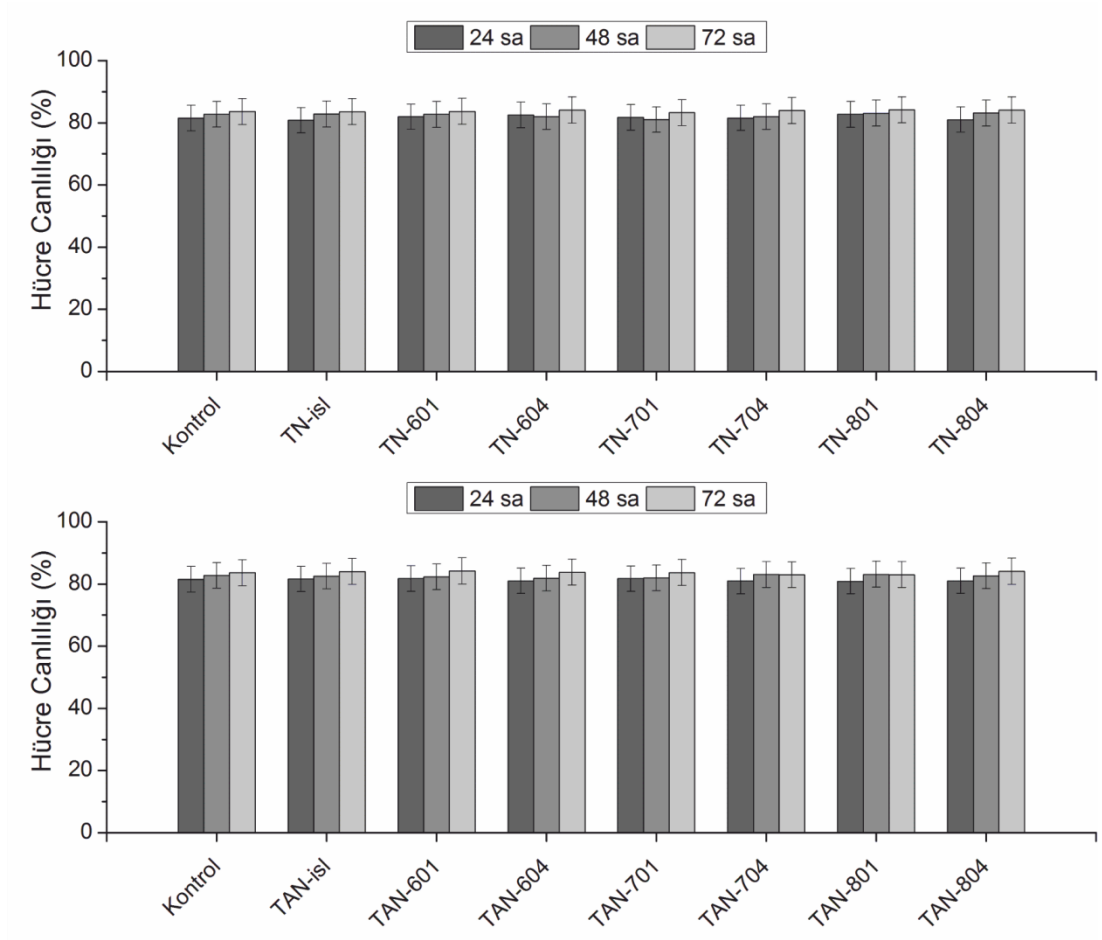


Şekil 4.66. Ti45Nb ve Ti6Al7Nb alaşımlarının tüm şartları için TOD testlerinden elde edilen sonuçlar

Elde edilen sonuçlara göre, her iki alaşımda da yapılan oksitleme yüzey işlemlerinin farklı zaman aralıklarında (24, 48 ve 72 saat) toplam antioksidan kapasitesi ve toplam oksidan durumu düzeylerinde istatistiksel olarak anlamlı herhangi bir değişime sebep olmadığı görülmektedir ($p>0.05$).

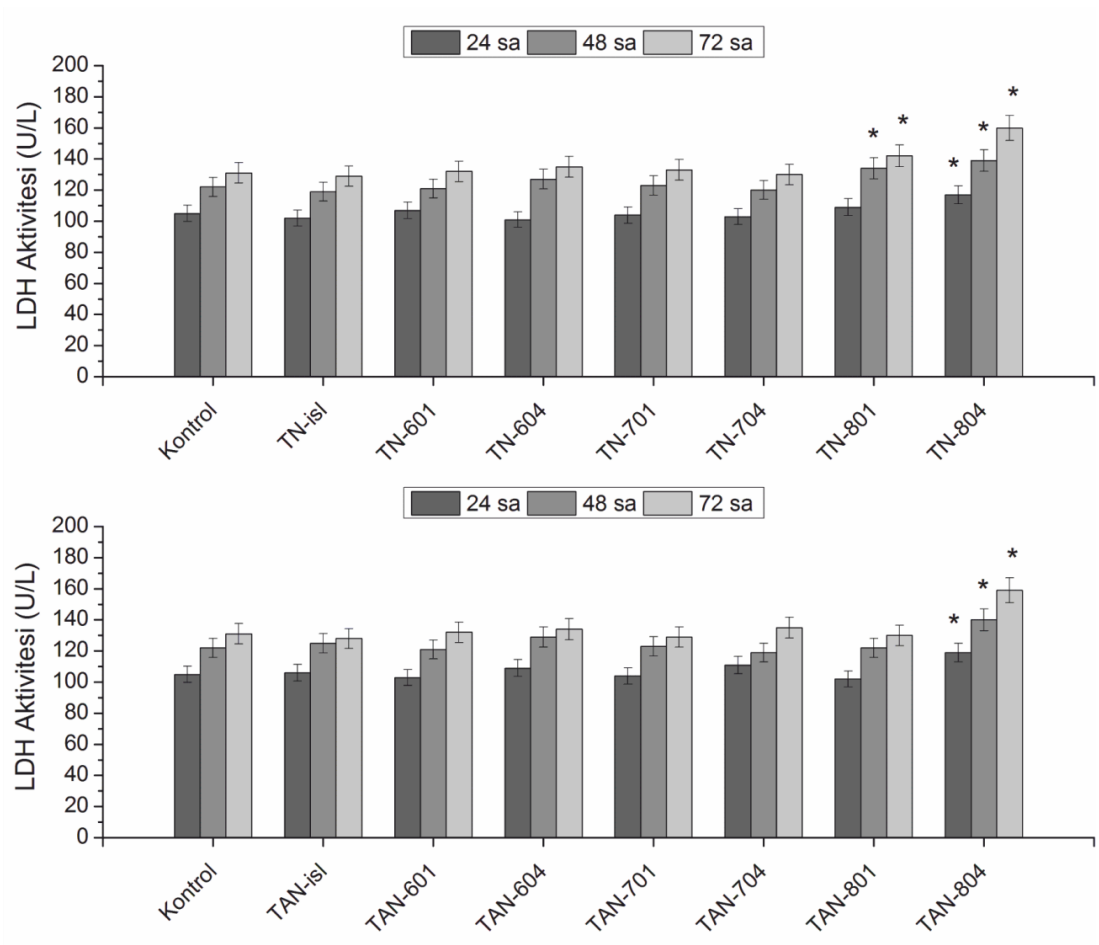
4.5.2. Sitotoksosite test sonuçları

Oksitlenmiş ve işlem görmemiş Ti45Nb ve Ti6Al7Nb alaşımlarının sitotoksosite durumları MTT ve LDH testleri kullanılarak araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar sırası ile Şekil 4.67 ve Şekil 4.68’de gösterilmiştir.



Şekil 4.67. Ti45Nb ve Ti6Al7Nb alaşımlarının tüm şartlarında maruziyet sonrası hücre canlılığı yüzdeleri

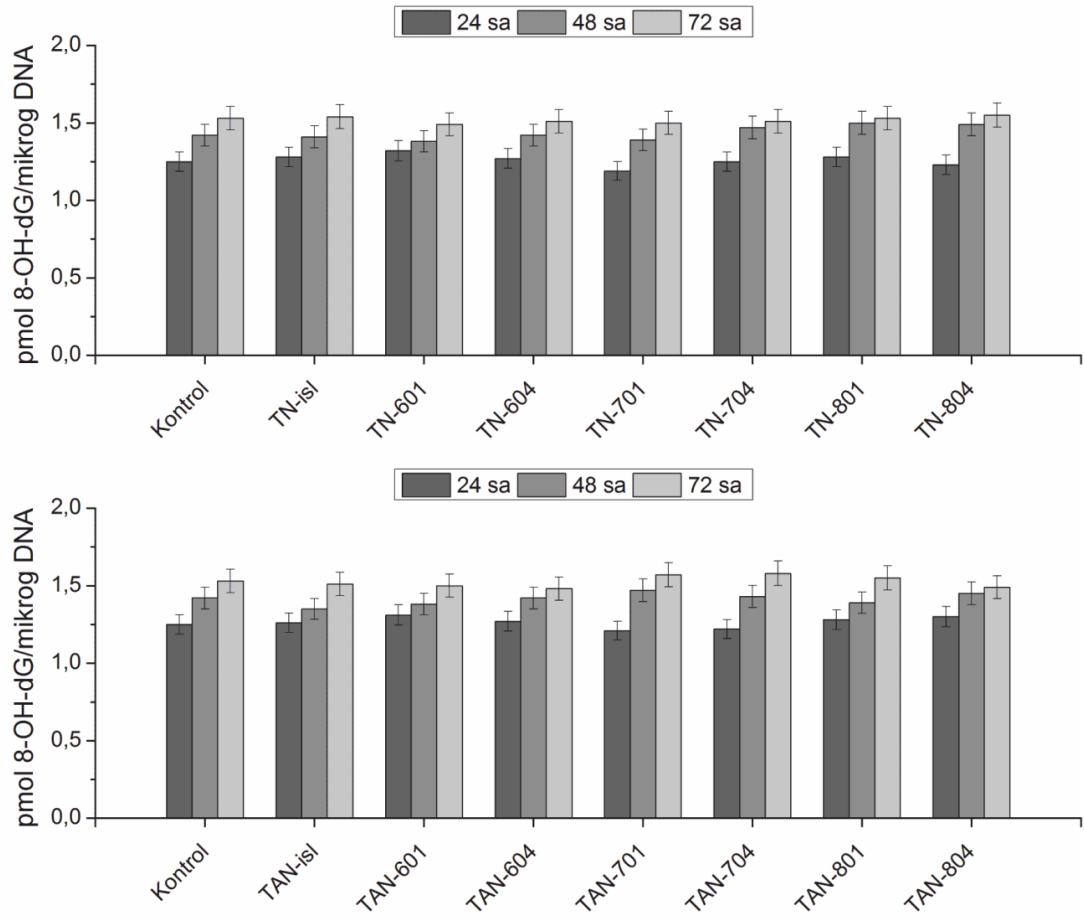
Elde edilen sonuçlar incelendiğinde, gerek Ti45Nb ve gerekse Ti6Al7Nb alaşımlarında yapılan oksitleme yüzey işlemlerinin farklı zaman aralıklarında (24, 48 ve 72 saat) hücre canlılığı yüzdelerinde istatistiksel olarak anlamlı herhangi bir değişikliğe sebep olmadığı tespit edilmiştir ($p > 0.05$). Şekil 4.68’de verilen LDH enzim değerlerine bakıldığında ise, TN-801 numunesinde 24 saatte herhangi anlamlı bir değişiklik yokken, 48 ve 72 saatlik deneylerde toksik etkilerin ortaya çıktığı görülmektedir. TN-804 ve TAN-804 numunelerinde ise 24, 48 ve 72 saatlik deneylerin hepsinde toksik etkiler meydana geldiği anlaşılmaktadır. Diğer şartlarda ise (işlemsiz ve işlemlili) LDH enzim seviyelerinde anlamlı bir değişiklik söz konusu değildir.



Şekil 4.68. Ti45Nb ve Ti6Al7Nb alaşımlarının tüm şartlarında maruziyet sonrası primer amniyon fibroblast hücrelerinde LDH enzim seviyeleri

4.5.3. Genotoksisite test sonuçları

Yapılan yüzey işlemlerinin genotoksisite etkilerinin incelenebilmesi amacıyla 8-OH-dG testleri gerçekleştirilmiş olup, alınan sonuçlar Şekil 4.69’da verilmiştir.



Şekil 4.69. Ti45Nb ve Ti6Al7Nb alaşımı grupları maruziyeti sonrası primer amniyon fibroblast hücrelerinde 8-OH-dG ürün düzeyleri

Gerçekleştirilen testlerde elde edilen sonuçlar neticesinde, Ti45Nb ve Ti6Al7Nb alaşımlarına uygulanan yüzey işlemlerinin farklı zaman aralıklarında (24, 48 ve 72 saat) 8-OH-dG düzeylerinde istatistiksel olarak anlamlı herhangi bir değişikliğe sebep olmadığı yani herhangi bir genotoksik etki olmadığı tespit edilmiştir ($p>0.05$).

Gerçekleştirilen tüm biyoyumluluk sonuçları irdelendiğinde, Ti45Nb ve Ti6Al7Nb alaşımlarının 600°C ve 700°C'ta yapılan plazma oksitleme yüzey işlemlerinin malzemelerin biyoyumlulukları üzerinde herhangi belirgin bir etkisi olmadığı ancak Ti45Nb alaşımının 800°C sıcaklıktaki her iki süre ve Ti6Al7Nb alaşımının aynı sıcaklıktaki 4 saatlik işlemlerinin toksik etkileri olduğu tespit edilmiştir.

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu çalışmada, bir tanesi alfa+beta yapısında olan ve metalik implantların üretiminde sıklıkla kullanılan Ti6Al7Nb alaşımı ve diğeri de beta yapısında ve kemiğe daha yakın bir elastisite modülüne sahip olan Ti45Nb alaşımı olmak üzere iki farklı titanyum alaşımı akkor elektriksel boşalma yöntemi ile %75O₂+%25Ar gaz karışımı atmosferinde oluşturulan plazma ortamında oksitlenmiştir. Oksitleme işlemleri 600°C, 700°C ve 800°C sıcaklıklarda 1 ve 4 saat süre ile gerçekleştirilmiştir. Oksitlenmiş ve işlemsiz numunelerin yapısal, tribolojik, elektrokimyasal, tribokorozyon ve biyouyumluluk özellikleri incelenmiş olup elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

- Ti45Nb alaşımının 600°C sıcaklıkta 1 ve 4 saat süre ile oksitlenmiş numunelerinde az miktarda rutil TiO₂ ve magneli fazları (Ti_nO_{2n-1}) dışında belirgin bir oksit fazı oluşmadığı ancak kübik kafes yapısı içerisine difüze olan oksijen atomlarının kafes parametrelerini arttırması neticesinde β(110) yansımasının sola doğru kaydığı tespit edilmiştir. Ti45Nb alaşımının 700°C ve 800°C’de oksitlenmiş numunelerinin yüzeylerinde ise başta rutil yapısındaki TiO₂ fazı olmak üzere az miktarda Nb₂O₅ fazını da barındıran bir oksit tabakası meydana geldiği, tabaka kalınlığının aynı sıcaklıkta artan süre ve aynı sürede artan sıcaklıkla arttığı görülmüştür.
- Ti6Al7Nb alaşımında, 600°C sıcaklıkta plazma oksitleme uygulanmış numunelerde rutil TiO₂ fazının oluşmaya başladığı ve bir miktar Al₂O₃ fazının da oluştuğu belirlenmiştir. 700°C sıcaklıkta işlem gören numunelerde rutil TiO₂ fazı miktarı artmış ve Al₂O₃ fazı yanı sıra bazı magneli fazı yansımaları da belirgin hale gelmiştir. İşlem süresinin artışı yansıma şiddetlerini arttırmıştır. İşlem sıcaklığının 800°C’a çıkmasıyla yüzeyde rutil TiO₂ fazı neredeyse tamamen baskın hale gelmiştir. Artan işlem süresi tabaka kalınlığını arttırmıştır.
- Her iki alaşımda da 800°C’ta işlem görmüş numunelerin yüzeylerinde, Ti6Al7Nb alaşımında daha belirgin olmak üzere, oksit tabakasının taban malzemeye adezyonunun zayıf olduğu ve kabuklar halinde döküldüğü gözlemlenmiştir. Bu kabuğun altında ise

titanyumun yarı kararlı oksitlerini de barındıran bir difüzyon tabakası olduğu tespit edilmiştir.

- Ti45Nb alaşımasının 600°C sıcaklıkta 1 ve 4 saat süre ile oksitlenen numunelerinde belirgin bir beyaz tabaka oluşumu gözlenmezken, 1 saatlik işlemde kalınlığı 10-12 µm, 4 saatlik işlemde ise kalınlığı 13-15 µm olan bir difüzyon tabakası oluşmuştur.
- Ti45Nb alaşımasının 700°C sıcaklıkta işlem görmüş numunelerinde difüzyon tabakasının üzerinde beyaz tabaka oluşmuş, 1 saat işlem gören numunede tabaka kalınlığının 1-2 µm, 4 saat işlem gören numunede ise 6-8 µm olarak ölçülmüştür. Her iki numunede de bu beyaz tabakanın altında difüzyon bölgesi mevcut olup, kalınlığı yaklaşık 10-12 µm kadardır. 800°C sıcaklıkta ise beyaz tabaka kalınlığı 1 saat işlem gören numunede 20-22 µm iken, 4 saatlik işlem sonunda 30-35 µm'ye ulaşmıştır. Bu numunelerde de beyaz tabakanın altında 10-12 µm'lik difüzyon bölgesi mevcuttur.
- Ti6Al7Nb alaşımasının plazma oksitlemesi ile tüm numunelerin yüzeylerinde kalınlığı işlem sıcaklık ve süresine bağlı olarak değişen bir beyaz tabaka oluşmuştur. 600°C'ta işlem gören numunelerin yüzeylerindeki beyaz tabaka ve altındaki difüzyon tabakası görsel olarak çok belirgin değildir. 700°C sıcaklıkta 1 saat işlem görmüş numunelerde tabaka kalınlığı 1-2 µm, 4 saat işlem gören numunelerde 4-6 µm seviyesindedir. 800°C'ta ise 1 ve 4 saat işlem gören numunelerde tabaka kalınlığının yaklaşık 18-20 µm civarında olduğu, 1 saat işlem gören numunede tabakanın numune yüzeyine paralel katmanlar halinde oluştuğu, beyaz tabakanın altında yaklaşık 10 µm kalınlığındaki difüzyon bölgesinin de belirgin olduğu görülmüştür. 4 saat işlem gören numunede tabaka daha kompakt olmakla birlikte yüzey normalinde kırılmalar olduğu tespit edilmiştir.
- Yapılan plazma oksitleme işleminin genel olarak malzemelerin yüzey sertliğini arttırdığı tespit edilmiştir. Ti45Nb alaşımında en yüksek sertlik değerleri 600°C sıcaklıkta 1 ve 4 saat süre ile oksitlenen numunelerde taban malzeme sertliğinin yaklaşık 9 katı olacak şekilde sırasıyla 1830 ± 110 HV_{0,1} ve 1880 ± 200 HV_{0,1} olarak

ölçülmüştür. 700°C ve 800°C sıcaklıklarda beyaz tabakanın oluşmaya başlaması ile sertlik değerinde azalmalar meydana gelmiştir. Ancak bu tabaka kaldırılarak yenilenen ölçümlerde yüzey sertliklerinin difüzyon bölgesinde ortalama 1750 HV_{0,1} değerinde olduğu görülmüştür.

- Ti6Al7Nb alaşımında ise yine yüzeyde beyaz tabakanın bulunduğu şartlarda yüzey sertliğinde tabaka olmayan numunelere göre azalma meydana gelmiştir. Tabakanın kaldırılması ile tekrarlanan ölçümlerde ise sertliğin işlem sıcaklık ve süresi ile arttığı görülmüştür. En büyük değeri taban malzeme sertliğinin yaklaşık 5 katı olmak üzere 800°C sıcaklıkta 4 saat oksitlenen numunede 1500 HV_{0,1} seviyesindedir.
- Gerçekleştirilen oksitleme işlemi, yüzeyin iyonlar tarafından bombardıman edilmesi ve beyaz tabaka oluşumu nedeniyle alaşımların yüzey pürüzlülüğü işlem sıcaklığı ve süresine bağlı olarak Ti45Nb alaşımında 6, Ti6Al7Nb alaşımında ise 3,5 kata kadar arttırmıştır.
- Ti45Nb alaşımı numunelerinde en düşük difüzyon derinliği 50 µm'den biraz fazladır. En yüksek difüzyon derinliği ise yaklaşık 75 µm civarındadır ve artan işlem sıcaklık ve süresi ile artış göstermektedir. Ti6Al7Nb alaşımı numunelerinde ise difüzyon derinlikleri daha azdır. En düşük değerler 30 µm, en yüksek değerler ise yaklaşık 75 µm kadardır. Ti6Al7Nb alaşımında difüzyon derinliğinin işlem süresinden ziyade işlem sıcaklığına bağlı olduğu tespit edilmiştir.
- Plazma oksitleme işlemi her iki alaşımda da sürtünme katsayıları ve aşınma oranlarını azaltmıştır. Ti45Nb alaşımında en düşük sürtünme katsayısı değerlerine 700°C sıcaklıkta işlem gören numunelerde, Ti6Al7Nb alaşımında ise 600°C sıcaklıkta işlem gören numunelerde rastlanmıştır. Aşınma oranlarındaki azalma miktarları yüzeyinde beyaz tabaka bulunan numunelerde sınırlıdır. Maksimum azalma miktarlarına her iki taban malzemede de 600°C sıcaklıkta 1 saat süre ile işlem gören numuneler sahiptir. Ti45Nb alaşımında maksimum azalma miktarı %98,75 ve Ti6Al7Nb alaşımında %97,97 seviyesindedir.

- Her iki alaşımda da işlemsiz numunelerde karşılaşılan aşınma türü adezif olarak başlamış, plastik akış şeklinde açığa çıkan aşınma ürünleri nedeniyle mikro-abrazif aşınmaya dönüşmüştür. Oksitleme işlemine tabi tutulan numunelerde ise aşınma adezif karakterdedir. Aşınma izleri içerisinde pim ve malzeme arasında sıkışan aşınma ürünlerinin oluşturduğu plakalara, iz kenarlarında kırılan yüzey tabakası nedeniyle oluşan birikmelere ve pim yüzeyinde transfer filmi oluşumuna tüm numunelerde rastlanmıştır.
- Yapılan elektrokimyasal analizler, plazma oksitleme işleminin Ti45Nb alaşımında korozyon direncinde azalma meydana getirdiğini göstermiştir. Azalma miktarı düşük sıcaklık ve sürelerde daha azdır. Bu durumun, malzemenin doğal oksidinde niyobyumun da katkısı varken, işlemden sonra oluşan yüzeylerde bu katkının sınırlı olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Diğer taraftan yapılan yüzey işlemi malzemelerin korozyona başlamasını geciktirecek niteliktedir. Yani işlem gören malzemeler korozyona daha geç başlamakta ancak başladıktan sonra işlemsiz numunelerden daha fazla aktif çözünme sergilemektedir. Ti6Al7Nb alaşımında ise yapılan işlem neticesinde korozyon direnci artmıştır. Bu artışın sebebinin, söz konusu alaşımın yüzeyinde Al_2O_3 fazının da bulunması olduğu düşünülmektedir. En iyi sonuçlar 700°C sıcaklıkta işlem gören numunelerde elde edilmiştir. Her iki alaşımda da korozyon, üniform yüzey korozyonu şeklinde gerçekleşmektedir.
- Plazma oksitleme yüzey işlemi her iki alaşımın da tribokorozyon özelliklerini iyileştirmiştir. Genel olarak, her iki alaşımın işlemsiz ve oksitlenmiş numuneleri için antagonizm söz konusudur. Diğer bir ifade ile korozyon ürünleri aşınmayı azaltıcı yönde etki etmiştir. TAN-804 numunesi hariç diğer bütün şartlarda arttırıcı etkinin hâkim olduğu, TAN-804 numunesinde ise, arttırıcı ve sinerjistik etkilerin birbirini eşit derecede etkilediği tespit edilmiştir.
- Alaşımlara uygulanan biyokimyasal analizlerde, oksitleme işleminin toplam oksidan durumu ve toplam antioksidan kapasitesi açısından herhangi bir değişmeye sebep

olmadığı görülmüştür. Sitotoksisite testlerinde ise, yüzey işlemlerinin 24, 48 ve 72 saatlik sürelerde hücre canlılığı yüzdelerinde (MTT) bir değişikliğe sebep olmadığı ancak LDH enzim değerlerine bakıldığında, TN-801 numunesinde 48 ve 72 saatlik deneylerde, TN-804 ve TAN-804 numunelerinde ise 24, 48 ve 72 saatlik deneylerin hepsinde toksik etkiler meydana geldiği belirlenmiştir. Ti45Nb ve Ti6Al7Nb alaşımlarının işlemlili ve işlemsiz şartlarında farklı zaman aralıklarında (24, 48 ve 72 saat) herhangi bir genotoksik etki olmadığı tespit edilmiştir.

Genel olarak, Ti45Nb ve Ti6Al7Nb alaşımlarına uygulanan plazma oksitleme yüzey işlemlerinin malzemelerin yüzey sertliğini, tribolojik ve tribokorozyon özelliklerini iyileştirdiği söylenebilir. Korozyon dayanımı açısından ise Ti6Al7Nb alaşımında iyileşme, Ti45Nb alaşımında ise bir miktar azalma meydana geldiği görülmektedir. Her iki alaşımda da 600°C ve 700°C’de yapılan oksitleme işlemleri biyoyumluluk özelliklerini etkilememiştir. Şu durumda, implant üretiminde kullanılmakta olan Ti6Al7Nb alaşımında karşılaşılan aşınma ve korozyon sorunlarının düşük sıcaklık ve sürelerde gerçekleştirilecek olan plazma oksitleme yüzey işlemi ile giderilebileceği, Ti45Nb alaşımının ise kemiğe daha yakın olan elastisite modülü göz önüne alındığında yine düşük sıcaklık ve sürelerde plazma oksitleme yapılarak implant üretiminde biyomalzeme olarak kullanılabilecek bir alternatif olduğu sonucuna varılabilir. Oksitleme işlem sıcaklığının az ve süresinin kısa olması gerekliliği, enerji verimliliği ve maliyet açılarından işlemin ticari ürünlere uygulanabilirliğini de arttırmaktadır.

Diğer taraftan, bu alaşımların daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilecek oksitleme işlemleri sonuçlarının araştırılması, ticari ürünlere (vida, dental implant vb.) oksitleme işlemlerinin uygulanarak ve hidroksiapatit gibi osseointegrasyonu artırıcı kaplamalar da yapılarak *in vivo* performanslarının belirlenmesi faydalı olacaktır.

KAYNAKLAR

- Ahmad, Z., 2006. Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control. Elsevier Science.
- Ahn, H., Lee, D., Moon, C.W., Lee, K.M. and Lee, K., 2008. A study about the biocompatibility of Ti-8Ta-3Nb alloys with surface modification. Surface & Coatings Technology, 202 (22-23), 5779-5783.
- Al-Mobarak, N.A., Al-Swayih, A.A. and Al-Rashoud, F.A., 2011. Corrosion Behavior of Ti-6Al-7Nb Alloy in Biological Solution for Dentistry Applications. International Journal of Electrochemical Science, 6 (6), 2031-2042.
- Alley, M.C., Scudiero, D.A., Monks, A., Hursey, M.L., Czerwinski, M.J., Fine, D.L., Abbott, B.J., Mayo, J.G., Shoemaker, R.H. and Boyd, M.R., 1988. Feasibility of Drug Screening with Panels of Human-Tumor Cell-Lines Using a Microculture Tetrazolium Assay. Cancer Research, 48 (3), 589-601.
- Alsaran, A. and Albayrak, Ç., 2011. Effect of single and duplex surface treatments on wear properties of CP-Ti. Surface Engineering, 27 (3), 205-210.
- Alsaran, A., Purcek, G., Hacisalihoglu, I., Vangolu, Y., Bayrak, Ö., Karaman, I. and Celik, A., 2011. Hydroxyapatite production on ultrafine-grained pure titanium by micro-arc oxidation and hydrothermal treatment. Surface and Coatings Technology, 205, Supplement 2 (0), S537-S542.
- ASTM, 2009. G119-09: Standard Guide for Determining Synergism Between Wear and Corrosion. ASTM.
- Babolian, R. and Treseder, R.S., 2002. NACE Corrosion Engineer's Reference Book. National Association of Corrosion Engineers (NACE) International.
- Balazic, M., Kopac, J., Jackson, M.J. and Ahmed, W., 2007. Review: titanium and titanium alloy applications in medicine. International Journal of Nano and Biomaterials, 1 (1), 3-34.
- Banerjee, S. and Mukhopadhyay, P., 2010. Phase Transformations: Examples from Titanium and Zirconium Alloys. Elsevier Science.
- Bard, A.J., Stratmann, M. and Frankel, G.S., 2003. Encyclopedia of Electrochemistry: Corrosion and oxide films. Wiley-VCH.
- Baun, W.L., 1980. Formation of porous films on titanium alloys by anodization. Surface Technology, 11 (6), 421-430.
- Bayer, R.G., 2004. Mechanical Wear Fundamentals and Testing, Revised and Expanded. Taylor & Francis.
- Bell, T., Dong, H. and Sun, Y., 1998. Realising the potential of duplex surface engineering. Tribology International, 31 (1-3), 127-137.
- Beyhan, O., Elmastas, M. and Gedikli, F., 2010. Total phenolic compounds and antioxidant capacity of leaf, dry fruit and fresh fruit of feijoa (*Acca sellowiana*, Myrtaceae). Journal of Medicinal Plants Research, 4 (11), 1065-1072.
- Bianco, P.D., Ducheyne, P. and Cuckler, J.M., 1996. Titanium serum and urine levels in rabbits with a titanium implant in the absence of wear. Biomaterials, 17 (20), 1937-1942.
- Black, J. and Hastings, G.W., 1998. Handbook of biomaterial properties. Chapman and Hall.

- Bogdanov, M.B., Beal, M.F., McCabe, D.R., Griffin, R.M. and Matson, W.R., 1999. A carbon column-based liquid chromatography electrochemical approach to routine 8-hydroxy-2'-deoxyguanosine measurements in urine and other biologic matrices: A one-year evaluation of methods. *Free Radical Biology and Medicine*, 27 (5-6), 647-666.
- Borgioli, F., Galvanetto, E., Fossati, A. and Pradelli, G., 2004. Glow-discharge and furnace treatments of Ti-6Al-4V. *Surface & Coatings Technology*, 184 (2-3), 255-262.
- Borgioli, F., Galvanetto, E., Galliano, F.P. and Bacci, T., 2001. Air treatment of pure titanium by furnace and glow-discharge processes. *Surface & Coatings Technology*, 141 (1), 103-107.
- Buckley, D.H., 1981. *Surface effects in adhesion, friction, wear, and lubrication*. Elsevier Science.
- Callister, W.D. and Rethwisch, D.G., 2010. *Materials Science and Engineering*. John Wiley & Sons, Incorporated.
- Chanlalit, C., Shukla, D.R., Fitzsimmons, J.S., An, K.N. and O'Driscoll, S.W., 2012. Stress Shielding Around Radial Head Prostheses. *Journal of Hand Surgery-American Volume*, 37A (10), 2118-2125.
- Chen, J. and Yan, F.Y., 2012. Tribocorrosion behaviors of Ti-6Al-4V and Monel K500 alloys sliding against 316 stainless steel in artificial seawater. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 22 (6), 1356-1365.
- Cotell, C.M., Sprague, J.A. and Smidt Jr., F.A., 1994. *ASM Handbook, Volume 05 - Surface Engineering*. ASM International, OH, USA.
- Cristofolini, L. and Viceconti, M., 1999. In vitro stress shielding measurements can be affected by large errors. *Journal of Arthroplasty*, 14 (2), 215-219.
- Czichos, H., 2009. *Tribology : a systems approach to the science and technology of friction, lubrication, and wear: a systems approach to the science and technology of friction, lubrication, and wear*. Elsevier Science.
- Davidson, J.A. and Mishra, A.K., 1992. Surface modification issues for orthopaedic implant bearing surfaces. *Surface modification technologies*, Ed: Sudarshan, T.S. The University Press, Cambridge, UK, 1-14.
- Davim, J.P., 2011. *Tribology for Engineers: A Practical Guide*. Woodhead Publishing Limited.
- Davis, J.R., 2000. *Corrosion: Understanding the Basics*. ASM International.
- Davis, J.R., 2001. *Surface Engineering for Corrosion and Wear Resistance*. ASM International.
- de Martinis, B.S. and Bianchi, M.D.L.P., 2002. Methodology for urinary 8-hydroxy-2'-deoxyguanosine analysis by HPLC with electrochemical detection. *Pharmacological Research*, 46 (2), 129-131.
- Diomidis, N., Mischler, S., More, N.S., Roy, M. and Paul, S.N., 2011. Fretting-corrosion behavior of β titanium alloys in simulated synovial fluid. *Wear*, 271 (7-8), 1093-1102.
- Donachie, M.J., 2000. *Titanium: A Technical Guide*. ASM International.
- Duanjie, L., 2010. *Microstructure and Corrosion and Tribo-Corrosion Behaviors of Si-Based and Ti-Based Aerospace Coatings Produced by PECVD*, Department of Mining and Materials Engineering, McGill University, Montreal, Quebec, Canada.

- Edenhofer, B., 1974a. Physical and Metallurgical Aspect of Ionitriding Part I. Heat Treatment of Metals, 1, 23-28.
- Edenhofer, B., 1974b. Physical and Metallurgical Aspect of Ionitriding Part II. Heat Treatment of Metals, 2, 59-67.
- Eisenbarth, E., Velten, D., Muller, M., Thull, R. and Breme, J., 2004. Biocompatibility of beta-stabilizing elements of titanium alloys. *Biomaterials*, 25 (26), 5705-5713.
- Erel, O., 2005. A new automated colorimetric method for measuring total oxidant status. *Clinical Biochemistry*, 38 (12), 1103-1111.
- Fotakis, G. and Timbrell, J.A., 2006. In vitro cytotoxicity assays: Comparison of LDH, neutral red, MTT and protein assay in hepatoma cell lines following exposure to cadmium chloride. *Toxicology Letters*, 160 (2), 171-177.
- Freitas, R.A., 1999. *Nanomedicine*. Landes Bioscience.
- Frost, H.M., 2001. From Wolff's law to the Utah paradigm: Insights about bone physiology and its clinical applications. *Anatomical Record*, 262 (4), 398-419.
- Fu, Y. and Batchelor, A.W., 1998. Laser nitriding of pure titanium with Ni, Cr for improved wear performance. *Wear*, 214 (1), 83-90.
- Gagg, C.R. and Lewis, P.R., 2007. Wear as a product failure mechanism - Overview and case studies. *Engineering Failure Analysis*, 14 (8), 1618-1640.
- Gahr, K.H.Z., 1987. *Microstructure and Wear of Materials*. Elsevier Science.
- Galliano, F., Galvanetto, E., Mischler, S. and Landolt, D., 2001. Tribocorrosion behavior of plasma nitrided Ti-6Al-4V alloy in neutral NaCl solution. *Surface & Coatings Technology*, 145 (1-3), 121-131.
- Gamry, 2010. Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy. Application Notes. Gamry Instruments, <http://www.gamry.com/assets/Application-Notes/Basics-of-EIS.pdf>, (26.04.2013).
- Godley, R., Starosvetsky, D. and Gotman, I., 2006. Corrosion behavior of a low modulus beta-Ti-45%Nb alloy for use in medical implants. *Journal of Materials Science-Materials in Medicine*, 17 (1), 63-67.
- Guillemot, F., 2005. Recent advances in the design of titanium alloys for orthopedic applications. *Expert Review of Medical Devices*, 2 (6), 741-748.
- Guleryuz, H. and Cimenoglu, H., 2004. Effect of thermal oxidation on corrosion and corrosion-wear behaviour of a Ti-6Al-4V alloy. *Biomaterials*, 25 (16), 3325-3333.
- Harry, J.E., 2010. *Introduction to Plasma Technology: Science, Engineering and Applications*. John Wiley & Sons.
- Haslam, G., Wyatt, D. and Kitos, P.A., 2000. Estimating the number of viable animal cells in multi-well cultures based on their lactate dehydrogenase activities. *Cytotechnology*, 32 (1), 63-75.
- Haynes, D.R., Boyle, S.J., Rogers, S.D., Howie, D.W. and Vernon-Roberts, B., 1998. Variation in cytokines induced by particles from different prosthetic materials. *Clinical Orthopaedics and Related Research* (352), 223-230.
- Holmberg, K. and Matthews, A., 1994. *Coatings Tribology: Properties, Techniques and Applications in Surface Engineering*. Elsevier Science.
- Howie, D.W., Rogers, S.D., McGee, M.A. and Haynes, D.R., 1996. Biologic effects of cobalt chrome in cell and animal models. *Clinical Orthopaedics and Related Research* (329), S217-S232.

- Huiskes, R., Weinans, H. and Reitbergen, B.v., 1992. The Relationship Between Stress Shielding and Bone Resorption Around Total Hip Stems and the Effects of Flexible Materials. *Clinical Orthopaedics and Related Research*, 274, 124-134.
- ISO, 2009. Biological Evaluation of Medical Devices: Evaluation and testing (ISO 10993-1:2009). International Organization for Standardization (ISO).
- Jackson, M.J. and Ahmed, W., 2007. *Surface Engineered Surgical Tools and Medical Devices*. Springer.
- Joshi, M.G., Advani, S.G., Miller, F. and Santare, M.H., 2000. Analysis of a femoral hip prosthesis designed to reduce stress shielding. *Journal of Biomechanics*, 33 (12), 1655-1662.
- Kayalı, E.S. and Ensari, C., 2000. *Metallere Plastik Şekil Verme İlke ve Uygulamaları*. İTÜ Yayınları, İstanbul, Türkiye.
- Kokubo, T. and Takadama, H., 2006. How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity? *Biomaterials*, 27 (15), 2907-2915.
- Kumar, C.S.S.R., 2010. *Nanostructured Thin Films and Surfaces*. John Wiley & Sons.
- Kuroda, D., Niinomi, M., Morinaga, M., Kato, Y. and Yashiro, T., 1998. Design and mechanical properties of new beta type titanium alloys for implant materials. *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 243 (1-2), 244-249.
- Kweh, S.W.K., Khor, K.A. and Cheang, P., 1999. The production and characterization of hydroxyapatite (HA) powders. *Journal of Materials Processing Technology*, 89-90 (0), 373-377.
- Landolt, D. and Mischler, S., 2011. *Tribocorrosion of Passive Metals and Coatings*. Woodhead Publishing Limited.
- Leyens, C. and Peters, M., 2003. *Titanium and titanium alloys: fundamentals and applications*. Wiley-VCH.
- Li, Y., Wong, C., Xiong, J., Hodgson, P. and Wen, C., 2010. Cytotoxicity of Titanium and Titanium Alloying Elements. *Journal of Dental Research*, 89 (5), 493-497.
- Lieberman, M.A. and Lichtenberg, A.J., 2005. *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*. Wiley.
- Lin, C.W., Ju, C.P. and Lin, J.H.C., 2005. A comparison of the fatigue behavior of cast Ti-7.5Mo with c.p. titanium, Ti-6Al-4V and Ti-13Nb-13Zr alloys. *Biomaterials*, 26 (16), 2899-2907.
- Liu, X.Y., Chu, P.K. and Ding, C.X., 2004. Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications. *Materials Science & Engineering R-Reports*, 47 (3-4), 49-121.
- Long, M. and Rack, H.J., 1998. Titanium alloys in total joint replacement - a materials science perspective. *Biomaterials*, 19 (18), 1621-1639.
- Lopez, M.F., Jimenez, J.A. and Gutierrez, A., 2003. Corrosion study of surface-modified vanadium-free titanium alloys. *Electrochimica Acta*, 48 (10), 1395-1401.
- Ludema, K.C., 2010. *Friction, Wear, Lubrication: A Textbook in Tribology*. Taylor & Francis.
- Lütjering, G. and Williams, J.J.C., 2007. *Titanium*. Springer London, Limited.
- Ma, S., Xu, K. and Jie, W., 2004. Wear behavior of the surface of Ti-6Al-4V alloy modified by treating with a pulsed d.c. plasma-duplex process. *Surface and Coatings Technology*, 185 (2-3), 205-209.

- Ma, Y., Hu, H., Northwood, D. and Nie, X., 2007. Optimization of the electrolytic plasma oxidation processes for corrosion protection of magnesium alloy AM50 using the Taguchi method. *Journal of Materials Processing Technology*, 182 (1–3), 58–64.
- Maloney, W.J., Smith, R.L., Castro, F. and Schurman, D.J., 1993. Fibroblast Response to Metallic Debris in-Vitro - Enzyme-Induction, Cell-Proliferation, and Toxicity. *Journal of Bone and Joint Surgery-American Volume*, 75A (6), 835–844.
- Martin, P., 2011. *Introduction to Surface Engineering and Functionally Engineered Materials*. Wiley.
- Mathew, M.T., Ariza, E., Rocha, L.A., Fernandes, A.C. and Vaz, F., 2008. TiCxOy thin films for decorative applications: Tribocorrosion mechanisms and synergism. *Tribology International*, 41 (7), 603–615.
- Mathew, M.T., Runa, M.J., Laurent, M., Jacobs, J.J., Rocha, L.A. and Wimmer, M.A., 2011. Tribocorrosion behavior of CoCrMo alloy for hip prosthesis as a function of loads: A comparison between two testing systems. *Wear*, 271 (9–10), 1210–1219.
- Mathew, M.T., Srinivasa Pai, P., Pourzal, R., Fischer, A. and Wimmer, M.A., 2009. Significance of Tribocorrosion in Biomedical Applications: Overview and Current Status. *Advances in Tribology*, 2009.
- Meichsner, J., Schmidt, M., Schneider, R. and Wagner, H., 2012. *Nonthermal Plasma Chemistry and Physics*. Taylor & Francis Group.
- Mellor, B.G., 2006. *Surface coatings for protection against wear*. Woodhead publishing and Maney publishing.
- Miller, N.J., Riceevans, C., Davies, M.J., Gopinathan, V. and Milner, A., 1993. A Novel Method for Measuring Antioxidant Capacity and Its Application to Monitoring the Antioxidant Status in Premature Neonates. *Clinical Science*, 84 (4), 407–412.
- Milosev, I., Kosec, T. and Strehblow, H.H., 2008. XPS and EIS study of the passive film formed on orthopaedic Ti-6Al-7Nb alloy in Hank's physiological solution. *Electrochimica Acta*, 53 (9), 3547–3558.
- Mischler, S., 2008. Triboelectrochemical techniques and interpretation methods in tribocorrosion: A comparative evaluation. *Tribology International*, 41 (7), 573–583.
- Moellmann, J., Ehrlich, S., Tonner, R. and Grimme, S., 2012. A DFT-D study of structural and energetic properties of TiO₂ modifications. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 24 (42), 424206.
- Mosmann, T., 1983. Rapid Colorimetric Assay for Cellular Growth and Survival - Application to Proliferation and Cyto-Toxicity Assays. *Journal of Immunological Methods*, 65 (1-2), 55–63.
- Nag, S., Banerjee, R. and Fraser, H.L., 2005. Microstructural evolution and strengthening mechanisms in Ti-Nb-Zr-Ta, Ti-Mo-Zr-Fe and Ti-15Mo biocompatible alloys. *Materials Science & Engineering C-Biomimetic and Supramolecular Systems*, 25 (3), 357–362.
- Necula, B.S., van Leeuwen, J.P.T.M., Fratila-Apachitei, L.E., Zaat, S.A.J., Apachitei, I. and Duszczek, J., 2012. In vitro cytotoxicity evaluation of porous TiO₂-Ag antibacterial coatings for human fetal osteoblasts. *Acta Biomaterialia*, 8 (11), 4191–4197.

- Orazem, M.E. and Tribollet, B., 2011. *Electrochemical Impedance Spectroscopy*. Wiley.
- Oshida, Y., 2010. *Bioscience and Bioengineering of Titanium Materials*. Elsevier Science.
- Park, J. and Lakes, R.S., 2010. *Biomaterials: An Introduction*. Springer.
- Park, J.B. and Bronzino, J.D., 2002. *Biomaterials: Principles and Applications*. Taylor & Francis.
- Patel, N.R. and Piyush, P.G., 2012. A Review on Biomaterials: Scope, Applications & Human Anatomy Significance. *International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering*, 2 (4), 10.
- Perez, N., 2004. *Electrochemistry and Corrosion Science*. Springer.
- Poznyak, S.K., Talapin, D.V. and Kulak, A.I., 2005. Electrochemical oxidation of titanium by pulsed discharge in electrolyte. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 579 (2), 299-310.
- Rauscher, H., Perucca, M. and Buyle, G., 2010. *Plasma Technology for Hyperfunctional Surfaces*. Wiley.
- Raynaud, S., Champion, E., Bernache-Assollant, D. and Thomas, P., 2002. Calcium phosphate apatites with variable Ca/P atomic ratio I. Synthesis, characterisation and thermal stability of powders. *Biomaterials*, 23 (4), 1065-1072.
- Regonini, D., Adamaki, V., Bowen, C.R., Pennock, S.R., Taylor, J. and Dent, A.C.E., 2012. AC electrical properties of TiO₂ and Magnéli phases, Ti_nO_{2n-1}. *Solid State Ionics*, 229 (0), 38-44.
- Revie, R.W., 2008. *Corrosion and Corrosion Control*. Wiley.
- Rinner, M., Gerlach, J. and Ensinger, W., 2000. Formation of titanium oxide films on titanium and Ti6Al4V by O₂-plasma immersion ion implantation. *Surface & Coatings Technology*, 132 (2-3), 111-116.
- Roberge, P., 2008. *Corrosion Engineering*. McGraw-Hill Education.
- Rosa, C., 1970. Oxygen diffusion in alpha and beta titanium in the temperature range of 932° to 1142°C. *Metallurgical Transactions*, 1 (9), 2517-2522.
- Rosnagel, S.M., Cuomo, J.J. and Westwood, W.D., 1990. *Handbook of Plasma Processing Technology: Fundamentals, Etching, Deposition, and Surface Interactions*. Noyes Publications.
- Roth, J.R., 2002a. *Industrial Plasma Engineering: applications to nonthermal plasma processing*. Vol. 2. Institute of Physics Publishing.
- Roth, J.R., 2002b. *Industrial Plasma Engineering: Volume 1: Principles*. Taylor & Francis.
- Ruff, C., Holt, B. and Trinkaus, E., 2006. Who's afraid of the big bad wolff? "Wolff is law" and bone functional adaptation. *American Journal of Physical Anthropology*, 129 (4), 484-498.
- Schmalz, G. and Arenholt-Bindslev, D., 2009. *Biocompatibility of dental materials*. Springer Berlin Heidelberg.
- Scholz, F. and Bond, A.A.M., 2010. *Electroanalytical Methods: Guide to Experiments and Applications*. Springer Berlin Heidelberg.
- Schweitzer, P.A., 2009. *Fundamentals of Corrosion: Mechanisms, Causes, and Preventative Methods*. Taylor & Francis.
- Sha, W. and Malinov, S., 2009. *Titanium Alloys: Modelling of Microstructure, Properties and Applications*. CRC Press.

- Shanbhag, A.S., Jacobs, J.J., Black, J., Galante, J.O. and Glant, T.T., 1994. Macrophage/Particle Interactions - Effect of Size, Composition and Surface-Area. *Journal of Biomedical Materials Research*, 28 (1), 81-90.
- Silva, M.A.M., Martinelli, A.E., Alves, C., Nascimento, R.M., Tavora, M.P. and Vilar, C.D., 2006. Surface modification of Ti implants by plasma oxidation in hollow cathode discharge. *Surface & Coatings Technology*, 200 (8), 2618-2626.
- Singh, N., Manshian, B., Jenkins, G.J.S., Griffiths, S.M., Williams, P.M., Maffei, T.G.G., Wright, C.J. and Doak, S.H., 2009. NanoGenotoxicology: The DNA damaging potential of engineered nanomaterials. *Biomaterials*, 30 (23-24), 3891-3914.
- Sittig, C., Hahner, G., Marti, A., Textor, M., Spencer, N.D. and Hauert, R., 1999. The implant material, Ti6Al7Nb: surface microstructure, composition and properties. *Journal of Materials Science-Materials in Medicine*, 10 (4), 191-198.
- Sobiecki, J.R. and Wierzchon, T., 2005. Glow discharge assisted oxynitriding of the binary Ti6Al2Cr2Mo titanium alloy. *Vacuum*, 79 (3-4), 203-208.
- Stachowiak, G. and Batchelor, A.W., 2011. *Engineering Tribology*. Elsevier Science.
- Stachowiak, G.W., 2006. *Wear: Materials, Mechanisms and Practice*. Wiley.
- Stea, S., Visentin, M., Granchi, D., Cenni, E., Ciapetti, G., Sudanese, A. and Toni, A., 2000. Apoptosis in peri-implant tissue. *Biomaterials*, 21 (13), 1393-1398.
- Storz, O., Gasthuber, H. and Woydt, M., 2001. Tribological properties of thermal-sprayed Magnéli-type coatings with different stoichiometries (TiO_{2n-1}). *Surface and Coatings Technology*, 140 (2), 76-81.
- Stratton, P. and Graf, M., 2010. Wear of diffusion hardened Ti-6Al-4V sliding against tool steel. *Wear*, 268 (3-4), 612-616.
- Strobel, M., Lyons, C.S. and Mittal, K.L., 1994. *Plasma Surface Modification of Polymers: Relevance to Adhesion*. VSP.
- Suchentrunk, R., Fuessler, H.J., Staudigl, G., Jonke, D. and Meyer, M., 1999. Plasma surface engineering - innovative processes and coating systems for high-quality products. *Surface & Coatings Technology*, 112 (1-3), 351-357.
- Thompson, G.J. and Puleo, D.A., 1996. Ti-6Al-4V ion solution inhibition of osteogenic cell phenotype as a function of differentiation timecourse in vitro. *Biomaterials*, 17 (20), 1949-1954.
- Vangolu, Y., Alsaran, A. and Yildirim, O.S., 2011. Wear properties of micro arc oxidized and hydrothermally treated Ti6Al4V alloy in simulated body fluid. *Wear*, 271 (9-10), 2322-2327.
- Vangolu, Y., Arslan, E., Totik, Y., Demirci, E. and Alsaran, A., 2010. Optimization of the coating parameters for micro-arc oxidation of Cp-Ti. *Surface and Coatings Technology*, 205 (6), 1764-1773.
- Wang, Y.M., Jiang, B.L., Lei, T.Q. and Guo, L.X., 2005. Microarc oxidation and spraying graphite duplex coating formed on titanium alloy for antifriction purpose. *Applied Surface Science*, 246 (1-3), 214-221.
- Wen, L., Wang, Y.M., Liu, Y., Zhou, Y., Guo, L.X., Ouyang, J.H. and Jia, D.C., 2011. EIS study of a self-repairing microarc oxidation coating. *Corrosion Science*, 53 (2), 618-623.
- Wilson, A., Matthews, A., Housden, J., Turner, R. and Garside, B., 1993. A comparison of the wear and fatigue properties of plasma-assisted physical vapour deposition

- TiN, CrN and duplex coatings on Ti-6Al-4V. *Surface and Coatings Technology*, 62 (1–3), 600-607.
- Wolff, J., 1986. *The law of bone remodelling* (translation of the German 1892 edition). Springer-Verlag, USA.
- Wolterbeek, H.T. and van der Meer, A.J.G.M., 2005. Optimization, application, and interpretation of lactate dehydrogenase measurements in microwell determination of cell number and toxicity. *Assay and Drug Development Technologies*, 3 (6), 675-682.
- Wu, L.L., Chiou, C.C., Chang, P.Y. and Wu, J.T., 2004. Urinary 8-OHdG: a marker of oxidative stress to DNA and a risk factor for cancer, atherosclerosis and diabetics. *Clinica Chimica Acta*, 339 (1-2), 1-9.
- Yano, T., Shoji, F., Baba, H., Koga, T., Shiraishi, T., Orita, H. and Kohno, H., 2009. Significance of the urinary 8-OHdG level as an oxidative stress marker in lung cancer patients. *Lung Cancer*, 63 (1), 111-114.
- Yerokhin, A.L., Nie, X., Leyland, A. and Matthews, A., 2000. Characterisation of oxide films produced by plasma electrolytic oxidation of a Ti-6Al-4V alloy. *Surface and Coatings Technology*, 130 (2–3), 195-206.
- Yetim, A.F., Celik, A. and Alsaran, A., 2010. Improving tribological properties of Ti6Al4V alloy with duplex surface treatment. *Surface and Coatings Technology*, 205 (2), 320-324.
- Yetim, A.F., Yildiz, F., Vangolu, Y., Alsaran, A. and Celik, A., 2009. Several plasma diffusion processes for improving wear properties of Ti6Al4V alloy. *Wear*, 267 (12), 2179-2185.
- Yildirim, O.S., Aksakal, B., Celik, H., Vangolu, Y. and Okur, A., 2005. An investigation of the effects of hydroxyapatite coatings on the fixation strength of cortical screws. *Medical Engineering & Physics*, 27 (3), 221-228.
- Yilmaz, O. and Taskiran, D., 2010. Cytotoxicity in Astrocyte Cultures Due to pH Changes and Protection by Glutathione. *Journal of Neurological Sciences-Turkish*, 27 (1), 61-68.
- Zhu, Y.T., Lowe, T.C., Valiev, R.Z., Stolyarov, V.V., Latysh, V.V. and Raab, G.I., 2000. *Ultrafine-grained titanium for medical applications*, United States.
- Zorn, G., Lesman, A. and Gotman, I., 2006. Oxide formation on low modulus Ti45Nb alloy by anodic versus thermal oxidation. *Surface & Coatings Technology*, 201 (3-4), 612-618.

ÖZGEÇMİŞ

1980 yılında Erzurum’da doğdu. İlköğrenimini Kars Fevzi Paşa İlkokulu’nda, orta ve lise öğrenimini Erzurum Anadolu Lisesi’nde tamamladı. 2001 yılında Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi İnşaat Mühendisliği Bölümü’ne girdi. 2002 yılında çift anadal programı kapsamında Makine Mühendisliği Bölümü’nde öğrenime başladı. Her iki bölümden de 2005 yılında mezun oldu. 2005 yılında Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans ve 2007 yılında ise aynı anabilim dalında doktora öğrenimine başladı.

Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Makina Mühendisliği Bölümü’nde 2006 yılı Aralık ayından itibaren Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü kadrosuyla Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.