

**MANYETİK SIÇRATMA (CFUBMS) VE MİKRO
ARK OKSİDASYON (MAO) TEKNİKLERİ İLE
Ti6Al4V ALAŞIMININ DUBLEKS YÜZEY
MODİFİKASYONU**

Ebru Emine DEMİRCİ

Doktora Tezi

Makine Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Prof. Dr. Yaşar TOTİK

2014

Her hakkı saklıdır

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**MANYETİK SIÇRATMA (CFUBMS) VE MİKRO ARK
OKSİDASYON (MAO) TEKNİKLERİ İLE Ti6Al4V ALAŞIMININ
DUBLEKS YÜZEY MODİFİKASYONU**

Ebru Emine DEMİRCİ

MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

**ERZURUM
2014**

Her Hakkı Saklıdır



**T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



TEZ ONAY FORMU

**MANYETİK SIÇRATMA (CFUBMS) VE MİKRO ARK OKSİDASYON (MAO)
TEKNİKLERİ İLE Tİ6AL4V ALAŞIMININ DUBLEKS YÜZEY MODİFİKASYONU**

Prof. Dr. Yaşar TOTİK danışmanlığında, Ebru Emine DEMİRCİ tarafından hazırlanan bu çalışma 09/01/2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Makine Mühendisliği Ana Bilim Dalı'nda Doktora tezi olarak **oybirliği/oy çokluğu (5./5.)** ile kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Rasim İPEK

İmza :

Üye : Prof. Dr. İhsan EFEOĞLU

İmza :

Üye : Prof. Dr. Yaşar TOTİK

İmza :

Üye : Doç. Dr. Ersin ARSLAN

İmza :

Üye : Doç. Dr. Ferhat BÜLBÜL

İmza :

Yukarıdaki sonucu onaylıyorum

Prof. Dr. İhsan EFEOĞLU
Enstitü Müdürü

Bu çalışma Tübitak projeleri kapsamında desteklenmiştir.
Proje No: 109M050

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

MANYETİK SICIRATMA (CFUBMS) VE MİKRO ARK OKSİDASYON (MAO) TEKNİKLERİ İLE Ti6Al4V ALAŞIMININ DUBLEKS YÜZEY MODİFİKASYONU

Ebru Emine DEMİRCİ

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Makine Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Yaşar TOTİK

Düşük ağırlık, yüksek mukavemet ve kimyasal kararlılık gibi mükemmel özelliklere sahip titanyum ve alaşımları hızla gelişen teknolojinin birçok alanında kullanılmaktadır. Diğer taraftan özellikle aşırı yük ve agresif çevrelerdeki aşınma ve korozyon davranışlarının zayıf olması, bu alaşımların yüzey özelliklerinin iyileştirilmesi ihtiyacını ortaya çıkarmıştır. Son yıllarda hızla gelişen yüzey mühendisliği alanındaki çalışmalara paralel olarak geliştirilen yüzey işlemleri ile titanyum ve alaşımlarının yüzey özellikleri nispeten iyileştirilebilmektedir. Özellikle üstün aşınma ve korozyon dirençli sert, metal içerikli Elmas Benzeri Karbon (DLC) kaplamaların titanyum ve alaşımları üzerine büyütülmesi ile ilgili birçok teknik geliştirilmektedir. Ancak titanyum ve alaşımları ile DLC kaplama arasındaki mekanik uyumsuzluk bu kaplamaların da kullanımını sınırlandırmaktadır.

Bu çalışma; Ti6Al4V alaşımlarının yüzey özelliklerinin iyileştirilmesi amacı ile CFUBMS yöntemi ile Ti-DLC kaplamaların büyütülmesi ve taban malzeme ile kaplama arasındaki mekanik uyumsuzluğun minimize edilmesi için MAO yöntemi ile bir ara oksit tabakasının büyütülmesi üzerine odaklanmıştır. Hem MAO hem de CFUBMS kaplama işlemlerinde kullanılan etkin kaplama parametreleri ve seviyeleri $L_9(3^4)$ deney planı kullanılarak Taguchi deney tasarım yöntemine göre optimize edilmiştir. Kaplamaların yapısal, mekanik, aşınma, korozyon ve tribokorozyon davranışları SEM, 3D yüzey profilometresi, XRD, Raman, dinamik ultramikro sertlik ölçme cihazı, Pin-On-Disk, potansiyostat, tribokorozyon test hücresi ve çizme test cihazları kullanılarak analiz edilmiştir. Adhezyon açısından optimize edilen bu dubleks yüzey işlemi ile Ti6Al4V alaşımı üzerine büyütülen Ti-DLC filmlerin; hem adhezyonu iyileştirilmiş hem de mekanik uyumsuzluğu giderilmiştir.

2014, 212 sayfa

Anahtar Kelimeler: Titanyum alaşımları, MAO, Ti-DLC, Taguchi Deney Tasarımı, Aşınma, Korozyon, Adhezyon ve Tribokorozyon Özellikleri.

ABSTRACT

PH.D Thesis

DUPLEX SURFACE MODIFICATION OF Ti6Al4V ALLOY BY CLOSED-FIELD UNBALANCED MAGNETRON SPUTTERING (CFUBMS) AND MICRO ARC OXIDATION (MAO) TECHNIQUES

Ebru Emine DEMİRCİ

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

Supervisor: Prof. Dr. Yaşar TOTİK

Titanium and its alloys, which have excellent properties such as low weight, high strength and chemical stability, are used in many fields of rapidly developing technology. On the other hand, due to the poor wear and corrosion behavior under overload and aggressive environment, there is a need to improve the surface properties of these alloys. Surface properties of titanium and its alloys have been partially improved with surface processes that have been developed in parallel with the rapidly developing studies in the field of surface engineering in recent years. Several techniques have been developed especially related to the growth of Diamond Like Carbon (DLC) coatings which are hard, metal content and have superior wear and corrosion resistance on titanium and its alloys. However, the mechanical mismatch between the DLC coating and titanium and its alloys also limiting the utility of these coatings.

This study focused on the purpose of improving the surface properties of Ti6Al4V alloy by Ti-DLC coating with CFUBMS method and by the growth of an intermediate oxide layer for minimizing the mechanical mismatch between the substrate and coating with MAO method. The effective coating parameters and levels, which are used both in MAO and CFUBMS processes, were optimized according to the $L_9(3^4)$ experimental design of the Taguchi Experiment Design Method. Structural, mechanical, wear, corrosion and tribocorrosion behaviors of coatings were analyzed with XRD, Raman Spectroscopy, SEM, 3D Surface Profilometer, Dynamic Ultra Micro Hardness Tester, Pin-On-Disk, Potansiostat, Tribocorrosion Cell and Scratching Test Equipments. By the optimization of this duplex surface process in terms of adhesion, adhesion was enhanced and mechanical mismatch was removed of the Ti-DLC films growth on Ti6Al4V alloy.

2014, 212 sayfa

Keywords: Titanium Alloys, MAO, Ti-DLC, Taguchi Experiment Design, Wear, Corrosion, Adhesion and Tribocorrosion Properties

TEŞEKKÜR

Akademik kariyerime yön vererek bu tezin oluşmasını sağlayan ve her aşamasında değerli vakitlerini, tecrübelerini, bilgi ve birikimlerini hiçbir zaman benden esirgemeyen değerli tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Yaşar TOTİK başta olmak üzere Sayın Doç. Dr. Ersin ARSLAN ve Sayın Prof. Dr. İhsan EFEÖĞLU na gösterdikleri ilgi, sabır ve anlayıştan dolayı en içten saygılarımı ve teşekkürlerimi sunarım.

Tüm çalışmalarım aşamasında yanımda olan ve her an yardımına koşan değerli arkadaşlarım, can yoldaşlarım Sayın Arş. Gör. Demet TATAR, Sayın Dr. Feray BAKAN, Sayın Dr. Meltem SEZEN'e, varlıklarıyla hep mutlu olduğum kıymetli arkadaşlarım Sayın Arş. Gör. Filiz KARABUDAK, Sayın Sueyla TİKİCİ'ye ve Sayın Yrd. Doç. Dr. Özlem BARAN'a çalışmalarım sırasında desteklerini hissettiğim Sayın Arş. Gör. Hikmet ÇİÇEK'e, Sayın Burcu SARİ'ya, Sayın Serkan SAVAŞ'a ve Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Makine Bölümündeki tüm Araştırma Görevlisi arkadaşlarıma, emeği geçen fakültemiz ve bölümümüz akademik ve idari personeline teşekkürlerimi sunarım.

109M050 numaralı projenin desteği ile tez çalışmasının gerçekleşmesini sağlayan TÜBİTAK'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Hayatımın her döneminde ve her aşamasında yanımda olduklarını hissettiren ve bu destekle başarılarımı temellendiren, tez çalışması süresince de sürekli desteklerini hissettiğim, en zor anlarımda yanımda olan ve yardımına koşan, bu günlere gelmemi sağlayan ve emeklerini boşa çıkarmamaya çalıştığım annem Sevinç DEMİRCİ'ye, babam Hayrullah DEMİRCİ'ye ve canım kardeşim Gamze DEMİRCİ' ye, çok uzun senelerdir her sıkıntıda ve mutluluğumda hep yanı başımda olan aileme yeni katılıp ailem olan Sayın Öğretim Görevlisi Süleyman ŞÜKÜROĞLU'na ve neredeyse birlikte büyüdüğüm ve hayatımın her aşamasında olduğu gibi bu çalışma dönemimde de varlığından destek aldığım dostum Sayın Işıl ALTUN'a teşekkürlerimi sunarım.

Ebru Emine DEMİRCİ

Ocak, 2014

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xvii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER	13
2.1. Titanyum ve Titanyum Alaşımları	13
2.2. Mikro Ark Oksidasyon (MAO) Yöntemi	18
2.3. Kapalı Alan Dengesiz Magnetron Sıçratma (CFUBMS) Yöntemi	25
2.4. DLC Sert Kaplamaların Yapı ve Özellikleri	30
2.5. Malzemelerin Aşınma, Korozyon ve Tribokorozyon Davranışları.....	33
2.5.1. Aşınma.....	33
2.5.2. Korozyon	36
2.5.3. Tribokorozyon	40
2.4.4. Adhezyon.....	45
2.4.4.a. Scratch test.....	46
2.4.4.b. Indentasyon test.....	46
2.4.4.c. Diğer test yöntemleri	52
2.5. Taguchi Deneysel Tasarım Metodu	53
3. GEREÇ ve YÖNTEM	57
3.1. Taban Malzemesi ve Kaplama Öncesi Yüzey Hazırlıkları	57
3.2. MAO Yöntemi ile TiO ₂ Ara Tabakasının Büyütülmesi	57
3.3. CFUBMS Yöntemi ile Ti-DLC Kaplamaların Büyütülmesi.....	59
3.4. Taban Malzemeler Üzerine Dupleks Yüzey İşleminin Uygulanması	62
3.5. Yapısal Analizler	62
3.6. SEM Analizleri.....	63
3.7. Sertlik Deneyleri.....	64

3.8. Üç Boyutlu (3D) Yüzey Profilometresi.....	65
3.9. Yüzey Profilometresi.....	66
3.10. Aşınma Deneyleri.....	66
3.11. Korozyon Deneyleri	67
3.12. Tribokorozyon Deneyleri	68
3.13. Çizme (Scratch)Testleri.....	69
3.14. Deney Parametrelerinin Optimizasyonu	70
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	71
4.1. MAO Yöntemi ile Ti6Al4V Taban Malzemeler Üzerine Büyütülen TiO ₂ Kaplama Yapisal, Adezyon, Korozyon, Aşınma, Tribokorozyon, Sertlik Özelliklerinin İncelenmesi ve Adezyon Özelliklerinin Optimizasyonu ..	71
4.1.1. Kaplamaların yapısal karakterizasyonu.....	71
4.1.2. Adhezyon test sonuçları	78
4.1.3. Korozyon deney sonuçları.....	85
4.1.4. Aşınma Deney Sonuçları.....	88
4.1.5. Tribokorozyon deney sonuçları.....	96
4.1.6. Sertlik test sonuçları	106
4.1.7. MAO yöntemiyle Ti6Al4V üzerine kaplanan TiO ₂ kaplamalarının çizme (Scratch) test sonuçlarının	107
4.2. CFUBMS Yöntemi ile Ti6Al4V Üzerine Büyütülen Ti-DLC Kaplamaların Yapısal, Adezyon, Korozyon, Aşınma, Tribokorozyon, Sertlik Özelliklerinin İncelenmesi ve Adezyon Özelliklerinin Optimizasyonu.....	112
4.2.1. Kaplamaların yapısal karakterizasyonu.....	112
4.2.2. Korozyon deney sonuçları.....	123
4.2.3. Aşınma deney sonuçları	125
4.2.4. Tribokorozyon deney sonuçları.....	132
4.2.5. Adhezyon test sonuçları	141
4.2.6. Sertlik test sonuçları	147
4.2.7. CFUBMS yöntemiyle Ti6Al4V üzerine kaplanan Ti-DLC kaplamaların çizme (Scratch) test sonuçlarının optimizasyonu.....	148

4.3. Dubleks Kaplanmaların Yapısal, Adezyon, Korozyon, Aşınma, Tribokorozyon, Sertlik Özelliklerinin İncelenmesi ve Adezyon Özelliklerinin Optimizasyonu	152
4.3.1. Kaplamaların yapısal karakterizasyonu.....	152
4.3.2. Korozyon deney sonuçları.....	162
4.3.3. Aşınma deney sonuçları	165
4.3.4. Tribokorozyon deney sonuçları.....	171
4.3.5. Adhezyon test sonuçları	180
4.3.6. Sertlik sonuçları.....	186
4.3.7. Dubleks yöntem kullanılarak Ti6Al4V üzerine kaplanan TiO ₂ kaplamalarının çizme (Scratch) test sonuçlarının optimizasyonu.....	187
5. SONUÇLAR.....	192
KAYNAKLAR	201
ÖZGEÇMİŞ	213

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Al ₂ O ₃	Alüminyum Oksit
CFUBMS	Kapalı Alan Manyetik Dengesiz Alanda Sıçratma
CVD	Chemical Vapor Deposition
DLC	Dimond Like Carbon
KOH	Potasyum Hidroksit
MAO	Mikro Ark Oksidasyon
Na ₂ HPO ₄	Sodium Phosphate
Na ₂ SiO ₃	Sodium Metasilicate
PED	Plasma Electrolytic Deposition
PEN/PEC	Plasma Electrolytic Nitriding/Carburising
PEO	Plasma Electrolytic Oxidation
PES	Plasma Electrolytic Saturation
PVD	Physical Vapor Deposition
SEM	Scanning Electron Microscopy (Taramalı Elektron Mikroskop)
Ti	Titanyum
TiO ₂	Titanyum Oksit
XRD	X-Ray Difraktometre

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Hafif metallerin kullanım alanlarına ait bazı örnekler.....	13
Şekil 2.2. Anataz ve Rutil fazlarının kristal kafes yapıları	14
Şekil 2.3. Titanyumun kristal yapılarının şematik görünümü a) α -HSP ve b) β -HMK..	15
Şekil 2.4. Alaşım elementlerinin titanyum faz diyagramına olan etkisi	16
Şekil 2.5. Ti6Al ile V 'un faz diyagramı	18
Şekil 2.6. MAO sistem ünitesinin şematik gösterimi	20
Şekil 2.7. MAO işleminde uygulanan a) bipolar b) unipolar voltaj ve akım karakteristikleri	21
Şekil 2.8. Elektroliz Prosesi	22
Şekil 2.9. Elektrot yüzeyindeki dielektrik filmde gerçekleşen akım-voltaj değişimi..	23
Şekil 2.10. MAO sisteminde oluşan mikro boşalmalar	24
Şekil 2.11. Geleneksel magnetron sıçratma yöntemi.....	27
Şekil 2.12. Kapalı alan dengesiz manyetik sıçratma sisteminin şematik gösterimi.....	28
Şekil 2.13. Darbeli gerilimin şematik gösterimi	29
Şekil 2.14. Karbonun a) Grafit (sp^2) ve b) Elmas (sp^3) bağları	31
Şekil 2.15. Aşınma modelleri ve etkileşimleri.....	34
Şekil 2.16. Aşınma türleri	35
Şekil 2.17. Tribokorozyon sisteminin şematik gösterimi	41
Şekil 2.18. a) Korozyon potansiyeli ölçümü şematik gösterimi, b) Örnek bir OCP ölçümü.....	43
Şekil 2.19. a) Potansiyostatik tribokorozyon ölçümü şematik gösterimi, b) Örnek bir potansiyostatik test ölçümü	44
Şekil 2.20. Scratch test.....	46
Şekil 2.21. Scratch (çizik) test sonucu oluşan bir iz	48
Şekil 2.22. Scratch testte oluşan ilk çatlaklar (Lc_1)	49
Şekil 2.23. Scratch testte oluşan ikinci tür çatlaklar (Lc_2).....	49
Şekil 2.24. Scratch testte oluşan üçüncü tür çatlaklar (Lc_3)	50
Şekil 2.25. İndentation test	50
Şekil 2.26. Vickers uç'a ait örnek	51

Şekil 3.1. Örnek bir yüzey pürüzlülük değeri	57
Şekil 3.2. MAO işleminde kullanılan sistemin şematik gösterimi	58
Şekil 3.3. Kapalı alan dengesiz manyetik sıçratma (CFUBMS) kaplama ünitesinin şematik gösterimi	60
Şekil 3.4. X Işını difraktometre	63
Şekil 3.5. Raman Spektrometre	63
Şekil 3.6. Taramalı elektron mikroskopları (SEM-EDS).....	64
Şekil 3.7. DUH sertlik ölçme cihazı	65
Şekil 3.8. Üç boyutlu (3D) yüzey profilometresi.....	65
Şekil 3.9. a) Yüzey profilometresi b)Tribo-test sonrası aşınmış bölge yüzey profili	66
Şekil 3.10. Teer- POD2 pin-on-disk aşınma cihazı	67
Şekil 3.11. Korozyon deney düzeneğinin şematik gösterimi.....	68
Şekil 3.12. Tribokorozyon deney sistemi	69
Şekil 3.13. Adhezyon ölçümü için kullanılan çizme test cihazı	70
Şekil 4.1. Ti6Al4V alaşımı üzerine MAO işlemi ile Deney1-2-3 ve 4 parametresinde büyütülen kaplamaların yüzey morfolojileri ve kesit görüntüleri.....	73
Şekil 4.2. Ti6Al4V alaşımı üzerine MAO işlemi ile Deney 5-6-7-8 ve 9 parametresinde büyütülen kaplamaların yüzey morfolojileri ve kesit görüntüleri.....	74
Şekil 4.3. Ti6Al4V alaşımı üzerine MAO işlemi ile Deney 1-2-3-4-5 ve 6 parametresinde büyütülen kaplamaların kesit görüntüleri	75
Şekil 4.4. Ti6Al4V alaşımı üzerine MAO işlemi Deney 7-8 ve 9 parametresinde büyütülen kaplamaların kesit görüntüleri.....	76
Şekil 4.5. Taguchi Deney Planına göre farklı parametre ve seviyelerinde MAO ile Ti6Al4V taban malzemesi üzerine büyütülen kaplamaların XRD grafikleri.....	78
Şekil 4.6. Deney 1 ve 2 şartlarında MAO ile Ti6Al4V taban malzemesi üzerine büyütülen kaplamaların çizme test grafikleri	80
Şekil 4.7. Deney 3 ve 4 şartlarında MAO ile Ti6Al4V taban malzemesi üzerine büyütülen kaplamaların çizme test grafikleri.....	81
Şekil 4.8. Deney 5 ve 6 şartlarında MAO ile Ti6Al4V taban malzemesi üzerine büyütülen kaplamaların çizme test grafikleri	82

Şekil 4.9. Deney 7 ve 8 şartlarında MAO ile Ti6Al4V taban malzemesi üzerine büyütülen kaplamaların çizme test grafikleri	83
Şekil 4.10. Deney 9 şartında MAO ile Ti6Al4V taban malzemesi üzerine büyütilen kaplamaların çizme test grafikleri	84
Şekil 4.11. Farklı parametre ve seviyelerde Ti6Al4V üzerine MAO ile büyütilen kaplamaların Lc_2 kritik yük değerleri	84
Şekil 4.12. Deney 1-2 ve 3 şartlarında MAO ile Ti6Al4V taban malzemesi üzerine büyütülen kaplamaların potansiyodinamik polarizasyon eğrileri	86
Şekil 4.13. Deney 4-5-6-7-8 ve 9 şartlarında MAO ile Ti6Al4V taban malzemesi üzerine büyütilen kaplamaların potansiyodinamik polarizasyon eğrileri	87
Şekil 4.14. Ti6Al4V alaşımı taban malzemenin sürtünme katsayısı (μ)-zaman grafikleri ve aşınma izlerinin SEM görüntüleri	89
Şekil 4.15. Ti6Al4V alaşımı taban malzemenin aşınma izine ait üç boyutlu (3D) görüntüsü.....	90
Şekil 4.16. Deney 1 şartlarında MAO ile Ti6Al4V taban malzemesi üzerine büyütülen kaplamaya ait sürtünme katsayısı (μ)-zaman grafiği	91
Şekil 4.17. Deney 2-3 ve 4 şartlarında MAO ile Ti6Al4V taban malzemesi üzerine büyütülen kaplamalara ait sürtünme katsayısı (μ)-zaman grafiği	92
Şekil 4.18. Deney 5-6 ve 7 şartlarında MAO ile Ti6Al4V taban malzemesi üzerine büyütülen kaplamalara ait sürtünme katsayısı (μ)-zaman grafiği	93
Şekil 4.19. Deney 8 ve 9 şartlarında MAO ile Ti6Al4V taban malzemesi üzerine büyütülen kaplamalara ait sürtünme katsayısı (μ)-zaman grafiği	94
Şekil 4.20. Farklı parametrelerde MAO yöntemi ile Ti6Al4V alaşımı taban malzemelerinin üzerine büyütilen kaplamaların aşınma izlerinin 3 boyutlu görüntü	95
Şekil 4.21. Farklı parametre ve seviyelerde Ti6Al4V üzerine MAO ile büyütilen kaplamaların aşınma oranı grafikleri	96
Şekil 4.22. Ti6Al4V taban malzeme için açık devre potansiyeli ve sürtünme katsayısı grafikleri	98
Şekil 4.23. Deney 1-2 ve 3 şartlarında MAO ile Ti6Al4V taban malzemesi üzerine büyütülen kaplamalara ait OCP potansiyeli ve sürtünme katsayısı (μ)-zaman grafikleri	99

Şekil 4.24. Deney 4-5 ve 6 şartlarında MAO ile Ti6Al4V taban malzemesi üzerine büyütülen kaplamalara ait OCP potansiyeli ve sürtünme katsayısı (μ)-zaman grafikleri	100
Şekil 4.25. Deney 7-8 ve 9 şartlarında MAO ile Ti6Al4V taban malzemesi üzerine büyütülen kaplamalara ait OCP potansiyeli ve sürtünme katsayısı (μ)-zaman grafikleri	101
Şekil 4.26. Ti6Al4V taban malzemesi, Deney 1 ve Deney 2 şartlarına ait potansiyostatik tribokorozyon deneylerinde akım yoğunluğu -zaman grafikleri grafikleri	103
Şekil 4.27. Deney 3-4 ve 5 şartlarında MAO ile Ti6Al4V taban malzemesi üzerine büyütülen kaplamalara ait potansiyostatik tribokorozyon deneylerinde akım yoğunluğu -zaman grafikleri grafikleri	104
Şekil 4.28. Deney 6-7 ve 8 şartlarında MAO ile Ti6Al4V taban malzemesi üzerine büyütülen kaplamalara ait potansiyostatik tribokorozyon deneylerinde akım yoğunluğu -zaman grafikleri grafikleri	105
Şekil 4.29. Deney 9 şartlarında MAO ile Ti6Al4V taban malzemesi üzerine büyütülen kaplamalara ait potansiyostatik tribokorozyon deneylerinde akım yoğunluğu -zaman grafikleri grafikleri	106
Şekil 4.30. Ti6Al4V taban malzeme ve bu taban malzemeler üzerine MAO ile büyütülen kaplamalara ait sertlik değerleri	107
Şekil 4.31. Ti6Al4V alaşımı üzerine büyütlen kaplamaların adhezyonunu etkileyen performans istatistiği grafiği	108
Şekil 4.32. Deney 1, 2, 3 ve 4 şartlarında CFUBMS yöntemi ile Ti6Al4V üzerine büyütülen kaplamaların kesit görüntüleri.....	112
Şekil 4.33. Deney 5, 6, 7, 8 ve 9 şartlarında CFUBMS yöntemi ile Ti6Al4V üzerine büyütülen kaplamaların kesit görüntüleri.....	113
Şekil 4.34. Dokuz farklı deney şartlarında büyütülen Ti-DLC kaplamaların ortalama kaplama kalınlık değerleri.....	115
Şekil 4.35. Silikon taban malzemesi üzerine CFUBMS yöntemi ile Deney 1-2 ve 3 parametresinde büyütülen kaplamaların EDS analizleri	116
Şekil 4.36. Silikon taban malzemesi üzerine CFUBMS yöntemi ile Deney 4-5 ve 6 parametresinde büyütülen kaplamaların EDS analizleri	117

Şekil 4.37. Silikon taban malzemesi üzerine CFUBMS yöntemi ile Deney 7-8 ve 9 parametresinde büyütülen kaplamaların EDS analizleri	118
Şekil 4.38. Dokuz farklı deney şartlarında büyütülen Ti-DLC kaplamaların ortalama % C atomic ağırlığı	119
Şekil 4.39. Deney 1-2 ve 3 şartlarında CFUBMS ile Ti6Al4V taban malzemesi üzerine büyütülen kaplamalara ait Raman spektrumları.....	120
Şekil 4.40. Deney 4-5 ve 6 şartlarında CFUBMS ile Ti6Al4V taban malzemesi üzerine büyütülen kaplamalara ait Raman spektrumları.....	121
Şekil 4.41. Deney 7-8 ve 9 şartlarında CFUBMS ile Ti6Al4V taban malzemesi üzerine büyütülen kaplamalara ait Raman spektrumları.....	122
Şekil 4.42. CFUBMS yöntemi ile farklı parametre ve seviyelerde Ti6Al4V üzerine büyütülen Ti-DLC kaplamaların potansiyodinamik polarizasyon eğrileri .	124
Şekil 4.43. Deney 1 şartlarında CFUBMS yöntemi ile Ti6Al4V taban malzemesi üzerine büyütülen Ti-DLC kaplamaya ait sürtünme katsayısı (μ)-zaman grafiği	127
Şekil 4.44. Deney 2-3 ve 4 şartlarında CFUBMS yöntemi ile Ti6Al4V taban malzemesi üzerine büyütülen Ti-DLC kaplamaya ait sürtünme katsayısı (μ)-zaman grafiği	128
Şekil 4.45. Deney 5-6 ve 7 şartlarında CFUBMS yöntemi ile Ti6Al4V taban malzemesi üzerine büyütülen Ti-DLC kaplamaya ait sürtünme katsayısı (μ)-zaman grafiği	129
Şekil 4.46. Deney 8 ve 9 şartlarında CFUBMS yöntemi ile Ti6Al4V taban malzemesi üzerine büyütülen Ti-DLC kaplamaya ait sürtünme katsayısı (μ)-zaman grafiği	130
Şekil 4.47. Deney 8 şartında Ti6Al4V alaşımı taban malzeme üzerine büyütülen Ti-DLC kaplamaların aşınma izlerinin 3 boyutlu görüntüsü	131
Şekil 4.48. Farklı parametre ve seviyelerde Ti6Al4V üzerine Ti-DLC büyütülen kaplamaların aşınma oranı grafikleri	132
Şekil 4.49. Deney 1-2 ve 3 şartlarında CFUBMS yöntemi ile Ti6Al4V taban malzemesi üzerine büyütülen Ti-DLC kaplamaya ait OCP potansiyeli ve sürtünme katsayısı (μ)-zaman grafikleri	134

Şekil 4.50. Deney 4-5 ve 6 şartlarında CFUBMS yöntemi ile Ti6Al4V taban malzemesi üzerine büyütülen Ti-DLC kaplamaya ait OCP potansiyeli ve sürtünme katsayısı (μ)-zaman grafikleri	135
Şekil 4.51. Deney 7-8 ve 9 şartlarında CFUBMS yöntemi ile Ti6Al4V taban malzemesi üzerine büyütülen Ti-DLC kaplamaya ait OCP potansiyeli ve sürtünme katsayısı (μ)-zaman grafikleri	136
Şekil 4.52. Deney 1 ve 2 şartında CFUBMS yöntemi ile Ti6Al4V taban malzemesi üzerine büyütülen Ti-DLC kaplamaya potansiyostatik tribokorozyon deneylerinde akım yoğunluğu-zaman grafikleri	138
Şekil 4.53. Deney 3-4 ve 5 şartında CFUBMS yöntemi ile Ti6Al4V taban malzemesi üzerine büyütülen Ti-DLC kaplamaya potansiyostatik tribokorozyon deneylerinde akım yoğunluğu-zaman grafikleri	139
Şekil 4.54. Deney 6-7 ve 8 şartında CFUBMS yöntemi ile Ti6Al4V taban malzemesi üzerine büyütülen Ti-DLC kaplamaya potansiyostatik tribokorozyon deneylerinde akım yoğunluğu-zaman grafikleri.....	140
Şekil 4.55. Deney 9 şartında CFUBMS yöntemi ile Ti6Al4V taban malzemesi üzerine büyütülen Ti-DLC kaplamaya potansiyostatik tribokorozyon deneylerinde akım yoğunluğu-zaman grafikleri	141
Şekil 4.56. Deney 1-2 şartında CFUBMS yöntemi ile Ti6Al4V taban malzemesi üzerine büyütülen Ti-DLC kaplamaların çizme test grafikleri	142
Şekil 4.57. Deney 3 ve 4 şartında CFUBMS yöntemi ile Ti6Al4V taban malzemesi üzerine büyütülen Ti-DLC kaplamaların çizme test grafikleri	143
Şekil 4.58. Deney 5 ve 6 şartında CFUBMS yöntemi ile Ti6Al4V taban malzemesi üzerine büyütülen Ti-DLC kaplamaların çizme test grafikleri	144
Şekil 4.59. Deney 7 ve 8 şartında CFUBMS yöntemi ile Ti6Al4V taban malzemesi üzerine büyütülen Ti-DLC kaplamaların çizme test grafikleri	145
Şekil 4.60. Deney 9 şartında CFUBMS yöntemi ile Ti6Al4V taban malzemesi üzerine büyütülen Ti-DLC kaplamaların çizme test grafikleri	146
Şekil 4.61. Farklı parametre ve seviyelerde Ti6Al4V taban malzemeler üzerine büyütülen Ti-DLC kaplamaların L_{c2} kritik yük.....	146
Şekil 4.62. Ti6Al4V taban malzeme ve bu taban malzeme üzerine CFUBMS yöntemi ile büyütülen Ti-DLC kaplamalara ait sertlik değerleri	1467

Şekil 4.63. Ti6Al4V alaşımı üzerine büyütülen Ti-DLC kaplamaların adhezyonunu etkileyen performans istatistiği grafiği.....	149
Şekil 4.64. Ti6Al4V alaşımı üzerine büyütülen dubleks yüzey kaplamasının şematik görünümü	152
Şekil 4.65. Deney 1 ve 2 şartlarında CFUBMS yöntemi ile Ti6Al4V üzerine büyütülen dubleks kaplamaların kesit görüntüleri	153
Şekil 4.66. Deney 3-4-5-6-7 ve 8 şartlarında CFUBMS yöntemi ile Ti6Al4V üzerine büyütülen dubleks kaplamaların kesit görüntüleri	154
Şekil 4.67. Deney 9 şartlarında CFUBMS yöntemi ile Ti6Al4V üzerine büyütülen dubleks kaplamaların kesit görüntüleri	155
Şekil 4.68. Deney 1-2 ve 3 şartlarında taban malzeme üzerine dubleks büyütülen kaplamaların EDS analizleri	156
Şekil 4.69. Deney 4-5 ve 6 şartlarında taban malzeme üzerine dubleks büyütülen kaplamaların EDS analizleri	157
Şekil 4.70. Deney 7-8 ve 9 şartlarında taban malzeme üzerine dubleks büyütülen kaplamaların EDS analizleri	158
Şekil 4.71. Dokuz farklı deney şartlarında büyütülen dubleks kaplamaların ortalama % C miktarları	159
Şekil 4.72. Deney 1-2 ve 3 şartlarında Ti6Al4V taban malzemesi üzerine büyütülen dubleks kaplamalara ait Raman spektrumları	160
Şekil 4.73. Deney 4-5 ve 6 şartlarında Ti6Al4V taban malzemesi üzerine büyütülen dubleks kaplamalara ait Raman spektrumları	161
Şekil 4.74. Deney 8 ve 9 şartlarında Ti6Al4V taban malzemesi üzerine büyütülen dubleks kaplamalara ait Raman spektrumları	162
Şekil 4.75. Farklı parametre ve seviyelerde Ti6Al4V üzerine büyütülen dubleks kaplamaların potansiyodinamik polarizasyon eğrileri	164
Şekil 4.76. Deney 1-2 ve 3 şartlarında Ti6Al4V taban malzemesi üzerine dubleks kaplamaya ait sürtünme katsayısı (μ)-zaman grafiği	166
Şekil 4.77. Deney 4-5 ve 6 şartlarında Ti6Al4V taban malzemesi üzerine dubleks kaplamaya ait sürtünme katsayısı (μ)-zaman grafiği	167
Şekil 4.78. Deney 7-8 ve 9 şartlarında Ti6Al4V taban malzemesi üzerine dubleks kaplamaya ait sürtünme katsayısı (μ)-zaman grafiği	168

Şekil 4.79. Deney 8 şartında Ti6Al4V alaşımı taban malzeme üzerine büyütülen dubleks kaplamaların aşınma izlerinin 3 boyutlu görüntüsü.....	170
Şekil 4.80. Farklı parametre ve seviyelerde Ti6Al4V üzerine dubleks büyütülen kaplamaların aşınma oranı grafikleri	171
Şekil 4.81. Deney 1 şartında Ti6Al4V taban malzemesi üzerine büyütülen dubleks kaplamaya ait OCP potansiyeli ve sürtünme katsayısı (μ)-zaman grafikleri.....	172
Şekil 4.82. Deney 2-3 ve 4 şartlarında Ti6Al4V taban malzemesi üzerine büyütülen dubleks kaplamaya ait OCP potansiyeli ve sürtünme katsayısı (μ)-zaman grafikleri.....	173
Şekil 4.83. Deney 5-6 ve 7 şartlarında Ti6Al4V taban malzemesi üzerine büyütülen dubleks kaplamaya ait OCP potansiyeli ve sürtünme katsayısı (μ)-zaman grafikleri.....	174
Şekil 4.84. Deney 8 ve 9 şartlarında Ti6Al4V taban malzemesi üzerine büyütülen dubleks kaplamaya ait OCP potansiyeli ve sürtünme katsayısı (μ)-zaman grafikleri.....	175
Şekil 4.85. Deney 1-2 ve 3 şartında Ti6Al4V taban malzemesi üzerine büyütülen dubleks kaplamaya potansiyostatik tribokorozyon deneylerinde akım yoğunluğu-zaman grafikleri.....	177
Şekil 4.86. Deney 4-5 ve 6 şartında Ti6Al4V taban malzemesi üzerine büyütülen dubleks kaplamaya potansiyostatik tribokorozyon deneylerinde akım yoğunluğu-zaman grafikleri.....	178
Şekil 4.87. Deney 7-8 ve 9 şartında Ti6Al4V taban malzemesi üzerine büyütülen dubleks kaplamaya potansiyostatik tribokorozyon deneylerinde akım yoğunluğu-zaman.....	179
Şekil 4.88. Deney 1 ve 2 şartlarında Ti6Al4V taban malzemesi üzerine büyütülen dubleks kaplamaların çizme test grafikleri	181
Şekil 4.89. Deney 3 ve 4 şartlarında Ti6Al4V taban malzemesi üzerine büyütülen dubleks kaplamaların çizme test grafikleri	182
Şekil 4.90. Deney 5 ve 6 şartlarında Ti6Al4V taban malzemesi üzerine büyütülen dubleks kaplamaların çizme test grafikleri	183

Şekil 4.91. Deney 7 ve 8 şartlarında Ti6Al4V taban malzemesi üzerine büyütülen dubleks kaplamaların çizme test grafikleri	184
Şekil 4.92. Deney 9 şartında Ti6Al4V taban malzemesi üzerine büyütülen dubleks kaplamaların çizme test grafikleri	185
Şekil 4.93. Farklı parametre ve seviyelerde Ti6Al4V üzerine dubleks yüzey işlemi ile büyütülen kaplamaların Lc2 kritik yük değerleri.....	185
Şekil 4.94. Ti6Al4V taban malzeme ve bu taban malzemeler üzerine dubleks büyütülen kaplamalara ait sertlik değerleri	187
Şekil 4.95. Ti6Al4V alaşımı üzerine büyütlen dubleks kaplamaların adhezyonunu etkileyen performans istatistiği grafiği.....	188

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Bazı Ti alaşımlarının mekanik özellikleri (Donachie 1989).....	17
Çizelge 3.1. Taban malzemelerin kimyasal bileşimleri (% ağırlık).....	57
Çizelge 3.2. MAO işlemi için kaplama parametreleri ve seviyelerdeki değerleri	59
Çizelge 3.3. Taguchi $L_9(3^4)$ ortogonal deney planı	59
Çizelge 3.4. DLC işlemi için kaplama parametreleri ve seviyeleri	61
Çizelge 3.5. Taguchi $L_9(3^4)$ ortogonal deney planı	61
Çizelge 3.6. Aşınma deney şartları	67
Çizelge 3.7. Tribokorozyon deneyleri için belirlenen deney parametreleri ve şartları...	69
Çizelge 4.1. Ti6Al4V alaşımı üzerine MAO ile büyütülen kaplamaların korozyon potansiyelleri (E_{cor}) ve korozyon akım yoğunlukları (I_{cor})	88
Çizelge 4.2. Adezyon özellikleri üzerinde parametrelerin etki sıralaması	109
Çizelge 4.3. Adezyon özelliklerinin ANOVA tablosunda değerlendirilmesi.....	109
Çizelge 4.4. İstatistiksel veriler.....	110
Çizelge 4.5. Güven aralığı	111
Çizelge 4.6. Ti6Al4V alaşımı üzerine büyütülen Ti-DLC kaplamaların korozyon potansiyelleri (E_{cor}) ve korozyon akım yoğunlukları (I_{cor})	125
Çizelge 4.7. Adezyon özellikleri üzerinde parametrelerin etki sıralaması	149
Çizelge 4.8. Adezyon özelliklerinin ANOVA tablosunda değerlendirilmesi.....	150
Çizelge 4.9. İstatistiksel veriler.....	150
Çizelge 4.10. Güven aralığı	152
Çizelge 4.11. Ti6Al4V alaşımı üzerine büyütülen dubleks kaplamaların korozyon potansiyelleri (E_{cor}) ve korozyon akım yoğunlukları (I_{cor}) değerleri.....	165
Çizelge 4.12. Adezyon özellikleri üzerinde parametrelerin etki sıralaması	189
Çizelge 4.13. Adezyon özelliklerinin ANOVA tablosunda değerlendirilmesi.....	189
Çizelge 4.14. İstatistiksel veriler.....	190
Çizelge 4.15. Güven aralığı	191

1. GİRİŞ

Bilim ve teknoloji; bir yandan hayatımızı kolaylaştırmak ve iyileştirmek adına, artan bir ivmeyle değişimini sürdürmekte, diğer yandan ise sınırlı doğal kaynakları her geçen gün biraz daha tüketmektedir. Bilim insanları mekanik sistemlerin, sürtünme, aşınma ve korozyon problemlerinin azaltılmasına ve mevcut kaynakların korunmasına yönelik yoğun çabalar harcamaktadır. Özellikle endüstriyel alanlarda ağırlık ve sürtünmeden kaynaklanan kayıpları azaltmak, asgari yakıt tüketimi sağlamak ve çevreye verilen zararları önlemek amacıyla demir esaslı malzemelerin yerine düşük ağırlık-yüksek mukavemet özelliklerine sahip hafif metallerin kullanımına yönelik araştırma ve geliştirmeler giderek artmaktadır. Bununla birlikte, hafif metaller düşük spesifik ağırlıklarından dolayı çok cazip malzemeler olmalarına karşın endüstriyel uygulamalardaki kullanımları ümit edildiği kadar genişlememiştir. Bunun nedeni onların aşırı yük altında mekanik-tribolojik özelliklerinin zayıf, aşırı saldırgan çevrelerde korozyon dirençlerinin düşük olmasıdır. Bu sınırlamalar, hafif metal ve alaşımlarının ve/veya bu malzemelerden imal edilmiş makine elemanlarının kullanım ömürlerini kısaltmakta ve dolayısıyla güvenilirliğini olumsuz yönde etkilemektedir. Özellikle sınırlı rezervleri bulunan bu malzemelerin kullanım ömürlerini artırmak, sürtünme, aşınma ve korozyonu kontrol altına almak veya azaltmak ancak tasarım değişikliği, uygun modifikasyon veya yağlama teknikleriyle sağlanabilir. Bu bağlamda, hafif metallerin yüzey problemlerini kontrol etmek ve/veya minimize etmek için son yıllarda termokimyasal işlemlerin ve kaplamaların kullanımı en etkili çözüm yöntemleri olmuştur (Bhushan and Gupta 1991).

Yüzey mühendisliğindeki gelişmelere paralel olarak farklı yüzey kaplama yöntemleri ile üretilen sert kaplamalar, düşük sürtünme ve aşınma direnci ihtiyacını önemli ölçüde karşılamaktadır. TiN, TiC, c-BN gibi tek tabakalı, TiC/TiB₂ gibi çok tabakalı yada TiN/VN, TiN/NbN gibi superlatis sert kaplamalar; sahip oldukları yüksek ergime noktası, sertlik, aşınma direnci, elektrik ve ısı iletkenlik, asit ve alkalilere karşı kimyasal duyarsızlık, mor ötesi ışıktaki optik saydamlık (Musil, 2000; Sanchez *et al.* 2000; Bonelli *et al.* 2003; Ossi *et al.* 2005), yüksek elastisite modülü, düşük sürtünme

katsayısı, düşük yüzey pürüzlülüğü (Mikami *et al.* 2005; Chen and Hang 2005) ve manyetik olmaması gibi üstün özelliklerinden dolayı yüksek hızlarda, yükleme şartlarında ve sıcaklıklarda hasara uğramadan uzun süre dayanabilmekte ve birçok tribolojik parçaların aşınma, sürtünme, korozyon gibi dirençlerini artırmaktadır (Sancheza *et al.* 2000; Bonelli *et al.* 2003; Ossi *et al.* 2005).

Son yıllarda sert kaplamalar içerisinde Elmas Benzeri Karbon (Diamond Like Carbon-DLC) kaplamaların kullanımına yönelik çalışmalar büyük bir ilgiyle devam etmektedir. (Wang *et al.* 1999; Chowdhury *et al.* 2004; Myung *et al.* 2004). DLC kaplamalar genellikle, elektro kaplama, lazer kaplama (Zergioti *et al.* 1997), darbeli elektrot kaplama, ısı püskürtme (Bhushan and Gupta 1991), kimyasal buhar kaplama (CVD), fiziksel buhar kaplama (PVD) (Treglio *et al.* 1993; Elders *et al.* 2002; Prakash *et al.* 2003), elektron bombardımanı ile buharlaştırma (Bunshah *et al.* 1977; Pierson and Mullendore 1981; Riviere *et al.* 1996; Shikama *et al.* 1988; Bülbül 2006) gibi yöntemlerle birçok malzeme yüzeyine başarılı bir şekilde büyütülmektedir. Yüksek sertlikteki bu kaplamaların sıcaklık, sürtünme, aşınma ve korozyon gibi olumsuz etkiler karşısındaki direnci, kaplama yöntemine ve kaplama parametrelerine bağlı olarak değişmektedir (Musil *et al.* 1989; Kunc *et al.* 2003; Bülbül 2006). Bu nedenle literatürde DLC kaplamaların genel olarak PVD yöntemiyle üretildiği ve bunların en yaygın kullanılanlarının ise manyetik alanda sıçratma yöntemi olduğu tespit edilmiştir (Mitterer *et al.* 1990; Arnell ve Kelly 2004, Berger *et al.* 2001; Panich and Sun 2006). PVD yöntemlerinden biri olan dengesiz manyetik alanda sıçratma yöntemi, filmin büyümesi sırasında iyon bombardımanının kontrolü için daha fazla esneklik sunmakta ve kaplama özelliklerinin daha da iyileşmesi sağlanmaktadır (Elders *et al.* 2002; Ye *et al.* 2003; Prakash *et al.* 2003).

PVD kaplama tekniği ile büyütülen DLC kaplamaların adezyonu diğer yöntemlerle büyütülen kaplamalara kıyasla daha yüksektir (Wang *et al.* 2010). Bu yöntemle büyütülen yüksek sertlikteki DLC kaplamalar; yüksek sıcaklık, sürtünme, aşınma ve korozyon gibi etkilere karşı oldukça dirençlidir (Wang *et al.* 2010; Hauert 2004; Martini *et al.* 2011) Ayrıca bu yöntemle; yüksek kaplama sıcaklıklarına gereksinim duyulmadığı

için geniş bir kaplama malzemesine uygulanabilir ve kaplamanın uygun oransal bileşimlerde büyümesine imkan tanır (Kunc *et al.* 2003; Chen *et al.* 2001; Lee *et al.* 2004). PVD prosesinin gerçekleşmesi esnasında zehirli ve patlayıcı gazların kullanımı gerekmediğinden hem kullanıcılar için hem de çevre için bir tehdit oluşturmaz.

DLC kaplamaların mekanik ve optik özelliklerini etkileyen en önemli etken, sp^3 (elmasta baskın olan bağ) bağlı karbon atom miktarı, sp^2 (grafitte baskın olan bağ) bağlı karbon atom miktarı olduğu düşünülmektedir. DLC kaplamaların tribolojik özellikleri ise bu sp^2/sp^3 bağ yapısına doğrudan ilişkilidir (Robertson, 2002). Chowdhury *et al.* 2004) çalışmalarında, DLC kaplamaların özelliklerinin kaplama parametreleriyle kontrol edilebilen sp^3 bağlarının oranına bağlı olduğunu belirtmişlerdir. sp^2/sp^3 bağ oranının değişmesi ile DLC kaplamaların tribolojik özelliklerinde ciddi değişimler olduğunu gözlemlemişlerdir. DLC kaplamalarda sertliğin artış sebebi olarak sp^3 bağlarının artışı gösterilmektedir (Myunga *et al.* 2004). Ferrai 2004 yılında yaptığı çalışmada bu kaplamaların sahip olduğu düşük sürtünme katsayısı ve yüksek sertlik değerini sp^3 bağlarının artmasıyla ilişkilendirmiştir. Ayrıca DLC kaplama yüzeyinde oluşan grafitimsi transfer filmi katı yağlayıcı görev yapmaktadır. Bu kendiliğinden yağlama olayı DLC kaplamaların çalışma ömürlerini artırmaktadır. Ayrıca kaplama işleminin düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilmesi, geniş bir taban malzeme seçimine imkan sağlamaktadır (Chen *et al.* 2001; Lee *et al.* 2004; Bülbül 2006). Bütün bu olumlu özelliklerinin yanı sıra DLC kaplamaların en önemli dezavantajları ise yüksek iç gerilme, bu iç gerilmelerden kaynaklanarak kaplama kalınlığının sınırlanması ve taban malzemeler ile kimyasal etkileşim gösterememelerinden kaynaklanan adezyonlarının düşük olmasıdır (Wang *et al.* 2005; Deng and Braun 1996; Rincon *et al.* 2001; Bewilogua *et al.* 2004; Chen and Hang 2005). Bu problemlerin azaltılması için son yıllarda Ti, W, Ag, Cr, Cu, Au gibi metaller ilave edilerek Me-DLC kaplamalar büyütülmektedir. İlave edilen bu metaller Me-DLC kaplamaların DLC kaplamalara göre daha yüksek tokluk, iyileştirilmiş tribolojik davranış ve daha düşük kalıntı gerilmeler sergiledikleri gözlenmiştir (Stuber *et al.* 1999; Wie *et al.* 1999; Czyzniewski *et al.* 2003; Pauleau *et al.* 2004; Schiffmann *et al.* 2004; Bewilogua *et al.* 2004; Choi *et al.* 2007; Pei *et al.* 2008) Ancak metal ilave edilerek büyütülen Me-DLC kaplamaların

taban malzemeye olan adhezyonu istenilen düzeye ulaşamamıştır. Bununla birlikte son yıllarda, DLC kaplama ile taban malzeme arasına bir ara tabaka ya da çok tabakalı ara tabakalar kaplayarak adezyon sorununun iyileştirilmesi için çalışmalar yapılmaktadır (Yin *et al.* 1999; Ferrari *et al.* 2002; Liu and Meletis 2002; Zambrano *et al.* 2003).

Me-DLC gibi sert karbon esaslı kaplamaların, hafif metallerden titanyum ve alaşımları üzerinde ki kullanımları oldukça sınırlıdır. Sert taban malzemeler üzerine büyütülen sert karbon esaslı kaplamalar mükemmel tribolojik özellikler sergilemektedir. Ancak düşük sertlikteki malzemeler üzerine büyütülen sert karbon esaslı kaplamalar, aşırı yüklemelerde taban malzemesinin plastik deformasyona uğramasıyla birlikte kısa sürede kırılarak taban malzemesinden ayrılırlar (Kim *et al.* 2002; Zhang *et al.* 2008). Bunun nedeni, taban malzemesinin sert kaplamaya göre daha düşük elastisite modülüne ve sertliğe sahip olmasından dolayı ortaya çıkan mekanik uyumsuzluktur. Bu yüzden son yıllarda yapılan çalışmalar titanyum ve alaşımlarının DLC kaplamalarla olan mekanik uyumsuzluğunu ortadan kaldırmak yönünde ilerlemektedir. Bu amaçla titanyum ve alaşımları üzerine bu mekanik uyumsuzluğu gidermek amacıyla farklı prosesler kullanılarak çalışmalar yapılmıştır.

Son yıllarda titanyum ve alaşımları gibi hafif metallerin yüzey özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla birkaç kaplama yönteminin kombine kullanıldığı dubleks işlemlerine yönelik eğilimin arttığı ve araştırmacıları bu yöndeki çalışmalara yoğunluk verdiği gözlenmektedir (Matthews *et al.* 1995; Bell *et al.* 1998; Lian *et al.* 2007; Yang *et al.* 2013; Eugenia *et al.* 2013). Dubleks yüzey işlemi tek bir yüzey iyileştirme metodundan elde edilemeyen özellikleri karşılamak için iki yüzey iyileştirme metodunun avantajlarının birleştirilmesi olarak karşımıza çıkmaktadır (Zlatanovic *et al.* 1996; Lee 1997). Literatürde; termal oksidasyon (Bloyce *et al.* 1998), PVD (Khaled *et al.* 2001), CVD, plazma nitrürleme (Korhonen *et al.* 2000), plazma sprey (Chou *et al.* 2002), plazma oksitleme gibi birçok yüzey modifikasyon prosesleri DLC kaplamalar öncesi Ti ve alaşımları üzerine uygulanmaktadır.

Meletis *et al.* (1995) çalışmalarında; Ti6Al4V taban malzemelerin üzerine DLC ve

dubleks kaplamalar yaparak aşınma ve sürtünme özelliklerini incelemişlerdir. Dupleks kaplamalarını; ion nitrürlemeyle oluşturulan N difüzyon tabakasını takip eden 500 Å kalınlığında PVD ile büyütülmüş Si ara tabakadan ve 0,4 µm kalınlığa sahip DLC kaplamadan oluşturmuşlardır. Sonuç olarak taban malzeme üzerine direkt olarak büyütülen DLC kaplamalar ile taban malzeme üzerine büyütülen dupleks DLC kaplamaları karşılaştırmışlar ve dupleks büyütülen kaplamaların oldukça yüksek aşınma direnci gösterdiklerini belirtmişlerdir.

Hongbing *et al.* (1999) çalışmalarında; Ti6Al4V taban malzemeler üzerine DLC kaplama öncesi nitrürleme işlemi yapmışlardır. Oluşturulan dupleks kaplamanın farklı yükler altındaki tribolojik özelliklerini incelemişlerdir. Kaplanan dupleks kaplamaların üstün sertlik değerleri sergilediklerini vurgulamışlardır. Çalışma sonunda ise kaplanmamış örneklerle kıyasladıklarında dupleks kaplanmış örneklerin sürtünme katsayılarının düştüğünü ve aşınma dirençlerinin iyileştiğini tespit etmişlerdir.

Dekempeneer *et al.* (2002) ise çalışmalarında; DLC ve plazma nitrürleme proseslerini titanyum taban malzemeler üzerine dupleks kaplayarak yeni oluşturulan kaplamanın performansını incelemişlerdir. Dupleks kaplanan örnekleri işlem süresi ve kaplama performansına göre optimize ederek kaplamanın karakterizasyonunu ise sertlik, aşınma, adezyon teknikleriyle tespit etmişlerdir. Çalışmalarının sonucunda, farklı parametrelerde büyüttükleri dupleks kaplamaların aşınma ve sürtünme özelliklerini geliştirdiğini belirtmişlerdir. Bu yöntemle büyüttükleri kaplamaların çok ciddi bir sertlik değerinin yanında oldukça düşük sürtünme ve yüksek yüklere dayanabilen bir adezyon özelliği gösterdiğini tespit etmişlerdir.

Podgornik *et al.* (2000) çalışmalarında; plazma nitrürlenmiş AISI 4140 çelikleri üzerine DLC kaplayarak oluşturdukları dupleks kaplamaların aşınma özelliklerini incelemişlerdir. Araştırmacılar ayrıca bu örneklerin mikrosertliklerini, artık gerilmelerini, kaplama adezyonunu ve kuru şartlar altındaki aşınma dirençlerini incelemişlerdir. Dupleks kaplamaların performansına nitrürlemenin etkisini incelemek için nitrürleme işlemini farklı koşullar altında gerçekleştirmişlerdir. Sonuçlar plazma

nitr rl nmiş örnekler üzerine yapılan DLC kaplamaların nitr rl nmemiş örnekler üzerine yapılan kaplamalara göre çok daha iyi performans gösterdiği yönündedir. Dubleks kaplamaların üstün tribolojik özelliklere yol açtığını belirtmişlerdir.

Ouyang *et al.* (2009)  alışmalarında; Titanyu m içeren DLC kaplamaları; argon/asetilen atmosferinde dengesiz manyetik alanda sıçratma ile  elik üzerine büyütmüşlerdir. Ti-DLC kaplamaların morfolojisi ve yapısını elektron mikroskobu, transmisyon elektron mikroskobu, atomik kuvvet mikroskobu ve Raman spektroskopisi kullanılarak araştırmışlardır. Ti-DLC kaplamaların sertlik, adezyon ve tribolojik özelliklerini değerlendirmek için nanoindentation, nanoscratch ve kuru aşınma deneyleri yapmışlardır. Elektron mikroskobu gözlemleri, Ti-DLC kaplama içinde çevrili titanyum zengin nano ölçekli bölgelerin amorf karbon yapılarla çevrildiğini göstermiştir. Tribolojik testler sonucunda ise, sıcaklık, dönme hızı ve karşı y zeeye bağlı olarak çok iyi sürtünme katsayısı ve aşınma oranı tespit etmişlerdir. Test sıcaklığını oda sıcaklığından yukarıya doğru artırarak değiştirildiğinde, sürtünme katsayısının düştüğü ve aşınma oranının arttığı gözlenmiştir.

Yetim vd (2010)  alışmalarında; Ti6Al4V taban malzemeler üzerine plazma nitrürleme ve DLC ile dubleks kaplama işlemi gerçekleştirerek tribolojik özelliklerini incelemişlerdir. Mikrosertlik deneyleri sonucunda dubleks kaplama işleminin sertlik değerlerini artırdığını ve tribolojik özelliklerin ise iyileştirdiğini tespit etmişlerdir.

Amanov *et al.* (2013)  alışmalarında; Ti6Al4V taban malzemeler  zerine DLC kaplama  ncesi Cr kaplama büyüterek oluşturdukları dubleks kaplamanın tribolojik özelliklerini incelemişlerdir. Sonuç olarak dubleks işlem görmüş örneklerin çok yüksek sertliğe sahip olduğu ve oldukça düşük sürtünme katsayısına sahip olduğunu belirlemişlerdir.

Yukarıda verilen literatür özetlerinde de belirtildiği gibi DLC kaplamaların taban malzemelerle olan adezyon ve mekanik uyumsuzluğu gidermek için çalışmalar devam etmektedir. Son zamanlarda ise DLC kaplama öncesi taban malzeme ile kaplama arasındaki bu uyumsuzlukları gidermek ve yüzey özelliklerini iyileştirmek için özellikle

hafif alaşımların yüzeylerine elektrokimyasal bir işlem olan Mikro Ark Oksidasyon (MAO) veya diğer adıyla Plazma Elektrolitik Oksidasyon (PEO) prosesi uygulanmaya başlamıştır. 1974 yılında ilk defa Gradovsky tarafından anodik boşaltımlar kullanılarak metallerin kaplanması prosesin ilk başarılı uygulamaları arasında gösterilmektedir. Daha sonra Tchernenko ve Snezhko tarafından 1980 ve 1995 yılları arasında proses teorik ve teknolojik olarak gelişmeye başlamıştır. 1995 yılından itibaren ise ticari olarak gelişmeye başlayan proses sistemleri ilk defa Keronite Ltd. tarafından Amerika Birleşik Devletleri ve İngiltere’de daha sonra ise Zeiss tarafından Almanya da üretilmeye başlamıştır.

MAO veya PEO prosesi; plazma ortamında gerçekleştirilen bir elektrokimyasal yüzey işlemidir. Hafif alaşımlar içerisinde önemli bir yere sahip olan titanyum ve alaşımlarının yüzey özelliklerini iyileştirmek, aşınma, korozyon direncini ve en önemlisi yüzeylerin yük taşıma kapasitesini artırmak için MAO yönteminin kullanımı giderek artmaktadır. Ayrıca prosesin esnekliği, düşük maliyet ve çevre dostu olmasından dolayı bu teknolojinin endüstriyel alanlarda kullanımı, sert anotlama (hard anodising), elektro sert krom kaplama ve termal sprey gibi oldukça geniş çapta kullanılan kaplama proseslerine alternatif oluşturmaktadır. Proses birçok başarılı uygulama ile kendini ispat etmiştir ve çevre yasalarına karşı uyumluluğu ile de sürekliliğini sağlayacak güçtedir (Curran *et al.* 2006). Bu proses ile titanyum ve alaşımları üzerinde nispeten kalın (yaklaşık 150 μm ’a kadar) sert, yüksek aşınma dirençli ve taban malzeme ile mükemmel adezyon mukavemetine sahip seramik bir oksit tabakasının başarılı bir şekilde elde edilmesi mümkündür. Bununla birlikte prosesin doğasından kaynaklanan yüksek yüzey pürüzlülüğü ve mikro gözeneklerden dolayı MAO kaplamalar implant malzemelerin yüzeylerinin kaplanmasında kullanılabilmektedir.

MAO yöntemi son yıllarda farklı bileşim ve özellikteki titanyum ve alaşımlarına yoğun bir şekilde uygulandığı gözlenmiştir. Yerokhin ve arkadaşları (1999) çalışmalarında; yüzey mühendisliği disiplinlerinde yeni bir yöntem olan MAO yönteminin büyütme parametrelerini araştırmışlardır. Büyütülen yapının fiziksel ve kimyasal özelliklerini tartışmışlardır. Oluşan yapının; kalın, oldukça sert ve çok ciddi bir adezyona sahip

olduğunu tespit etmişlerdir. Ayrıca yapının çok iyi mekanik ve korozyon özelliklerine sahip olduğunda belirtmişlerdir.

Yerokhin *et al.* (2002) çalışmalarında, Ti6Al4V taban malzemeler üzerine uyguladıkları MAO işleminde farklı ilave edilen anyonların etkisini incelemişlerdir. Büyütülen filmlerin yapısal, tribolojik, korozyon ve mekanik özelliklerini sırasıyla, SEM, XRD, pin on disk aşınma testi, potansiyodinamik testler, adezyon testi ve mikro sertlik testi ile karakterizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. İlave edilen anyonların yapı üzerinde daha yoğun ve uniform bir oksit tabakası oluşturduğunu tespit etmişlerdir.

Han vd (2002) çalışmalarında; 350V değerlerinde büyütülen titanyum oksit kaplamaların mekanik özelliklerini incelemişlerdir. Kaplamaların faz karakterizasyonları, kompozisyonları ve mikro yapıları XRD, EDS ve FESEM ile yapılmıştır. Mekanik özellikleri ise nanoindenter, vickers sertlik ölçme yöntemi ve adezyon testleri ile incelenmiştir. Çalışmalarında, por boyutlarının, fazların ve kaplama kalınlığının uygulanan voltajla doğrudan alakalı olduğunu belirtmişlerdir.

Baszkiewicz *et al.* (2005) çalışmalarında; hidrotermal davranış ve plazma elektrolitik oksidasyona tabi tutulmuş titanyumun yüzey modifikasyonunu incelemişlerdir. Yüzey tabakasının kimyasal bileşimi XPS tarafından incelenmiştir. Kaplamaların yüzey morfolojisi SEM-EDS ve kristal fazlar ise XRD ile belirlenmiştir. PEO tarafından oluşturulan oksit tabakasının gözenekli ve kristal yapıda olduğunu tespit etmişlerdir.

Wu *et al.* (2005) çalışmalarında; farklı elektrolitlerde Ti taban malzemeler üzerine plazma elektrolitik kaplama yöntemiyle oksit kaplamışlar ve elektrolitin etkisini araştırmışlardır. Oksit tabakasının yapısal ve morfolojik özellikleri XRD ve SEM ile incelemişlerdir. Yapılan analizler sonucunda yüzeyde krater şeklinde oluşumlar gözlemlenmiştir. Yüzey pürüzlülüğünün ise elektrolit içeriği ve sıcaklığıyla değiştirilebildiğini belirtmişlerdir. Ayrıca Oksidasyon sonucu elektrolit içeriğine bağlı olarak yüzeyde kübik fazlı BaTiO₃ büyüdüğünü tespit etmişlerdir.

Fei *et al.* (2009) çalışmalarında; mikro ark oksidasyon yöntemiyle Ti6Al4V alaşımının yüzeyini TiO₂ oksit tabakasıyla kaplamışlardır. 10 µm kalınlığa sahip bu kaplamanın alaşımın yüzey özelliklerini büyük ölçüde geliştirdiğini belirtmişlerdir. Rutil ve anataz fazlarından meydana gelen gözenekli TiO₂ tabakasının, yüzeyinin parlatıldığı örnekler üzerinde tribolojik davranışlarını atmosferik koşullarda yaptıkları testlerle incelemişlerdir. En iyi sonuçları yüzey modifikasyonuna uğramış ve daha sonra parlatma işleminden geçirilerek yüzey pürüzlülüğü düşürülmüş Ti alaşımı numunelerden elde ettiklerini açıklamışlardır.

Bayati vd (2010) çalışmalarında; MAO işleminde uygulanan voltaj ve elektrolit konsantrasyonunun; yapısal özellikler, kimyasal kompozisyon ve optik özelliklerinin Ti alaşımı taban malzemeler üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Çalışmalarının sonucunda; uygulanan voltajın kritik voltaj değerinin üstündeki değerlerde örnekler yüzeyinde parlaltı şeklinde oluşumlar gözlemlemişlerdir. Yüzeyde oluşan por miktarı uygulanan voltaj ve elektrolitten doğrudan etkilendiğini belirtmişlerdir.

Moon and Jeong (2009) çalışmalarında; MAO işleminde sabit akım yoğunluğunda ve bazik bir sulu çözeltide oluşan mikro boşalmaların mekanizmalarını incelemişlerdir. Çalışmalarının sonucunda mikro boşalmaların yüksek voltaj değerlerinde zayıf bir oluşum aldığını gözlemlemişlerdir. Ayrıca kritik bozunma voltaj değerinin akım yoğunluğuna bağlı olmadığını aksine çözelti içerisindeki OH⁻ iyonlarının konsantrasyonuna doğrudan bağlı olduğunu belirtmişlerdir.

Zhang *et al.* (2010) çalışmalarında; Ti6Al4V taban malzemeler üzerine MAO yöntemi ile büyütülen oksit tabakasının elektrokimyasal özelliklerinin elektrolite ilave edilen maddelerle değişimini araştırmışlardır. Çalışmalarında kaplamaların, impedans spektroskopisi ve potansiyodinamik polarizasyon testlerini kullanarak elektrokimyasal özelliklerini incelemişlerdir. Fonksiyonel ara tabakanın ilave calcium hypophosphite maddeleriyle geliştiği sonucunu tespit etmişlerdir.

Wu *et al.* (2010) çalışmalarında; MAO ile kaplanmış örneklerin korozyon ve aşınma

özelliklerini incelemişlerdir. Kaplama parametresi olarak ise voltajın etkisini incelemişlerdir. Artan voltaj değerleri ile daha kompakt ve düşük pürüzlü yüzeyler elde edildiğini belirtmişlerdir. Böyle yüzeylere sahip örneklerin korozyon ve aşınma özelliklerinin daha yüksek olduğu sonucuna varmışlardır.

Shokouhfar *et al.* (2011) çalışmalarında; MAO prosesinde, Ti alaşımı taban malzemeler üzerine büyütülen seramik kaplamalarda elektrolit ve voltajın etkisini incelemişlerdir. Farklı voltaj değerlerindeki örneklerin korozyon testlerini yapmışlar ve sonuçları karşılaştırmışlardır. Yüksek voltaj değerinde kaplanan örneklerin yüzey özelliklerinin daha iyi olduğunu ve dolayısı ile daha yüksek korozyon dirençlerine sahip olduklarını belirtmişlerdir. Ayrıca potasyum alüminat içeren elektrolitlerde büyütülen kaplamaların daha yüksek yüzey homojenliğine ve yüksek korozyon direncine sahip olduğunu belirtmişlerdir.

Zhang *et al.* (2012) çalışmalarında; MAO işleminde frekans değerlerinin elektro kimyasal empedans spektroskopisi üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Araştırmacılar Ti6Al4V taban malzemeler üzerine farklı frekans ve voltaj değerlerinde oksit tabakası büyütmüşlerdir. Frekans değerlerinin artmasıyla yapıda oluşan değişiklikleri gözlemlemişlerdir. Frekans değerindeki artışla yüzeyde oluşabilecek mikro düzensizliklerin azaldığını belirtmişlerdir.

Moskalewicz *et al.* (2013) çalışmalarında; Ti6Al7Nb alaşımı üzerine $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{CaH}_2\text{O}$ ve Na_3PO_4 elektroliti içerisinde MAO yöntemiyle porlu bir oksit tabakası büyütmüşlerdir. Yüzeydeki oksit tabakasının yapısal özelliklerini ve adezyon özelliklerini incelemişlerdir. Sonuç olarak ise yüzeyde oluşan porların kompleks bir geometriye sahip olduğunu ve oksit tabakasının taban malzemeyle çok iyi bir adezyon özelliği gösterdiğini tespit etmişlerdir.

Wang *et al.* (2014) çalışmalarında; Titanyum implant malzemeler üzerine MAO yöntemiyle farklı konsantrasyonlarda NaOH ve Na_2SiO_3 içerikli elektrolit içerisinde TiO_2 kaplaması büyütmüşler ve bu kaplamanın biouyumluluk özelliklerini

incelemişlerdir. Yapılan biouyumluluk testleri sonucunda bu yöntemle kaplanmış implant malzemelerin çok daha iyi biouyumluluk sağladığını belirtmişlerdir. Adezyon testleri sonucunda ise kaplama ile implant malzeme arasında oldukça yüksek adezyona sahip olduğunu gözlemlemişlerdir.

Yukarıda verilen literatür özetlerinde hafif alaşımlar üzerinde son yıllarda uygulanan MAO yönteminin bu malzemelerin yüzey özelliklerini kaplama parametrelerine bağlı olarak iyileştirdiği belirtilmiştir. Bu amaçla; DLC kaplamaların taban malzemeyle olan mekanik uyumsuzluğunu ve yük taşıma kapasitelerindeki sınırlamalar gibi dezavantajlarını minimize edecek ara tabaka olarak MAO prosesi kullanılacaktır. Geliştirilecek bu dubleks prosesin yeni yeni uygulanabilir olması sanayi ve bilimsel çalışmalarda ümit verici olduğu düşünülmektedir. Literatürdeki DLC kaplama öncesi MAO ara tabaka kaplanarak yapılan dubleks kaplamalara ait sınırlı sayıdaki çalışmalar incelendiğinde Ti6Al4V taban malzemeler üzerine CFUBMS ve MAO'nun kombine kullanımı ile büyütülen (TiO_2 +Ti-DLC) dubleks kaplamalar ile ilgili çalışmalar yok denecek kadar azdır.

Nie *et al.* (2000) çalışmalarında; MAO yönteminin ekonomik olduğunu, Al alaşımları yüzeyinde oluşturduğu kalın ve sert kaplama ile taban malzemelerin aşınma dirençlerini artırdığını vurgulamışlardır. Ancak büyütülen Al_2O_3 kaplamaların aşınma uygulamalarında çok yüksek sürtünme katsayısı sergilediğini belirtmişlerdir. Bu yüzden bu kaplamalar üzerine katı yağlayıcı özelliğine sahip DLC kaplama yaparak dubleks kaplama büyütmüşlerdir. Bu şekilde büyütülen kaplamanın oldukça sert, homojen ve düşük sürtünme katsayısına sahip olduğunu belirtmişlerdir.

Liang *et al.* (2007) çalışmalarında; Mg alaşımları üzerine MAO ve DLC kaplamalar ile dubleks kaplama büyütürken bu kaplamaların tribolojik özelliklerini araştırmışlardır. Büyüttükleri dubleks kaplamanın taban malzeme üzerine doğrudan büyütülen DLC ve MAO kaplamalara kıyasla çok daha iyi tribolojik özelliklere sahip olduğunu gözlemlemişlerdir.

Yang *et al.* (2013) çalışmalarında; MAO yöntemiyle Mg alaşımlarını oksitlemişler ve sonrasında Ti-DLC kaplama yaparak dubleks kaplama büyütmüşlerdir. Yapılan analizler sonucunda I_D/I_G oranının arttığını ve bu artışın korozyon ve aşınma dirençlerinde ciddi artışa sebep olduğunu gözlemlemişlerdir.

Bu çalışmada; Ti6Al4V alaşımı üzerine kaplanacak olan sert Me-DLC kaplamanın taban malzemesi ile olan mekanik uyumsuzluğunu ve kaplamadaki yüksek bası gerilmelerinden kaynaklanan düşük adhezyonun iyileştirilmesine ve bu kaplamaların, aşınma, korozyon ve tribokorozyon davranışlarının dubleks yüzey işlemi ile geliştirilmesine odaklanılmıştır. Bu bağlamda ilk olarak taban malzeme üzerine Taguchi deney tasarım metodunun önerdiği $L_9(3^4)$ deney planına göre MAO yöntemi kullanılarak TiO_2 ara tabakası büyütülmüştür. Büyütülen bu oksit tabakasının Ti6Al4V taban malzemesine olan adhezyon mukavemeti kaplama parametrelerinin seviyelerine göre optimize edilmiştir. Optimizasyon sonucu elde edilen değerlere göre büyütülen yeni TiO_2 kaplaması DLC kaplama öncesi ara tabakayı oluşturmuştur. Daha sonra bu oksit tabakası üzerine Ti-DLC kaplaması kapalı alan dengesiz manyetik sıçratma yöntemi (CFUBMS) kullanılarak büyütülmüştür. Oluşturulan Dubleks kaplamanın yapısal özellikleri SEM, EDS, 3D yüzey profilometre, XRD, Raman analizleri ile, mekanik özellikleri dinamik ultramikro sertlik ölçme cihazı ile, adezyon özellikleri scratch test cihazı ile, aşınma özellikleri pin-on disk aşınma testi ile, korozyon özellikleri elektrokimyasal polarizasyon tekniği ile ve tribokorozyon davranışları aşınma ve korozyon sistemlerinin kombine kullanımı ile tasarlanmış tribokorozyon test sistemi ile araştırılmıştır. Adhezyon yönünden optimize edilen dubleks işlem neticesinde Ti6Al4V alaşımı üzerinde hem Ti-DLC kaplamaların adezyonunun iyileştirilmesi sağlanmış, hem de kaplamaların taban malzemeyle olan mekanik uyumsuzluğu giderilmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Titanyum ve Titanyum Alaşımları

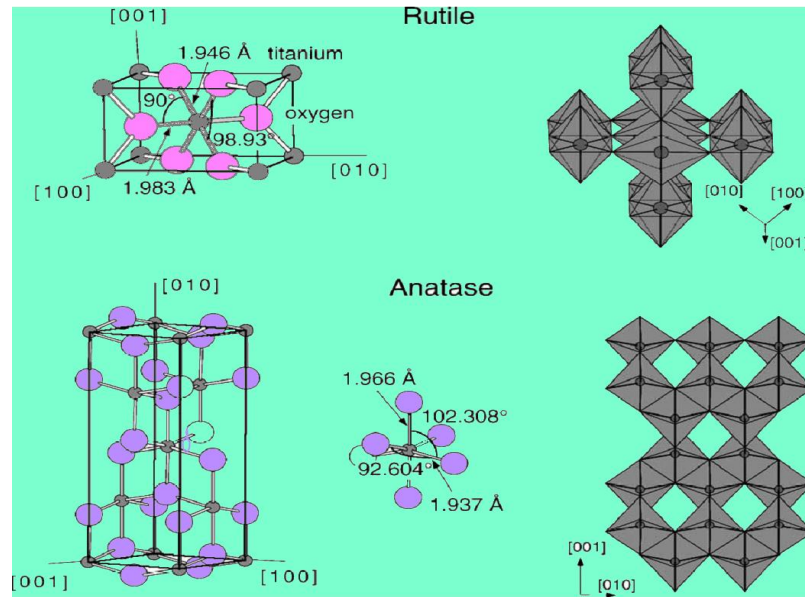
Titanyum, 1791 yılında William Gregor tarafından İngiltere'de keşfedilmiştir. Ancak ancak ticari olarak 1950 yılından itibaren üretilmeye başlanmıştır. Periyodik cetvelde IV B grubu ve 4. periyotta bulunan Ti elementinin atom numarası 22, atom ağırlığı ise 47,90'dır.

Titanyum ve alaşımları, düşük yoğunluk, yüksek mukavemet, normal şartlar altında yüksek korozyon ve erozyon direnci gibi özelliklerinden dolayı Şekil 2.1'de gösterildiği gibi uçak ve uzay sanayisi, denizcilik uygulamaları, spor ekipmanları, gıda endüstrisi, tıbbi uygulamalar da yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Özellikle ağırlık ve sürtünmeden kaynaklanan kayıpları azaltarak asgari yakıt tüketimi sağlamak, çevreye verilen zararları önlemek ve korozyona karşı gösterdiği dirençle özellikle mühendislik uygulamalarında kullanım cazibesini artırmaktadır (Önel ve Aksoy 1985; Dekker 1997; Uzun vd 2010).



Şekil 2.1. Hafif metallerin kullanım alanlarına ait bazı örnekler

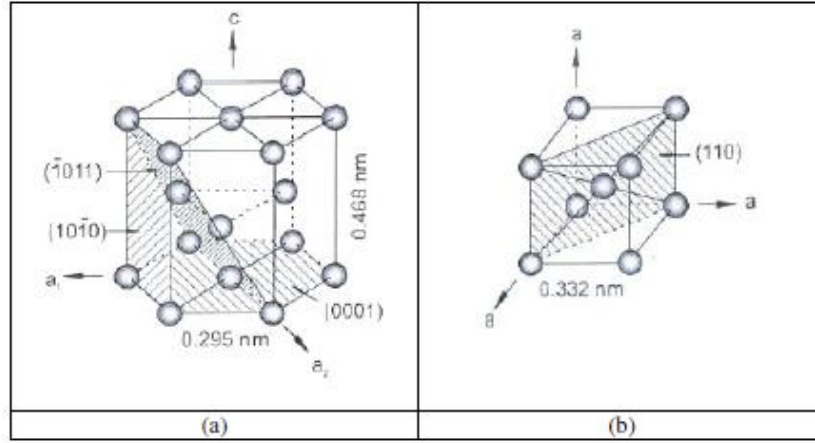
Titanyum esaslı malzemelerin yüksek korozyon dayanımlarının sebebi, yüzeyde oluşan oksit tabakasıdır. Oluşan bu oksit tabakaları Anataz, Rutil ve Brokit olmak üzere üç kristalografik formdan oluşmaktadır. Rutil yapı en yüksek kırınım indisini sunar, çok sert ve termodinamik olarak en kararlı yapıdır. Anataz'da rutil gibi tetragonal, brokit fazı ise ortorombik yapıya sahiptir (Mergel *et al.* 2000; Abalı 2007). Şekil 2.2'de Anataz ve Rutil fazlarının kristalografik kafes yapıları gösterilmektedir. Titanyum alaşımlarının oda sıcaklığında hangi kristal yapıya sahip olacaklarını, alaşımı oluşturan elementler belirlemektedir. Anataz yapı endüstriyel uygulamalar için genellikle 350°C civarındaki düşük sıcaklıklarda elde edilir. 400°C ve 800°C arasındaki sıcaklıklarda ise rutil fazı oluşmaya başlar ve daha yüksek sıcaklıklarda sadece rutil fazı bulunur. Diğer bir faz olan brokit fazı ise bazı çalışmalarda belirtildiği gibi çok daha yüksek sıcaklık ve basınçlarda ortaya çıkmaktadır.



Şekil 2.2. Anataz ve Rutil fazlarının kristal kafes yapıları (Ulrike *et al.* 2003).

Titanyum alaşımları α , β ve $\alpha+\beta$ olmak üzere üç ana grupta toplanmaktadır. Ancak yarı kararlı β alaşımları ile α 'ya yakın alaşımlar da bulunmaktadır. Titanyum ve Titanyum alaşımlarının özellikleri genel olarak α ve β fazlarının yapıdaki hacimsel oranı ve dağılımlarına bağlıdır. Titanyum 882 $\pm$ 2°C'ye kadar hekzagonal sıkı paket (HSP) yapı göstermekte ve α -Ti olarak isimlendirilmektedir. Bu sıcaklığın üzerindeki sıcaklıklarda

hacim merkezli kübik (HMK) bir yapıya dönüşen titanyum ve alaşımları β -Ti olarak nitelendirilmektedir. Şekil 2.3’de Titanyuma ait olan α ve β formlarının kristal yapılarına ait şematik gösterimi verilmiştir.

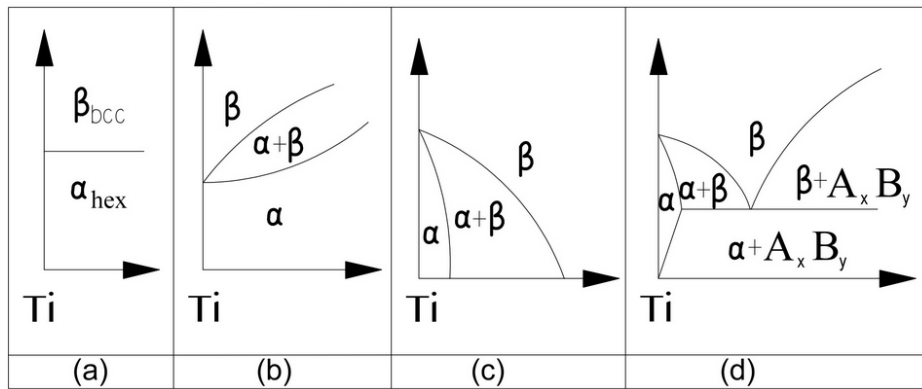


Şekil 2.3. Titanyumun kristal yapılarının şematik görünümü a) α -HSP ve b) β -HMK (Leyens 2003)

α -fazında HSP kristal yapıdaki titanyum oda sıcaklığında kararlı bir halde bulunurken, β -fazında HMK (Hacim Merkezli Kübik) kristal yapıdaki titanyum ise yüksek sıcaklıklarda kararlı bir halde bulunmaktadır. β -fazındaki titanyuma alaşım elementleri katılarak yüksek sıcaklık değerleri yerine oda sıcaklığında kararlı hale getirmek mümkündür. α -alaşımlarının korozyon dayanımları, β -alaşımlarından daha yüksektir. β -HMK ile kıyaslandığında, α -HSP daha yoğun paketlenmiştir ve anizotropik bir yapıya sahiptir. α fazının β ile kıyaslanmasıyla; plastik deformasyona daha yüksek dayanım gösterdiği, sünekliliğinin daha düşük olduğu, fiziksel ve mekanik özelliklerinin anizotropik olduğu, difüzyon hızının yaklaşık olarak β difüzyon hızından iki kat daha fazla olduğu ve daha yüksek sürtünme dayanımı sergilediği söylenebilmektedir. α alaşımları genelde orta derecede mukavemete, $\alpha+\beta$ alaşımları yüksek mukavemete ve yarı kararlı β alaşımları ise çok daha yüksek mukavemete sahip olabilmektedirler (Güleryüz, 2003).

Alaşım elementleri açısından incelenecek olursa, oksijen, azot, karbon ve alüminyum gibi alaşım elementleri α fazını daha kararlı kılarak dönüşüm sıcaklığını

yükseltmektedirler. Vanadyum, molibden ve niyobyum gibi izomorf alaşımlar elementleri ile demir, bakır, krom, nikel, manganez, kobalt ve silisyum gibi titanyum ile ötektoid alaşımlar yapan elementler β fazını daha kararlı kılarak dönüşüm sıcaklığını düşürmektedirler. Bunlara ilave olarak nötr etki yapan kalay ve zirkonyum gibi alaşımlar elementleri de bulunmaktadır (Lütjering *et al.* 1998). Şekil 2.4’de alaşımlar elementlerinin titanyum faz diyagramında etkileri gösterilmektedir.



Şekil 2.4. Alaşımlar elementlerinin titanyum faz diyagramına olan etkisi (Leyens 2003)

α Alaşımları: Bu alaşımların tüm yapısını hekzagonal sıkı paket yapısındaki α fazı oluşturmaktadır. α alaşımları çok düşük ve çok yüksek sıcaklıklarda kullanılabilmektedirler. Tokluk ve süneklilik özelliklerini düşük sıcaklıklarda dahi koruyabilmektedir. Bu özellikleri yüksek sıcaklık dayanımı ve sürünme dayanımı istenen uygulamalarda kullanım için avantaj sağlamaktadır. Diğer alaşımlarına nazaran ısıtılma işlemi ile sertleştirilemezler. Dövülme yetenekleri düşük olduğundan, dövme işlemi sırasında sürekli tavlama işlemi yapılarak deformasyon miktarı yüksek tutulmalıdır. (Ezugwu 1997; ASM materials handbook).

β Alaşımları: Bu alaşımların tüm yapısını hacim merkezli kübik yapısındaki β fazı oluşturmaktadır. β alaşımları diğer alaşımlar elementlerine göre daha yüksek dövme, sertlik ve soğuk şekil verme özelliğine ve $\alpha+\beta$ alaşımlarına yakın mukavemet değerine sahiptirler. Korozyona karşı dayanımları molibden ilavesiyle artan bu alaşımlar yüksek kırılganlık dayanımına sahiptir (Ezugwu 1997).

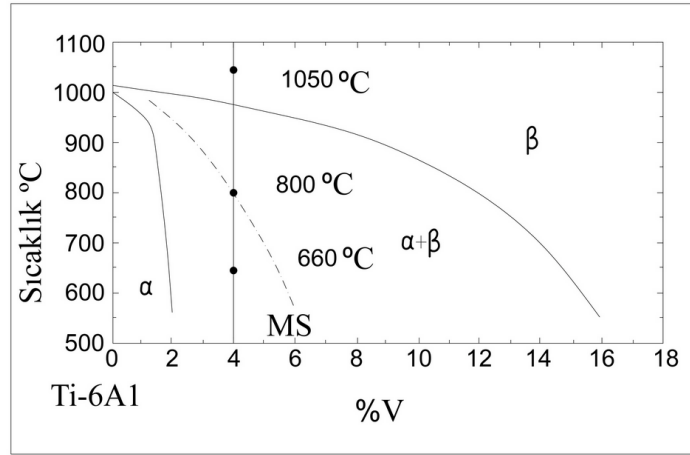
$\alpha+\beta$ Alaşımları: $\alpha+\beta$ alaşımlarının yapısında α ve β fazlarının kararlılığını arttıran alaşım elementleri birlikte bulunmaktadır. Bu alaşımlar tavlama işlemine uğradıktan sonra bile çok iyi derecede sünekliliğe, homojenliliğe ve dayanım özelliklerine sahiptirler. $\alpha+\beta$ alaşımlarına örnek olarak Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb verilebilir (Askeland 1994; Cingi 2008).

Alfaya yakın Alaşımlar: 500-550oC sıcaklık değerlerine kadar kullanılabilen bu alaşımlar, α alaşımlarının özelliklerini taşımaktadırlar ve $\alpha+\beta$ alaşımlarının yüksek mukavemet değerleri ile α alaşımların yüksek sürtünme direncine sahiptirler (Balaban 2007; Cingi 2008)

Yarı Kararlı β Alaşımları: Bu alaşımlar hızlı soğutma sırasında β fazının daha fazla martenzite dönüşemeyen β kararlaştırıcı elementlerin yoğunluğuyla oluşmaktadır ve α fazındaki hacim oranı %50 yoğunluğuna kadar çıkabilmektedir (Balaban, 2007). Bazı Titanyum alaşım elementlerinin mekanik özellikleri Çizelge 2.1’de gösterilmiştir.

Çizelge 2.1. Bazı Ti alaşımlarının mekanik özellikleri (Donachie 1989)

Gösterim	Çekme Mukavemeti (Mpa)	Akma Mukavemeti (Mpa)	Kopma Uzaması (%)	Kesit Daralması (%)	Sertlik (Rockwell)	Alaşım Tipi
TiCP-2	345	276	20	30	80 HRB	α
TiCP-4	552	483	15	25	100 HRB	α
Ti5Al2.5Sn	690	586	15	25	24 HRC	α
Ti6Al4V	931	862	15	30	36 HRC	$\alpha+\beta$
Ti6Al7Nb	862	793	10	25	32 HRC	$\alpha+\beta$
Ti13Nb13Zr	860	725	8	15	30 HRC	β
Ti12Mo6Zr2Fe	1000	965	15	40	33 HRC	β



Şekil 2.5. Ti6Al ile V ‘un faz diyagramı (Leyens 2003)

Günümüzde en yaygın kullanılan titanyum alaşımı Ti6Al4V’dur. Şekil 2.5 de faz diyagramı gösterilen bu alaşım ağırlıkça %5.5-6.5 alüminyum, %3.5-4.5 vanadyum ve geri kalan miktarda titanyumdan oluşur. Yapıda bulunan alaşımlardan alüminyum; α fazını stabilize edip α fazından β fazına geçiş sıcaklığını arttırırken, vanadyum ise β fazını stabilize etmektedir. $\alpha+\beta$ fazlı bir mikro yapıya sahip olan Ti6Al4V alaşımı, yüksek korozyon direnci sağlayan ve yüzeyden iyon salınımını oldukça azaltan yoğun ve koruyucu pasif oksit filmine sahiptir. Böylece yüksek mekanik özellikleri yanı sıra yüksek korozyon direnci sebebiyle en çok kullanılan Titanyum alaşımlarıdır. Fakat normal koşullarda dahi yüzeyinde bulunan ince oksit film tabakası saldırgan ortamlarda ve/veya hareketli temasın olduğu durumlarda çok çabuk aşınır ve iş göremez hale gelir. Dolayısıyla aşınma problemi titanyum ve alaşımları yüzeyinde çok ciddi hasara sebep olur. Bu zayıf yüzey özelliği çeşitli yüzey işlemleriyle iyileştirilmeye çalışılmaktadır. Literatürde titanyumun yüzey özelliklerinin modifiye edilmesi için anotlama (Lund *et al.* 1990; Fery *et al.* 1993), oksijen difüzyonu (Boetcher *et al.* 2000), iyon implantasyonu (Dong *et al.* 2000) ve termal oksitleme (Bloyce *et al.* 1998) gibi metotlar bu alaşımlara uygulanan yöntemlerden bazılarıdır (Arslan *et al.* 2013)

2.2. Mikro Ark Oksidasyon (MAO) Yöntemi

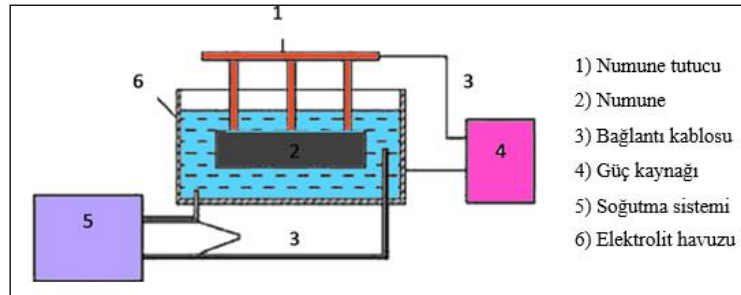
Yukarıda fiziksel ve kimyasal özellikleri açıklanan titanyum ve titanyum alaşımlarının

yüzeylerinde çalışma koşullarına bağlı olarak aşınma ve korozyon gibi hasarlar meydana gelmektedir. Bu hasarlar neticesinde malzemeler öngörülen ömürden daha kısa sürede kullanılmaz hale gelmekte ve sonuçta yenisi ile değiştirilmektedir. Bu durum hem ekonomik açıdan hem de zaman kaybindan dolayı büyük olumsuzluklara yol açtığı için malzemelerin yüzeylerinin iyileştirilmesi ihtiyacını doğurmaktadır. Hafif metal alaşımlarının yüzeylerinin oksit tabakası ile kaplanması için günümüzde pek çok uygulama vardır. Uygulanan bu işlemlere örnek olarak iyon sıçratma, kimyasal buhar biriktirme, fiziksel buhar biriktirme, sol-jel ve plazma püskürtme verilebilir. Fakat son yıllarda MAO işlemi bu geleneksel kaplama yöntemlerine göre gösterdiği avantajları ile ön plana çıkmaktadır (Yerokhin *et al.* 1999; Matthews *et al.* 2000; Yerokhin *et al.* 2001; Yerokhin *et al.* 2002; Huang *et al.* 2005; Curran *et al.* 2006).

MAO prosesi hafif metal ve alaşımlarının üzerine uygulanması son derece kolay olan yeni bir kaplama tekniğidir. Proses taban malzemelerin yüzeyine oksit kaplamanın biriktirilmesi esasına dayanır. Bu işlem de çözünmüş tuzlar içeren elektrolit bir banyo içerisinde gerçekleşen elektrokimyasal olay ile yüksek voltaj ve akım davranışını birleştiren yeni bir teknik olmasından dolayı her geçen gün hızla gelişmektedir. MAO işlemi ile büyütülen oksitlerin son derece çevre dostu olması, oldukça sert, yüksek aşınma, korozyon direnci ve en önemlisi taban malzemeyle olan yüksek adezyondan dolayı son yıllarda hızla ilerleyen ve sürekli gelişmekte olan bir kaplama tekniği olarak karşımıza çıkmaktadır. Özellikle yüksek aşınma direnci ve sertliğinden dolayı birçok kaplama tekniği ile kıyaslanabilecek özelliklere sahiptir. Kaplama öncesi yapılan ön hazırlıkların son derece kolay olması proses süresinin kısa olmasına etkindir. Aynı şekilde seyreltik ve toksin olmayan elektrolite ihtiyaç duyduğu için proses oldukça emniyetlidir. Ekonomik açıdan incelendiğinde ise maliyeti düşük üretim yöntemleri arasında bulunmaktadır. MAO işleminin bir diğer avantajı da karmaşık yüzey geometrisine sahip numunelerin tüm yüzeylerinin aynı kalınlık ve özelliklere sahip sert, aşınma ve korozyona dirençli filmler ile kaplanmasına imkan tanımasıdır. Bu sayede yüzeyin sadece belli bir kısmını hedef göstererek kaplama yapan tekniklere üstünlük sağlamaktadır (Yerokhin *et al.* 1999; Yerokhin *et al.* 2001; Yerokhin *et al.* 2002; Huang *et al.* 2006).

MAO işlemi sırasında malzeme yüzeyinde oluşan yüksek sıcaklık nedeniyle işlemde kullanılan çözeltinin özelliğini kaybetmemesi için yüksek kapasiteli bir soğutucuya ihtiyacın olması bu yöntemin olumsuzluklarından biri olarak düşünülebilir. Kullanılan enerji miktarı göz önüne alındığında üretimin geleneksel anotlama işlemlerinden daha maliyetli olduğu da olumsuzlukları arasında gösterilebilir. Ayrıca işlem sonucu oluşan seramik kaplama oldukça pürüzlü ve kırılgan yapıya sahiptir. Bu nedenle en dış yüzeyde aşınma direnci oldukça zayıftır. Seramik kaplamanın iç katmanları ise tam tersi özellik sergilemektedir. Üst katmanın kaldırılması hem maliyet hem de üretim açısından oldukça zor olduğu için bu durum MAO işleminde dezavantaj oluşturmaktadır.

Şekil 2.6'da MAO ünitesinin şematik olarak gösterimi verilmiştir. Atmosferik ortamda yüzeyinde kararlı bir oksit tabakası oluşturulan metal, güç kaynağına anot olarak bağlanır. Genellikle paslanmaz çelikten imal edilen tank (elektrolit havuzu) devreyi tamamlamak amacıyla katot görevini üstlenir. Elektrolit olarak kullanılan çözeltinin homojenliğini sağlamak amacıyla karıştırıcı kullanılabilir. Soğutma sistemi ise numune yüzeyinde plazma oluşumu nedeniyle elektrolitin sıcaklığını düşürmek için kullanılır ve sistemin optimum sıcaklıkta çalışmasına yardımcı olur. Elektrolitin soğutulması uzun süreli kullanımı için önemlidir.



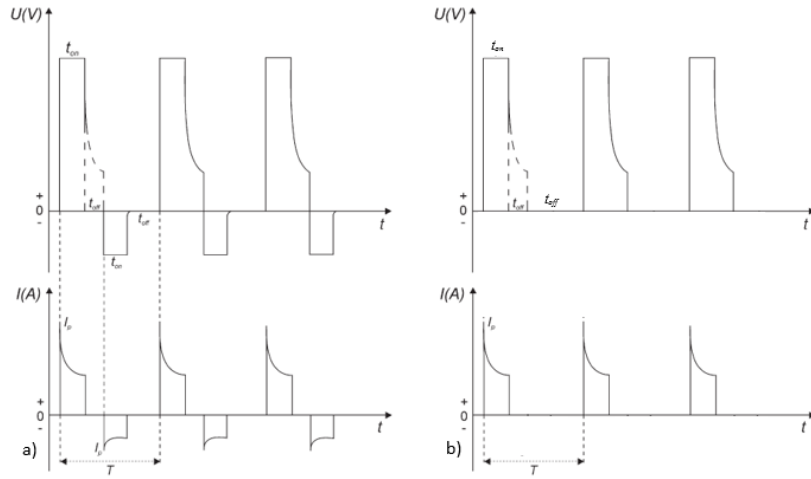
Şekil 2.6. MAO sistem ünitesinin şematik gösterimi

MAO sistemi için iki tip voltaj uygulaması yapmak mümkündür. Bu voltaj tipleri unipolar ve bipolar olarak adlandırılmaktadır. Bipolar voltaj tipinde sisteme Şekil 2.7-a'da gösterildiği gibi hem anodik (^+U) hem de katodik (^-U) voltaj uygulanabilmektedir. Unipolar voltaj tipinde ise sadece anodik (^+U) voltaj uygulanabilmektedir. Şekil 2.7-b'de ayrıca MAO işlemi süresince uygulanan pozitif ve negatif voltaj değerleri, voltaj

uygulama ve bekleme süreleri şematik olarak gösterilmiştir. Özellikle bipolar voltaj uygulanabilen çalışmalarda elektriksel parametre olan vuruş oranı (duty cycle) önemli bir rol oynamaktadır. Vuruş oranı, Şekil 2.7’de gösterilen ^+U ve ^-U vuruş sürelerinin toplam çevrim süresine olan oran olarak açıklanmaktadır (Eşitlik 1).

$$\text{Vuruş Oranı} = \frac{(^+t_{on}) + (^-t_{on})}{T} \quad \text{Eşitlik (1)}$$

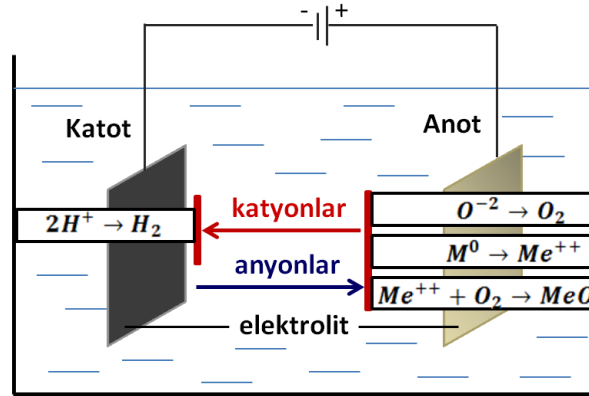
Burada; $^+t_{on}$, ^+U voltajın uygulanma süresini, $^-t_{on}$, ^-U voltajın uygulanma süresini T ise periyodu göstermektedir.



Şekil 2.7. MAO işleminde uygulanan a)bipolar b)unipolar voltaj ve akım karakteristikleri

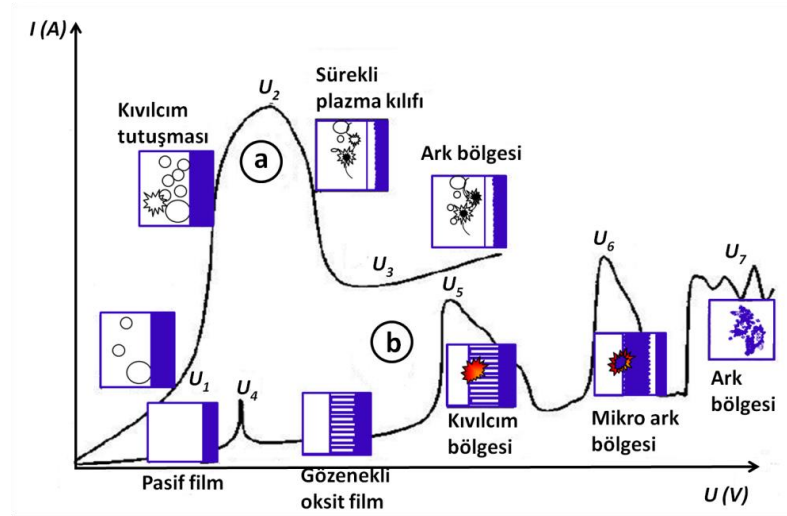
MAO prosesinin oluşum mekanizması incelendiğinde, bu tekniğin iki kısımdan oluştuğu gözlenir. İlk olarak sıvı ortam içerisinde iş parçası ile karşı elektrot arasında farklı elektrot potansiyelleri uygulanması sonucu oluşan elektroliz olayı, ikincisi ise iş parçası yüzeyi civarında oluşan elektriksel deşarjlardır. Uygulanan gerilim belli bir kritik değeri aştığı takdirde deşarj, metal/elektrolit ara yüzeyinde meydana gelir. Çözelti olarak kullanılan elektrolitin içerisine iki elektrot daldırılır ve bu iki elektrot arasına bir potansiyel fark uygulandığında oluşan elektrik alan ile çözeltideki pozitif iyonlar elektrik alan yönünde ve negatif iyonlar ise zıt yönde hareket eder. Şekil 2.8’de gösterildiği gibi gaz halindeki oksijenin serbest hale geçmesi ile metal oksidasyonun

anodik yüzeyde oluşmasına neden olur. Ayrıca elektrolitin kimyasal aktivitesine bağlı olarak oksidasyon prosesinin yüzeyde çözölmelere veya oksit film tabakası oluşumuna neden olduğu ve gaz halindeki hidrojenin serbest kalmasıyla ve/veya katyon redüksiyonu ise katodik yüzeyde olduğu görölmektedir. Elektrolit olarak kullanılan çözelti ile elektrot kombinasyonuna ve polarizasyon parametrelerine bağlı olarak elektrotun çözelti içerisinde bulunan tamamı çevresinde, sürekli ve uniform bir parıltı meydana gelir. Bu parıltı zamana bağlı olarak değişerek kısa süreli mikro boşalmalara dönüşür.



Şekil 2.8. Elektroliz Prosesi (Yerokhin *et al.* 1999)

Şekil 2.9’da iki tip akım-voltaj diyagramı verilmiştir. A tipi akım-voltaj eğrisi, anodik veya katodik yüzeyde gaz oluşumuyla ilerleyen metal-elektrolit sistemini göstermektedir. B tipi akım-voltaj eğrisinde ise oksit filminin oluşumunun gerçekleştiği gösterilmektedir.



Şekil 2.9. Elektrot yüzeyindeki dielektrik filmde gerçekleşen akım-voltaj değişimi (Yerokhin *et al.* 1999)

0- U_1 aralığında ohm kuralına uygun bir davranış göstermektedir. Voltajda oluşabilecek en ufak bir artış kritik voltaj değerinin üzerinde olmadığı sürece önemli bir değişime sebep olmayacaktır. U_1 - U_2 bölgesindeki A tipi bir sistem için, potansiyeldeki artış parlama eşliğinde akım salınımına neden olmaktadır. Akımdaki artış, elektrot yüzeyinde oluşan gaz reaksiyonu ürünlerinin (O_2 veya H_2) kısmi koruyucu etkisiyle sınırlıdır. Elektrotun elektrolit ile temas halinde olduğu bölgelerde akım yoğunluğu artmaya devam eder ve bu durum elektroda temas halindeki elektrolitin lokal olarak kaynamasına neden olur. Bu aralık esasında korozyon potansiyeline denk gelir ve malzemeyi koruyan pasif tabakanın çözünmesiyle devam eder. Akım U_2 'ye ulaştığında elektrot düşük elektriksel iletkenliği olan sürekli bir gaz buhar plazması ile çevrelenmiş olur. Hemen hemen bütün voltaj bu ince elektrot üstü bölgeye düşer ve bu bölge içerisinde elektrik alan kuvveti E ; 10^6 ile 10^8 V/m arasında bir değere ulaşır. Buda buhar kılıfı içerisinde iyonizasyon prosesinin başlamasına neden olur. İyonizasyon olayı, dağınık gaz kabarcıkları içerisinde küçük kıvılcımlar şeklinde oluşur ve sonra buhar plazma kılıfın her yerinde parlak ve homojen olarak yayılır. U_2 - U_3 buhar kılıfının hidrodinamik stabilizasyonundan dolayı akımda düşüş meydana gelir ve U_3 noktasından sonra parıltılar yoğun kıvılcımlara dönüşür (Yerokhin *et al.* 1999).

B tipi sistemde ise ilk olarak U_4 noktasında daha önceden var olan pasif film tabakası çözülmeye başlamakta ve daha sonra ise U_4 - U_5 aralığında gözenekli oksit film tabakası meydana gelmeye başlar. U_5 noktasında oksit film içerisindeki elektrik alan kuvveti film tabakasının bozulduğu kritik bir değere ulaşmış olur. Bu sırada parıltıdan küçük kıvılcımlar görünür. U_6 noktasında ısı iyonizasyonun da yardımıyla daha yavaş ve daha büyük kıvılcımlar oluşur. U_6 - U_7 bölgesinde ısı iyonizasyon, gelişen oksit film içerisinde oluşan negatif şarj tarafından kısmen durdurulur. Bu da boşalma gecikmesine sebep olur. Bu etki ise mikroarkların sürekliliğini belirler. Bu mikro arklar sayesinde film tabakası giderek erir ve elektrolit içerisinde bulunan elementlerle alaşımlanmış olur. U_7 bölgesinin üzerinde film içerisinden metal yüzeyine nüfuz eden mikroark boşalmaları oluşur ve çok güçlü kıvılcımlara dönüşür (Yerokhin *et al.* 1999).

MAO prosesinde kullanılacak olan uygun elektrolit seçimi yapıp akım yoğunluğu belirli bir değere ayarlandıktan sonra kaplama ana metal yüzeyinde oluşmaya başladıkça voltaj değeri başlangıçta hızlı bir şekilde, daha sonra yavaşlayarak artar ve sonra da voltaj artışı durur. Kritik voltaj oranı elektrot yüzeyindeki kıvılcım boşalması olayına bağlı olarak değişir ve bu oran metal elektrolit eşleşmesine bağlıdır. Şekil 2.10-a'da gösterildiği gibi prosenin ilk adımı olarak elektrodu çevreleyen beyaz homojen bir ışık meydana gelir (U_5). Şekil 2.10-b'de gösterildiği gibi işlem devam ettikçe bu beyaz ışık yüzey üzerinde hızlı hareket eden parçalı sarı renkli kıvılcımlara dönüşür (U_6). Son olarak da Şekil 2.10-c'de gösterildiği gibi birkaç kırmızı renkli ark yüzey üzerinde yavaşça hareket ederken görülür (U_7).



Şekil 2.10. MAO sisteminde oluşan mikro boşalmalar

a) Proses başlangıcından 5 dk sonrası, b) Proses başlangıcından 15 dk sonrası ve c) Proses başlangıcından 25 dk sonrası.

MAO işlemi sonrası yüzeyde büyütülen oksit tabakası 3 bölgeden meydana gelmektedir.

Bu katmanlar;

- 1- Porozlu dış bölge
- 2- Fonksiyonel ana bölge
- 3- İnce geçiş bölgesi'dir.

Dış bölge; düşük sıcaklıklarda gerçekleşen reaksiyonların ürünlerinden meydana geldiği ve nihai boşaltımların bu bölgede oluşmasından dolayı bu tabaka oldukça porozludur ve “poroz bölge” olarak ifade edilmektedir. Oldukça gevrek olan bu bölgenin sertliği iç bölgelere göre daha düşüktür. Bu bölge yüzeyden zımparalama ve hatta parlatma işlemleriyle kolay bir şekilde ayrılabilir. Poroz dış bölgenin hemen altında ve toplam kaplama kalınlığının büyük bir bölümünü oluşturan “fonksiyonel ana bölge” bulunmaktadır. Bu bölge kaplamanın fonksiyonel özelliklerini belirleyen ana bölgedir ve sertliği oldukça yüksektir. Fonksiyonel bölgenin alt kısmında ise MAO kaplamanın başlangıcı olan ince geçiş bölgesi olarak adlandırılan ve amorf özelliğe sahip bölge bulunmaktadır (Yerokhin *et al.* 1999).

Yukarıda açıklanan MAO prosesiyle kaplanmış malzemeler önceleri mutfak eşyaları, süs ve dekorasyon eşyaları gibi sınırlı bir kullanım alanı bulmuş olmasına rağmen, son yıllarda tekstil sanayi, otomotiv sanayi, petrokimya sanayi, uçak sanayi gibi daha bir çok endüstri alanında makine elemanlarının yüzey özelliklerinin iyileştirilmesinde kullanılmaktadır (Butyagin *et al.* 2003). Ayrıca son dönemlerde insan vücuduna uyumu, korozyona karşı direnci ve uzun yıllar kullanıma uygun olması nedeniyle implant malzemelerin yüzeylerinde ince bir film kaplama oluşturmak için de kullanılmaktadır (Yerokhin *et al.* 2002).

2.3. Kapalı Alan Dengesiz Magnetron Sıçratma (CFUBMS) Yöntemi

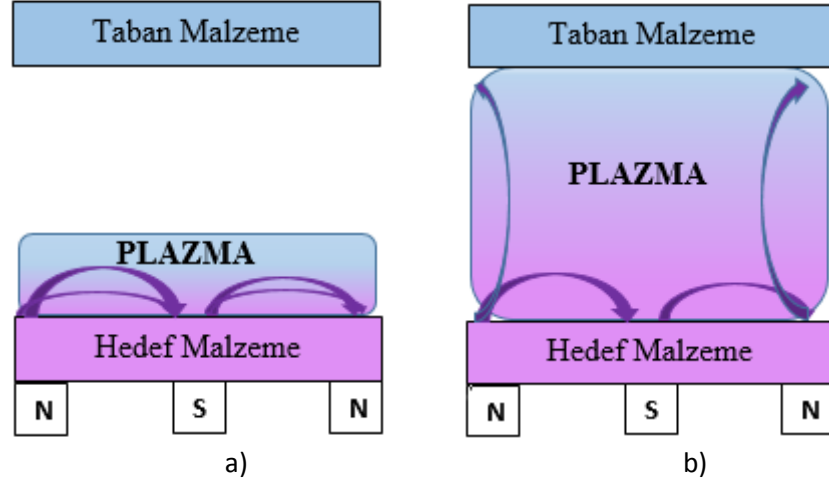
Sıçratma yönteminde, hedef malzemenin buhar fazına geçmesi için pozitif gaz iyonları

ile bombardımana tutularak hedef malzemenin yüzeyinden atom veya atom grupları kopartılır. Plazma içerisinde de bu atom veya atom grupları buhar fazına geçerler (Holmberg *et al.* 1994; Bunshah 2001). Bu şekilde taban malzeme üzerinde buhar fazındaki atom veya atom gruplarının biriktirilmesi PVD tekniğinin çalışma prensibidir. Ancak bu işlemin gerçekleşmesinde diğer malzemelerle tepkimeye girmeyen asal gaz iyonları kullanılmaktadır. Kaplama yapılacak olan taban malzeme hedef önüne sıçrayan atomları yakalayacak şekilde yerleştirilir. Bu sıçrayan atom ve atom grupları taban malzeme üzerinde ince bir film oluşturacak şekilde yoğunlaşır.

Sıçratma yönteminin diğer yöntemlerle oluşturulan ince film kaplama yöntemlerine kıyasla üstünlükleri aşağıdaki gibi maddelendirilebilir.

- Taban malzemelerin ve hedef malzemelerin çok geniş aralıklarda olması,
- Taban malzemelerin etkisi,
- Düşük sıcaklıklarda refraktör malzemelerin kaplanması kolaylığı,
- Çok tabakalı ve çok bileşenli filmleri kolaylıkla kaplayabilme,
- Filmlerin kalınlığının uniform olması,
- Filmlerin adezyonunun çok yüksek olması,
- Oldukça düzgün ve kompakt yüzey özellikleri.

Manyetik alanda sıçratma yöntemi, Şekil 2.11-a ve Şekil 2.11-b de gösterildiği gibi dengeli ve dengesiz manyetik alanda sıçratma olmak üzere iki genel gruba ayrılabilir. Bu yöntemler temelde aynı olmasına rağmen, hedef malzeme önünde oluşan plazmanın kaplanma şeklinden meydana gelen farklılık nedeniyle birbirinden ayrılır.



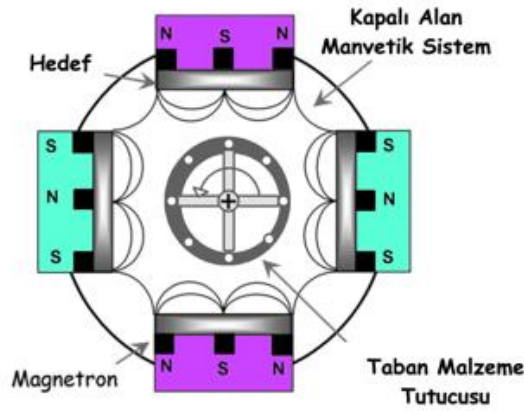
Şekil 2.11. Geleneksel magnetron sıçratma yöntemi

a) Dengeli magnetron sıçratma b) Dengesiz magnetron sıçratma

Dengeli manyetik alan sıçrama yönteminde plazma hedef malzemenin ön kısmında oluşur ve plazmanın en yoğun olduğu bölgedir. Ancak taban malzemeler plazma bölgesi dışına yerleştirilirse plazma yoğunluğu az olacağından kaplamanın mikro yapısında farklılıklar oluşacaktır (Şekil 2.11-a). Mıknatısların manyetik alan konfigürasyonunu değiştirerek dengesiz manyetik alanda sıçratma yöntemini geliştirilebilmektedir (Window *et al.* 1986) Manyetik alanın dış mıknatısları, merkezdeki mıknatısa göre daha kuvvetli seçilerek plazmanın manyetik alan çizgilerini takip etmesi ve taban malzemeye kadar yayılması sağlanır (Şekil 2.11-b). Bu şekilde manyetik alanın hedef önünde dengesini bozarak, plazmanın hedef ve taban malzeme arasında, manyetik alan yardımıyla kapanması sağlanır. Bu konfigürasyon, sıçratma sırasında üretilen ikincil elektronlardan çoğunun, manyetik alan çizgileri boyunca hedef malzemedan taban malzemeye doğru gitmesini sağlar. Pozitif iyonlar da elektrostatik çekimle elektronları takip eder. Böylece taban malzeme yakınında iyonizasyon gelişir ve taban malzemenin yüzeyindeki iyon bombardımanı artar. İlave manyetik alan düzenleri kullanılarak büyüyen filmin iyon bombardımanı daha fazla artırılmıştır. Ayrıca taban malzemenin arkasına merkezi kutupla zıt kutuplu elektromıknatıslar kullanarak veya dış kutupların mukavemetini artırmak için kuvvetli, toprak mıknatıslar kullanarak iyon enerji akımı artırılabilir (Musil *et al.* 1998; Arnell *et al.* 2004; Yetim 2009). Ancak tek mıknatıs kaynağı kullanılarak karmaşık şekilli parçalar üzerinde üniform kaplama zor olduğu için dairesel birikme odasının duvarlarına birden fazla dikdörtgen mıknatıslar monte

edilerek, taban malzemenin mıknatısların arasında kalması böylece kaplamanın homojenliğinin kontrolü sağlanır. Bunun için birden fazla manyetik alan sistemi bir araya getirilerek kapalı alan dengesiz manyetik alanda sıçratma (CFUBMS) yöntemi geliştirilmiştir (Teer 1989).

Şekil 2.12’de gösterildiği gibi kapalı alan düzeninde, mıknatıslar arasındaki manyetik alan çizgileri, plazma içindeki elektronlar için kapalı bir tuzak oluşturur. Bu nedenle elektronların dışarı kaçma ihtimali çok az olduğundan, taban malzeme bölgesinde yoğun bir plazma meydana gelir, buda büyüyen filmin uğrayacağı iyon bombardımanını artırır. Bu yöntemde taban malzemeye negatif potansiyel uygulanarak çok kaliteli filmler elde edilebilir. Sistemdeki iyonizasyonla ilgili olan taban malzemeye uygulanan negatif potansiyel, geleneksel iyon kaplama ile karşılaştırıldığında çok düşüktür (yaklaşık -50 V) (Yetim 2009).

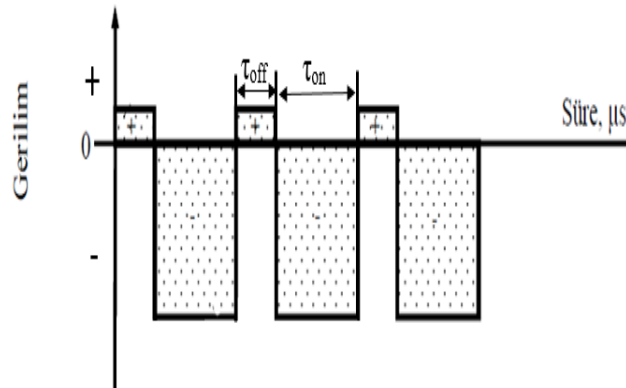


Şekil 2.12. Kapalı alan dengesiz manyetik sıçratma sisteminin şematik gösterimi

Kapalı alan dengesiz manyetik alanda sıçratma yöntemi, manyetik alanda sıçratma yöntemleri arasında en pratik ve çok yönlü olanıdır. Bu yöntem, büyük ve karmaşık şekilli taban malzemeler üzerine yüksek büyüme hızlarında kaliteli metal ve alaşım kaplamanın yanı sıra çok katlı tabakalar oluşturmak, oksit, nitrür ve karbür gibi seramik kaplamaların yapılmasını da sağlar. Teer (1991) tarafından geliştirilen çoklu manyetik alan düzenleri, dönen parçanın etrafına dörtlü manyetik alan yerleştirilerek homojen bir

kaplama sağlanmıştır. Bu düzende, komşu manyetik alanlardaki farklı mıknatıs kutuplanmaları, manyetik alanın kapanmasını sürekli yaparak kapalı alan oluşmasını sağlar (Şekil 2.12).

1990 yılından itibaren CFUBMS teknolojisinde darbeli doğru akım kullanılmaya başlanmıştır. Bu yöntemle büyütülen kaplamalar daha yüksek kaplama oranlarına sahiptir (Yeh et al. 2008; Chou *et al.* 2013). Ayrıca bu teknik kaplama esnasında yüzeyde şarj birikiminden kaynaklanan arkların oluşumunu da azaltmaktadır. Şekil 2.13’de de gösterildiği gibi darbeli CFUBMS yönteminde deşarj voltajı düşük pozitif voltaj ve yüksek negatif voltaj arasındaki bir döngüye sahiptir. Negatif voltaj katodu iyon bombardımanına tutarak sıçratma görevini yerine getirirken pozitif voltaj ise elektronları çekerek ark oluşmasını engeller (Martin *et al.* 2010).



Şekil 2.13. Darbeli gerilimin şematik gösterimi

τ_{on} ; iyonlar hedef yüzeyini bombardıman ettikçe yüzeye (+) yüklerin toplanmasını sağladığı aşama, τ_{off} , ise τ_{on} 'un hemen ardından plazma içerisindeki elektronların biriken (+) yüklü iyonları elektriksel olarak boşalttığı aşamadır. Bu aşamalar peş peşe gerçekleştiğinde oluşan döngü büyütülen kaplamanın homojen, yoğun ve yüksek adezyona sahip olmasını sağlar.

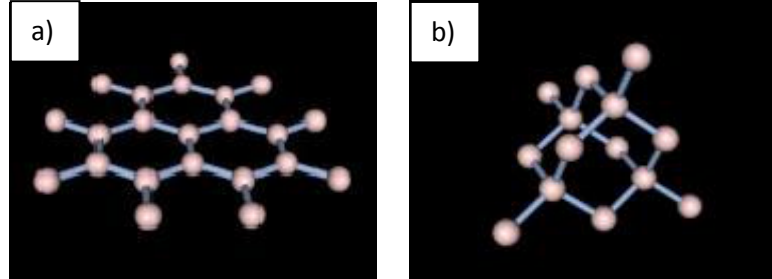
2.4. DLC Sert Kaplamaların Yapı ve Özellikleri

Sert kaplama; mekanik olarak çok yüksek sertlik değerlerine sahip ve tribolojik olarak iyi özellikler gösteren yapılardır. Sert kaplamalar; oksitler, nitürler, seramik alaşımları, karbürler gibi sınıflandırılabilir. Elmas, elmas benzeri karbon (DLC), nano yapıdaki kompozitler gibi malzemeler ise süper sert malzemeler olarak adlandırılabilir.

Elmas sahip olduğu birçok iyi özelliğinden dolayı son yıllarda yaygın olarak tercih edilen oldukça sert malzemelerden biridir. Elmas, düşük basınç altında oldukça ince bir film tabakası halinde üretilmesi mümkündür. Farklı depozisyon teknikleri ile karbon, hidrojen karışımı ve hidrokarbon öncü gazlarından elmas filmlerin üretilmesinde kullanılmışlardır (Aytutuldu 2009). Üretilmiş olan bu elmas filmler, yüksek sertlik, termal iletkenlik, yüksek elektriksel direnç, kimyasal uyum, geniş optik bant aralığı, iyi tribolojik özellikler ve biyo uyumluluk gibi birçok özelliğe sahiptirler. Ancak söz konusu ince elmas filmlerin oluşturulması için yaklaşık 850-900 °C sıcaklığa ihtiyaç duyulur. Bu durum kaplama malzemesi olarak kullanılacak elmas filmlerin taban malzeme seçiminde sınırlamalara sebep olmaktadır. Bu durum istenilen özellikleri malzemeler üzerine kazandırma ihtiyacını doğurmuştur. Bu amaçla Elmas benzeri karbon (DLC) kaplamaların malzemeler yüzeyine kaplanmasına odaklanılmıştır.

DLC kaplamaların üretilmesi üzerine yapılan çalışmalar, önceleri hidrojenli amorf karbon ($a\text{-C:H}$) üzerine olmasına rağmen günümüzde düşük sıcaklıkta hızlandırılmış karbon iyonları ile hidrojeniz amorf karbon filmler ($a\text{-C}$) büyütme üzerine odaklanmıştır. Yapıda bulunan karbon; grafit ve elmas gibi birçok allotropa sahip bir elementtir. Karbonun bu yapıları kristal yapılar olup atomların Şekil 2.14’de gösterildiği gibi farklı bağlanması sonucu ortaya çıkmıştır ve her biri farklı özellikler sergilemektedir. Diğer taraftan Şekil 2.14’de gösterildiği gibi hem grafitteki baskın bağ olan sp^2 , hem de elmastaki baskın bağ olan sp^3 bağlı karbon içeren amorf yapıdaki karbon şekli DLC (elmas benzeri karbon) olarak adlandırılmıştır (Michler *et al.* 1998). Yani bu kaplamalar, çok kısa aralıklı sıralanmış sp^3 tipi dörtyüzlü-tetrahedral bağlar ile karakterize elmas ile sp^2 tipi üç köşeli-trigonal bağlar ile karakterize grafitik fazların

birlikte bulunduğu amorf bir yapıdır (Erdemir *et al.* 1997).



Şekil 2.14. Karbonun a) Grafit (sp^2) ve b) Elmas (sp^3) bağları (Erdemir *et al.* 1997)

Şekil 2.14-a’da gösterilen grafitin yapısı, taban düzleminde üçgen yapıda (trigonal) bağlara (sp^2) sahip karbon tabakaları olarak tanımlanabilir. Bu yapı, iyi elektriksel iletkenlik ve yağlayıcı özellik, düşük yoğunluk, koyu grimsi görünüm ve yumuşaklık sağlar.

Şekil 2.14-b’de gösterilen elmas kristal yapısı ise YMK yapısıdır ve her bir karbon atomu, (dört yüzlü tetrahedral olarak yönelmiş) sp^3 atomik orbitalleri kullanarak 4 karbon komşu atomuyla bağ oluşturacak şekilde bağlanır. Dört yüzlü (tetrahedral) karbon-karbon bağları grafit yapısının tam aksine çok yüksek sertlik, kimyasal duyarsızlık, yüksek elektriksel direnç, yüksek yalıtkanlık sabiti, yüksek ısı iletkenlik, yüksek yoğunluk ve optik saydamlık gibi özellikler sağlar. Bu özelliklerin çok iyi bir şekilde oluşturulması halinde, optik ve tribolojik uygulamalar için mükemmel sonuçlar elde edilebilir (Bhushan and Gupta 1991).

DLC kaplamalar içerisinde bulunan sp^2 bağ yapısındaki grafit, özel tabakaların kayması ve makaslanması ile aşınmayı sağlayan tabakalı yapısından dolayı, havada iyi yağlama özelliği gösterir. Ayrıca su buharı, grafit ve karbon esaslı malzemelerin yağlama özelliğini daha da artırdığı dikkate alınırsa DLC kaplamaların aşınma dirençlerini ciddi şekilde geliştirdiği söylenebilir. DLC içerisinde sp^3 bağlı elmasın aşınması ise, yağlayıcı malzeme olarak görev yapan mumsu hidrokarbon ürünlerinin oluşumuyla açıklanmaktadır (Bülbül 2006). Karbonca oldukça zengin DLC kaplamalar, aşınma

şartları altında karşı yüzeyde bir transfer filmi oluşturarak katı yağlayıcı etki yapmaktadır (Goldsmith *et al.* 2005).

DLC filmlerin sahip oldukları üstün özelliklerine ve depozisyon tekniği ve parametreleri ile sağlanabilecek farklılıklarına rağmen DLC filmlerin kullanımını ve uygulanabilirliğini sınırlayan birçok problem mevcuttur. Yüksek iç stres ve taban malzemesine bağlanmadaki bazı problemler bunların başında gelmektedir. Söz konusu bu adezyon probleminin üstesinden gelmek amacıyla farklı kaplama metodları denenmiştir. Bunların arasında çok tabakalı kaplama, taban malzeme ile DLC arasına kimyasal kademeli ara tabaka uygulaması başta gelmektedir (Wang *et al.* 2005; Ueng *et al.* 2006; Ha *et al.* 2006)

Literatürdeki kaynaklar incelendiğinde PECVD, elektro kaplama, lazer kaplama (Zergioti *et al.* 1997), darbeli elektrot kaplama, ısıl püskürtme (Bhushan and Gupta 1991), kimyasal buhar kaplama (CVD), fiziksel buhar kaplama (PVD) (Treglio *et al.* 1993; Elders *et al.* 2002; Prakash *et al.* 2003), elektron bombardımanı ile buharlaştırma gibi pek çok sayıda DLC üretim yöntemi olduğu görülmektedir. Fakat literatürdeki çalışmalar incelendiğinde genel olarak DLC kaplamaların “Physical Vapor Deposition” (PVD) tekniği kullanılarak büyütüldüğü dikkat çekmektedir. PVD; metal buharının farklı gazlar ile reaksiyona girerek taban malzemeler üzerinde ince bir film tabakası oluşturması işlemidir. PVD ile DLC kaplama işlemi için gerekli ısı idealde 250-400°C’dir ancak işlem 70-450°C arasında da uygulanabilmektedir.

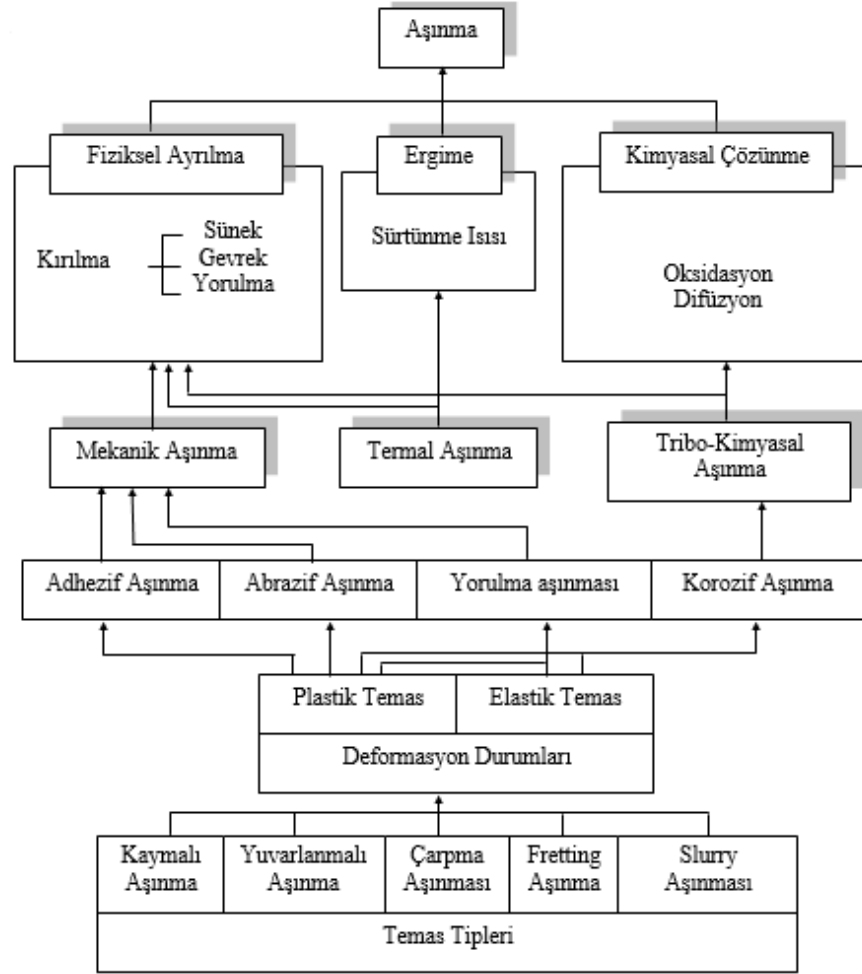
PVD ile gerçekleştirilen film kaplamalardaki en önemli sorunlar tüm yüzeyin pürüzsüzlüğü ve filmin yoğunluğu ile ilgili problemlerdir. PVD tekniği, vakum altında bulundurulmuş malzemelerin buharlaştırılarak veya sıçratılarak atomların yüzeyden kopartılması ve kaplanacak olan taban malzeme yüzeyine (atomsal veya iyonik olarak) biriktirilmesi esasına dayanır. Bu teknik yüksek vakum altında (10^{-6} - 10^{-10} Pa) atomik seviyedeki buharın taban malzeme üzerine yoğunlaştırılması ile gerçekleştirilir ve kaplama sıcaklığı genellikle 500°C’nin altındadır. PVD yöntemi, gaz fazın elde edilmiş prensibine göre buharlaştırma ve sıçratma olmak üzere iki grup altında incelenebilir

(Aytutuldu, 2009). Her iki yöntem aracılığı ile elde edilen gaz fazının, ortama verilen diğer bir reaktif gaz ile reaksiyona geçirilmesi durumunda, yukarıda sayılan yöntemler reaktif buharlaştırma veya sıçratma olarak anılır. Sıçratma tekniğinde, buhar fazının elde edileceği hedef malzeme pozitif gaz iyonları ile bombardımana tutularak, hedef malzeme yüzeyinden atom veya atom grupları kopartılır. Hedef malzeme yüzeyinden kopartılan atom veya atom grupları, oluşan plazma içerisinde buhar fazına geçerler (Bunshah *et al.* 2001; Holmberg *et al.* 2000; Aytutuldu 2009). Buhar fazının taban malzeme yüzeyi üzerinde biriktirilmesi neticesinde, sıçratma ile buhar fazının elde edildiği PVD kaplama elde edilmiş olur. Sıçratma işleminde, ortamdaki diğer malzemeler ile reaksiyona girmeyecek inert gaz iyonları kullanılmaktadır. Sıçratma işlemi için yaygın olarak pozitif yüklü argon gazı iyonları kullanılır (Bunshah *et al.* 2001; Yetim 2009).

2.5. Malzemelerin Aşınma, Korozyon ve Tribokorozyon Davranışları

2.5.1. Aşınma

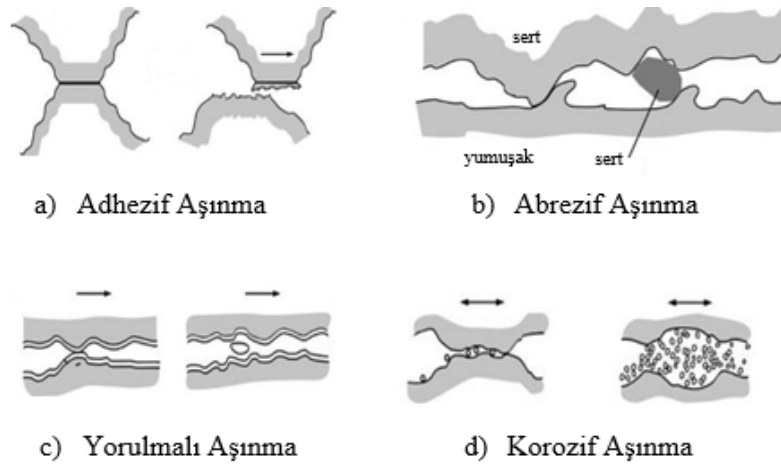
İki yüzey yük altında kayma ve yuvarlanmaya maruz kaldığında, sürtünme ve aşınma olaylarının meydana gelmesi kaçınılmazdır. Aşınma, katı yüzeylerden malzeme azalması, malzeme kaybı ya da bu yüzeylerin kullanılmaz hale gelmesidir. Aşınmayı açıklamak için birçok terim kullanılmaktadır, fakat hala bu terimler net bir şekilde ayırt edilip tarif edilememiştir. Bu durum, aşınma mekanizmalarının hatalı bir şekilde anlaşılmasına sebep olmaktadır. Şekil 2.15’de aşınma modelleri ve etkileşimleri gösterilmektedir.



Şekil 2.15. Aşınma modelleri ve etkileşimleri

Uygulamada, pek çok farklı temas şekli vardır. Temas eden çiftlerin hareketi ve teması açısından, dik ya da açılı basma ve bağlanma, tek yönde kayma, tek yönde yuvarlanma, karşılıklı kayma ve kayma+yuvarlanma şeklinde sınıflandırılmaktadır. Bunun yanı sıra, serbest katı parçacıklar da yüzeyler ile etkileşerek kendilerine has bir temas şekli oluşturabilirler. Bu temas şekillerinden aşınma, kayma, yuvarlanma, impact, fretting ya da slurry aşınması olarak tanımlanır. Bu aşınma tanımlarının hepsi teknik anlamda olup temas türü göz önüne alınarak değerlendirilmiştir.

Genel olarak aşınma türleri adezif, abrazif, yorulmalı ve korozif aşınma olmak üzere 4 ana sınıfa ayrılır. Bu aşınma türlerine ait şematik gösterimler Şekil 2.16'da verilmiştir.



Şekil 2.16. Aşınma türleri

Şekil 2.16-a'da gösterilen ve yapışma olarak da bilinen adhezif aşınma, birbirine temas eden cisimlerin temas yüzeylerinin bir normal kuvvet etkisi altında izafi hareket yapmaları sırasında görülen aşınma türüdür. Cisimlerin gerçek temas yüzeylerinin yüzey pürüzlüğü sebebiyle aslında çok küçük olduğundan, bu noktalardaki gerilmeler çok küçük yük durumlarında dahi akma gerilmesi sınırına erişirler ve plastik deformasyona uğrarlar. Plastik deformasyon sonucu cisimler birbirine mikro kaynaklar ile bağlanırlar. Bu sırada iki cisim arasında devam eden izafi hareket sebebiyle kaynak bağı kopar. Bu kopma sonucu diğer cisme göre yumuşak olan malzemeden imal edilmiş cismin yüzeyinde boşluklar oluşur, diğer yüzeydeyse çıkıntılar meydana gelir ve iki yüzey arasına adhezif parçacıklar dökülür (Modern Tribology Handbook 2000).

Şekil 2.16-b de gösterilen abrazyif aşınma, birbirine göre izafi hareket yapan iki cisim arasına çevre etkisiyle yabancı sert parçacıkların girmesi ve bu parçacıkların yumuşak yüzeye gömülerek sert yüzeyden sanki eğelercesine veya zımparalarcasına malzeme kaldırmasıyla kendini gösteren bir aşınma türüdür (Modern Tribology Handbook 2000).

Şekil 2.16-c de gösterilen yorulmalı aşınma; iki parça arasındaki temasın tekrar edilen dönüşleri, aşınma parçalarının meydana gelmesi açısından adhesive ve abrasive aşınma için gerekli olmamaktadır. Fakat burada, aşınma parçalarının meydana gelmesi için esas olan temas, tekrarlarının belirli bir miktarının olduğu yerlerdeki aşınmanın diğer

durumları mevcuttur. Bu şekildeki temas dönüşleri sonrası meydana gelen aşınma, yorulma aşınması olarak adlandırılmaktadır (Modern Tribology Handbook 2000).

Şekil 2.16-d de gösterilen korozif aşınma; korozif ortamda tribo kimyasal tepkimenin malzeme kaybına neden olduğu düşünüldüğünde, ortaya çıkan aşınmaya da korozif aşınma denir. Havada, en baskın korozif ortam oksijen olup metallerin havadaki tribo kimyasal aşınmasına genel olarak oksidatif aşınma adı verilir (Modern Tribology Handbook).

2.5.2. Korozyon

Korozyon olayı dinamik bir döngü sürecidir. Yani her an, her ortamda metal olan ya da olmayan malzemeler korozif bir etkiye maruz kalabilmektedir. Öyle ki metallerin büyük bir kısmı su ve atmosferin etkisine bile dayanıklı olmayıp, normal şartlar altında korozyona uğrayabilmektedir. Bu bilgiler ışığında korozyonu; metallerin, alaşımların ve metal olmayan malzemelerin içinde bulundukları ortam ve/veya çevreleri ile kimyasal veya elektro-kimyasal reaksiyona girmeleri sonucu bozunmaları olarak ifade etmek mümkündür. Korozif reaksiyonlar; kimyasal ve elektro-kimyasal olmak üzere iki ana grup altında toplanabilir (Covino *et al.* 2003).

Kimyasal korozyon (kuru korozyon); metal, ametal ve metal olmayan malzemelerin gaz ortamlar içerisinde reaksiyona girerek oksitlenmesidir. Kendi içinde Fiziksel ve Çevresel etkenler olarak ikiye ayrılmaktadır. Fiziksel Etkenler; yüksek basınç, sıcaklık ve sürtünme gibi fiziksel etkenler, metal malzemelerin korozyona uğraması için daha elverişli bir ortam sağlamaktadır. Çevresel Etkenler; korozyona neden olma açısından coğrafik konuma göre iklim şartları da önemli bir rol oynamaktadır. Sıcaklığın artması ile nem etkisinin artması, aşırı soğuk ortamlar, duman, sis ve endüstriyel kirlenme çevresel etkenlerin başlıcalarıdır. (Covino *et al.* 2003; Çiçek vd 2012).

Elektro-kimyasal korozyon (ıslak korozyon); metal, alaşım ve metal olmayan malzemelerin sulu ortamlar içerisinde bozulmalarıdır. Korozyonun olabilmesi için bazı

şartların sağlanması gerekmektedir. Öncelikle metallerle temas eden nemin olması, metallerin elektro potansiyelleri arasında fark olması, oluşan akımın devreyi tamamlaması gerekir. Kısaca bir elektro korozyon hücresinde dört eleman bulunur. Bu elemanlar; anot, katot, metal yolu ve elektrolittir. Bu elemanların biri olmaz ise, korozyon oluşmaz. Korozyon hücreğinde korozyonun başlaması ve devam etmesi için aynı elemanlar gereklidir. İki metal, elektrolite daldırıldığında, çözeltide çözünme kabiliyetini yönlendiren elektrik potansiyeline sahip olurlar. Metaller çözeltide çözündüğünde, metal atomları yüzeyde bir veya daha fazla elektron bırakarak pozitif yüklü iyon şeklinde metalden ayrılırlar. Yüzeyde bırakılan elektronlar, metal yoluyla (iletken vasıtasıyla) katoda erişir. Korozyon anotta olur, anodik metal elektrolitte çözünür. Anoda göre daha az aktif olan ve korozyona uğramayan elektron katottur. Elektronların anottan katoda taşındığı yola “Metal Yolu” denir. Korozyon hücreğini oluşturan elektrolit, nemi içeren iyonize çözeltidir. Korozyon hücreğinde elektrolit bulunmaz ise metal çözünemediğinden iyon anodik metali terk etmez ve korozyon oluşmaz (Covino *et al.* 2003). Diğer taraftan uygulamada karşılaşılan birçok korozyon türü mevcuttur. Bu korozyon türleri;

Uniform (Yüzeysel) Korozyon; Sıvılarda ve/veya kirli ortamda, metal yüzeylerinde kimyasal bir etki ile atmosferik şartlarda oluşan korozyonun en basit şeklidir. Demirin paslanması, bakırın renginin matlaşması, nikel yüzeyinin sislenmesi, gümüşteki kararma uniform korozyona örnek olarak verilebilir (Covino *et al.* 2003).

Galvanik (Elektro Kimyasal) Korozyon; Galvanik korozyon, farklı tür metal ve alaşımların aynı ısı ve nem ortamında birbirleri ile temasa girmeleri halinde meydana gelmektedir. Bu korozyona örnek olarak, alüminyum alaşımlı bir malzemenin üzerine arada herhangi bir izolasyon malzemesi kullanılmadan paslanmaz çelik veya titanyum malzeme monte edildiğinde zamanla alüminyum malzeme yüzeyinde oluşan korozyon verilebilir (Covino *et al.* 2003).

Pitting (Çukurcuk) Korozyonu; yaygın olarak görülmesi, bozucu etkisinin olması ve güçlüklerle kontrol edilebilmesi nedeniyle istenmeyen korozyon türüdür. Nem ile temas

eden metal ve/veya alaşım yüzeyinde, nem ile temas halindeki anodik ve katodik kısımların bulunması sonucu metal yüzeyinde çok küçük bir bölgede çukur veya çukurların oluşmasıyla meydana gelmektedir (Covino *et al.* 2003).

Taneler Arası (Intergranular) Korozyon; Gözle tespit edilemediğinden en tehlikeli korozyon türü olan Taneler Arası Korozyon; tane sınırları boyunca, taneler arasında bulunan herhangi bir safsızlığın bulunması, örneğın bir alaşımın daha az ya da daha fazla olması veya hiç olmaması sonucu oluşan korozyon türüdür (Covino *et al.* 2003).

Filiform (İpliğimsi) Korozyon; Kaplama altı korozyon olarak da bilinen bu korozyon türünde, korozyon metal yüzeyinde bulunan kaplama veya boya tabakası altındaki zayıf bir noktadan başlayan, ipliğimsi şekilde solucan hareketine benzer biçimde ilerleyen korozyon olayıdır.

Pullanma (Exfoliation) Korozyonu; Pullanma korozyonu, taneler arası korozyonun ilerlemiş şeklidir. Burada hemen yüzeyin altına tane sınırları altında ilerleyen taneler arası korozyonun genişlen ürünü, yüzeydeki metali pul pul kaldırır. Genellikle haddelenmiş veya kalıptan çekilmiş parçalarda, kabarma ve pul pul olma şeklinde kendini gösterir (Covino *et al.* 2003).

Konsantrasyon Hücre (Concentration Cell) Korozyonu; Alüminyum uçak gövdesi, su tabakası ile kaplandığında ve su damlacıkları metal levha birleşimlerinin arasına girdiğinde konsantrasyon hücre korozyonu oluşmaktadır (Covino *et al.* 2003).

Gerilmeli (Stress) Korozyon; Gerilmeli korozyon, taneler arası korozyonun özel bir çeşididir. Bu korozyon, mekanik etmenler ve korozif etmenlerin aynı anda ve beraber etkimeleri sonucu oluşan bozunma türüdür. Sadece çekme gerilmeleri sonucu oluşur.

Yorulma Korozyonu; gerilmeli korozyon çatlağına benzer şekilde, dinamik yükler ve metaldeki korozyonun etkisiyle oluşan çatlamalardır. Metalin kısa sürede çatlamasına neden olmaktadır. Sürtünme (Fretting) Korozyonu; nemin girmesine engel olamayan,

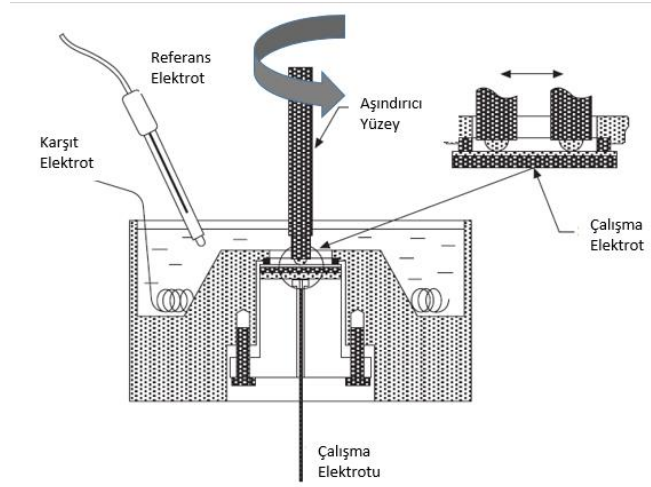
titreşime maruz kalan statik yükle yüklenmiş parçalarda görülür (Covino *et al.* 2003).

Yukarıda açıklanan korozyon türlerini önlemek için birçok yöntem geliştirilmiştir. Saf Metal Kullanımı; çoğu uygulamalarda saf metal kullanılarak, homojen olmayan kısımlar en aza indirilir ve böylece çukurcuk (pitting) korozyonu büyük ölçüde engellenir. Dolayısıyla parçanın veya elemanın korozyona karşı direnci artırılır. Alaşımlama; alaşım elementi katmak suretiyle bazı metallerin korozyon direnci artırılabilir. Örneğin; bakır alaşımlarına katılan mangan ve alüminyum, paslanmaz çeliğe katılan molibden ve alüminyuma katılan magnezyum bu malzemelerin korozyon dirençlerini artırır. Uygun tasarım; parçanın korozyon ortamıyla temasını en aza indirmek için uygun tasarım yapılmalıdır. Galvanik seride birbirine uzak olan elementler arasında temastan kaçınılmalıdır. Eğer bu başarılamazsa, galvanik korozyonu önlemek için plastik veya kauçuk kullanılarak metal malzemelerin teması önlenmelidir. Benzer olmayan metallerin birleşmesi durumunda oluşan iki galvanik korozyon olayı görülmektedir. Alüminyum, çeliğe göre daha anot olduğundan çelik levhaları birleştirmek için kullanılan alüminyum perçinlerin korozyona uğramaları beklenebilir. Eğer alüminyum levhaları birleştirmek için çelik perçinler kullanılırsa, alüminyum levhada oluşan galvanik korozyon perçinlerin gevşemesine veya işlevini yapamaz hale gelmesine neden olabilir. Katodik koruma; metalleri ve/veya alaşımları korozyondan korumak üzere kullanılan en etkili yöntem olan katodik koruma, normal olarak elektrokimyasal korozyon teorisine dayanmaktadır. Elektriksel temas durumunda korozyona uğrayan metalin galvanik seride kendisinden daha yukarıda yer alan metal ile birleştirilmesi sonucunda sağlanır. Katodik korumada, korozyondan korunmak istenen metal, katot yapılarak galvanik bir pil oluşturulur. Bu tür koruma sağlamak için, genelde çinko ve magnezyum kullanılır. Korozyon önleyicisi (inhibitör) kullanımı; korozyon önleyicileri, korozyon etkisiyi azaltmak veya önlemek için korozyon ortamına katılan maddelerdir. Bu maddeler çoğu durumlarda metal yüzeyinde koruyucu bir tabaka oluşturarak korozyonu önlemektedir. Korozyon önleyici bu yöntemlerden en yaygın kullanılanı ise yüzey kaplama yöntemidir. Farklı kaplama yöntemleri kullanılarak yüzeyde oluşturulan bir tabaka ile malzemelerin korozyondan korunması sağlanabilir. Son yıllarda özellikle geniş bir şekilde kullanılan yüzey kaplamaları, metal kaplamalar

ve metal olmayan kaplamalar olmak üzere iki grupta sınıflandırılmaktadır. Metal kaplamalar arasında en çok kullanılanlar ise galvanizasyon olarak bilinen çinko kaplama, alüminyum kaplama, krom kaplama, nikel kaplama ve bakır kaplama sayılabilmektedir. Metal olmayan kaplamalar ise boya ve organik maddeler içeren diğer kaplamalardır. Bu kaplamalar yüzeyde koruyucu bir film oluşturur ve film çatlama, soyulma gibi hasarlara uğramadığı sürece metal malzemeyi korozyondan korur (Covino *et al.* 2003).

2.5.3. Tribokorozyon

Tribokorozyon 1875’li yıllarda ortaya çıkan bir yüzey hasar problemidir. Edison, malzemelere uygulanan çeşitli yüklerde sürtünme katsayısının değiştiğini gözlemlemiş ve tribokorozyon olayının temellerine ilk adımı atmıştır. Tribokorozyona ait ilk araştırmalar ise 1980’li yıllarda başlanmasına rağmen son zamanlarda tribokorozyon alanındaki bilgiler dikkat çekici bir şekilde gelişmiş, mühendisliğin çeşitli alanlarında araştırma yapan bilim insanlarını bu alanda araştırma yapmaya sevk etmiştir (Mischler 2008). Tribokorozyon birçok uygulama alanında karşılaşılabılır. Bu alanlar nükleer, deniz, uçak, otomotiv, tekstil, maden, metalurji, mikro ve nano teknolojik kaplama, biyomekanik, doku mühendisliği olarak sayılabilir. Bu gibi alanlardaki uygulamalarda karşılaşılan tribokorozyon sebebiyle her yıl milyonlarca dolar harcanarak tribokorozyon etkilerinden korunulmaya çalışılmaktadır. Bunlara örnek olarak pompalardaki, kompresör çıkışlarındaki, pervanelerde, valflerde, ısı değiştirici tüplerinde ve diğer akışkan dağıtım sistemlerinde erozyon-korozyon kayıpları verilebilir. Ülkemiz başta olmak üzere gelişmekte olan ülkeler için bu kayıplar ekonomik çerçevede değerlendirildiğinde üzücü sonuçlar doğurabilmektedir.



Şekil 2.17. Tribokorozyon sisteminin şematik gösterimi (Landolt 2011)

Tribokorozyon, Şekil 2.17’de şematik olarak gösterilen sistemde aynı anda gerçekleşen aşınma ve korozyon etkisi sonucu bir malzemenin bozunmasıdır (Mischler 2008). Yani mekanik yükler ve kimyasal etkiler altında bulunan elemanların etkileşimleri sonucu ortaya çıkmaktadır. Böylelikle malzemelerin yalnızca aşınma veya yalnızca korozyondan daha duyarlı olduğu ve farklı bir mekanizma içerdiği tespit edilmiştir. (Wood 2007).

Aşınma ve korozyon kendi başlarına karmaşık bir yapı olduklarından bu konular üzerine çok sayıda araştırma yapılmakta olduğu bilinmektedir. Tribokorozyona maruz kalan sistemlerde toplam malzeme kaybı, genel olarak, birbirinden bağımsız deneylerle ölçülen korozyon ve aşınma miktarlarının basit bir toplamı olarak hesaplanamamaktadır. Pek çok durumda korozyon aşınma etkisiyle hızlanmakta aşınma da korozyon etkisiyle hızlanmakta veya bazı durumlarda yavaşlamaktadır. Tribokorozyonun ise bu iki karmaşık olayın etkileşimi olduğu düşünülürse kompleksliğin daha fazla olacağı aşikârdır. Yukarıda bahsi geçtiği gibi çok çeşitli uygulama alanlarında karşılaşılan tribokorozyon çok büyük maddi kayıplara neden olmakla birlikte mühendislik sistemlerinin sahip olması gereken sağlamlık, güvenilirlik, emniyet, performans, optimizasyon ve ekonomi gibi olguları da beraberinde getirecektir. Sayılan tüm bu nedenler, aşınma ve elektrokimyasal olaylar bir anda olduğunda sonucu tahmin etme arzusu mühendislerin ilgisini çekmiş ve araştırmalar

başlamıştır (Mischler 2008).

Tribokorozyon sistemlerinde aşınma ve korozyon sonucu taban malzemeden malzeme kaybı prosesi; malzeme yüzeyinde bulunan pasif filmin bölgesel olarak aşınması ve bölgesel olarak hasara uğrayan metal yüzeyinin hızla bozunmasına olmak üzere gerçekleşmektedir. Daha sonra yüzeyin yeniden pasifleşmesi gerçekleşmektedir. Korozyon ile oluşan sert oksit partiküllerinin abrasif etkileri ile malzeme kaybı hızlanmakta ve ayrıca aşınma sırasında karşı malzeme yüzeyinden transfer olan malzeme korozyon hızında düşüşe sebep olabilmektedir (Ferreira 2011; Jemmely 1999).

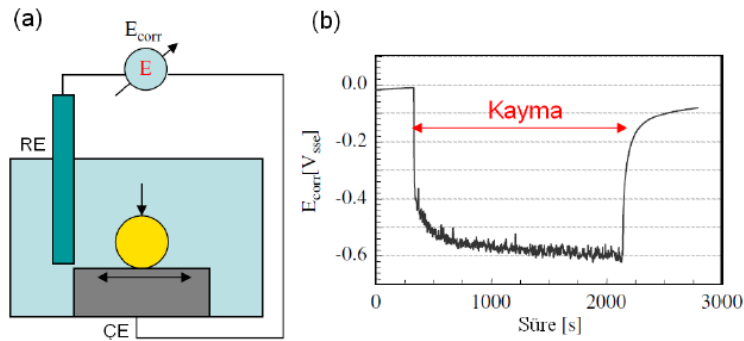
Malzemelerin tribokorozyon davranışları aşağıda sıralandığı gibi genel olarak dört farklı test yöntemi kullanılarak yapılmaktadır

- 1- Korozyon potansiyeli ölçümü
- 2- Galvanik hücre tekniği
- 3- Potansiyostatik deneyler
- 4- Potansiyodinamik testler

Bu yöntemler içinde en çok kullanılanları korozyon potansiyeli ölçümü teknikleri ve potansiyostatik testlerdir. Bu tekniklere ilaveten, elektrokimyasal gürültü (electrochemical noise) ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) gibi yöntemler de kullanılmaktadır (Mischler 2008).

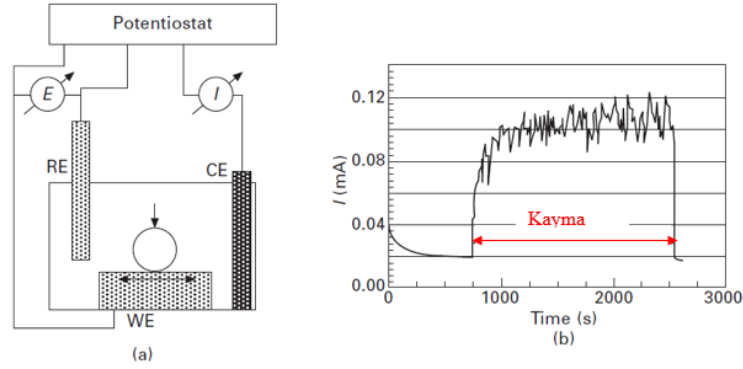
Korozyon potansiyeli ölçümü; Şekil 2.18-a da şematik olarak gösterilen test boyunca çalışma elektrotu (ÇE-numune) ile çözelti içinde çalışma elektrotuna yakın olacak şekilde yerleştirilen referans elektrot (RE) arasındaki potansiyel farkının ölçülmesi esasına dayanmaktadır (Toptan 2011). Bu yöntem, aşınan metalin yüzey durumu hakkında bilgi sağlayan basit bir yöntemdir fakat korozyon reaksiyonlarının kinetiği hakkında bilgi edinmeye yardımcı olamaz (Mischler 2008). RE herhangi bir şekilde aşınmaya uğramamaktadır. RE ve ÇE galvanik akımı ölçmek amacıyla dirençsiz bir şekilde ölçüm aletine yada potansiyostada bağlıdır. Aşınma şartlarından önce Şekil

2.18-b'den de görüldüğü gibi ÇE ve RE aynı korozyon potansiyeline sahiptir ve herhangi bir potansiyel değeri geçmemektedir. Ancak aşınma şartları başladıktan sonra RE ve ÇE arasında galvanik bir çift oluşumu meydana gelmekte ve ÇE nin korozyon potansiyeli değişmektedir. Aşınma şartları sona erdiğinde ise ÇE yeniden pasifleşerek galvanik akımı sıfıra doğru çekmektedir. Bu galvanik akım aşınan bölge ile aşınmayan bölgeyi temsil etmektedir. Bu değişim ise aşınma şartlarının başlamasıyla korozyon olayındaki artışı göstermektedir.



Şekil 2.18. a) Korozyon potansiyeli ölçümü şematik gösterimi, b) Örnek bir OCP ölçümü (Mischler 2008).

Potansiyostatik Testler ise Şekil 2.19-a'da gösterildiği gibi, çalışma elektrotu (WE-numune), referans elektrot (RE) ve karşı elektrot (CE-platin bir malzeme) düzeneğinden oluşan üç elektrotlu sisteme belirli bir potansiyelinin uygulanması ile gerçekleştirilmektedir. Sistemdeki reaksiyonların elektrokimyasal kinetiğinin değişimini gözlemlemek amacıyla test süresince sabit potansiyelde akım, zamanın fonksiyonu olarak ölçülmektedir.



Şekil 2.19. a) Potansiyostatik tribokorzyon ölçümü şematik gösterimi, b) Örnek bir potansiyostatik test ölçümü (Landolt 2011)

Şekil 2.19-b’de Potansiyostatik tribokorozyon testi esnasında zamana bağlı akım değişimi gösterilmektedir. Aşınmanın başlaması ile birlikte yüzeyde bulunan pasif filmin abrazyonu sonucu çözeltiye temasa başlayan numunenin oksidasyonu sonucu akım değerlerinde artış meydana gelmektedir. Aşınma şartları ortadan kalktığıında ise metalin yeniden pasifleşmesiyle birlikte akım tekrar aşınma öncesi değerlere dönmeye başlamıştır (Mischler 2008). Tribokorozyon deneylerinde genel olarak tribometre cihazları kullanılmaktadır. Tribometre, sürtünme kuvvetini ve elektrokimyasal teknikleri ölçmeye imkan tanıyan bir cihazdır.

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

Aşınma sırasında, ölçülen korozyon potansiyeli değerleri; taban malzemenin pasif metal (aşınmayan bölge) ve aşınma sonucu çözeltiye maruz kalan metalin (aşınan bölge) galvanik çift oluşturmasının etkisini yansıtmaktadır. Şekil 2.19-b de de gösterildiği gibi aşınmanın başlamasıyla birlikte pasif filmin hasar görmesi sonucu çözelti ile temas etmeye başlayan metal, oksidasyon sonucunda ani bir akım artışı meydana gelmektedir. Aşınma sona erdiğinde ise metalin yeniden pasifleşmesi sonucu akım tekrar aşınma öncesi değerine düşmektedir.

Tribokorozyonu etkileyen faktörler aşağıdaki gibi sıralanabilir.

- ❖ Malzemenin Temas Özellikleri (Temas Etme Şekli): Malzemelerin mikro yapısı ve malzeme içinde dağılmış kusurlar, tane büyüklüğü ve yönlenmesi, non-metalik inklüzyonlar, segragasyonlar, dislokasyon yoğunluğu v.b. mekanik davranışı etkileyen kritik özelliklerdir.
- ❖ Tribolojide Temas Mekaniği: Bilinen metal-çevre kombinasyonuna bağlı olarak malzeme üzerine uygulanan kuvvetler, kaymalı hareket, sürtünme, yuvarlanma ve darbe etkileri tribokorozyona eşdeğer incelenmelidir. Kayma hızı, hareket şekli, malzemenin temas şekli ve biçimi, uyum, titreşim v.b tribokorozyonu etkileyen diğer faktörlerdir.
- ❖ Çevrenin Fiziko-Kimyasal Özelliklere Etkisi: Viskozite, iletkenlik, korozivite, sıcaklık v.b. özellikler, katı-sıvı veya katı-gaz ara yüzeyini etkilemektedir (Mischler 2008).

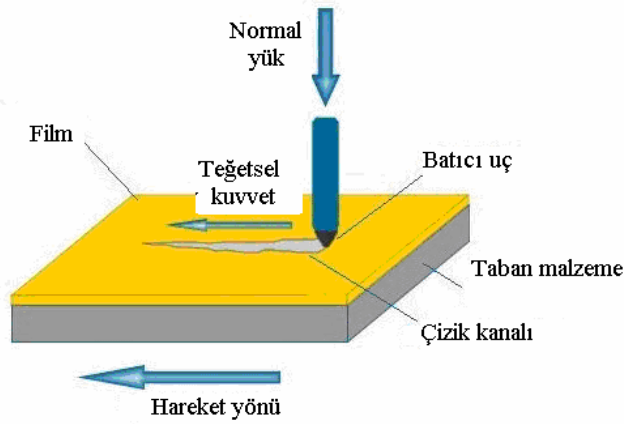
Bütün bu bilgiler ışığında tribokorozyon bazı sistemler için avantaj sağlamaktadır. Örneğin; yüksek sıcaklıklarda aşınma süresince triboloji ve sıcaklığın birleşmesine bağlı olarak oksitlenmenin hızlı olması oksit tabakasının aşınma direnci potansiyelini artırması tribokorozyonun faydaları olarak gösterilebilir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

2.4.4. Adhezyon

Adezyon; iki malzeme arasında var olan ve bu malzemenin birbirine bağlanmasını sağlayan çekme kuvveti adezyon olarak isimlendirilmektedir. Aynı zamanda taban malzeme ile kaplama filmi arasındaki difüzyon adezyonun tanımı olarak açıklanabilir. Bundan dolayı kaplama ile taban malzeme arasındaki adhezyon derecesinin tanımlanması metalurjik ince film uygulamaları için oldukça önemlidir. İnce film kaplamaların adhezyon direncinin test edilmesi ve tanımlanmasında çok değişik yöntemler kullanılmaktadır.

2.4.4.a. Scratch test

Çok yaygın olarak kullanılan adezyon ölçme yöntemlerinden birisidir. Bu yöntemde batıcı elmas uç (Rockwell C, ucu 100 μm yarıçapla yuvarlatılmış 120° konik uç) kaplama yüzeyi boyunca, filmde taban malzemeden ayrılana kadar artan bir yük ile hareket ettirilir (Şekil 2.20). Filmin koptuğu yük değerine kritik yük (L_c) denir.



Şekil 2.20. Scratch test

Bu test kaplama ve taban malzeme arasındaki ara yüzeyde oluşan yapışkanlık derecesinin ve oluşan hasar türünün tayini prensibine dayanır. Teste, Rockwell C tip elmas uç vasıtasıyla, numune yüzeyine bir normal yük (F_N) uygulanması ile başlanır. Numune sabit bir hızda ilerletildikçe, çizici Rockwell C uca uygulanan, lineer olarak artan normal kuvvetin etkisiyle ara yüzde oluşan gerilim filmin soyulmasına/yontulmasına neden olur. Taban malzeme ve kaplama film ara yüzeyinde (adezif) ve/veya filmin içinde (kohezif) kayıt edilen en düşük yük Kritik Yük (L_c) olarak tanımlanmıştır. Oluşan bu hasar çizik testinde oluşan izin optik mikroskop vasıtasıyla incelenmesi ile gözlenir. Kritik yükteki kaplamanın ayrılması (adezif veya kohezif), kaplamanın taban malzeme üzerine olan adezyonunun bir ölçütü olarak değerlendirilir. Kritik yük, film yüzeyindeki çizik izinin optik mikroskop ile incelenmesi esnasında ve sürtünme grafiği yardımıyla tayin edilebilmektedir. Kritik yükün yanında normal yük, teğetsel veya sürtünme kuvveti ve iz derinliği değerleri de kaydedilmektedir. Avrupa Komisyonu tarafından oluşturulan ve TSE tarafından

09.03.2006 tarihinde uyumlaştırılmış TS EN 1071 – 3 sayılı “İleri Teknik Seramikleri- Seramik Kaplamalar İçin Deney Metotları-Bölüm 3: Çizik Deneyi ile Yapışma Tayini” standardında üç farklı test prosedürü belirlenmiştir.

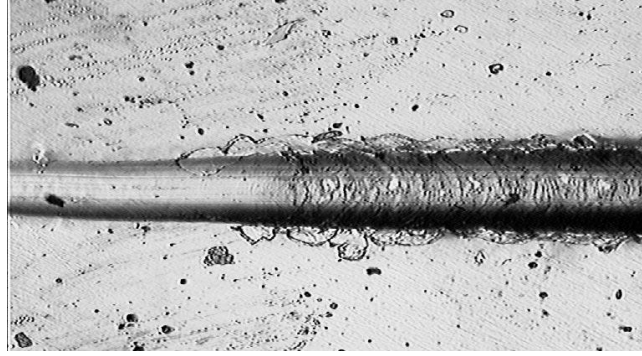
Artan Yük Çizik Testi (Progressive Load Scratch Test-PLST): Bu testte çizici uca uygulanan kuvvet, test boyunca belirli bir değerde arttırılmaktadır. Standart işlem parametreleri; yük artırım hızı 100 N/dk ve çizme hızı 10 mm/dk olarak anımlanmıştır. İlk çizikler en fazla kritik yük tayini (HLc) için kullanılır ve takip eden çizikler için yük HLc+10 N ile sınırlandırılarak, Rockwell C ucun gereksiz aşınması önlenir.

Sabit Yük Çizik Testi (Constant Load Scratch Test-CLST): Bu test yönteminde normal kuvvet, farklı yüzey lokasyonlarında sabit bir normal kuvvet altında gerçekleştirilen başarılı çizik testleri arasında belirli aralıklarla arttırılır. Tavsiye edilen standart çalışma parametreleri; çizme hızı 10 mm/dk ve çizme uzunluğu 10 mm’dir. Aynı zamanda birbirini takip eden deneylerde seçilecek olan normal kuvvet için, PLST yöntemiyle elde edilen kritik yükün beşte biri kadar bir artırım aralığı seçilmesi tavsiye edilmektedir.

Çoklu Çizik Testi (Multipass Scratch Test- MPST): Bu yöntem aynı çizik için sabit bir yükte, aynı iz üzerinde tekrarlanan testlere dayanır. Standart çalışma parametreleri CLST yöntemi ile aynı olmakla beraber PLST yönteminde belirlenen kritik yükün yarısı kadar bir yük kullanılarak hata oluşana kadar yük arttırılacak şekilde testin tekrarı tavsiye edilmektedir. Scratch test sonuçlarını etkileyen faktörler;

- Taban malzeme sertliği
- Kaplama kalınlığı
- Film yüzey pürüzlülüğü
- Film sertliği
- Yükleme oranı
- Batıcı ucun yuvarlatılma yarıçapı (100 µm, 200 µm, 300 µm vb.)
- Batıcı uç ile film arasındaki sürtünme şeklinde tanımlanmaktadır.

Testte kullanılan batıcı ucun keskin olması plastik deformasyonun yüzeyde yoğunlaşmasına ve taban malzemenin deformasyondan korunmasına neden olur. Bundan dolayı test sonuçları daha kolay analiz edilebilmektedir. Şekil 2.21’de scratch (çizik) test sonucu oluşan bir iz görülmektedir.

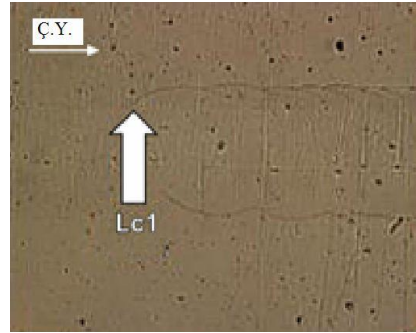


Şekil 2.21. Scratch (çizik) test sonucu oluşan bir iz (Ollendorf and Schneider 1998)

Geleneksel scratch test yumuşak kaplamalar için çokta elverişli değildir. Daha çok sertkaplamalar için etkin sonuçlar vermektedir. Yani taban malzemenin plastik deformasyon göstermediği durumlarda verimlidir. Yumuşak ve ince kaplamalar için nanoscratch testleri geliştirilmiştir. Eğer kaplama ve taban malzeme farklı davranış gösteriyorsa test sırasında sürtünme katsayısını ölçerek birtakım verilere ulaşılabilir. Örnek olarak, sürtünme katsayısı yüksek olan taban malzemede sürtünme katsayısının artışının gözlemlendiği yerde kaplama kaldırılmış olabilir.

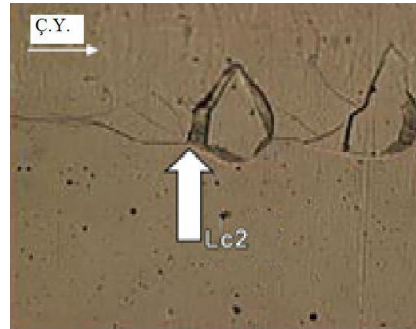
Scratch test yönteminde oluşan çatlaklar genelde üç kademedede incelenmektedir.

I. Test sırasında ilk yükleme yapıldığında scratch kenarlarında zikzak şeklinde (Şekil 2.22) ilk çatlaklar oluşur (Lc_1)



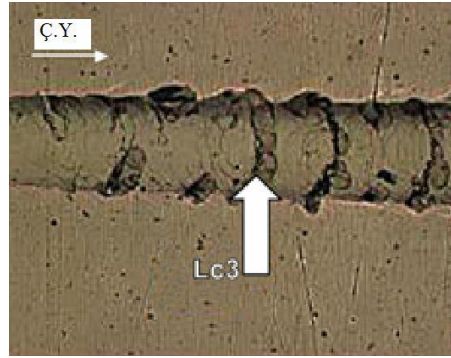
Şekil 2.22. Scratch testte oluşan ilk çatlaklar (L_{c1})

II. Yükleme yeterli büyüklüğe ulaştığında filmde ikinci tip çatlaklar (Şekil 2.23) meydana gelecektir. Bu tip çatlakların sebebi filmde meydana gelen kohesiv ayrılmalardır (L_{c2}).



Şekil 2.23. Scratch testte oluşan ikinci tür çatlaklar (L_{c2})

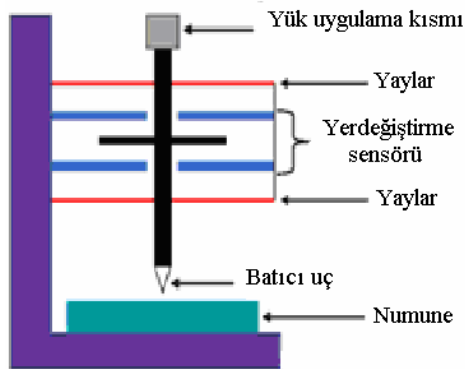
III. Kohesiv çatlaklardan sonra yüklemeye devam edildiğinde numunede adeziv ayrılmalar sonucu Şekil 2.24’de görüldüğü gibi çatlaklar oluşacak (L_{c3}) ve film taban malzemedan ayrılmış olacaktır. Bu andaki yükleme miktarına kritik yük denilir.



Şekil 2.24. Scratch testte oluşan üçüncü tür çatlaklar (Lc_3)

2.4.4.b. Indentation test

Çok yaygın olarak kullanılan bir adezyon ölçme test yöntemidir. Bu yöntemin temel prensibi kaplama ile taban malzeme ara yüzeyinde bir seri batıcı uç kullanarak çatlaklar oluşturmaktır. Batıcı uç genelde 136° açılı elmas piramit (vickers uç) veya küre biçiminde olan (rockwell C) uçlar kullanılmaktadır. Şekil 2.25’de indentation test yöntemi gösterilmektedir (Heinke *et al.* 1995).

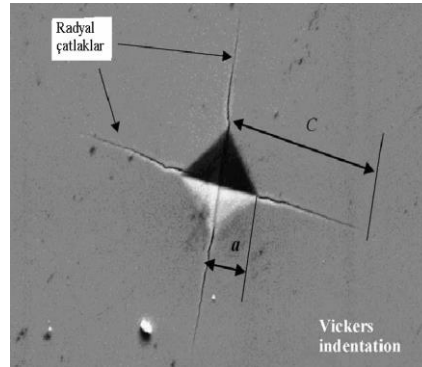


Şekil 2.25. İndentation test

Bu metotta yaygın olarak Rockwell C batıcı uç kullanılmaktadır ve bu uca ait bazı özellikler şunlardır;

- Rockwell C indentation yaygın olarak imalat sektöründe pratik olarak adezyonu kontrol için kullanılmaktadır.
- Scratch teste göre daha az donanım gerektirir ve uygulaması kolaydır.
- Taban malzeme ve kaplamanın durumuna göre farklı yüklemeler yapılmaktadır (TiN kaplama için genelde 150 g).
- Adezyonun iyi olduğu filmlerde çok az çatlaklar meydana gelmekte, zayıf adezyonlarda ise yaygın çatlaklar ve ayrılmalar oluşmaktadır. Küresel uçlu batıcı uç minimum 4 micron kalınlıktaki filmler için elverişli adezyon sonuçları vermektedir.

Indentation test yönteminde yaygın olarak kullanılan diğer bir batıcı uç ise ‘Vickers uç’ dur. Şekil 2.26’de Vickers uç’a ait örnek bir iz görülmektedir. Bu yöntemle çatlak oluşum direnci ölçülerek nitel ve yarı nicel olarak adezyon, kohezyon ve süneklik ölçülebilmektedir.



Şekil 2.26. Vickers uç’a ait örnek

Bu yöntem üç modele ayrılmıştır;

- 1) Taban malzemede çatlak olmaksızın, kaplamanın elastik ve plastik davranışları (plastic region model)
- 2) Batıcı uç tarafından kaplamanın kırılması (contact region model)
- 3) Batıcı uç tarafından kaplamanın kırılması ve batıcı ucun sebep olduğu gerilmeler ile kaplamanın kalkması (uplift model)

2.4.4.c. Diğer test yöntemleri

Scratch test ve indentation test dışında film ve taban malzeme arasındaki adezyonu belirlemek için kullanılan birçok yöntem vardır. Bunlardan yöntemlerden bazıları aşağıda kısaca bahsedilmiştir.

Four-point Test: Bu test metodunda film artan bir yük ile bükülmeye çalışılır. Örneğe bağlı akustik emisyon detektörü ile filmde meydana gelen mikro çatlaklar tespit edilir. Yükleme yapılan noktalarda kaplamanın olmaması gerekir. Test sonucu elde edilen gerilme ve akustik emisyon değerleri bir grafiğe aktararak adezyon hakkında değerlendirmeler yapılır (Ollendorf and Schneider 1998).

Pull-off Test: Bu test, kaplama ve taban malzemeye çubuklar yapıştırılarak (veya tutturularak), çubuklara kuvvet uygulamak suretiyle yapılır. Kaplamanın taban malzemeden ayrılmasıyla adezyon kuvveti ölçülür (Valli 1986).

Body-Force Metodu: Body-force yönteminde numune bir vakum ortamında manyetik alan kullanılarak yüksek hızlarda döndürülür. Kaplama sürecinde akustik ve optik mikroskoplarda çalışılıyorsa, elde edilen resimler karşılaştırılarak adezyonun zayıf olduğu bölgeler tespit edilebilmektedir (Moore 1991).

Lazer Tekniği: Bu test yönteminde yüksek enerjili lazer ışınları kullanılarak adezyon tespit edilmektedir (Fedenrv *et al.* 2003). Bu yöntemde yüksek enerjili lazer ışınları numuneye gönderilir, oluşturulan basınç şoku film ara yüzeyine doğru ilerler.

İmpact Test: Bu yöntemle film-taban malzeme bileşiminin yorulma direnci tespit edilir. Sert metal bilye tekrarlı olarak numunenin yüzeyine bastırılır. Uygulanan kuvvet straingauge tarafından kontrol edilir. Numunede meydana gelen hasar mikroskop ile tespit edilir (Ollendorf and Schneider 1998).

2.5. Taguchi Deneysel Tasarım Metodu

Deneysel tasarım yöntemlerinin amacı, incelenen sistemdeki değişimin nedenlerini araştırmak ve değişimleri ortadan kaldırmaya veya değişimlere karşı sistemi güçlendirmeye yönelik çalışmalar yapmaktır. Maliyetin düşürülmesi ve aynı zamanda kalitenin artırılması, değişkenliğin kontrol altında tutulmasıyla doğrudan ilişkilidir. Yüksek kaliteye düşük maliyetle ulaşma yolunda, önceden oluşturulmuş deney tekniklerinin yaygın olarak kullanılması, araştırmacıları bu alana yöneltmiş ve aşağıdaki yöntemleri gelişmesine yol açmıştır (Ross 1987):

- Her defasında bir faktörü değiştirerek deney yapma
- Klasik istatistiksel deney tasarımı
- a) Tam faktöriyel deney tasarımı
- b) Kesirli faktöriyel deney tasarımı
- Taguchi deney tasarımı

Bu yöntemler arasında Taguchi, geliştirdiği ortagonal diziler ve deney planları sayesinde yapılacak olan deneyleri önemli ölçüde azaltmış ve bu azalmanın sonucunda zaman ve maliyet kaybının artmasını engellemiştir.

Taguchi yöntemi, parametre, sistem ve tolerans tasarımı üzerine kurulmuş bir deney tasarım ve optimizasyon yöntemidir. Taguchi'ye göre bir ürünün kalitesi, söz konusu ürünün geliştirilmesi sonucunda oluşmaktadır. Yani, bir ürünün kalitesini o ürünün istenen özellikleri karşıladığı için, bu özellikler tasarım aşamasında ortaya konmalı ve böylece arzu edilen performansta ürünlerin üretilmesi sağlanmalıdır (Taguchi *et al.* 2005). Farklı parametrelerin farklı seviyeleri arasında optimum kombinasyonu saptamak için Taguchi yöntemi oldukça yararlı ve sıklıkla kullanılan bir yöntemdir.

Taguchi'ye göre (Ross 1987) bir ürün veya sürecin performansı;

- Kullanılacağı çevre şartlarından,
- Üretimde kullanılan bileşenlerden

etkilenir. Öyle ise, ürün veya süreç faktörlerinin optimum değerleri, ürünün veya sürecin kullanılacağı çevresel şartların ve üretimde kullanılan bileşenlerin durumları dikkate alınarak belirlenmelidir. Ürün ve süreci etkileyen faktörler ise;

- Kontrol edilebilen
- Kontrol edilemeyen

olmak üzere iki grupta toplanabilir. Taguchi deney stratejisinde, kontrol edilebilen faktörlerin optimum değerlerini belirlemek için ortagonal dizileri içeren yüksek kesirli deneyler kullanılır. Deneyler sonunda elde edilen verilerin analizi ile belirlenen optimum şartlarda doğrulama deneyleri yapılarak, beklenen sonucun elde edilip edilemeyeceği kontrol edilir (ROSS 1987). Taguchi'nin 18 farklı ortagonal dizisi geliştirdiğini belirtmektedir. Birçok problemde standart ortagonal dizilerden biri doğrudan deney planı olarak kullanılabilir. Başka bir ifade ile çok faktörlü ve/veya seviyeli deneylerin planlanmasında basitlik ve mükemmel esneklik sağlanmaktadır.

Kontrol edilemeyen faktörlerin olumsuz etkilerini belirleyip ortadan kaldırmak çok yüksek maliyetler gerektirmektedir. Oysa, bunların olumsuz etkilerini ortadan kaldıracak veya azaltacak kontrol edilebilen parametrelerin değerleri araştırmak daha avantajlı bir yoldur.

Kontrol edilebilen faktörler de performans değerine etkileri bakımından üç grupta sınıflandırılabilir:

- Kontrol Faktörleri

- Düzeltme Faktörleri
- Etkisiz Faktörler

Deneyler sonunda elde edilen performans değerleri ve performans istatistiği (signal to noise ratio) bilgileri analiz edilerek bu sınıflama yapıldıktan sonra; kontrol faktörleri yardımıyla değişkenlik azaltılır, düzeltme faktörleri yardımıyla da ortalama hedeflenen değerine getirilir. Etkisiz faktörlerin de en uygun ve en ekonomik değerleri seçilir.

Ross (1987), incelenen probleme bağlı olarak kullanılabilecek çok (60'dan fazla) sayıda performans istatistiği geliştirildiğini belirtmektedir. “Daha büyük daha iyi” durumu için geliştirilen;

$$Z_B = -10 \log \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{1}{Y_i^2} \right) \quad \text{Eşitlik (2)}$$

Ve “daha küçük daha iyi” durumu için geliştirilen

$$Z_k = -10 \log \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n Y_i^2 \right) \quad \text{Eşitlik (3)}$$

Performans istatistiği optimizasyon kriteri olarak seçilebilecek alternatiflerden ikisidir. Burada Z_B ve Z_k performans istatistiklerini, n bir deneysel kombinasyonda yapılan tekrar sayısını ve Y_i , i . deneyin performans değerini göstermektedir.

Taguchi yönteminde optimum çalışma şartlarına karşı gelen deney çalışma süresince yapılmamış olabilir. Böyle durumlarda optimum şartlara karşı gelen performans değeri, aşağıdaki toplamsal modelden yararlanılarak tahmin edilebilir (Ross 1987):

$$Y_i = \mu + X_i + e_i \quad \text{Eşitlik (4)}$$

Burada μ performans değerinin genel ortalaması, X_i , i. deneydeki parametre-seviye kombinasyonunun sabit etkisi ve e_i i deneydeki rassal hatayı göstermektedir. Eşitlik 1 deneysel veriler kullanılarak hesaplanan bir nokta tahmini olduğundan, bu değer anlamlı olup olmadığını belirlemek için güven aralığı hesaplanmalıdır. Seçilen hata seviyesindeki güven aralığı aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanabilir (Ross 1987).

$$Y_i \pm \sqrt{F_{\alpha; 1D_{F_{MSE}}} \times MSE \times \left(\frac{1+m}{N} + \frac{1}{n_i} \right)} \quad \text{Eşitlik (5)}$$

Burada F çizelge değeri, α hata seviyesi, DFMSE hata kareler ortalamasının serbestlik derecesi toplamı, m optimum çalışma şartlarının tahmininde kullanılan parametrelerin serbestlik dereceleri toplamı, N toplam deney sayısı ve n_i doğrulama deneyindeki tekrar sayısını göstermektedir. Eğer deneysel sonuçlar yüzdeler (%) ise eşitlik 1 ve 2 hesaplanmadan önce aşağıdaki eşitlik yardımıyla yüzdeler omega dönüşümü yapılır. Daha sonra ilgilenilen değerler aynı eşitlik yardımıyla ters dönüşüm yapılarak belirlenir (ROSS, 1987):

$$\Omega(db) = -10 \log \left(\frac{1}{P} - 1 \right) \quad \text{Eşitlik (6)}$$

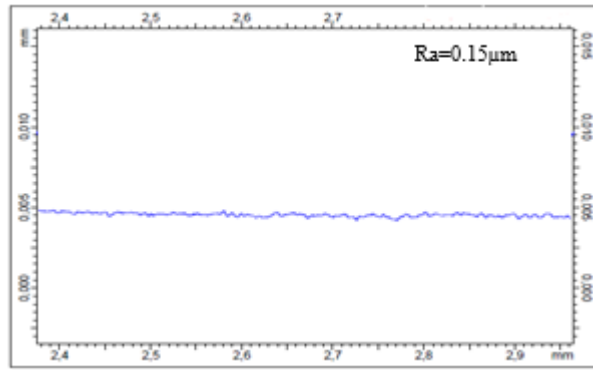
Burada $\Omega(db)$ yüzdeler değeri omega dönüşümü ile bulunan desibel değeri, P deneysel olarak elde edilen ürünün yüzdeler değerini göstermektedir.

Deneysel maliyetleri minimum düzeyde tutan Taguchi yönteminin klasik deney tasarım yöntemine göre üstünlüklerinden birisi performans değerinin ortalamasını hedeflenen düzeye getirirken, hedef civarındaki değişkenliği minimum yapmasıdır bir diğeri ise zaman ve maliyeti çok daha aza indirmesi olarak sayılabilir.

3. GEREÇ ve YÖNTEM

3.1. Taban Malzemesi ve Kaplama Öncesi Yüzey Hazırlıkları

Taban malzemesi olarak çapı 30 mm ve yüksekliği 3mm boyutlarında kimyasal bileşimleri Çizelge 3.1’ de verilen Ti6Al4V (Grade-5) alaşımları seçilmiştir. Her bir numune ayrı ayrı farklı tane boyutlu SiC zımparalar ile yüzeyleri $Ra \approx 0.1 \mu m$ pürüzlülük değerine kadar parlatılmış ve Şekil 3.1’de gösterildiği gibi yüzey pürüzlülük ölçümleri Mahr marka yüzey profilometre ile gerçekleştirilmiştir. Daha sonra numuneler aseton, etanol ve saf su ile temizlenmiştir.



Şekil 3.1. Örnek bir yüzey pürüzlülük değeri

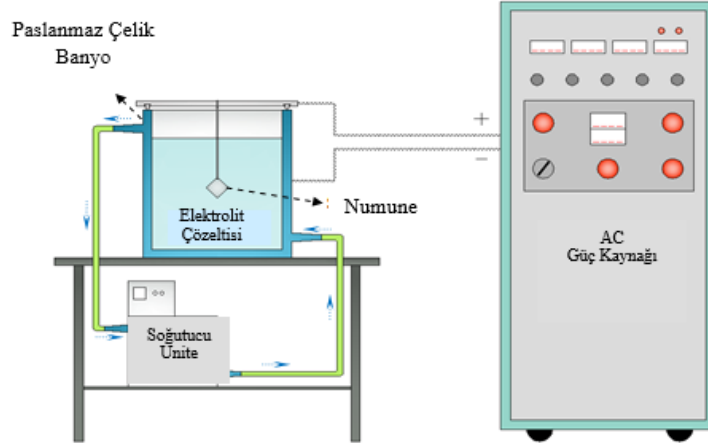
Çizelge 3.1. Taban malzemelerin kimyasal bileşimleri (% ağırlık)

	Ti	Al	V	Fe	C	N	O	H
Ti6Al4V	Bal.	6	4	0.16	0.01	0.01	0.07	0.006

3.2. MAO Yöntemi ile TiO₂ Ara Tabakasının Büyütülmesi

Ti6Al4V alaşımlarının üzerine TiO₂ ara tabakası Şekil 3.2’de şematik olarak gösterilen Plasma Technology Ltd. tarafından üretilen PEO-15 sisteminde MAO işlemi ile

gerçekleştirilmiştir. MAO işleminde kullanılan sistemin şematik resmi Şekil 3.2’de gösterilmiştir.



Şekil 3.2. MAO işleminde kullanılan sistemin şematik gösterimi

MAO yöntemi kullanılarak gerçekleştirilecek olan TiO_2 kaplama işlemi Taguchi Deney Tasarımı yöntemlerinden $L_9 (3^4)$ deney planı kullanılarak yapılmıştır. Kaplama özellikleri üzerinde etkili olan frekans, voltaj, kaplama süresi, ve vuruş oranı (duty cycle) proses parametreleri olarak seçilmiştir. Ti6Al4V taban malzemeleri üzerine MAO yöntemi ile TiO_2 büyütebilmek için elektrolit olarak kullanılan KOH , Na_2HPO_4 ve Na_2SiO_3 sulu çözeltisinde AC güç kaynağı kullanılarak bipolar modda gerçekleştirilmiştir. Tüm deneylerde numune anot, paslanmaz çelik banyo duvarı da katot olarak kullanılmıştır. Proses boyunca elektrolit karıştırılmış ve 30°C 'lık sıcaklığın üzerine çıkmaması için banyo duvarları içerisinden geçirilen şebeke suyu ile soğutulmuştur. MAO prosesi üzerinde etkili olan parametrelerin seviyelerinin optimizasyonu için Taguchi $L_9(3^4)$ deney planına göre dokuz farklı deney, seçilen proses parametrelerinin çeşitli seviyelerinde gerçekleştirilmiştir. Çizelge 3.2’de seçilen proses parametreleri ve seviyeleri, Çizelge 3.3’de ise Taguchi $L_9(3^4)$ deney planı gösterilmiştir. MAO prosesinden sonra kaplanmış numuneler saf su ve alkol ile yıkanarak kurutulmuştur.

Çizelge 3.2. MAO işlemi için kaplama parametreleri ve seviyelerdeki değerleri

Parametreler		Seviyeler		
		1	2	3
<i>K</i>	Frekans (Hz)	300	250	150
<i>L</i>	Voltaj (V)	450/-40	450/-80	450/-150
<i>M</i>	Kaplama Süresi(dk)	45	30	15
<i>N</i>	Vuruş Oranı (%)	20	10	8

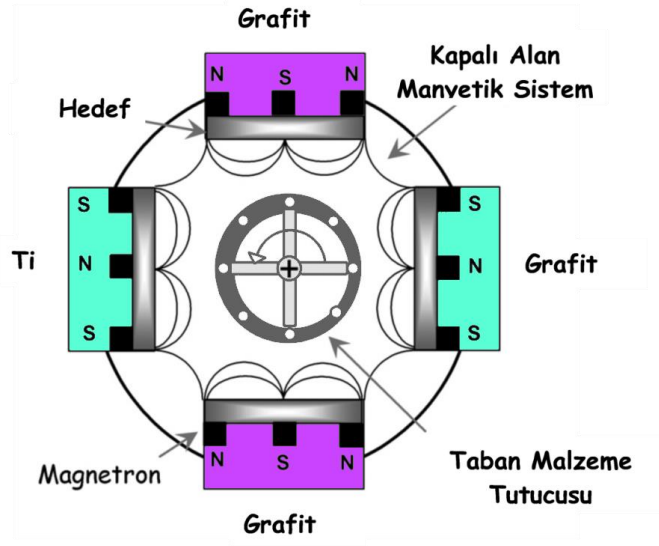
Çizelge 3.3. Taguchi $L_9(3^4)$ ortogonal deney planı

Deney No	Parametreler Seviyeleri			
	<i>K</i>	<i>L</i>	<i>M</i>	<i>N</i>
1	1	1	1	1
2	1	2	2	2
3	1	3	3	3
4	2	1	2	3
5	2	2	3	1
6	2	3	1	2
7	3	1	3	2
8	3	2	1	3
9	3	3	2	1

3.3. CFUBMS Yöntemi ile Ti-DLC Kaplamaların Büyütülmesi

Ti6Al4V taban malzemeler üzerine kapalı alan dengesiz manyetik sıçratma (CFUBMS) yöntemi ile Ti-DLC kaplama işlemi, Teer Coatings Ltd. (Teer UK Patent 1991) tarafından üretilen fiziksel buhar kaplama (PVD) sisteminde gerçekleştirilmiştir. Ayrıca

yapısal analizlerde kullanılmak amacıyla silikon taban malzemeler üzerine de Ti-DLC kaplamalar büyütülmüştür. Ti-DLC kaplama işleminde kullanılan sistemin şematik resmi Şekil 3.3’de gösterilmiştir. Ti6Al4V taban malzemeleri üzerine CFUBMS ile Ti-DLC büyütebilmek için hedef malzemesi olarak bir adet titanyum ve üç adet grafit hedef kullanılmıştır. Kaplama işlemi boyunca grafit ve titanyum hedefler arasında kaplanacak olan taban malzemeler 2 dev/dk’lık bir hızla döndürülmüştür. Kaplama işleminin başlangıcında yüzeyler üzerinde bulunan kirlilikleri temizlemek için 20 dakikalık iyon temizleme işlemi uygulanmıştır.



Şekil 3.3. Kapalı alan dengesiz manyetik sıçratma (CFUBMS) kaplama ünitesinin şematik gösterimi

Kapalı alan dengesiz manyetik sıçratma (CFUBMS) tekniği kullanılarak gerçekleştirilecek olan Ti-DLC kaplama işlemi Taguchi Deney Tasarımı yöntemlerinden $L_9(3^4)$ deney planı kullanılarak yapılmıştır. Kaplama özellikleri üzerinde etkili olan frekans, taban malzeme gerilimi, titanyum hedef akımı ve grafit hedef akımı proses parametreleri olarak seçilmiştir. Ti6Al4V taban malzemelerinin CFUBMS tekniği ile kaplanması için darbeli doğru akım (pulsed-dc) modunda gerçekleştirilmiştir. Kaplama işlemlerinde 3.10^{-3} Torr çalışma basıncı, 2,5 μs görev zamanı ve 60 dakikalık kaplama süresi sabit parametreler olarak seçilmiştir. Taguchi $L_9(3^4)$ deney planına göre dokuz farklı deney, seçilen proses parametrelerinin çeşitli

seviyelerinde gerçekleştirilmiştir. Parametreler ve seviyeleri Çizelge 3.4’de, Taguchi $L_9(3^4)$ deney planı ise Çizelge 3.5’de verilmiştir.

Çizelge 3.4. DLC işlemi için kaplama parametreleri ve seviyeleri

Parametreler		Seviyeler		
		1	2	3
<i>K</i>	Frekans (Hz)	175	200	250
<i>L</i>	Taban Malzeme Gerilimi (V)	-75	-100	-150
<i>M</i>	Ti-Hedef Akımı (A)	0,5	1	1,5
<i>N</i>	Grafit Hedef Akımı (A)	2,5	3	3,5

Çizelge 3.5. Taguchi $L_9(3^4)$ ortogonal deney planı

Deney No	Parametreler Seviyeleri			
	<i>K</i>	<i>L</i>	<i>M</i>	<i>N</i>
1	1	1	1	1
2	1	2	2	2
3	1	3	3	3
4	2	1	2	3
5	2	2	3	1
6	2	3	1	2
7	3	1	3	2
8	3	2	1	3
9	3	3	2	1

3.4. Taban Malzemeler Üzerine Dupleks Yüzey İşleminin Uygulanması

Taguchi deney tasarım yöntemi kullanılarak bir deney serisi oluşturulan ve Ti6Al4V taban malzemeler üzerine büyütilen TiO₂ kaplamalar sistematik bir şekilde değerlendirilmiş ve her bir şarta ait sonuçlar adezyon özellikleri bakımından optimize edilmiştir. Optimum şartları belirlenen parametrelerin seviyelerine göre doğrulama deneyi yapılmış ve sonuçta en yüksek adezyon değerine ulaşılmıştır. Bu deney sonucuna göre belirlenen şartlarda MAO yöntemiyle yeni kaplamalar yapılmış ve her bir örnek üzerine yine taguchi optimizasyon yöntemine uygun olacak şekilde Çizelge 3.4’de gösterilen kaplama şartlarında ve Çizelge 3.5 de gösterilen 9 farklı deney planına göre Ti-DLC kaplaması yapılarak dupleks kaplamalar elde edilmiştir.

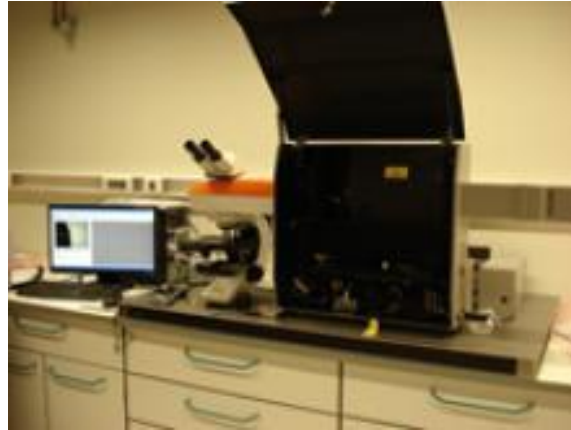
3.5. Yapısal Analizler

MAO işlemleri öncesi ve sonrası yapı içerisinde bulunan fazların tespit edilmesi ve bu fazlarda nasıl bir değişimin meydana geldiğini araştırmak için X-Ray difraktometresi kullanılmıştır. Numune taban malzemeleri üzerinde oluşturulmuş oksit tabakasının XRD ölçümleri Şekil 3.4’de gösterilen, $\lambda=1.5404 \text{ \AA}$ dalga boyunda Cu-K α kaynaklı Rigaku-2200D/Max difraktometre cihazı ile yapılmıştır. Ölçüm değerleri, 20–90° tarama aralığında, 2,5 derece/dak tarama hızında ve 0,1 derece tarama adımında gerçekleştirilmiştir. XRD ölçümleri sırasında filamente 30 kV ve 10 mA’lık bir enerji uygulanmıştır. Yansımalar mevcut standart JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) pik listeleri ile karşılaştırılarak değerlendirilmiştir.



Şekil 3.4. X Işını difraktometre

CFUBMS tekniği ile kaplanan Ti-DLC ve dubleks kaplamaların faz analizleri ise DLC kaplamanın amorf yapısından dolayı XRD yöntemiyle tesbit edilememiştir. Bu kaplamalara ait faz analizleri Şekil 3.5’de gösterilen Renishaw inVia Reflex marka Raman spectrometre ile 25 mW güç ve 532 nm dalga boyuna sahip lazer güç kaynağı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

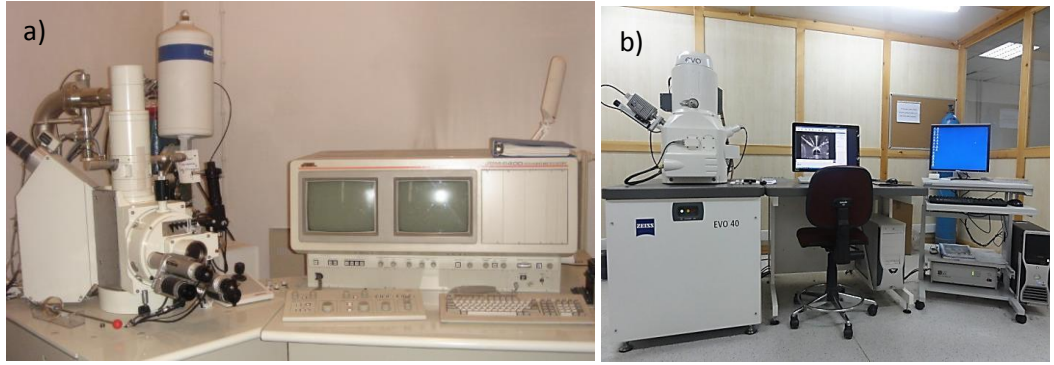


Şekil 3.5. Raman Spektrometre

3.6. SEM Analizleri

MAO, Ti-DLC ve dubleks kaplama işlemleriyle kaplanmış numuneler ile kaplama işlemi görmeyen Ti6Al4V numunelerin yüzey topografyası ve aşınma izleri Şekil 3.6-

a'da gösterilen SEM-Jeol 6400 marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yapılmıştır. Ayrıca kaplamalara ait kalınlık belirlenmesi için kesit görüntüleri yine SEM ile gerçekleştirilmiştir. Ti-DLC işlemi sonrası yapı içerisinde bulunan elementlerin yüzde miktarları Şekil 3.6-b'de gösterilen Zeiss-EVO LS10 marka SEM- EDS cihazıyla tespit edilmiştir.



Şekil 3.6. Taramalı elektron mikroskopları (SEM-EDS)

3.7. Sertlik Deneyleri

MAO, Ti-DLC ve dubleks kaplama işlemleriyle kaplanmış numuneler ile kaplama işlemi görmeyen Ti6Al4V numunelerin sertlik ölçümleri Şekil 3.7 de gösterilen Shimadzu DUH- W201 model Dinamik Mikro Ultra Sertlik (DUH veya İndentasyon) Cihazı ile tesbit edilmiştir. 0.1 µm yarıçaplı Vickers batıcı uc 10 mN'luk bir yük uygulanarak indentasyon metoduyla çalışma yapılmıştır.



Şekil 3.7. DUH sertlik ölçme cihazı

3.8. Üç Boyutlu (3D) Yüzey Profilometresi

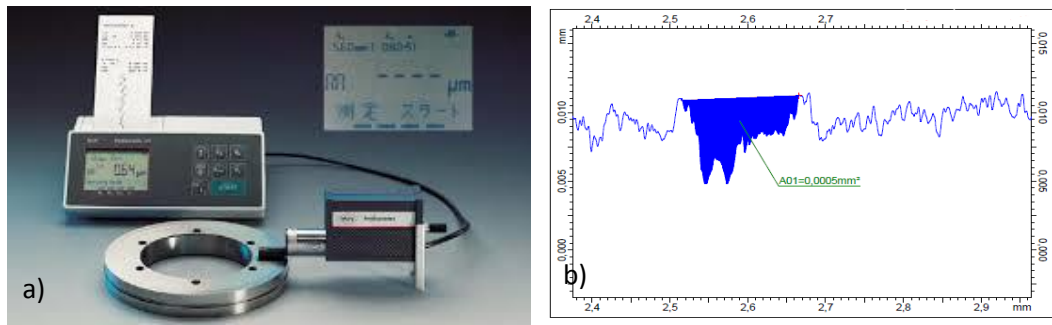
MAO, Ti-DLC ve dubleks kaplama işlemleriyle kaplanmış numuneler ile kaplama işlemi görmeyen Ti6Al4V numunelerin aşınma deneyleri sonrası yüzeylerinde oluşan aşınma izlerinin 3D görüntüleri Şekil 3.8’de gösterilen Ambios XP-2 marka yüzey profilometresi ile incelenmiştir.



Şekil 3.8. Üç boyutlu (3D) yüzey profilometresi

3.9. Yüzey Profilometresi

Aşınma deneyleri sonrasında, Şekil 3.9-a da gösterilen Mahr Yüzey Profilometre kullanılarak aşınma izlerinin çevresinden 8 adet Şekil 3.9-b'deki gibi aşınma profili elde edilmiştir. Aşınma profilinin iz boyunca kesitte aynı olduğu varsayılp çevreden alınan profillerin ortalaması alınarak aşınma hacmi hesaplanmıştır.



Şekil 3.9. a) Yüzey profilometresi b)Tribo-test sonrası aşınmış bölge yüzey profili

Şekil 3.9-b'de gösterildiği gibi aşınmış alan, aşınma mesafesi ile çarpılarak aşınma hacmi belirlenmiş ve kaplamanın aşınma oranı aşağıdaki eşitlikler vasıtasıyla belirlenmiştir.

Kaplamanın Aşınma Oranı=Aşınan hacim/(Uygulanan yük*Aşınma mesafesi) Eşitlik (7)

Aşınma Mesafesi=Aşınma izinin çevresi*Dönme devri*Aşınma zamanı Eşitlik (8)

3.10. Aşınma Deneyleri

MAO, Ti-DLC ve dubleks kaplama işlemleriyle kaplanmış numuneler ile kaplama işlemi görmeyen Ti6Al4V numunelerin tribolojik özelliklerini incelemek için Şekil 3.10'da gösterilen Teer-POD2 pin-on-disk aşınma cihazı kullanılmıştır. Çizelge 3.6'da gösterilen deney şartlarında aşınma deneyleri gerçekleştirilmiştir. Aşınma deneyleri sırasında BF2 yük algılayıcı (load transducer) yardımıyla algılanan sürtünme kuvvetleri, bilgisayar ortamına atılarak sürtünme kuvveti-zaman ve sürtünme katsayısı-zaman

grafikleri şeklinde elde edildi.



Şekil 3.10. Teer- POD2 pin-on-disk aşınma cihazı

Çizelge 3.6. Aşınma deney şartları

PARAMETRELER	DENEY ŞARTLARI
Uygulanan yük, (N)	2
Hız, (mms^{-1})	5
İz çapı, (mm)	6
Ortam	Atmosfer
Sıcaklık, $^{\circ}\text{C}$	22
İzafi nem, (%RH)	45-55
Süre, (sn)	300
Küre çapı, (mm)	6

3.11. Korozyon Deneyleri

MAO, Ti-DLC ve dubleks kaplama işlemleriyle kaplanmış numuneler ile kaplama işlemi görmeyen Ti6Al4V numunelerin korozyon deneyleri %3,5 NaCl çözeltisi içinde normal atmosfer şartlarında ve Şekil 3.11’de gösterilen Wenking-PGS9S polarizasyon

test cihazında gerçekleştirilmiştir. Polarizasyon ölçümleri; Ag/AgCl referans elektrot (RE), karşıt elektrot (CE) olarak platin tel ve çalışma elektrotu (WE) deney numunesi kullanılarak üç elektrot tekniğine göre yapılmıştır. Numune açık devre potansiyeline erişinceye kadar yaklaşık 30 dakika bekletilmiştir. Daha sonra numuneler -1000/950 mV potansiyel aralığı içinde 1mV/sn'lik tarama hızında potansiyodinamik olarak polarize edilmiştir.

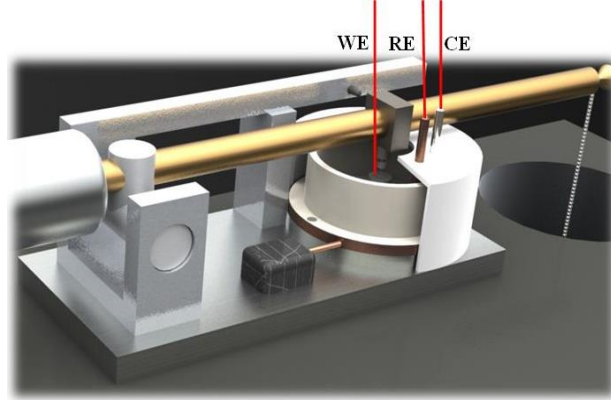


Şekil 3.11. Korozyon deney düzeneğinin şematik gösterimi

3.12. Tribokorozyon Deneyleri

MAO, Ti-DLC ve dubleks kaplama işlemleriyle kaplanmış numuneler ile kaplama işlemi görmeyen Ti6Al4V numunelerin tribokorozyon deneyleri Teer-POD-2 pin on disk aşınma cihazına uygun olarak dizayn edilen, polimer malzemeden üretilen korozyon hücresi içerisinde yapılmıştır. Yüzeylerin elektrokimyasal davranışlarını kontrol etmek için AMETEK PAR VersaSTAT3 Potansiyostat kullanılmıştır. Tribokorozyon deneylerinde, yüksek sertliğe, yüksek aşınma direncine, kimyasal reaksiyona girmemesi ve yalıtkan olması nedeniyle karşı elaman olarak 5mm çapında Al₂O₃ bilye kullanılmıştır. Tüm tribokorozyon deneyleri oda sıcaklığında, 2N'luk sabit yük altında ve %3,5 NaCl çözeltisi içerisinde gerçekleştirilmiştir. Tribokorozyon deneylerinin gerçekleştirildiği üç elektrotlu elektrokimyasal hücre ile modifiye edilen Teer-POD-2 pin on disk aşınma cihazı Şekil 3.12'de gösterilmiştir. Tribokorozyon deneylerinde kullanılan parametreler Çizelge 3.7'de verilmiştir. Tasarlanan bu tribokorozyon hücresinde numune çalışma elektrotu (WE), Ag/AgCl çubuk referans elektrotu (RE) ve platin çubuk ise karşıt elektrot (CE) olarak kullanıldı. Tribokorozyon

deneyleri OCP ve potansiyostatik olmak üzere iki şekilde yapılmıştır.



Şekil 3.12. Tribokorozyon deney sistemi

Çizelge 3.7. Tribokorozyon deneyleri için belirlenen deney parametreleri ve şartları

Parametreler	Deney Şartları
Tribokorozyon sistemi	Elektrokimyasal hücreli pin on disk aşınması
Çözelti	% 3,5 NaCl
Uygulanan Yük (N)	2
Bilye Çapı (mm)	5
Bilye Malzemesi	Al ₂ O ₃
Hız, (dev./dak.)	100
İz Çapı (mm)	5
Toplam Deney Süresi (sn)	1800

3.13. Çizme (Scratch) Testleri

MAO, Ti-DLC ve dubleks kaplamaların, kaplama-taban malzeme adhezyon ölçümleri Şekil 3.13’de gösterilen CSM Instruments tarafından üretilen Revetester test cihazı ile yapılmıştır. Adhezyon testleri 200 µm yarıçaplı Rockwell-C koni elmas batıcı uç kullanılarak 10 mm/dk bir kayma hızında ve 100N/dk artan yük altında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.13. Adhezyon ölçümü için kullanılan çizme test cihazı

3.14. Deney Parametrelerinin Optimizasyonu

Taguchi Deney Tasarım Yöntemine göre optimizasyon işlemi büyütülen kaplamaların adhezyonu üzerine odaklanmıştır. Tez çalışması kapsamında büyütülen oksit kaplamalar, Ti-DLC kaplamalar ve dubleks kaplamalar üzerinde çizme testleri yapıldıktan sonra, toplanan veriler ANOVA-TM paket programı kullanılarak analiz edilmiştir. Optimizasyon kriteri olarak ise “performans istatistiği” seçilmiştir. Parametrelerin optimizasyon kriteri üzerindeki etkilerini gözlemleyebilmek için literatür çalışmaları incelenmiş ve çizme (scratch) test sonuçlarına göre kaplamaların adhezyon testlerinde kritik yük olarak Lc_2 değeri esas alınmıştır. Lc_2 kritik yük değeri için “daha büyük daha iyi” performans istatistikleri kullanılmıştır. Çalışma sonucunda Lc_2 değerinin en iyi olduğu deney şartları belirlenmeye çalışılmıştır. Her parametrenin optimizasyon kriteri üzerindeki etkisi hesaplanmış ve performans istatistiği grafikleri ve çizelgeleri elde edilmiştir. “Daha büyük daha iyi” performans istatistiğine göre grafiklerdeki maksimum noktaların sayısal değeri; ilgili parametrenin en iyi değerini, minimum noktaların sayısal değeri ise en kötü değerini gösterecek şekilde optimizasyon işlemi tamamlanmıştır.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. MAO Yöntemi ile Ti6Al4V Taban Malzemeler Üzerine Büyütülen TiO₂ Kaplamaların Yapısal, Adezyon, Korozyon, Aşınma, Tribokorozyon, Sertlik Özelliklerinin İncelenmesi ve Adezyon Özelliklerinin Optimizasyonu

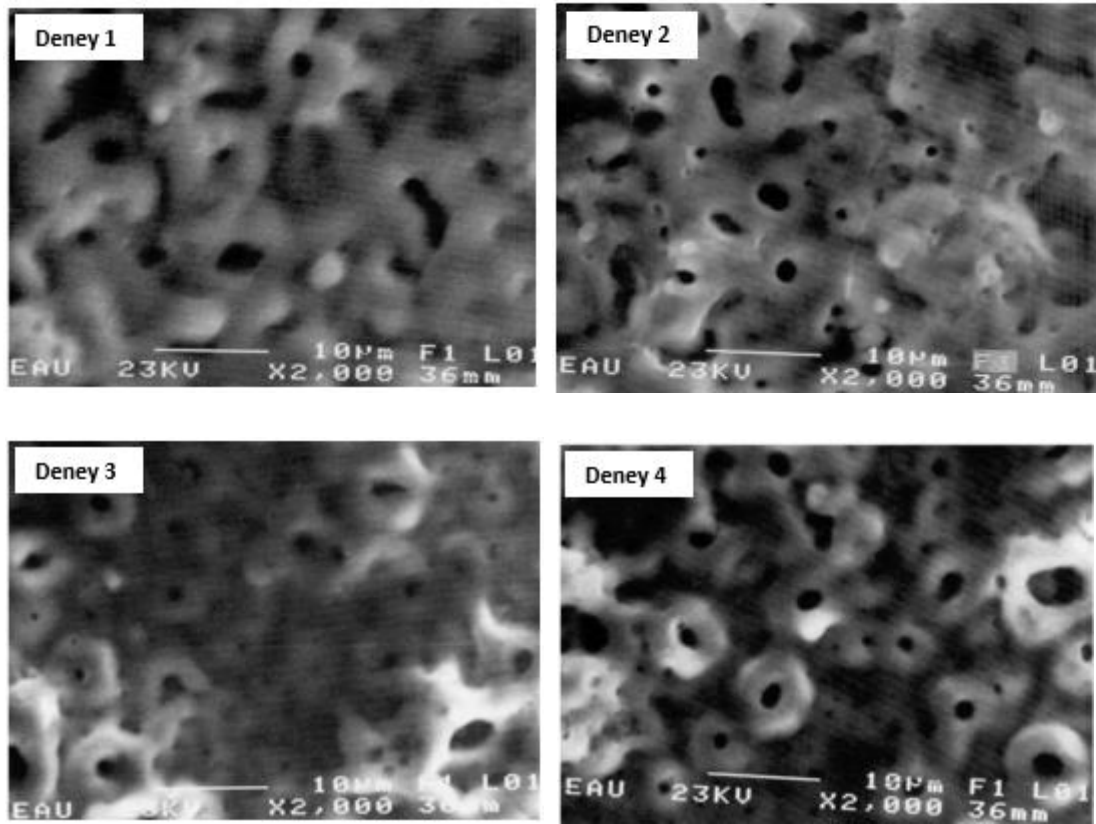
4.1.1. Kaplamaların yapısal karakterizasyonu

Taguchi L₉ (3⁴) deney planına göre Ti6Al4V alaşımları üzerine uygulanan MAO işlemi sonrası elde edilen kaplamaların yüzey morfolojileri ve örnek kesit görüntüleri Şekil 4.1 ve 4.2’de verilmiştir. MAO prosesinin doğasından kaynaklanan mikro boşalma (microdischarge) fenomenine bağlı olarak taban malzeme üzerine büyütülen kaplamaların pürüzlü bir yüzeye, değişik boyutlarda çok sayıda mikro ergimelerden kaynaklanan volkan görünümlü oluşumlara ve bazı büyük oluşumların uçlarında çok sayıda dairesel mikro gözeneklere sahip olduğu gözlenmiştir. Kaplama prosesi sırasında meydana gelen bölgesel erime ve bunu takip eden katılaşma izinin dairesel bir yol izlemesi kaplamada oluşan gözeneklerin hemen hemen dairesel bir geometriye sahip olmasına neden olur (Wang *et al.* 2006, Zhang *et al.* 2012). Kaplamaların yüzey morfolojileri incelendiğinde bu dairesel gözenekler Şekil 4.2’de açık bir şekilde görülmektedir. Bu gözeneklerin daha büyük büyütme oranlarındaki örnek görüntüleri, Deney 8 şartlarında büyütülen kaplamaların SEM yüzey morfoloji resimlerinin sağ köşesinde gösterilmiştir. MAO prosesi, polarizasyon potansiyelinin kritik bir değeri aşmasıyla oluşan ilave plazma boşalma (discharge) şartları altında sulu elektrolitik çözelti içerisinde metal ve alaşımların konvansiyonel anodik oksidasyonuna dayanmaktadır. Oluşan bu boşalma (discharge), kaplama ürünlerinin biçimlenmesini sağlayan boşalma (discharge) kanalı içerisinde lokalize edilmiş yüksek basınç ve yüksek sıcaklığa neden olmaktadır. Böylece erimiş durumdaki ürünler elektrolit tarafından hızlı bir şekilde soğutulur ve kanalların içinde katılaşma sağlanır ve kanallar dolmaya başlar. Buna rağmen erime neticesinde oluşan ürünlerin kanalları eksik doldurması ve proses esnasında ortaya çıkan gazların dışarı doğru çıkmasından dolayı kanalların dış ağzında derin olmayan gözenekler oluşur (Xue *et al.* 1998; Xue *et al.* 2000; Krishna *et al.* 2003,

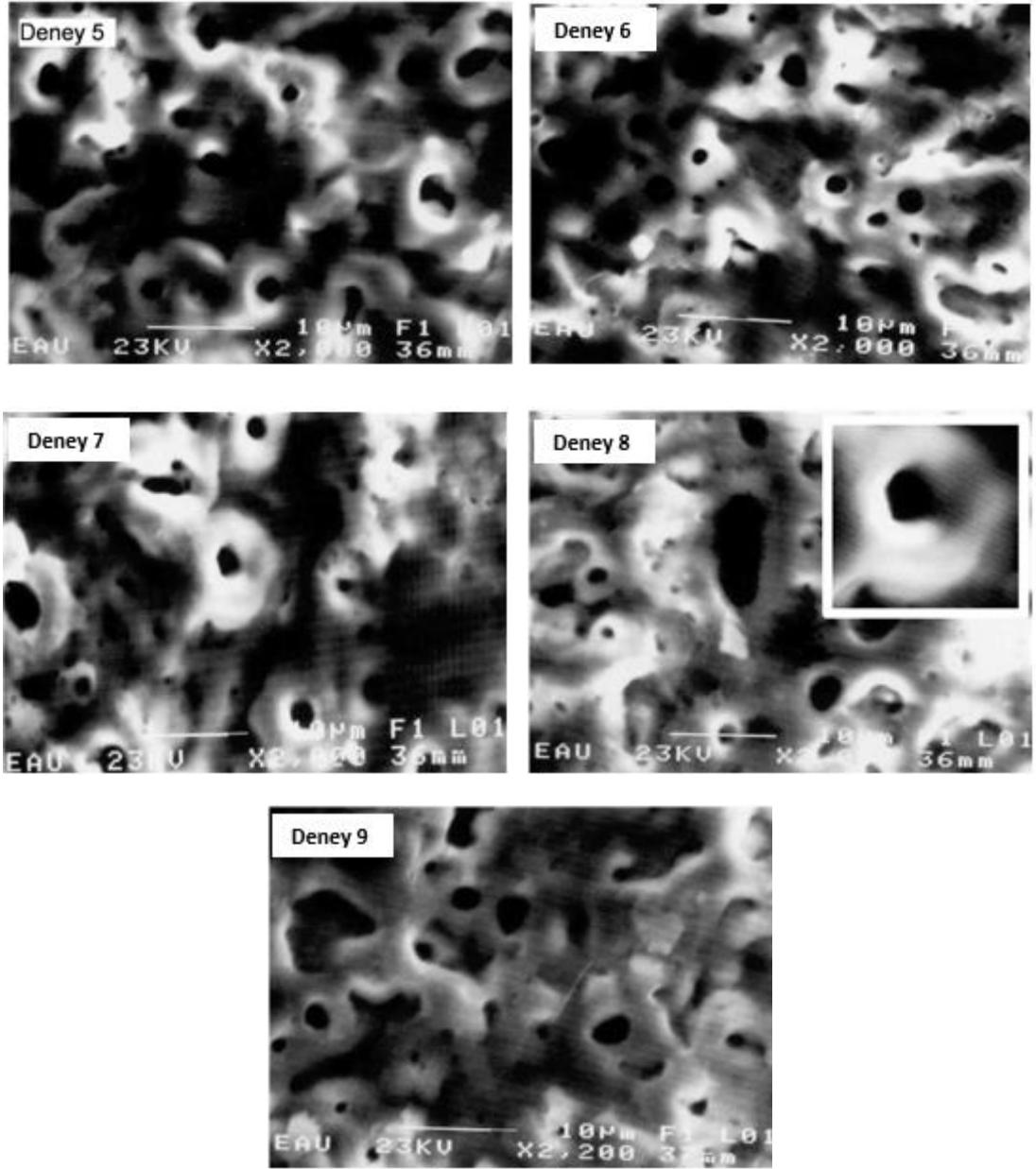
Zhang *et al.* 2012,). Şekil 4.1 ve 4.2’deki SEM görüntüleri incelendiğinde gözeneklerin boyutlarının ve yüzey üzerindeki dağılımlarının deney parametrelerine bağlı olarak değiştiği gözlenmiştir. Ti6Al4V alaşımı üzerine büyütülen kaplama parametrelerinin seviyelerine bağlı olarak mikro/mikronaltı değerleri arasında değişen gözenek boyutları ve uniform/uniform olmayan gözenek dağılımları elde edilmiştir. Gözeneklerin uniform ve uniform olmayan dağılımındaki bu farklılıkların nedeni ark kanalları içerisindeki lokal ergimelerden ve erimiş malzemenin dağılımından kaynaklandığı ileri sürülmektedir (Parfenov *et al.* 2007, Matykina *et al.* 2007). Mikro ark prosesinin başlangıcında taban malzeme yüzeyinde oluşan oldukça ince ve uniform bir yapı, çok sayıda meydana gelen mikro boşanmalar sayesinde elde edilir. Başlangıçta oluşan bu gözeneklerin boyutları oldukça küçük ve daha uniformdur. Prosesin devam etmesi ile mikro boşanmaların sayısı gittikçe azalır ve bireysel mikro boşanmalar başlar. Daha sonra kaplama süresinin artması ile uniform olmayan daha geniş gözenekler elde edilir. Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde yüzeydeki porların yapısı üzerinde kaplama parametrelerinin etkili olduğu açık bir şekilde belirtilmiştir (Krishna *et al.* 2003, Yerokhin *et al.* 2002, Yerokhin *et al.* 1999, Bayatia *et al.* 2010, Zhang *et al.* 2012). Frekans, voltaj ve işlem süresi değerlerinin kaplama morfolojisi üzerinde ki etkisi oldukça belirgindir (Matykina *et al.* 2007, Bayatia *et al.* 2010, Zhang *et al.* 2012). Yüksek frekans değerlerinde ve vuruş oranlarında büyütülen kaplamaların yüzeylerinde oluşan porlar daha küçük çaplara sahiptir. Şekil 4.1’de gösterildiği gibi Deney 3 şartında büyütülen TiO₂ tabakası en yoğun ve küçük çaplı porlara sahip olduğu belirlenmiştir. Bu şartlarda büyütülen kaplama, frekans ve voltaj değerlerinin en yüksek olduğu, kaplama süresi ve vuruş oranı değerlerinin ise en düşük değerleri aldığı şartlarda gerçekleştirilmiştir.

Diğer taraftan Şekil 4.3 ve 4.4 de, Taguchi deney planına göre büyütülen kaplamaların kesit görünüşlerini içermektedir. Bilindiği gibi MAO ile büyütülen kaplamalar üç farklı bölgeden oluşmaktadır. Bu bölgeler; ince geçiş bölgesi, fonksiyonel ana bölge ve kayıp porozlu bölge olarak adlandırılmaktadır. Şekil 4.3 de gösterilen kesit görüntüsünde de belirtildiği gibi 1. bölge taban malzeme üzerinde büyüyen yoğun “ince geçiş bölgesi”, bu tabakayı izleyen 2. bölge yoğun “fonksiyonel ana bölge” ve en dışta oluşan 3. bölge

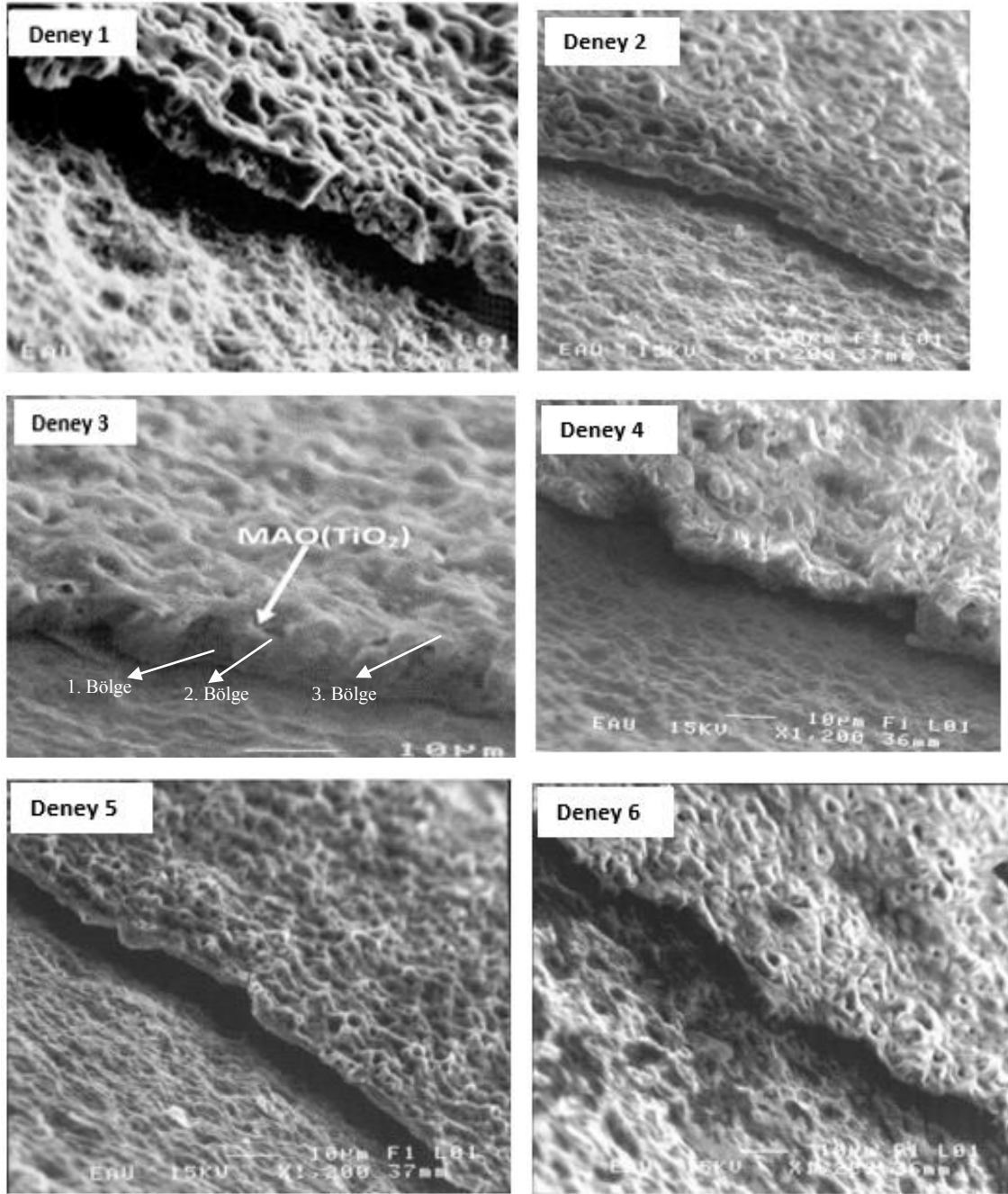
ise yoğun olmayan gözenek içeren “kayıp porozlu bölge” olarak sıralanmaktadır. Kaplama ve taban malzeme arasındaki bölge geçiş tabakası olup kuvvetli bir şekilde taban malzemesine bağlanır. Deney parametrelerinin farklı seviyelerine bağlı olarak 10-20 μm arasında değişen kaplama kalınlıkları elde edilmiştir (Şekil 4.3 ve 4.4). Kaplama parametre seviyelerinin tabaka kalınlıkları üzerinde etkili olduğu gözlenmiştir. Ayrıca geçiş bölgesine en yakın olan yoğun fonksiyonel ana bölgenin kalınlığının da kaplama parametrelerine bağlı olarak değiştiği gözlenmiştir. Bu ana bölgenin en dıştaki kayıp bölge ile karşılaştırıldığında daha kusursuz bir yapıya ve daha az sayıda gözeneklere sahip olduğu gözlenmiştir. En kalın yoğun fonksiyonel ana tabaka Deney 3 şartlarında elde edilmiştir. En dış yoğun olmayan tabaka oldukça poroz ve kırılğan bir yapıya sahiptir. Bu özelliğinden dolayı yüzeyde ince yüzey çatlakları oluşabilmektedir. Ancak bu oluşabilecek ince yüzey çatlakları fonksiyonel ara tabakaya nüfüs etmemektedir (Parfenow et al. 2007; Lee et al. 2009, Tillous et al. 2009).



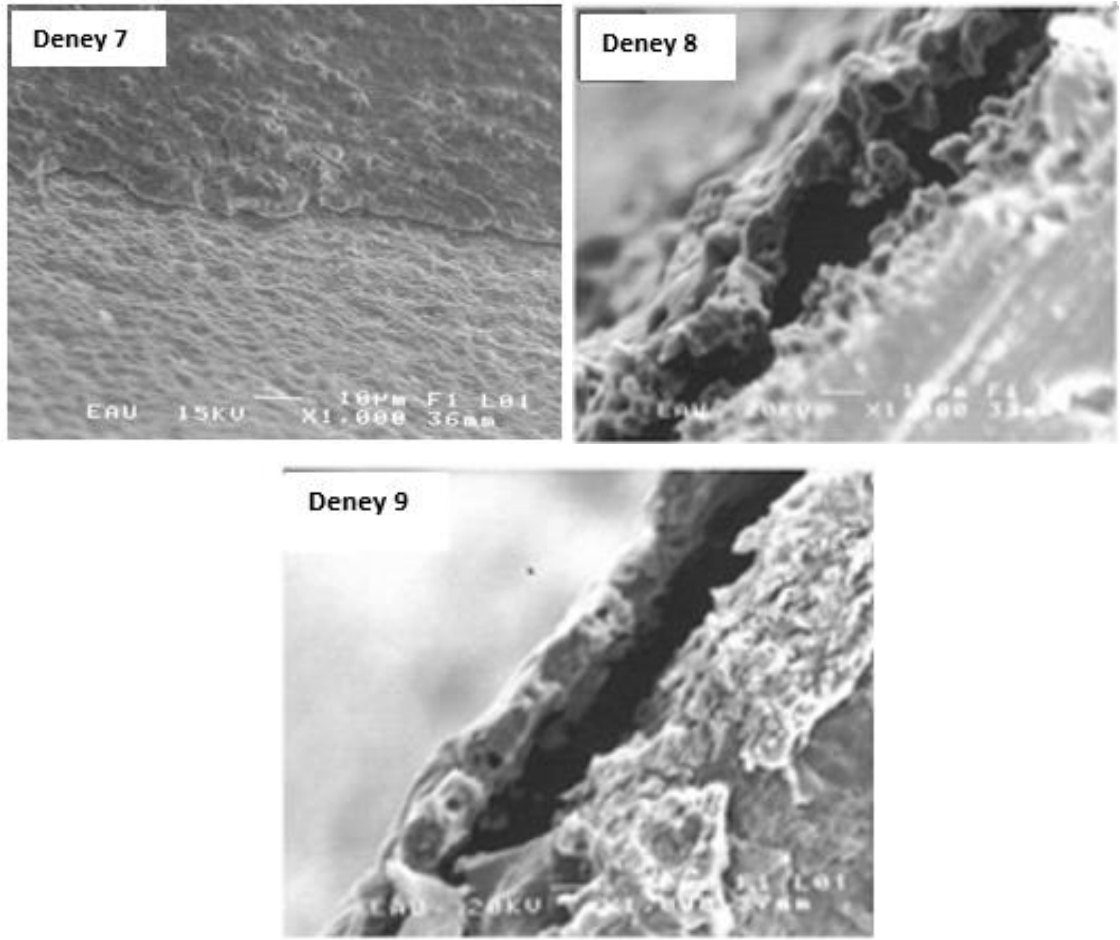
Şekil 4.1. Ti6Al4V alaşımı üzerine MAO işlemi ile Deney1-2-3 ve 4 parametresinde büyütülen kaplamaların yüzey morfolojileri ve kesit görüntüleri



Şekil 4.2. Ti6Al4V alaşımı üzerine MAO işlemi ile Deney 5-6-7-8 ve 9 parametresinde büyütülen kaplamaların yüzey morfolojileri ve kesit görüntüleri



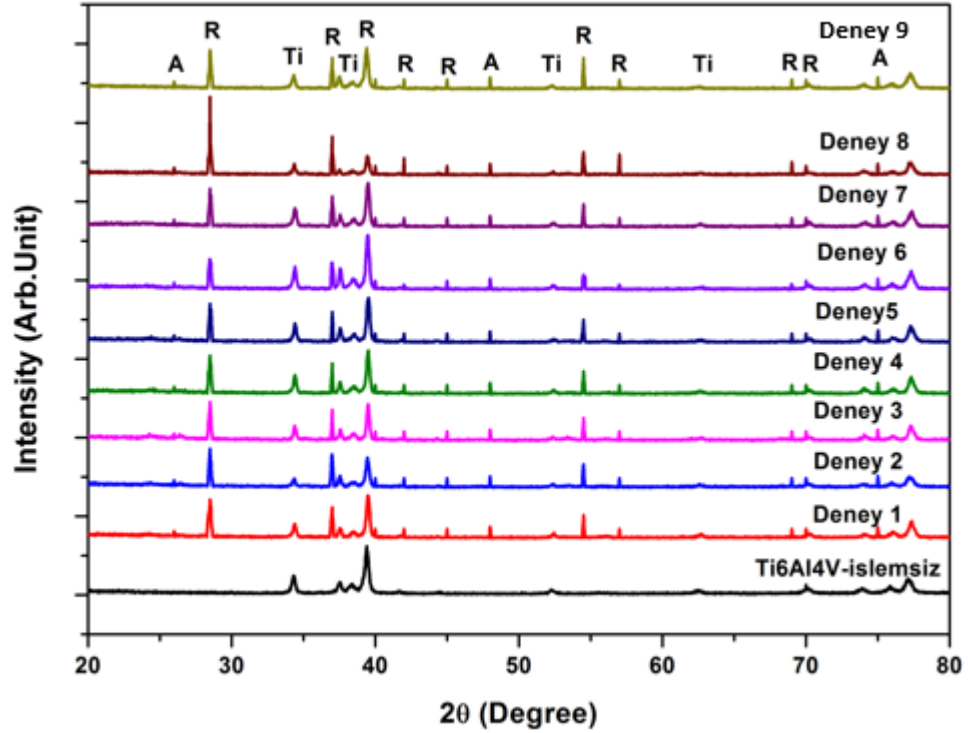
Şekil 4.3. Ti6Al4V alaşımı üzerine MAO işlemi ile Deney 1-2-3-4-5 ve 6 parametresinde büyütülen kaplamaların kesit görüntüleri



Şekil 4.4. Ti6Al4V alaşımı üzerine MAO işlemi Deney 7-8 ve 9 parametresinde büyütülen kaplamaların kesit görüntüleri

MAO prosesi ile Taguchi Deney Planına göre farklı parametrelerde büyütülen kaplamaların XRD grafikleri Şekil 4.5’de verilmiştir. MAO işlemi ile büyütülen TiO_2 ’nin farklı kristal yapılarda büyüdüğü literatürde detaylı bir şekilde verilmektedir. Anataz, rutile ve brookite kristal yapısında büyüyen TiO_2 ’nin termodinamik olarak en kararlı yapısı rutile fazıdır. MAO ile büyütülen kaplamalar düşük sıcaklıklarda yarı kararlı faz olan anataz ve yüksek sıcaklıklarda kararlı rutil fazından oluşmaktadır (Wang *et al.* 2004; Wang *et al.* 2005; Wang *et al.* 2006; Yerokhin *et al.* 2002; Yao *et al.* 2008; Yerokhin *et al.* 2002). Ayrıca bu fazlara ilave olarak kaplama işleminde kullanılan çözeltinin kimyasal bileşimine bağlı olarak farklı fazlarda elde edilebilir. Ancak bu fazların XRD ile tespit edilmesi oldukça zordur. Şekil 4.5’de dokuz farklı deney şartında büyütülen kaplamaların XRD grafikleri incelendiğinde; deney parametrelerine

ve seviyelerine bağılı olarak farklı yoğunluklarda TiO_2 'yi karakterize eden rutile ve anataz fazlarına rastlanmıştır. Kaplama süresi ve voltajın anataz ve rutile fazlarının kristalizasyonu üzerinde en etkin parametreler olduğu literatürden bilinmektedir. Tüm deney şartlarında TiO_2 tespit edilmiştir. Ancak Deney 2, Deney 3 ve Deney 4 şartlarında büyütülen TiO_2 fazları; $2\theta=28^\circ, 37^\circ, 40^\circ, 42^\circ, 45^\circ, 54,5^\circ, 57^\circ, 69^\circ$ ve 70° 'de rutil fazlarının literatüre benzer olarak yüksek yoğunlukta olduğu gözlenmiştir ve $2\theta=26^\circ, 48^\circ$ ve 75° 'de ise anataz piklerine rastlanmıştır. Diğer taraftan kaplama voltajı açısından incelendiğinde en yüksek voltaja sahip olan deney şartlarında büyütülen kaplamalarda da benzer yüksek yoğunlukta rutil fazlarına rastlanmıştır. Kararlı rutil fazının oluşumunda yüksek voltaj değerinin etkisi MAO işlemi sırasında boşalma kanalları içerisindeki sıcaklığın ve basıncın (2.10^4K ve 102 MPa) çok yüksek değerlere ulaşması ile açıklanabilir (Yerokhin *et al.* 1999, Matykina *et al.* 2007). Yüksek basınç ve sıcaklık kolay bir şekilde rutil fazının oluşumuna yardımcı olur. Diğer taraftan uzun kaplama süresinin rutil fazı üzerindeki etkisi ise kaplama süresinin artışına paralel olarak kaplama kalınlığını artırmasıdır. Bu durum ise düşük termal iletkenliğe sahip TiO_2 termal bariyer gibi davranarak kaplamanın ısınmasına neden olur ve rutil fazının oluşumu kolaylaşır. Aynı şekilde frekans değerinin en yüksek değerini aldığı deney şartlarında da kararlı rutil fazına rastlanmıştır. Literatürde de frekans değerlerinin kaplama karakterizasyonunda etkin olduğu belirtilmiştir (Yerokhin *et al.* 1999, Xue *et al.* 1998; Xue *et al.* 2000; Krishna *et al.* 2003).



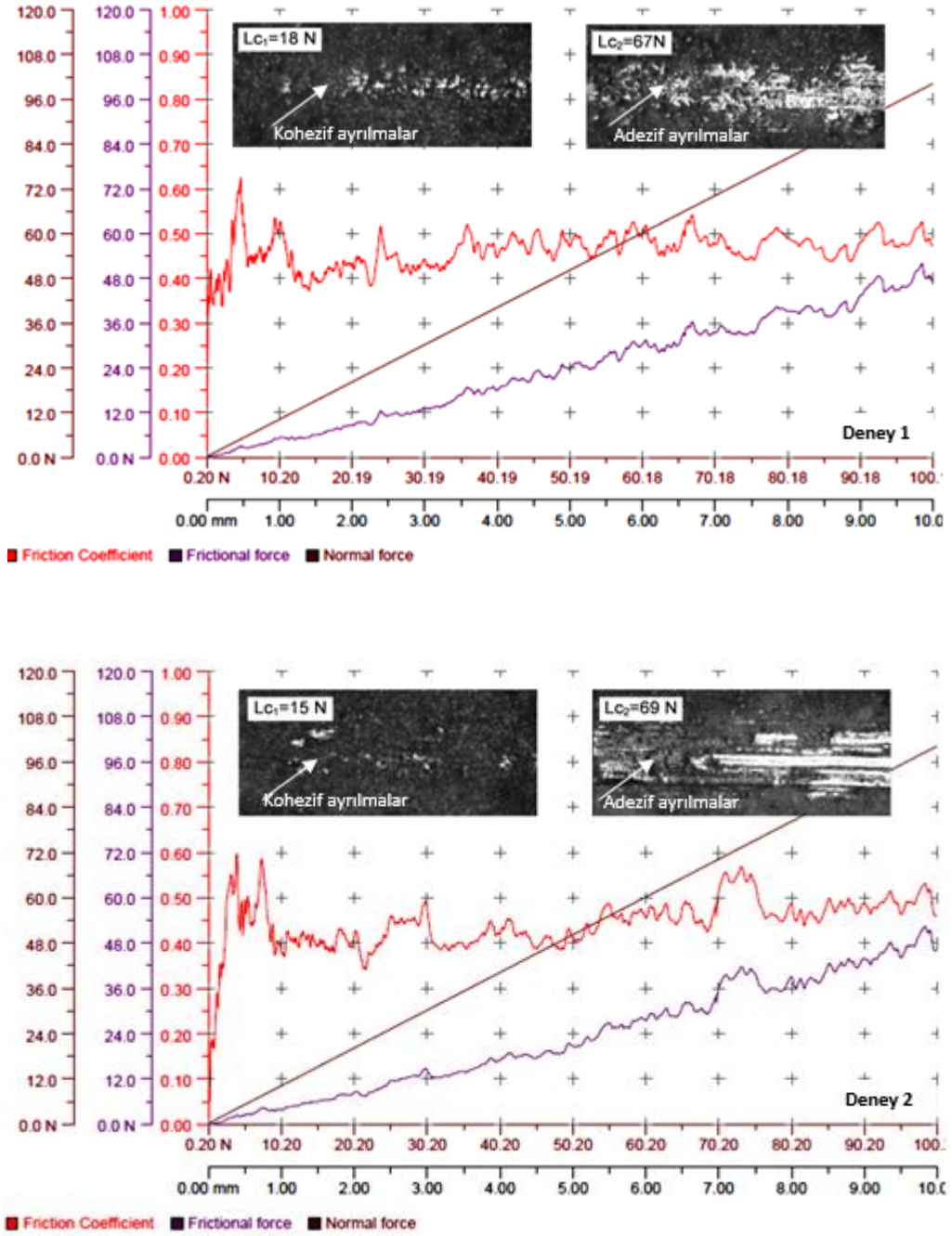
Şekil 4.5. Taguchi Deney Planına göre farklı parametre ve seviyelerinde MAO ile Ti6Al4V taban malzemesi üzerine büyütülen kaplamaların XRD grafikleri

4.1.2. Adhezyon test sonuçları

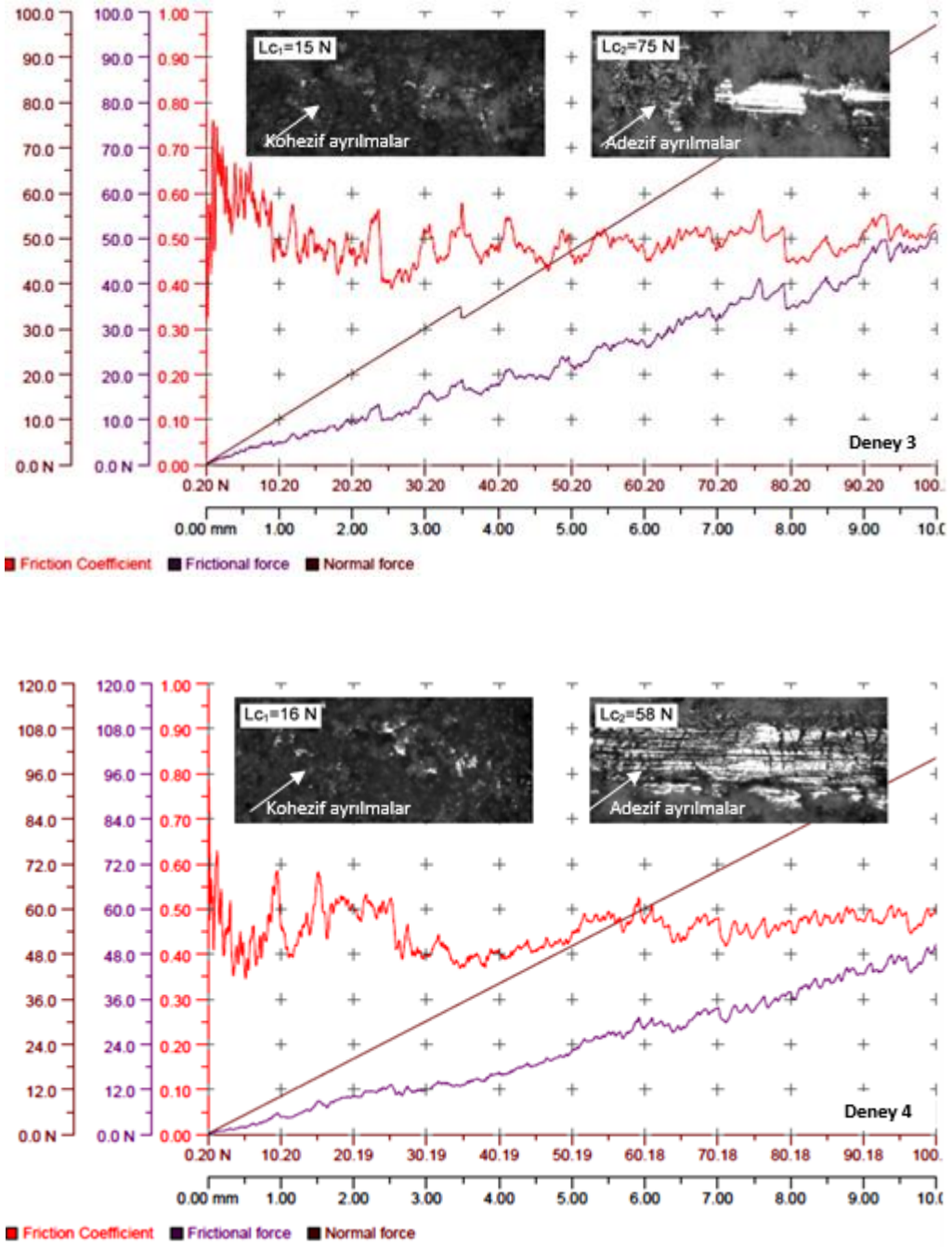
Kaplama-taban malzeme adhezyonunu ölçmek için çizme (scratch) testi yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir (Perry *et al.* 1983; Hintermann *et al.* 1984; Valli *et al.* 1986; Bull *et al.* 1990). MAO işlemi sonrası taban malzeme kaplama arasındaki adezyonu ölçmek için artan yük çizik testi (Progressive Load Scratch) kullanılmıştır. Bu yöntemde lineer olarak artan bir kuvvet, elmas uç vasıtasıyla kaplamayı çizerek hasara uğratmaya çalışır. Kaplamanın hasara uğradığı kuvvet kritik yük (Lc-Critical Load) olarak tanımlanır ve bu değer kaplama taban malzeme arasındaki adhezyon kuvveti olarak kabul edilir. Çizme testlerindeki hasarlar kaplamanın ve taban malzemesinin sertliğine, uygulanan yüke, kaplamadaki artık gerilmeye ve kaplama kalınlığına bağlı olarak değişik biçimlerde meydana gelir. Bu hasarlar aşınma, chipping, cracking, flaking, buckling ve spalling şeklinde karşımıza çıkar. Bilindiği gibi çizme testinde lineer olarak artan yük altında kaplamanın hasara uğraması sırasında dört farklı kritik

yük (Lc_1 , Lc_2 , Lc_3 ve Lc_4) tanımlanır. Bu kritik yüklerden Lc_1 çizme izi içinde yarı dairesel çatlak ve kısmi hasar oluşumu ile, Lc_2 izin uç kısımlarındaki adhezif chippingler ile, Lc_3 kaplamanın taban malzemeden ayrılması ile ve Lc_4 kaplamanın tamamen hasara uğraması ile karakterize edilir (Stallard *et al.* 2006). Literatürde oksit kaplamaların adhezyon testlerinde kritik yük olarak Lc_2 değeri esas alınmaktadır (Yerokhin *et al.* 2000).

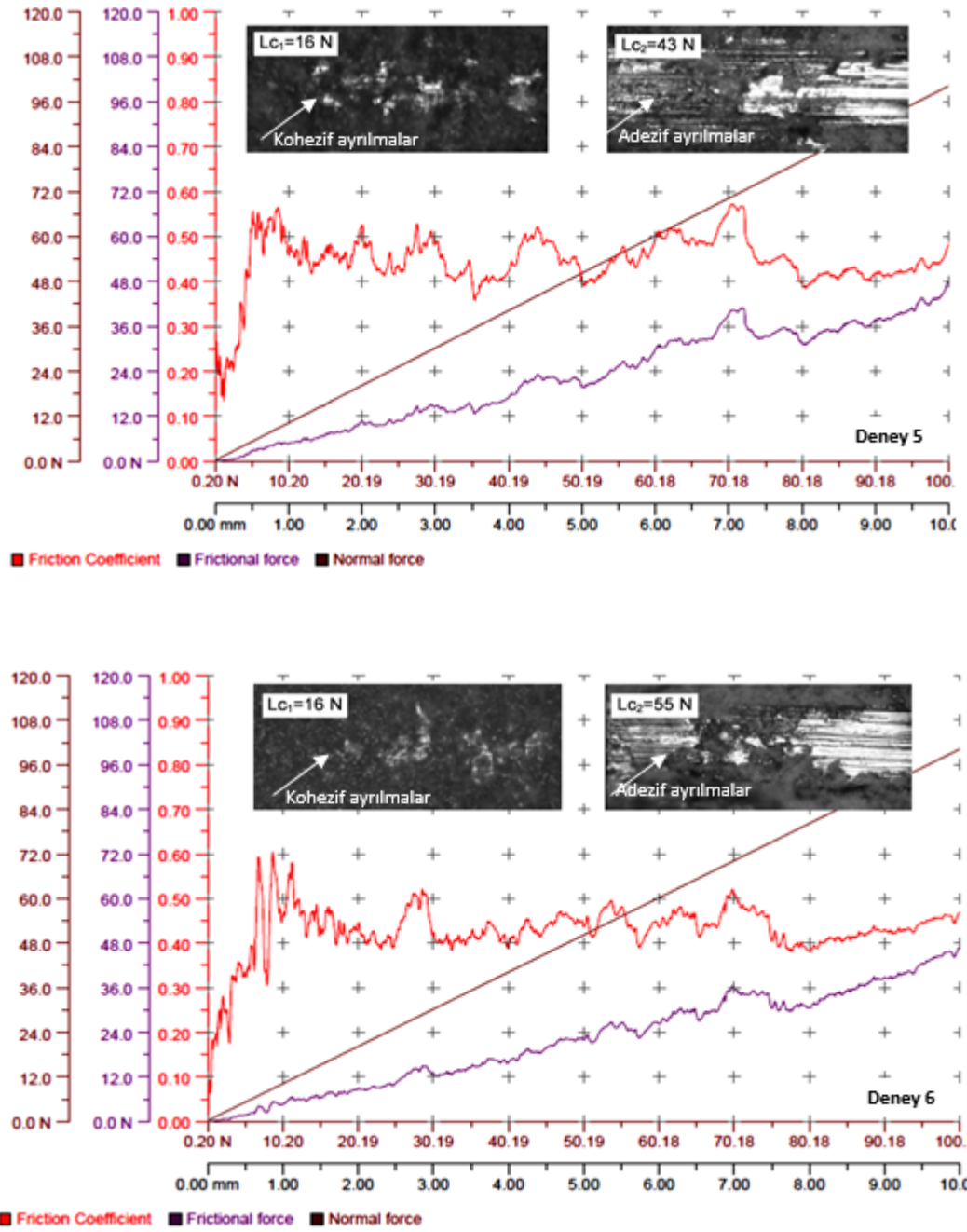
Taguchi deney planına göre farklı parametre ve seviyelerde büyütülen kaplamaların çizme testinden elde edilen sürtünme kuvvetine göre normal yükteki değişimi gösteren eğriler ve çizme iz görüntüleri Şekil 4.6, 4.7, 4.8, 4.9 ve 4.10'da verilmiştir. Bu çalışmada kaplamaları hasara uğratan adhezyon kuvveti olarak Lc_2 değerleri dikkate alınmıştır. Büyütülen kaplamaların Lc_2 kritik yük değerlerinin grafik gösterimi Şekil 4.11'de verilmiştir. Çizme test sonuçları incelendiğinde Taguchi Deney Planına göre farklı parametre ve seviyelerde büyütülen kaplamaların Lc_1 değerleri bir birlerine oldukça yakındır. Kohezif mukavemetini gösteren Lc_1 'in 14–18 N arasında değişen ve düşük değerlerde olduğu tespit edilmiştir. Bunula birlikte kaplamaların adhezif hasarını tanımlayan Lc_2 değerlerinin Lc_1 'e göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Frekansın 300 Hz, voltajın 450/-150 V, kaplama süresinin 15 dk ve vuruş oranının %8 olduğu Deney 3 şartlarında en yüksek Lc_2 değeri elde edilmiştir. Deney 3 şartlarında büyütülen kaplamaların en yüksek Lc_2 değerine sahip olması kaplama kalınlığı, yoğunluğu ve faz yapısı ile ilişkilendirilmiştir. Deney 3 şartlarında büyütülen kaplamalar incelendiğinde diğer kaplamalara göre mikroyapısının daha yoğun ve kalın olduğu belirlenmiştir. Diğer taraftan yine aynı deney şartlarında büyütülen kaplamalarda kararlı rutil fazının daha yüksek yoğunluklarda yansıdığı XRD grafiklerinden tespit edilmiştir. Literatürde oksit kaplamalarda kaplama kalınlığının artışı ile kaplamaların yük taşıma kapasitesinin ve dolayısı ile adhezyonun artırdığı ifade edilmektedir. Ayrıca Şekil 4.6, 4.7, 4.8, 4.9 ve 4.10'da gösterildiği gibi çizme izlerinin optik görüntüleri incelendiğinde kaplamaların spalling ve cipping hasarlarına uğradığı gözlenmiştir. Çizme testinin başlangıcında kaplamalarda kohezif ayrılmaların olduğu gözlenirken, izin sonuna doğru adhezif hasarların olduğu belirlenmiştir. Çizme testi boyunca kaplamalarda conformal ve çeki çatlaklarının oluşmadığı da tespit edilmiştir.



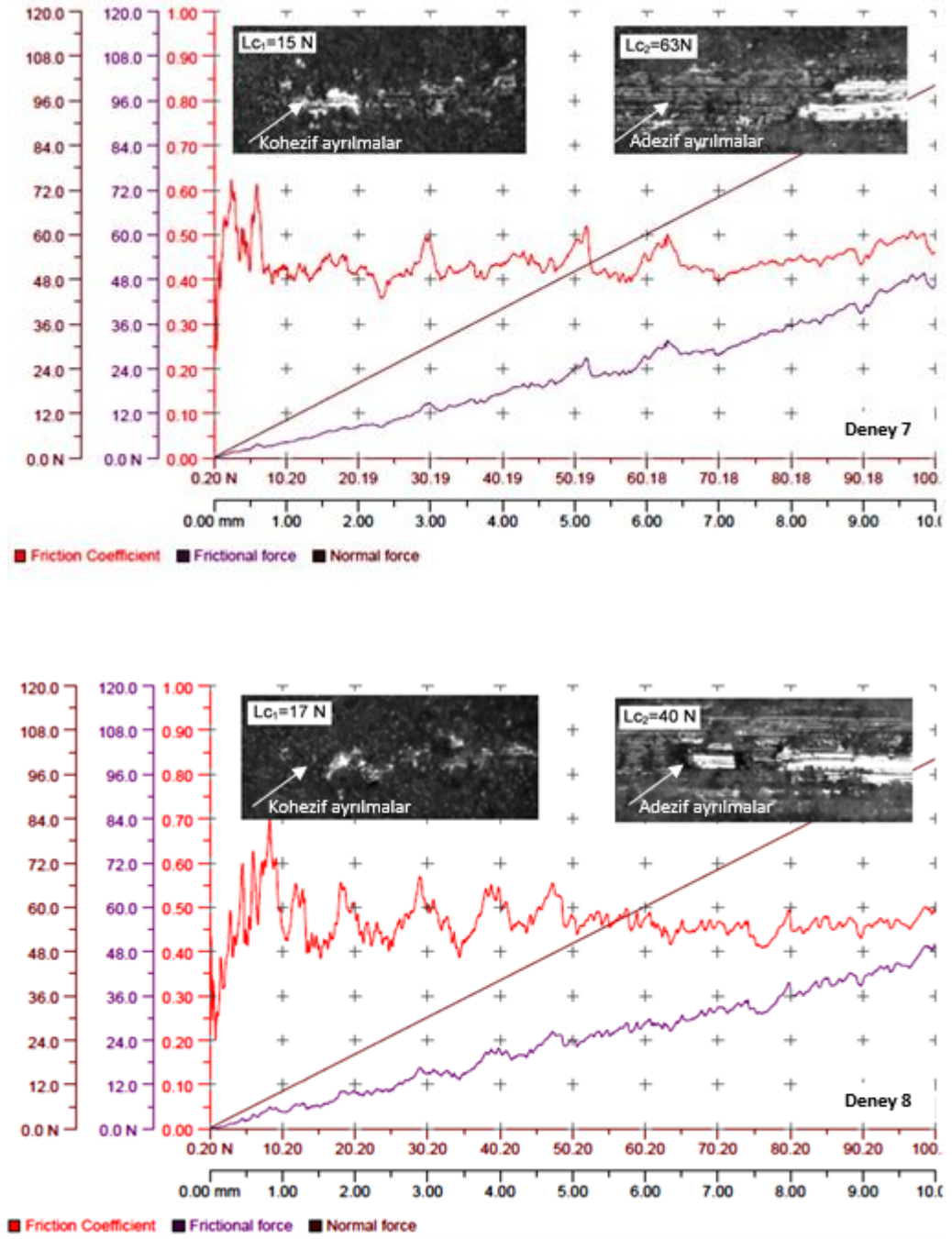
Şekil 4.6. Deney 1 ve 2 şartlarında MAO ile Ti6Al4V taban malzemesi üzerine büyütülen kaplamaların çizme test grafikleri



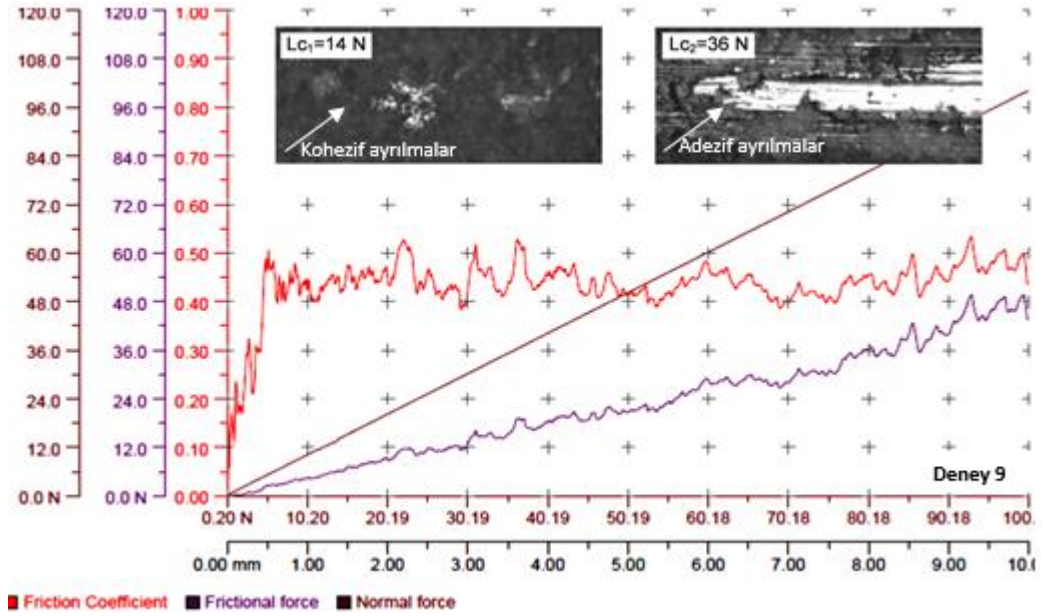
Şekil 4.7. Deney 3 ve 4 şartlarında MAO ile Ti6Al4V taban malzemesi üzerine büyütülen kaplamaların çizme test grafikleri



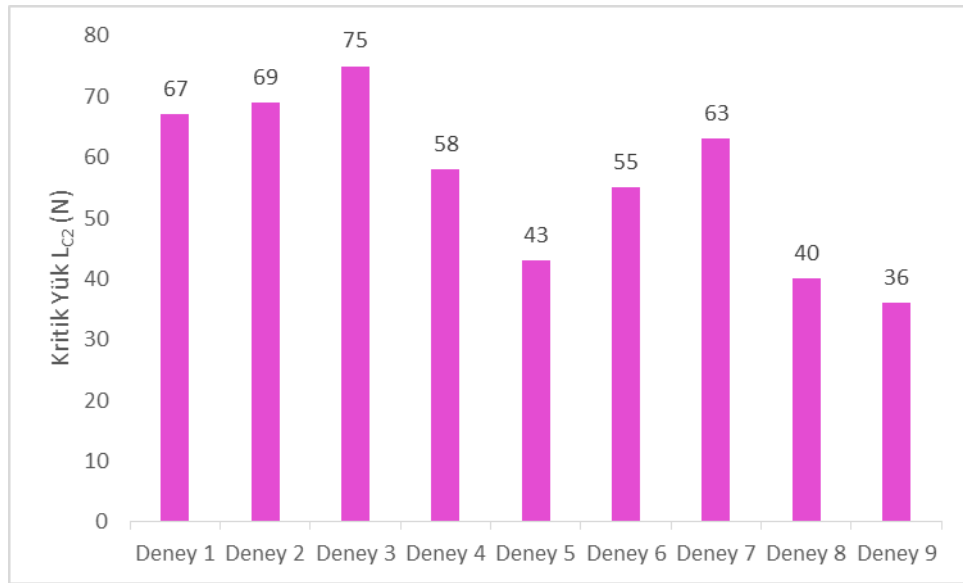
Şekil 4.8. Deney 5 ve 6 şartlarında MAO ile Ti6Al4V taban malzemesi üzerine büyütülen kaplamaların çizme test grafikleri



Şekil 4.9. Deney 7 ve 8 şartlarında MAO ile Ti6Al4V taban malzemesi üzerine büyütülen kaplamaların çizme test grafikleri



Şekil 4.10. Deney 9 şartında MAO ile Ti6Al4V taban malzemesi üzerine büyütülen kaplamaların çizme test grafikleri



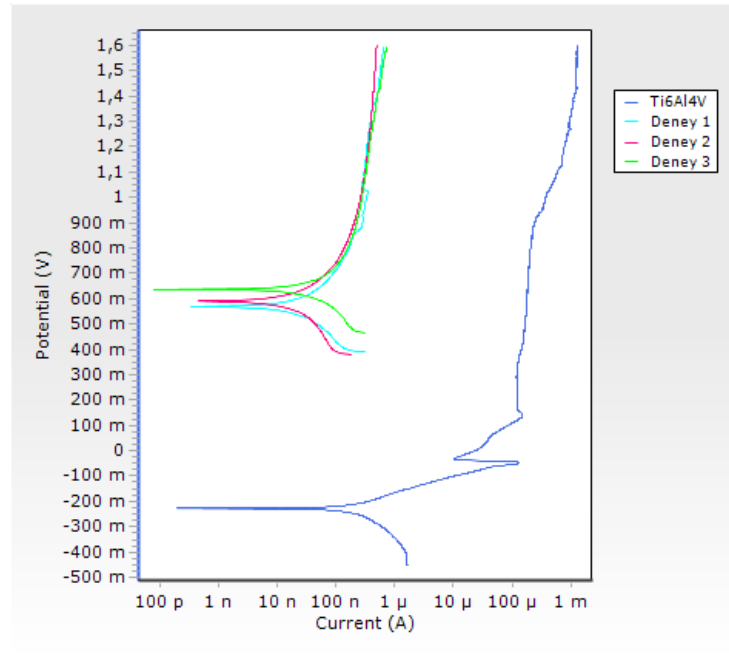
Şekil 4.11. Farklı parametre ve seviyelerde Ti6Al4V üzerine MAO ile büyütülen kaplamaların L_{c2} kritik yük değerleri

4.1.3. Korozyon deney sonuçları

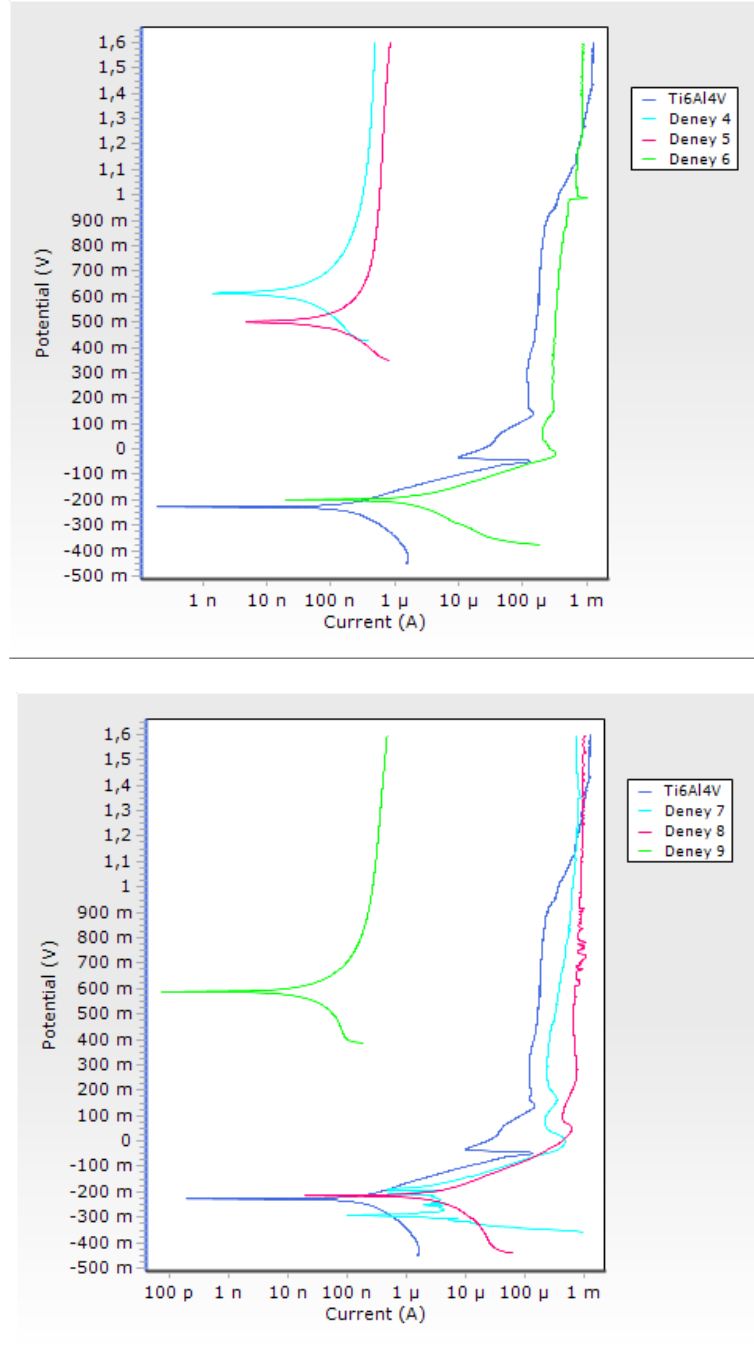
Şekil 4.12 ve 4.13; %3,5 NaCl çözeltisi içinde Ti6Al4V alaşımı üzerine MAO ile büyütülen kaplamaların korozyon davranışlarını değerlendirmek için elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrilerini göstermektedir. Çizelge 4.1’de ise polarizasyon eğrilerinden elde edilen korozyon akım yoğunluğu (I_{corr}) ve korozyon potansiyel (E_{corr}) değerleri verilmiştir. Polarizasyon eğrilerinden açıkça görüldüğü gibi taban malzemeler üzerine büyütülen kaplamaların korozyon davranışlarını önemli ölçüde geliştirmişlerdir. Potansiyodinamik polarizasyon testlerinden sonra kaplamasız taban malzemelerin yüzeyinde çıplak gözle görülebilecek çukurcuklar ve yoğun korozyona uğramış bölgeler meydana gelirken, kaplanmış numunelerin yüzeyinde potansiyodinamik testlerden sonra önemli bir değişim gözlenmemiştir. Elde edilen deney sonuçları; farklı parametre ve seviyelerde büyütülen kaplamaların korozyon akım yoğunluklarının deney parametrelerine bağlı olarak önemli ölçüde azaldığını göstermektedir. Çizelge 4.1’de de gösterildiği gibi akım yoğunluğu 54.10^{-6} A/cm² iken en düşük korozyon akım yoğunluğu 201.10^{-9} A/cm² ile Deney 3 şartlarında büyütülen kaplamadan elde edilmiştir. Diğer taraftan korozyon potansiyellerinde de önemli değişimler tespit edilmiş olup, potansiyel değerlerinin daha soy değerlere doğru değiştiği gözlenmiştir.

MAO işlemi sonrası eğer yüzeyde gözenek miktarı sayısı azalırsa, gözeneklerin boyutu da artar. Kısaca gözenekli yapı elektrolitin veya korozyon ortamının o bölgede daha uzun süre kalmasına neden olur ve korozyon direnci azalır. Büyütülen kaplamalar arasında en düşük korozyon akım yoğunluğu ve en yüksek korozyon potansiyeli Deney 2, 3 ve 4 şartlarında büyütülen kaplamalardan elde edilmiştir. Bu deney şartlarında büyütülen kaplamalar incelendiğinde kaplamaların kalın ve yoğun bir yapıya sahip olduğu, yüzey morfolojileri incelendiğinde ise gözenek çaplarının küçük ve homojen dağılımlar sergilediği ve termodinamik olarak en kararlı olan rutil fazlarının yoğun bir şekilde oluştuğu tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar literatür ile paralellik arz etmektedir. Bilindiği gibi kaplamaların korozyon dirençleri; kaplamanın saflığına, partikül boyutuna, kimyasal kompozisyonuna kaplama kalınlığı, mikro yapı ve kimyasal bileşim

seramik kaplamaların korozyon davranışları üzerinde etkilidir (Cheng *et al.* 2013; Mu *et al.* 2008, Zhang *et al.* 2010). Oksit kaplamalarda NaCl ortamında genellikle görülen korozyon türü çukurcuk korozyonudur. Bu tür korozyonun oluşmasına sebep korozyon ortamında bulunan Cl^- iyonlarıdır. Taban malzemeler üzerine büyütülen kaplamalar çözelti içerisinde veya ortamda bulunan Cl^- iyonlarının taban malzemesine geçişine bir bariyer oluşturarak kaplamaların korozyon direncini artırır (Cheng *et al.* 2013; Jiang, *et al.* 2005; Duan, *et al.* 2007). En iyi korozyon davranışları sergileyen Deney 2, 3 ve 4 şartlarında olduğu gözlenmiştir. Bu şartlarda kaplanan deneylere ait deney parametreleri incelendiğinde frekans değerlerinin yüksek olduğu ancak vuruş oranlarının düşük olduğu gözlenmiştir. Literatürde de belirtildiği gibi bu şartlarda büyütülen kaplamaların dışındaki deney şartlarındaki kaplamaların daha gözenekli bir yapıya sahip olduğu ve kalınlıklarının da daha ince bir yapıda olması (Zhang *et al.* 2012; Bayatia *et al.* 2010). korozyon çözeltisinin daha iç kısımlara doğru girmesine ve kaplamaların daha hızlı korozyona uğramasına sebep olduğu belirlenmiştir



Şekil 4.12. Deney 1-2 ve 3 şartlarında MAO ile Ti6Al4V taban malzemesi üzerine büyütülen kaplamaların potansiyodinamik polarizasyon eğrileri



Şekil 4.13. Deney 4-5-6-7-8 ve 9 şartlarında MAO ile Ti6Al4V taban malzemesi üzerine büyütülen kaplamaların potansiyodinamik polarizasyon eğrileri

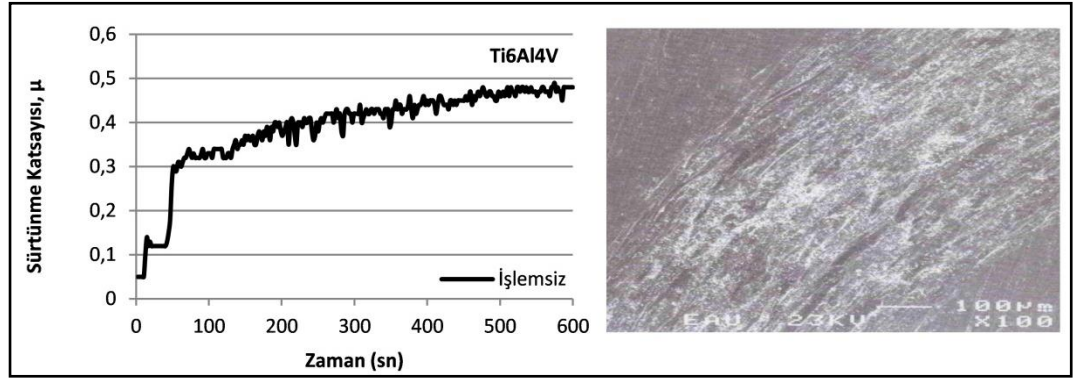
Çizelge 4.1. Ti6Al4V alaşıımı üzerine MAO ile büyütülen kaplamaların korozyon potansiyelleri (E_{corr}) ve korozyon akım yoğunlukları (I_{corr})

Deney No	E_{corr} (mV)	I_{corr} (A/cm ²)
Ti6Al4V-İşlemsiz	-228	54.10^{-6}
Deney 1	210	12.10^{-8}
Deney 2	152	700.10^{-7}
Deney 3	256	20.10^{-8}
Deney 4	145	$9,9.10^{-6}$
Deney 5	150	705.10^{-6}
Deney 6	50	115.10^{-6}
Deney 7	-190	82.10^{-6}
Deney 8	-204	98.10^{-6}
Deney 9	100	450.10^{-6}

4.1.4. Aşınma Deney Sonuçları

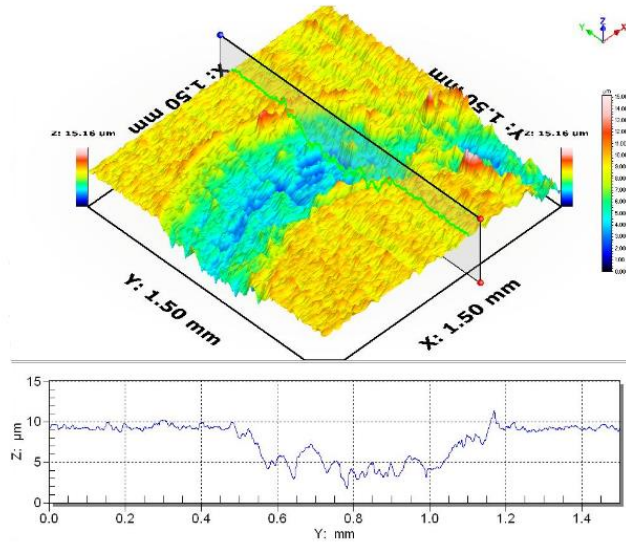
Ti6Al4V alaşıımı taban malzeme ve bu malzeme üzerine farklı parametre ve seviyelerde büyütülen MAO kaplamaların aşınma deneyleri oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Kaplama işlemi uygulanmamış taban malzemelerinin sürtünme katsayısı (μ)-zaman grafikleri ve aşınma izlerinin SEM görüntüleri ile Şekil 4.14’de verilmiştir. Şekil 4.14’deki sürtünme katsayısı-zaman grafikleri incelendiğinde zamana bağlı olarak sürtünme katsayılarının sürekli bir artış eğiliminde olduğu görülmektedir. Taban malzemeler ilk 100 saniyeye kadar düşük sürtünme katsayısı göstermiştir. Bu başlangıçtaki düşük sürtünme katsayısının nedeni yüzeydeki pasif oksit tabakası ile ilişkilendirilmiştir. 100 saniyeden sonra kırıldığı düşünülen pasif oksit tabakası ile birlikte sürtünme katsayısı artmaya başlamıştır. Yaklaşık 100 saniyelik aşınmadan sonra yaklaşık $\mu=0,3-0,4$ den başlayan sürtünme katsayıları deney sonuna kadar yaklaşık $\mu=0,6$ ’ya kadar artış göstermiştir. Kaplamasız taban malzemenin sürtünme katsayılarının kararlı olmayan bir davranış göstermesi literatürde de belirtildiği gibi bu

malzemelerin aşınma dirençlerinin oldukça zayıf olduğu anlaşılmaktadır (Shi, *et al.* 2000).



Şekil 4.14. Ti6Al4V alaşımı taban malzemenin sürtünme katsayısı (μ)-zaman grafikleri ve aşınma izlerinin SEM görüntüleri

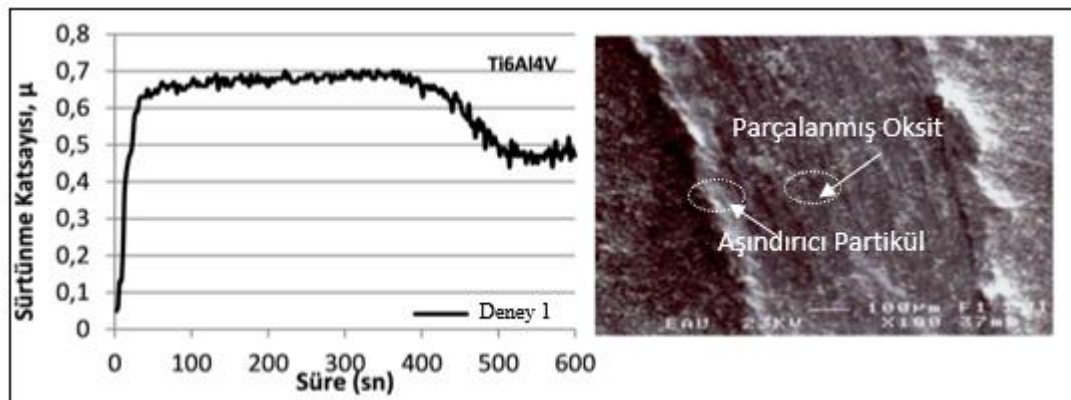
Şekil 4.15’de ise kaplama yapılmayan taban malzemenin aşınmasına ait üç boyutlu (3D) yüzey profilometresi ile görüntüsü verilmiştir. Şekil 4.14 ve 4.15’de de gösterildiği gibi taban malzemelerin doğasında bulunan pasif oksit tabakası kısa bir süre sonra taban malzemedan ayrılmış ve abrazif etki yaparak taban malzemenin hasar görmesine sebep olmuştur (Long, *et al.* 1998). Ayrıca Şekil 4.14 deki SEM görüntülerinde de açık bir şekilde gösterildiği gibi aşınma izinin oldukça geniş ve derin olduğu şekillerde açık bir şekilde gösterilmiştir. Bu durum Şekil 4.15’de üç boyutlu yüzey profilometresi ile de desteklenerek gösterildiği gibi oldukça geniş aşınma izi ve bu iz boyunca oluşan plastik deformasyonlara rastlanmıştır. Ayrıca aşınma izi içerisine gömülmüş ve sıvanmış aşınma partükülleride gözlenmiştir. Bu görüntülerden deney numunelerinin şiddetli aşınmaya maruz kaldığını görülmektedir.



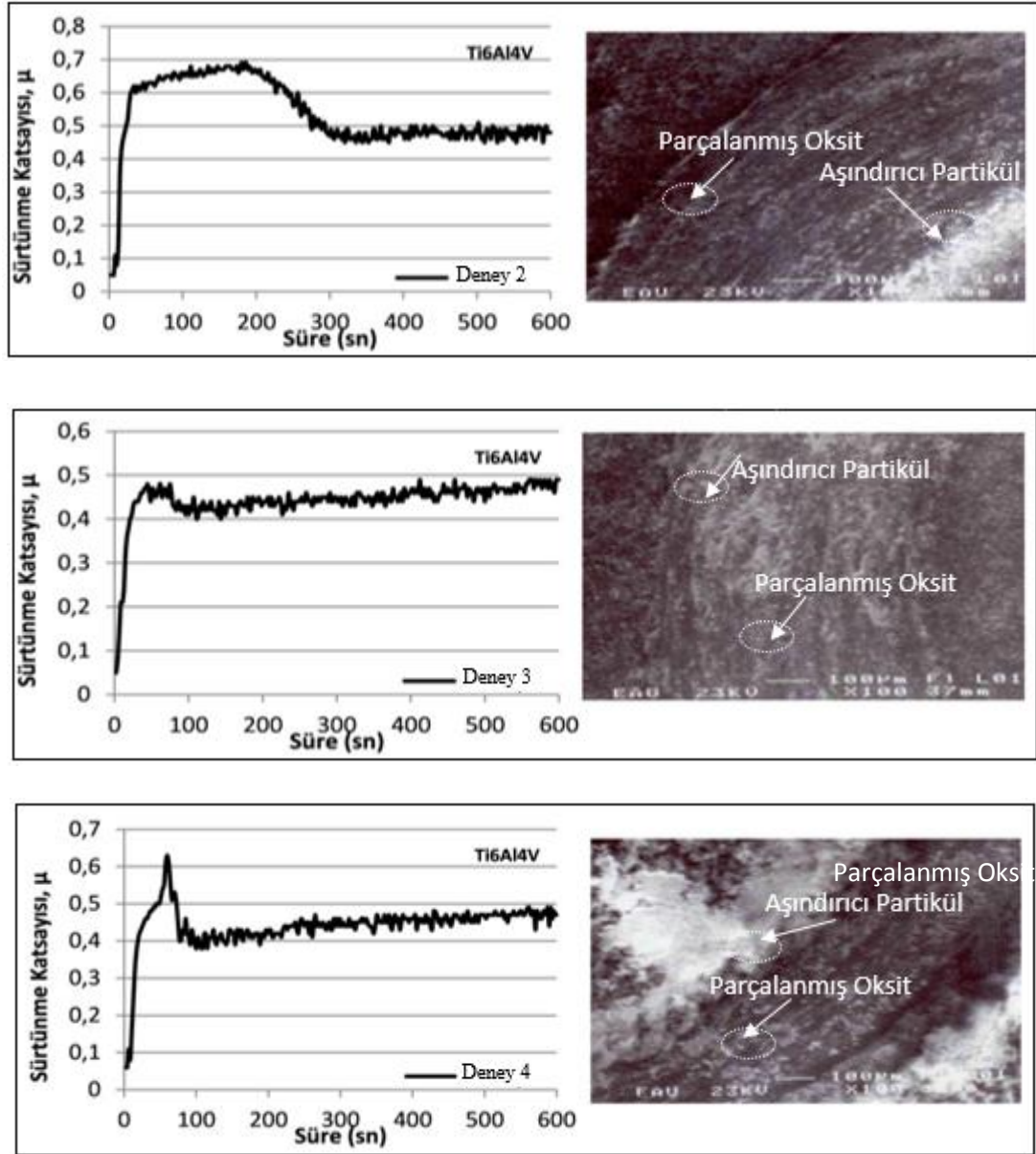
Şekil 4.15. Ti6Al4V alaşımı taban malzemenin aşınma izine ait üç boyutlu (3D) görüntüsü

Şekil 4.16-4.17-4.18 ve 4.19 da ise Ti6Al4V taban malzeme üzerine farklı parametre ve seviyelerde MAO ile büyütülen kaplamaların aşınma deneylerinden sonra elde edilen sürtünme katsayısı (μ)-zaman grafiklerini ve aşınma izlerinin SEM resimlerini göstermektedir. MAO ile kaplanmış örneklerin sürtünme grafikleri Şekil 4.14'deki kaplanmamış taban malzemenin sürtünme grafikleri ile karşılaştırıldığında sürtünme katsayılarının deney sonuna kadar daha kararlı bir şekilde devam ettiği görülmektedir. Deney parametrelerine bağlı olarak, kaplanmış numuneler yaklaşık olarak $\mu=0,4$ ile $0,5$ arasında değişen kararlı sürtünme katsayıları sergilemiştir. Tüm kaplanmış numunelerde genel olarak kararlı sürtünme katsayısına geçiş yaklaşık 100 saniyeden sonra başlamış olup, bu süreden sonra kararlılığını koruyarak deney sonuna kadar devam etmiştir. Numunelerde yaklaşık 100 saniyelik aşınma süresine kadar yüksek ve kararsız sürtünme katsayılarının elde edilmesinin sebebi, kaplamaların dış yüzeyinde oluşan amorf kayıp tabakadan kaynaklanmaktadır. Kayıp tabakanın kısa sürede aşınması ile birlikte bu tabakanın hemen altında mevcut olan kristal yapıli asıl kaplama tabakası olan yoğun fonksiyonel ana tabaka sürtünme katsayısının kararlı olmasına neden olmuştur. Büyütülen kaplamaların sürtünme eğrileri birbirleri ile karşılaştırıldığında Deney 3 şartlarında büyütülen kaplamanın sürtünme eğrisinin diğer kaplamalara göre daha kısa

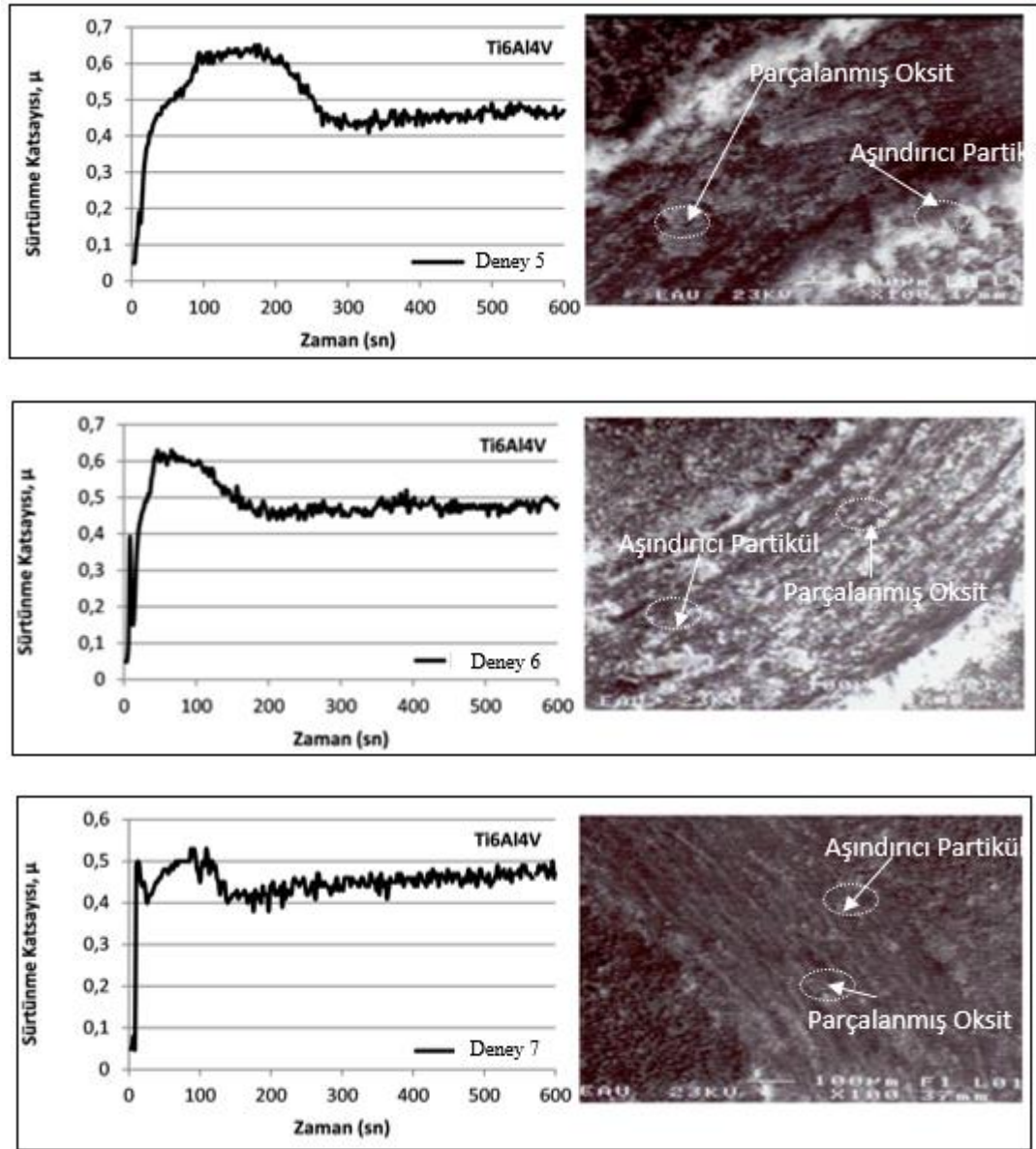
sürede daha kararlı sürtünme katsayısına geçtiği Şekil 4.16, 4.17, 4.18 ve 4.19'dan açık bir şekilde görülmektedir. Deney 3 şartlarında büyütülen kaplamaların XRD, mikroyapı ve çizme testlerinden elde edilen sonuçlar sürtünme katsayısı-zaman grafiği ile ilişkilendirildiğinde, bu şartlarda büyütülen kaplamanın diğerlerine göre kalın, daha küçük gözenekli, homojen dağılımlı ve taban malzemeye yüksek adhezyonlu olduğu tespit edilmiştir. Parametrelerin seviyeleri dikkate alınarak sürtünme eğrileri incelendiğinde uzun sürelerde ve yüksek voltaj değerlerinde kaplanan numuneler düşük ve kararlı sürtünme katsayıları sergilemiştir. Bu şartlarda büyütülen kaplamaların kaplama kalınlığının yüksek olması, buna bağlı olarak yük taşıma kapasitesini artırması, kararlı sürtünme katsayısının elde edilmesine neden olduğu düşünülmektedir. MAO tekniği ile farklı parametre ve seviyelerde büyütülen tüm kaplamaların aşınma izlerinin SEM görüntüleri incelendiğinde taban malzemeye göre aşınma izlerinin daha dar olduğu ve kaplamaların düşük plastik deformasyonuna uğradığı gözlenmiştir. Ayrıca Şekil 4.17 de gösterildiği gibi Deney 3 ve 2 şartlarında büyütülen kaplamaların diğer şartlarda büyütülen kaplamalara göre daha düzgün bir aşınma profiline sahip olduğu gözlenmiştir. Diğer kaplama şartlarında büyütülen kaplamaların aşınma izi kenarları boyunca adhezif ve abrazif aşınma ürünlerinin yığınlar şeklinde biriktiği tespit edilmiştir.



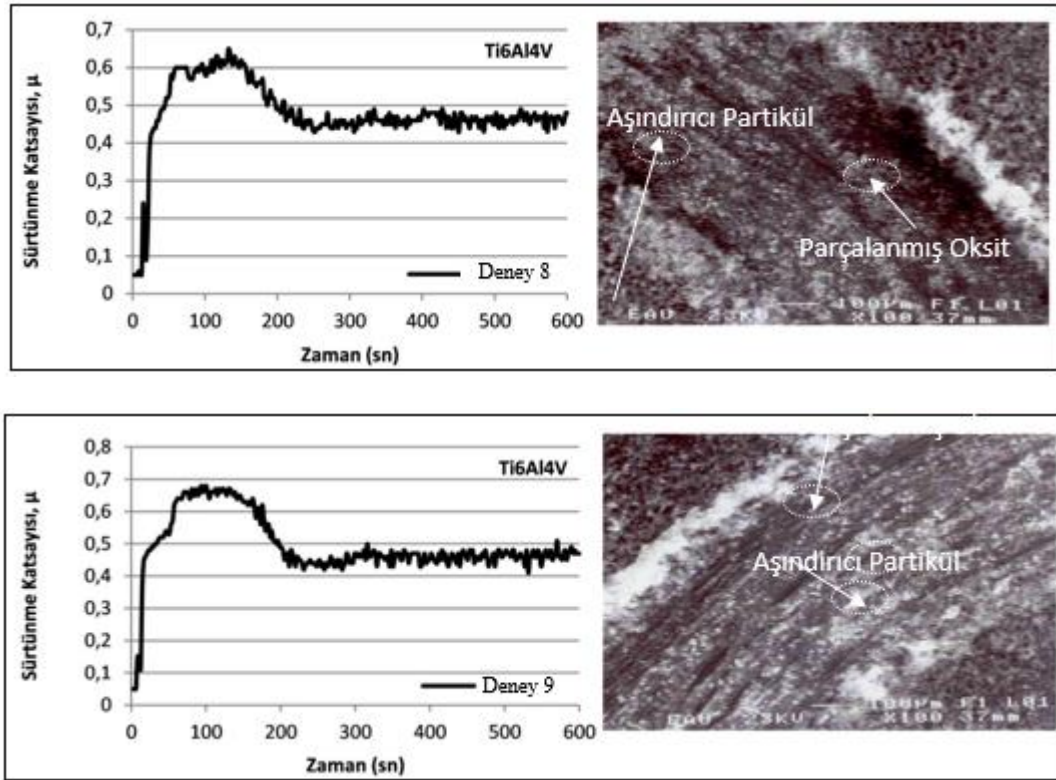
Şekil 4.16. Deney 1 şartlarında MAO ile Ti6Al4V taban malzemesi üzerine büyütülen kaplamaya ait sürtünme katsayısı (μ)-zaman grafiği



Şekil 4.17. Deney 2-3 ve 4 şartlarında MAO ile Ti6Al4V taban malzemesi üzerine büyütülen kaplamalara ait sürtünme katsayısı (μ)-zaman grafiği



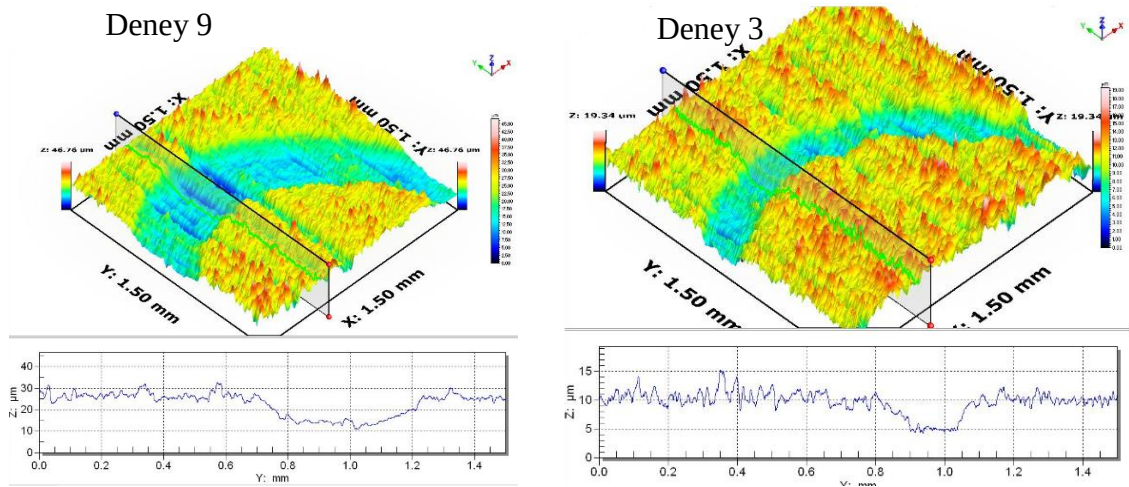
Şekil 4.18. Deney 5-6 ve 7 şartlarında MAO ile Ti6Al4V taban malzemesi üzerine büyütülen kaplamalara ait sürtünme katsayısı (μ)-zaman grafiği



Şekil 4.19. Deney 8 ve 9 şartlarında MAO ile Ti6Al4V taban malzemesi üzerine büyütülen kaplamalara ait sürtünme katsayısı (μ)-zaman grafiği

Şekil 4.20’de MAO ile kaplanmış Ti6Al4V alaşımlarına ait üç boyutlu aşınma izi profili ile kaplama işlemi uygulanmayan ve Şekil 4.15’de gösterilen üç boyutlu aşınma izi profilleri karşılaştırıldığında MAO ile yüzeyde oluşturulan TiO_2 tabakasının aşınma izinin genişliği kaplama yapılmayan örneklerden daha dar olduğu görülmektedir. Şekil 4.20’de üç boyutlu aşınma izi profili gösterilen kaplanmış örneklerden Deney 9 şartında Deney 3 şartına nazaran daha geniş ve derin bir ize sahip olduğu belirlenmiştir. Ayrıca aşınmanın iyi olduğu şartlarda aşınma izinin dar ve derinliğinin ise düşük olduğu gösterilmiştir. Bu deney şartları dikkatle incelendiğinde aşınma izlerinin dar ve derin olmadığı tüm şartlarda kaplama süresinin en yüksek değeri aldığı gözlenmiştir. Ayrıca Deney 3 ve 2 şartlarında frekans yüksek değerlerde vuruş oranı ise düşük değerler almıştır. Bu durumun sebebi olarak; frekans değerlerinin yüksek olmasının yüzey özelliklerinin iyileşmesi ve dolayısıyla aşınmaya karşı bir direnç oluşturulduğu gösterilmiştir (Parfenov *et al.* 2007, Yerokhin *et al.* 1999).

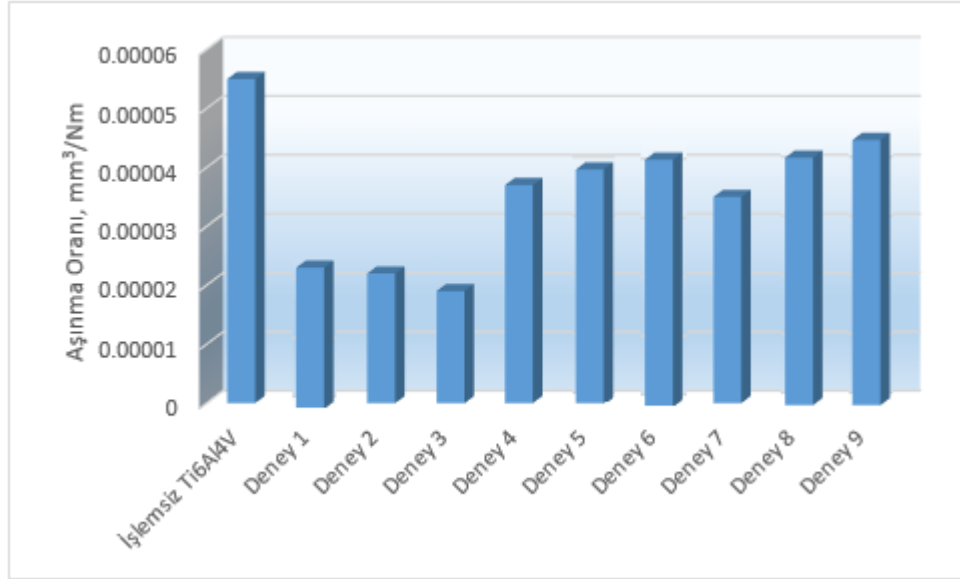
Ancak, vuruş oranındaki artış kaplamanın en üst kısmındaki amorf kayıp tabakanın artmasına ve tepeciklerin oluşmasına sebep olmaktadır (Parfenov, *et al.* 2007, Yerokhin, *et al.* 1999). Sürtünme katsayısı değerlerinin yüksek olduğu şartlarda kopan oksit tabakaları abrasif aşındırıcı etki yaparak sürtünme katsayısında artışa sebep olmuştur (Long 1998).



Şekil 4.20. Farklı parametrelerde MAO yöntemi ile Ti6Al4V alaşımı taban malzemelerinin üzerine büyütülen kaplamaların aşınma izlerinin 3 boyutlu görüntü

Oksitlenmiş malzemelerin aşınma mekanizması doğrudan taban malzemeye oksit tabaka arasındaki adezyona bağlıdır. Yani düşük adezyona sahip oksit tabakasının taban malzemeden ayrılması çok daha kolay olacaktır. Aşınma esnasında taban malzemeden ayrılan parçalar hem yeniden bir pasif yüzey oluşumuna sebep olabilir hem de karşı yüzeye sıvanabilirler. Böylelikle oksit tabakası karşı yüzeye sıvanan bu parçaların etkisiyle sürekli olarak aşınmaya maruz kalır ve sonuçta bu sürekli aşınma hali hem taban malzemeye ve hem de kaplamaya hasar verir. Şekil 4.21’de gösterildiği gibi en düşük aşınma oranı Deney 3 şartlarında büyütülen kaplamada tesbit edilmiştir. Bu değerlerin genel olarak sürtünme katsayılarıyla paralel olduğu dikkat çekmektedir. Yani düşük sürtünme katsayısı elde edilen kaplamaların aşınma oranları da düşük değerler göstermiştir. Şekil 4.16, 4.17, 4.18 ve 4.19 da gösterilen ve kararsız sürtünme değerlerine sahip deney şartlarında hem aşınma izleri hemde sürtünme eğrilerinden

hareketle, aşınma izleri içerisinde oluşan abrazif ürünlerin kaplama ile aşındırıcı yüzey arasında transfer film oluşmasına engel oluşturduğu ve aşınma etkisini iyice artırdığı düşünülmektedir (Mao *et al.* 2013; Long 1998). Böylece Abrazif bir etki söz konusu olmuş ve sürtünme katsayılarında oluşan artış aşınma oranınıda artırmıştır.



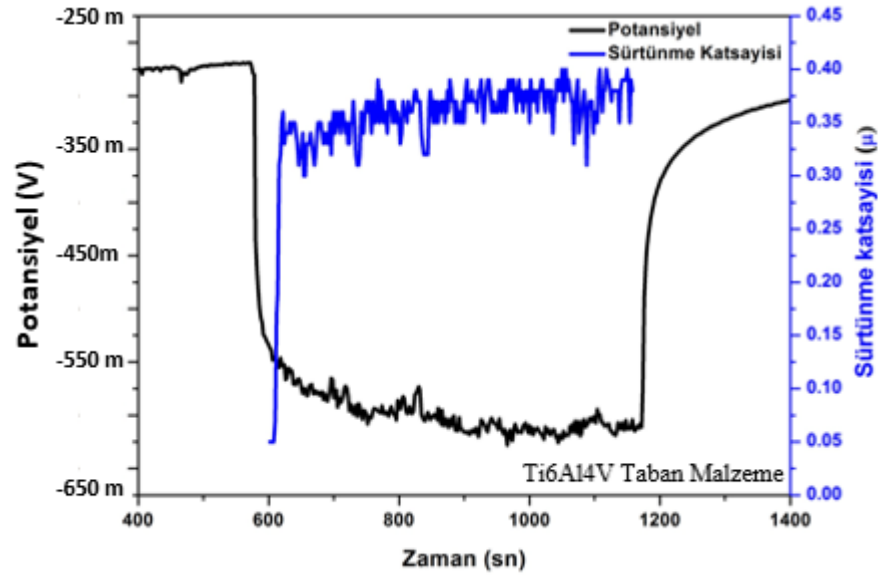
Şekil 4.21. Farklı parametre ve seviyelerde Ti6Al4V üzerine MAO ile büyütülen kaplamaların aşınma oranı grafikleri

4.1.5. Tribokorozyon deney sonuçları

Ti6Al4V alaşımı taban malzeme ve bu malzeme üzerine farklı parametre ve seviyelerde büyütülen kaplamaların aşınma ve korozyonun sinerjik etkisi ile ortaya çıkan tribokorozyon davranışını araştırmak için tribokorozyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Tribokorozyon deneylerinde ilk olarak numuneler tribokorozyon hücresi içinde %3,5 NaCl çözeltisinde sürtünmesiz şartlarda açık devre potansiyeli (OCP) belirlenmiştir. Potansiyel-zaman eğrisinde potansiyelin sabit olarak devam ettiği değer, açık devre potansiyeli (OCP) olarak ölçülmüştür. Potansiyel değerlerin belirli bir değerden sonra sabit olarak devam etmesi yüzeyde oluşan elektrokimyasal olayların kararlı hale geldiğini göstermektedir. Ti6Al4V taban malzemesinin açık devre potansiyelleri belirlendikten sonra sürtünme şartları altında ve sürtünmeden sonra OCP'nin

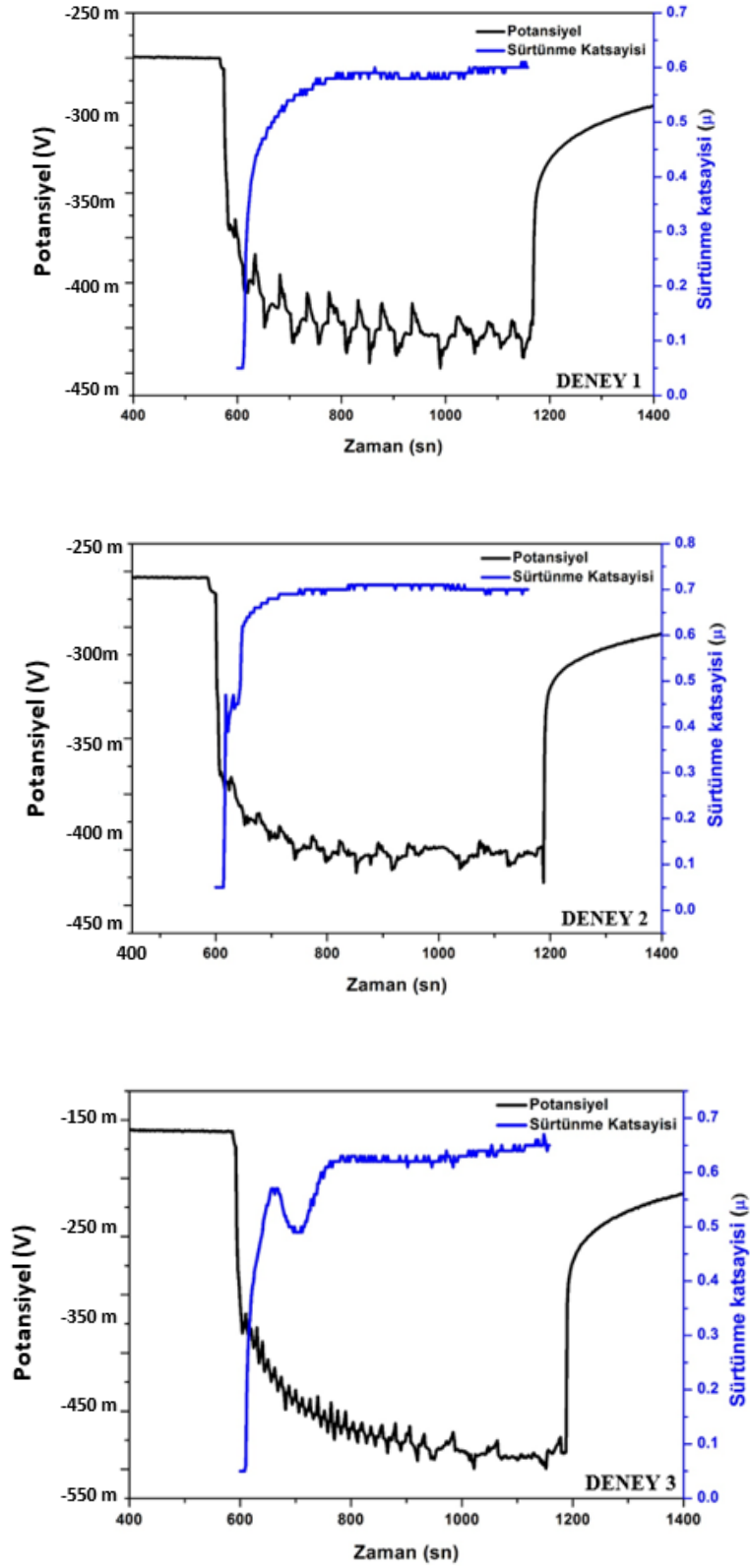
belirlenmesi için elde edilen potansiyel-zaman eğrileri ve sürtünme katsayıları Şekil 4.22’de gösterilmektedir. Pin-on disk şartları altında belirlenen bu açık devre potansiyelleri (OCP) aşınma izi içindeki aşınmış yüzey ve aşınmamış yüzey arasındaki birleşmiş durumu yansıtan karışık bir potansiyeli göstermektedir. Bu şartlar arasında aşınmış yüzey ve aşınmamış yüzey arasında bir galvanik çift meydana geldiği literatürden bilinmektedir (Oltra *et al.* 1991; Garcia *et al.* 2001; Benea *et al.* 2004). OCP’yi etkileyen önemli parametreler mevcuttur. Bu parametreler aşınmış ve aşınmamış bölgelerdeki malzemelerin açık devre potansiyelleri, aşınmış bölgenin aşınmamış bölgeye oranı ve aşınmış ve aşınmamış bölgelerdeki anodik ve katodik bölgelerde oluşan reaksiyonların mekanizması ve kinetiğidir (Benea *et al.* 2006). Şekil 4.22’den görüldüğü gibi numunelerin OCP değerleri sürtünme başlamadan önce sabit bir değerde devam etmekte, sürtünme başladıktan sonra ani olarak düşmekte, sürtünme şartları altında sabit olarak devam etmekte, sürtünme kaldırıldıktan sonra tekrar ani olarak artmakta ve daha sonra sabit bir değerde devam etmektedir. Kaplanmamış numunelerin OCP değerleri kaplanmış numunelere göre daha düşük değerlere sahip olduğu gözlenmiştir. Kaplanmamış numunelerdeki OCP değerinin düşük olmasının sebebi sürtünme şartları altında yüzeydeki mevcut pasif oksit tabakasının kolay kırılması ve korozyon çözeltisinin ortaya çıkan taban malzemesi ile direk teması yüzünden ileri gelmektedir (Barril, *et al.* 2002; Ponthiaux *et al.* 2004; Azzi, *et al.* 2007; Manhabosco *et al.* 2009). Özellikle sürtünme şartları altında belirlenen OCP değerlerinde dalgalanmalar meydana geldiği gözlenmiştir. Bu durum Al_2O_3 bilyenin aşınma izi içindeki hareketi sırasında potansiyel değerlerinde bazı dalgalanmalara neden olmaktadır. Bu dalgalanmalar yüzeyde pasif oksit tabakasının sürekli olarak kırılması ve yeniden oluşmasından ileri gelmektedir. MAO ile kaplanmamış Ti6Al4V alaşımı taban malzemenin OCP değerleri sürtünmesiz durumda yaklaşık olarak -240 mV iken sürtünme başladıktan sonra bu değerler -550 mV değerlerine düşmüştür. Sürtünme şartları ortadan kaldırıldığında ise başlangıçtaki OCP değerlerine yaklaşılarak kararlı olarak bu potansiyel değerlerinde kaldığı gözlenmiştir. Diğer taraftan kaplanmış numunelerin OCP değerleri kaplanmamış numunelere göre daha soy değerler sergilemiştir. Kaplanmış numunelerin potansiyel değerlerinin kaplanmamış numunelere göre daha soy değerler sergilemesinin sebeplerinden biri yüzeyde büyütülen kaplama sayesinde katodik reaksiyonların hızlarının düşürülmesidir. Deney 3 şartlarında

büyütülen kaplamaların OCP değerlerin diğer şartlarda büyütülen kaplamalara göre daha soy olduğu gözlenmiştir.

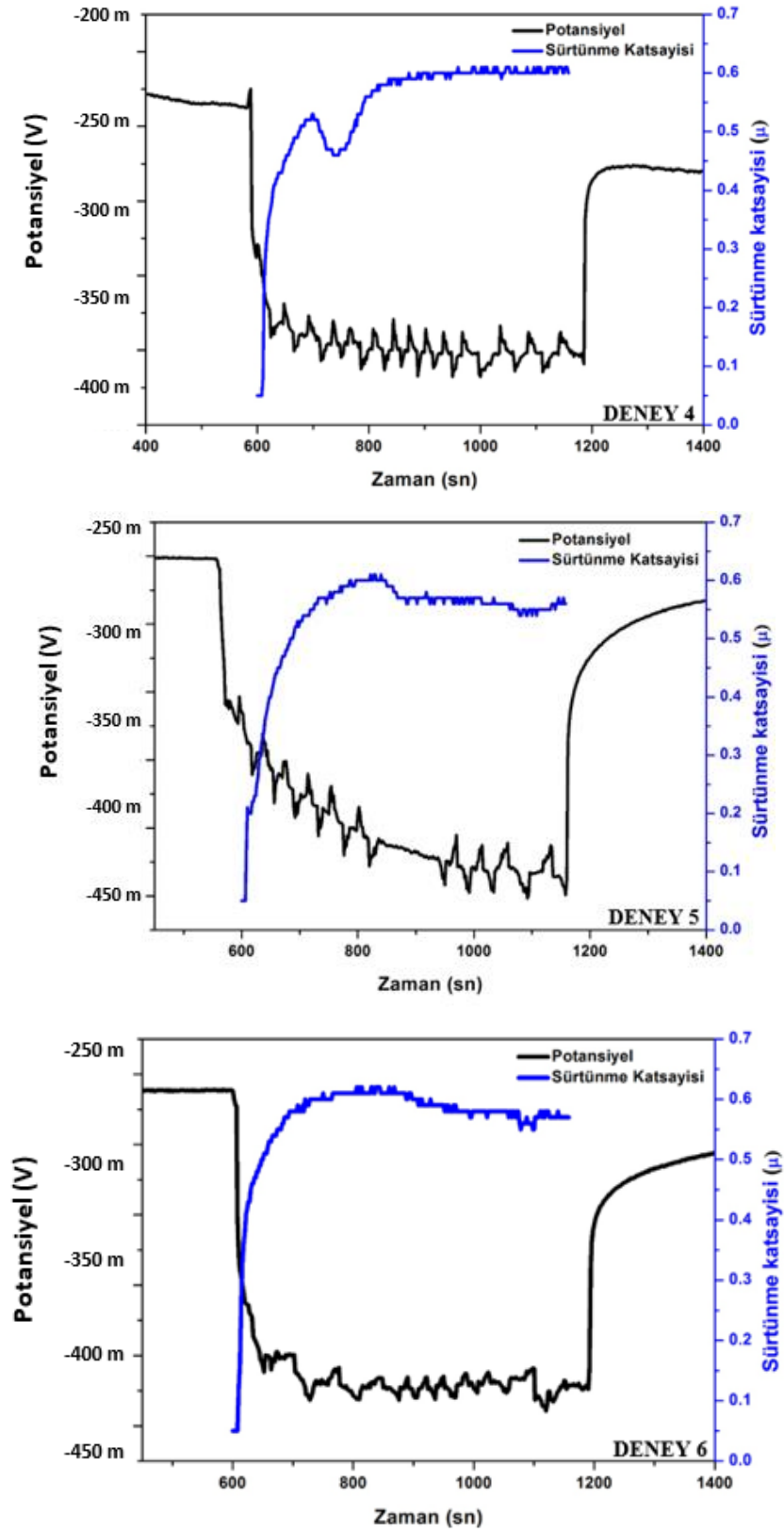


Şekil 4.22. Ti6Al4V taban malzeme için açık devre potansiyeli ve sürtünme katsayısı grafikleri

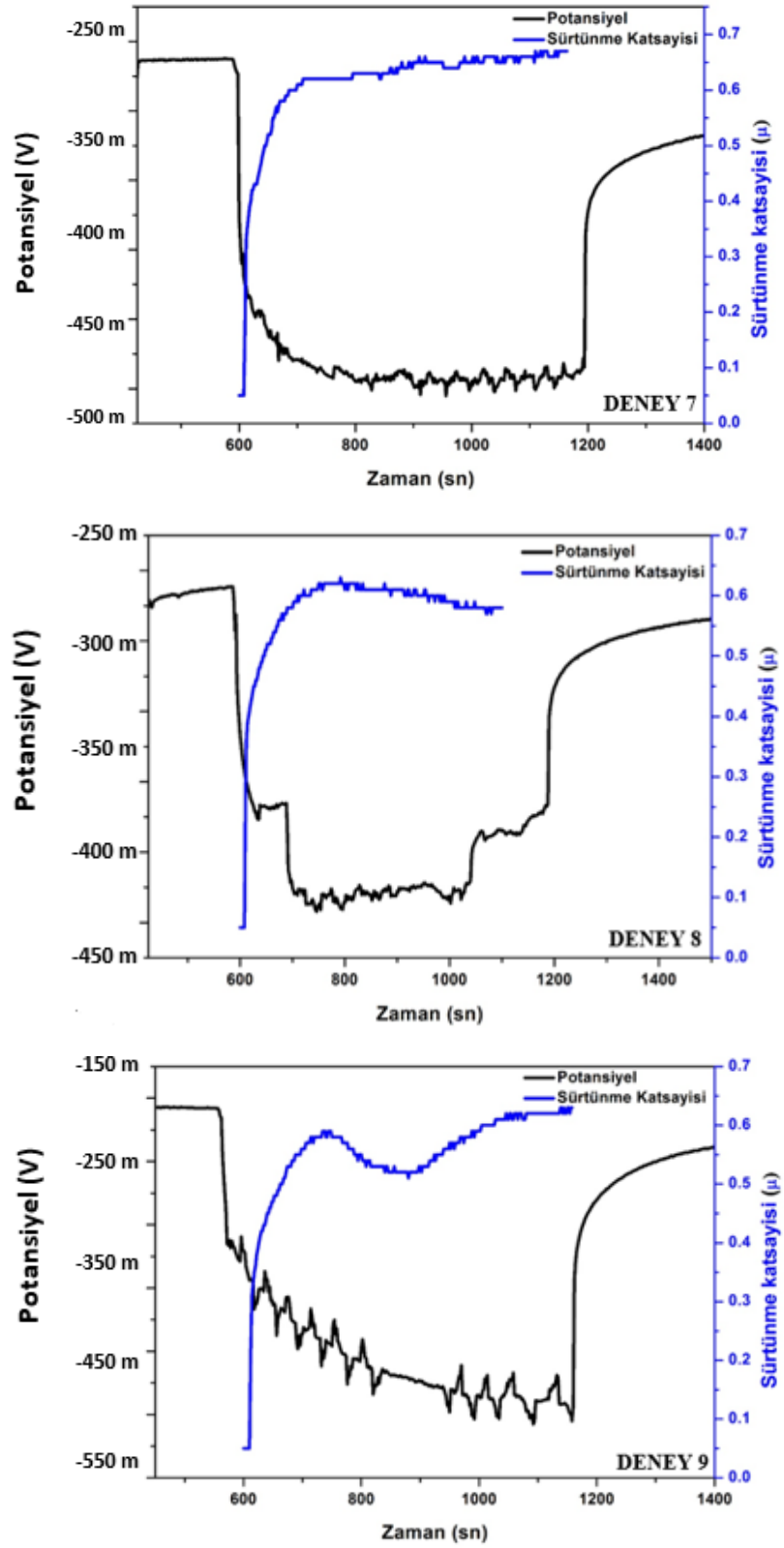
Ayrıca Şekil 4.23, 4.24, 4.25’de sürtünme katsayısı ile OCP değerlerinin karşılaştırmalı olarak değişimleri verilmiştir. Kaplanmamış örnek üzerinde yapılan tribokorozyon testlerinde, aşınmanın ilk başlangıçlarında OCP değerlerinin düşmüş, sürtünme katsayısı değerlerinin ise az miktarda da olsa arttığı tesbit edilmiş ve deney sonuna kadar nispeten kararlı bir şekilde devam ettiği görülmüştür. Kaplanmış örnekler üzerinde ise, farklı bir davranış söz konusu olmuştur. Örnekler üzerinde sürtünme katsayısı değerleri deneyin başlangıcında hemen artmış, ardından sürtünmenin ilk yarısından itibaren azalma başlamış ve daha sonra sürtünme katsayısı değerleri nispeten kararlı hal almıştır. Ayrıca grafiklerde sürtünme katsayısı ve OCP eğrileri arasındaki değişimlerin eş zamanlı gerçekleştiği görülmektedir. Yani sürtünme katsayısının kararlı olduğu bölgelerde OCP eğrilerinin de nispeten kararlı olduğu görülmektedir. Ayrıca testler süresince sürtünme katsayısı ile akım yoğunluğu değerlerinin de benzer şekilde değerler aldığı görülmektedir.



Şekil 4.23. Deney 1-2 ve 3 şartlarında MAO ile Ti6Al4V taban malzemesi üzerine büyütülen kaplamalara ait OCP potansiyeli ve sürtünme katsayısı (μ)-zaman grafikleri

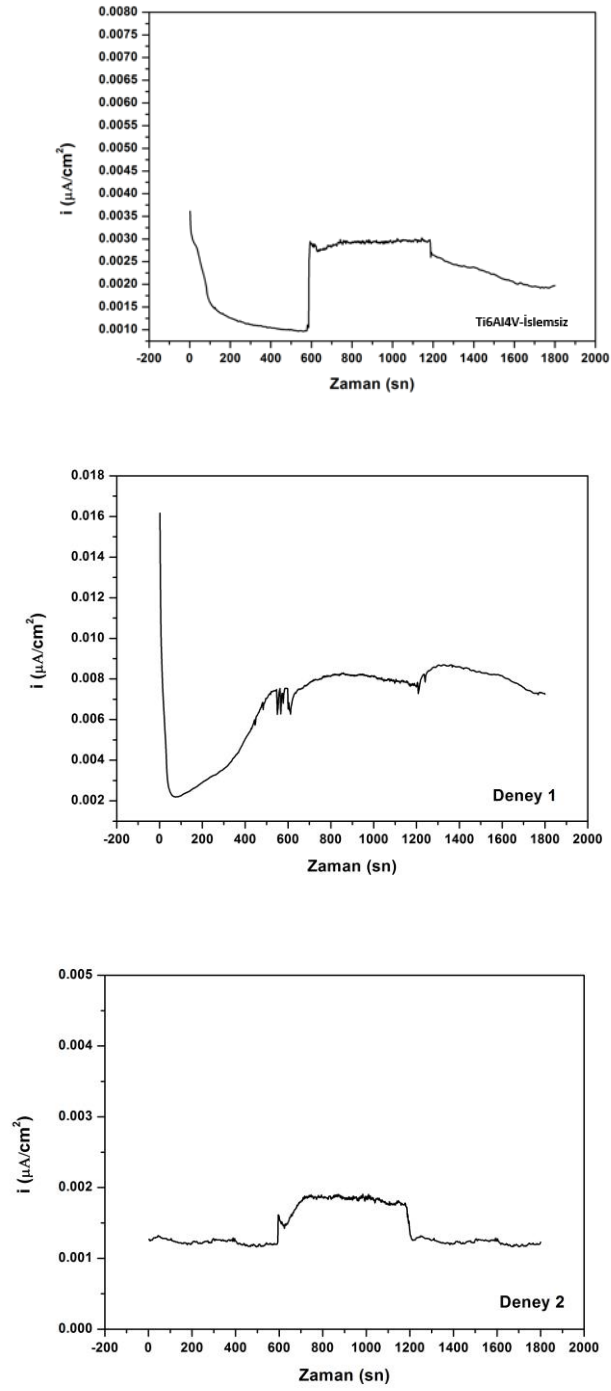


Şekil 4.24. Deney 4-5 ve 6 şartlarında MAO ile Ti6Al4V taban malzemesi üzerine büyütülen kaplamalara ait OCP potansiyeli ve sürtünme katsayısı (μ)-zaman grafikleri

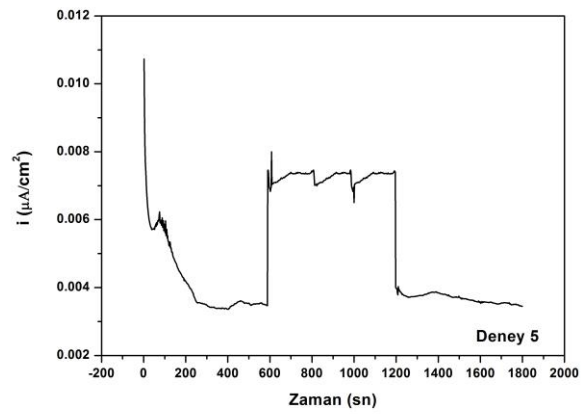
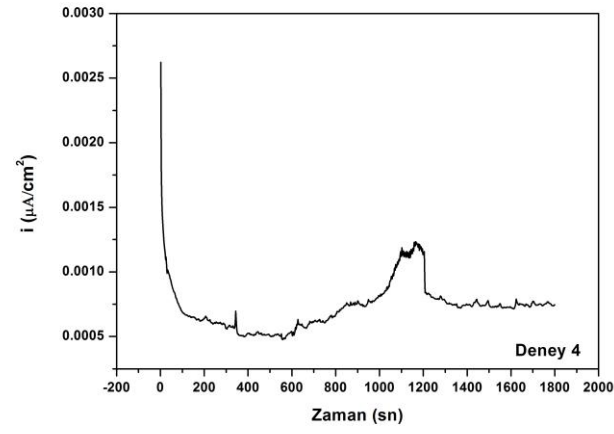
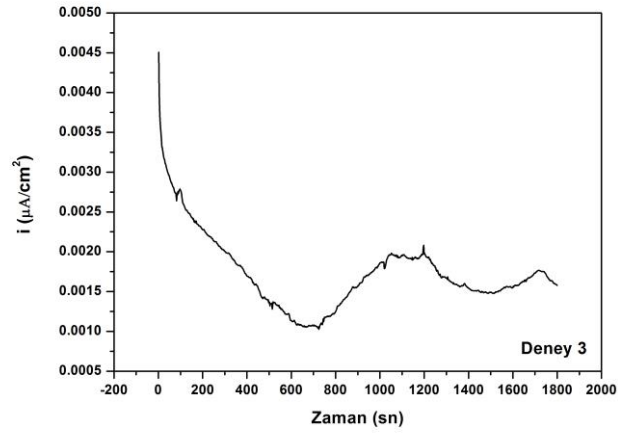


Şekil 4.25. Deney 7-8 ve 9 şartlarında MAO ile Ti6Al4V taban malzemesi üzerine büyütülen kaplamalara ait OCP potansiyeli ve sürtünme katsayısı (μ)-zaman grafikleri

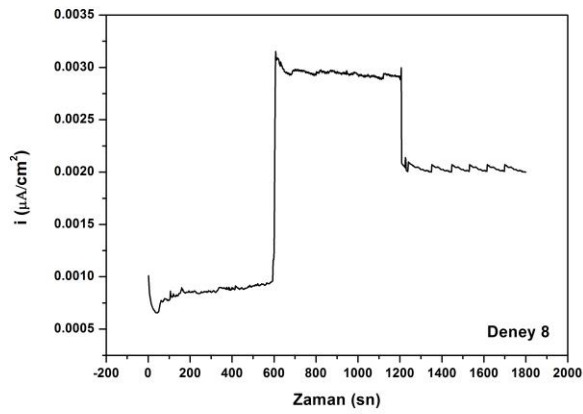
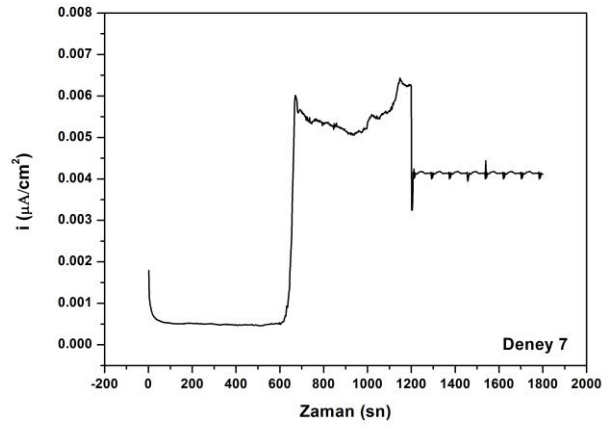
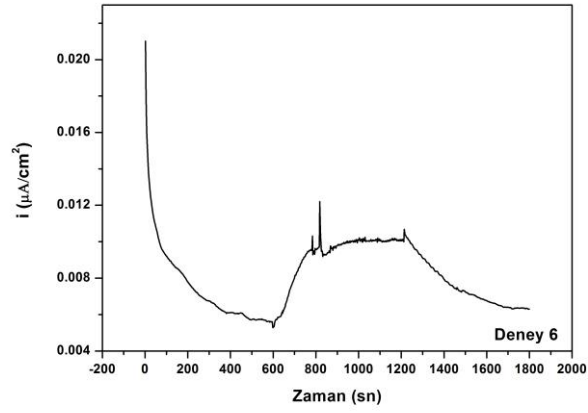
Şekil 4.26, 4.27, 4.28 ve 4.29’da ise Ti6Al4V taban malzemesine ve bu taban malzeme üzerine MAO yöntemiyle kaplanmış TiO_2 kaplamalara ait potansiyostatik tribokorozyon deneylerinde akım yoğunluğu-zaman değişimini gösteren eğriler verilmiştir. Pasifleşebilen metallerde tribokorozyon şartlarında, pasif filmin abrasif etki ile hasara uğraması ve yüzeyden uzaklaştırılması sonucu, aşınmanın başlaması ile birlikte genel olarak akım değerlerinin arttığı bilinmektedir (Ferreira *et al.* 2011; Mischler *et al.* 2008). Kaplamanın yapılmadığı örnekler üzerinde yapılan tribokorozyon testlerinde beklenildiği gibi akım yoğunluğu değerlerinin arttığı gözlenmiştir. Ancak MAO ile kaplanmış tüm deney şartlarında akım yoğunluğu değerlerinin beklenilenin aksine azaldığı gözlenmiştir. Bu durum; literatürde Mathew ve arkadaşları tarafından yapılan ve ince filmlerin tribokorozyon davranışlarının incelendiği çalışmada da rastlanmıştır. Araştırmacılar, aşınma ürünlerinin ve korozyon ürünlerinin temas bölgesinde toplanarak bariyer görevi yaptığı ve sürtünme sırasında akım değerlerinin düşüş göstermesine neden olacağını belirtmişlerdir (Mathew *et al.* 2008). Akım yoğunluklarındaki düşüş aynı şekilde aşınma ve korozyon ürünlerinin aşınma bölgesinde toplanmasından kaynaklanmıştır. Sürtünme şartları devam ettikçe bu korozyon ve sürtünme ürünleri abrazif etki yaparak akım yoğunluğunda noktasal artışlara sebep olduğu görülmektedir. Aynı şekilde akım yoğunluğunun Deney 2, 3 ve 4 de çok daha düşük seviyelerde olduğu gözlenmiştir. Bunun sebebi olarak ise kaplama kalınlığı ve yüzey morfolojisindeki porların küçük ve homojen dağılımı gösterilebilir. Aşınma şartları ortadan kaldırıldığında ise aşınma esnasında taban malzemeden ayrılan aşınma ürünleri ve korozyon ürünleri çıplak metal yüzeyinde pasifleşmeye sebep olduğu ve yüzeyde koruyucu bir tabaka oluştuğu gözlenmiştir. Bu durum ise akım değerlerinde yeniden bir düşüşe sebep olduğu tesbit edilmiştir.



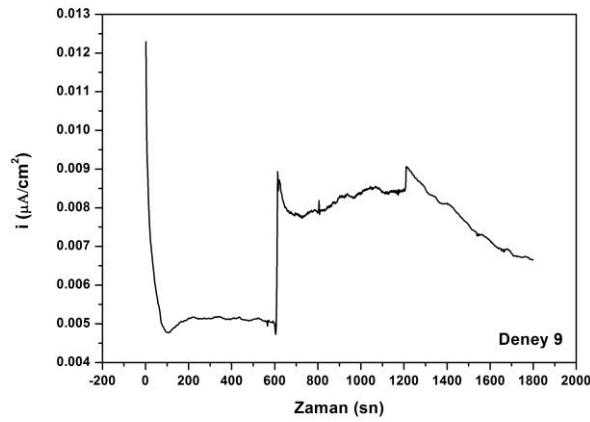
Şekil 4.26. Ti6Al4V taban malzemesi, Deney 1 ve Deney 2 şartlarına ait potansiyostatik tribokorozyon deneylerinde akım yoğunluğu -zaman grafikleri grafikleri



Şekil 4.27. Deney 3-4 ve 5 şartlarında MAO ile Ti6Al4V taban malzemesi üzerine büyütülen kaplamalara ait potansiyostatik tribokorozyon deneylerinde akım yoğunluğu -zaman grafikleri



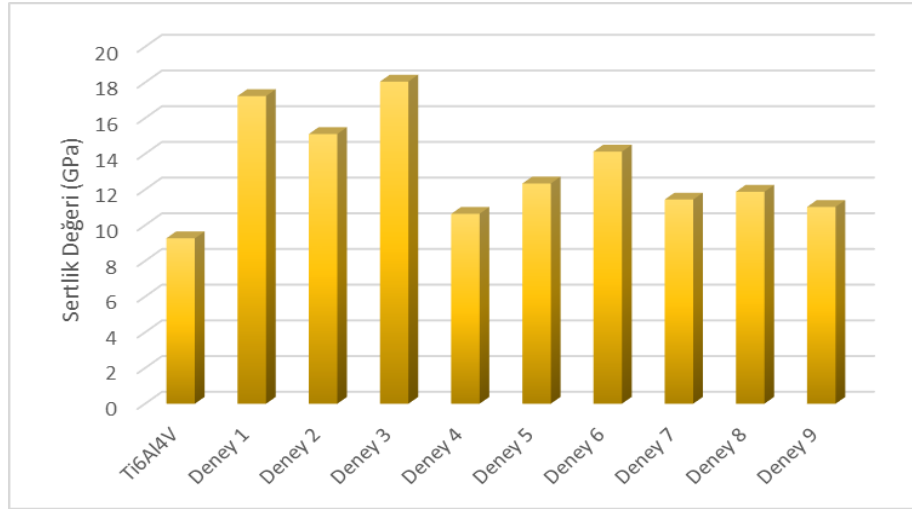
Şekil 4.28. Deney 6-7 ve 8 şartlarında MAO ile Ti6Al4V taban malzemesi üzerine büyütülen kaplamalara ait potansiyostatik tribokorozyon deneylerinde akım yoğunluğu -zaman grafikleri



Şekil 4.29. Deney 9 şartlarında MAO ile Ti6Al4V taban malzemesi üzerine büyütülen kaplamalara ait potansiyostatik tribokorozyon deneylerinde akım yoğunluğu -zaman grafikleri

4.1.6. Sertlik test sonuçları

Ti6Al4V taban malzemeler ve bu taban malzemeler üzerine kaplanmış; MAO işlemi sonrası TiO_2 kaplamaların sertlik değerleri dinamik ultra sertlik cihazıyla tesbit edilmiş ve Şekil 4.30'da gösterilmiştir. Şekil 4.30 da verilen sertlik değerleri incelendiğinde frekans değerlerinin yüksek değerler aldığı deney şartlarında sertlik değerlerinin de en yüksek değerleri aldığı tespit edilmiştir. Yapılan incelemeler sonrası bu deney şartında frekans değerinin yüksek olması; yüzeyde oluşan porların çaplarını küçülmesine ve yüzeyde daha düzgün bir yapı oluşmasına sebep olmuştur. Ayrıca vuruş oranının düşük olması ise kaplamanın en üst yüzeyinde oluşan yoğun olmayan, kırılkan ve pürüzlü yapının büyümesini engellemiştir. Bu durum sertlik değerlerinin Deney 3 şartında büyütülen kaplamalarda en yüksek değerini almasına sebep olmuştur. Bunlara ilaveten; XRD sonuçları incelendiğinde ise kararlı rutil fazının en yüksek olduğu deney şartlarında sertlik değerinin yüksek olduğu, yüzey özellikleriyle birlikte kaplama kalınlığının optimum olduğu tesbit edilmiştir.



Şekil 4.30. Ti6Al4V taban malzeme ve bu taban malzemeler üzerine MAO ile büyütülen kaplamalara ait sertlik değerleri

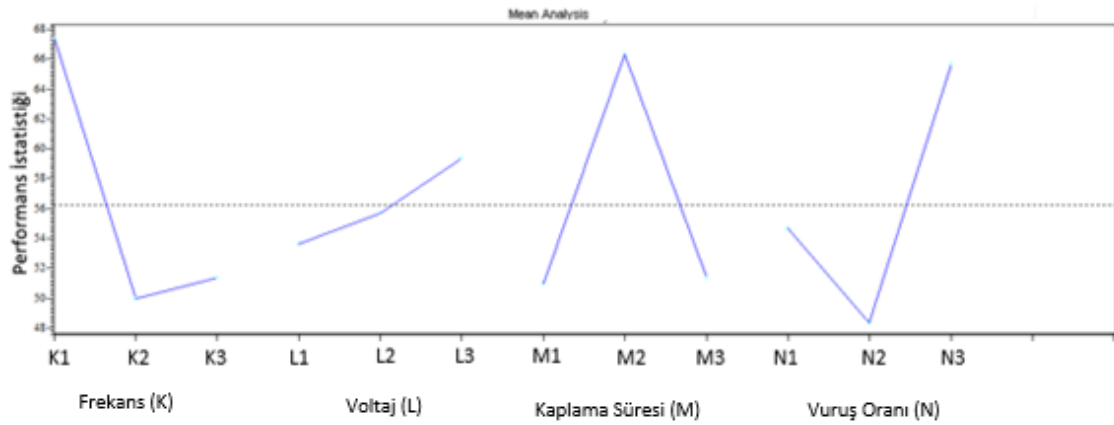
4.1.7. MAO yöntemiyle Ti6Al4V üzerine kaplanan TiO₂ kaplamalarının çizme (Scratch) test sonuçlarının optimizasyonu

Titanyum alaşımlarının MAO işlemi sonrası çizme (scratch) testinden elde edilen deney sonuçları Taguchi Deney Tasarım Yöntemine göre optimize edilmiştir. MAO prosesinin performansı üzerinde iki temel parametrenin etkili olduğu bilinmektedir. Bu parametreler elektriksel ve elektrolitik değişkenler olarak ikiye ayrılmaktadır. Elektriksel değişkenler; güç kaynağının türü, akım yoğunluğu, akım boşalma türü, frekans, vuruş oranı, vuruş zamanı, uygulanan voltaj, kaplama süresi vb. dir. Elektrolitik değişkenler ise; elektrolitin türü, elektrolitin sıcaklığı ve elektrolitin pH'ı dır. Yapılan ön denemeler ve literatür araştırmaları sonucunda MAO işlemi üzerinde Çizelge 3.2'de verilen en etkin parametrelerin seçimi ve seviyeleri belirlenerek Ti6Al4V alaşımı üzerine Çizelge 3.4'te verilen Taguchi L₉ (3)⁴ deney planına göre oksit kaplamalar büyütülmüştür.

Bilindiği gibi titanyum ve alaşımları üzerine DLC gibi sert kaplamaların büyütülmesinde karşılaşılan en önemli problem taban malzeme DLC kaplama arasındaki mekanik uyumsuzluktur. Bu uyumsuzluk literatürde dubleks işlemler ile

giderilmeye çalışılmaktadır (Yang *et al.* 2013, Nie *et al.* 2000) çalışmalarında. DLC ile taban malzeme arasındaki mekanik uyumsuzluğu gidermek amacı ile Ti6Al4V alaşımı üzerine MAO işlemi ile oksit tabakası büyütülmüştür. Bu ara oksit tabakasının taban malzemeye olan adhezyonu DLC gibi sert kaplamaların performansı üzerinde etkili olduğu bilinmektedir (Han *et al.* 2002; Baszkiewicz *et al.* 2005, Wu *et al.* 2005). Bu amaçla Taguchi Deney Tasarım Yöntemine göre optimizasyon işlemi büyütülen oksit tabakasının adhezyonu üzerine odaklanmıştır.

Büyütülen oksit kaplamalar üzerinde çizme testleri yapıldıktan sonra, toplanan veriler ANOVA-TM paket programı kullanılarak analiz edilmiştir. Optimizasyon kriteri olarak ise “performans istatistiği” seçilmiştir. Parametrelerin optimizasyon kriteri üzerindeki etkilerini gözlemleyebilmek için literatür çalışmaları incelenmiş ve çizik (scratch) test sonuçlarına göre oksit kaplamaların adhezyon testlerinde kritik yük olarak Lc_2 değeri esas alınmıştır. Lc_2 kritik yük değeri için “daha büyük daha iyi” performans istatistikleri kullanılmıştır (Çelik 1996, Taguchi and Clausing 1990). Çalışma sonucunda Lc_2 değerinin en iyi olduğu deney şartları belirlenmeye çalışılmıştır. Her parametrenin optimizasyon kriteri üzerindeki etkisi hesaplanmış ve performans istatistiği grafikleri Şekil 4.31’de verilmiştir. Grafiklerdeki maksimum noktaların sayısal değeri; ilgili parametrenin en iyi değerini, minimum noktaların sayısal değeri ise en kötü değerini göstermektedir.



Şekil 4.31. Ti6Al4V alaşımı üzerine büyütlen kaplamaların adhezyonunu etkileyen performans istatistiği grafiği

Çizelge 4.2. Adezyon özellikleri üzerinde parametrelerin etki sıralaması

	K	L	M	N
Level 1	67.3333	53.6667	51.0000	54.6667
Level 2	50.0000	55.6667	66.3333	48.3333
Level 3	51.3333	59.3333	51.3333	65.6667
Delta	17.3333	5.6667	15.3333	17.3333
Rank	2	4	3	1

K: Frekans (Hz)
L: Voltaj (V)
M: Kaplama Süresi (dk)
N: Vuruş Oranı (%)

Çizelge 4.2’de MAO işlemi sonrası adezyon özellikleri üzerinde parametrelerin etki sıralamaları gösterilmiştir.

ANOVA-TM programının çıktılarından biri olan Çizelge 4.2’de gösterilen değerler incelendiğinde MAO işlemi için kullanılan parametrelerden en etkin olan parametrenin N ile gösterilen “vuruş oranı” olduğu gösterilmiştir. K ile gösterilen frekans parametresi ise ikinci etkin parametreyi göstermektedir.

Çizelge 4.3. Adezyon özelliklerinin ANOVA tablosunda değerlendirilmesi

Source	Pool	DF	S	V	F	S'	rho
K		2	558.2222	279.1111	11.2646	508.6667	33.26
L	(e)	2	49.5556	24.7778			
M		2	460.2222	230.1111	9.2870	410.6667	26.85
N		2	461.5556	230.7778	9.3139	412.0000	26.94
e1							
e2							
(e)	UnPool	2	49.5556	24.7778		198.2222	12.96
Total	Auto	8	1,529.5556	191.1944			

Çizelge 4.4. İstatistiksel veriler

	Data	Total	Mean	S(squares)	S(squares)	Variation	S(squares)	Variance
Deney No	n	t	m	Ss	Sr	St	Sm	Ve
1	1	58.0000	58.0000	3,364.0000	0.0003	0.0000	3,364.0000	0.0000
2	1	69.0000	69.0000	4,761.0000	0.0002	0.0000	4,471.0000	0.0000
3	1	75.0000	75.0000	5,625.0000	0.0002	0.0000	5,625.0000	0.0000
4	1	67.0000	67.0000	4,489.0000	0.0002	0.0000	4,489.0000	0.0000
5	1	43.0000	43.0000	1,849.0000	0.0005	0.0000	1,849.0000	0.0000
6	1	40.0000	40.0000	1,600.0000	0.0006	0.0000	1,600.0000	0.0000
7	1	36.0000	36.0000	1,296.0000	0.0008	0.0000	1,296.0000	0.0000
8	1	55.0000	55.0000	3,025.0000	0.0003	0.0000	3,025.0000	0.0000
9	1	63.0000	63.0000	3,969.0000	0.0003	0.0000	3,969.0000	0.0000
All data	N	T	M	SS	SR	ST	SM	VE
	9	506.0000	56.2222	29,978.0000	0.0034	1,529.5556	28,448.4444	191.1944

Çizelge 4.3 ve Çizelge 4.4 de ANOVA tablolarına ait değerlendirmeler verilmiştir. Çizelge 4.3 de gösterilen değerler parametrelerin; serbestlik derecesi (DF), kareler toplamı (V), kareler ortalaması (F) ve katkı yüzdeleri (rho) değerlerini göstermektedir. Çizelge 4.4 de ise yapılan tüm deney şartlarında alınan dataların istatistiksel değerlerini göstermektedir.

Ti6Al4V alaşımı taban malzeme üzerine büyütülen oksit tabakalarının taban malzemelere olan adhezyonu değerlendirildiğinde kritik yükün (Lc_2) en büyük değeri için parametrelerin etkinliği sırasıyla; vuruş oranı, frekans, voltaj ve kaplama süresi olarak tesbit edilmiştir (Şekil 4.31). Elde edilen bu performans istatistiklerine göre en büyük Lc_2 değeri için Taguchi Deney Tasarım Yönteminin önerdiği; frekansın 300 Hz, voltajın 450/-150 V kaplama süresinin 30 dakika ve vuruş oranının %8 olduğu deney şartlarıdır. Bu sonuçlar L_9 (3^4) ortogonal serisine uygun olarak yapılmış olan deney planıyla karşılaştırıldığında hiçbir deney şartları ile örtüşmemiştir. Bu nedenle K,L,M ve N parametrelerinin (Çizelge 3.2) sırası ile 1, 3, 2 ve 3 seviyelerinde ilave bir doğrulama deneyinin yapılması ortaya çıkmıştır.

Tahmin edilen değer ile bulunan değer arasındaki hata için güven aralığı değerlendirilmelidir. Burada tahmini hata, teorik bulunan deney şartları ile doğrulama

deneyin uygulanması ile bulunan değerler arasındaki ilişkidir. Tahmini hata için güven aralığı ANOVA-TM paket programıyla hesaplanabilmektedir. Bu hesaplama doğrulama deneyi kontrol edilen parametreler arasındaki ilişkiyi ortaya çıkarmak için güçlü bir araçtır. Eğer tahmin edilen değer bu şartlar altında bulunan değere uymazsa o zaman parametreler arasında iç etkileşimin önemli olduğu anlamına gelmektedir. Eğer uyarsa iç etkileşim önemsizdir ve bu tahmin edilen optimum şartlar doğrudur anlamındadır doğrudur (Taguchi *et al.* 2005).

Çizelge 4.5’de Taguchi Deney Tasarım Yöntemine göre optimize edilen adhezyon özelliklerinin %95 güven aralığı gösterilmiştir. Optimizasyon ile belirlenen parametrelerin seviyelerine göre yapılan doğrulama deneyinin çizme testi sonucu $L_{c2}=77$ N olarak bulunmuştur. Bu değer Çizelge 4.5’de gösterilen güven aralığı $(90.0000 \pm 21,4158)$ içerisinde kaldığı belirlenmiştir. Doğrulama deneylerinden elde edilen adhezyon değeri Çizelge 4.5 de gösterildiği gibi hesaplanan güven aralığı içerisinde dir. Bu durum tahmin edilen değerle deneysel olarak bulunan değer arasında iyi bir uyumun olduğunu, parametrelerin birbirleri arasında iç etkileşimlerinin önemsiz olduğunu demektir. Doğrulama deneylerinde elde edilen performans değerleri hesaplanan güven aralığı içinde olduğu için deneysel sonuçların %5 hata seviyesinde kabul edilebilir olduğu söylenebilir.

Çizelge 4.5. Güven aralığı

Conditions to estimate
K1 L3 M2 N3

☐ Initial
☒ Optimum

Factor label	Level	Interaction	Level
K	1		
L	3		
M	2		
N	3		

Summary of Mean Prediction ($\hat{\mu}$)

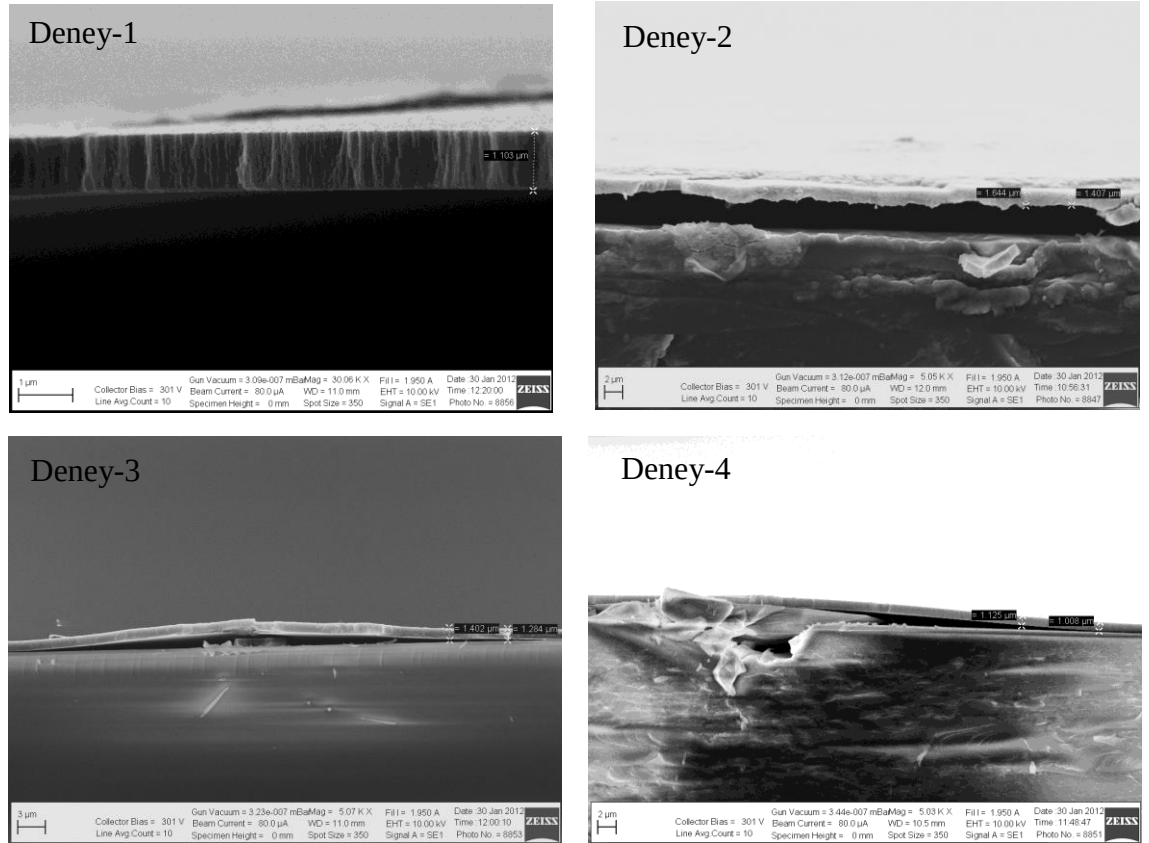
Average	Value	C.I.
Grand	56.2222	± 10.8974
$\hat{\mu}$ Initial		
$\hat{\mu}$ Optimum	90.0000	± 21.4158

Confidence level: 95 %

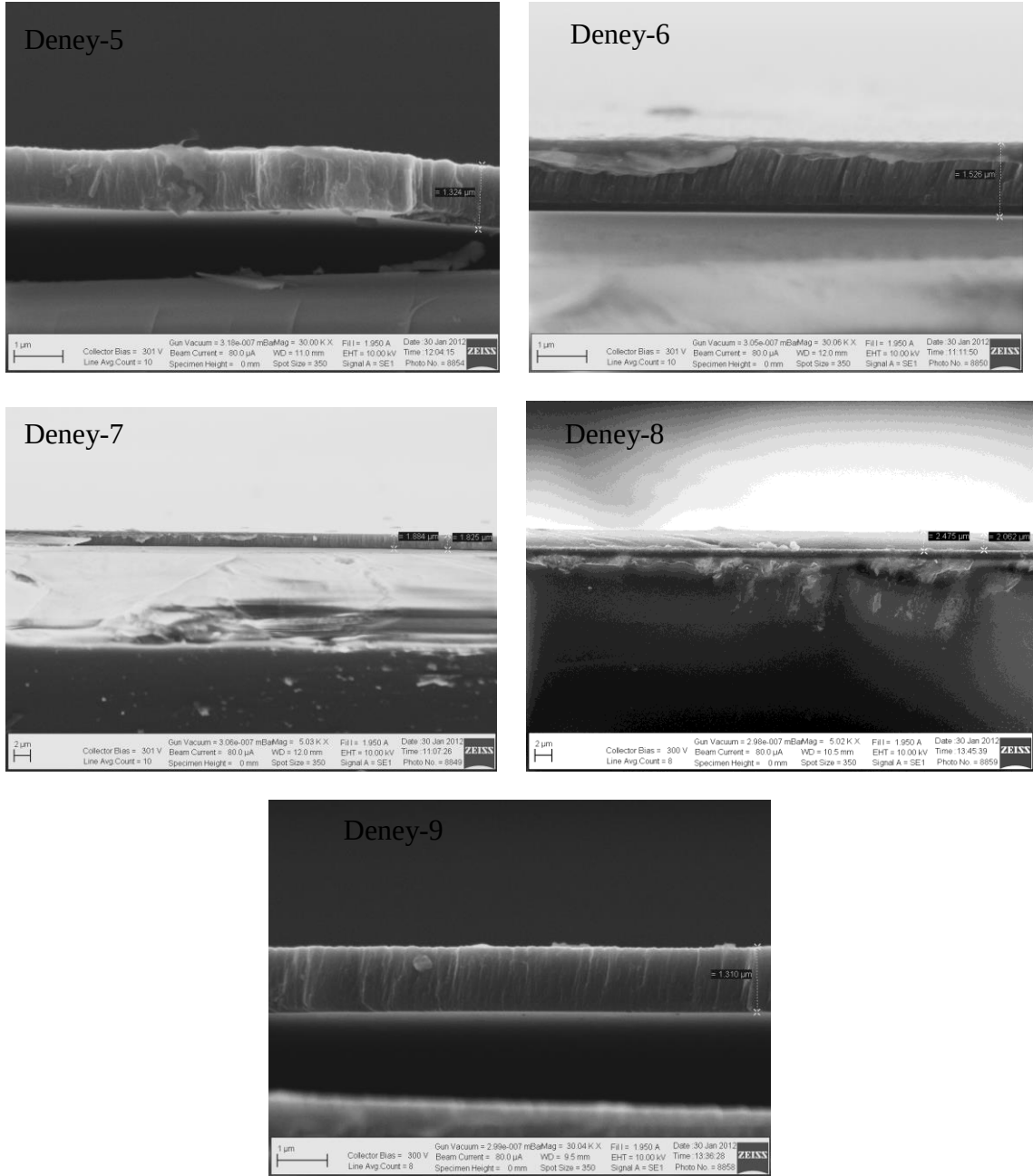
4.2. CFUBMS Yöntemi ile Ti6Al4V Üzerine Büyütülen Ti-DLC Kaplamaların Yapısal, Adezyon, Korozyon, Aşınma, Tribokorozyon, Sertlik Özelliklerinin İncelenmesi ve Adezyon Özelliklerinin Optimizasyonu

4.2.1. Kaplamaların yapısal karakterizasyonu

Taguchi L₉ (3⁴) deney planına göre Ti6Al4V taban malzeme üzerine CFUBMS tekniği ile büyütülen Ti-DLC kaplamaların kesit yüzeylerinden alınan SEM görüntüleri ile kalınlıkları tespit edilmiştir. Şekil 4.32-4.33'de büyütülmüş Ti-DLC kaplamalara ait kesit SEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 4.32. Deney 1, 2, 3 ve 4 şartlarında CFUBMS yöntemi ile Ti6Al4V üzerine büyütülen kaplamaların kesit görüntüleri

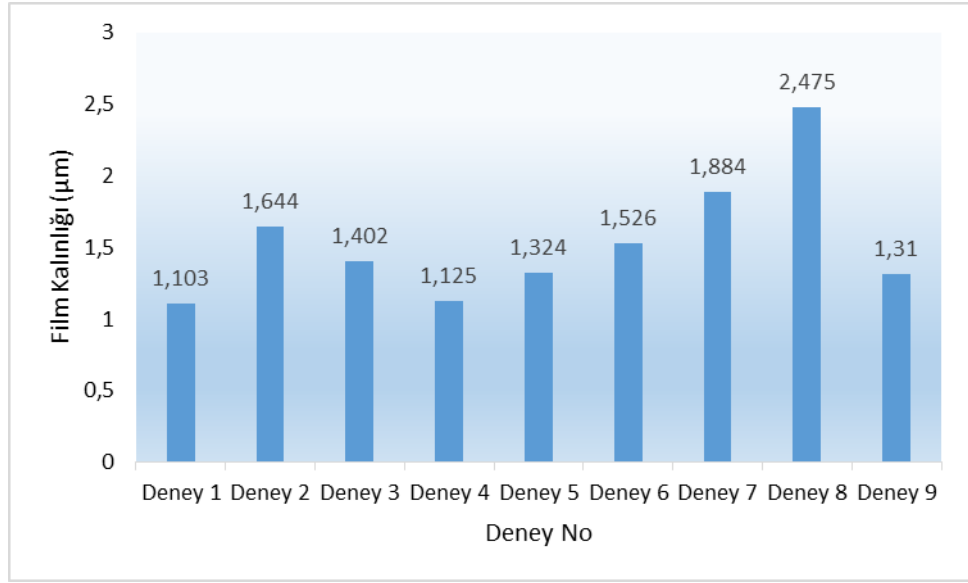


Şekil 4.33. Deney 5, 6, 7, 8 ve 9 şartlarında CFUBMS yöntemi ile Ti6Al4V üzerine büyütülen kaplamaların kesit görüntüleri

Şekil 4.32 ve 4.33’de görüldüğü gibi; yapılan ölçümlere göre en yüksek kaplama kalınlığı 2,475 µm değerinde Deney 8 deney şartında elde edilmiştir. Deney 8 şartına göre; Ti-DLC kaplamaların büyütülmesine etki eden parametreden frekans değerinin 250 Hz, taban malzeme geriliminin -100 V, Ti hedefe uygulanan hedef akımının 0,5 A

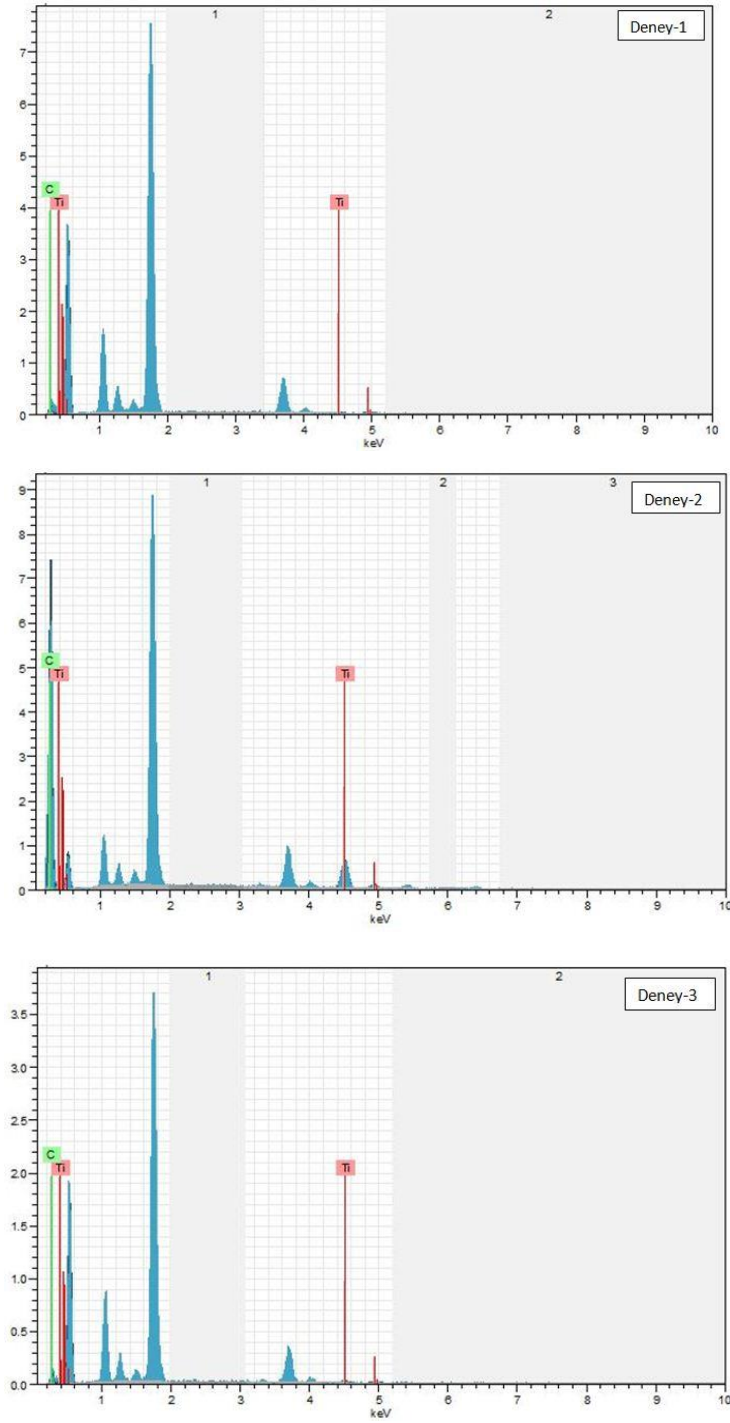
ve grafit hedefe uygulanan hedef akımının 3,5 A olduğu seviyelerinde en yüksek kalınlık değeri tespit edilmiştir.

Dokuz farklı deney şartları incelendiğinde kaplama kalınlığının en yüksek olduğu deney şartlarında frekans ve karbon hedefine uygulanan akım değerinin en yüksek değerlerini aldığı tespit edilmiştir. Şekil 4.32 ve 4.33’de gösterilen dokuz farklı kaplama şartında büyütülen kaplamaların oldukça yoğun, homojen, düzgün ve kompakt bir mikro yapıya sahip olduğu görülmüştür. Mikro yapının yoğun olması sertlik için önemli bir parametre olmaktadır (Lin *et al.* 2008). Bu durum aşınmaya karşı direncin artmasına sebep olmaktadır (Mitterer *et al.* 1997 ve Wang *et al.* 1999). Ma ve arkadaşlarının daha önceki çalışmalarında, dengelenmemiş manyetik alanda sıçratma yöntemi vasıtasıyla elde edilmiş yoğun kaplama tabakasının, taban malzemenin yüksek enerjili karbon iyonları ile bombardımana tutulmuş olması ile açıklamışlardır. Ayrıca hedef akımlarının artması hedefin iyon bombardımanını artırmakta ve taban malzeme üzerinde daha yüksek oranlarda kaplama büyümesini sağlamıştır (Çalışkan 2010). Taguchi L_9 (3^4) deney planına göre Ti6Al4V taban malzeme üzerine büyütülen Ti-DLC kaplamaların tamamının oldukça yoğun, homojen ve düzgün bir yapıda olması; taban malzeme geriliminin ve frekansın, plazma bölgesi içerisindeki iyonların yoğun bir kaplama tabakası oluşturacak şekilde taban malzeme üzerine düşürülmesinde etkili olması ile açıklanabilir (Chu *et al.* 2006). Ancak iyon bombardımanı aşırı yüksek olduğunda; yüksek bası gerilmelerine ve yeniden sıçratma olarak tabir edilen resputtering olayına sebebe olur. Bu durumda; film yüzeyinde sürekli bir kolonsal büyüme engellenir (Lin *et al.* 2008). Farklı proses parametreleri ve seviyelerinde kaplanmış Ti-DLC filmlerin kalınlıkları üzerinde proses parametrelerinin etkisi Şekil 4.34’de görülmektedir. Proses parametreleri ve seviyelerine göre Ti-DLC filmler; en düşük kalınlığa sahip olan Deney 4 şartında taban malzeme gerilimi nispeten düşük değerini almıştır. Taban malzeme geriliminin düşük değer aldığı şartlarda kaplama kalınlığı da düşük değerlerindedir. En büyük taban malzeme geriliminde (-150V) Deney 8’de en yüksek kalınlığı (2,475 μ) sergilediği görülmektedir.

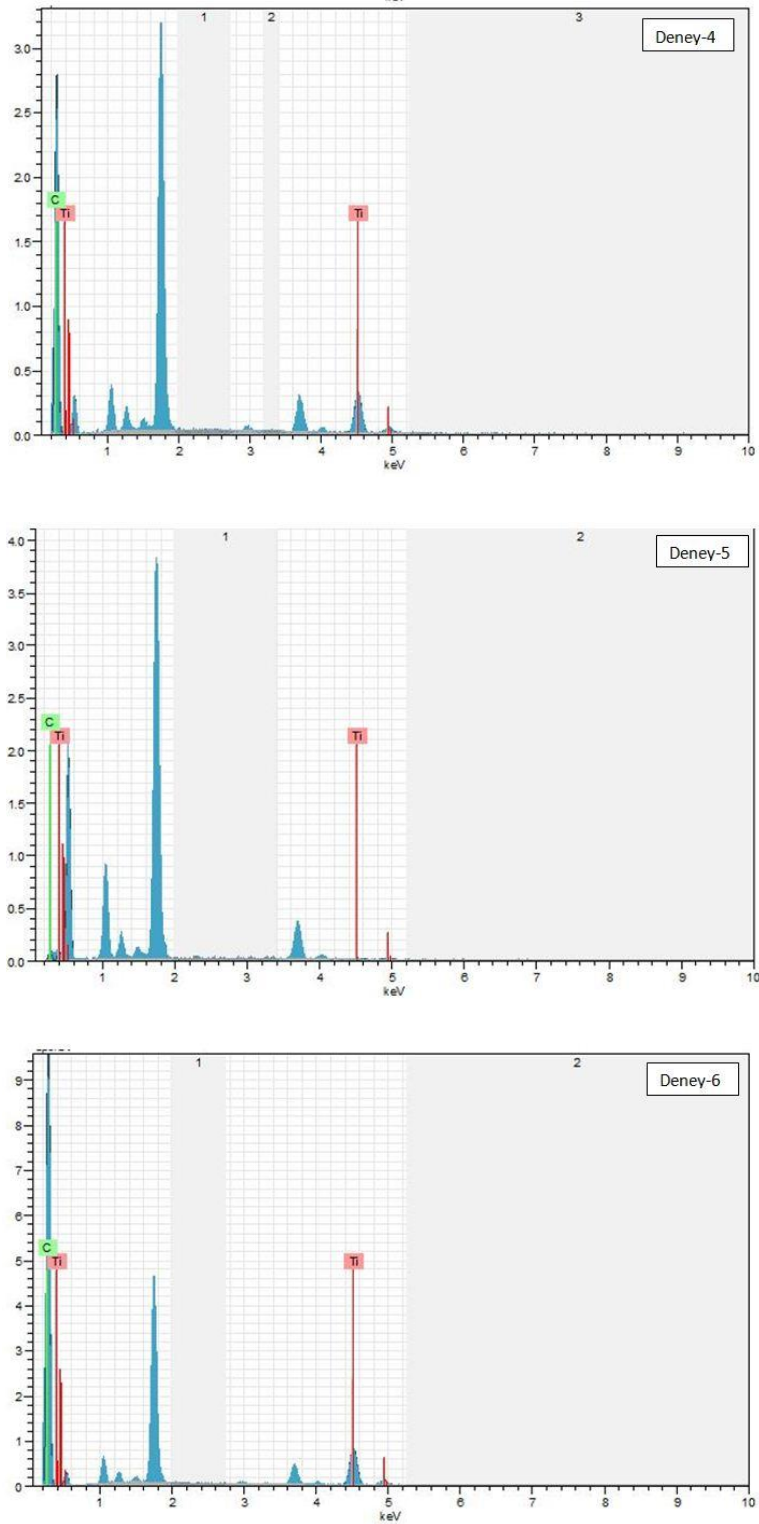


Şekil 4.34. Dokuz farklı deney şartlarında büyütülen Ti-DLC kaplamaların ortalama kaplama kalınlık değerleri

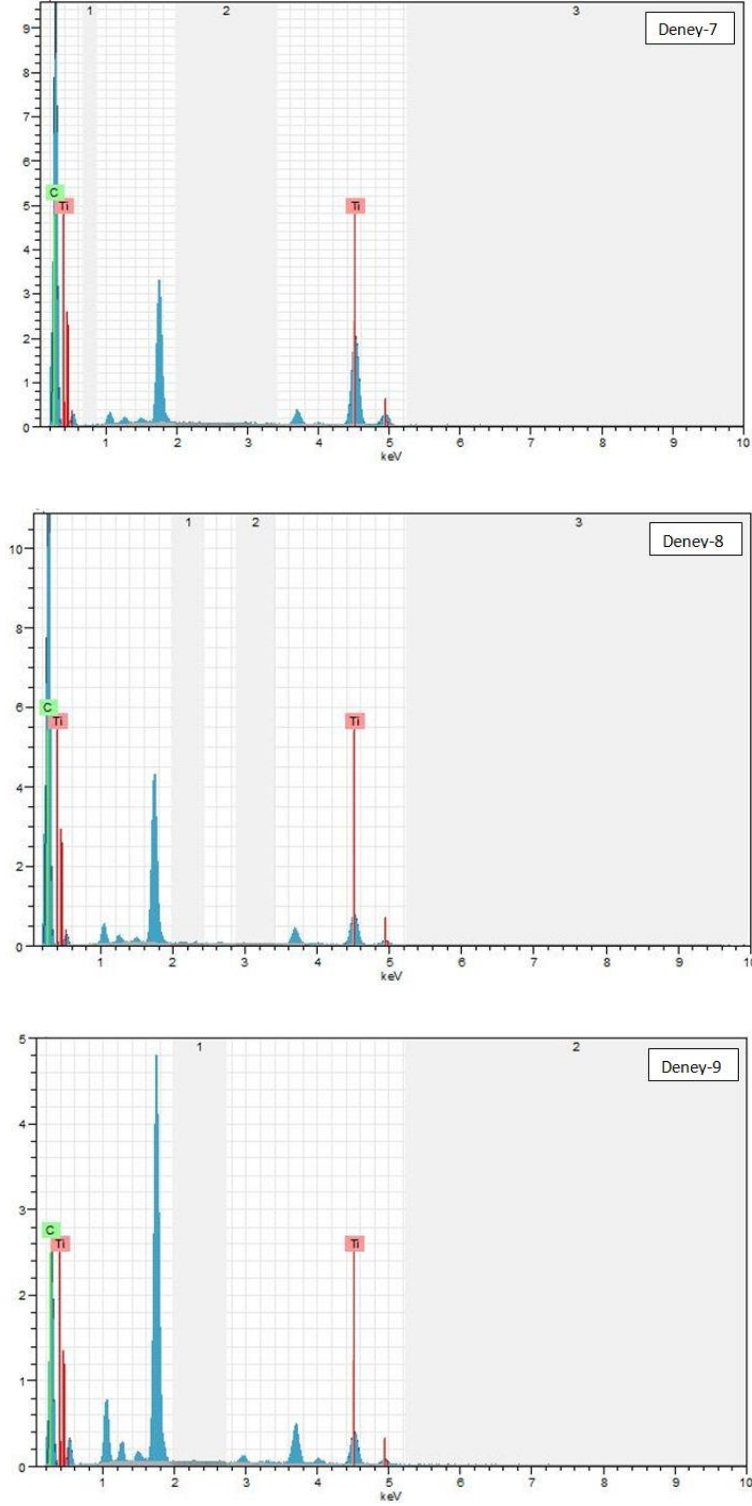
Taban malzeme üzerine büyütülen Ti-DLC kaplamalara ait EDS analizleri Zeiss marka taramalı elektron mikroskobu ile gerçekleştirilmiştir. Taguchi deney planına göre Ti6Al4V alaşımı üzerine büyütülen Ti-DLC kaplamaların EDS analiz sonuçları Şekil 4.35-4.36 ve 4.37’de verilmiştir. Aynı şartlarda büyütülen Ti-DLC kaplamaların EDS analizleri silikon taban malzemeler üzerinde gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.38’de Ti-DLC kaplamalar içerisinde bulunan karbon (C) elementinin % miktarı farklı parametre ve seviyelerde yapılmış olan dokuz farklı deney içinde belirlenmiştir. Şekil 4.38’den de görüldüğü gibi Deney 7 ve Deney 8 şartlarında C atomu yüzdesi diğer şartlara göre daha fazladır. Grafit hedef akımının yüksek olduğu bu deney şartlarında taban malzeme gerilimleri kısmen düşüktür. Frekans ise bu deney şartlarında en yüksek değerini almıştır.



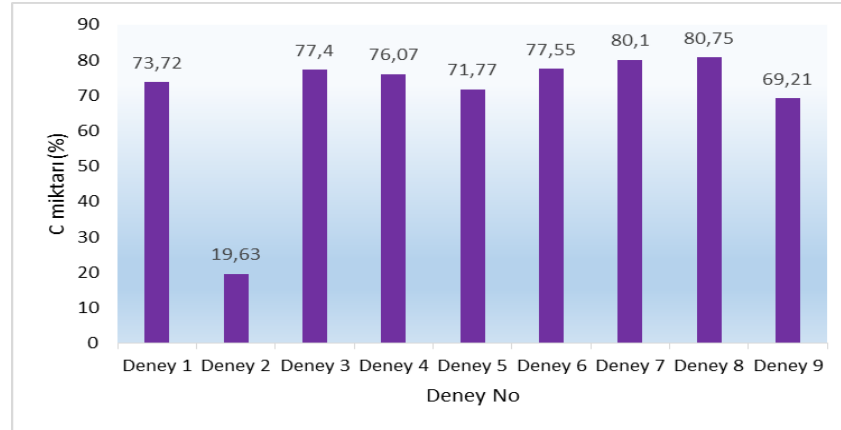
Şekil 4.35. Silikon taban malzemesi üzerine CFUBMS yöntemi ile Deney 1-2 ve 3 parametresinde büyütülen kaplamaların EDS analizleri



Şekil 4.36. Silikon taban malzemesi üzerine CFUBMS yöntemi ile Deney 4-5 ve 6 parametresinde büyütülen kaplamaların EDS analizleri

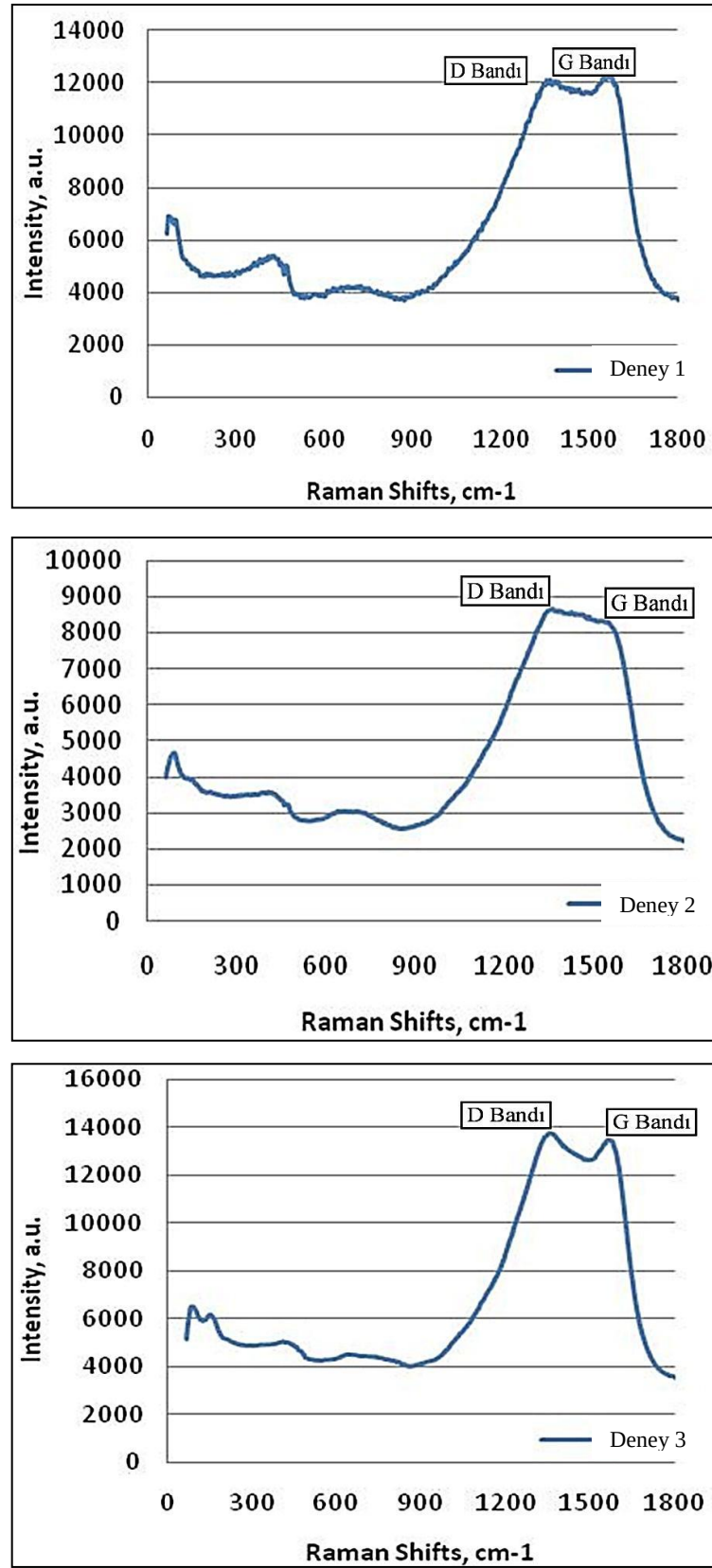


Şekil 4.37. Silikon taban malzemesi üzerine CFUBMS yöntemi ile Deney 7-8 ve 9 parametresinde büyütülen kaplamaların EDS analizleri

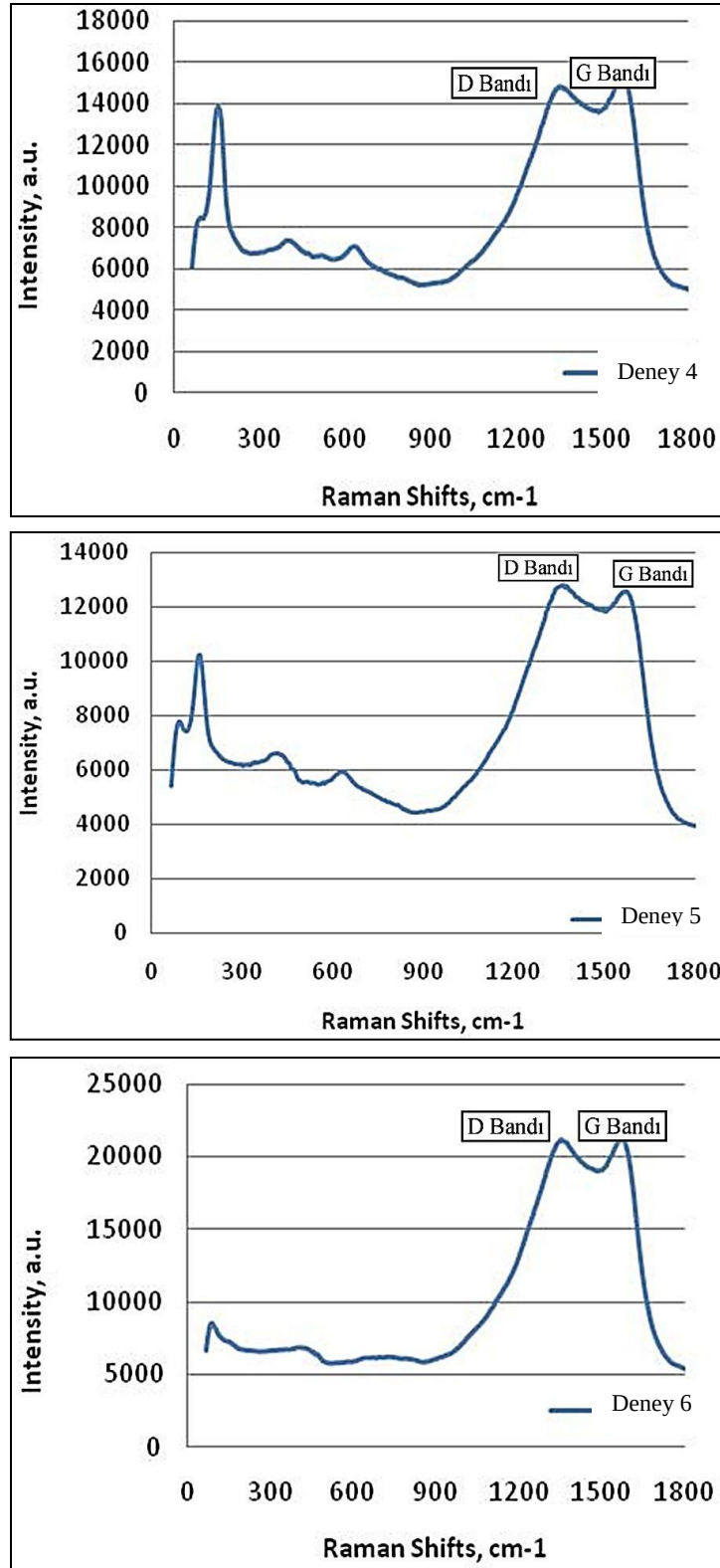


Şekil 4.38. Dokuz farklı deney şartlarında büyütülen Ti-DLC kaplamaların ortalama % C atomic ağırlığı

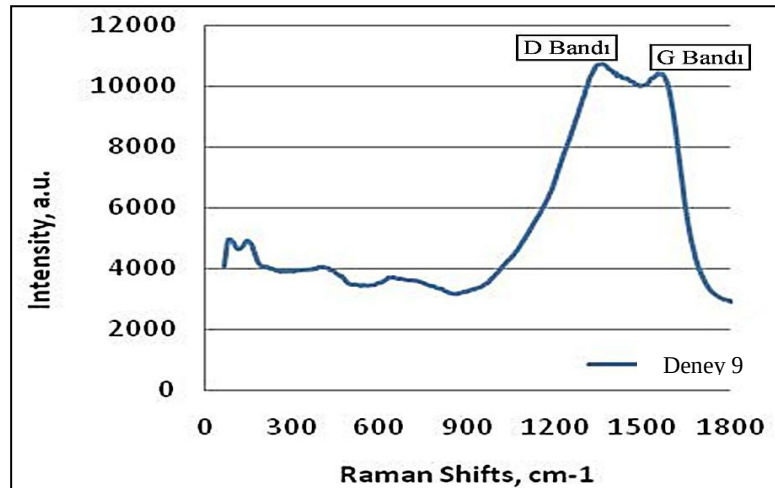
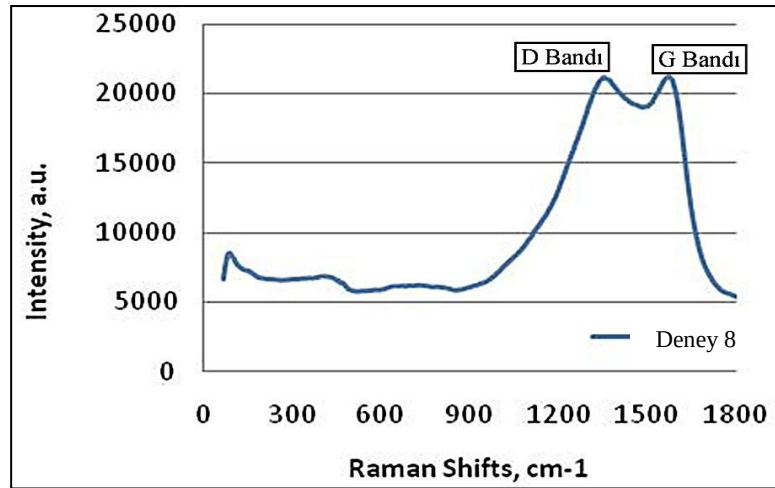
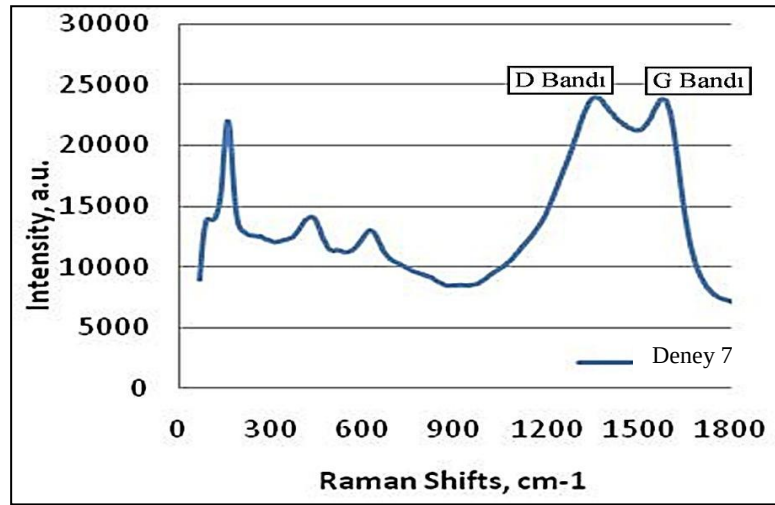
Taguchi $L_9 (3^4)$ deney planına göre Ti6Al4V taban malzeme üzerine CFUBMS tekniği ile büyütülen Ti-DLC kaplamaların faz analizleri karbonun yapıda amorf halde bulunmasından dolayı XRD analizleriyle tespit edilememiştir. Şekil 4.39, 4.40 ve 4.41’de Ti-DLC kaplamaların Raman spektrumları verilmiştir. Tüm Raman spektrumları yaklaşık olarak 1570 cm^{-1} ’de keskin pikler verirken, genişleyen pikler ise yaklaşık olarak 1380 cm^{-1} ’de; genel olarak D ve G bantları olarak bilinen sp^3 (elmas) ve sp^2 (grafit) bantları tespit edilmiştir. D ve G piklerinin ve yoğunluk oranlarının değişimi sırasıyla sp^3 ve sp^2 oranlarının değişimiyle ilişkilendirilebilir. Pang ve arkadaşları yapıdaki sp^3 miktarının artmasıyla I_G/I_D oranının azalmasıyla açıklamaktadırlar. Landford ve arkadaşları da pik genişliklerinin ve yoğunluklarının artmasını DLC kaplamanın yapısına bağlamaktadırlar. Ayrıca literatürdeki çalışmalarda; sp^2/sp^3 oranında taban malzeme sıcaklığının, ortama verilen gazların miktarı ve basıncının da önemli olduğu ifade edilmiştir (Balon *et al.* 2005, Ossi *et al.* 2005, Li *et al.* 2011). Pang ve arkadaşları yapıdaki karbonun fazla olmasının sp^2 yani G bandının yoğunluğunun fazla olmasıyla ilişkilendirmişlerdir. EDS analizleri incelendiğinde Deney 8 şartında % karbon miktarının en yüksek değerde olduğu görülmektedir. Bu durum Pang ve arkadaşlarının çalışmalarıyla benzerlik teşkil etmektedir. Ayrıca sp^2 yoğunluğunun fazla olduğu deney şartında kalınlık da en yüksek değerini almıştır.



Şekil 4.39. Deney 1-2 ve 3 şartlarında CFUBMS ile Ti6Al4V taban malzemesi üzerine büyütülen kaplamalara ait Raman spektrumları



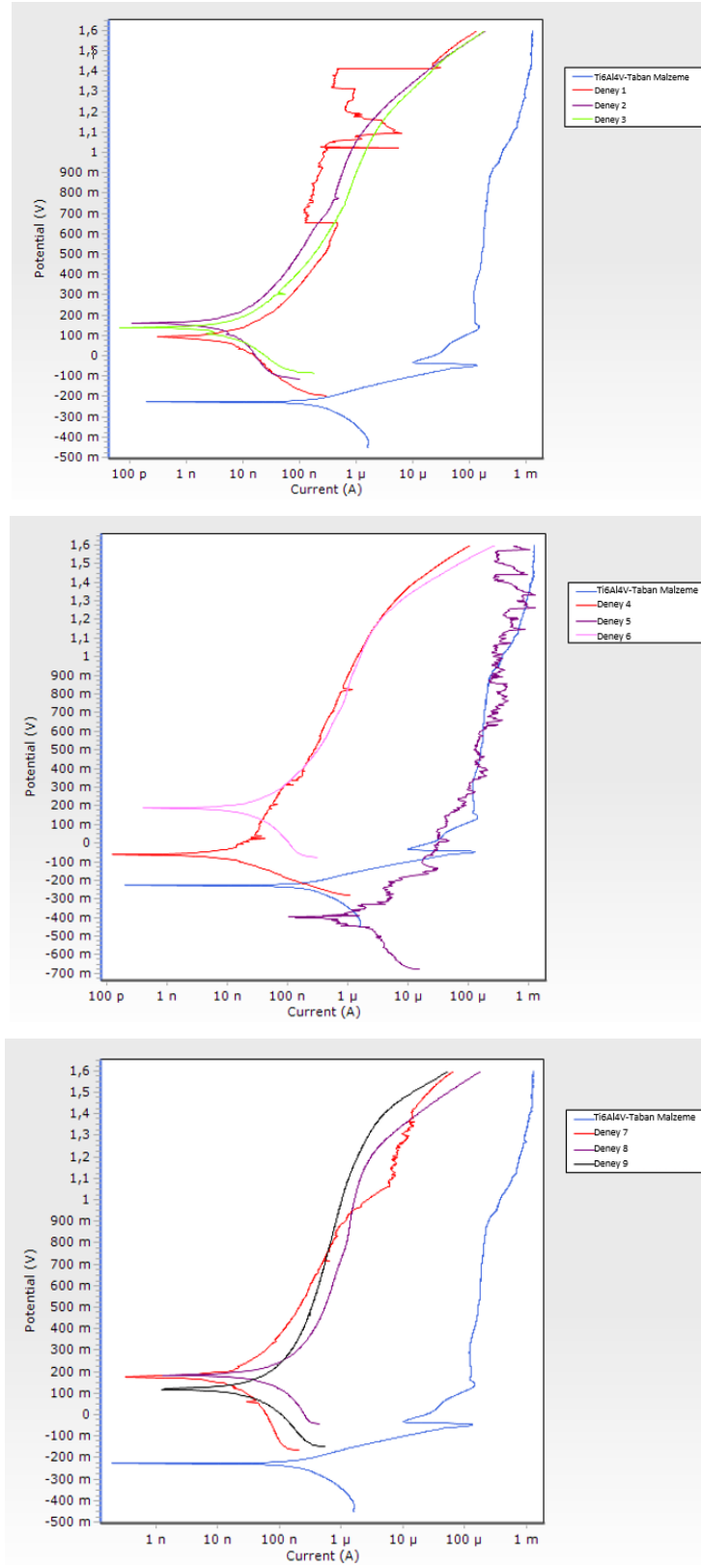
Şekil 4.40. Deney 4-5 ve 6 şartlarında CFUBMS ile Ti6Al4V taban malzemesi üzerine büyütülen kaplamalara ait Raman spektrumları



Şekil 4.41. Deney 7-8 ve 9 şartlarında CFUBMS ile Ti6Al4V taban malzemesi üzerine büyütülen kaplamalara ait Raman spektrumları

4.2.2. Korozyon deney sonuçları

Şekil 4.42’de %3,5 NaCl çözeltisi içerisinde Taguchi L₉ (3⁴) deney planına göre Ti6Al4V taban malzeme üzerine büyütülen Ti-DLC kaplamaların korozyon davranışlarını değerlendirmek için elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri gösterilmektedir. Çizelge 4.6’da ise polarizasyon eğrilerinden elde edilen korozyon akım yoğunluğu (I_{corr}) ve korozyon potansiyel (E_{corr}) değerleri verilmiştir. Polarizasyon eğrilerinden de görüldüğü gibi büyütülen Ti-DLC kaplamaların Ti6Al4V alaşımı taban malzemeler üzerinde korozyon davranışlarını önemli ölçüde geliştirmiştir. Taban malzeme üzerinde gerçekleştirilen potansiyodinamik testlerinden sonra gözle görülebilecek çukurluklar oluşurken, Ti-DLC kaplama büyütülen taban malzeme yüzeyinde potansiyodinamik testler sonucunda neredeyse hiçbir değişim gözlenmemiştir. Ti-DLC kaplama büyütülmüş taban malzeme pasif davranış sergilemiş, korozyon potansiyel değerleri yüksek, korozyon akım değerleri ise oldukça düşük olduğu tesbit edilmiştir. Dorner-Reisel ve arkadaşları çalışmalarında Ti-DLC kaplama büyütülmüş numunelerin korozyon dirençlerindeki artışı yüzeylerindeki elektron azalması ile açıklamışlardır. Çalışmalarına göre; DLC yapısındaki elmasın düşük iletkenliğe sahip olması ile yapının yalıtkanlığının artırması elektron iletkenliğini azaltmış ve yüzeyin korozyon direncini artırmıştır. Ti6Al4V taban malzemesi için elde edilen korozyon akım yoğunluğu 54.10^{-6} A/cm² iken en düşük korozyon akım yoğunluğu 46.10^{-9} A/cm² ile Deney 8 şartlarında büyütülen kaplamadan elde edilmiştir. Diğer taraftan korozyon potansiyellerinde de önemli değişimler tespit edilmiş olup, potansiyel değerlerinin daha soy değerlere doğru değiştiği gözlenmiştir. En düşük korozyon akım yoğunluğuna sahip deney şartları incelendiğinde taban malzeme geriliminin en yüksek (210 mV) değerini aldığı tespit edilmiştir.



Şekil 4.42. CFUBMS yöntemi ile farklı parametre ve seviyelerde Ti6Al4V üzerine büyütülen Ti-DLC kaplamaların potansiyodinamik polarizasyon eğrileri

Çizelge 4.6. Ti6Al4V alaşımı üzerine büyütülen Ti-DLC kaplamaların korozyon potansiyelleri (E_{cor}) ve korozyon akım yoğunlukları (I_{cor})

Deney No	E_{cor} (mV)	I_{cor} (A/cm ²)
Ti6Al4V-İşlemsiz	-228	54.10^{-6}
Deney 1	105	5.10^{-7}
Deney 2	81	2.10^{-7}
Deney 3	54	98.10^{-8}
Deney 4	98	210.10^{-8}
Deney 5	90	2.10^{-7}
Deney 6	195	352.10^{-8}
Deney 7	120	15.10^{-9}
Deney 8	210	46.10^{-9}
Deney 9	52	82.10^{-6}

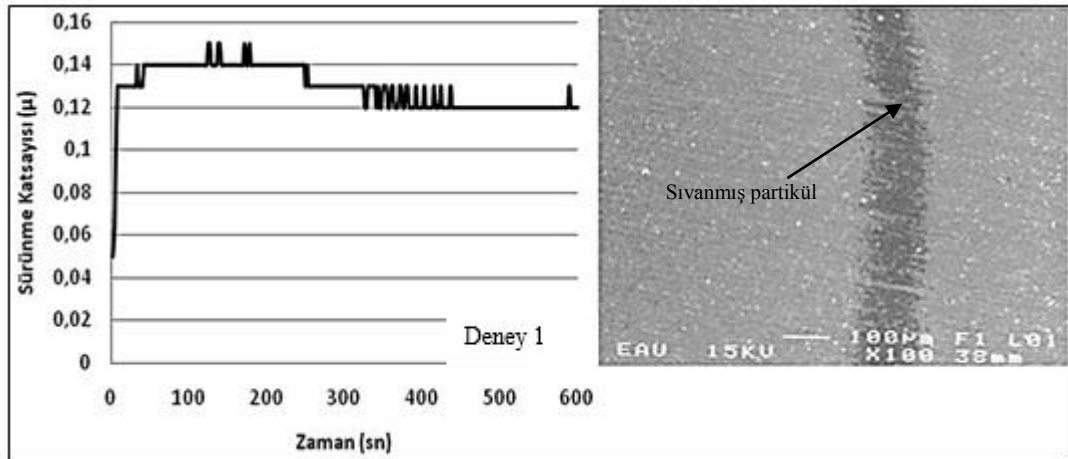
4.2.3. Aşınma deney sonuçları

Ti6Al4V taban malzeme ve bu malzeme üzerine dokuz farklı deney şartında büyütülen Ti-DLC kaplamaların aşınma deneyleri oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Ti6Al4V taban malzemenin sürtünme katsayısı (μ)-zaman grafikleri ve aşınma izlerinin SEM resimleri ve 3 boyutlu yüzey profilometresi görüntüleri Şekil 4.14 ve Şekil 4.15’de verilmiştir. Taban malzeme ilk 100 saniyeye kadar düşük sürtünme katsayısı göstermiştir. Bu başlangıçtaki düşük sürtünme katsayısının nedeni yüzeydeki pasif oksit tabakası ile ilişkilendirilmiştir. 100 saniyeden sonra kırıldığı düşünülen pasif oksit tabakası ile birlikte sürtünme katsayısı artmaya başlamıştır. Yaklaşık 100 saniyelik aşınmadan sonra yaklaşık $\mu=0,3-0,4$ den başlayan sürtünme katsayıları deney sonuna kadar yaklaşık $\mu=0,6$ ’ya kadar artış göstermiştir. Taban malzemenin sürtünme katsayısının kararlı olmayan bir davranış göstermesi literatürde de belirtildiği gibi bu malzemelerin aşınma dirençlerinin oldukça zayıf olmasından kaynaklanmaktadır (Shi *et al.* 2000; Long *et al.* 1998). Taban malzemenin aşınma izlerinin SEM görüntüleri incelendiğinde geniş bir aşınma izi ve bu iz boyunca oluşan plastik deformasyonlara

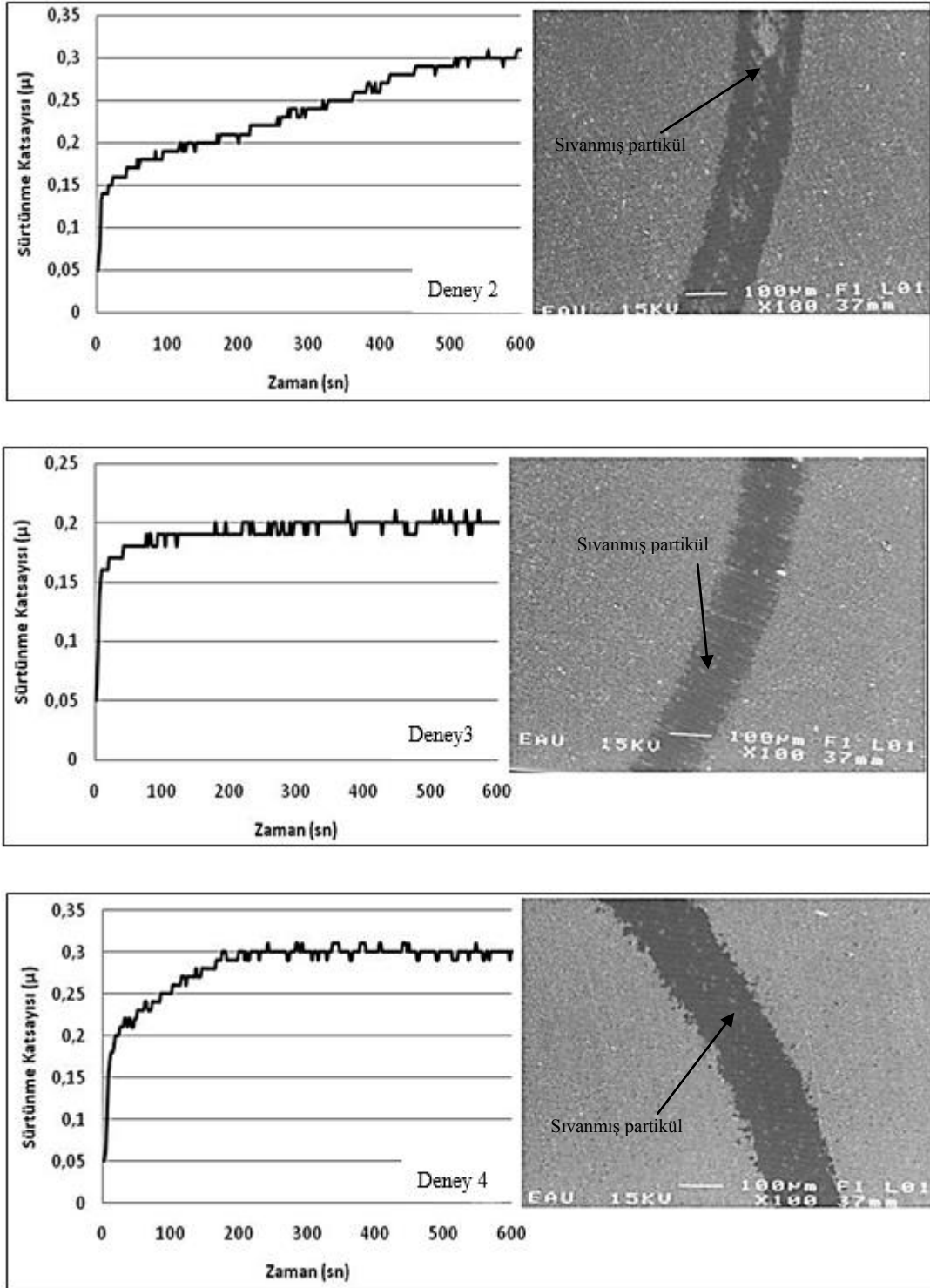
rastlanmıştır. Ayrıca aşınma izi içerisinde gömülmüş ve sıvanmış aşınma partükülleride gözlenmiştir.

Şekil 4.43, 4.44, 4.45 ve 4.46’de Ti6Al4V taban malzeme üzerine farklı parametre ve seviyelerde büyütülen Ti-DLC kaplamaların aşınma deneylerinden sonra elde edilen sürtünme katsayısı (μ)-zaman grafikleri ve aşınma izlerinin SEM resimleri gösterilmektedir. Şekil 4.43’deki kaplanmamış taban malzemelerinin sürtünme-zaman grafikleri, Şekil 4.14’deki sürtünme-zaman grafikleri ile karşılaştırıldığında sürtünme katsayılarının deney sonuna kadar daha kararlı bir şekilde devam ettiği ve daha düşük değerlerde olduğu görülmektedir. Deney parametrelerine bağlı olarak Ti6Al4V alaşımı üzerine büyütülen kaplamalar yaklaşık olarak $\mu=0,12-0,3$ arasında değişen kararlı sürtünme katsayıları sergilemiştir. Tüm kaplanmış numunelerde genel olarak kararlı sürtünme katsayısına geçiş yaklaşık 100 saniyeden sonra başlamış olup, bu süreden sonra kararlılığını koruyarak deney sonuna kadar devam etmiştir. Numunelerde yaklaşık 100 saniyelik aşınma süresine kadar yüksek ve kararsız sürtünme katsayılarının elde edilmesinin sebebi, aşınma testi başlangıcında bilye ile numune yüzeyindeki pürüzlülüklerin üst noktaları ilk olarak temas edeceği için temas yükünün yüksek olmasına rağmen yüzey alanının çok düşük olması olarak açıklanabilir. Bu ilk temas nedeniyle sürtünme katsayısı artmaktadır ve daha sonra temas eden yüzeylerin birbirlerine alışması sonucunda azalan pürüzlülükle kararlı hale gelmektedir (Efeoğlu *et al.* 1993, Yetim 2009). Şekil 4.43, 4.44, 4.45 ve 4.46’da gösterilen Ti-DLC kaplamaların aşınma izleri incelendiğinde Ti-DLC kaplama büyütülmüş numunede aşınma iz genişliğinin ve iz derinliğinin düşük olduğu ayrıca aşınmanın ise yüzeysel gerçekleştiği görülmektedir. Yüzeyde büyütülen sert kaplama malzemenin plastik deformasyon direncini artırarak bilyenin taban malzemeye kadar inmesini engellediği düşünülmektedir. Şekil 4.43, 4.44, 4.45 ve 4.46’da gösterilen SEM görüntülerinden Ti-DLC kaplamanın aşınma sırasında kohezif olarak koptuğu ve kopan parçacıkların bilye ile numune arasında kalarak kayma yönünde uzadığı görülmektedir. Transfer filminin koptuğu bazı bölgelerde kopan kısmın altındaki yüzeyin iz dışındaki aşınmamış bölgelerdeki yüzeylere benzemesi bu düşüncüyü desteklemektedir. Ti-DLC kaplamaların sahip oldukları düşük sürtünme katsayısını; Bewinlogua ve arkadaşları sürtünmenin

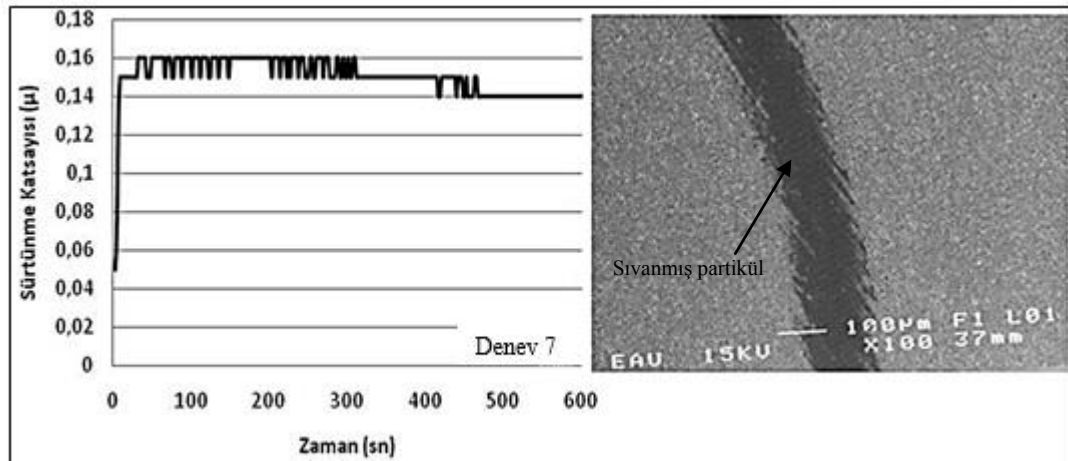
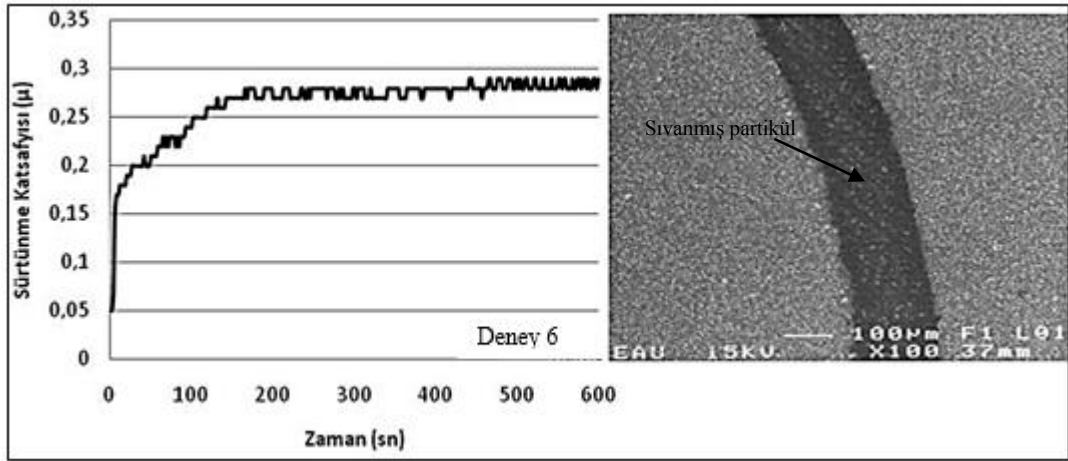
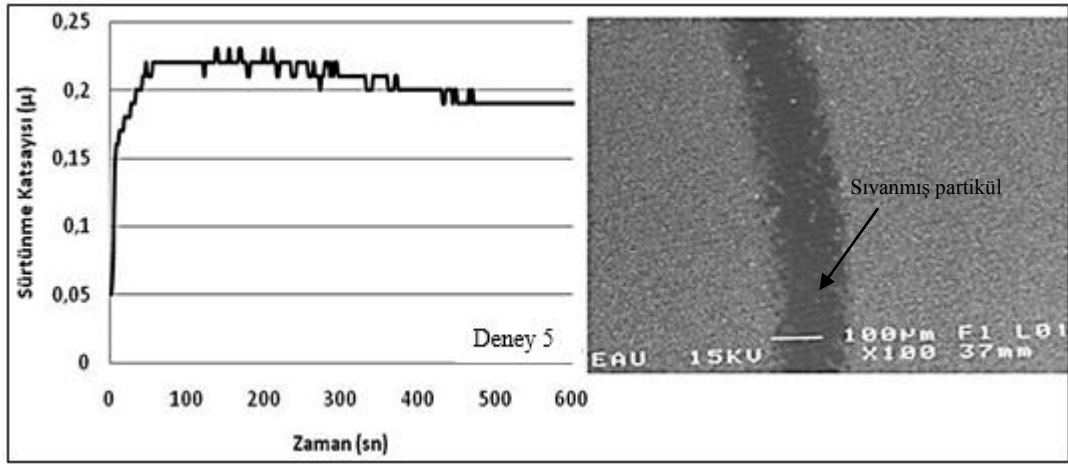
sp^3 'ü sp^2 ye dönüşümünü hızlandırdığını ve DLC yüzeyi üzerinde grafitimsi bir transfer yüzeyi oluşturduğunu ve bu yüzeyinde yağlayıcı olarak görev aldığı şeklinde açıklamışlardır. Ayrıca Ma ve arkadaşları da DLC kaplamaların sahip oldukları düşük sürtünme katsayısını; yüksek sertlikteki DLC kaplamaların, kaplama ve bilye arasında daha düşük temas alanları oluşturarak daha az aşınmaya uğradığı şeklinde açıklamışlardır. Elde edilen sonuçlar, bu çalışmalara paralellik arz etmektedirler. Ti-DLC büyütülmüş kaplamaların hepsinde düşük sürtünme katsayısı değerleri elde edilmiştir. Bu sonuç; Liu *et al.* (1996), Michler *et al.* (1998), Myung *et al.* (2004), Ma *et al.* (2002), Konca *et al.* (2005), Wang *et al.* (2005)'in çalışmalarında elde ettikleri sürtünme katsayısı değerlerine yakın değerlerdir. Elde edilen bu düşük sürtünme değerlerinin Ti-DLC kaplamaların aşınma ile birlikte C-C bağlarının koparak sp^3 yapının sp^2 'ye dönüşmesi ve bu grafitik yapının bir katı yağlayıcı olarak görev yaparak uygun transfer filmi oluşumuna katkı sağlamasına bağlanmıştır (Erdemir *et al.* 1995; Voevodin *et al.* 1996; Liu *et al.* 1996; Voevodin and Zabinski 1998; Gilmore *et al.* 1998; Camino *et al.* 1999; Donnet *et al.* 1999; Holmberg *et al.* 2000; Rincon *et al.* 2001; Erdemir *et al.* 2001; Chang *et al.* 2004; Erdemir *et al.* 2004; Goldshmit *et al.* 2005; Bülbül 2006).



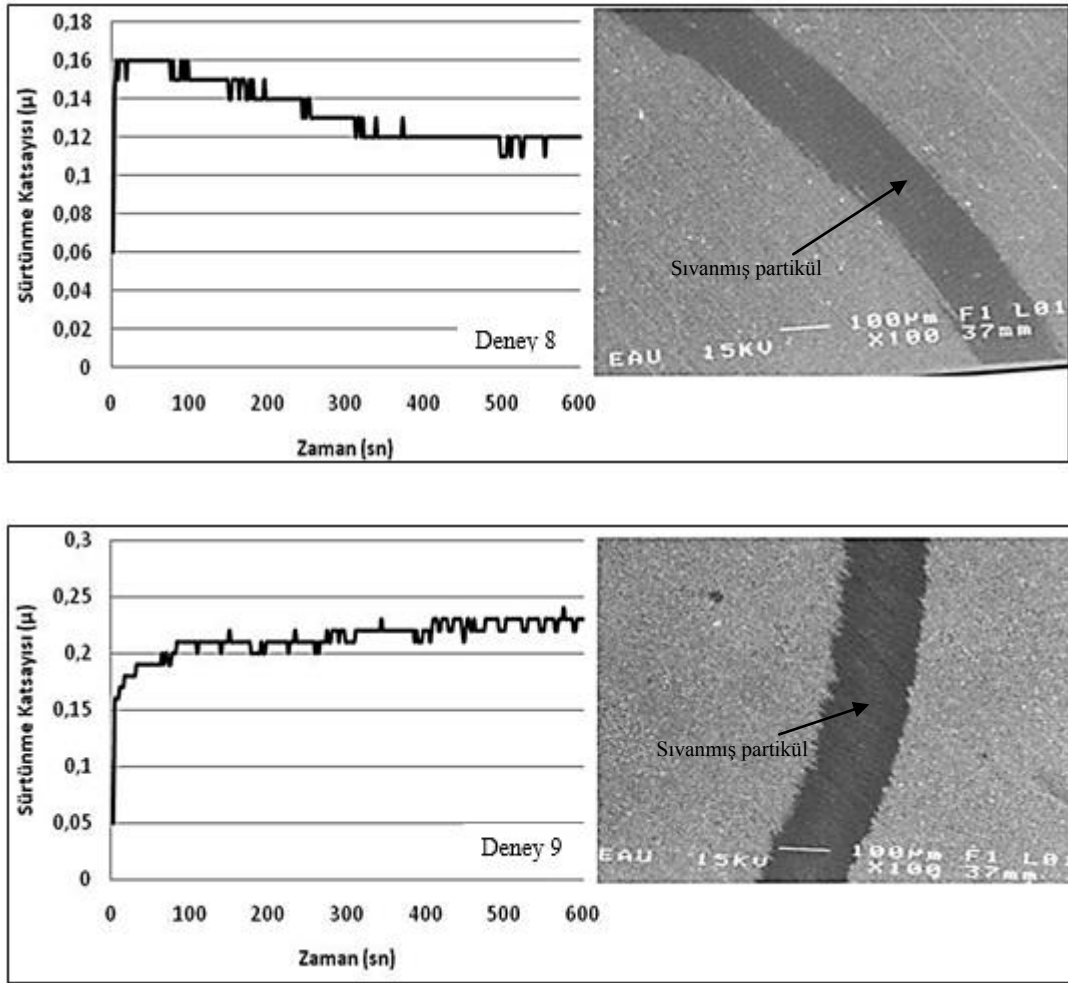
Şekil 4.43. Deney 1 şartlarında CFUBMS yöntemi ile Ti6Al4V taban malzemesi üzerine büyütülen Ti-DLC kaplamaya ait sürtünme katsayısı (μ)-zaman grafiği



Şekil 4.44. Deney 2-3 ve 4 şartlarında CFUBMS yöntemi ile Ti6Al4V taban malzemesi üzerine büyütülen Ti-DLC kaplamaya ait sürtünme katsayısı (μ)-zaman grafiği

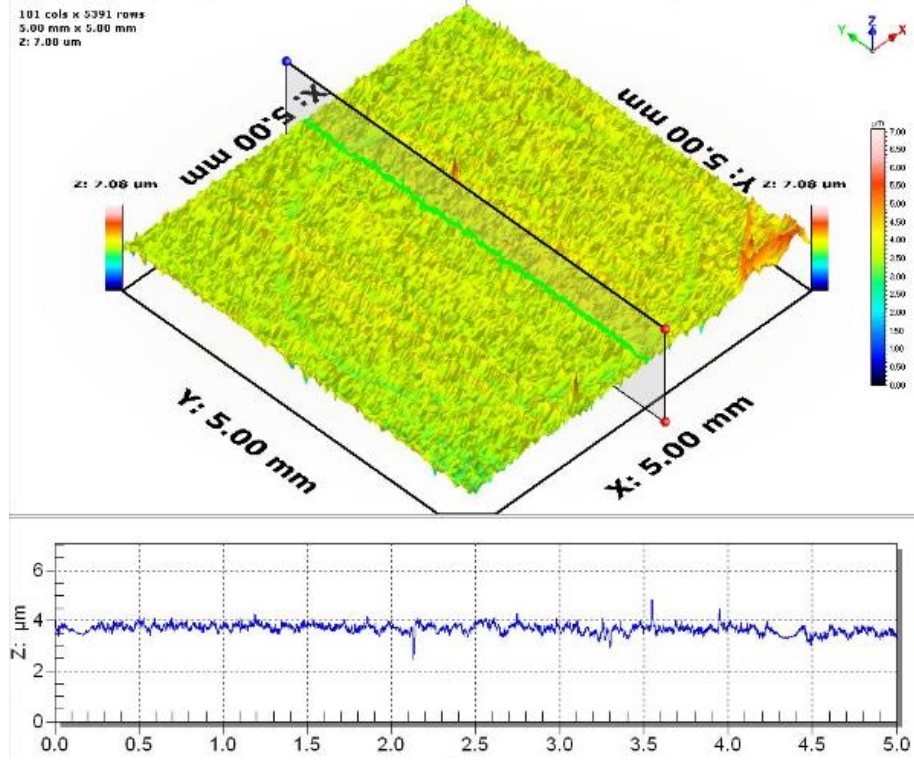


Şekil 4.45. Deney 5-6 ve 7 şartlarında CFUBMS yöntemi ile Ti6Al4V taban malzemesi üzerine büyütülen Ti-DLC kaplamaya ait sürtünme katsayısı (μ)-zaman grafiği



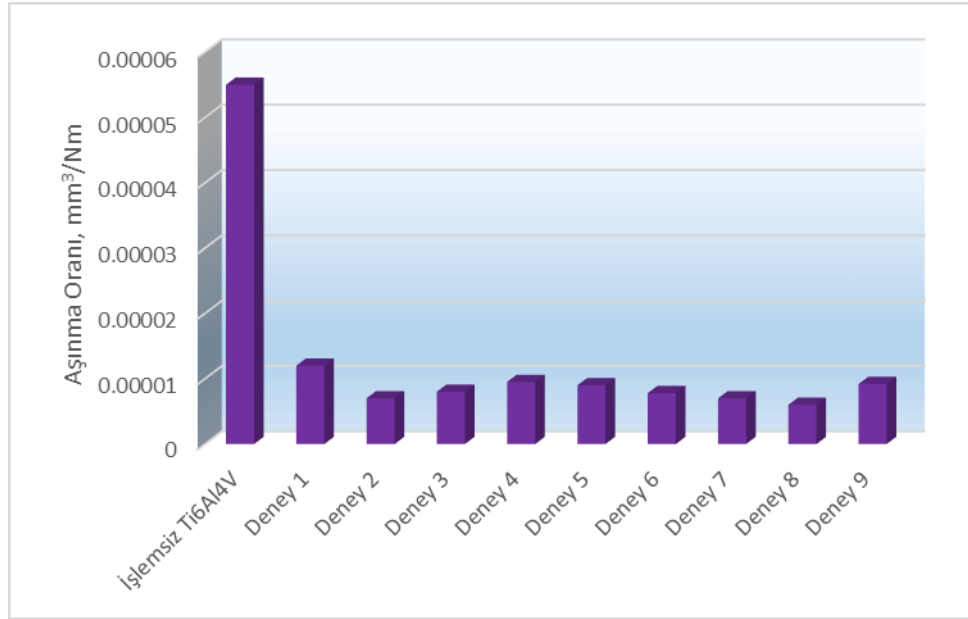
Şekil 4.46. Deney 8 ve 9 şartlarında CFUBMS yöntemi ile Ti6Al4V taban malzemesi üzerine büyütülen Ti-DLC kaplamaya ait sürtünme katsayısı (μ)-zaman grafiği

Ti6Al4V üzerine büyütülen Ti-DLC kaplamaların sürtünme eğrileri birbirleri ile karşılaştırıldığında Deney 8 şartlarında büyütülen kaplamanın sürtünme eğrisinin diğer kaplamalara göre daha kısa sürede daha kararlı sürtünme katsayısına geçtiği Şekil 4.46’da açık bir şekilde görülmektedir. SEM görüntülerinde ise contrast farkından kaynaklanan bir iz görüntüsü alınabilmektedir. Ayrıca Şekil 4.47’de Deney 8 şartında büyütülen Ti-DLC kaplamanın 3 boyutlu yüzey profilometresi görüntüsü verilmiştir. Şekil 4.47’de de görüldüğü gibi Ti-DLC kaplamanın neredeyse hiç aşınmadığı dikkat çekmektedir. Bu durum Şekil 4.48 da gösterilen düşük aşınma oranıyla da desteklenmiştir.



Şekil 4.47. Deney 8 şartında Ti6Al4V alaşımı taban malzeme üzerine büyütülen Ti-DLC kaplamaların aşınma izlerinin 3 boyutlu görüntüsü

Şekil 4.48 da aşınma deney şartlarına ait Ti-DLC kaplamaların aşınma oranının grafikleri gösterilmiştir. Grafikler incelendiğinde sürtünme katsayısının en düşük olduğu Deney 8 şartında aşınma oranının da en düşük değeri aldığı görülmektedir. EDS analiz sonuçlarına göre % karbon oranları dikkate alındığında en fazla karbon içeren, en yoğun ve en kalın Ti-DLC kaplamaya sahip olan Deney 8 şartında kararlı sürtünme katsayısının elde edilmesine neden olduğu düşünülmektedir. Aynı şekilde en kalın kaplamanın büyütüldüğü ve C miktarının en fazla olduğu Deney 8 şartında aşınmayla birlikte sp^3 'ün sp^2 ye dönüşümünün hızlandığını ve Ti-DLC yüzeyi üzerinde grafitimsi bir transfer yüzeyi oluşturduğunu, yağlayıcı olarak görev alan bu yüzeyin aşınma oranlarında düşüşe sebep olduğu literatürle ilişkilendirilebilir (Guojia *et al.* 2012; Jinfeng *et al.* 2012; Amanow *et al.* 2013)

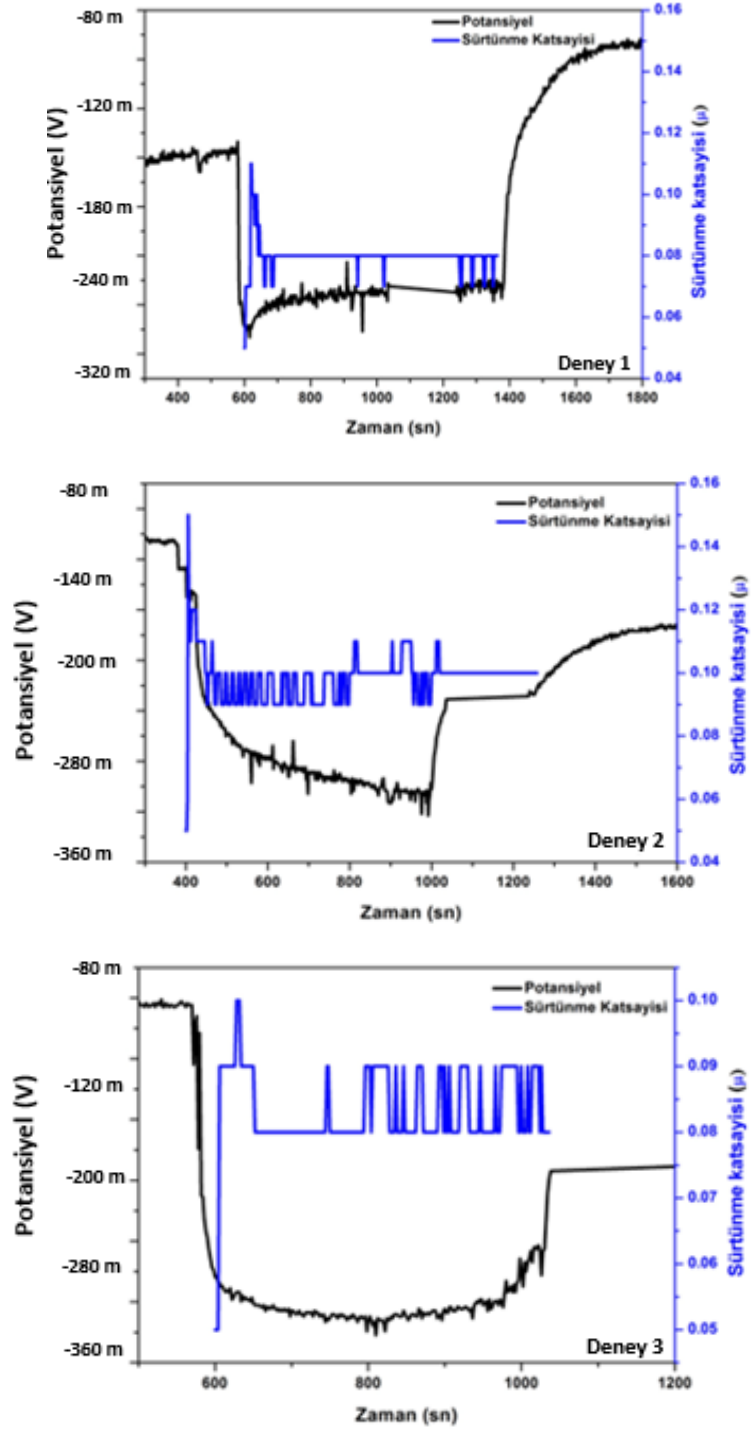


Şekil 4.48. Farklı parametre ve seviyelerde Ti6Al4V üzerine Ti-DLC büyütülen kaplamaların aşınma oranı grafikleri

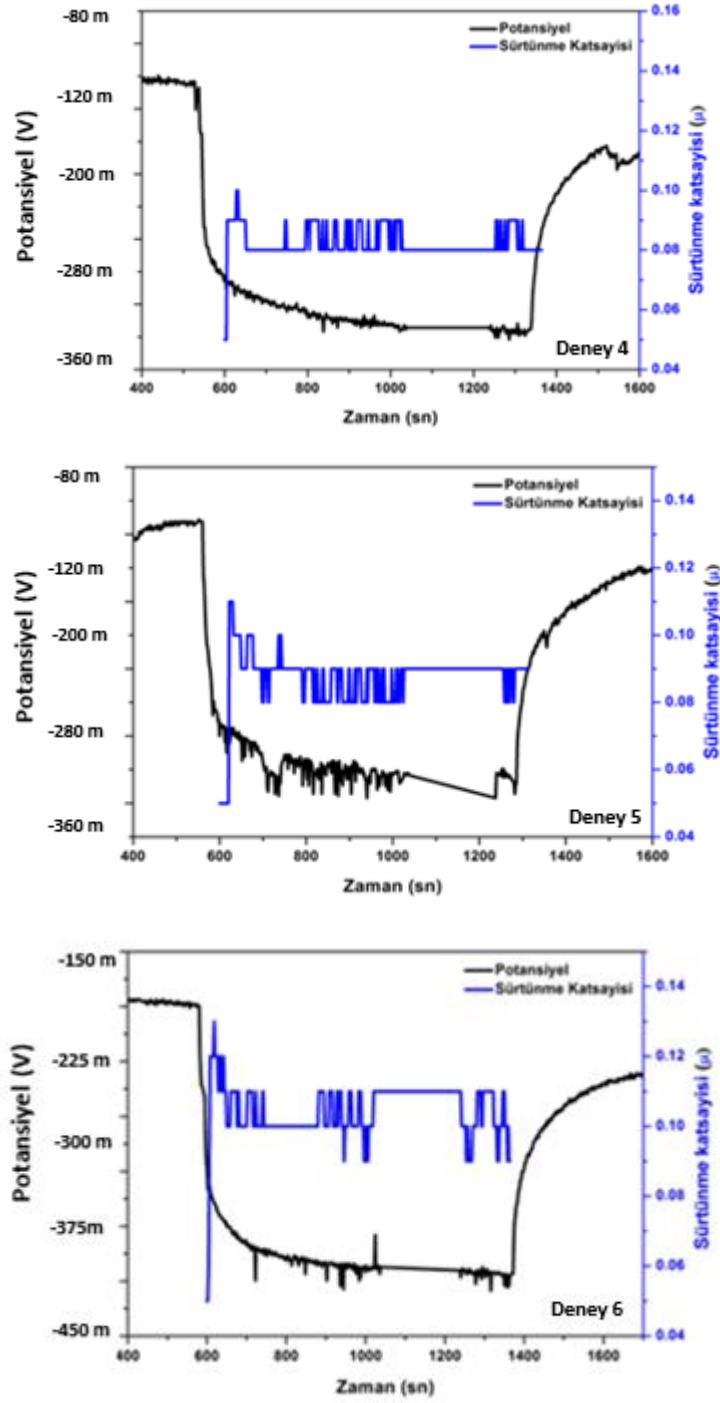
4.2.4. Tribokorozyon deney sonuçları

Ti6Al4V alaşımı taban malzeme ve bu malzeme üzerine farklı parametre ve seviyelerde büyütülen Ti-DLC kaplamaların aşınma ve korozyonun sinerjik etkisi ile ortaya çıkan tribo-korozyon davranışını araştırmak için tribokorozyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Tribokorozyon deneylerinde ilk olarak numunelerin tribokorozyon hücresi içinde %3,5 NaCl çözeltisinde sürtünmesiz şartlarda açık devre potansiyeli (OCP) belirlendi. Potansiyel-zaman eğrisinde potansiyelin sabit olarak devam ettiği değer, açık devre potansiyeli (OCP) olarak ölçülmüştür. Potansiyel değerlerin belirli bir değerinden sonra sabit olarak devam etmesi yüzeyde oluşan elektrokimyasal olayların kararlı hale geldiğini göstermektedir. Açık devre potansiyelleri belirlendikten sonra sürtünme şartları altında ve sürtünmeden sonra OCP'nin belirlenmesi için elde edilen potansiyel-zaman eğrileri Şekil 4.49, 4.50 ve 4.51'de gösterilmektedir. Pin-on disk şartları altında belirlenen bu açık devre potansiyelleri (OCP) aşınma izi içindeki aşınmış yüzey ve aşınmamış yüzey arasındaki birleşmiş durumu yansıtan karışık bir potansiyeli göstermektedir. Bu şartlar arasında aşınmış yüzey ve aşınmamış yüzey arasında bir galvanik çift meydana geldiği literatürden bilinmektedir (Garcia *et al.* 2001; Benea *et al.*

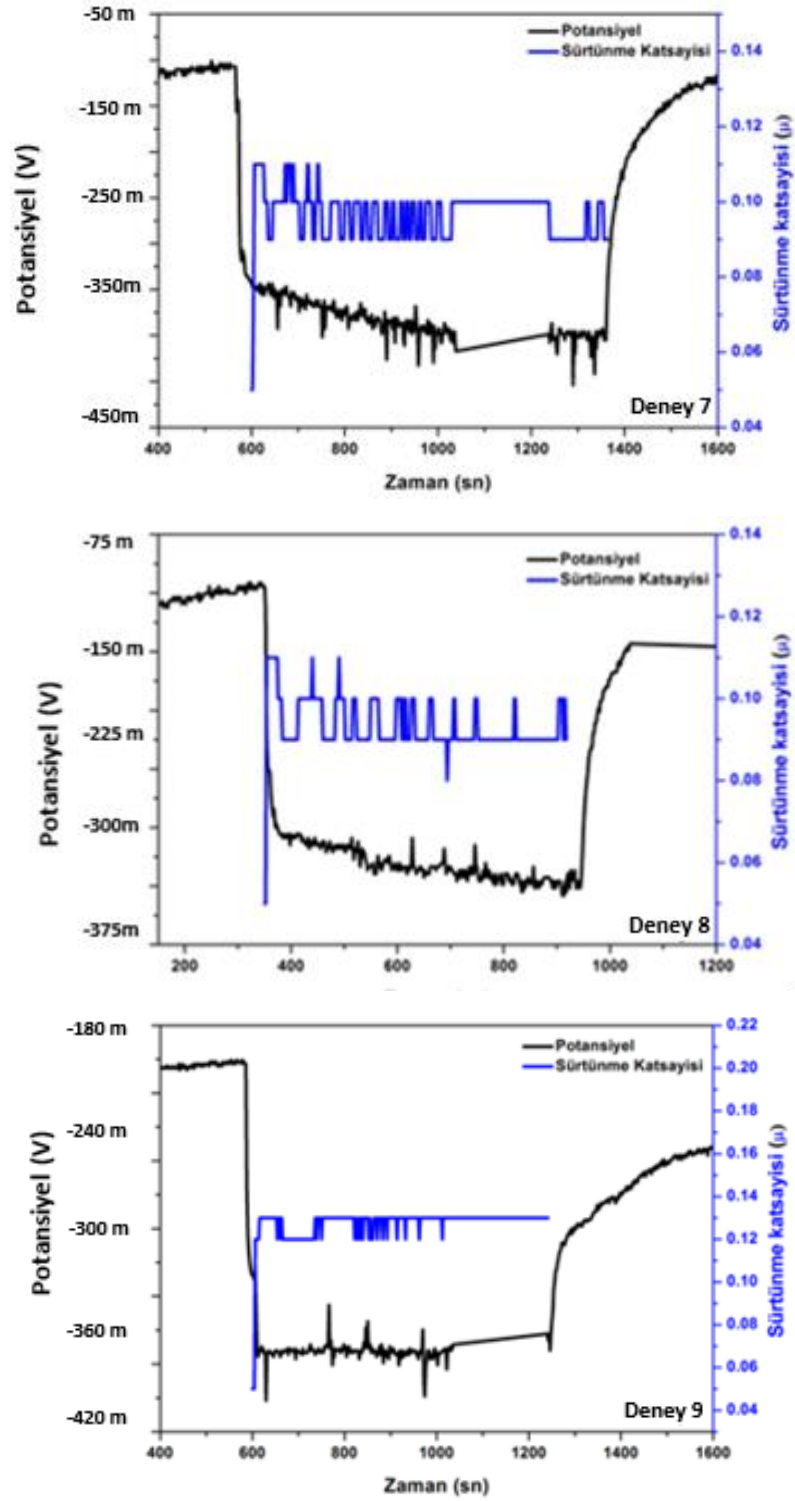
2004). OCP'yi etkileyen önemli parametreler, aşınmış ve aşınmamış bölgelerdeki malzemelerin açık devre potansiyelleri, aşınmış bölgenin aşınmamış bölgeye oranı ve aşınmış ve aşınmamış bölgelerdeki anodik ve katodik bölgelerde oluşan reaksiyonların mekanizması ve kinetiğidir (Benea, *et al.* 2006). Şekil 4.49, 4.50 ve 4.51'den görüldüğü gibi numunelerin OCP değerleri sürtünme başlamadan önce sabit bir değerde devam etmekte, sürtünme başladıktan sonra ani olarak düşmekte, sürtünme şartları altında sabit olarak devam etmekte, sürtünme kaldırıldıktan sonra tekrar ani olarak artmakta ve daha sonra sabit bir değerde devam etmektedir. Kaplanmamış numunelerin OCP değerleri kaplanmış numunelere göre daha düşük değerlerde olduğu gözlenmiştir. Kaplanmamış numunelerdeki OCP değerinin düşük olmasının sebebi sürtünme şartları altında yüzeydeki mevcut pasif oksit tabakasının kolay kırılması ve korozyon çözeltisinin taban malzemesi ile direk teması yüzünden ileri gelmektedir (Barril *et al.* 2002; Ponthiaux *et al.* 2004; Azzi *et al.* 2007; Manhabosco *et al.* 2009). Özellikle sürtünme şartları altında belirlenen OCP değerlerinde dalgalanmalar meydana geldiği gözlenmiştir. Bu durum Al_2O_3 bilyenin aşınma izi içinde hareketi sırasında potansiyel değerlerindeki dalgalanmalardan meydana gelmektedir. Bu dalgalanmalar yüzeyde pasif oksit tabakasının sürekli olarak kırılması ve yeniden oluşmasından kaynaklanmaktadır. Ti6Al4V alaşımı taban malzemelerin Şekil 4.22 de gösterilen OCP değerleri sürtünmesiz durumda sırasıyla yaklaşık olarak -240 V iken sürtünme başladıktan sonra bu değerler -550 V değerlerine düşmüştür. Sürtünme şartları ortadan kaldırıldığında(yükün kaldırılmasında) ise başlangıçtaki OCP değerlerine yaklaşarak kararlı olarak bu potansiyel değerlerinde devam ettiği gözlenmiştir. Diğer taraftan Ti-DLC kaplama büyütülmüş numunelerin OCP değerleri kaplamasız numunelere göre daha soy değerler sergilemiştir. Kaplanmış numunelerin potansiyel değerlerinin kaplanmamış numunelere göre daha soy değerler sergilemesinin sebeplerinden biri yüzeyde büyütülen kaplama sayesinde katodik reaksiyonların hızının düşmesidir. Ti6Al4V taban malzemesi üzerine Deney 8 şartlarında büyütülen Ti-DLC kaplamaların sürtünme şartlarındaki OCP değeri yaklaşık olarak -280 mV olarak tespit edilmiştir. Bu sonuçlar kaplama parametreleri dikkate alınarak değerlendirildiğinde; kaplama şartında frekans değerleri en yüksek (250), Taban malzeme gerilimi nispeten yüksek (-100 V) ve ayrıca Ti hedeflere uygulanan akım en düşük ve grafit hedeflere uygulanan akım ise en yüksek değerlerde olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.49. Deney 1-2 ve 3 şartlarında CFUBMS yöntemi ile Ti6Al4V taban malzemesi üzerine büyütülen Ti-DLC kaplamaya ait OCP potansiyeli ve sürtünme katsayısı (μ)-zaman grafikleri



Şekil 4.50. Deney 4-5 ve 6 şartlarında CFUBMS yöntemi ile Ti6Al4V taban malzemesi üzerine büyütülen Ti-DLC kaplamaya ait OCP potansiyeli ve sürtünme katsayısı (μ)-zaman grafikleri

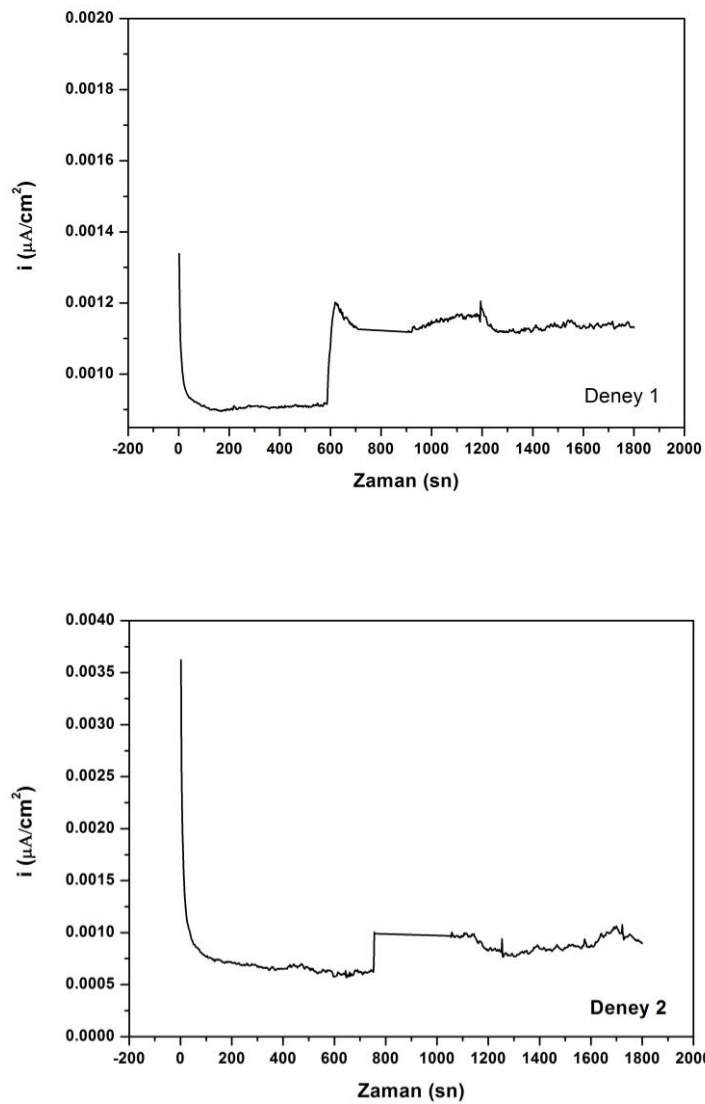


Şekil 4.51. Deney 7-8 ve 9 şartlarında CFUBMS yöntemi ile Ti6Al4V taban malzemesi üzerine büyütülen Ti-DLC kaplamaya ait OCP potansiyeli ve sürtünme katsayısı (μ)-zaman grafikleri

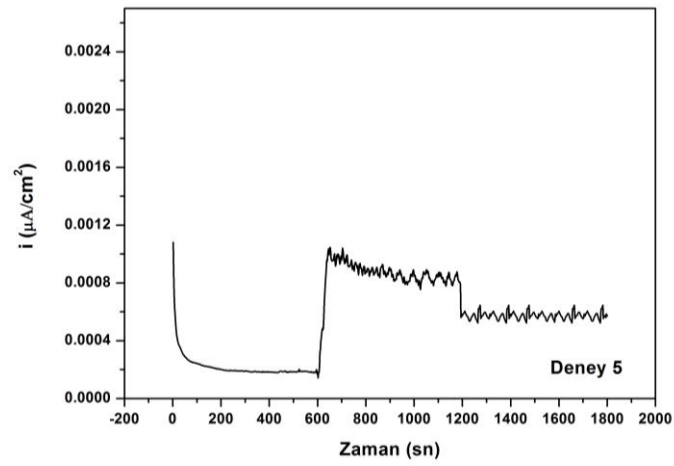
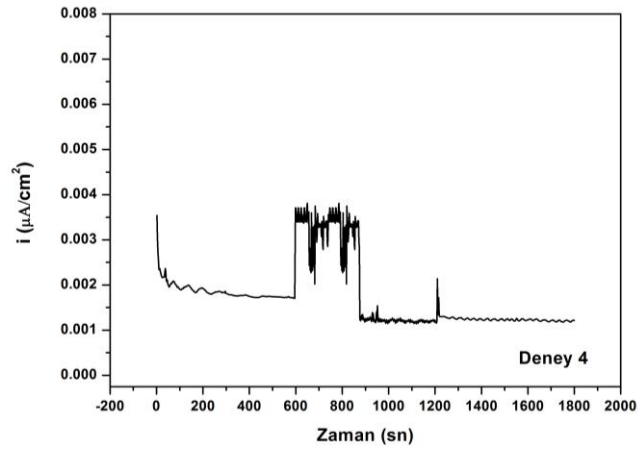
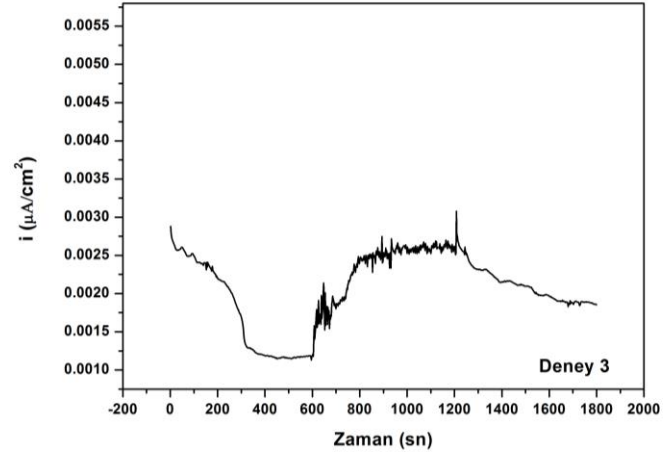
Ayrıca Şekil 4.49, 4.50 ve 4.51’de sürtünme katsayısı ile OCP değerlerinin karşılaştırmalı olarak değişimleri verilmiştir. Kaplanmamış örnek üzerinde yapılan tribokorozyon testlerinde, aşınmanın ilk başlangıçlarında OCP değerlerinin düşmüş, sürtünme katsayısı değerlerinin ise az miktarda da olsa arttığı tesbit edilmiş ve deney sonuna kadar nispeten kararlı bir şekilde devam ettiği görülmüştür. Kaplanmış örnekler üzerinde ise, farklı bir davranış söz konusu olmuştur. Örnekler üzerinde sürtünme katsayısı değerleri deneyin başlangıcında hemen artmış, ardından sürtünmenin ilk yarısından itibaren azalma başlamış ve daha sonra sürtünme katsayısı değerleri nispeten kararlı bir hal almıştır. Ayrıca grafiklerde sürtünme katsayısı ve OCP eğrileri arasındaki değişimlerin eş zamanlı gerçekleştiği görülmektedir. Yani sürtünme katsayısının kararlı olduğu bölgelerde OCP eğrilerinin de nispeten kararlı olduğu görülmektedir.

Potansiyostatik tribokorozyon testleri süresince sürtünme katsayısı ile akım yoğunluğu değerlerinin de benzer şekilde değerler aldığı görülmektedir. Şekil 4.52, 4.53, 4.54 ve 4.55’de Potansiyostatik tribokorozyon deneylerinde akım yoğunluğu değerleri verilmiştir. Pasifleşebilen metallerde tribokorozyon şartlarında, pasif filmin abrasif etki ile hasara uğraması ve yüzeyden uzaklaştırılması sonucu, aşınmanın başlaması ile birlikte genel olarak akım değerlerinin arttığı bilinmektedir (Ferreira *et al.* 2011; Mischler *et al.* 2008). Kaplamanın yapılmadığı örnekler üzerinde yapılan tribokorozyon testlerinde beklenildiği gibi akım yoğunluğu değerlerinin arttığı gözlenmiştir. Ancak kaplanmış tüm deney şartlarında akım yoğunluğu değerlerinin beklenilenin aksine azaldığı gözlenmiştir. Bu durum; literatürde Mathew ve arkadaşları tarafından yapılan ve ince filmlerin tribokorozyon davranışlarının incelendiği çalışmada da rastlanmıştır. Araştırmacılar, aşınma ürünlerinin ve korozyon ürünlerinin temas bölgesinde toplanarak sürtünme sırasında akım değerlerinin düşüş göstermesine neden olacağını belirtmişlerdir (Mathew *et al.* 2008). Şekil 4.52, 4.53, 4.54 ve 4.55’de de gösterildiği gibi akım yoğunluklarındaki düşüş aynı şekilde aşınma ve korozyon ürünlerinin aşınma bölgesinde toplanmasından kaynaklanmıştır. Ti-DLC kaplamanın aşınma sırasında kohezif olarak kopup ve kopan parçacıkların bilye ile numune arasında kalarak sürtünme yönünde uzadığı düşünülmektedir. Sürtünmenin ilerlemesi ile birlikte karşı malzeme, yüzeyde nispeten çıkıntılar oluşturmuş ve Ti-DLC parçacıkları ile temas etmiştir. Bu temas sürtünme katsayısı değerlerinin yükselmesine sebep olmuştur.

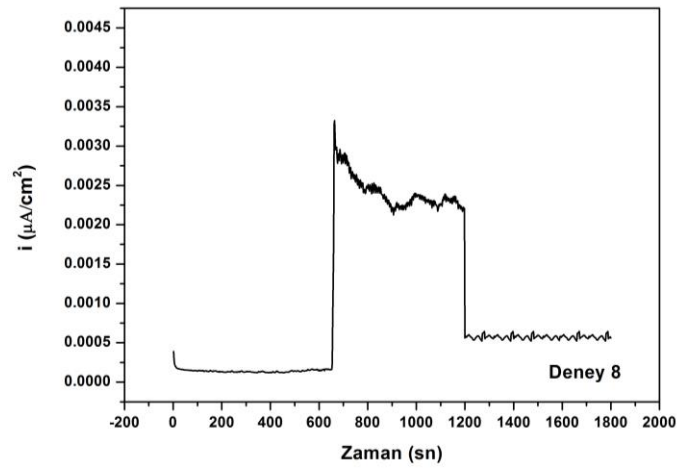
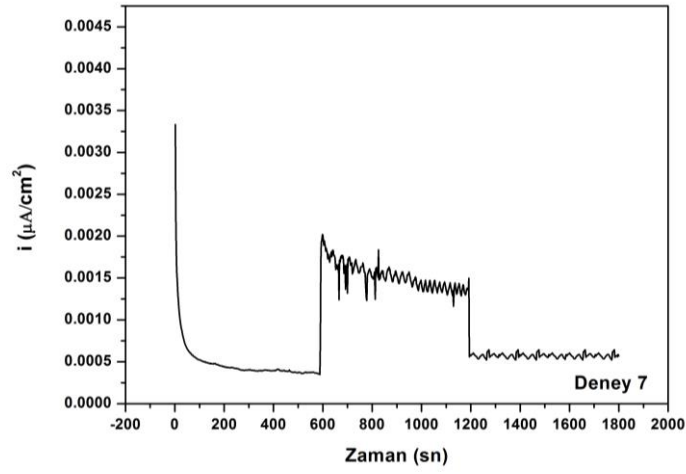
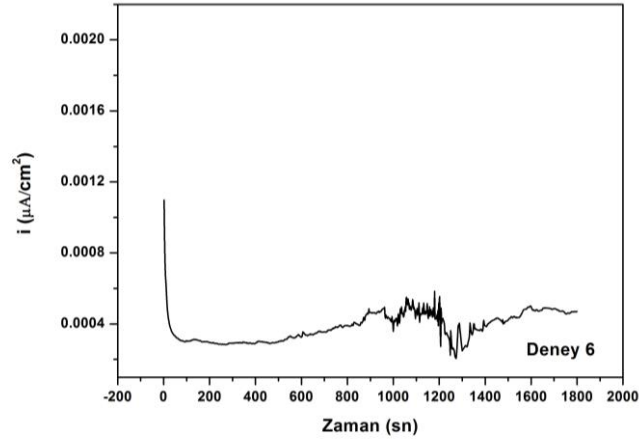
Sürtünme şartları devam ettikçe kopan Ti-DLC parçacıkları kaplama altında bulunan taban malzemenin yüzeyinin çözelti ile temasına sebep olmuş ve akım yoğunluğu değerlerinin yükselmesine yol açmıştır. Devam eden süre içerisinde aktif hale gelen yüzeyler yeniden pasifleşme göstererek taban malzeme yüzeyini koruyan bir pasif oksit tabakası oluşturmuştur. Bu durum da akım yoğunluğu değerlerinin düşmesine sebep olmuştur.



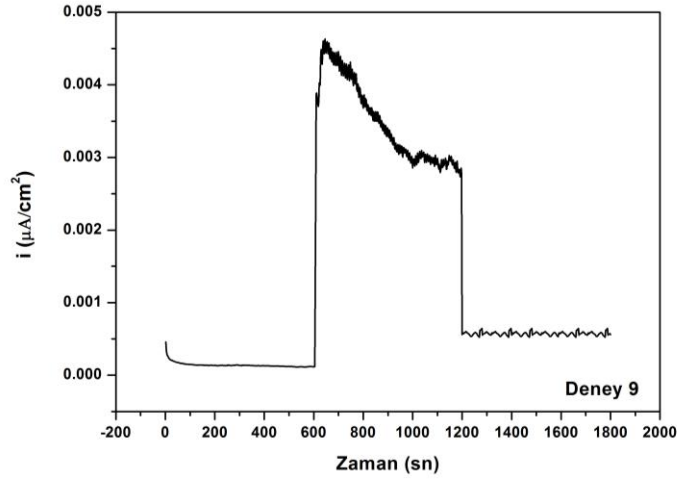
Şekil 4.52. Deney 1 ve 2 şartında CFUBMS yöntemi ile Ti6Al4V taban malzemesi üzerine büyütülen Ti-DLC kaplamaya potansiyostatik tribokorozyon deneylerinde akım yoğunluğu-zaman grafikleri



Şekil 4.53. Deney 3-4 ve 5 şartında CFUBMS yöntemi ile Ti6Al4V taban malzemesi üzerine büyütülen Ti-DLC kaplamaya potansiyostatik tribokorozyon deneylerinde akım yoğunluğu-zaman grafikleri



Şekil 4.54. Deney 6-7 ve 8 şartında CFUBMS yöntemi ile Ti6Al4V taban malzemesi üzerine büyütülen Ti-DLC kaplamaya potansiyostatik tribokorozyon deneylerinde akım yoğunluğu-zaman grafikleri

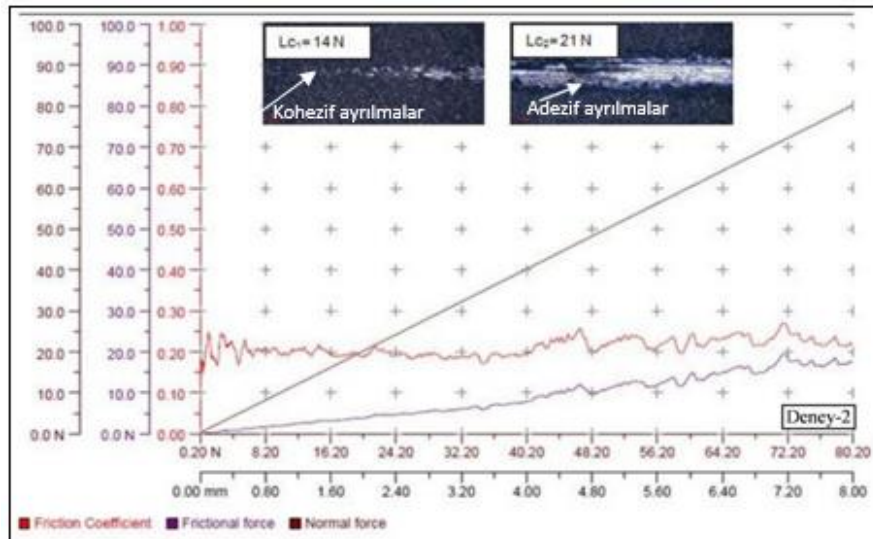
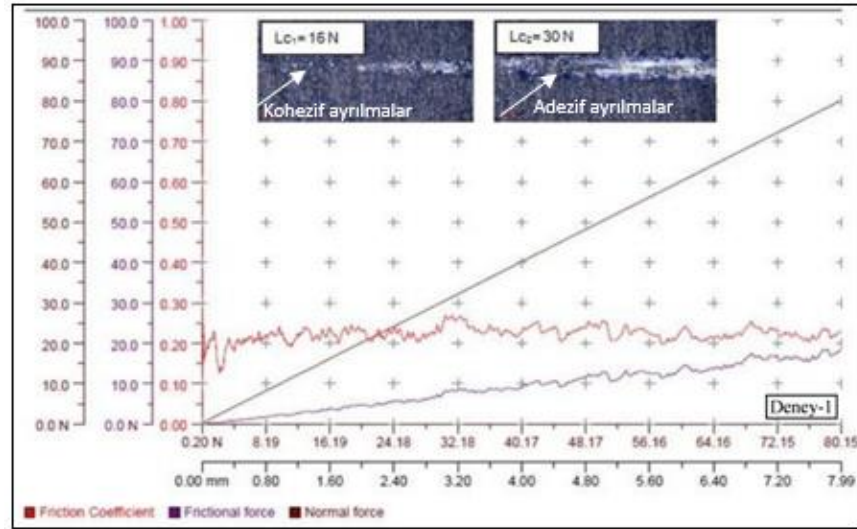


Şekil 4.55. Deney 9 şartında CFUBMS yöntemi ile Ti6Al4V taban malzemesi üzerine büyütülen Ti-DLC kaplamaya potansiyostatik tribokorozyon deneylerinde akım yoğunluğu-zaman grafikleri

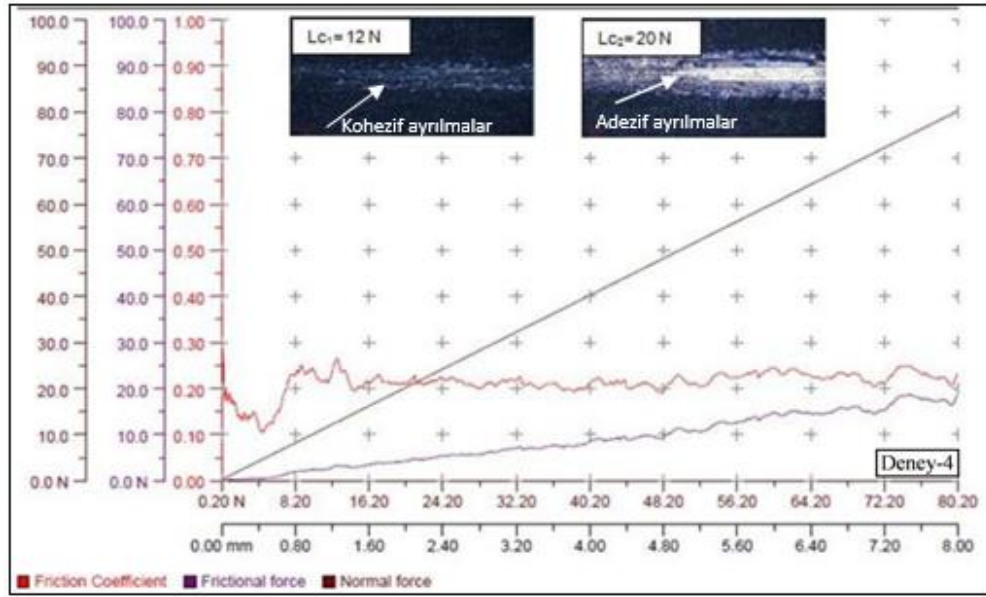
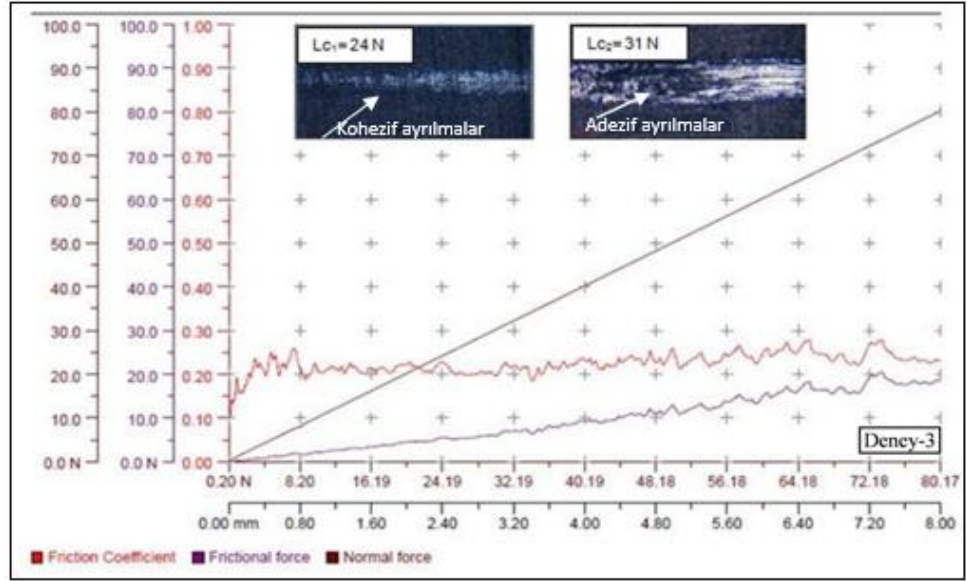
4.2.5. Adhezyon test sonuçları

Taguchi deney planına göre farklı parametre ve seviyelerde büyütülen Ti-DLC kaplamaların Ti6Al4V taban malzemeleri için çizme test sonuçları Şekil 4.56, 4.57, 4.58, 4.59 ve 4.60’da gösterilmiştir. Ti-DLC kaplamaları hasara uğratan adhezyon kuvveti olarak Lc_2 değerleri dikkate alınmıştır. Şekil 4.61 ise Ti6Al4V taban malzeme üzerine büyütülmüş Ti-DLC kaplamaların Lc_2 değerlerinin grafiklerini göstermektedir. Çizme test sonuçları incelendiğinde Ti6Al4V taban malzeme üzerine büyütülen Ti-DLC kaplamaların adhezif hasarını tanımlayan Lc_2 değerinin en yüksek olduğu deney şartında kritik yük miktarı 36 N olarak tespit edilmiştir. En yüksek kritik yük miktarına sahip olan deney şartının Deney 8 olduğu ve bu deney şartında taban malzemeye uygulanan gerilimin nispeten yüksek (-100 V) olduğu, Ti hedefine uygulanan akımın ise minimum (0.5 A) olduğu, frekans (250) ve grafit hedefine uygulanan akımın (3,5) ise en yüksek değerler aldığı gözlenmiştir. Bu değerlerin yapı içerisindeki bası gerilmelerinin homojen olarak dağıldığından kaynaklandığı düşünülmektedir. Taguchi deney planına göre taban malzemeler üzerine büyütülmüş olan farklı parametre ve seviyelere sahip dokuz farklı Ti-DLC kaplamaların çizme izi kenarlarında çatlaklar gözlenmiştir. Bu çatlakların gerilme çatlakları olduğu düşünülmektedir. Lc_1 kritik yüklerinde

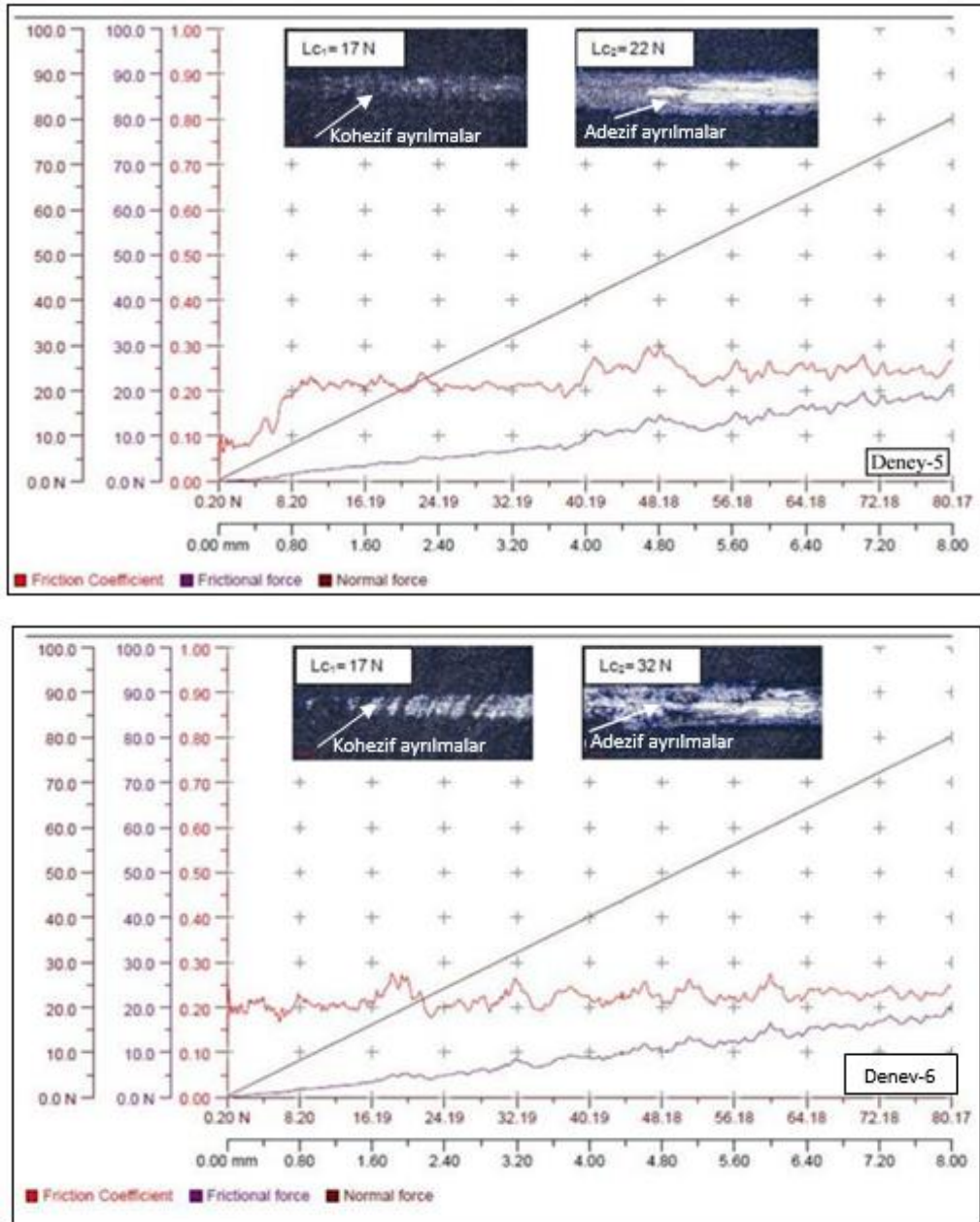
kaplamalarda ilk hasarların oluştuğu gözlenmiştir. Çizme izi içerisinde oluşan dairesel ve oldukça küçük boyutlu olan çatlaklar konformal çatlaklar olarak değerlendirilebilmektedir. LC_1 kritik yükünde oluşan bu konformal çatlaklar ve gerilme çatlakları yükün artışıyla birlikte büyüyerek kaplama tabakasının taban malzemeden ayrılmasına ve iz kenarlarında da pullanmalara neden olmuştur.



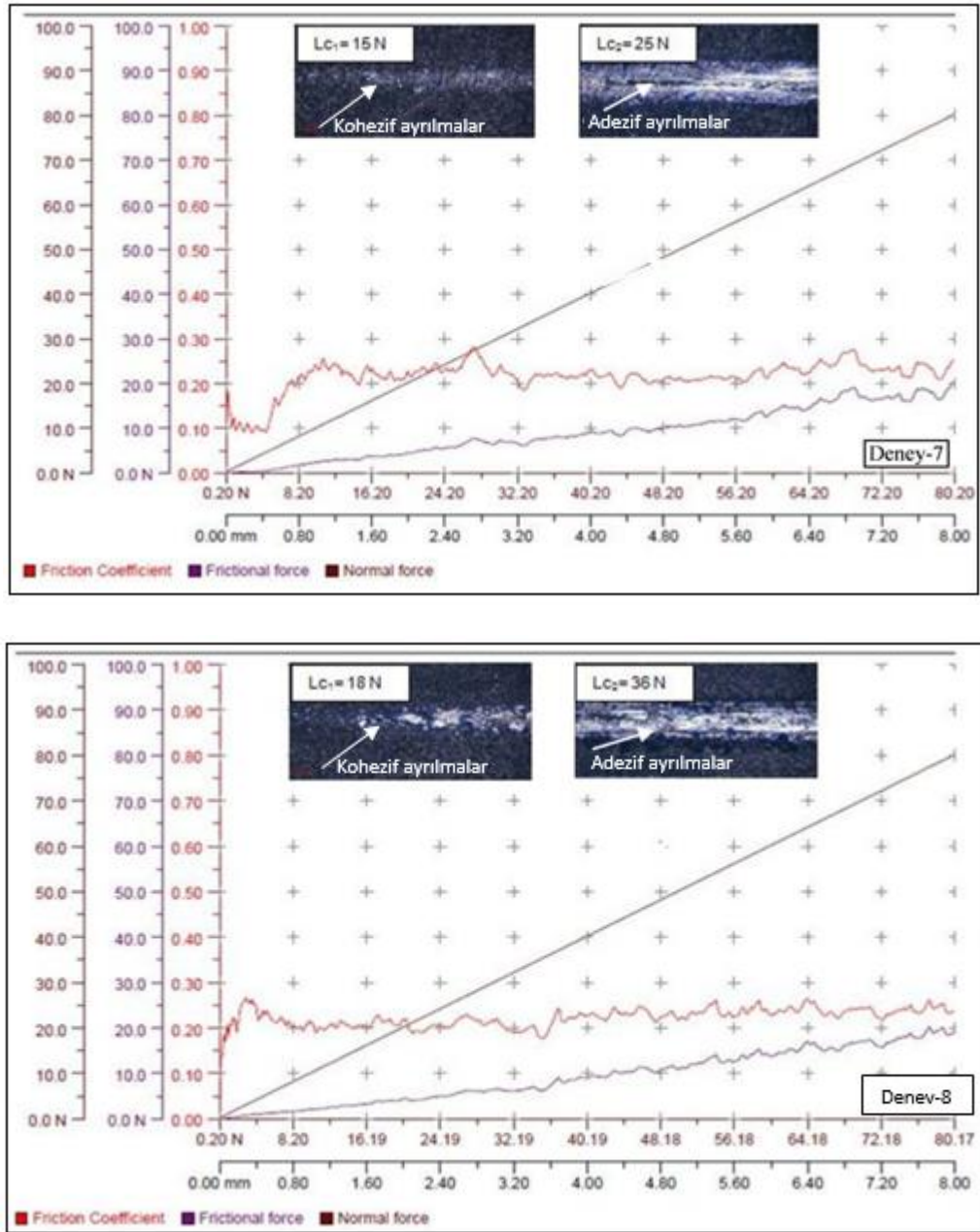
Şekil 4.56. Deney 1-2 şartında CFUBMS yöntemi ile Ti6Al4V taban malzemesi üzerine büyütülen Ti-DLC kaplamaların çizme test grafikleri



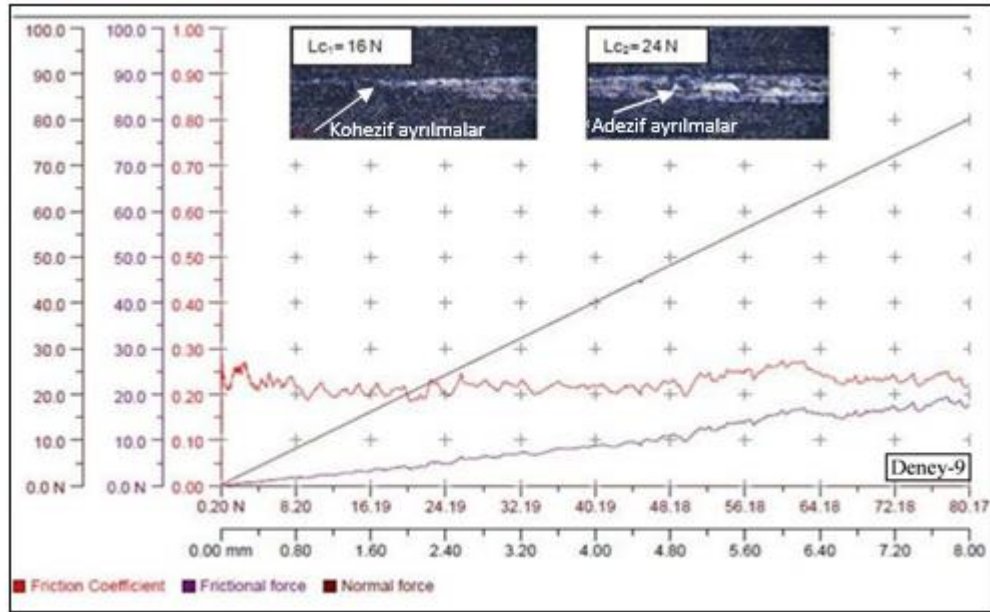
Şekil 4.57. Deney 3 ve 4 şartında CFUBMS yöntemi ile Ti6Al4V taban malzemesi üzerine büyütülen Ti-DLC kaplamaların çizme test grafikleri



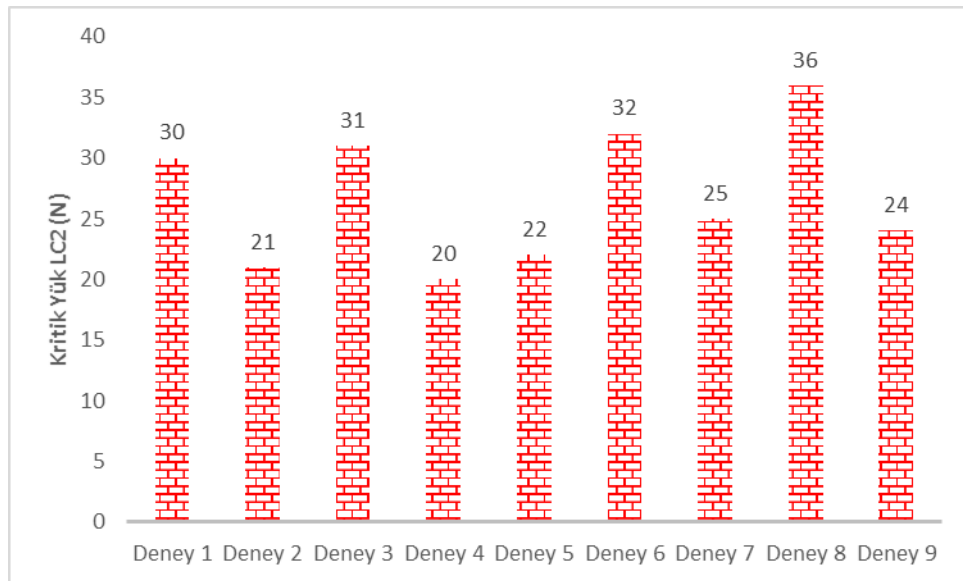
Şekil 4.58. Denev 5 ve 6 şartında CFUBMS yöntemi ile Ti6Al4V taban malzemesi üzerine büyütülen Ti-DLC kaplamaların çizme test grafikleri



Şekil 4.59. Deney 7 ve 8 şartında CFUBMS yöntemi ile Ti6Al4V taban malzemesi üzerine büyütülen Ti-DLC kaplamaların çizme test grafikleri



Şekil 4.60. Deney 9 şartında CFUBMS yöntemi ile Ti6Al4V taban malzemesi üzerine büyütülen Ti-DLC kaplamaların çizme test grafikleri



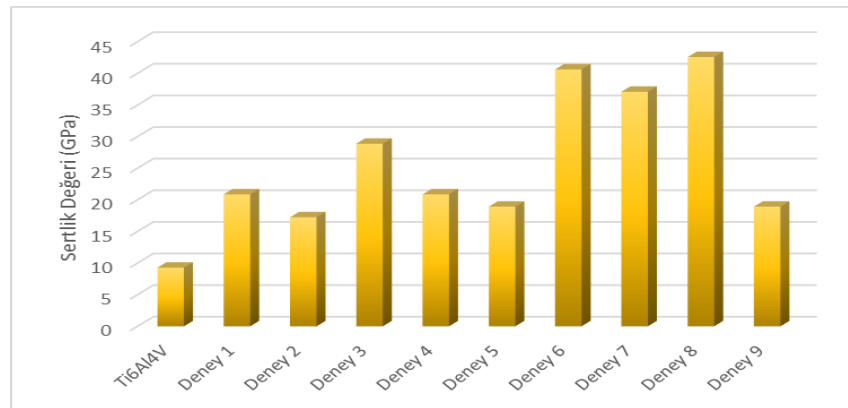
Şekil 4.61. Farklı parametre ve seviyelerde Ti6Al4V taban malzemeler üzerine büyütülen Ti-DLC kaplamaların L_{c2} kritik yük

Şekil 4.61’de kritik yük değerlerine ait grafik gösterilmiştir. Grafikten de görüldüğü gibi Deney 8 şartında kritik yük miktarı en yüksek değerini almıştır. Deney 8 şartı incelendiğinde ise Ti hedef akımı en düşük ve C hedef akımı en yüksek değerleri aldığı

görülmüştür. EDS ve Raman analizlerinden yola çıkarak, bu yüksek akımların Ti-DLC yapısı içerisinde sp^2 bağ oranını artırdığı belirtilmiştir. Böylelikle daha iyi tribolojik performansla birlikte iç gerilmeleri azaltan bir yapı oluşumuna sebep olmaktadır (Voevodin *et al.* 1996).

4.2.6. Sertlik test sonuçları

Ti6Al4V üzerine büyütülen Ti-DLC kaplama şartlarına ait sertlik değerleri dinamik ultra sertlik cihazıyla ölçülmüş ve Şekil 4.62’de gösterilmiştir. Şekil 4.62 incelendiğinde; yapılan sertlik ölçümleri sonucu Deney 8 kaplama şartlarında en yüksek sertlik değerlerine ulaşılmıştır. Ti-DLC kaplanmış örnekler için taban malzeme gerilimi, frekans ve hedef akımları filmlerin sertlikleri üzerinde önemli etkilere sahiptir. Yüksek taban malzeme gerilimleri yüksek bası gerilmelerine sebep olarak filmlerin yoğun yapıda büyümesine ve sertliğinin artmasına sebep olurlar (Chu *et al.* 2006; Lin *et al.* 2008) ve ayrıca kaplama yönteminde iyonize edilmiş parçacıkların akışı frekansın etkisiyle artmaktadır. İyonizasyonun artması düşük kaplama basınçlarına izin verir (Barshilia, *et al.* 2006).



Şekil 4.62. Ti6Al4V taban malzeme ve bu taban malzeme üzerine CFUBMS yöntemi ile büyütülen Ti-DLC kaplamalara ait sertlik değerleri

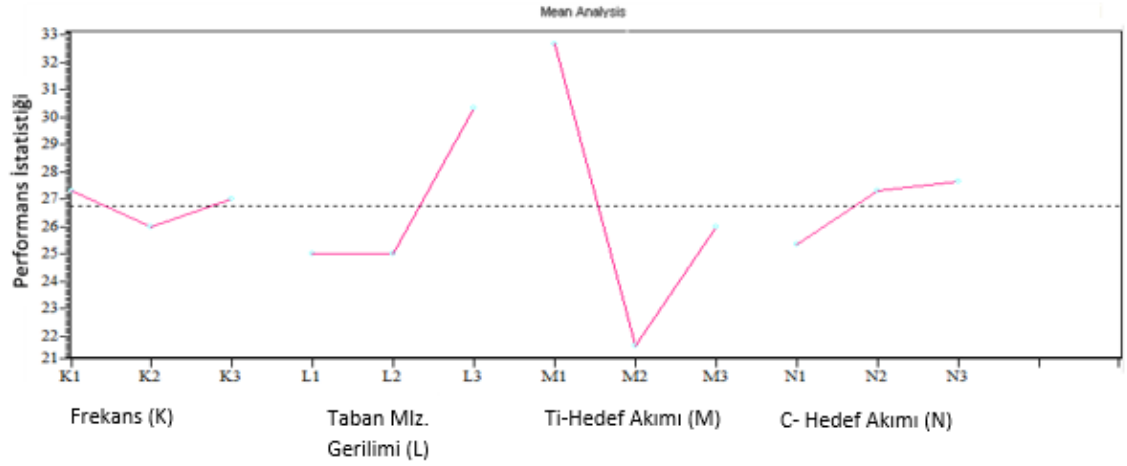
Deney 8 kaplama parametrelerinden yüksek taban malzeme negatif gerilimi yüksek bası gerilmelerine ve uygulanan yüksek frekans iyonize edilmiş parçacıkların akışını

hızlandırmasına sebep olmuştur ve böylece bu iki parametrenin sıçratma basıncı üzerinde etkili olduğu düşünülerek yüksek sertlikte Ti-DLC kaplamaların büyümesi sağlanmıştır. Ayrıca hedef akımındaki artış ise C atomlarının taban malzemeye iletimini artırmış ve kaplamaların sertliği artmıştır. Literatürdeki çalışmalarda sp^2/sp^3 oranının artmasıyla kaplama yoğunluğunun artacağını ve dolayısıyla sertliğin artacağını belirtmişlerdir (Chowdhury *et al.* 2004). Raman grafikleri incelendiğinde bu oranın Deney 8 şartında arttığı gözlenmiştir.

4.2.7. CFUBMS yöntemiyle Ti6Al4V üzerine kaplanan Ti-DLC kaplamaların çizme (Scratch) test sonuçlarının optimizasyonu

Titanyum alaşımlarının üzerine büyütülmüş olan Ti-DLC kaplamaların çizme (scratch) testinden elde edilen deney sonuçları Taguchi Deney Tasarım Yöntemine göre optimize edilmiştir. Yapılan ön denemeler ve literatür araştırmaları sonucunda Ti-DLC kaplamalar; Çizelge 3.4’de verilen parametreler ve seviyeleri belirlenerek Ti6Al4V alaşımı üzerine Çizelge 3.5’te verilen Taguchi $L_9 (3)^4$ deney planına göre büyütülmüştür.

Taguchi Deney Tasarım Yöntemine göre optimizasyon işleminde; Ti6Al4V alaşımı üzerine büyütülen Ti-DLC kaplamaların üzerinde çizme testleri yapıldıktan sonra, toplanan veriler ANOVA-TM paket programı kullanılarak analiz edilmiştir. Optimizasyon kriteri olarak “performans istatistiği” seçilmiştir. Parametrelerin optimizasyon kriteri üzerindeki etkilerini gözlemleyebilmek için literatür çalışmaları incelenmiş ve çizme (scratch) test sonuçlarına göre taban malzemeler üzerine büyütülen Ti-DLC kaplamaların adhezyon testlerinde kritik yük olarak Lc_2 değeri esas alınmıştır. Lc_2 kritik yük değeri için “daha büyük daha iyi” performans istatistikleri kullanılmıştır. Çalışma sonucunda Lc_2 değerinin en iyi olduğu deney şartları belirlenmiştir. Her parametrenin optimizasyon kriteri üzerindeki etkisi hesaplanmış ve performans istatistiği grafikleri Şekil 4.63’de verilmiştir. Grafiklerdeki maksimum noktaların sayısal değeri; ilgili parametrenin en iyi değerini, minimum noktaların sayısal değeri ise en kötü değerini göstermektedir.



Şekil 4.63. Ti6Al4V alaşımı üzerine büyütülen Ti-DLC kaplamaların adhezyonunu etkileyen performans istatistiği grafiği

Çizelge 4.7. Adezyon özellikleri üzerinde parametrelerin etki sıralaması

	K	L	M	N
Level 1	27.3333	25.0000	32.6667	25.3333
Level 2	26.0000	25.0000	21.6667	27.3333
Level 3	27.0000	30.3333	26.0000	27.6667
Delta	1.3333	5.3333	11.0000	2.3333
Rank	4	2	1	3

K: Frekans (Hz)
L: Taban Malzeme Gerilimi (-V)
M: Ti-Hedef Akımı (A)
N: Grafit Hedef Akımı (A)

Çizelge 4.7’da Ti-DLC işlemi sonrası adezyon özellikleri üzerinde parametrelerin etki sıralamaları gösterilmiştir. ANOVA-TM programının çıktılarından biri olan Çizelge 4.7’de gösterilen değerler incelendiğinde Ti-DLC işlemi için kullanılan parametrelerden en etkin olan parametrenin M ile gösterilen “Ti-Hedef Akımı” olduğu gösterilmiştir. L ile gösterilen “taban malzeme gerilimi” parametresi ise ikinci etkin parametreyi göstermektedir.

Çizelge 4.8. Adezyon özelliklerinin ANOVA tablosunda değerlendirilmesi

Source	Pool	DF	S	V	F	S'	rho
K		2	2.8889	1.4444	0.3023	-6.6667	-2.63
L		2	56.8889	28.4444	5.9535	47.3333	18.67
M		2	184.2222	92.1111	19.2791	174.6667	68.89
N	(e)	2	9.5556	4.7778			
e1							
e2							
(e)	UnPool	2	9.5556	4.7778		38.2222	15.07
Total	Auto	8	253.5556	31.6944			

Çizelge 4.9. İstatistiksel veriler

	Data	Total	Mean	S(squares)	S(squares)	Variation	S(squares)	Variance
Deney No	n	t	m	Ss	Sr	St	Sm	Ve
1	1	30.0000	30.0000	900.0000	0.0011	0.0000	900.0000	0.0000
2	1	21.0000	21.0000	441.0000	0.0023	0.0000	441.0000	0.0000
3	1	31.0000	31.0000	961.0000	0.0010	0.0000	961.0000	0.0000
4	1	20.0000	20.0000	400.0000	0.0025	0.0000	400.0000	0.0000
5	1	22.0000	22.0000	484.0000	0.0021	0.0000	484.0000	0.0000
6	1	36.0000	36.0000	1,296.0000	0.0008	0.0000	1,296.0000	0.0000
7	1	25.0000	25.0000	625.0000	0.0016	0.0000	625.0000	0.0000
8	1	32.0000	32.0000	1,024.0000	0.0010	0.0000	1,024.0000	0.0000
9	1	24.0000	24.0000	576.0000	0.0017	0.0000	576.0000	0.0000
All data	N	T	M	SS	SR	ST	SM	VE
	9	241.0000	26.7778	6,707.0000	0.0141	253.5556	6,453.4444	31.6944

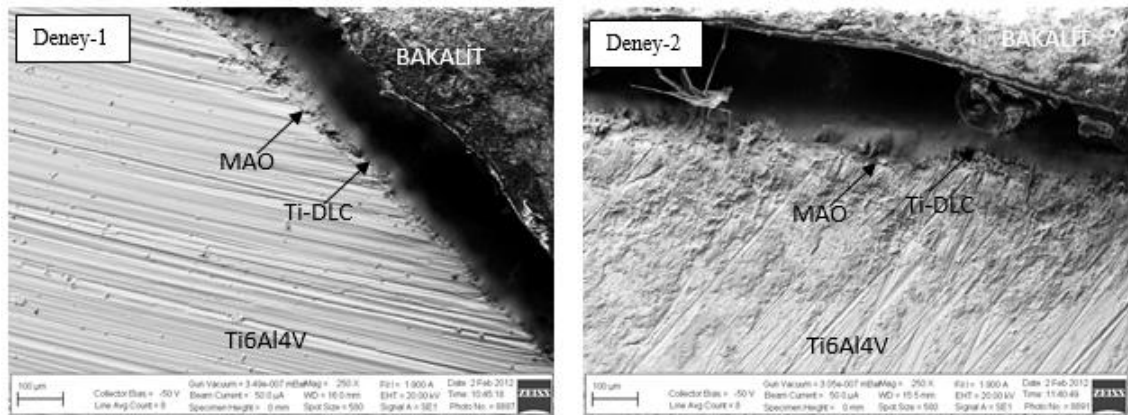
Çizelge 4.8 ve Çizelge 4.9 da ANOVA tablolarına ait değerlendirmeler verilmiştir. Çizelge 4.8 de gösterilen değerler parametrelerin; serbestlik derecesi (DF), kareler toplamı (V), kareler ortalaması (F) ve katkı yüzdeleri (rho) değerlerini göstermektedir. Çizelge 4.9 de ise yapılan tüm deney şartlarında alınan dataların istatistiksel değerlerini göstermektedir.

Ti6Al4V alaşımı taban malzeme üzerine büyütülen Ti-DLC kaplamanın taban malzemeye olan adhezyonu değerlendirildiğinde kritik yükün (Lc_2) en büyük değeri

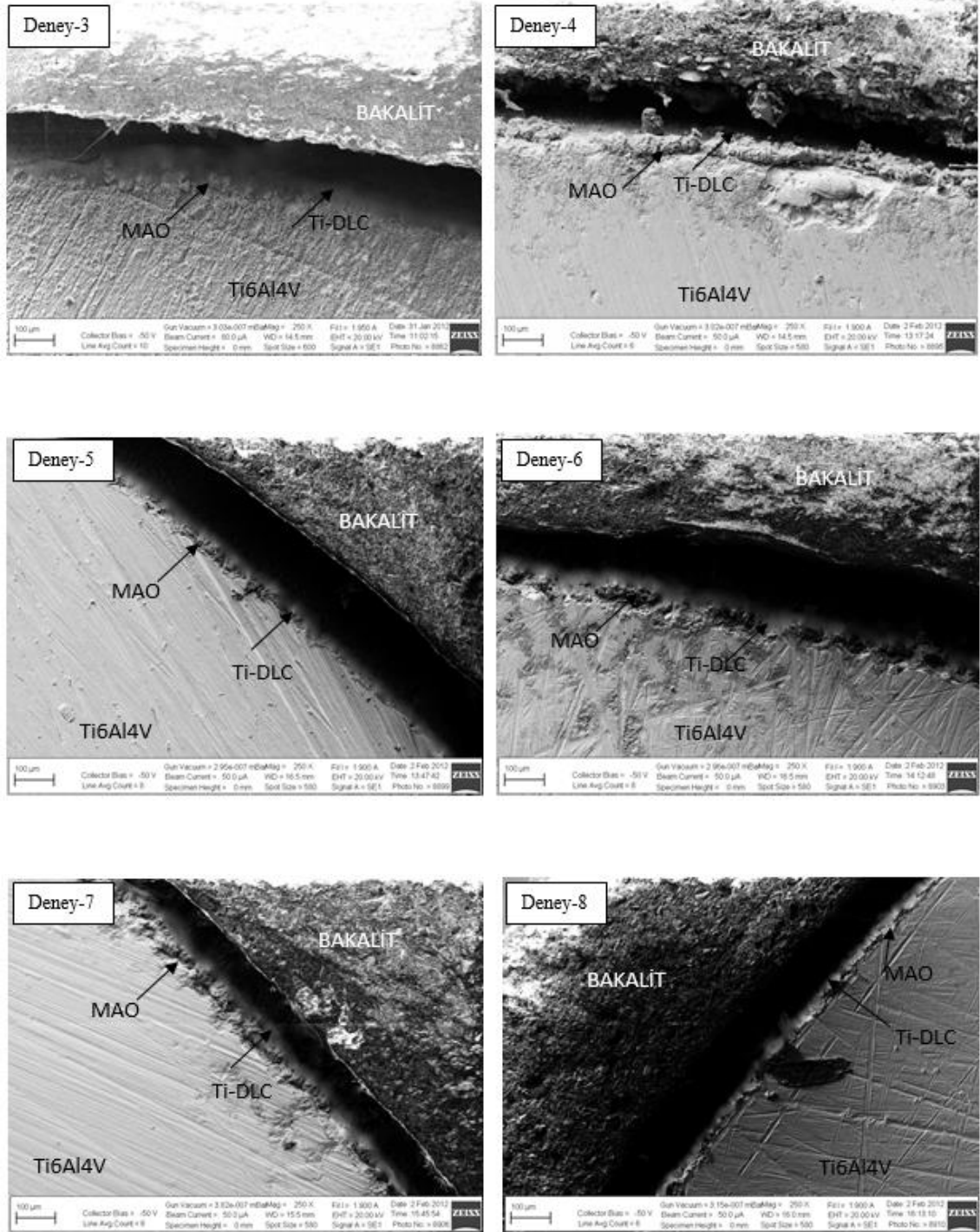
için parametrelerin etkinliği sırasıyla; Ti hedefine uygulanan akım, taban malzeme gerilimi, grafit hedeflere uygulanan akım ve frekans olarak tespit edilmiştir. Elde edilen bu performans istatistiklerine göre en büyük L_{c2} değeri için Taguchi Deney Tasarım Yönteminin önerdiği; frekans değerinin 175 Hz, taban malzeme geriliminin -150 V, Ti hedefe uygulanan akımın 0,5 A ve grafit hedeflere uygulanan akımın 3,5 A olduğu deney şartlarıdır. Bu sonuçlar L_9 ortagonal serisine uygun olarak yapılmış olan deney planıyla karşılaştırıldığında hiçbir deney şartları ile örtüşmemiştir. Bu nedenle K,L,M ve N parametrelerinin (Çizelge 3.4) sırası ile 1, 3, 1, 3 seviyelerinde ilave bir doğrulama deneyinin yapılması ortaya çıkmıştır. Tahmin edilen değer ile bulunan değer arasındaki hata için güven aralığı değerlendirilmelidir. Burada tahmini hata, teorik bulunan deney şartları ile doğrulama deneyin uygulanması ile bulunan değerler arasındaki ilişkidir. Tahmini hata için güven aralığı ANOVA-TM paket programıyla hesaplanabilmektedir. Bu hesaplama doğrulama deneyi kontrol edilen parametreler arasındaki ilişkiyi ortaya çıkarmak için güçlü bir araçtır. Eğer tahmin edilen değer bu şartlar altında bulunan değere uymazsa o zaman parametreler arasında iç etkileşimin önemli olduğu anlamına gelmektedir. Eğer uyarsa iç etkileşim önemsizdir ve bu tahmin edilen optimum şartlar doğrudur anlamındadır (Taguchi *et al.* 2005).

Çizelge 4.10'de Taguchi Deney Tasarım Yöntemine göre optimize edilen adhezyon özelliklerinin güven aralığı gösterilmiştir. Optimizasyon ile belirlenen parametrelerin seviyelerine göre yapılan doğrulama deneyinin çizme testi sonucu $L_{c2}=35$ N olarak bulunmuştur. Bu değer Çizelge 4.10'de gösterilen güven aralığı ($37,6667 \pm 9,4041$) içerisinde kaldığı belirlenmiştir. Bu durum tahmin edilen değerle deneysel olarak bulunan değer arasında iyi bir uyumun olduğunu, parametrelerin birbirleri arasında iç etkileşimlerinin önemsiz olduğunu demektir. Doğrulama deneylerinde elde edilen performans değerleri hesaplanan güven aralığı içinde olduğu için deneysel sonuçların %5 hata seviyesinde kabul edilebilir olduğu söylenebilir.

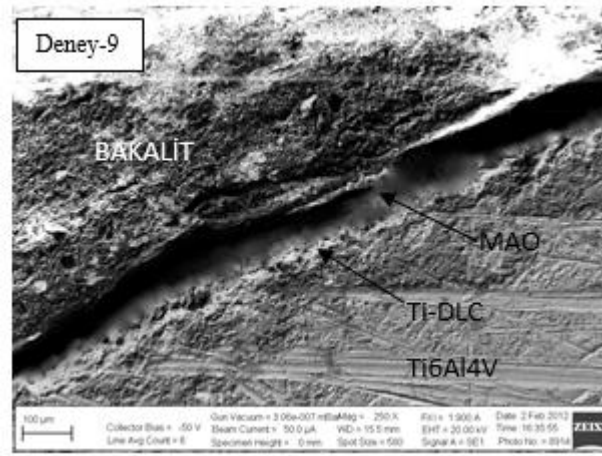
Dubleks kaplamalara ait kesit yüzeylerinden alınan SEM görüntüleri ile kalınlıkları tespit edilmiştir. Şekil 4.65, 4.66 ve 4.67’de Ti6Al4V taban malzemeler üzerine büyütülmüş olan dubleks kaplamalara ait kesit SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 4.65, 4.66 ve Şekil 4.67’de görüldüğü gibi; yapılan ölçümlere göre en yüksek kaplama kalınlığı taban malzeme üzerine büyütülmüş olan DLC filmlerinde de olduğu gibi Deney 8 elde edilmiştir. Deney 8 deney şartına göre; dubleks kaplamaların büyütülmesine etki eden parametreden frekans değerinin 250 Hz, taban malzeme geriliminin -100 V, Ti hedefe uygulanan hedef akımının 0,5 A ve grafit hedefe uygulanan hedef akımının 3,5 A olduğu seviyelerinde en yüksek kalınlık değeri tespit edilmiştir. Şekil 4.66’da da gösterildiği gibi taban malzemelerden belirgin bir hat ile ayrılmış MAO oksit tabakasının olduğu ve bu tabaka üzerine dokuz farklı kaplama şartında büyütülen Ti-DLC kaplamaların kolonsal yapıda büyüdüğü, oldukça yoğun, homojen, düzgün ve kompakt bir mikro yapıya sahip olduğu görülmüştür. MAO sonucu artan yüzey pürüzlülüğü dubleks işlem görmüş taban malzemelerin de yüzey pürüzlülüğünü artırmıştır. Bu durumun kolonsal olarak büyüyen Ti-DLC kaplamalardan kaynaklandığı düşünülmektedir. Literatürdeki çalışmalarla da bu durum desteklenmektedir (Wang *et al.* 1999; Erdemir *et al.* 1995; Voevodin *et al.* 1996; Liu *et al.* 1996). Taban malzemesi üzerine doğrudan kaplanan Ti-DLC filmler gibi dubleks kaplamalarında yüzeylerinin yoğun ve homojen olması taban malzeme ve frekans değerleriyle doğru orantılı olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.65. Deney 1 ve 2 şartlarında CFUBMS yöntemi ile Ti6Al4V üzerine büyütülen dubleks kaplamaların kesit görüntüleri

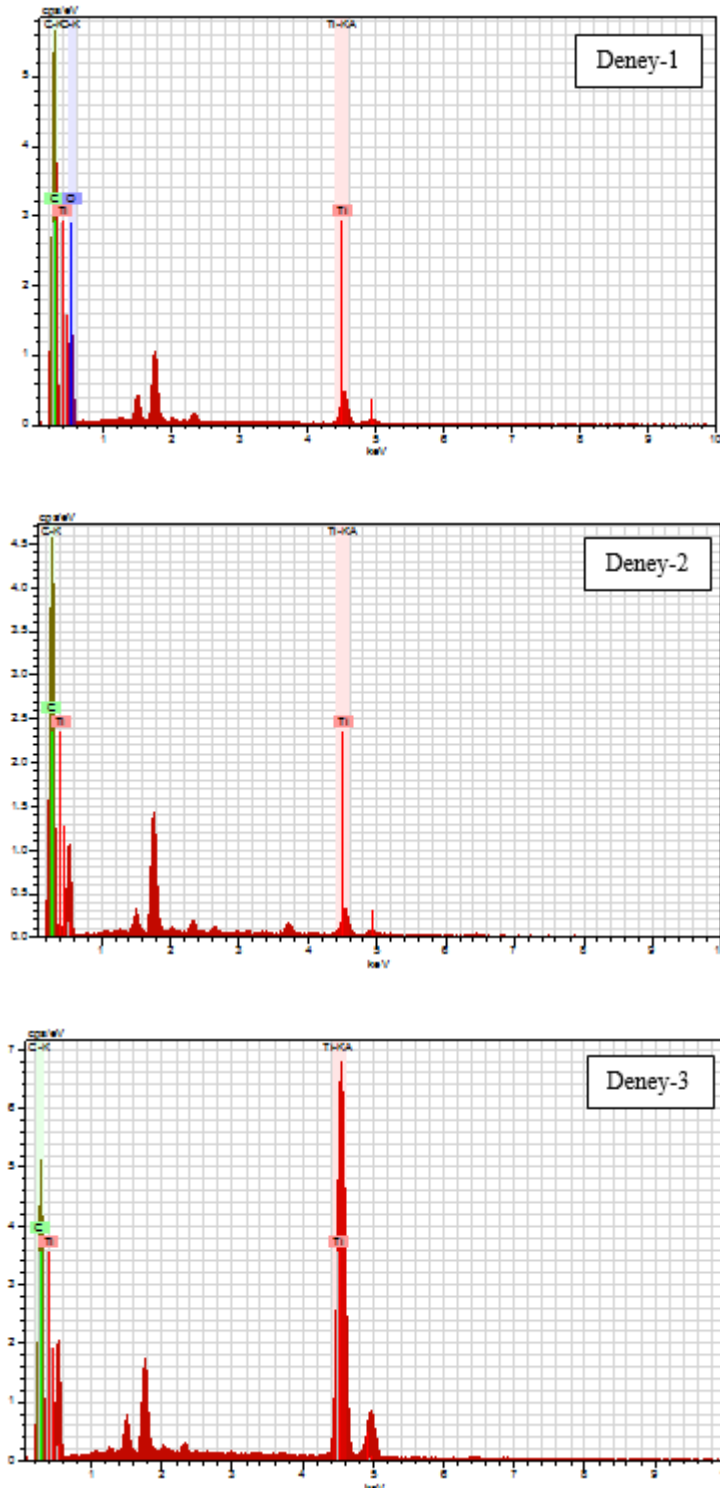


Şekil 4.66. Deney 3-4-5-6-7 ve 8 şartlarında CFUBMS yöntemi ile Ti6Al4V üzerine büyütülen dubleks kaplamaların kesit görüntüleri

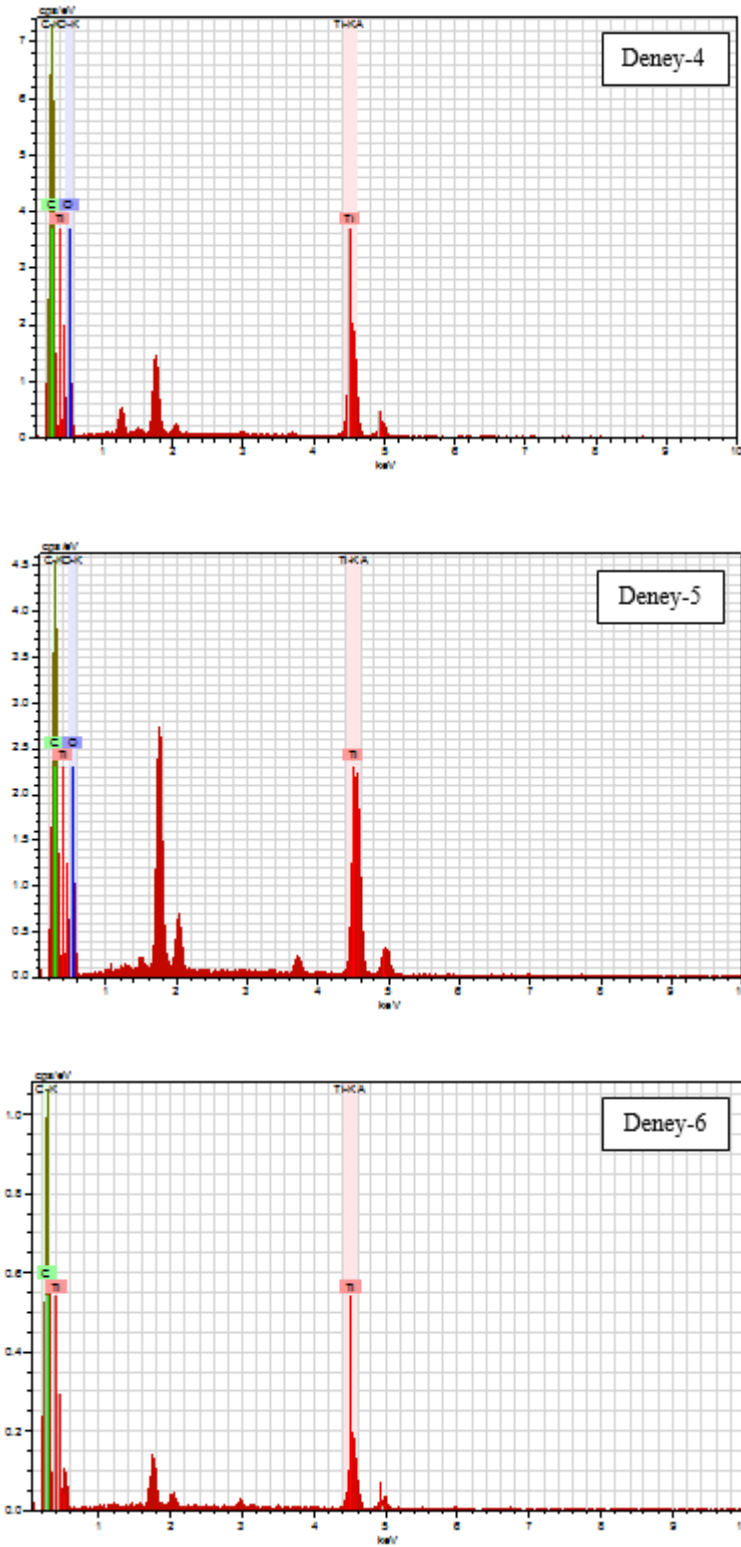


Şekil 4.67. Deney 9 şartlarında CFUBMS yöntemi ile Ti6Al4V üzerine büyütülen dubleks kaplamaların kesit görüntüleri

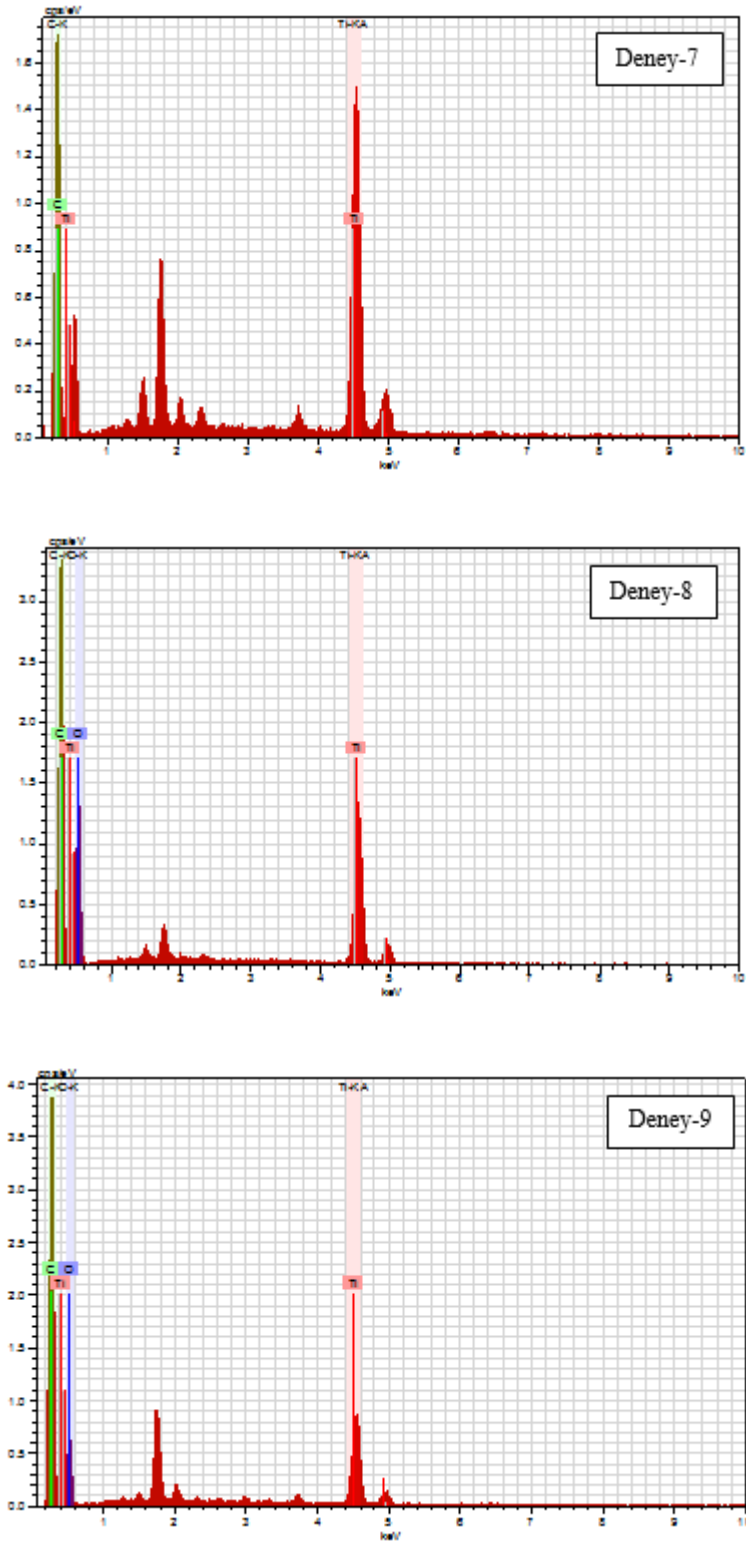
Dubleks büyütülen kaplamalara ait EDS analizleri Zeiss marka taramalı elektron mikroskobu ile gerçekleştirilmiştir. Taguchi deney planına göre taban malzeme üzerine büyütülen dubleks kaplamaların EDS analiz sonuçları Şekil 4.68, 4.69 ve 4.70’de verilmiştir. Şekil 4.71’da dubleks kaplamalar içerisinde bulunan karbon (C) elementinin % miktarı farklı parametre ve seviyelerde yapılmış olan dokuz farklı deney içinde belirlenmiştir. Şekil 4.68, 4.69, 4.70 ve Şekil 4.71’den da görüldüğü gibi Deney 8 ve Deney 7 şartlarında C atomu yüzdesi diğer şartlara göre daha fazladır. Her iki deney şartında da frekans 250 Hz değerindedir ve C hedef akımı ise en yüksek değeri olan 3,5 A ve 3 A değerlerini almıştır. Dubleks yüzey işleminde karşılaşılan bu sonuca taban malzemeler üzerine kaplanmış olan Ti-DLC kaplamalarda da rastlanmıştır.



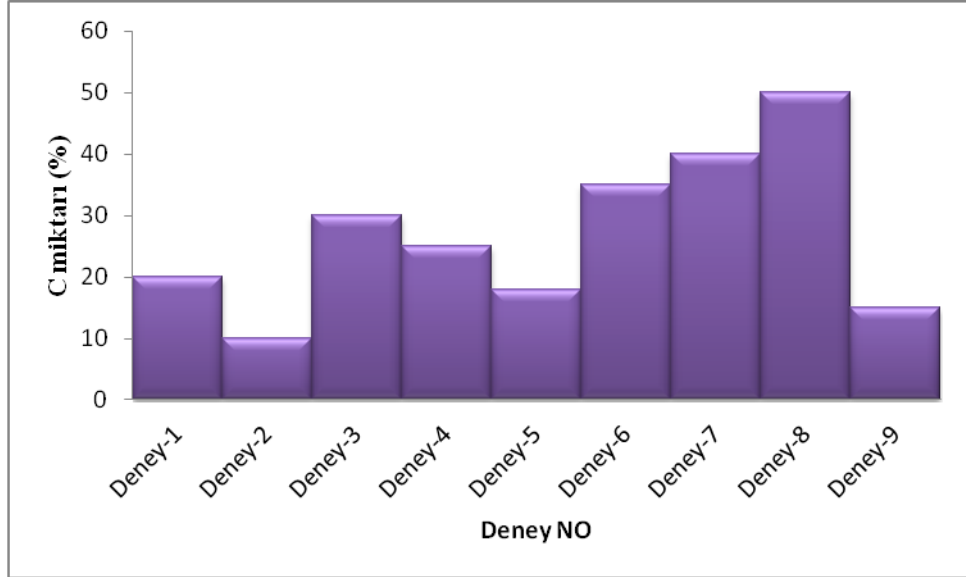
Şekil 4.68. Deney 1-2 ve 3 şartlarında taban malzeme üzerine dubleks büyütülen kaplamaların EDS analizleri



Şekil 4.69. Deney 4-5 ve 6 şartlarında taban malzeme üzerine dubleks büyütülen kaplamaların EDS analizleri



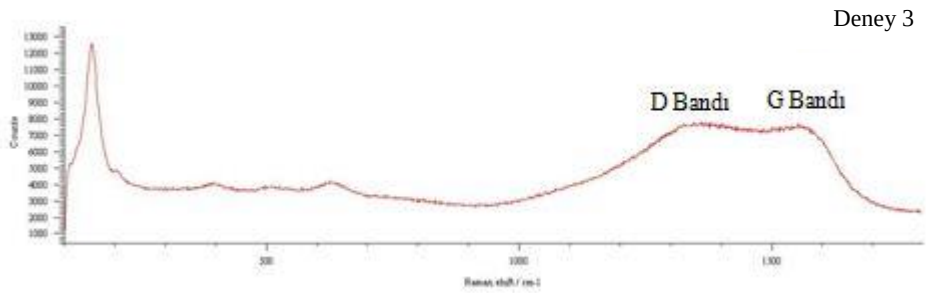
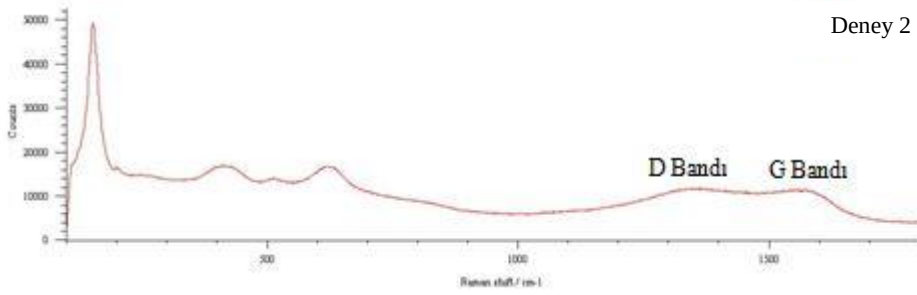
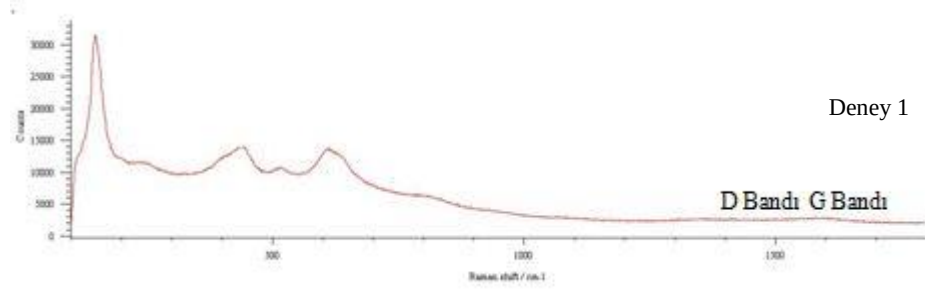
Şekil 4.70. Deney 7-8 ve 9 şartlarında taban malzeme üzerine dubleks büyütülen kaplamaların EDS analizleri



Şekil 4.71. Dokuz farklı deney şartlarında büyütülen dubleks kaplamaların ortalama % C miktarları

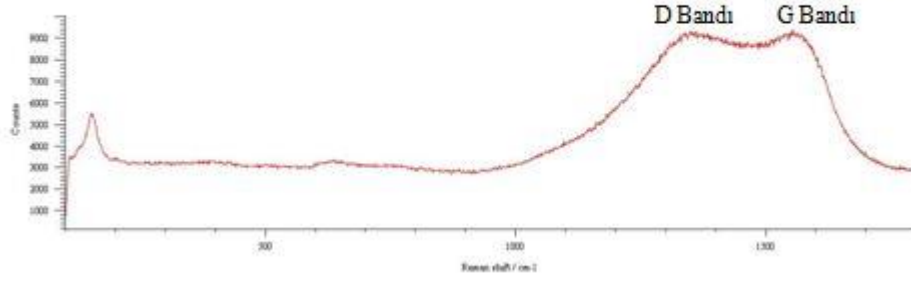
Taguchi $L_9 (3^4)$ deney planına göre MAO oksit tabakası üzerine CFUBMS tekniği ile büyütülen Ti-DLC kaplamaların faz analizleri; karbonun yapıda amorf halde bulunmasından dolayı XRD analizleriyle tespit edilememiştir. Şekil 4.72, 4.73 ve 4.74’de dubleks kaplamaların Raman spektrumları verilmiştir. Tüm Raman spektrumları yaklaşık olarak 1580 cm^{-1} de keskin pikler verirken genişleyen pikler ise yaklaşık olarak 1330 cm^{-1} ’de genel olarak D ve G bantları olarak bilinen sp^3 (elmas) ve sp^2 (grafit) bantları tespit edilmiştir. D ve G piklerinin ve yoğunluk oranlarının değişimi sp^2 ve sp^3 oranlarının değişimiyle ilişkilendirilebilir. Pang ve arkadaşları yapıdaki sp^3 miktarının artmasıyla I_G/I_D bu oranın azalmasıyla açıklamaktadırlar. Landford ve arkadaşları da pik genişliklerinin ve yoğunluklarının artmasını DLC kaplamanın yapısına bağlamaktadırlar. Ayrıca literatürdeki çalışmalarda; sp^2/sp^3 oranında taban malzeme sıcaklığının, ortama verilen gazların miktarı ve basıncının da önemli olduğu ifade edilmiştir (Balon *et al.* 2005, Ossi *et al.* 2005, Li *et al.* 2011). Pang ve arkadaşları yapıdaki karbonun fazla olmasının sp^2 yani D bandının yoğunluğunun fazla olmasıyla ilişkilendirmişlerdir. EDS analizleri incelendiğinde Deney 8 şartında % karbon

miktarının en yüksek değerde olduğu görülmektedir. Bu durum Pang ve arkadaşlarının çalışmalarıyla benzerlik teşkil etmektedir.

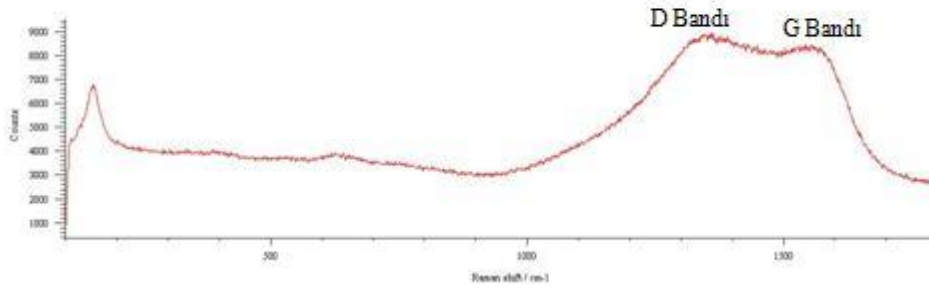


Şekil 4.72. Deney 1-2 ve 3 şartlarında Ti6Al4V taban malzemesi üzerine büyütülen dubleks kaplamalara ait Raman spektrumları

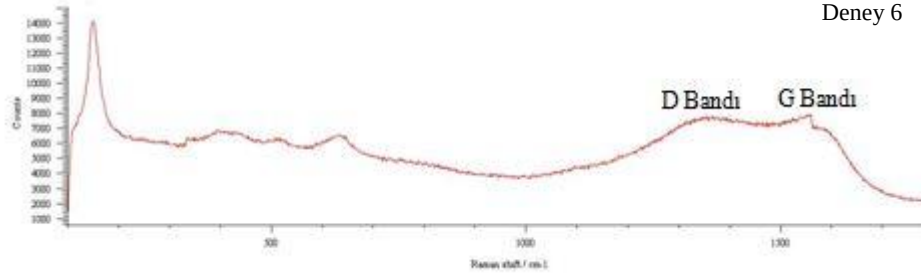
Deney 4



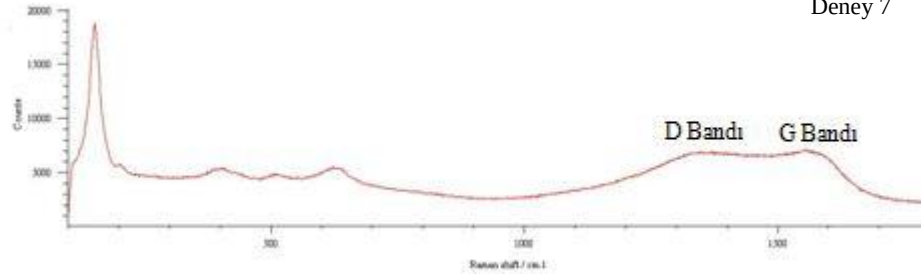
Deney 5



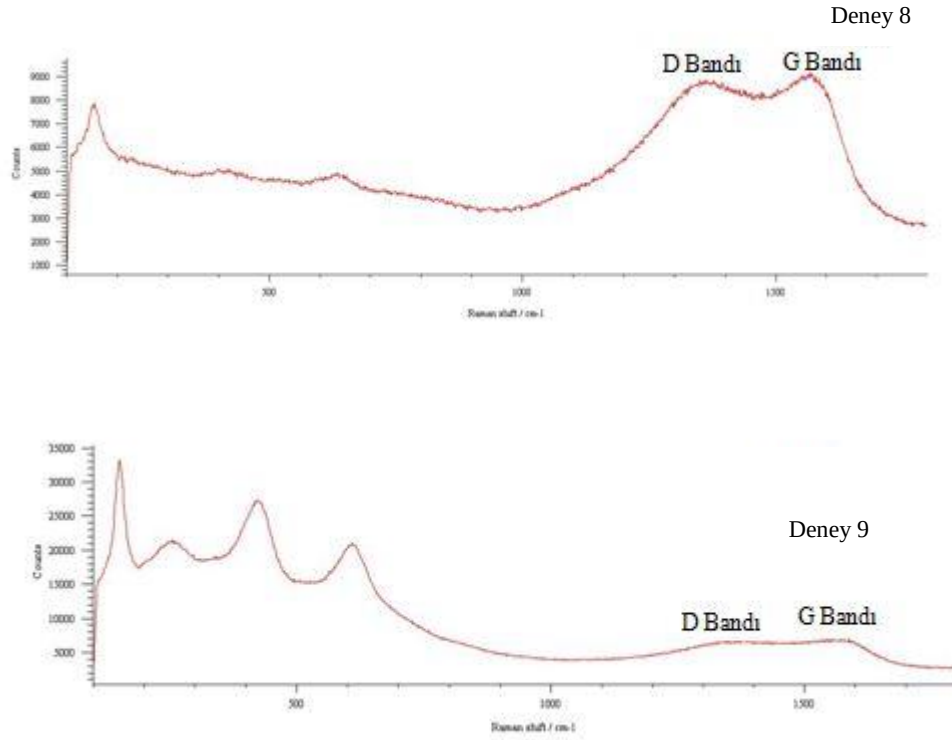
Deney 6



Deney 7



Şekil 4.73. Deney 4-5 ve 6 şartlarında Ti6Al4V taban malzemesi üzerine büyütülen dubleks kaplamalara ait Raman spektrumları



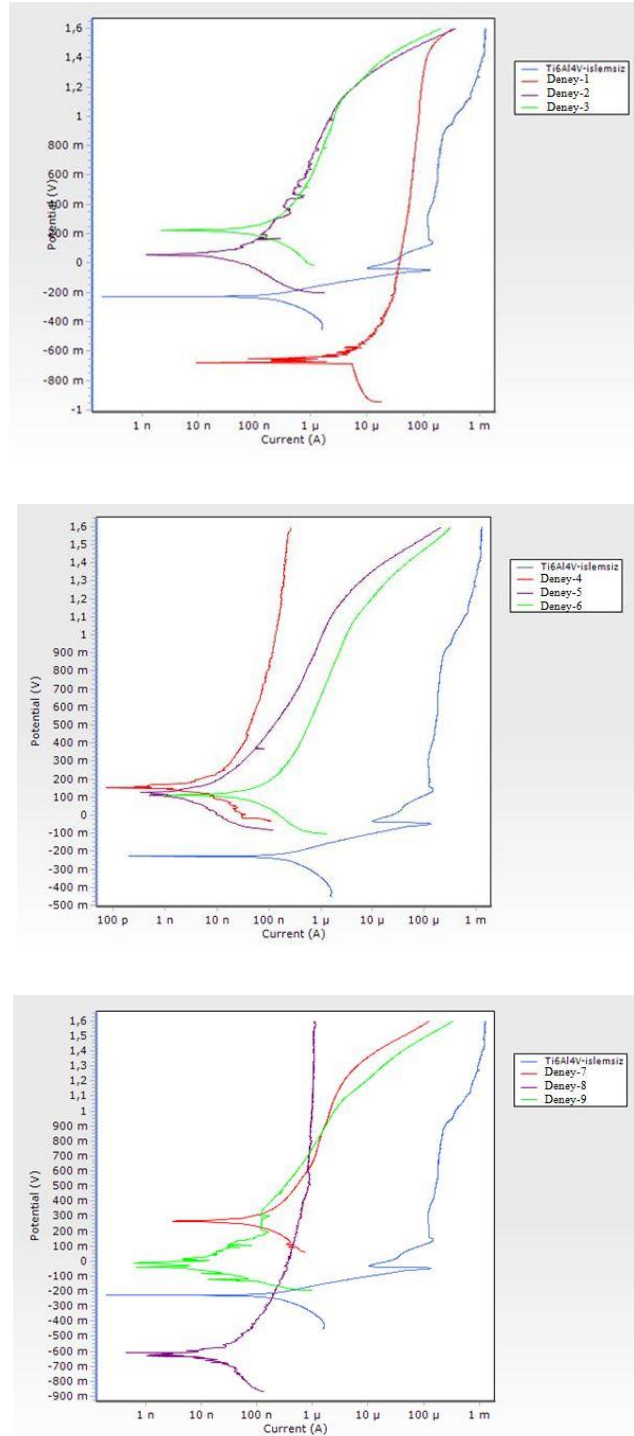
Şekil 4.74. Deney 8 ve 9 şartlarında Ti6Al4V taban malzemesi üzerine büyütülen dubleks kaplamalara ait Raman spektrumları

4.3.2. Korozyon deney sonuçları

Dubleks kaplama işlemi uygulanmış taban malzemelerin korozyon test sonuçları akım yoğunluğu-gerilim eğrileri ise Şekil 4.75’de verilmiştir. Çizelge 4.11’de ise korozyon eğrilerine ait akım yoğunluğu-gerilim değerleri verilmiştir. Şekil 4.75 de görüldüğü gibi dubleks işlem görmüş numunelerin korozyon akım yoğunluğu (I_{corr}) düşük ve potansiyelleri (E_{corr}) işlemsiz numuneye göre yüksektir.

Hafif metaller içerisinde Ti6Al4V alaşımı en iyi korozyon özelliği sergileyen alaşımlardan biridir. Şekil 4.75 de görüldüğü gibi işlemsiz Ti6Al4V alaşımının polarizasyon eğrilerinde anodik akım sabittir. Yüzeyde oluşan oksit tabakası (TiO_2) korozyona karşı pasif bir tabaka oluşturarak direnci artırır. İşlemsiz numuneler pasif malzeme davranışı sergilemişlerdir. Polarizasyon sonuçlarından görüldüğü gibi dubleks kaplama işlemi sonrası alaşım soy duruma gelmiş ve korozyon direnci artmıştır.

Deney 8 ve Deney 6 şartlarında dubleks kaplanmış numunelerin E_{corr} değerleri yüksek değerler gösterirken I_{corr} değerleri oldukça düşüktür. Deney 2-5 ve 9 şartında ise E_{corr} ve I_{corr} değerlerinin düşük olduğu görülmektedir. Bu sonuç yüzeyde oluşan nihai kaplamanın bölgesel porlar içerdiğini ve bunların da korozyon dirençlerini düşürdüğünü göstermektedir. Dubleks yüzey işleminin ilk adımı olan MAO işlemi sırasında yüzeyde oluşan porlu ve TiO_2 yapısı, Ti-DLC ince filmin yer yer bozulmasına ve korozyon direncinin düşmesine sebep olmuştur. Tabaka kalınlığı artmasıyla yüzey pürüzlülüğünün azalması bölgesel çukurcukların kaybolmasına ve korozyon direncinin artmasına sebep olmuştur. Taban malzemelerin sahip oldukları nihai yüzeydeki Ti-DLC kaplamaların korozyon dirençlerindeki artış yüzeydeki elektron iletkenliğinin azalması ile ilişkilendirilebilir. DLC kaplamaların yapısındaki elmasın düşük elektron iletkenliğine sahip olması ve yapının yalıtkanlığının artmasına neden olmakta ve elektron iletimini azaltmaktadır ve dolayısıyla yüzeyin korozyon direncini artırır (Dorner-Reisel *et al*, 2004). Yapıdaki sp^2/sp^3 oranları raman analizleriyle desteklenmiştir. Raman analizlerinden de görüldüğü gibi Deney 6 ve 8 şartlarında elmas yapısının artışı gözlenmiştir. Ti6Al4V taban malzemesi için elde edilen korozyon akım yoğunluğu $54.10^{-6} \text{ A/cm}^2$ iken en düşük korozyon akım yoğunluğu $74.10^{-9} \text{ A/cm}^2$ ile Deney 8 ve $59.10^{-9} \text{ A/cm}^2$ ile Deney 7 şartlarında büyütülen kaplamadan elde edilmiştir. Diğer taraftan korozyon potansiyellerinde de önemli değişimler tespit edilmiş olup, potansiyel değerlerinin daha soy değerlere doğru değiştiği gözlenmiştir.



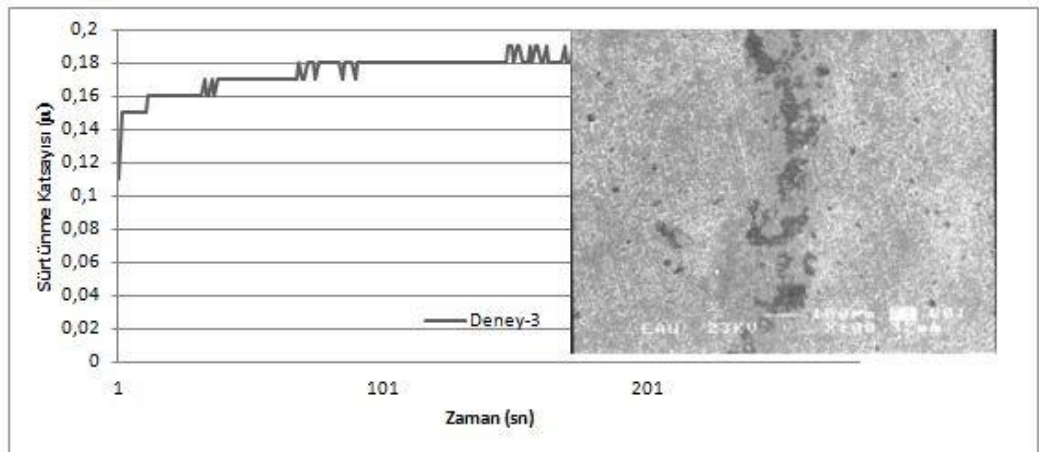
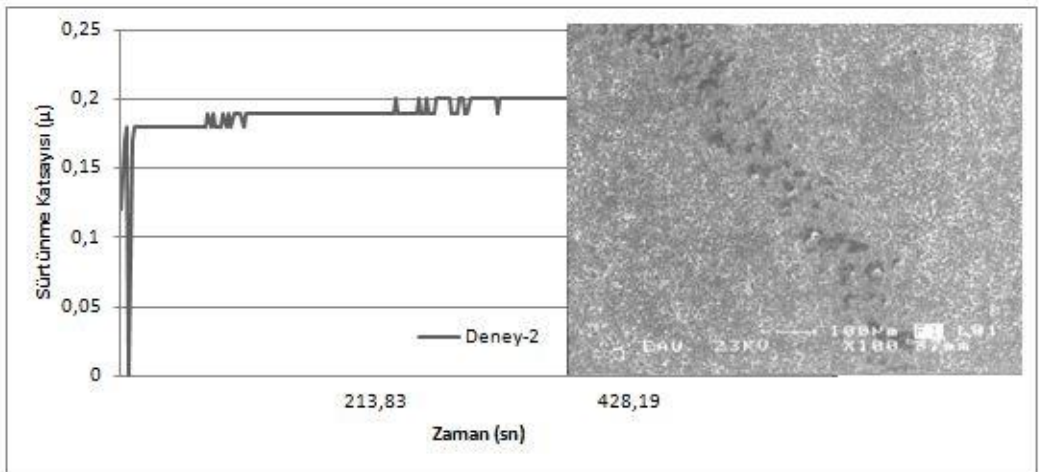
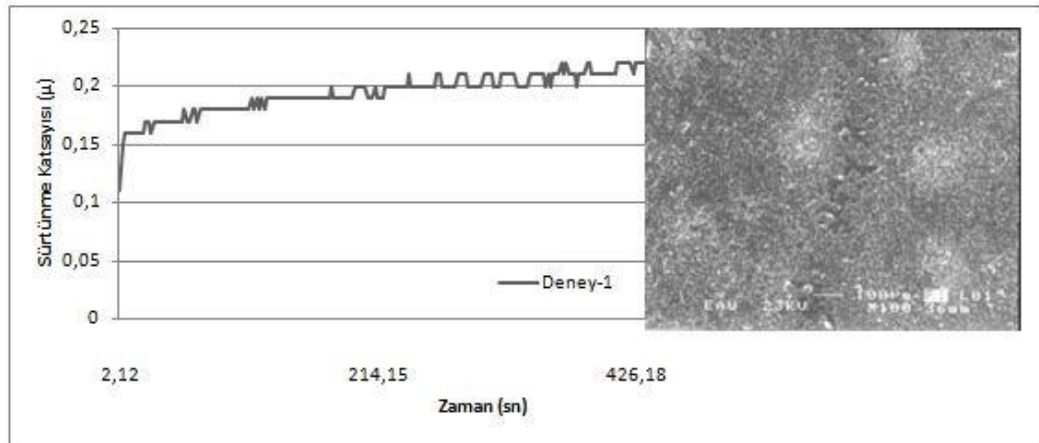
Şekil 4.75. Farklı parametre ve seviyelerde Ti6Al4V üzerine büyütülen dubleks kaplamaların potansiyodinamik polarizasyon eğrileri

Çizelge 4.11. Ti6Al4V alaşımı üzerine büyütülen dubleks kaplamaların korozyon potansiyelleri (E_{cor}) ve korozyon akım yoğunlukları (I_{cor}) değerleri

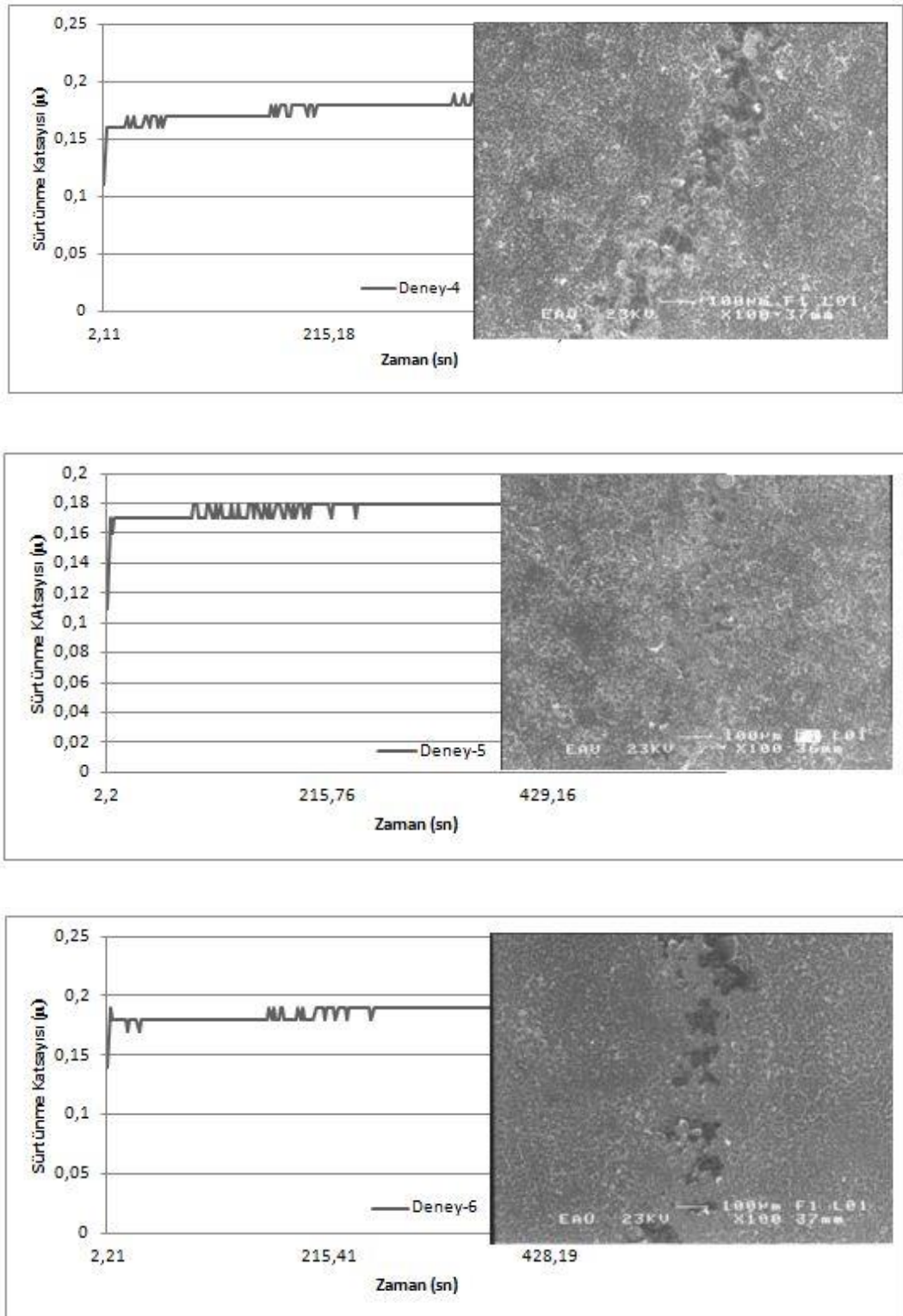
Deney No	E_{cor} (mV)	I_{cor} (A/cm ²)
Ti6Al4V-İşlemsiz	-228	54.10^{-6}
Deney 1	110	85.10^{-7}
Deney 2	75	13.10^{-7}
Deney 3	183	118.10^{-8}
Deney 4	177	105.10^{-8}
Deney 5	95	50.10^{-7}
Deney 6	180	25.10^{-9}
Deney 7	250	59.10^{-9}
Deney 8	286	74.10^{-9}
Deney 9	80	20.10^{-7}

4.3.3. Aşınma deney sonuçları

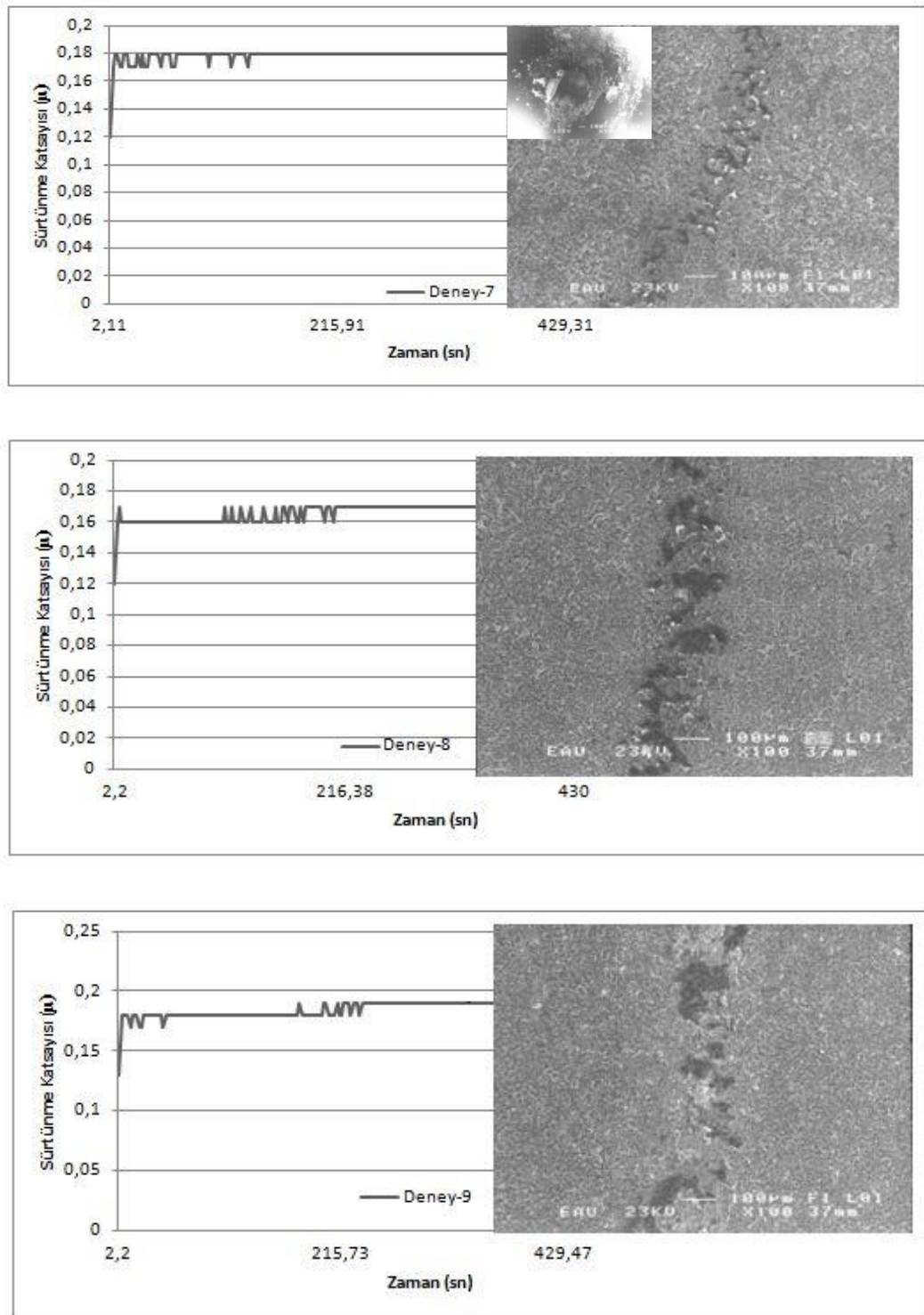
Ti6Al4V taban malzeme ve taban malzemenin optimum şartlarda MAO işlemi ile oksitlenen örnekleri üzerine dokuz farklı deney şartında büyütülen dubleks kaplamaların aşınma deneyleri oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Kaplama işlemi uygulanmamış Ti6Al4V taban malzemenin sürtünme katsayısı (μ)-zaman grafikleri ve aşınma izlerinin SEM resimleri Şekil 4.14 ve Şekil 4.15’de verilmiştir. Dubleks yüzey işlemlerinin taban malzemelerin sürtünme davranışı üzerine etkisi Şekil 4.76, 4.77 ve 4.78’de verilmiştir. Sürtünme katsayısı-zaman grafiklerinden görüldüğü gibi, dubleks işlem görmüş numunelerin ortalama sürtünme katsayısı 0,18’dir. Nihai yüzeydeki Ti-DLC film içerisindeki grafit yapısının düşük kesme kuvvetleri ile kayabilmesi düşük sürtünme katsayılarının elde edilmesine sebep olmuştur. Dubleks işlemin ilk adımı olan MAO işlemi, yüzey pürüzlülüğün kaplanmış numunelere göre yüksek olmasına sebep olmuştur (Ma *et al.* 2002). Dubleks işlem görmüş numunelerde yaklaşık 1000 saniye sonra filmin kırılmasının sonucu sürtünme katsayısının bir miktar arttığı, daha sonra transfer filminin oluşması ile kararlı bir sürtünme davranışı sergilediği görülmüştür.



Şekil 4.76. Deney 1-2 ve 3 şartlarında Ti6Al4V taban malzemesi üzerine dubleks kaplamaya ait sürtünme katsayısı (μ)-zaman grafiği



Şekil 4.77. Deney 4-5 ve 6 şartlarında Ti6Al4V taban malzemesi üzerine dubleks kaplamaya ait sürtünme katsayısı (μ)-zaman grafiği



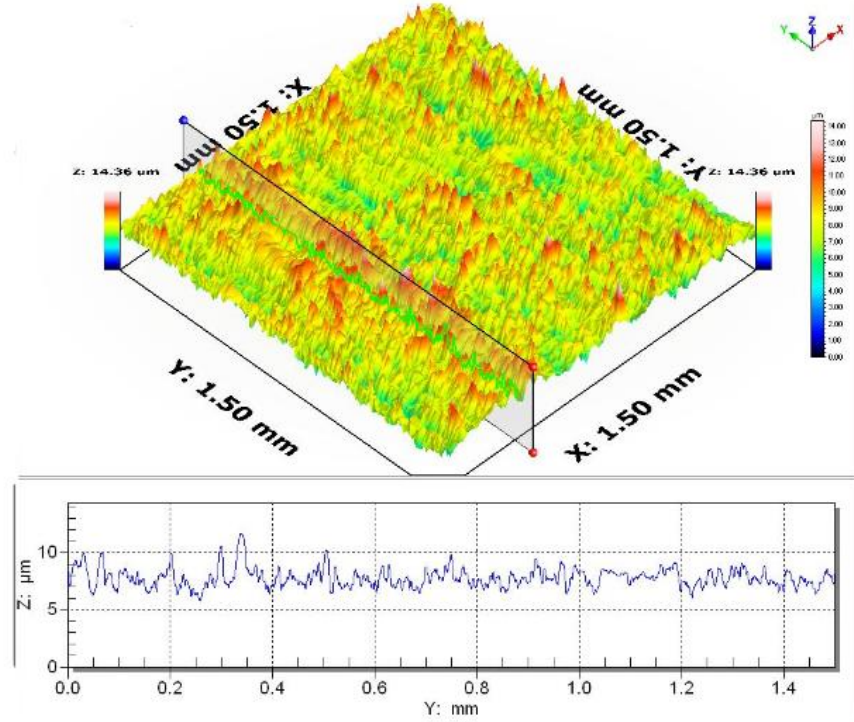
Şekil 4.78. Deney 7-8 ve 9 şartlarında Ti6Al4V taban malzemesi üzerine dubleks kaplamaya ait sürtünme katsayısı (µ)-zaman grafiği

Dubleks işlem görmüş numunede; aşınma MAO tabakasının üzerindeki Ti-DLC film içerisinde gerçekleşmiştir. Şekil 4.78 de örnek olarak gösterilen Deney 8 şartlarında yapılan aşınma deneyine ait SEM görüntüsünün sol üst köşesinde bulunan aşındırıcı bilyeye ait görüntü, aşınma sırasında yüzeyde bulunan pürüzlülüklerin bilye tarafından ezilmiş ve transfer filmi oluşturulduğunu göstermektedir. Transfer filminin koptuğu bazı bölgelerde kopan kısmın altındaki yüzeyin iz dışındaki aşınmamış bölgelerdeki yüzeye benzemesi bu düşüncüyü desteklemektedir. Aynı şekilde aşınma izleri üzerinde Ti-DLC filmlerin yer yer spalling şeklinde bozunduğu görülmektedir.

Kaplanmış numunelerde aşınma iz genişliği fazla olsa da iz derinliğinin düşük olduğu ve aşınmanın yüzeysel gerçekleştiği SEM görüntülerinden açıkça bellidir. Yine SEM görüntülerinde filmin aşınma sırasında kohezif olarak koptuğu ve kayma ile birlikte kopan parçacıkların bilye ile numune arasında kalıp ezildiği ve kayma yönünde uzadığı görülmektedir. Yüzeyde büyütülen sert ince film malzemenin plastik deformasyon direncinin artırarak, aşındırıcı bilyenin taban malzemeye kadar inmesini engellemiştir.

Şekil 4.79'da sürtünme katsayısı grafiklerine göre en düşük değere sahip Deney 8 şartlarının üç boyutlu yüzey profilometresi görüntüsü verilmiştir. Şekil 4.79 de görüldüğü gibi aşınma izi neredeyse oluşmamıştır. Bunun sebebi olarak en düşük sürtünme katsayısına sahip olan Deney 8 şartında grafit hedef akımının en yüksek olduğu görülmektedir. Raman ve EDS analizleri sonucunda karbon miktarının ve karbonun sp^3 yapısının fazla olduğu bu deney şartında sürtünme katsayısının düşük oluşu karbonun yağlayıcı özellik göstermesine bağlanmıştır. Elde edilen bu düşük sürtünme değerlerinin Ti-DLC kaplamaların aşınma ile birlikte C-C bağlarının koparak sp^3 yapının sp^2 'ye dönüşmesi ve bu grafitik yapının bir katı yağlayıcı olarak görev yaparak uygun transfer filmi oluşumuna katkı sağlamasına bağlanmıştır (Erdemir *et al.* 1995; Voevodin *et al.* 1996; Liu *et al.* 1996; Voevodin *et al.* 1998; Gilmore *et al.* 1998; Camino *et al.* 1999; Donnet *et al.* 1999). Doubleks kaplamanın ilk katını oluşturan MAO işlemiyle büyütülen TiO_2 kaplaması optimize edildikten sonra uygulanmıştır. Optimizasyon sonrası büyütülen TiO_2 kaplaması yüksek sertliğe sahip olduğu için nihai

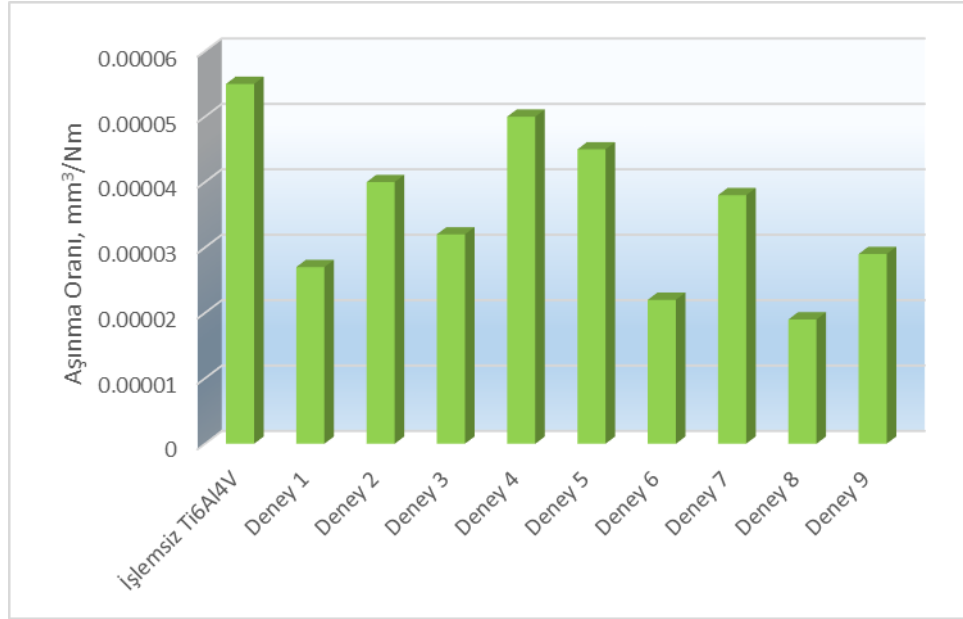
dubleks yüzeyin sertliğide çok yüksek değerler almıştır. Bu durum aşınma özelliklerini iyileştirmiş ve sürtünme katsayısı değerlerinin düşmesine sebep olmuştur.



Şekil 4.79. Deney 8 şartında Ti6Al4V alaşımı taban malzeme üzerine büyütülen dubleks kaplamaların aşınma izlerinin 3 boyutlu görüntüsü

Şekil 4.80’de aşınma oranlarının grafikleri gösterilmiştir. Bu değerlerin genel olarak sürtünme katsayılarıyla paralel olduğu dikkat çekmektedir. Yani düşük sürtünme katsayısı elde edilen kaplamaların aşınma oranları da düşük değer göstermiştir. Grafikler incelendiğinde sürtünme katsayısının en düşük olduğu en düşük olduğu Deney 8 şartı incelendiğinde aşınma oranının da en düşük değeri aldığı görülmektedir. EDS analiz sonuçlarına göre % karbon oranları dikkate alındığında en fazla karbon içeren, en yoğun ve en kalın Ti-DLC kaplamaya sahip olan Deney 8 şartında kararlı sürtünme katsayısının elde edilmesine neden olduğu düşünülmektedir. Aynı şekilde en kalın kaplamanın büyütüldüğü ve C miktarının en fazla olduğu Deney 8 şartında aşınmayla birlikte sp^3 ’ün sp^2 ye dönüşümünün hızlandığını ve Ti-DLC yüzeyi üzerinde grafitimsi

bir transfer yüzeyi oluşturduğunu ve bu yüzeyinde yağlayıcı olarak görev aldığı şeklinde literatürle ilişkilendirilebilir.

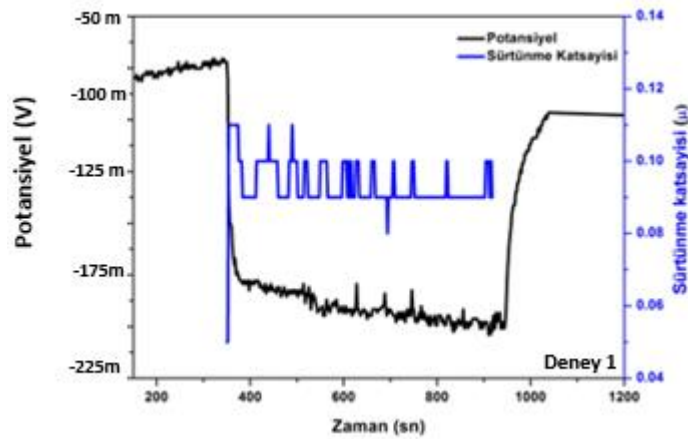


Şekil 4.80. Farklı parametre ve seviyelerde Ti6Al4V üzerine dubleks büyütülen kaplamaların aşınma oranı grafikleri

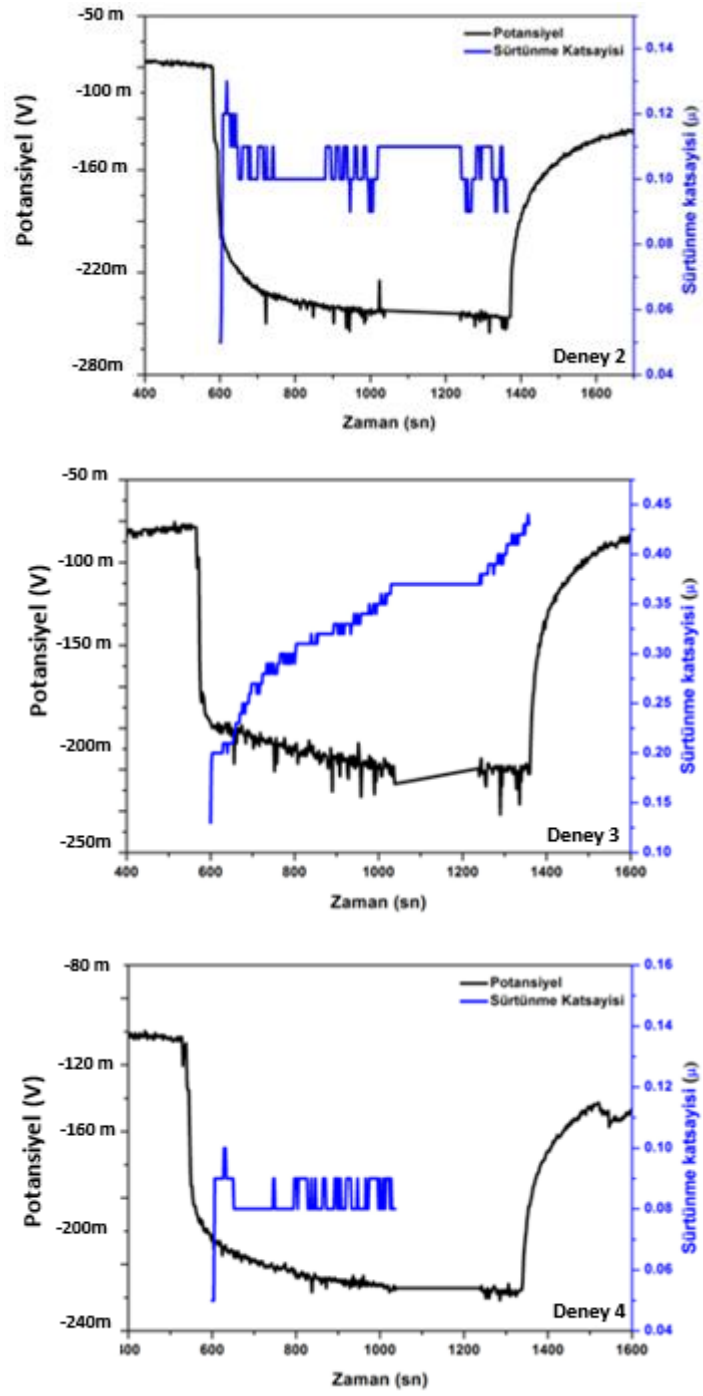
4.3.4. Tribokorozyon deney sonuçları

Ti6Al4V alaşımı taban malzeme üzerine büyütülen dubleks kaplamaların aşınma ve korozyonun sinerjik etkisi ile ortaya çıkan tribokorozyon davranışını araştırmak için tribokorozyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Tribokorozyon deneylerinde ilk olarak numunelerin tribokorozyon hücresi içinde %3,5 NaCl çözeltisinde sürtünmesiz şartlarda açık devre potansiyeli (OCP) belirlenmiştir. Taban malzeme üzerine doğrudan büyütülen TiO₂ ve Ti-DLC kaplamaların tribokorozyon deneylerinin OCP değerlerinin tesbit edildiği şekilde dubleks kaplamalar içinde potansiyel-zaman eğrisinde potansiyelin sabit olarak devam ettiği değer, açık devre potansiyeli (OCP) olarak ölçülmüştür. Pin-on disk şartları altında belirlenen bu açık devre potansiyelleri (OCP) aşınma izi içindeki aşınmış yüzey ve aşınmamış yüzey arasındaki birleşmiş durumu

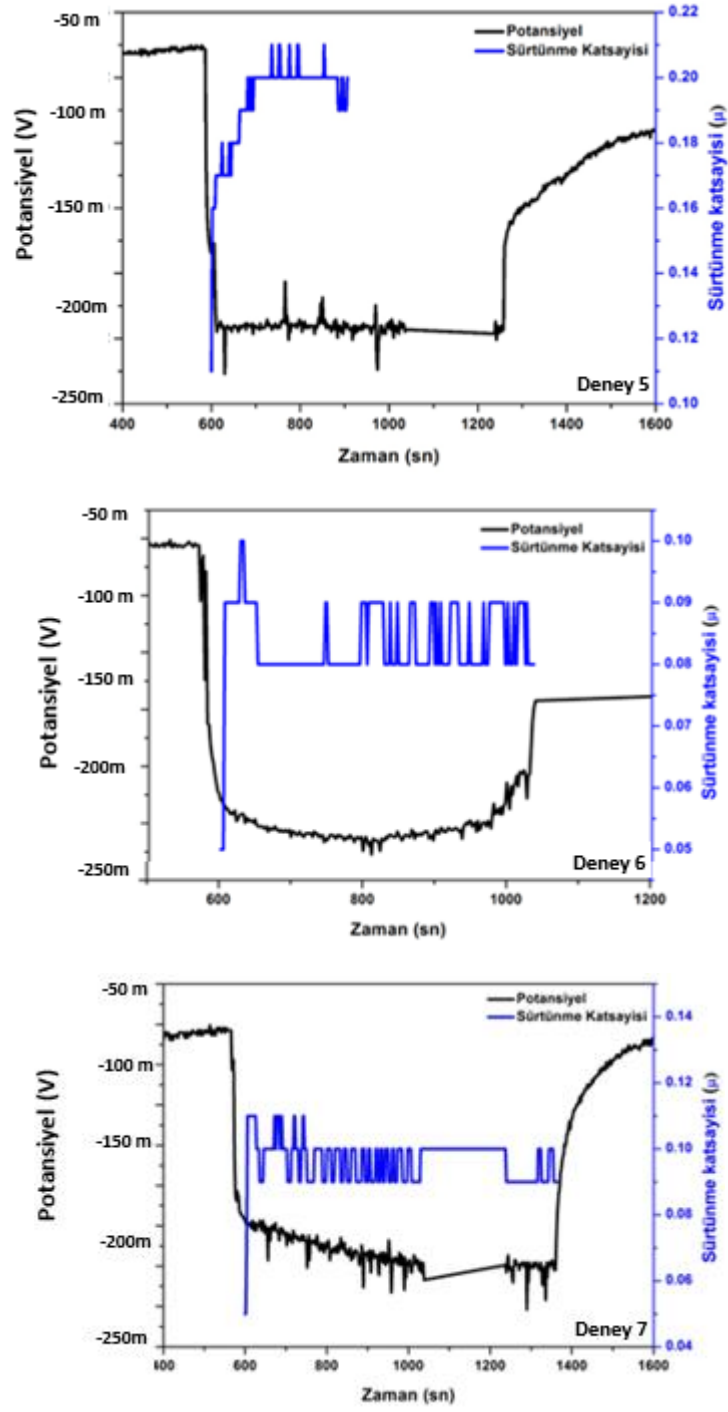
yansıtan karışık bir potansiyeli göstermektedir. Bu şartlar arasında aşınmış yüzey ve aşınmamış yüzey arasında bir galvanik çift meydana geldiği literatürden bilinmektedir (Garcia, *et al.* 2001; Benea, *et al.* 2004). Diğer kaplama şartlarında, Şekil 4.81, 4.82, 4.83 ve 4.84'den görüldüğü gibi numunelerin OCP değerleri sürtünme başlamadan önce sabit bir değerde devam etmekte, sürtünme başladıktan sonra ani olarak düşmekte, sürtünme şartları altında sabit olarak devam etmekte, sürtünme kaldırıldıktan sonra tekrar ani olarak artmakta ve daha sonra sabit bir değerde devam etmektedir. Özellikle sürtünme şartları altında belirlenen OCP değerlerinde dalgalanmalar meydana geldiği gözlenmiştir. Bu durum Al_2O_3 bilyenin aşınma izi içinde hareketi sırasında potansiyel değerlerindeki dalgalanmalardan meydana gelmektedir. Bu dalgalanmalar yüzeyde pasif oksit tabakasının sürekli olarak kırılması ve yeniden oluşmasından kaynaklanmaktadır. Dupleks kaplama büyütülmüş numunelerin OCP değerleri kaplamasız, doğrudan TiO_2 ve Ti-DLC kaplanmış numunelere göre daha soy değerler sergilemiştir. Bu durumun sebeplerinden biri yüzeyde büyütülen kalın kaplama sayesinde katodik reaksiyonların hızlarının düşmesidir. Deney 8 şartlarında büyütülen dupleks kaplamaların sürtünme şartlarındaki OCP değeri yaklaşık olarak -180 mV olarak tespit edilmiştir.



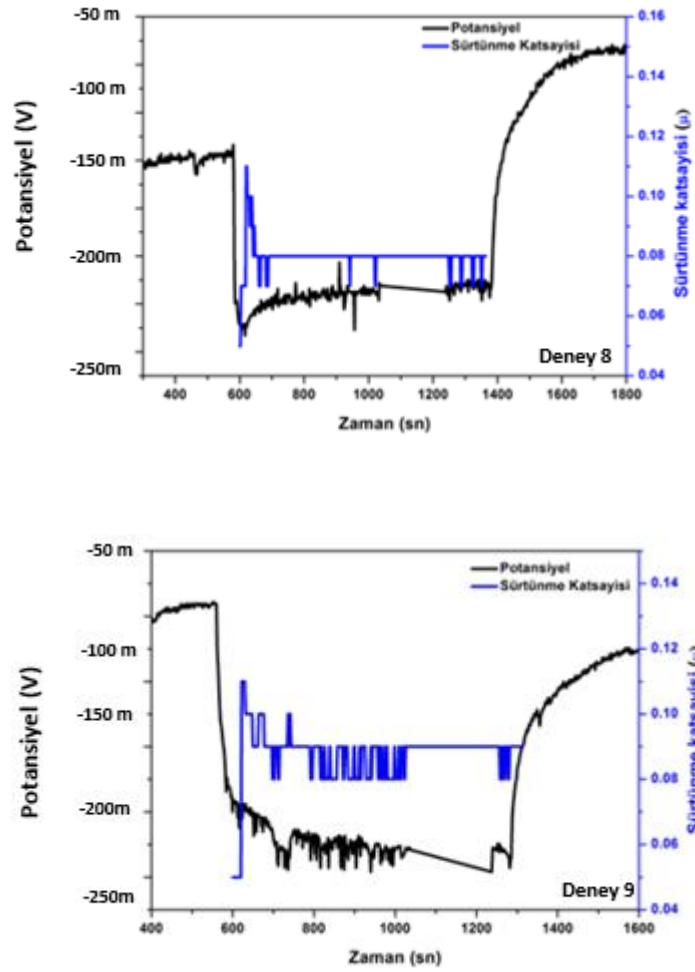
Şekil 4.81. Deney 1 şartında Ti6Al4V taban malzemesi üzerine büyütülen dupleks kaplamaya ait OCP potansiyeli ve sürtünme katsayısı (μ)-zaman grafikleri



Şekil 4.82. Deney 2-3 ve 4 şartlarında Ti6Al4V taban malzemesi üzerine büyütülen dubleks kaplamaya ait OCP potansiyeli ve sürtünme katsayısı (μ)-zaman grafikleri



Şekil 4.83. Deney 5-6 ve 7 şartlarında Ti6Al4V taban malzemesi üzerine büyütülen dubleks kaplamaya ait OCP potansiyeli ve sürtünme katsayısı (μ)-zaman grafikleri



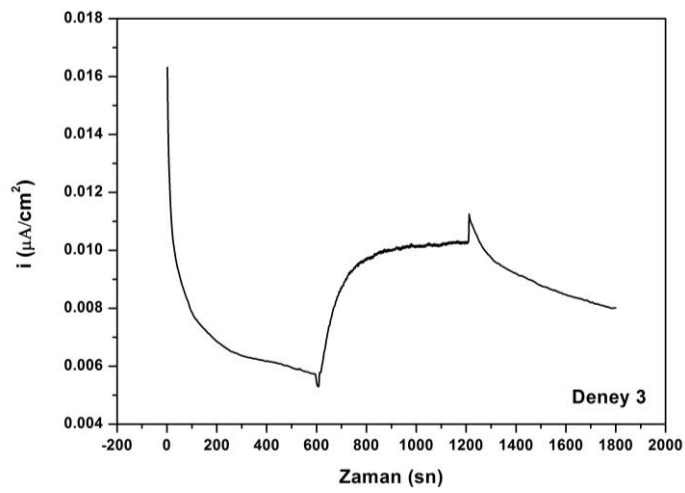
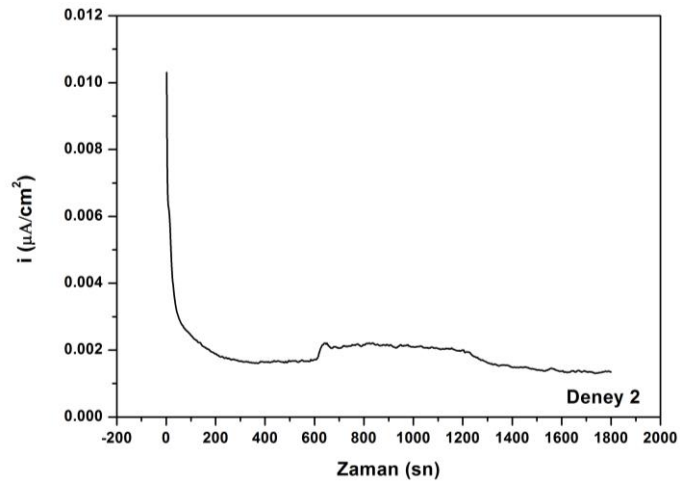
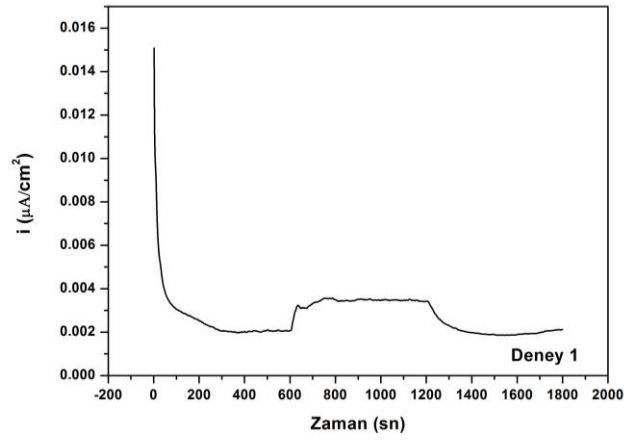
Şekil 4.84. Deney 8 ve 9 şartlarında Ti6Al4V taban malzemesi üzerine büyütülen dubleks kaplamaya ait OCP potansiyeli ve sürtünme katsayısı (μ)-zaman grafikleri

Ayrıca Şekil 4.81, 4.82, 4.83 ve 4.84’de sürtünme katsayısı ile OCP değerlerinin karşılaştırmalı olarak değişimleri verilmiştir. Dubleks kaplanmış örnekler üzerinde sürtünme katsayısı değerleri deneyin başlangıcında hemen artmış, ardından sürtünmenin ilk yarısından itibaren azalma başlamış ve daha sonra sürtünme katsayısı değerleri nispeten kararlı bir hal almıştır. Ayrıca grafiklerde sürtünme katsayısı ve OCP eğrileri arasındaki değişimlerin eş zamanlı gerçekleştiği görülmektedir. Yani sürtünme katsayısının kararlı olduğu bölgelerde OCP eğrilerinin de nispeten kararlı olduğu görülmektedir.

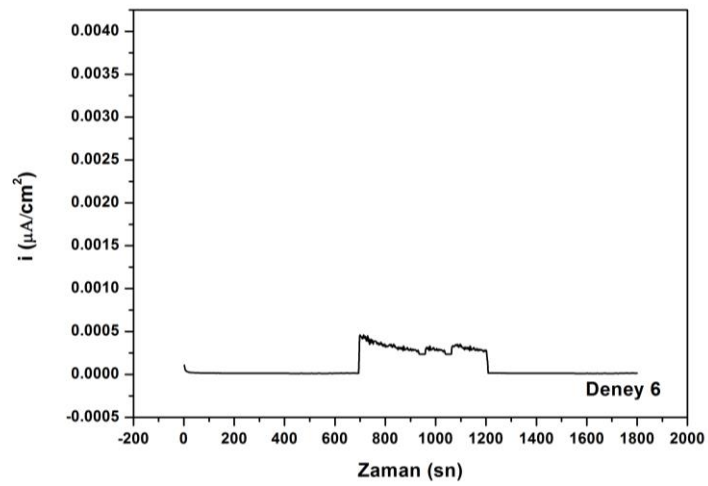
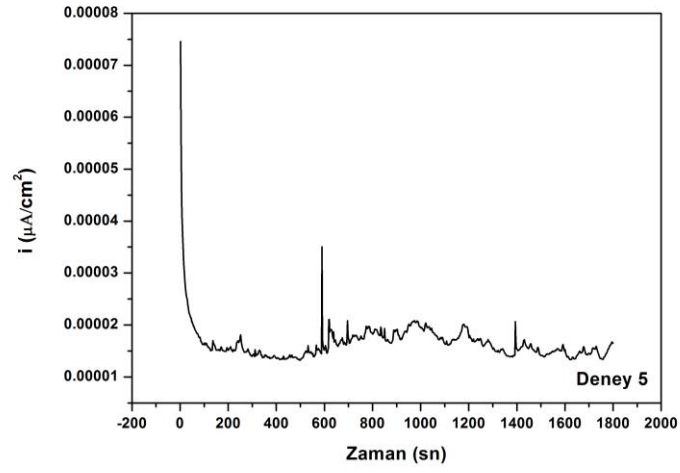
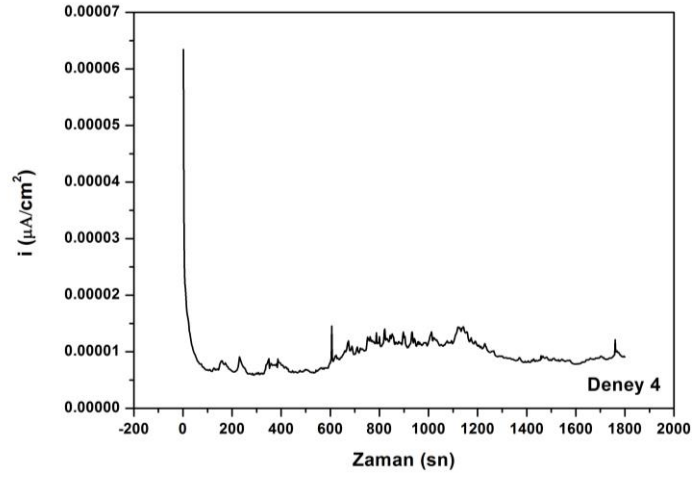
Şekil 4.85, 4.86 ve 4.87’de Potansiyostatik tribokorozyon testleri sırasında akım yoğunluğu değerlerinin zamanla değişimini gösterilmiştir. Yüzeyinde pasif oksit tabakası oluşturabilen

metallerde tribokorozyon, abrazif etki sonucu bupasif filmin hasara uğramasıyla akım değerlerinin artması olarak açıklanabilir (Ferreira *et al.* 2011, Mischler *et al.* 2008). Yüzey kaplaması yapılan örneklerde ise bu akım değerleri kaplamanın etkisiyle artma eğilimine girer. Özellikle taban malzeme yüzeyine doğrudan kaplanan TiO_2 ve Ti-DLC kaplamalarıyla kıyaslandığında dubleks büyütülen kaplamalarda kaplamanın yüzey özellikleri iyileşmesinden dolayı akım değerleri oldukça düşük değerlerde seyretmektedir. Ayrıca yüzeyinde sadece doğal oksit tabakası bulunan bir örnekle bu dubleks kaplama örneği kıyaslandığında, aşınma esnasında oluşabilecek aşınma ürünleri ve korozyon esnasında oluşabilecek korozyon ürünleri sürtünme sırasında temas noktalarında birikip akım değerlerinin düşmesine sebep olmuştur.

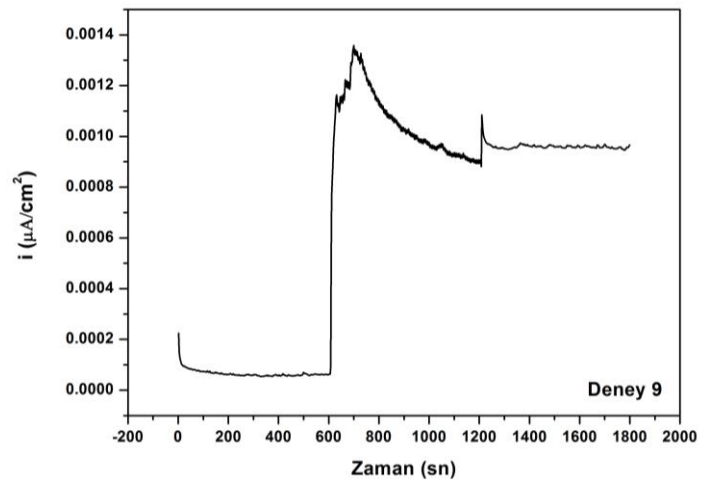
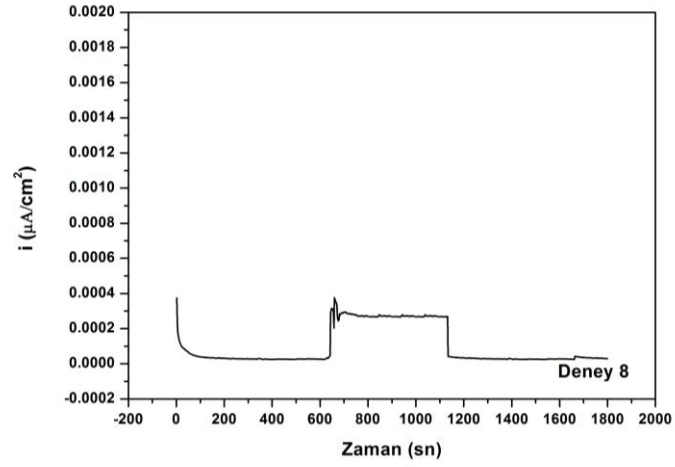
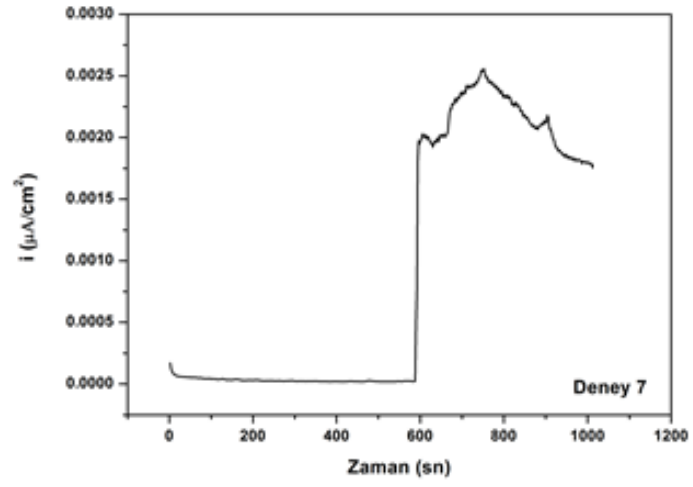
Dubleks kaplamanın nihai yüzeyinde bulunan Ti-DLC kaplamanın aşınma sırasında kohezif olarak kopup ve kopan parçacıkların bilye ile numune arasında kalarak sürtünme yönünde uzadığı düşünülmektedir. Sürtünmenin ilerlemesi ile birlikte karşı malzeme, yüzeyde nispeten çıkıntılar oluşturmuş ve Ti-DLC parçacıkları ile temas etmiştir. Ayrıca kopan Ti-DLC parçalarının hemen alt kısmında bulunan seramik oksit tabakası sürtünme katsayısı değerlerinin yükselmesine sebep olmuştur. Sürtünme şartları devam ettikçe kopan parçacıkları yer yer en altta bulunan taban malzemenin yüzeyinin çözelti ile temasına sebep olmuş ve akım yoğunluğu değerlerinin yükselmesine yol açmıştır. Devam eden süre içerisinde aktif hale gelen yüzeyler yeniden pasifleşme göstererek taban malzeme yüzeyini koruyan bir pasif oksit tabakası oluşturmuştur. Bu durum da akım yoğunluğu değerlerinin düşmesine sebep olmuştur.



Şekil 4.85. Deney 1-2 ve 3 şartında Ti6Al4V taban malzemesi üzerine büyütülen dubleks kaplamaya potansiyostatik tribokorozyon deneylerinde akım yoğunluğu-zaman grafikleri



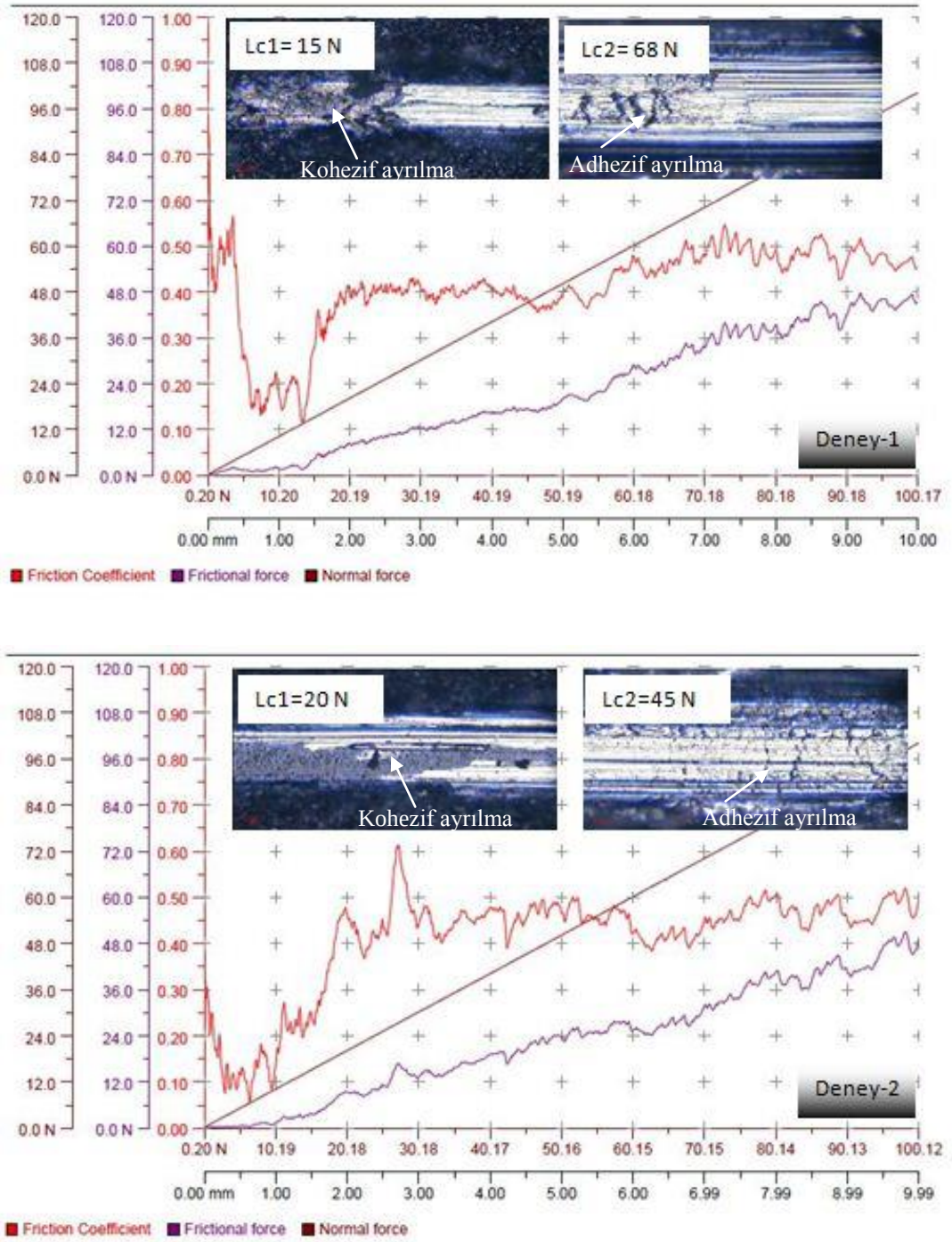
Şekil 4.86. Deney 4-5 ve 6 şartında Ti6Al4V taban malzemesi üzerine büyütülen dubleks kaplamaya potansiyostatik tribokorozyon deneylerinde akım yoğunluğu-zaman grafikleri



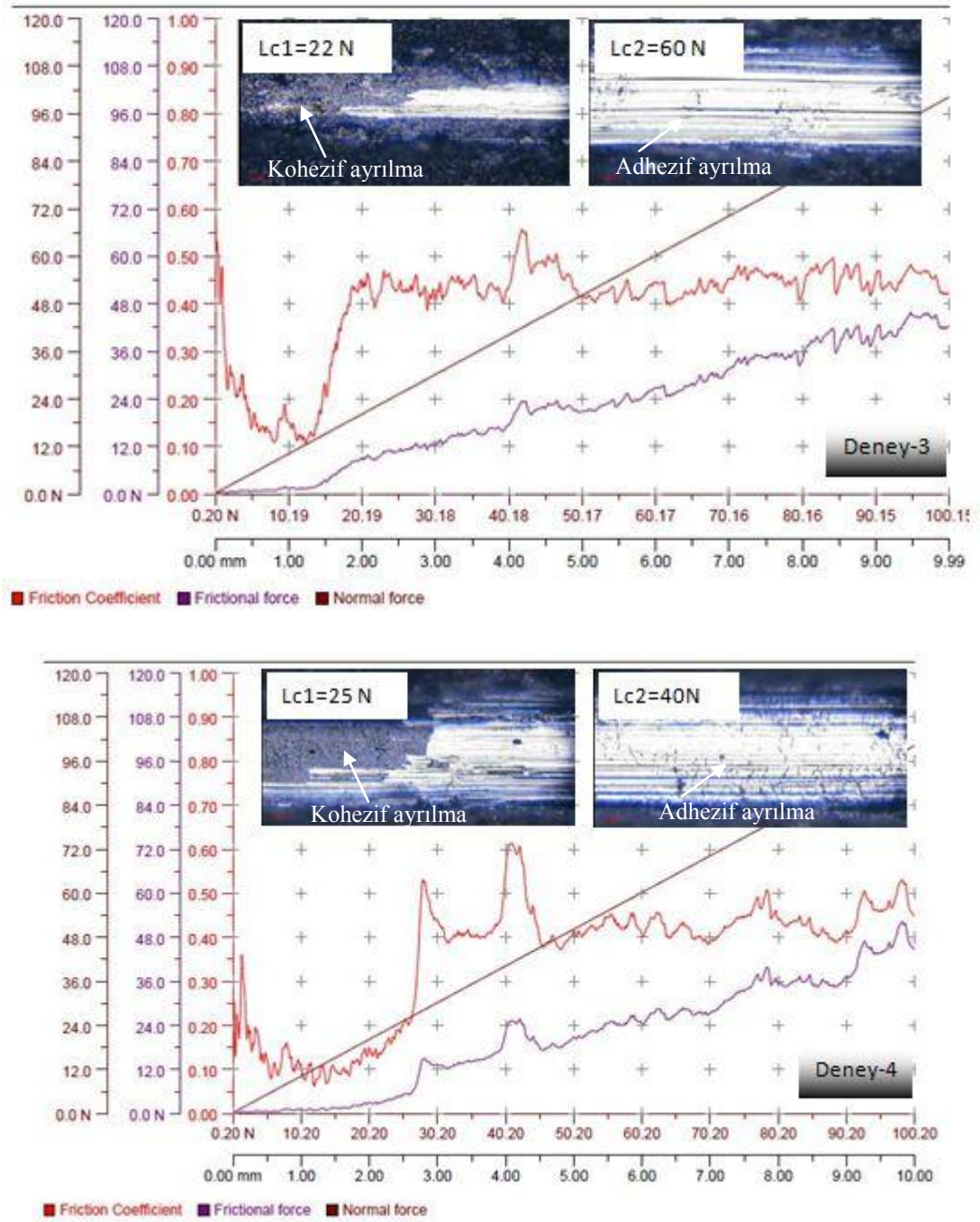
Şekil 4.87. Deney 7-8 ve 9 şartında Ti6Al4V taban malzemesi üzerine büyütülen dubleks kaplamaya potansiyostatik tribokorozyon deneylerinde akım yoğunluğu-zaman

4.3.5. Adhezyon test sonuçları

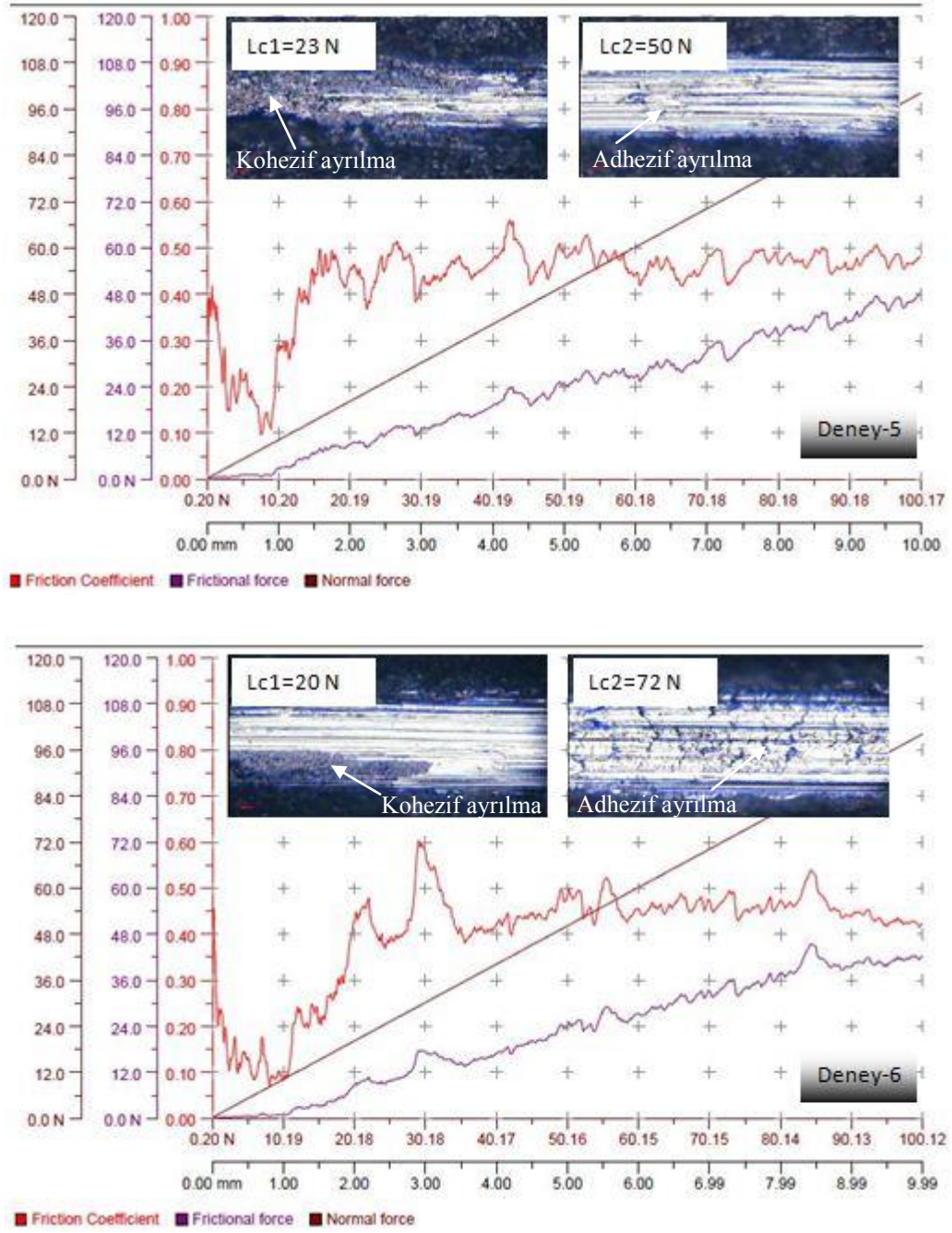
Dubleks kaplanmış Ti6Al4V taban malzeme için çizme test sonuçları Şekil 4.88, 4.89, 4.90, 4.91 ve 4.92’de gösterilmiştir. Çalışmada dubleks kaplamaları hasara uğratan adhezyon kuvveti olarak Lc_2 değerleri dikkate alınmıştır. Şekil 4.93 ise Ti6Al4V taban malzemeleri üzerine büyütülmüş dubleks kaplamaların Lc_2 değerlerinin grafiklerini göstermektedir. Çizme test sonuçları incelendiğinde Ti6Al4V taban malzemeleri üzerine büyütülen dubleks kaplamaların Lc_2 kritik yük miktarları incelendiğinde ise Deney 8 şartının maksimum kritik yük değerini aldığı tespit edilmiştir. Deney 8 deney şartında ise kritik yükün sırasıyla 80 N olduğu ve bu deney şartları için frekans değerinin en yüksek değeri aldığı (250 Hz), grafit hedefine uygulanan akımın da en yüksek değeri aldığı (3,5 A), taban malzeme geriliminin nispeten yüksek (-100) değerini aldığı ve Ti hedefine uygulanan akımın yine en düşük değeri (0,5 A) aldığı gözlenmiştir. Taguchi deney planına göre taban malzemeler üzerine büyütülmüş olan farklı parametre ve seviyelere sahip dokuz farklı dubleks kaplamaların çizme izi kenarlarında çatlaklar gözlenmiştir. Bu çatlakların gerilme çatlakları olduğu düşünülmektedir. Lc_1 kritik yüklerinde kaplamalarda ilk hasarların olduğu gözlenmiştir. Çizme izi içerisinde oluşan dairesel ve oldukça küçük boyutlu olan çatlaklar konformal çatlaklar olarak değerlendirilebilir. Lc_1 kritik yükünde oluşan bu konformal çatlaklar ve gerilme çatlakları yükün artışıyla birlikte büyüyerek kaplama tabakasının taban malzemedan ayrılmasına ve iz kenarlarında da pullanmalara neden olmuştur. Dubleks kaplama öncesi yapılan MAO işlemi; Ti-DLC öncesi sert ve plastik deformasyona karşı dirençli bir yüzey oluşmasına sebep olmuştur. Şekil 4.88, 4.89, 4.90, 4.91 ve 4.92 de görülen chevron çatlağı adı verilen mikro çatlakların bu sert yüzeyde yükün artarak ilerlemesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.



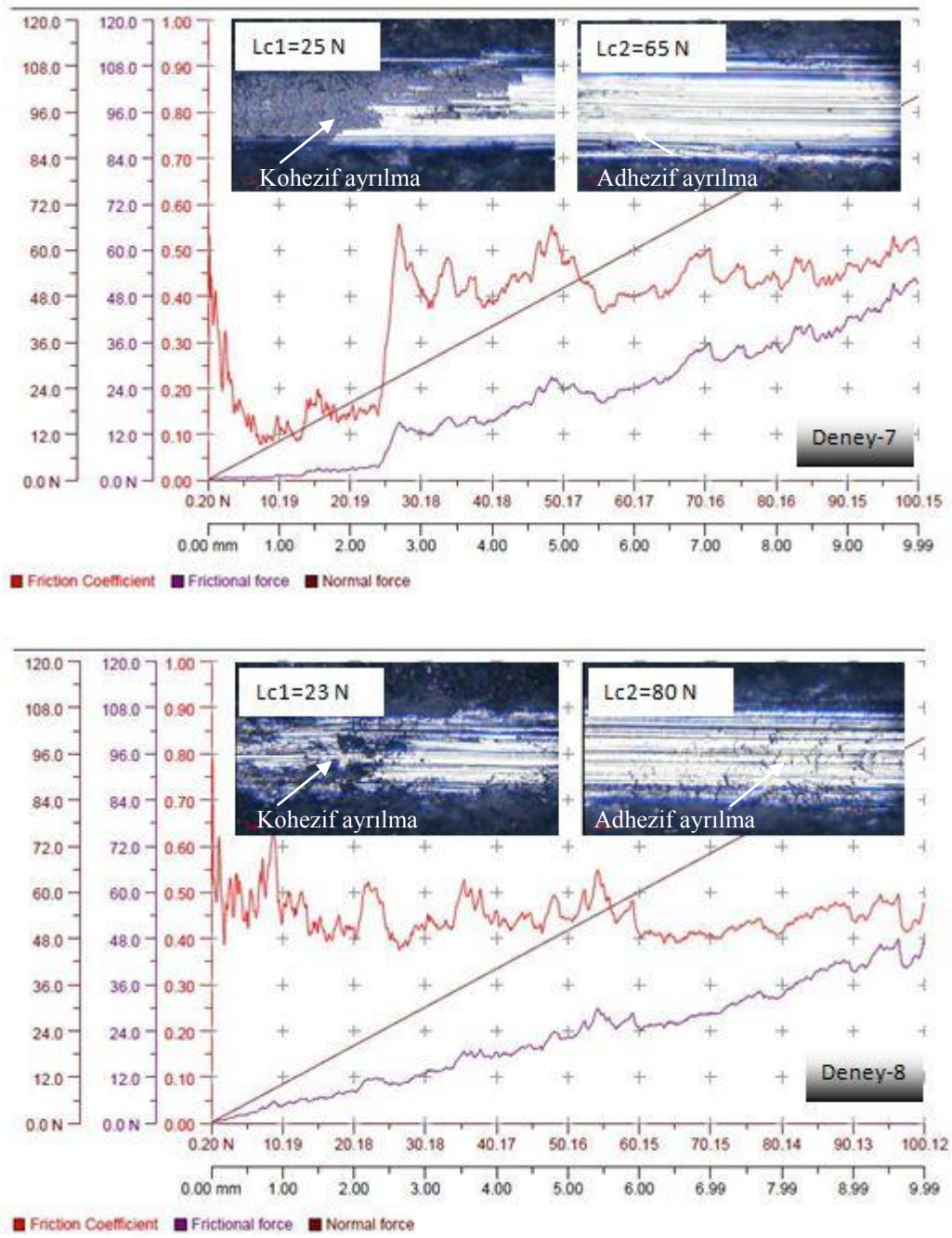
Şekil 4.88. Deney 1 ve 2 şartlarında Ti6Al4V taban malzemesi üzerine büyütülen dubleks kaplamaların çizme test grafikleri



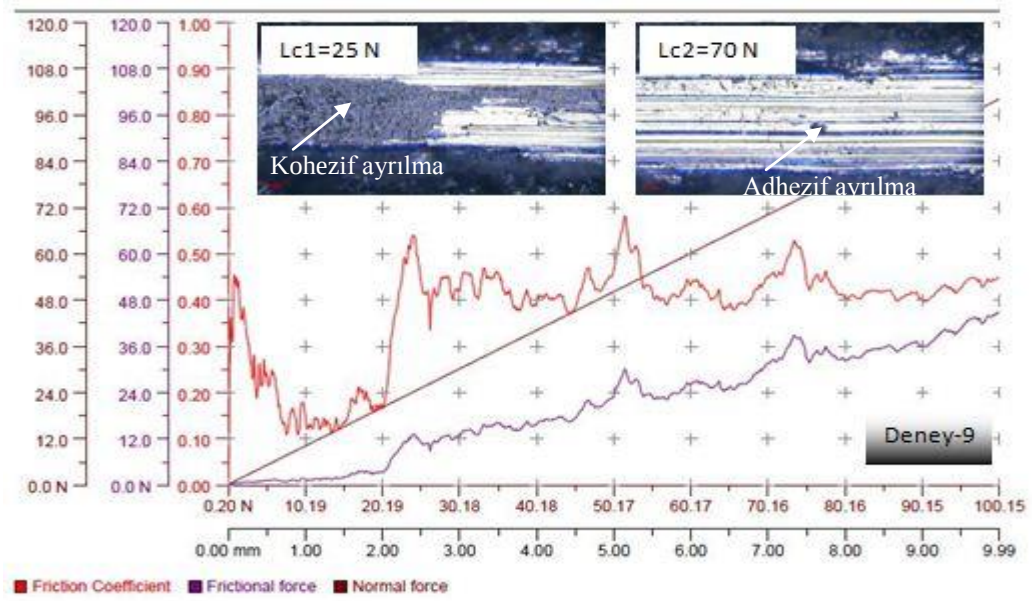
Şekil 4.89. Deney 3 ve 4 şartlarında Ti6Al4V taban malzemesi üzerine büyütülen dubleks kaplamaların çizme test grafikleri



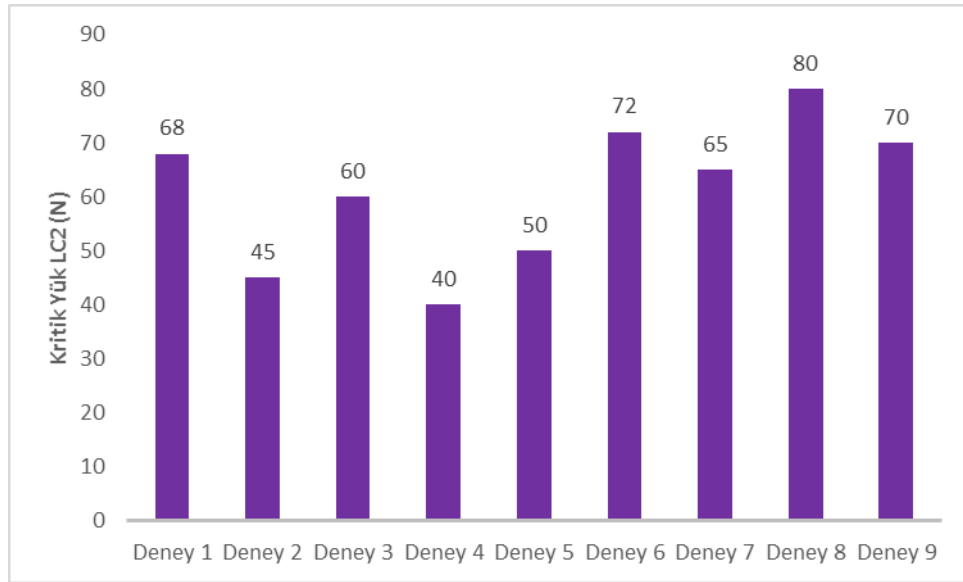
Şekil 4.90. Deney 5 ve 6 şartlarında Ti6Al4V taban malzemesi üzerine büyütülen dubleks kaplamaların çizme test grafikleri



Şekil 4.91. Deney 7 ve 8 şartlarında Ti6Al4V taban malzemesi üzerine büyütülen dubleks kaplamaların çizme test grafikleri



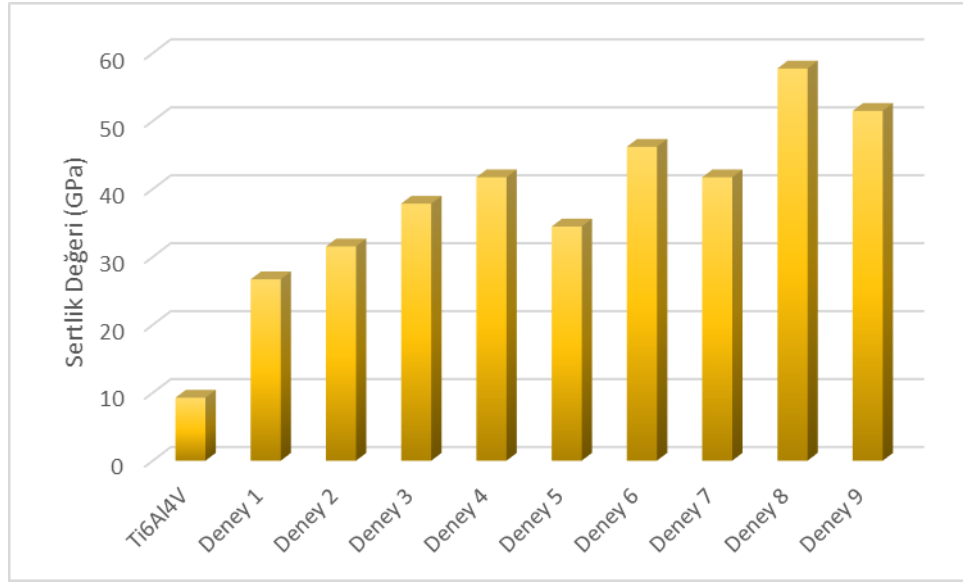
Şekil 4.92. Deney 9 şartında Ti6Al4V taban malzemesi üzerine büyütülen dubleks kaplamaların çizme test grafikleri



Şekil 4.93. Farklı parametre ve seviyelerde Ti6Al4V üzerine dubleks yüzey işlemi ile büyütülen kaplamaların Lc2 kritik yük değerleri

4.3.6. Sertlik sonuçları

Ti6Al4V taban malzeme ve bu taban malzeme üzerine kaplanmış, dubleks kaplamalara ait sertlik değerleri dinamik ultra sertlik cihazıyla ölçülmüş ve Şekil 4.94’de verilmiştir. Kaplamanın nihai yüzeyinde Ti-DLC kaplaması ara tabaka olarak ise MAO kaplaması bulunmaktadır. Diğer bölümlerde verilen MAO ve Ti-DLC kaplamaların sertlikleriyle kıyaslandığında dubleks kaplamaların sertlik değerlerinin çok daha yüksek değerlerde olduğu belirlenmiştir. MAO işlemi sonrasında optimize edilmiş kaplamanın sertlik değeri yüksek olduğu için üzerine büyütülen tüm Ti-DLC kaplamalarında bu sertlikten etkilenmiş olduğu düşünülmektedir. Yapılan sertlik ölçümleri sonucu Deney 8 kaplama şartlarında en yüksek sertlik değerlerine ulaşılmıştır. Dubleks kaplanmış örneklerin nihai yüzeyini oluşturan Ti-DLC kaplamalar için taban malzeme gerilimi, frekans ve hedef akımları filmlerin sertlikleri üzerinde önemli etkilere sahiptir. Yüksek taban malzeme gerilimleri yüksek bası gerilmelerine sebep olarak filmlerin yoğun yapıda büyümesine ve sertliğinin artmasına sebep olurlar (Chu *et al.* 2006; Lin *et al.* 2008) ve ayrıca darbeli kaplama yönteminde iyonize edilmiş parçacıkların akışı frekansın etkisiyle artmaktadır. İyonizasyonun artması düşük kaplama basınçlarına izin verir (Barshilia, *et al.* 2006). Deney 8 kaplama parametrelerinden yüksek taban malzeme negatif gerilimi yüksek bası gerilmelerine ve uygulanan yüksek frekans iyonize edilmiş parçacıkların akışını hızlandırmasına sebep olmuştur ve böylece bu iki parametrenin sıçratma basıncı üzerinde etkili olduğu düşünülmektedir yüksek sertlikte Ti-DLC kaplamaların büyümesi sağlanmıştır. Bu etmenlerin yanı sıra hedef akımındaki artış ise C atomlarının taban malzemeye iletimini artırmış ve kaplamaların sertliği artmıştır. Literatürdeki çalışmalarda sp^2/sp^3 oranının artmasıyla kaplama yoğunluğunun artacağını ve dolayısıyla sertliğin artacağını belirtmişlerdir (Chowdhury *et al.* 2004). Ayrıca MAO yöntemiyle büyütülen TiO_2 ara tabakası dislokasyon hareketini engellemiş ve sertliğin artmasına sebep olmuştur (Hogesson *et al.* 2001; Hauert and Patscheider 2000; Lee *et al.* 2004).

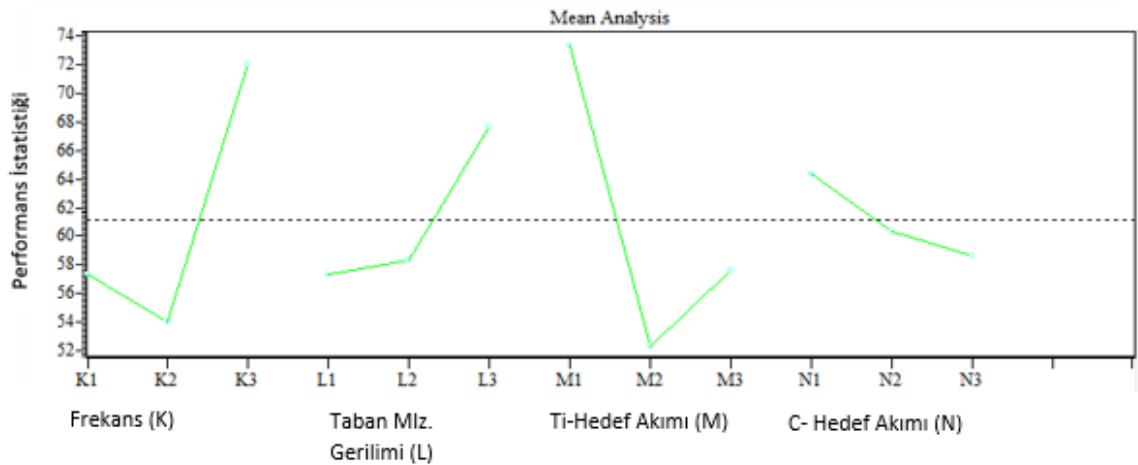


Şekil 4.94. Ti6Al4V taban malzeme ve bu taban malzemeler üzerine dubleks büyütülen kaplamalara ait sertlik değerleri

4.3.7. Dubleks yöntem kullanılarak Ti6Al4V üzerine kaplanan TiO₂ kaplamalarının çizme (Scratch) test sonuçlarının optimizasyonu

MAO işlemi sonrası Ti-DLC kaplanarak dubleks kaplama oluşturulan titanyum alaşımlarının çizme (scratch) testinden elde edilen deney sonuçları Taguchi Deney Tasarım Yöntemine göre optimize edilmiştir. Bilindiği gibi titanyum ve alaşımları üzerine DLC gibi sert kaplamaların büyütülmesinde karşılaşılan en önemli problem taban malzeme DLC kaplama arasındaki mekanik uyumsuzluktur. Bu uyumsuzluk literatürde DLC kaplamalara metal ilavesi yapılarak giderilmeye çalışılsa da beklenildiği kadar iyi sonuç vermediği gözlenmiştir. Son yıllarda bu uyumsuzluk dubleks işlemler ile giderilmeye çalışılmaktadır. DLC kaplamalar ile taban malzeme arasındaki mekanik uyumsuzluğu gidermek amacı ile Ti6Al4V alaşımı üzerine MAO işlemi ile oksit tabakası büyütülmüştür. Bu ara oksit tabakasının DLC gibi sert kaplamaların performansı üzerinde etkili olduğu literatürdeki çalışmalardan ve yapılmış olan deneylerden tesbit edilmiştir. Ti6Al4V taban malzemeler üzerine adezyon özellikleri bakımından optimize edilen MAO işlemi sonucu büyütülen TiO₂ kaplaması ara tabaka olarak taban malzemelere uygulanmıştır. Daha sonra yüzeyde büyütülen Ti-DLC kaplamasıyla örneklerin adhezyon özelliklerini optimize etmek için büyütülen

dubleks kaplamaların üzerinde çizme testleri yapıldıktan sonra, toplanan veriler ANOVA-TM paket programı kullanılarak analiz edilmiştir. Optimizasyon kriteri olarak “performans istatistiği” seçilmiştir. Parametrelerin optimizasyon kriteri üzerindeki etkilerini gözlemleyebilmek için literatür çalışmaları incelenmiş ve çizme (scratch) test sonuçlarına göre taban malzemeler üzerine büyütülen Ti-DLC kaplamaların adhezyon testlerinde kritik yük olarak Lc_2 değeri esas alınmıştır. Lc_2 kritik yük değeri için “daha büyük daha iyi” performans istatistikleri kullanılmıştır. Çalışma sonucunda Lc_2 değerinin en iyi olduğu deney şartları belirlenmiştir. Her parametrenin optimizasyon kriteri üzerindeki etkisi hesaplanmış ve performans istatistiği grafikleri Şekil 4.95’de verilmiştir. Grafiklerdeki maksimum noktaların sayısal değeri; ilgili parametrenin en iyi değerini, minimum noktaların sayısal değeri ise en kötü değerini göstermektedir.



Şekil 4.95. Ti6Al4V alaşımı üzerine büyütlen dubleks kaplamaların adhezyonunu etkileyen performans istatistiği grafiği

Dubleks kaplamaların adhezyonu değerlendirildiğinde kritik yükün (Lc_2) en büyük değeri için en etkin parametre Ti hedefine uygulanan akım miktarı olarak tesbit edilmiştir. Çizelge 4.12’de de görüldüğü gibi dubleks yüzey işleminde adhezyon özelliklerinin optimizasyonunda etkin parametreler sırasıyla; Ti hedefine uygulanan akım miktarı, Frekans değeri, Taban malzeme gerilimi ve Grafit hedefine uygulanan akım olarak tesbit edilmiştir.

Çizelge 4.12. Adezyon özellikleri üzerinde parametrelerin etki sıralaması

	K	L	M	N
Level 1	57.3333	57.3333	73.3333	64.3333
Level 2	54.0000	58.3333	52.3333	60.3333
Level 3	72.0000	67.6667	57.6667	58.6667
Delta	18.0000	10.3333	21.0000	5.6667
Rank	2	3	1	4

K: Frekans (Hz)
L: Taban Malzeme Gerilimi (-V)
M: Ti-Hedef Akımı (A)
N: Grafit Hedef Akımı (A)

Elde edilen bu performans istatistiklerine göre en büyük L_{c2} değeri için Taguchi Deney tasarımı yönteminin önerdiği; Ti hedefine uygulanan akımın 0,5 A, frekansın 250 Hz, taban malzemeye uygulanan gerilimin -150 V ve Grafit hedefine uygulanan akımın 2,5 A olduğu deney şartlarıdır. Bu sonuçlar L_9 ortogonal serisine uygun olarak yapılmış olan deney planıyla karşılaştırıldığında hiçbir deney şartları ile örtüşmemiştir. Bu nedenle her iki taban malzeme içinde K,L,M ve N parametrelerinin (Çizelge 3.4) sırası ile 3, 3, 1 ve 1 seviyelerinde ilave bir doğrulama deneyinin yapılması ortaya çıkmıştır.

Çizelge 4.13. Adezyon özelliklerinin ANOVA tablosunda değerlendirilmesi

Source	Pool	DF	S	V	F	S'	rho
K		2	550.2222	275.1111	10.8122	499.3333	33.05
L		2	194.8889	97.4444	3.8297	144.0000	9.53
M		2	714.8889	357.4444	14.0480	664.0000	43.95
N	(e)	2	50.8889	25.4444			
e1							
e2							
(e)	UnPool	2	50.8889	25.4444		203.5556	13.47
Total	Auto	8	1,510.8889	188.8611			

Çizelge 4.14. İstatistiksel veriler

	Data	Total	Mean	S(squares)	S(squares)	Variation	S(squares)	Variance
Deney No	n	t	m	Ss	Sr	St	Sm	Ve
1	1	69.0000	69.0000	4,761.0000	0.0002	0.0000	4,761.0000	0.0000
2	1	45.0000	45.0000	2,025.0000	0.0005	0.0000	2,025.0000	0.0000
3	1	58.0000	58.0000	3,364.0000	0.0003	0.0000	3,364.0000	0.0000
4	1	39.0000	39.0000	1,521.0000	0.0007	0.0000	1,521.0000	0.0000
5	1	51.0000	51.0000	2,601.0000	0.0004	0.0000	2,601.0000	0.0000
6	1	72.0000	72.0000	5,184.0000	0.0002	0.0000	5,184.0000	0.0000
7	1	64.0000	64.0000	4,096.0000	0.0002	0.0000	4,096.0000	0.0000
8	1	79.0000	79.0000	6,241.0000	0.0002	0.0000	6,241.0000	0.0000
9	1	73.0000	73.0000	5,329.0000	0.0002	0.0000	5,329.0000	0.0000
All data	N	T	M	SS	SR	ST	SM	VE
	9	550.0000	61.1111	35,122.0000	0.0028	1,510.8889	33,611.1111	188.8611

Çizelge 4.13 ve Çizelge 4.14 de ANOVA tablolarına ait değerlendirmeler verilmiştir. Çizelge 4.13 de gösterilen değerler parametrelerin; serbestlik derecesi (DF), kareler toplamı (V), kareler ortalaması (F) ve katkı yüzdeleri (rho) değerlerini göstermektedir. Çizelge 4.14 de ise yapılan tüm deney şartlarında alınan dataların istatistiksel değerlerini göstermektedir. Varyans analizleri hesaplanırken ilgili performans istatistiği üzerinde katkı yüzdeleri çok düşük olan parametreler hata terimi içerisine katılmıştır.

Çizelge 4.15. Güven aralığı

Conditions to estimate
K3 L3 M1 N1

☐ Initial

☒ Optimum

Calculate It

Factor label	Level	Interaction	Level
K	3		
L	3		
M	1		
N	1		

Summary of Mean Prediction ($\hat{\mu}$)

Average	Value	C.I.
Grand	61.1111	± 10.8307
$\hat{\mu}$ Initial		
$\hat{\mu}$ Optimum	94.0000	± 21.7020

Confidence level: 95 %

Çizelge 4.15’da Taguchi Deney Tasarım Yöntemine göre optimize edilen adhezyon özelliklerinin güven aralığı gösterilmiştir. Optimizasyon ile belirlenen parametrelerin seviyelerine göre yapılan doğrulama deneyinin çizme testi sonucu yapılan doğrulama deneyinin çizme testi sonucu $L_{c2}=82$ N olarak bulunmuştur. Bu değer Çizelge 4.15’da gösterilen güven aralığı ($94 \pm 21,7020$) içerisinde kaldığı belirlenmiştir. Bu durum tahmin edilen değerle deneysel olarak bulunan değer arasında iyi bir uyumun olduğunu, parametrelerin birbirleri arasında iç etkileşimlerinin önemsiz olduğunu demektir. Doğrulama deneylerinde elde edilen performans değerleri hesaplanan güven aralığı içinde olduğu için deneysel sonuçların %5 hata seviyesinde kabul edilebilir olduğu söylenebilir.

5. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında; MAO, Ti-DLC ve dubleks (MAO+Ti-DLC) yüzey işlemiyle kaplanmış Ti6AL4V alaşımlarının yapısal ve mekanik özellikleri, aşınma, korozyon, tribokorozyon ve adhezyon davranışları incelenmiş olup, elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

Mikro Ark Oksidasyon İşlemi;

- MAO prosesinin doğasından kaynaklanan mikro boşalma (microdischarge) fenomenine bağlı olarak taban malzeme üzerine büyütülen kaplamaların pürüzlü bir yüzeye, volkanik yapıya benzer oluşumlara ve bazı oluşumların uçlarında çok sayıda dairesel mikro gözeneklere sahip olduğu gözlenmiştir.
- Gözeneklerin boyutlarının ve yüzey üzerindeki dağılımlarının deney parametrelerine bağlı olarak değiştiği gözlenmiştir. Ti6Al4V alaşımı üzerine büyütülen kaplama parametrelerinin seviyelerine bağlı olarak mikron/mikronaltı değerleri arasında değişen gözenek boyutları ve uniform/uniform olmayan gözenek dağılımları elde edilmiştir.
- Deney 3 şartında büyütülen TiO₂ fazları; $2\theta=28^0$, 37^0 , 40^0 , 42^0 , 45^0 , $54,5^0$, 57^0 , 69^0 ve 70^0 'de rutil fazlarının literatüre benzer olarak yüksek yoğunlukta olduğu gözlenmiştir ve $2\theta=26^0$, 48^0 ve 75^0 'de ise anataz piklerine rastlanmıştır. Diğer taraftan kaplama voltajı açısından incelendiğinde en yüksek voltaja sahip olan deney şartlarında büyütülen kaplamalarda da benzer yüksek yoğunlukta rutil fazlarına rastlanmıştır.
- Büyütülen kaplamaların kohezif mukavemetini gösteren Lc_1 'in 14–18 N arasında değişen ve düşük değerlerde olduğu tespit edilmiştir. Bunula birlikte kaplamaların adhezif hasarını tanımlayan Lc_2 değerlerinin Lc_1 'e göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Frekansın 300 Hz, voltajın 450/-150 V, kaplama süresinin 15 dk ve vuruş oranının %8 olduğu Deney 3 şartlarında en yüksek Lc_2 değeri elde edilmiştir. Deney 3

şartlarında büyütülen kaplamaların en yüksek Lc_2 değerine sahip olması kaplama kalınlığı, yoğunluğu ve faz yapısı ile ilişkilendirilmiştir.

- Ti6Al4V taban malzemesi için elde edilen korozyon akım yoğunluğu 54.10^{-6} A/cm² iken en düşük korozyon akım yoğunluğu 20.10^{-8} A/cm² ile Deney 3 şartlarında büyütülen kaplamadan elde edilmiştir. Büyütülen kaplamalar arasında en düşük korozyon akım yoğunluğu ve en yüksek korozyon potansiyeli Deney 2, 3 ve 4 şartlarında büyütülen kaplamalardan elde edilmiştir. Bu deney şartları incelendiğinde frekans değerlerinin yüksek ve vuruş oranlarının düşük değerler aldığı belirtilmiştir. Bu şartlarda büyütülen kaplamalar incelendiğinde ise kaplamaların kalın ve yoğun bir yapıya sahip olduğu, yüzey morfolojilerinin incelendiğinde ise gözenek çaplarının küçük ve homojen dağılımlar sergilediği ve termodinamik olarak en kararlı olan rutil fazlarının yoğun bir şekilde oluştuğu tespit edilmiştir.

- Deney parametrelerine bağlı olarak Ti6Al4V alaşımı için, kaplanmış numuneler yaklaşık olarak $\mu=0,4$ ile 0,5 arasında değişen kararlı sürtünme katsayıları sergilemiştir. Tüm kaplanmış numunelerde genel olarak kararlı sürtünme katsayısına geçiş yaklaşık 100 saniyeden sonra başlamış olup, bu süreden sonra kararlılığını koruyarak deney sonuna kadar devam ettiği gözlenmiştir. Özellikle Deney 2, 3 ve 4 şartlarında büyütülen kaplamaların diğer şartlarda büyütülen kaplamalara göre daha düzgün bir aşınma profiline sahip olduğu gözlenmiştir. Diğer kaplama şartlarında büyütülen kaplamaların aşınma izi kenarları boyunca adhezif ve abrazif aşınma ürünlerinin yığınlar şeklinde biriktiği tespit edilmiştir.

- Ti6Al4V alaşımı taban malzemelerin OCP değerleri sürtünmesiz durumda yaklaşık olarak -240 V iken sürtünme başladıktan sonra bu değerler -550 V değerlerine düşmüştür. Sürtünme şartları ortadan kaldırıldığında ise başlangıçtaki OCP değerlerine yaklaşarak kararlı olarak bu potansiyel değerlerinde kaldığı gözlenmiştir. Diğer taraftan kaplanmış numunelerin OCP değerleri kaplanmamış numunelere göre daha soy değerler sergilemiştir. Deney 3 şartlarında büyütülen kaplamaların OCP değerlerin diğer şartlarda büyütülen kaplamalara göre daha soy olduğu gözlenmiştir. Deney 3 şartlarında

Ti6Al4V üzerine büyütülen kaplamaların sürtünme şartlarındaki OCP değeri yaklaşık olarak -410 mV olarak tespit edilmiştir.

- MAO ile kaplanmış tüm deney şartlarında potansiyostatik tribokorozyon deneylerinde akım yoğunluğu değerlerinin aşınma ürünlerinin ve korozyon ürünlerinin temas bölgesinde toplanarak sürtünme sırasında akım yoğunluğu değerlerinin kaplamasız örneklerle göre düşürdüğü tespit edilmiştir. Akım yoğunluğunun Deney 2, 3 ve 4 de çok daha düşük seviyelerde olduğu gözlenmiştir.
- MAO sonrası en yüksek sertlik değerinin Deney 3 şartında elde edildiği tespit edilmiştir. Yapılan incelemeler sonrası Deney 3 şartının en yüksek frekans ve en düşük voltaj değerine sahip olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca bu deney şartının düşük kaplama süresi ve vuruş oranına sahip olduğu gözlenmiştir.
- Büyütülen oksit tabakalarının taban malzemelere olan adhezyonu değerlendirildiğinde kritik yükün (L_{c2}) en büyük değeri için parametrelerin etkinliği sırasıyla; kaplama süresi, frekans, voltaj ve vuruş oranı olarak tesbit edilmiştir. Elde edilen bu performans istatistiklerine göre en büyük L_{c2} değeri için Taguchi Deney Tasarım Yönteminin önerdiği; frekansın 300 Hz, voltajın 450/-150 V kaplama süresinin 30 dakika ve vuruş oranının %8 olduğu deney şartlarıdır. Bu sonuçlar L_9 ortogonal serisine uygun olarak yapılmış olan deney planıyla karşılaştırıldığında hiçbir deney şartları ile örtüşmemiştir. Bu nedenle her iki taban malzeme içinde K,L,M ve N parametrelerinin (Çizelge 3.2) sırası ile 1, 3, 2 ve 3 seviyelerinde ilave bir doğrulama deneyinin yapılması ortaya çıkmıştır.
- Optimizasyon ile belirlenen parametrelerin seviyelerine göre yapılan doğrulama deneyinin çizme testi sonucu $L_{c2}= 77$ N olarak bulunmuştur. Bu değer Çizelge 4.5 da gösterilen güven aralığı ($90.0000\pm 21,4158$) içerisinde kaldığı belirlenmiştir.

Me-DLC Kaplama İşlemi;

- Yapılan ölçümlere göre en yüksek kaplama kalınlığı yaklaşık 2,5 μm değerinde Deney 8 şartında elde edilmiştir. Deney 8 deney şartına göre; Ti-DLC kaplamaların büyütülmesine etki eden parametreden frekans değerinin 250 Hz, taban malzeme geriliminin -100 V, Ti hedefe uygulanan hedef akımının 0,5 A ve grafit hedefe uygulanan hedef akımının 3,5 A olduğu seviyelerinde en yüksek kalınlık değeri tespit edilmiştir. Dokuz farklı deney şartları incelendiğinde kaplama kalınlığının en yüksek olduğu deney şartlarında frekans ve karbon hedefine uygulanan akım değerinin en yüksek değerlerini aldığı tespit edilmiştir.
- Ti6Al4V taban malzemeler üzerine büyütülen Ti-DLC kaplamaların tamamının oldukça yoğun, homojen ve düzgün bir yapıda olması; taban malzeme geriliminin ve frekansın, plazma bölgesi içerisindeki iyonların yoğun bir kaplama tabakası oluşturacak şekilde taban malzeme üzerine düşürülmesinde etkili olduğu şeklinde açıklanmıştır.
- Deney 7 ve Deney 8 şartlarında C atomu yüzdesi diğer şartlara göre daha fazladır. Grafit hedef akımının yüksek olduğu bu deney şartlarında taban malzeme gerilimleri kısmen yüksektir. Frekans ise bu deney şartlarında en yüksek değerini almıştır.
- Ti-DLC kaplamaların faz analizleri karbonun yapıda amorf halde bulunmasından dolayı XRD analizleriyle tespit edilememiştir ve Ti-DLC kaplamaların Raman spektrumları verilmiştir. Tüm Raman spektrumları yaklaşık olarak 1570 cm^{-1} de keskin pikler verirken genişleyen pikler ise yaklaşık olarak 1380 cm^{-1} de genel olarak G ve D bantları olarak bilinen sp^2 (grafit) ve sp^3 (elmas) bantları tespit edilmiştir.
- Ti-DLC yapısındaki elmasın düşük iletkenliğe sahip olması ile yapının yalıtkanlığının artırması elektron iletkenliğini azaltmış ve yüzeyin korozyon direncini artırmıştır. Elde edilen korozyon akım yoğunluğu $54.10^{-6} \text{ A/cm}^2$ iken en düşük korozyon akım yoğunluğu $46.10^{-9} \text{ A/cm}^2$ ile Deney 8 şartlarında büyütülen kaplamadan elde edilmiştir.

- Deney parametrelerine bağı olarak büyütülen kaplamalar yaklaşık olarak $\mu=0,12-0,3$ arasında değişen kararlı sürtünme katsayıları sergilemiştir. Ti-DLC kaplamaların aşınma izleri incelendiğinde Ti-DLC kaplama büyütülmüş numunede aşınma iz genişliğinin ve iz derinliğinin düşük olduğu ve aşınmanın yüzeysel gerçekleştiği görülmüştür. Yüzeyde büyütülen sert kaplama malzemenin plastik deformasyon direncini artırarak bilyenin taban malzemeye kadar inmesini engellediği düşünülmektedir. Deney 8 şartlarında büyütülen kaplamanın sürtünme eğrisinin diğer kaplamalara göre daha kısa sürede daha kararlı sürtünme katsayısına geçtiği görülmektedir.

- Deney 8 şartlarında büyütülen Ti-DLC kaplamaların sürtünme şartlarındaki OCP değeri yaklaşık olarak -280 mV olarak tespit edilmiştir. Bu sonuçlar kaplama parametreleri dikkate alınarak değerlendirildiğinde; kaplama şartında da taban malzeme geriliminin en yüksek değerdedir (-150 V). Sürtünme katsayısı ve OCP eğrileri arasındaki değişimlerin eş zamanlı gerçekleştiği görülmektedir. Yani sürtünme katsayısının kararlı olduğu bölgelerde OCP eğrilerinin de nispeten kararlı olduğu görülmektedir.

- Potansiyostatik tribokorozyon testleri süresince akım yoğunluğu değerlerinin aşınma ürünlerinin ve korozyon ürünlerinin temas bölgesinde toplanarak sürtünme sırasında kaplamasız örneklerle kıyasla akım yoğunluğu değerlerini düşürdüğü tespit edilmiştir. Akım yoğunluğunun Deney 8 şartında düşük seviyelerde olduğu gözlenmiştir.

- Taban malzeme üzerine büyütülen Ti-DLC kaplamaların taban malzemelere olan adhezyonu değerlendirildiğinde kritik yükün (Lc_2) en büyük değeri için parametrelerin etkinliği sırasıyla; Ti hedefine uygulanan akım, taban malzeme gerilimi, grafit hedeflere uygulanan akım ve frekans olarak tespit edilmiştir. Elde edilen bu performans istatistiklerine göre en büyük Lc_2 değeri için Taguchi Deney Tasarım Yönteminin önerdiği; frekans değerinin 250 Hz, taban malzeme geriliminin -100 V, Ti hedefe uygulanan akımın 0,5 A ve grafit hedeflere uygulanan akımın 3,5 A olduğu olduğu Deney 8 şartlarıdır.

- Deney 8 kaplama şartlarında en yüksek sertlik değerlerine ulaşılmıştır. Deney 8 kaplama parametrelerinden yüksek taban malzeme negatif gerilimi yüksek bası gerilmelerine ve uygulanan yüksek frekans iyonize edilmiş parçacıkların akışını hızlandırmasına sebep olmuştur ve böylece bu iki parametrenin sıçratma basıncı üzerinde etkili olduğu düşünülerek yüksek sertlikte Ti-DLC kaplamaların büyümesi sağlanmıştır.
- Elde edilen performans istatistiklerine göre en büyük L_{c2} değeri için Taguchi Deney Tasarım Yönteminin önerdiği; frekans değerinin 250 Hz, taban malzeme geriliminin -100 V, Ti hedefe uygulanan akımın 0,5 A ve grafit hedeflere uygulanan akımın 3,5 A olduğu deney şartlarıdır. Bu sonuçlar L_9 ortagonal serisine uygun olarak yapılmış olan deney planıyla karşılaştırıldığında hiçbir deney şartları ile örtüşmemiştir. Bu nedenle K,L,M ve N parametrelerinin (Çizelge 3.4) sırası ile 1, 3, 1, 3 seviyelerinde ilave bir doğrulama deneyinin yapılması ortaya çıkmıştır.
- Optimizasyon ile belirlenen parametrelerin seviyelerine göre yapılan doğrulama deneyinin çizme testi sonucu $L_{c2}= 35$ N olarak bulunmuştur. Bu değer Çizelge 4.10 de gösterilen güven aralığı ($37,6667 \pm 9,4041$) içerisinde kaldığı belirlenmiştir.

Dubleks Kaplama İşlemi;

- Yapılan ölçümlere göre en yüksek kaplama kalınlığı taban malzeme üzerine büyütülmüş olan Ti-DLC filmlerinde de olduğu gibi Deney 8 elde edilmiştir. Deney 8 deney şartına göre; dubleks kaplamaların büyütülmesine etki eden parametreden frekans değerinin 250 Hz, taban malzeme geriliminin -100 V, Ti hedefe uygulanan hedef akımının 0,5A ve grafit hedefe uygulanan hedef akımının 3,5A olduğu seviyelerinde en yüksek kalınlık değeri tespit edilmiştir.
- Taban malzemelerden belirgin bir hat ile ayrılmış MAO oksit tabakasının olduğu ve bu tabaka üzerine dokuz farklı kaplama şartında büyütülen Ti-DLC kaplamaların kolonsal yapıda büyüdüğü, oldukça yoğun, homojen, düzgün ve kompakt bir mikro yapıya sahip olduğu görülmüştür.
- MAO sonucu artan yüzey pürüzlülüğü dubleks işlem görmüş taban malzemelerin de yüzey pürüzlülüğünü artırmıştır. Bu durumun kolonsal olarak büyüyen Ti-DLC kaplamalardan kaynaklanmıştır.
- Deney 8 şartlarında C atomu yüzdesi diğer şartlara göre daha fazladır. Her iki deney şartında da frekans 250 Hz değerindedir ve C hedef akımı ise en yüksek değeri olan 3,5 ve 3 A değerlerini almıştır.
- MAO oksit tabakası üzerine CFUBMS tekniği ile büyütülen Ti-DLC kaplamaların faz analizleri karbonun yapıda amorf halde bulunmasından dolayı XRD analizleriyle tespit edilememiştir. Dubleks kaplamaların Raman spektrumları yaklaşık olarak 1580 cm^{-1} de keskin pikler verirken genişleyen pikler ise yaklaşık olarak 1330 cm^{-1} de genel olarak G ve D bantları olarak bilinen sp^3 (elmas) ve sp^2 (grafit) bantları tespit edilmiştir.
- Deney 8 şartlarında dubleks kaplanmış numunelerin E_{corr} değerleri yüksek değerler gösterirken I_{corr} değerleri oldukça düşüktür. Deney 1-2 ve 5 şartında ise E_{corr} değerlerinin düşük ve I_{corr} değerlerinin ise yüksek olduğu görülmektedir. Bu sonuç

yüzeyde oluşan nihai kaplamanın bölgesel porlar içerdiğini ve bunların da korozyon dirençlerini düşürdüğünü göstermektedir.

- Ti6Al4V taban malzemesi için elde edilen korozyon akım yoğunluğu 54.10^{-6} A/cm² iken en düşük korozyon akım yoğunluğu 74.10^{-9} A/cm² ile Deney 8 ve 59.10^{-9} A/cm² ile Deney 7 şartlarında büyütülen kaplamadan elde edilmiştir.
- En düşük sürtünme katsayısına sahip olan Deney 8 şartında grafit hedef akımının en yüksek olduğu görülmektedir. Raman ve EDS analizleri sonucunda karbon miktarının ve karbonun sp³ yapısının fazla olduğu bu deney şartında sürtünme katsayısının düşük oluşu karbonun yağlayıcı özellik göstermesinden kaynaklanmıştır.
- Elde edilen bu düşük sürtünme değerlerinin Ti-DLC kaplamaların aşınma ile birlikte C-C bağlarının koparak sp³ yapının sp²'ye dönüşmesi ve bu grafitik yapının bir katı yağlayıcı olarak görev yaparak uygun transfer filmi oluşumuna katkı sağlamasına bağlanmıştır.
- Deney 8 şartlarında büyütülen dubleks kaplamaların sürtünme şartlarındaki OCP değeri yaklaşık olarak -180 V olarak tespit edilmiştir. Sürtünme katsayısı ve OCP eğrileri arasındaki değişimlerin eş zamanlı gerçekleştiği görülmektedir. Yani sürtünme katsayısının kararlı olduğu bölgelerde OCP eğrilerinin de nispeten kararlı olduğu görülmektedir.
- Potansiyostatik tribokorozyon testleri sırasında dubleks kaplanmış tüm deney şartlarında akım yoğunluğu değerlerinin; taban malzeme üzerine doğrudan kaplanmış TiO₂ ve Ti-DLC kaplamalarından çok daha fazla azaldığı gözlenmiştir. Bu durum; aşınma ürünlerinin ve korozyon ürünlerinin temas bölgesinde toplanarak sürtünme sırasında akım değerlerinin düşüş göstermesinden kaynaklandığı belirtilmiştir.
- Nihai yüzeyde bulunan Ti-DLC kaplamanın aşınma sırasında kohezif olarak kopup ve kopan parçacıkların bilye ile numune arasında kalarak sürtünme yönünde uzadığı

belirtilmiştir. Sürtünmenin ilerlemesi ile birlikte karşı malzeme, yüzeyde nispeten çıkıntılar oluşturmuş ve Ti-DLC parçacıkları ile temas ettiği ve kopan Ti-DLC parçalarının hemen alt kısmında bulunan seramik oksit tabakası sürtünme katsayısı değerlerinin yükselmesine sebep olduğu tespit edilmiştir. Sürtünme şartları devam ettikçe kopan parçacıkları yer yer en altta bulunan taban malzemenin yüzeyinin çözelti ile temasına sebep olmuş ve akım yoğunluğu değerlerinin yükselmesine yol açtığı gözlenmiştir.

- Çizme test sonuçları incelendiğinde büyütülen dubleks kaplamaların L_{c2} kritik yük miktarları incelendiğinde ise Deney 8 şartının maksimum kritik yük değerini aldığı tespit edilmiştir. Deney 8 deney şartında ise kritik yükün 80 N olduğu ve bu deney şartları için frekans değerinin en yüksek değeri aldığı (250 Hz), grafit hedefine uygulanan akımın da en yüksek değeri aldığı (3,5 A), taban malzeme geriliminin nispeten yüksek (-100) değerini aldığı ve Ti hedefine uygulanan akımın yine en düşük değeri (0,5 A) aldığı gözlenmiştir.
- Deney 8 kaplama şartlarında en yüksek sertlik değerlerine ulaşılmıştır. Bu yüksek sertlik değeri hem MAO ara tabakasının sertliğinden hemde Ti-DLC kaplama parametrelerinden kaynaklanmıştır.
- Taguchi deney parametrelerinin ve değerlerinin, ANOVA-TM programından elde edilen performans istatistiklerine göre K,L,M ve N parametrelerinin sırası ile 3, 3, 1 ve 1 seviyelerinde ilave bir doğrulama deneyinin yapılması ortaya çıkmıştır. Bu parametrelerin seviyelerine göre yapılan doğrulama deneyinin çizme testi sonucu $L_{c2}=82$ N olarak bulunmuştur. Doğrulama deneyi sonucu güven aralığı $(94\pm 21,7020)$ içerisinde kaldığı belirlenmiştir. Bu durum tahmin edilen değerle deneysel olarak bulunan değer arasında iyi bir uyumun olduğunu, parametrelerin birbirleri arasında iç etkileşimlerinin önemsiz olduğunu demektir. Doğrulama deneylerinde elde edilen performans değerleri hesaplanan güven aralığı içinde olduğu için deneysel sonuçların %5 hata seviyesinde kabul edilebilir olduğu söylenebilir.

KAYNAKLAR

- Abalı S., TiO₂ Ergiyiginden Rutil ve Anataz Fazlarının Çekirdeklenme Kinetigi Kasım-Aralık / November-December 2007/No.23
- Amanov, A., Shinya, S., A study on the tribological characteristics of duplex-treated Ti-6Al-4V alloy under oil-lubricated sliding conditions, *Surface and Coatings Technology*, 64, 155-163, (2013).
- Arnell, R.D., Kelly P.J., and Bradley J.W., Recent Developments In Pulsed Magnetron Sputtering, *Surface and Coatings Technology*, 188-189, 158-163, (2004).
- Arslan, E., Totik, Y., Demirci, E.E., Efeoğlu, I., Wear and adhesion resistance of duplex coatings deposited on Ti6Al4V alloy using MAO and CFUBMS Original Research Article *Surface and Coatings Technology*, 214, 1-7, (2013).
- ASM Metals Handbook, Properties and Selection: Stainless Steels, Tool Materials and Species-Purpose Metals Titanium and Titanium Alloys, 9. Edition, 3, 352.
- Aytutuldu N., Titanyum Yüzeyler Üzerindeki Elmas Benzeri Karbon Kaplamanın Mikrobiyolojik Ve Biyokimyasal Açidan Etkinliğinin İncelenmesi, (Doktora Tezi), Çukurova Üniversitesi Diş Hekimliği Fakültesi, (2009).
- Azzi, M., Szpunar J.A., Tribo-Electrochemical Technique for Studying Tribocorrosion Behavior of Biomaterials, *Biomolecular Engineering*, 24, 443-446, (2007).
- Balaban, N., Titanyum ve Alaşımlarının Biyoyumluluklarının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, (2007).
- Balon, F., Stolojan V., Silva S. R. P., Michalka M., and Kromka A., Diamond-like carbon thin films for high-temperature applications prepared by filtered pulsed laser deposition, *Vacuum* 80, 163-7, (2005).
- Barril, S., Debaud, N., Mischler, S., Landolt, D., A Tribo-Electrochemical Apparatus for In Vitro Investigation of Fretting-Corrosion of Metallic Implant Materials, 252, 744-754, (2002).
- Barshilia, H.C., Rajam, K., Reactive sputtering of hard nitride coatings using asymmetric-bipolar pulsed DC generator, *Surface and Coatings Technology*, 201 (3-4), 1827-1835 (2006)
- Baszkiewicz, J., Krupa, D., Mizera, J., Sobezak, J.W., Bilinski, A., Corrosion resistance of the surface layers formed on titanium by plasma electrolytic oxidation and hydrothermal treatment, *Vacuum*, 78, 143-147, (2005).
- Bayati M.R., F. Golestani-Fard, A.Z. Moshfegh, The effect of growth parameters on photo-catalytic performance of the MAO-synthesized TiO₂ nano-porous layers, *Materials Chemistry and Physics*, 120, 2-3, 582-589 (2010).
- Bell, T., Dong H., Tribological Enhancement of Titanium Alloys, Keynote Lecture, The 1st Asia International Conference on Tribology, Beijing-China, October (1998).
- Benea, L., Ponthiaux P., Wenger F., Galland J., Hertz D., Malo J. Y., Special Issue Wear Modelling, *Wear*, 256, 9-10, 948-953, (2004).
- Benea, L., Wenger F., Ponthiaux P., Celis J. P., Improved Hardness and Tibocorrosion Properties of Nickel Coatings By Co-Depositing ZrO₂ Micro-Sized Dispersed Phase During Electroplating Process, *The Annals of "Dunarea De Jos"*

- University of Galati Fascicle IX Metallurgy and Materials Science, 1453 – 083x. No.1 – (2006).
- Berger, M., Karlsson, L., Larsson, M., and Hogmark, S., Low Stress TiB Coatings With Improved Tribological Properties, *Thin Solid Films*, 401, 179-186, (2001).
- Bewinlogua, K., Wittorf, R., Thomsen, H., Weber, M., DLC Based Coatings Prepared By Reactive D.C. Magnetron Sputtering, *Thin Solid Films*, 447, 142-147, (2004).
- Bhushan, B., Gupta, K.B., *Handbook of Tribology: Materials, Coatings and Surface Treatments*, USA, Pp: 1140-147, (1991).
- Bloyce, A., Qi P.Y., Dong H., Bell T., Surface Modification of Titanium Alloys for Combined Improvements In Corrosion and Wear Resistance, *Surface and Coatings Technology*, 107, 125–32. (1998).
- Boettcher C., Deepcase hardening of titanium alloys with oxygen, *surface engineering*, pp. 148-152, (2000).
- Bonelli, M., Mieotello, A., Mosaner, P., Casiraghi, C., Ossi, P.M., Pulsed Laser Deposition of Diamondlike Carbon Films on Polycarbonate, *Journal Applied Physics*, 93, 859, (2003).
- Bull, S.J., Rickerby D.S., New Developments In The Modelling Of The Hardness and Scratch Adhesion of Thin Film, *Surf Coat Technol*, 42, 149–64, (1990).
- Bunshah, R.F., *Handbook of hard coatings, Deposition Technologies, Properties and Applications*, University of California, Los Angeles Los Angeles, California, Noyes publications, (2001).
- Bunshah, R.F., Schramm R.J., Movchan R.N.B., Borodin V.P., Structure and Properties of Refractory Compounds Deposited By Direct Evaporation, *Thin Solid Films*, 40169-182, (1977).
- Butyagin, P.I., Ramazanov, J.M., Khokhryakov, Y.Y., Mamaev, A., Industrial application of coatings formed by micro arc oxidation, *Lausanne*, (2003).
- Bülbül, F., Darbel-De Manyetik Alanda Sıçratma Yöntemi İle Kaplanan TiB₂ ve Me-Dlc Filmlerin Mekanik, Yapısal ve Tribolojik Özelliklerinin Araştırılması, (Doktora Tezi), Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, (2006).
- Camino, D., Jones, A.H.S., Meres, D., Teer, D.G., High Performance Sputtered Carbon Coatings for Wear Resistant Applications, *Vacuum*, 52, 125-131, (1999).
- Chang, Y., Wang, D., Chang, C., and Wu, W., Tribological Analysis of Nanocomposite Diamond-Like Carbon Films Deposited By Unbalanced Magnetron Sputtering, *Surface and Coatings Technology*, 184, 349-355, (2004).
- Chen, C.C., Hang F.C., Interfacial Studies for Improving the Adhesion of Diamond-Like Carbon Films on Steel, *Applied Surface Science*, 243, 296-303, (2005).
- Chen, Y-H., Lee, K.W., Chiou, W-A., Chung, Y-W., Keer, L.M., Synthesis and Structure of Smooth, Superhard TiN/SiNx Multilayer Coatings With an Equiaxed Microstructure, *Surface and Coatings Technology*, 146-147, 209-214, (2001).
- Cheng, Y.L., Wu, X.Q., Xue, Z.G., Matykina, E., Skeldon, P., Thompson, G.E., Microstructure, corrosion and wear performance of plasma electrolytic oxidation coatings formed on Ti-6Al-4V alloy in silicate-hexametaphosphate electrolyte, *Surface and Coatings Technology*, 217, 129–139, (2013).

- Choi, H.W., Choi, J.H., Lee, K.R., Ahn, J.P., Oh, K.H., Structure and mechanical properties of Ag-incorporated DLC films prepared by a hybrid ion beam deposition system, *Thin Solid Films*, 516, 248, (2007).
- Chou, B.Y., Chang E., Plasma-Sprayed Hydroxyapatite Coating on Titanium Alloy With ZrO₂ Second Phase and ZrO₂ Intermediate Layer, *Surface and Coatings Technology*, 53-1, 84-92, (2002).
- Chou, C.C., Wu, Y.Y., Lee, J.W., Yeh, C.H., Huang, J.C., Characterization and haemocompatibility of fluorinated DLC and Si interlayer on Ti6Al4V, *Surface and Coatings Technology*, 231, 418-422, (2013).
- Chowdhury, S., Laugier, M.T., Rahman, I.Z., Characterization of DLC Coatings Deposited by RF Magnetron Sputtering, *Journal of Materials Processing Technology*, 153-154, 804-810, (2004).
- Chu, K., Shum, P.W., Shen, Y.G., Substrate bias effects on mechanical and tribological properties of substitutional solid solution (Ti, Al) N films prepared by reactive magnetron sputtering. *Materials Science and Engineering: B*, 131 (1- 3), 62-71 (2006).
- Cingi, M., Oksit Kaplı Titanyum ve Alaşımlarının Yorulma Davranışının İncelenmesi, *Doktora Tez*, (2008).
- Covino Jr., Bernard S., Stephen D., Cramer ASM Handbook: Corrosion : Fundamentals, Testing, and Protection, 13A, (2003).
- Curran, J.A., Clyne T.W., Porosity in plasma electrolytic oxide coatings, *Acta Materialia*, 54, 1985–1993, (2006).
- Czyżniewski, A., Deposition and some properties of nanocrystalline WC and nanocomposite WC/a-C:H coatings *Thin Solid Films*, 433, 180, (2003).
- Çalışkan, H., Kurbanoglu, C. And Çolak, O., Yüksek Güç Darbeli Magnetron Sıçratma ile Kaplama Üretimi ve Kesici Takımlar üzerinde Uygulamaları, *Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 7(4), 57-71, (2010).
- Çiçek, B., Sun, Y., A study on the mechanical and corrosion properties of lead added magnesium alloys, *Materials & Design*, 37, 369–372, (2012).
- Dalibaon, E.L., Charadia, R., Cabo, A., Trava-Airoldi, V., Brühl, S.P., Evaluation of the mechanical behaviour of a DLC film on plasma nitrided AISI 420 with different surface finishing, *Surface and Coatings Technology*, 235, 735–740, (2013).
- Dekempeneer E.H.A., L. Poirier, J.P. Lebrun, A. Pasgrimaud, Y. Desalos, F. Balanck, Development of an industrialised DLC duplex treatment process, *Surface and Coatings Technology*, 151–152, 462–465 (2002).
- Dekker, M., *Handbook of Materials Selection for Engineering Applications Two Volume Set 2000*, Mechanical Engineering, (1997).
- Donachie, M.J., *Titanium: A Technical Guide*, ASM International, Metal Park, Ohio. (1989).
- Dong, H., Bell T., Enhanced Wear Resistance of Titanium Surface By a New Thermal Oxidation Treatment., *Wear*, 238, 131-37, (2000).
- Donnet, C., Fontaine, J., Mogne, T.L., Belin, M., He'au, C., Terrat, J.P., Vaux, F., and Pont, G., Diamond-Like Carbon-Based Functionally Gradient Coatings for Space Tribology, *Surface and Coatings Technology*, 120-121, 548-554, (1999).
- Dorner-Reisel, A., Schürer, C., Irmer, G., Müller, E., Electrochemical Corrosion Behaviour of Uncoated and DLC Coated Medical Grade Co₂₈Cr₆Mo, *Surface and Coating Technology*, 177-178, 830-837, (2004).

- Duan, H.P., Yan C.W., Wang, F.H., *Electrochim.*, 52, 3785, (2007).
- Efeoglu, I., Arnell, R.D., Tinston, S., Teer D.G., The Mechanical and Tribological Properties of TiN Coatings Formed in a Four Magnetron Closed-Field Sputtering System, *Surface and Coating Techonolgy*, 57, 61-69, (1993).
- Elders, J., Quist, P.A., Rooswijk, B., Van Voorst, J.D.W., Van Nieuwkoop, J., CO₂-Laser-Induced Chemical Vapour Deposition of TiB₂, *Surface and Coatings Technology*, 45, 105-113, (2002).
- Erdemir, A., The Role of Hydrogen in Tribological Properties of Diamond-Like Carbon Films, *Surface and Coatings Technology*, 146-147, 292-297, (2001).
- Erdemir, A., Bindal, C., Pagan, J., Wilbur, P., Characterization of Transfer Layers on Steel Surfaces Sliding Against Diamond-Like Hydrocarbon Films in Dry Nitrogen, *Surface and Coatings Technology*, 76-77, 559-563, (1995).
- Erdemir, A., Diamond-Like Carbon Films, *Tribology of Mechanical Systems: A Guide to Present and Future Technologies*, eds: J. Vizintin, M. Kalin, K. Dohda, S. Jahanmir, ASME Press, New York, Pp. 139–156. (2004).
- Erdemir, A., Fenske G.R., Terry J., Wilbur P., Effect of Source Gas and Deposition Method on Friction and Wear Performance of Diamond-Like Carbon Films, *Surface and Coatings Technology*, 94-95, 525-530, (1997).
- Ezugwu, E.O., Wang, Z.M., Titanium alloys and their machinability—a review, *Journal of Materials Processing Technology*, 68, 3, 262-274, (1997).
- Fedenry, S.B., Alekseev. I.M. Gonchai-enko, N.N.K oval', E.I. Lipatov. V.M. Orlovskii, V.F. Tarasenko. M.A., Shdepov, High Current Electronics Instiltzte, 4 Akademicheskii Ave., Tomsk, 634055, Russia, (2003).
- Fei, C., Zhou, H., Chen, C., Xia Y., Study on the tribological performance of ceramic coatings on titanium alloy surfaces obtained through microarc oxidation, *Progress in Organic Coatings*, 64 (2–3), 264–267, (2009).
- Ferrari, A.C., Determination of Bonding in Diamond-Like Carbon by Raman Spectroscopy, *Diamond and Related Materials*, 11, 3-6, 1053-1061, (2002).
- Ferreira, S.C., Sequeira, P.D., Watanabe, Y., Ariza, E. ve Rocha, L.A., "Microstructural characterization and tribocorrosion behaviour of Al/Al₃Ti and Al/Al₃Zr FGMs", *Wear*, 270:806-814, (2011).
- Fery N, Buchillier T., Le VD., Steinemann SG., Properties of surface oxides on titanium and titanium alloys, *Titanium 92 science and technology*, PP 1999-2006, (1993).
- Garcia, D. D., Celis J.P., Corrosion-wear of passivating materials in sliding contacts based on a concept of active wear track area, *Wear*, 249, 452-460, (2001).
- Gilmore, R., Baker, M.A., Gibson, P.N., Gissler, W., Preparation and Characterization of Low-Friction TiB₂-Based Coatings by Incorporation of C or MoS₂, *Surface and Coatings Technology*, 105, 45-50, (1998).
- Goldshmit, J., Sutter, E., Moore, J.J., Mishra, B., Crowder, M., Microstructure of Amorphous Diamond-Like Carbon Thin Films and Changes During Wear, *Surface and Coatings*, 200, 7-21, 2386-2390, (2005).
- Güteryüz H., Surface treatment of Ti-6Al-4V alloy by thermal oxidation [Ti-6Al-4V alaşımının yüzey özelliklerinin termal oksidasyon ile geliştirilmesi], (Yüksek Lisans Tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi, (2003).
- Han, Y., Hong S.H., Xu, K.W., Porous nanocrystalline titania films by plasma electrolytic oxidation, *Surface & Coatings Technology*, 154, 314-318, (2002).

- Hap, McKenzie D, Bilek M, Doyle E, McCulloch D, Chu P. Control of stress and delamination in single and multi-layer carbon thin films prepared by cathodic arc and RF plasma deposition and implantation. *Surface and Coatings Technology*, 200: 6405–6408, (2006).
- Hauert, R., An overview on the tribological behavior of diamond-like carbon in technical and medical applications, *Tribology International*, 37, 991-1003, (2004).
- Hauert, R., and Patscheider, J., From Alloying to Nanocomposites-Improved Performance of Hard Coatings, *Advanced Engineering Materials*, 2, 5, 247. (2000).
- Heinke, W., Leyland, A., Matthews, A., Berg, G., Friedrich, C., Broszeit, E., Evaluation of PVD nitride coatings, using impact, scratch and Rockwell-C adhesion tests, *Thin Solid Films*, 270, 431-438, (1995).
- Hintermann, H.E., Adhesion, Friction and Wear of Thin Hard Coatings., *Wear*, 100, 381 97, (1984).
- Holmberg, K., Ronkainen H., and Matthews, A., *Tribology of Thin Coatings*, *Ceramics International*, 26, 787-795, (2000).
- Holmberg, K., Matthews, A., Ronkainen, H., Coatings tribology—contact mechanisms and surface design, *Tribology International*, 31, 1-3, 107-120, (1998).
- Hongbing Ji, Lifang Xia, Xinxin Ma, Yue Sun, Mingren Sun, Tribological behaviour of duplex treated Ti–6Al–4V: combining nitrogen PSII with a DLC coating, *Tribology International*, 32, 5, 265–273 (1999).
- Hogesson, H.W., Jansson, U., Johansson, B., Eriksson, O., Restricting dislocation movement in transition metal carbides by phase stability tuning, *Science*, 28, 293, (2001).
- Huang, P., Wang F., Xu K., Han Y., Mechanical Properties of Titania Prepared By Plasma Electrolytic Oxidation at Different Voltages, *Surface and Coatings Technology*, 201, 5168–5171, (2006).
- Huang, P., Xu, K.W., Han, Y., Preparation and apatite layer formation of plasma electrolytic oxidation film on titanium for biomedical application, *Materials Letters*, 59, 2-3, 185-189, (2005).
- Jemmely, P., Mischler, S., Landolt, D., Tribocorrosion behaviour of Fe–17Cr stainless steel in acid and alkaline solutions, *Tribology International*, 32, 295–303, (1999).
- Jiang, Bai-ling., XIA Tian., SHI Hui-Ying., LEI Nian-Min., Study of Impedance Characteristic And Corrosion-Resistance Properties of Ceramic Coating By Micro-Arc Oxidation on Magnesium Alloys, *Transactions of Metal Heat Treatment*, 26(2), 82–85, (2005).
- Khaled, M., Yilbas B. S., Shirokoff, J., Electrochemical Study of Laser Nitrided and PVD TiN Coated Ti–6Al–4V Alloy, The Observation of Selective Dissolution, *Surface and Coatings Technology*, 141-1, 46-54, (2001).
- Kim, D. H., Kim H. E., Lee K. R., Whang C. N., Lee I. S., Characterization of diamond-like carbon films deposited on commercially pure Ti and Ti–6Al–4V, *Materials Science and Engineering*, 22, 9-14, (2002).
- Konca, E., Cheng, Y.T., Weiner, A.M., Dasch, J.M., Alpas, A.T., Vacuum Tribological Behavior of the Non-Hydrogenated Diamond-Like Carbon Coatings Against Aluminum: Effect of Running-In in Ambient Air, *Wear*, 795-799, (2005).

- Korhonen, A.S., Harju E., Surface Engineering With Light Alloys-Hard Coatings, Thin Films, and Plasma Nitriding, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 9, 302-05, (2000).
- Krishna, R. L., Somaraju K.R.C., The Tribological Performance Of Ultra-Hard Ceramic Composite Coatings Obtained Through Microarc Oxidation, *Surface and Coatings Technology*, 163–164 484–490, (2003).
- Kunc, F., Musil J., Mayrhofer P.H., Mitterer C., Low-Stress Superhard Ti–B Films Prepared by Magnetron Sputtering, *Surface and Coatings Technology*, 174-175 744-753, (2003).
- Landolt, D., *Tribocorrosion of passive metals and coatings* Woodhead Publishing Limited, (2011).
- Lee, K.W., Chen, Y., Chung, Y., Keer, L.M, Hardness, Internal Stress and Thermal Stability of TiB/TiC Multilayer Coatings Synthesized by Magnetron Sputtering With and Without Substrate Rotation, *Surface and Coatings Technology*, 177-178, 591-596, (2004).
- Lee, S.Y., Chung J.W., Kim, C.W., Han J.G., Kim, S.S., Lee, J.H., Effects of relative thickness of the duplex-treated layer on surface properties of AISI H13 steel, *Surface and Coatings Technology*, 94-95 272-278, (1997).
- Lee, J.H., Kim, H.E., Koh, Y.H., Highly porous titanium (Ti) scaffolds with bioactive microporous hydroxyapatite/TiO₂ hybrid coating layer, *Materials Letters*, 63, 23, 1995-1998, (2009).
- Leyens, C., Kocian, F., Hausmann, J., Kaysser, W.A., Materials and design concepts for high performance compressor components, *Aerospace Science and Technology*, 7, 3, 201-210, (2003).
- Li, Zihui FanhaoMeng and Xuanyong Liu, Wettability Control by DLC Coated Nanowire Topography, *Nanotechnology*, 22, 135302, (8pp), (2011).
- Liang, J., Wang, P., Hu, L., Hao, J., Tribological properties of duplex MAO/DLC coatings on magnesium alloy using combined microarc oxidation and filtered cathodic arc deposition, *Materials Science and Engineering A*, 454-455, 164-169, (2007).
- Lin, J., Mishra, B., Moore, J., Pinkas, M., Sproul, W., Structure and properties of Ti-BCN nanocomposite coatings synthesized using pulsed closed field unbalanced magnetron sputtering (P-CFUBMS), *Surface and Coatings Technology*, 203 (5-7), 588-593, (2008).
- Liu, Y., Meletis, E.I., Tribological Behavior of DLC Coatings With Functionally Gradient Interfaces, *Surface and Coatings Technology*, 153, 2-3, 178-183, (2002).
- Liu, Y., Erdemir, A., Meletis, E. I., An Investigation of the Relationship Between Graphitization and Frictional Behavior of DLC Coatings, *Surface and Coatings Technology*, 86-87, 2, 564-568, (1996).
- Long, M., Rack, H.J., Titanium alloys in total joint replacement – a materials science perspective, *Biomaterials*, 19, 1621, (1998).
- Lund Bm, Soransen G., Surface improvement of Ti by ion bombardment, international Conference on Titanium and aluminium, February, Paris, (1990).
- Lütjering, G., Influence of processing on microstructure and mechanical properties of (α + β) titanium alloys, *Materials Science and Engineering*, 243, 1–2, 32–45, (1998).

- Mao, Y.S., Wang, L., Chen, K.M., Wang, S.Q., Cui, X.H., Tribo-layer and its role in dry sliding wear of Ti-6Al-4V alloy, *Wear*, 297, 1-2, 1032-1039, (2013).
- Ma, F., Li, G., Li, H., Mab, H., Cai, X., Diamond-Like Carbon Gradient Film Prepared by Unbalanced Magnetron Sputtering and Plasma Immersion Ion Implantation Hybrid Technique, *Materials Letters*, 57, 82-86, (2002).
- Manhabosco, T.M., Müller Æ I.L., Tribocorrosion of Diamond-Like Carbon Deposited on Ti6Al4V, *Tribol Lett*, 33, 193-197, (2009).
- Martin, P.M., *Handbook of deposition technologies for films and coatings: science, applications and technology*. Elsevier. (2010).
- Martini, C., Ceschini, L., A comparative study of the tribological behaviour of PVD coatings on the Ti-6Al-4V alloy, *Tribology International*, 44, 297-308, (2011).
- Mathew, M.T., Ariza, E., Rocha, L.A., Fernandes, A.C. ve Vaz, F., "TiCxOy thin films for decorative applications: Tribocorrosion mechanisms and synergism", *Tribology International*, 41:603-615, (2008).
- Matthews A., Yerokhin A.L., Nie X., Leyland A., Characterisation of oxide films produced by plasma electrolytic oxidation of a Ti-6Al-4V alloy *Surface and Coatings Technology*, Volume 130, Issues 2-3, 2, Pages 195-206 (2000).
- Matthews, A., Leyland A., *Hybrid Techniques in Surface Engineering*, *Surface and Coatings Technology*, 71, 88-92, (1995).
- Matykina, E., Berkani, A., Skeldon, P., Thompson, G.E., Real-time imaging of coating growth during plasma electrolytic oxidation of titanium, *Electrochimica Acta*, 53, 4, 1987-1994, (2007).
- Meletis, E.I., Erdemir, A., Fenske, G.R., Tribological characteristics of DLC films and duplex plasma nitriding/DLC coating treatments *Original Research Article Surface and Coatings Technology*, 73, 1-2, 39-45 , (1995).
- Mergel, D., Buschendorf, D., Eggert, S., Grammes, R., Samset, B., Density and refractive index of TiO₂ films prepared by reactive evaporation, *Thin Solid Films*, 371, 1-2, 218-224, (2000).
- Michler, T., Grischke, M., Traus, I., Bewilogua, K., Dimigen, H., DLC Films Deposited by Bipolar Pulsed DC PACVD, *Diamond and Related Materials*, 7, 459-462, (1998).
- Mikami, T., Nakazawa, H., Kudo, M., Mashita, M., Effects of Hydrogen on Film Properties of Diamond-Like Carbon Films Prepared By Reactive Radio-Frequency Magnetron Sputtering Using Hydrogen Gas, *Thin Solid Films*, 488(1-2), 87-92, (2005).
- Mischler, S. "Triboelectrochemical techniques and interpretation methods in tribocorrosion: A comparative evaluation", *Tribology International*, 41, 573-583 (2008).
- Mitterer, C., Rauter M., Rödhammer P., Sputter Deposition of Ultrahard Coatings Within the System Ti-B-C-N, *Surface and Coatings Technology*, 41, 351-363, (1990).
- Mitterer, C., Borides in Thin Film Technology, *Journal of Solid State Chemistry*, 133, 279-291, (1997).
- Moon S., Y. Jeong, Generation mechanism of microdischarges during plasma electrolytic oxidation of Al in aqueous solutions, *Corrosion Science*, 51, 7, 1506-1512, (2009).

- Moore, T.M., Reliable Delamination Detection by Polarity Analysis of Reflected Acoustic Pulses, *Proc. Int. Symp. Testing and Failure Analysis*, 49-54, (1991).
- Moskalewicz, T., Kruk, A., Kot, M., Kayali, S., Filemonowicz, A.C., Characterization of microporous oxide layer synthesized on Ti-6Al-7Nb alloy by micro-arc oxidation, *Archives of Civil and Mechanical Engineering*, In Press, Corrected Proof, (2013).
- Mu, W.Y., Han, Y., Characterization and properties of the MgF₂/ZrO₂ composite coatings on magnesium prepared by micro-arc oxidation, *Surface and Coatings Technology*, 202, 4278, (2008).
- Musil, J., Hard and superhard nanocomposite coatings, *Surface and Coatings Technology*, 125, 1-3, 322-330, (2000).
- Musil, J., Kadlec, S., Vyskocil, S., Poulek, V., Reactive Deposition of Hard Coatings, *Surface and Coatings Technology*, 39-40, 301-314, (1989).
- Myung, H.S., Park, Y.S., Lee, J.W., Hong, B., Han, J.G., Structures and Mechanical Properties of Diamond-Like Carbon Films Prepared by Closed-Field Unbalanced Magnetron Sputtering, *Thin Solid Films*, 475, 1-2, 303-307, (2004).
- Narayanan, T.S.N.S., Park, I.S., Lee, M.H., Strategies to improve the corrosion resistance of microarc oxidation (MAO) coated magnesium alloys for degradable implants: Prospects and challenges, *Progress in Materials Science*, 60, 1-71, (2014).
- Nie, X., Wilson, A., Leyland, A., Matthews, A., Deposition of duplex Al₂O₃/DLC coatings on Al alloys for tribological applications using a combined micro-arc oxidation and plasma-immersion ion implantation technique, *Surface and Coatings Technology*, 131, 1-3, 506-513, (2000).
- Oltra, R., in *Wear-Corrosion Interactions in Liquid Media* ed: A. A. Sagües and E. I. Meletis, Minerals, Metals and Materials Soc., Pp:3, (1991).
- Ollendorf, H., Schneider, D., A comparative study of adhesion test methods for hard coatings, *Surface and Coatings Technology*, 113, 86-102, (1998).
- Ossi, P.M., Bottani, C.E., Miotello, A., Pulsed-Laser Deposition of Carbon, From DLC to Cluster-Assembled Films, *Thin Solid Films*, 482, 2-8, (2005).
- Ouyang Jia-Hu, Shinya Sasaki, Takashi Murakami, Yu Zhou, Jian Zhanga, Mechanical and unlubricated tribological properties of titanium-containing diamond-like carbon coatings, *Wear*, 266, 1-2, 96-102, (2009).
- Pang, X., Yang, H., Gao, K., Wang, Y., Volinsky, A.A., AlTiN layer effect on mechanical properties of Ti-doped diamond-like carbon composite coatings, *Thin Solid Films*, 519, 16, 5353-5357, (2011).
- Panich, N., Sun, Y., Mechanical Characterization of Nanostructured TiB₂ Coatings Using Microscratch Techniques, *Tribology International*, 39, 2, 138-145, (2006).
- Parfenov, E.V., Yerokhin, A.L., Matthews, A., Frequency response studies for the plasma electrolytic oxidation process, *Surface and Coatings Technology*, 201, 21, 8661-8670, (2007).
- Parfenov, E.V., Yerokhin, A.L., Matthews, A., Impedance spectroscopy characterisation of PEO process and coatings on aluminium, *Thin Solid Films*, 516, 2-4, 428-432, (2007).
- Pauleau, Y., Thiéry, F., Deposition and characterization of nanostructured metal/carbon composite films, *Surface and Coatings Technology*, 180, 313, (2004).

- Pei, Y.T., Chen, C.Q., Shaha, K.P., De Hosson, M.J.Th., Bradley, J.W., Voronin, S.A., Cada, M., Microstructural control of TiC/a-C nanocomposite coatings with pulsed magnetron sputtering *Acta Mater*, 4, 56, (2008).
- Perry, A.J. Scratch Adhesion Testing of Hard Coatings, *Thin Solid Films*, 107, 167–80, (1983).
- Pierson, O., Mullendore, A.W., The Chemical Vapor Deposition of Boron at Low Temperatures, *Thin Solid Films*, 8387-92, (1981).
- Podgornik B., J Vizintina, H Ronkainenb, K Holmberga, Friction and wear properties of DLC-coated plasma nitrided steel in unidirectional and reciprocating sliding, *Thin Solid Films*, 377–378, 254–260, (2000).
- Ponthiaux, P., Wenger, F., Drees, D., Celis, J.P., Electrochemical Techniques For Studying Tribocorrosion Processes, *Wear*, 256, 459–468, (2004).
- Prakash, B., Richter E., Pattyn H., Celis J.P., Ti-B and Ti-B-C Coatings Deposited By Plasma Immersion Ion Implantation and Their Fretting Behavior, *Surface and Coatings Technology*, 173, 150-160, (2003).
- Rincon, C., Zambrano, G., Carvajal, A., Prieto, P., Galindo, H., Martinez, E., Lousa, A., Esteve, J., Tungsten Aarbide/Diamond-Like Carbon Multilayer Coatings on Steel for Tribological Applications, *Surface and Coatings Technology*, 148, 277-283, (2001).
- Riviere, J.P., Miguet, S., Chaumont., J., Delafond, J., Formation of TiB₂ Coatings at Room Temperature By Dynamic Ion Mixing, *Surface and Coatings Technology*, 84, 398-403, (1996).
- Robertson, J., Diamond-like amorphous carbon, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 37, 4–6, 129–281, (2002).
- Ross, P.J., Taguchi Techniques for Quality Engineering, *Electrolytes*, McGraw-Hill Book Company, (1987).
- Sanchez, N.A., Rincon U.C., Zambrano G., Galindo H., Prieto P., Characterization of Diamond-Like Carbon DLC Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering, *Thin Solid Films*, 373, 247-250, (2000).
- Schiffmann, K.I., Phenomena in microwear experiments on metal-free and metal-containing diamond-like carbon coatings: friction, wear, fatigue and plastic deformation, *Surface and Coatings Technology*, 177–178, 453, (2004).
- Shi, W., Dong H., Bell T., Tribological Behaviour and Microscopic Wear Mechanisms of UHMWPE Sliding Against Thermal Oxidation-Treated Ti6Al4V, *Materials Science and Engineering*, A-291, 27–36, (2000).
- Shikama, T., Sakai, Y., Fukutomi, M., Okada, M., Deposition of TiB₂ Films By a Co-Sputtering Method, *Thin Solid Films*, 156, 287-294, (1988).
- Shokouhfar, M., Dehghanian, C., Baradaran, A., Preparation of ceramic coating on Ti substrate bu Plasma electrolytic oxidation in different electrolytes and evulation of its corrosion resistance, *Applied Surface Science*, (2011).
- Stallard, J., Poulat, S., Teer, D.G., The Study of The Adhesion of a TiN Coating on Steel and Titanium Alloy Substrates Using a Multi-Mode Scratch Tester, *Tribol. Int.*, 39, 159–166, (2006).
- Stuber, M., Ulrich, S., Leiste, H., Kratzsch, A., Holleck, H., Graded Layer Design for Stress-Reduced and Strongly Adherent Superhard Amorphous Carbon Films, *Surface and Coatings Technology*, 116-119, 591-598, (1999).

- Taguchi, G., Chowdhury, S., Y.Wu. Taguchi's Quality Engineering Handbook, Wiley, 1662s., New York (2005).
- Teer, D.G., Technical Note: A Magnetron Sputter Ion-Plating System, Surface and Coatings Technology, 39–40 565–572, (1989).
- Teer, UK patent., GB 2 258 343 B, (1991).
- Tian J., Luo, Z., Qi, S., Sun, X., 2002. Structure and Antiwear Behavior Of Micro-Arc Oxidized Coatings On Aluminium Alloy, Surface and Coating Technology 154 ,1-7, (2002).
- Tillous, E.K., Toll-Duchanoy, T., Bauer-Grosse, E., Microstructure and 3D microtomographic characterization of porosity of MAO surface layers formed on aluminium and 2214-T6 alloy, Surface and Coatings Technology, 203, 13, 1850–1855, (2009).
- Toptan F., Alüminyum Matrisli B4c Partikül Takviyeli Aşınma Direnci Yüksek Kompozit Malzeme Üretim, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, 2011.
- Treglio, J. R., Trujillo S., Perry, A. J., Deposition of TiB₂ at Low Temperature With Low Residual Stress By a Vacuum Arc Plasma Source, Surface and Coatings Technology, 61, 315-319, (1993).
- Ueng H, Guo C, Dittrich K. Development of a hybrid coating process for deposition of diamond-like carbon films on microdrills. Surface and Coatings Technology, 200: 2900–2908, (2006).
- Ulrike Diebold, The surface science of Titanium Dioxide, Surface Science Reports, 4, 853-229, (2003).
- Uzun, İ.H., Bayındır, U., The Properties Of Titanium And It's Usage In Dental Practice, J.Dent.Fac. Atatürk University, 20, 2, 213-220, (2010).
- Valli, J.A., Review of Adhesion Test Methods for Thin Hard Coatings, J Vac Sci Technol, A-4, 3001–14, (1986).
- Voevodin, A.A., Zabinski, J.S., Donley, M.S., Phelps, A.W., Friction Induced Phase Transformation of Pulsed Laser Deposited Diamond-Like Carbon, Diamond and Related Materials, 5, 11, 1264-1269, (1996).
- Voevodin, A.A., Schneider, J.M., Rebholz, C., Matthews, A., Multilayer composite ceramicmetal-DLC coatings for sliding wear applications, Tribology International, 29, 7, 559–570, (1996).
- Voevodin, A.A., Zabinski, J.S., Superhard, Functionally Gradient, Nanolayered and Nanocomposite Diamond-Like Carbon Coatings for Wear Protection, Diamond and Related Materials, 7, 463-467, (1998).
- Wang D, Chang Y, Chang C, Huang Y. Deposition of diamond-like carbon films containing metal elements on biomedical Ti alloys. Surface and Coatings Technology, 200: 2175–2180, (2005).
- Wang, D-Y., Chang, C-L., Ho, W-Y., Characterization of Hydrogen-Free Diamond-Like Carbon Films Deposited by Pulsed Plasma Technology, Thin Solid Films, 355-356, 246-251, (1999).
- Wang, D-Y., Chang, C-L., Ho, W-Y., Oxidation Behavior of Diamond-Like Carbon Films, Surface and Coatings Technology, 120-121, 138-144, (1999).
- Wang, L., Shi, L., Chen, J., Shi, Z., Ren, L., Wang Y., Biocompatibility of Si-incorporated TiO₂ film prepared by micro-arc oxidation, Materials Letters, 116, 35-38, (2014).

- Wang, L., Su, J.F., Nie, X., Corrosion and tribological properties and impact fatigue behaviors of TiN-and DLC- coated stainless in a simulated body fluid environment, *Surface & Coatings Technology*, 205, 1599-1605, (2010).
- Wang, Y., Lei, T., Guo L., Jiang B., Fretting Wear Behaviour of Micro-Arc Oxidation Coatings Formed on Titanium Alloy Against Steel in Unlubrication and Oil Lubrication, *Applied Surface Science*, 252, 8113–8120, (2006).
- Wang, Y.M., Jia, D.C., Guo, L.X., Lei, T.Q., Jiang, B.L., Effect of Discharge Pulsating on Microarc Oxidation Coatings Formed on Ti6Al4V Alloy, *Materials Chemistry and Physics*, 90, 128–133, (2005).
- Wang, Y.M., Jiang, B.L., Guo, L.X., Lei T.C., Controlled Synthesis of Micro arc Oxidation Coating on Ti6Al4V Alloy and Its Antifriction Properties, *Materials Science and Technology*, 20, 12, 1590-1594, (2004).
- Wang, Y.M., Jiang, B.L., Lei, T.Q., Guo, L.X., Microarc Oxidation Coatings Formed on Ti6Al4V in Na₂SiO₃ System Solution: Microstructure, Mechanical and Tribological Properties, *Surface & Coatings Technology* 201, 82–89, (2006).
- Wie, Q., Sharma, A.K., Sankar, J., Narayan, J., Mechanical Properties of Diamond-Like Carbon Composite Thin Films Prepared By Pulsed Laser Deposition, *Composites Part B: Engineering*, 30, 675-684, (1999).
- Window B., Savvides N., Unbalanced DC Magnetron as Sources of High Ion Fluxes. *Journal of Vacuum Science and Technology*, A4(3), 453–456, (1986).
- Wood R. J. K., Tribo-corrosion of coatings: review *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40, 5502–5521, (2007).
- Wu, C.T., Lu, F.H., Synthesis of barium titanate films by plasma electrolytic oxidation at room electrolyte temprature, *Surface & Coatings Technology*, 199, 225-230, (2005).
- Wu, X.Q., Xie, F.Q., Hu, Z.C., Wang, L., Effects of additives on corrosion and wear resistance of micro-arc oxidation coatings on TiAl alloy, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 20, 1032-1036, (2010).
- Xue W., Deng Z., Growth Regularity Of Ceramic Coatings Formed By Microarc Oxidation on Al–Cu–Mg Alloy, *Thin Solid Films*, 372, 114–117, (2000).
- Xue W., Deng Z., Lai Y., Analysis Of Phase Distribution For Ceramic Coatings Formed By Micro arc Oxidation on Aluminum Alloy, *Journal of American Ceramic Society*, 81 (5), 1365–1368, (1998).
- Yang Wei, Peiling Ke, Yong Fang, He Zheng, Aiyang Wang, Microstructure and properties of duplex (Ti:N)-DLC/MAO coating on magnesium alloy, *Applied Surface Science*, 270 , 519–525, (2013).
- Yao, Z., Jiang, Y., Jia, F., Jiang, Z., Wang, F., Growth Characteristics of Plasma Electrolytic Oxidation Ceramic Coatings on Ti-6Al-4V Alloy *Applied Surface Science*, 254, 13, 4084-4091, (2008).
- Yeh, T.S., Wu, J.M., Hu, L.J., The properties of TiN thin films deposited by pulsed direct current magnetron sputtering. *Thin solid films*, 516, 21, 7294-7298, (2008).
- Ye, J., Ulrich, S., Sell, K., Leiste, H., Stuber, M., and Holleck, H., Correlation Between Plasma Particle Fluxes, Microstructure and Properties of Titanium Diboride Thin Films, *Surface and Coatings Technology*, 174-175, 959-963, (2003).

- Yerokhin A.L., Nie X., Leyland A., Matthews A., Characterisation of Oxide Films Produced By Plasma Electrolytic Oxidation of a Ti6Al4V Alloy, *Surface and Coatings Technology*, 130, 195-206, (2001).
- Yerokhin, A.L., Leyland, A., Matthews, A., Kinetic Aspects of Aluminium Titanate Layer Formation on Titanium Alloys By Plasma Electrolytic Oxidation, *Applied Surface Science*, 200, 172-184, (2002).
- Yerokhin, A.L., Nie, X., Leyland, A., Matthews, A., Characterisation of oxide films produced by plasma electrolytic oxidation of a Ti-6Al-4V alloy, *Surface and Coatings Technology*, 130, 2-3, 195-206, (2000).
- Yerokhin, A.L., Nie, X., Leyland, A., Matthews, A., Dowey S.J., Plasma electrolysis for surface engineering, *Surface and Coatings Technology*, 122, 73, (1999).
- Yetim, A.F., Biyomalzeme Olarak Kullanılan Aisi316L Paslanmaz Çelik Ve Ti6Al4V Alaşımının Plazma İle Nitrüleme Davranışı, Ti-Dlc İnce Film Kaplama İle Karşılaştırılması, (Doktora Tezi), Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, (2009).
- Yetim A.F., Celik, A., Alsaran, A., Improving tribological properties of Ti6Al4V alloy with duplex surface treatment Original Research Article *Surface and Coatings Technology*, 205, 2, 320-324, (2010).
- Yin, G.F., Luo, J.M., Zheng, C.Q., Tong, H.H., Huo, Y.F., Mu, L.L., Preparation of DLC Gradient Biomaterials By Means of Plasma Source Ion Implant-Ion Beam Enhanced Deposition, *Thin Solid Films*, 345, 1, 67-70, (1999).
- Zambrano, G., Riascos, H., Prieto, P., Restrepo, E., Devia, A., Rincon, C., Optical Emission Spectroscopy Study of R.F. Magnetron Sputtering Discharge Used for Multilayers Thin Film Deposition, *Surface and Coatings Technology*, 172, 144-149, (2003).
- Zergioti, I., Fotakis, C., Haidemenopoulos, G.N., Growth of TiB₂ and TiC Coatings Using Pulsed Laser Deposition, *Thin Solid Films*, 303, 39-46, (1997).
- Zhang X.L., Zh.H. Jiang, Zh.P. Yao, Zh.D. Wu, Electrochemical Study Of Growth Behaviour Of Plasma Electrolytic Oxidation Coating On Ti6Al4V: Effects Of The Additive, *Corrosion Science*, 52, 3465-3473 (2010).
- Zhang, Z. Zhang Y., Chang L., Jiang Z., Yao, Z., Liu X., Effects of Frequency on Growth Process of Plasma Electrolytic Oxidation Coating, *Materials Chemistry and Physics*, 132, 909-915, (2012).
- Zhang, Z.X., Dong, H., Bell, T., Xu B.S., The effect of deep-case oxygen hardening on the tribological behaviour of a-C:H DLC coatings on Ti6Al4V alloy, *Journal of Alloys and Compounds*, 464, 519-525, (2008).
- Zlatanovic, M.D., Kunosic, A.M., Belosevac, R.B., Popovic, N.V., Plasma deposition of hard coatings - Duplex Treatments, *Materials Science Forum*, 214, 179-188, (1996).

ÖZGEÇMİŞ

1983 yılında Erzurum’da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Erzurum’da tamamladı. Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Makine Mühendisliği Bölümünden 2005 yılında mezun oldu. Aynı yıl Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans eğitimine başladı. Bu süreçte İstanbul Hadımköy Mercedes Benz-MBT de garanti sorumlusu makine mühendisi olarak çalıştı. Ders aşamasında İstanbul-Erzurum arasında gidiş geliş zorluğundan dolayı Erzurum’a dönüş yaptı ve kendi mühendislik firmasını kurdu. 2008 yılında ise yüksek lisans eğitimini tamamlayıp doktora öğrenimine başladı.

Ocak 2008 yılında Gümüşhane Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Makina Mühendisliği Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak başlamış ve doktora eğitimi süresinde ise Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü kadrosuyla Araştırma Görevlisi olarak görevlendirilmiştir.