

T.C.
GÜMÜŞHANE ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Cp-Ti ALAŞIMI ÜZERİNE BÜYÜTÜLMÜŞ ZnO VE h-BN İLAVELİ TiO₂
KOMPOZİT KAPLAMALARIN YAPISAL VE ADHEZYON
ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

YÜKSEK LİSANS

Ali Kadir BELET

EKİM-2022
GÜMÜŞHANE



**T.C.
GÜMÜŞHANE ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**Cp-Ti ALAŞIMI ÜZERİNE BÜYÜTÜLMÜŞ ZnO VE h-BN İLAVELİ TiO₂
KOMPOZİT KAPLAMALARIN YAPISAL VE ADHEZYON
ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

**INVESTIGATION OF STRUCTURAL AND ADHESION PROPERTIES OF
ZnO AND h-BN-DOPED TiO₂ COATINGS ON Cp-Ti ALLOY**

YÜKSEK LİSANS

Ali Kadir BELET

**EKİM-2022
GÜMÜŞHANE**



**T.C.
GÜMÜŞHANE ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**Cp-Ti ALAŞIMI ÜZERİNE BÜYÜTÜLMÜŞ ZnO VE h-BN İLAVELİ TiO₂
KOMPOZİT KAPLAMALARIN YAPISAL VE ADHEZYON
ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

**INVESTIGATION OF STRUCTURAL AND ADHESION PROPERTIES OF
ZnO AND h-BN-DOPED TiO₂ COATINGS ON Cp-Ti ALLOY**

YÜKSEK LİSANS

Ali Kadir BELET

Danışman: Doç. Dr. Ebru Emine ŞÜKÜROĞLU

**EKİM-2022
GÜMÜŞHANE**

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK BEYANI

Yüksek Lisans Tezi olarak hazırlamış olduğum “**Cp-Ti Alaşımı Üzerine Büyütülmüş ZnO ve h-BN İlaveli TiO₂ Kompozit Kaplamaların Yapısal ve Adhezyon Özelliklerinin Araştırılması**” isimli bu tezimin, tamamen kendi çalışmam olduğunu, her alıntıya kaynak gösterdiğimi, alıntı yaptığım tüm çalışmaları kaynakçada belirttiğimi ve Gümüşhane Üniversitesi'nin lisanslı kullanıcısı olduğu intihal yazılım programı ile Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün belirlediği kıstaslara uygun olarak raporladığımı taahhüt ederim. Tezimin kâğıt ve elektronik kopyalarının Gümüşhane Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü arşivinde saklanmasına izin verdiğimi onaylarım.

Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili maddeleri uyarınca gereğinin yapılmasını arz ederim.

24/10/2022

Ali Kadir BELET

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Gümüşhane Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Makine Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak hazırlanmıştır.

Bu tez çalışmasının gerçekleştirilmesi süresince çalışmanın konusunun seçimi, deneysel çalışmaların yürütülmesi, elde edilen sonuçların değerlendirilmesi ve yazım aşamasında göstermiş olduğu ilgi, anlayış ve katkılarından dolayı değerli danışman hocam Sayın Doç. Dr. Ebru Emine ŞÜKÜROĞLU'na saygılarımı ve teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde değerli fikir ve yardımlarını esirgemeyen Sayın Öğr. Gör. Süleyman ŞÜKÜROĞLU'na, Sayın Dr. Öğr. Üyesi Filiz KARABUDAK'a, Sayın Öğr. Gör. Uğur ERSOY'a ve Sayın Teknisyen Hakkı YOKUŞ'a saygılarımı ve teşekkürlerimi sunarım.

Tezin oluşumundan tamamlanmasına kadar geçen süreçte değerli katkıları ve sınırsız desteklerinden dolayı Sayın Öğr. Gör. Erdar KAPLAN'a, Sayın Makine Yüksek Mühendisi Emine BOYNUEĞRİ KAPLAN'a ve Sayın Öğr. Gör. Serdar KAPLAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Tüm süreç boyunca maddi ve manevi olarak her zaman yanımda olan değerli annem Zeynep BELET'e, değerli babam Alican BELET'e ve canım kardeşim Yelda Elif BELET'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ali Kadir BELET
Gümüşhane - 2022

ÖZET

Titanyum ve alaşımları, yüksek mukavemet/ağırlık oranı, oldukça düşük yoğunluk, iyi mekanik davranış, yüksek erime noktası, yüksek korozyon direnci, iyi yorulma mukavemeti ve tokluğu, düşük elastik modülü, mükemmel biyouyumluluk ve anti manyetiklik gibi üstün özelliklerinden dolayı havacılık, kimya, biyomedikal, enerji, otomotiv, askeri ve denizcilik gibi çeşitli endüstrilerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak yüksek ve kararsız sürtünme katsayısı, düşük kazımalı aşınma direnci ve güçlü adhezyon eğilimi gibi zayıf tribolojik özellikleri ve şiddetli klorür çözeltisi gibi bazı agresif koroziv ortamlarında zayıf korozyon direnci sergilemeleri titanyum ve alaşımlarının bazı mühendislik uygulamalarında kullanımını kısıtlamaktadır. Bu nedenle titanyum ve alaşımlarının yüzey özelliklerini değiştirmek ve/veya geliştirmek oldukça hale gelmiştir.

Bu çalışmada mikro ark oksidasyon yöntemi ile Cp-Ti alaşımı üzerine sırasıyla büyütülen TiO_2 kaplamaların, ZnO ilaveli TiO_2 ve h-BN ilaveli TiO_2 büyütülmüş kompozit kaplamaların yapısal özellikleri ve taban malzeme ile kaplamalar arasındaki adhezyon davranışı incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Cp-Ti Alaşımı, h-BN, Mikro ark oksidasyon, TiO_2 , ZnO

SUMMARY

Titanium and its alloys are widely used aircraft, automotive, chemistry, marine and military industries owing to their superior properties such as specific strength, very low density, high melting point, high corrosion resistance, good fatigue strength and toughness, low elastic modules, excellent biocompatibility. However, insufficient tribological properties such as high and unstable friction coefficient, low scraping wear resistance and strong adhesion tendency, and poor corrosion resistance in some aggressive corrosive environments such as severe chloride solution that limits the use of titanium and its alloys in some engineering applications. For this reason, it has become quite common to change and/or improve the surface properties of titanium and its alloys.

In this study, the structural properties of TiO_2 coatings with ZnO added TiO_2 and h-BN added TiO_2 grown composite coatings respectively on Cp-Ti substrates by Micro arc oxidation method and the adhesion behavior between the base material and coatings were investigated.

Keywords: Cp-Ti Alloy, h-BN, Micro arc oxidation, TiO_2 , ZnO

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.
BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK BEYANI.....	IV
TEŞEKKÜR.....	V
ÖZET.....	VI
SUMMARY	VII
İÇİNDEKİLER	VIII
TABLolar DİZİNİ	X
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	XI
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	XIII
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	8
2.1. Titanyum ve Titanyum Alaşımları.....	8
2.2. Mikro Ark Oksidasyon (MAO).....	12
2.2.1. MAO Kaplamanın Oluşum Mekanizması.....	16
2.2.2. MAO Yöntemini Etkileyen Parametreler.....	18
2.2.2.1. Taban Malzemesinin Etkisi.....	19
2.2.2.2. Elektrolitin Etkisi	19
2.2.2.3. Elektriksel Parametrelerinin Etkisi	19
2.2.2.4. İşlem Sıcaklığının Etkisi	20
2.2.2.5. Oksidasyon Süresinin Etkisi	20
2.2.2.6. Elektrolit İçerisine İlave Edilen Katkı Maddelerinin Etkisi.....	21
2.2.3. MAO Yöntemi ile Oluşturulan Kompozit Kaplamalar	21
2.2.3.1. Kompozit Kaplamaların Genel Yapısı	22
2.2.3.2. Kaplamaların Adhezyonu.....	23
3. MATERYAL VE METOT	26
3.1. Taban Malzeme (Numune) Hazırlama.....	26
3.2. Elektrolit Hazırlama	26
3.3. MAO Yöntemiyle Kaplamaların Büyütülmesi	27
3.4. Kaplamaların Karakterizasyonunun İncelenmesi	29
3.4.1. Yapısal Analizler.....	29
3.4.2. SEM Ve EDS Analizleri	29
3.4.3. Yüzey Pürüzlülüğü Ölçümü.....	30

3.4.4. Adhezyon Analizi.....	31
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	32
4.1. Cp-Ti Alaşımı Üzerine Büyütülen Kaplamaların Yapısal Karakterizasyonu	32
4.2. Cp-Ti Alaşımı Üzerine Büyütülen Kaplamaların Adhezyon Testi Analizi	42
5. SONUÇLAR	45
KAYNAKÇA	47
ÖZGEÇMİŞ	59



TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 1. Ticari saf titanyumun bazı fiziksel ve mekanik özellikleri.....	9
Tablo 2. Titanyum ve alaşımlarının tipik kullanım alanları.....	11
Tablo 3. Saf titanyum ve alaşımlarının mekanik özellikleri	12
Tablo 4. Geleneksel anodik oksidasyon ve MAO tekniği arasında karşılaştırma.....	15
Tablo 5. Cp-Ti (Grade 2) alaşımının kimyasal özellikleri.	26
Tablo 6. MAO işlemi için kullanılan elektrolitlerin içeriği	27
Tablo 7. MAO işlemi için kaplama parametreleri	28
Tablo 8. MAO kaplamalarının kritik yük değerleri	43



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. Saf titanyumun birim hücresinin kristal ve kafes yapısı (a) α -titanyum (b) β -titanyum.	8
Şekil 2. Titanyum alaşımasının kullanım alanlarına ait bazı örnekler	10
Şekil 3. MAO kaplamaların titanyum yüzeyler üzerindeki uygulamaları.	14
Şekil 4. MAO kaplama ünitesinin şematik görüntüsü.	15
Şekil 5. MAO işleminde akım-voltaj grafiği.	17
Şekil 6. MAO kaplanmış numunenin a) yüzey morfolojisi b) kesit görüntüsü.	18
Şekil 7. MAO kaplamaların özelliklerini etkileyen parametreler.	18
Şekil 8. Scratch testinin uygulanmasının şematik görüntüsü.....	25
Şekil 9. Parlatılmış Cp-Ti alaşımı numuneleri	26
Şekil 10. Elektrolitlerin hazırlanmasında kullanılan manyetik karıştırıcı.....	27
Şekil 11. MAO işleminde kullanılan sistem ve detay görüntüleri	28
Şekil 12. X-Işını difraktometresi (XRD) cihazı	29
Şekil 13. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) cihazı	30
Şekil 14. Mahr Marka MarSurf PS1 Yüzey Pürüzlülük Cihazı	30
Şekil 15. CSM marka Revetester Çizik Test Cihazı	31
Şekil 16. Cp-Ti alaşımı üzerine MAO yöntemiyle büyütülen ilavesiz TiO_2 kaplamanın SEM görüntüleri a) 2500x, b) 5000x, c) 10000x, d) 20000x	33
Şekil 17. Cp-Ti alaşımı üzerine MAO yöntemiyle büyütülen ZnO ilaveli TiO_2 kaplamanın SEM görüntüleri a) 2500x, b) 5000x, c) 10000x, d) 20000x	35
Şekil 18. Cp-Ti alaşımı üzerine MAO yöntemiyle büyütülen h-BN ilaveli TiO_2 kaplamanın SEM görüntüleri a) 2500x, b) 5000x, c) 10000x, d) 20000x.....	35
Şekil 19. Cp-Ti alaşımı üzerine MAO yöntemiyle büyütülen ilavesiz TiO_2 kaplamanın kesitinin 2000x SEM görüntüleri	37
Şekil 20. Cp-Ti alaşımı üzerine MAO yöntemiyle büyütülen ZnO ilaveli TiO_2 kaplamanın kesitinin 2000x SEM görüntüleri.....	37
Şekil 21. Cp-Ti alaşımı üzerine MAO yöntemiyle büyütülen h-BN ilaveli TiO_2 kaplamanın kesitinin 2000x SEM görüntüleri.....	38
Şekil 22. MAO yöntemi ile Cp-Ti alaşımı üzerine büyütülen kaplamaların XRD grafikleri.....	40
Şekil 23. MAO yöntemi ile Cp-Ti alaşımı üzerine büyütülen TiO_2 kaplamanın EDS analizi	41

Şekil 24. MAO yöntemi ile Cp-Ti alaşımı üzerine büyütülen ZnO ilaveli TiO ₂ kaplamanın EDS analizi	41
Şekil 25. MAO yöntemi ile Cp-Ti alaşımı üzerine büyütülen h-BN ilaveli TiO ₂ kaplamanın EDS analizi	41
Şekil 26. MAO yöntemi ile Cp-Ti alaşımı üzerine büyütülen TiO ₂ kaplamanın adhezyon özelliklerinin analizi	43
Şekil 27. MAO yöntemi ile Cp-Ti alaşımı üzerine büyütülen ZnO ilaveli TiO ₂ kaplamanın adhezyon özelliklerinin analizi	44
Şekil 28. MAO yöntemi ile Cp-Ti alaşımı üzerine büyütülen h-BN ilaveli TiO ₂ kaplamanın adhezyon özelliklerinin analizi	44



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

(NaPO ₃) ₆	: Sodyum heksametafosfat
AC	: Alternatif akım
Ag	: Gümüş
Al	: Alüminyum
Al ₂ O ₃	: Alüminyum oksit
Al ₂ TiO ₅	: Alüminyum titanat
ASD	: Anodik kıvılcımlı biriktirme
ASTM	: Uluslararası Amerikan Test ve Materyalleri Topluluğu
Bk. / bk.	: Bakınız
CaTiO ₃	: Kalsiyum titanat
CeO ₂	: Seryum oksit
Co	: Kobalt
Cp-Ti	: Ticari saf titanyum alaşımı
Cr ₂ O ₃	: Krom oksit
Cu	: Bakır
Cu ₂ O	: Bakır oksit
CVD	: Kimyasal buhar biriktirme
DC	: Doğru akım
EDS	: Enerji dağılım spektroskopisi
EDXS	: Enerji dağılımı x-ışını spektrometresi
EIS	: Elektrokimyasal empedans spektroskopisi
Fe ₂ O ₃	: Demir trioksit
FESEM	: Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu
GO	: Grafen oksit
Grade	: Derece
HA	: Hidroksiapatit
h-BN	: Hekzagonal bor nitrür
HMK	: Hacim merkezli kübik
IM834	: Titanyum alaşımı
JCPDS	: Toz Kırınım Standartları Komitesi Birliği
K ₂ Al ₂ O ₄	: Potasyum alüminat
KOH	: Potasyum hidroksit

MAO	: Mikro ark oksidasyon
Mg	: Magnezyum
Mg ₃ (PO ₄) ₂	: Trimagnezyum fosfat
MgAl ₂ O ₄	: Magnezyum alüminat
MgO	: Magnezyum oksit
MoS ₂	: Molibden disülfür
Na ₂ HPO ₄	: Disodyum hidrojen fosfat
Na ₂ PO ₃	: Disodyum fosfat
Na ₂ SiO ₃	: Sodyum silikat
Na ₃ PO ₄	: Trisodyum fosfat
NaAlO ₂	: Sodyum alüminat
NaOH	: Sodyum hidroksit
Nb	: Niyobyum
NiO	: Nikel oksit
O	: Oksijen
P	: Fosfor
PCO	: Plazma kimyasal oksidasyonu
PEO	: Plazma elektrolitik oksidasyonu
PTFE	: Politetrafloroetilen
PVD	: Fiziksel buhar biriktirme
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
Si ₃ N ₄	: Silisyum nitrür
SiC	: Silisyum karbür
SiN	: Silisyum nitrür
SiO ₂	: Silikon dioksit
SPH	: Sıkı paket hekzagonal
TC4	: Titanyum alaşımı
Ti	: Titanyum
Ti6Al4V	: Titanyum alüminyum vanadyum alaşımı
TiO ₂	: Titanyum oksit
UV-Vis	: Ultraviyole-görünür spektroskopisi
W	: Tungsten
WO ₃	: Tungsten trioksit
WS ₂	: Tungsten sülfür
XRD	: X-ışını difraktometresi

Zn-27	: Çinko alüminyum alaşımı
Zn	: Çinko
ZnO	: Çinko oksit
Zr	: Zirkonyum
ZrO ₂	: Zirkonyum dioksit



1. GİRİŞ

Havacılık, savunma sanayi ve otomotiv endüstrisinde kullanılan malzemelerden hafif olmalarının yanı sıra zorlu çalışma koşullarına da dayanabilmesi beklenir. Özellikle ağırlıkta ve dolayısıyla yakıt tüketiminde ve egzoz emisyonlarında azalma ihtiyacı birçok uygulamada popüler mühendislik malzemelerinden biri olan titanyum ve alaşımlarının kullanımını her zamankinden daha fazla zorunlu hale getirmiştir. Genellikle mükemmel mekanik ve korozyon özellikleri ile ön plana çıkan titanyum ve alaşımlarının sahip oldukları zayıf aşınma dirençleri bazı uygulamalarda kullanımlarını kısıtlamaktadır (Zhang vd., 2006; Wang vd., 2015). Bu kısıtlamaları gidermek için kullanılan en basit ve ekonomik yöntemler arasında yüzey iyileştirme ve/veya geliştirme işlemleri göze çarpmaktadır (Cheng vd., 2013; Du vd., 2014; Palanivelu vd., 2014). Bu bağlamda birçok bilim insanı titanyum ve alaşımlarının zayıf tribolojik özelliklerini iyileştirmek için yüzey modifikasyonu yöntemlerine yönelmişlerdir (Aliofkhazraei, 2013; Cheng vd., 2013).

Titanyum ve alaşımlarının korozyon ve tribolojik özelliklerini iyileştirmek ve/veya geliştirmek için anodik oksidasyon, fiziksel buhar biriktirme (PVD), kimyasal buhar biriktirme (CVD), sol-jel, hidrotermal, iyon implantasyonu, lazer nitrüleme ve mikro ark oksidasyon (MAO) gibi farklı yüzey modifikasyon tekniklerinin kullanıldığı görülmektedir (Yerokhin vd., 2003; Nouari ve Ginting, 2006; Vadiraj ve Kamaraj, 2006; Xiong vd., 2010; Şüküroğlu, 2017; Gül vd., 2020). MAO yöntemi elektrokimyasal bir yüzey iyileştirme ve/veya geliştirme tekniğidir. Bu yöntem ile taban malzemeye kıyasla aşınma ve korozyon direnci yüksek kaplamalar elde etmek mümkündür. Diğer kaplama teknikleri ile karşılaştırıldığında, ekonomik açıdan maliyeti düşük ve çevre dostu bir kaplama yöntemidir. Söz konusu yöntemin avantajlarından biri de karmaşık şekiller ve düzensiz yüzey geometrisine sahip olan parçaların üzerinde benzer özelliklere ve yakın kalınlığa sahip oksit tabakaların oluşturulmasına imkân tanınmasıdır (Yerokhin vd., 2003; Whang vd., 2004).

MAO yöntemi ile oluşturulan kaplamalar genel anlamda pek çok faktör ve/veya parametreden etkilenir. Bunlardan taban malzemelerin kimyasal bileşenleri, kullanılan elektrolitin bileşenleri, elektriksel parametreler, işlem sıcaklığı, oksidasyon süresi ve katkı maddeleri ilavesi MAO kaplamaların özelliklerini etkileyen en önemli faktörler ve/veya parametrelerdir (Shin vd., 2014; Hariprasad vd., 2016; Santos vd., 2017; Xu

vd., 2018; Fattah-Alhosseini vd., 2020). Bu parametrelerin etkilerini araştırmak ve bunları optimize etmek oldukça önemlidir (Fattah-Alhosseini vd., 2018).

Kaplamalara nano ve mikro partiküllerin dahil edilmesi, kaplamaların özelliklerini iyileştirmek ve kimyasal bileşim aralığını geliştirmek için ana strateji olarak kabul edilmektedir (Bordbar-Khiabani vd., 2019). MAO işleminde kullanılan elektrolite farklı katkı maddelerinin (sert veya yumuşak partiküller) ilavesi kaplama sürecini ve oluşumunu ciddi şekilde etkilemekte ve kaplamaların yapısal, mekanik, tribolojik ve korozyon açılarından farklı özellikler sergilemesine imkân tanımaktadır (Atapour vd., 2018). Son yıllarda yapılan çalışmalar ilaveli MAO kaplamalara olan ilginin hızla büyüdüğünü göstermektedir. Fattah-Alhosseini vd. (2020) titanyum ve alaşımları yüzeyine büyütülen nano ve mikro partikül içeren MAO kaplamalar üzerine yayınladığı araştırma çalışmasında; ilave edilen partiküllerin (ZnO, GO, Cu₂O, TiO₂, CeO₂, ZrO₂, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, Ag, Cu, Zn, Co, HA, SiC, Si₃N₄, Grafen, MgO, NiO, Cr₂O₃, h-BN ve MoS₂) kaplamaların korozyon özellikleri üzerindeki etkisinin yanı sıra, partiküllerin kaplamalara dahil olma mekanizması ve kaplamaların faz bileşimi, mikro yapısı, pürüzlülüğü, adhezyon mukavemeti ve kaplama kalınlığı üzerindeki etkilerini ayrıntılı şekilde açıklamıştır. Yayımlanan çalışmadaki çoğu MAO işlemi, titanyum alaşımları içerisinde yaygın olarak kullanılan Ti6Al4V (Grade 5) alaşımı yüzeyine gerçekleştirilmiştir.

Titanyum alaşımları genel olarak ASTM Uluslararası Standardı tarafından tanımlanan dereceleriyle (grade) bilinirler. Yaklaşık olarak 40 farklı titanyum alaşımı mevcuttur. Bunlar arasında endüstride oldukça fazla kullanılanlar; Grade 1, Grade 2, Grade 5 ve Grade 23 olarak isimlendirilen titanyum alaşımlarıdır. Ticari Grade 2 titanyum alaşımı Grade 1 titanyum alaşımına çok benzer olsa da, daha yüksek mukavemete ve mükemmel soğuk şekillendirme özelliklerine sahiptir. Bu zellikleri onları yüksek basınç ve sıcaklık sistemleri için ideal bir seçim haline getirir (Dutta ve Froes, 2016).

Grade 5 alaşımı ise dünyadaki toplam titanyum kullanımının yaklaşık %50'sini oluşturur. %6 alüminyum, %4 vanadyum, %0.25 demir, %0.2 oksijen ve geri kalanı titanyumdan oluşan bir kimyasal bileşime sahiptir. Ancak vanadyum ve alüminyumun bazlı bileşikleri toksik katkı maddeleri içermektedir (Dutta ve Froes, 2016). Son yıllarda yapılan çalışmalar araştırmacıları vanadyum içermeyen (vanadyum bazlı bileşiklerin toksik etkisinden dolayı) titanyum alaşımlarına yönelmesine neden olmuştur (Roknian vd., 2018). Bu bağlamda ön plana çıkan Cp-Ti (Grade 2) alaşımı; kimya endüstrisi ve denizcilik sektöründe, uçak gövdesinde kolay şekillendirilebilen ve mukavemet istenen

yerlerde, ısı eşanjörlerinde, hipoklorit sistemlerde, yangın söndürme sistemlerinde, balast suyu sistemlerinde, bağlantı elemanlarında, dövme, pompa ve valf imalatında kullanılan ve potansiyeli oldukça yüksek bir mühendislik malzemesidir (Joshi, 2006; Froes, 2015).

MAO işlemlerinde elektrolite ilave edilen katkı maddelerinden, özellikle yumuşak olanlar (grafit, grafen, MoS₂, h-BN, PTFE vb.) zayıf yüksek sıcaklık dayanımına sahipken, sert olanların (Al₂O₃, SiO₂, SiN, SiC vb.) ise sürtünme önleyici özellikleri nispeten daha zayıftır (Aliofkhazraei vd., 2010). Buna karşılık, hekzagonal bor nitrür (h-BN); yüksek korozyon direnci, yüksek termal iletkenlik ve termal şok direnci, iyi kimyasal stabilite ile kendi kendini yağlama gibi benzersiz özellikleriyle göze çarpan ve kullanımı son yıllarda artan bir mühendislik malzemesidir (Funahashi vd., 1992). Ancak h-BN ilavesinin MAO uygulamalarında kullanımı bazı istisnalar dışında kısıtlıdır (Lou vd., 2014; Kaplan vd., 2019a; 2019b; 2021; Chen vd., 2022).

Son birkaç yıldır yapılan araştırmalarda; MAO kaplamalarında, titanyum alaşımlarının özellikle anti bakteriyel ve korozyon özelliklerini geliştirmek adına tercih edilen katkı maddelerinden birinin de çinko oksit (ZnO) olduğu görülmektedir (Zhao vd., 2016; Qin vd., 2018; Roknian vd., 2018). ZnO suda çözünmeyen inorganik bir bileşiktir ve kaplama malzemesi olarak kullanılmaktadır. ZnO'nin nispeten düşük genleşme katsayısına sahip olması, yüksek ısı kapasitesi, yüksek termal iletkenliği ve yüksek sıcaklık kararlılığı gibi özellikleri kaplama malzemesi olarak tercih edilmesinin en önemli sebeplerindendir. MAO işlemlerinde elektrolite ilave edilen katkı maddesi olarak tercih edilmesinin nedenleri ise, MAO kaplamanın korozyon davranışını iyileştirmesinin yanı sıra antibakteriyel kapasitesini de artırması olarak bilinmektedir (Zhao vd., 2016; Qin vd., 2018; Roknian vd., 2018). Ek olarak; ZnO katkı partikülleri, kaplamanın fotokatalitik özelliklerinin artmasını sağlayan bileşenlerdir (Cioffi vd., 2012). Ancak ZnO ilaveli MAO kaplamalara yönelik çalışmalar oldukça sınırlıdır.

Bununla birlikte söz konusu katkı maddelerinin elektrolite ilavesi ile oluşturulan MAO kaplamaların mekanik özelliklerine (özellikle adhezyon direncine) yönelik çalışmalar oldukça sınırlıdır. Bu bağlamda, bu tez çalışmasının amacı; iki farklı katkı maddesinin kaplamanın yapısal ve mekanik özellikleri üzerindeki etkisini incelemek, karşılaştırmak ve Cp-Ti alaşımı yüzeyinde oluşturulan kompozit kaplamalar arasında ilişkiler kurarak literatüre kaynak kazandırmaktır. Bu amaçla literatür özeti; h-BN ilaveli MAO kompozit kaplamalara yönelik çalışmalar ve ZnO ilaveli MAO kompozit kaplamalara yönelik çalışmalar olmak üzere iki ana grupta ayrıntılı olarak verilmiştir.

Lou vd. (2014) yaptıkları çalışmada, ticari saf alüminyum alaşımı yüzeyine h-BN ilaveli MAO kaplamalar oluşturarak, h-BN katkısının kaplamanın yapısal özelliklerine, mikro sertliğine ve termal şok direncine etkisini araştırmışlardır. Kullanılan h-BN partikülleri ortalama 1 µm boyutlarında olup MAO işlemi için kullanılan elektrolit içerisine ilave edilmiştir. Kaplamaların morfolojik özelliklerini ve yapısını taramalı elektron mikroskobu (SEM), kimyasal bileşimini enerji dağılımı X-ışını spektrometresi (EDXS) ve faz karakterizasyonunu X-ışını difraktometresi (XRD) ile analiz etmişlerdir. Oluşturulan kaplamaların mikrosertliğini ise Vickers sertlik ölçüm cihazı ile belirlemişlerdir. h-BN ilavesinin MAO kaplamaların büyüme hızı ve mikrosertliği üzerinde önemli bir etkisi olmadığını ancak MAO kaplamalarda gözenek sayısının azaldığını, kaplama kalınlığının ve termal şok direncinin ise arttığını belirlemişlerdir (Lou vd., 2014).

Ao vd. (2016) çalışmalarında, ticari Ti6Al4V alaşımı yüzeyine h-BN ilaveli MAO kaplamalar büyütürken, kaplamaların yapısal özelliklerini, kimyasal bileşimini ve aşınma davranışını araştırmışlardır. Elektrolite katılan h-BN partiküllerinin boyutları ortalama 1-2 µm arasındadır. 20 g/L Na₂SiO₃, 8 g/L (NaPO₃)₆, 2 g/L NaOH ve 2 g/L ve 8 g/L h-BN olmak üzere iki farklı elektrolit kullanılmıştır. Elektrolite katılan h-BN miktarının kaplamaların özelliklerine etkisi araştırılmıştır. Elde ettikleri sonuçlarla h-BN ilaveli TiO₂ kaplamaların rutil TiO₂, anataz TiO₂ ve h-BN fazından oluştuğunu ve ilavesiz TiO₂ kaplamaya nazaran daha az gözenek sayısına sahip olduğunu belirlemişlerdir. h-BN fazına karşılık gelen XRD tepelerinin yoğunluğunun h-BN partiküllerinin artan konsantrasyonu ile doğru orantılı bir şekilde arttığını tespit etmişlerdir. 2 g/L h-BN partikülü içeren elektrolitten elde edilen kompozit kaplamanın daha yoğun olduğunu ve kaplama-taban malzeme ara yüzünün adhezyon mukavemetinin 8 g/L h-BN partikül ilaveli kaplamaya nazaran daha yüksek olduğunu belirlemişlerdir. Aynı kaplama parametreleri şartlarında; 2 g/L h-BN ilaveli MAO kompozit kaplamada ortalama 0.7 sürtünme katsayısı değeri, 8 g/L h-BN ilaveli MAO kompozit kaplamada ise ortalama 0.4 sürtünme katsayısı değerleri elde etmişlerdir (Ao vd., 2016).

Li ve Di (2017) yaptıkları çalışmalarında; 2024 Al alaşımı üzerine nano boyutlu (50 nm) h-BN ilaveli kompozit kaplamalar hazırlamışlardır. Oluşturdukları kompozit kaplamaların mikro yapısını, yüzey pürüzlülüğünü, faz bileşimini, sertliğini, adhezyon mukavemetini ve aşınma direncini SEM, EDS, lazer taramalı konfokal mikroskop, XRD, Vickers sertlik test cihazı, scratch test cihazı ve ball-on disk aşınma cihazı ile analiz etmişlerdir. Elde ettikleri sonuçlar kompozit kaplamaların temel olarak α, β, mullit ve h-BN fazlarından oluştuğunu göstermiştir. Temel elektrolitin içerisine beş

farklı miktarda (0.7, 1.5, 2.5, 3.5, 4.5) h-BN ilave etmişlerdir. Elektrolitteki h-BN partikül içeriğinin artmasıyla kompozit kaplamaların yüzeyindeki gözeneklerin boyutu ve sayısının önemli ölçüde azaldığını tespit etmişlerdir. h-BN içermeyen MAO kaplamalarla karşılaştırıldığında kompozit kaplamaların daha düşük sürtünme katsayısı ve daha iyi aşınma direnci sergilediğini belirlemişlerdir. h-BN miktarı arttıkça kompozit kaplamanın adhezyon mukavemeti değerinin düştüğünü gözlemlemişlerdir. En yüksek adhezyon mukavemeti değerini (16.8 N) 0.7 g/L h-BN ilaveli kompozit kaplamada elde etmişlerdir. En düşük sürtünme katsayısı değerini (0.54) ve en düşük aşınma oranını ($0.08 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 \text{N}^{-1} \text{m}^{-1}$) 2.5 g/L h-BN ilaveli kompozit kaplamada elde etmişlerdir. h-BN miktarı arttıkça kompozit kaplamaların sertliğinin azaldığını belirlemişlerdir (Li ve Di, 2017).

Li vd. (2018) yaptıkları çalışmalarında; Ti6Al4V alaşımı yüzeyine $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\approx 2.51 \text{ }\mu\text{m}$), Cr_2O_3 ($\approx 2.26 \text{ }\mu\text{m}$) ve h-BN ($\approx 1.29 \text{ }\mu\text{m}$) ilaveli kompozit kaplamalar büyütmüşlerdir. Söz konusu mikro partiküllerin ortalama boyutu ve dağılım aralığını BT-9300H lazer partikül boyutu analizörü ile analiz etmişlerdir. Çalışmalarında kompozit kaplamaların mikro yapısını, kimyasal bileşimini ve faz kompozisyonunu sırasıyla SEM, EDS ve XRD ile analiz etmişlerdir. Ayrıca büyütülen kaplamaların aşınma direncini ball-on disk aşınma testi cihazı kullanarak hem oda sıcaklığında, hem de $300 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta incelemişlerdir. Elde ettikleri sonuçlar mikro partikül ilavesinin her bir durum için de büyüme oranını hızlandırdığını ve MAO kaplamaların mikro yapısını ve bileşimini değiştirdiğini göstermiştir. Bununla birlikte $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, Cr_2O_3 ve h-BN mikro partikül ilaveleriyle MAO kaplamaların aşınma direncinin büyük ölçüde iyileştiğini tespit etmişlerdir. Oda sıcaklığında abrasif aşınmanın hâkim olduğunu, $300 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta ise abrasif aşınmanın yanında adheziv aşınmanın da meydana geldiğini belirlemişlerdir. h-BN ilavesi ile elde edilen kompozit kaplamanın sıcaklıktan bağımsız olarak diğer kompozit kapmalardan daha iyi performans gösterdiğini belirlemişlerdir (Li vd., 2018).

Kaplan vd. (2019a) çalışmalarında; ZA-27 alaşımı üzerine h-BN ve grafit ilaveli MAO kompozit kaplamalar büyütmüşlerdir. MAO işlemi için iki farklı elektrolit hazırlayarak içerisine katılan h-BN ve grafit parçacıklarının MAO kaplamaların yapısal özelliklerine olan etkisini incelemişlerdir. Kaplan vd. (2021) yaptıkları başka bir çalışmada ZA-27 alaşımı üzerine oluşturdukları h-BN ve grafit ilaveli kaplamaların yapısal özelliklerinin yanı sıra tribolojik özelliklerini de incelemişlerdir. Çalışmanın sonucunda benzer özelliklere sahip h-BN ve grafit katı yağlayıcıların MAO oluşum mekanizmasına (oksidasyon süresi, kaplama voltajı ve kaplama kalınlığı açısından)

farklı etkilerinin olduğunu belirlemişlerdir. Yapılan tribolojik testlerde h-BN ilaveli kompozit kaplamanın en düşük sürtünme katsayısı değerine sahip olduğunu belirlemişlerdir. Ayrıca grafit ve h-BN ilaveli kompozit kaplamaların aşınma direncini kayda değer bir biçimde iyileştirdiğini rapor etmişlerdir (Kaplan vd., 2019a).

Chen vd. (2022) çalışmalarında; TC4 titanyum alaşımı üzerine h-BN ilaveli MAO kaplamalar büyütürken, katkı maddesi ilavesinin korozyon ve aşınma özellikleri üzerindeki etkisini incelemiştir. h-BN ilavesi ile kaplamanın; daha az gözenekli bir yapıya imkan verdiğini, kaplamanın sertliğinin etkilendiğini ve kaplama kalınlığında artırıcı yönde bir etki oluştuğunu belirlemişlerdir. Elektrolite katılan h-BN miktarının 3 g/L olması durumunda korozyon akım yoğunluğunun en düşük, 1.5 g/L olması durumunda ise sürtünme katsayısı değerinin en düşük olduğu belirtmişlerdir. Aşınma mekanizmasının ise düşük abrasif aşınmanın eşlik ettiği adeziv aşınma şeklinde olduğunu belirtmişlerdir (Chen vd., 2022).

Yukarıda verilen literatür özetleri incelendiğinde h-BN ilaveli kompozit MAO kaplamaların; saf alüminyum, Ti6Al4V, 2024 Al ve ZA-27 alaşımları üzerine başarılı bir şekilde büyütüldüğü görülmektedir. Ancak mevcut literatürde Cp-Ti alaşımının yüzeyine h-BN ilaveli kompozit MAO kaplamaların büyütülmesine yönelik herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Mevcut literatürde ZnO ilaveli MAO kompozit kaplamalara yönelik çalışmalardan biri Roknian vd. (2018) tarafından yapılmıştır. Söz konusu çalışmada saf titanyum üzerinde kompozit kaplamalar elde etmek için çeşitli konsantrasyonlarda (0, 5, 10 ve 15 g/L) ZnO nano parçacıkları içeren fosfat bazlı bir elektrolit kullanılmıştır. Kaplamaların mikro yapılarını, fazlarını ve kimyasal bileşenlerini sırasıyla Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskopu (FESEM), X-Işını Difraktometresi (XRD), Enerji Dağılımı Spektrometresi (EDS) kullanarak incelemiştir. Korozyon davranışını incelemek için ise Ringer çözeltisi kullanarak potansiyodinamik polarizasyon testi ve Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) uygulamışlardır. Çalışmalarında ZnO parçacıklarının elektrolite ilavesiyle, elde edilen kaplamaların gözenek sayısında azalma dolayısıyla korozyon direncinin artmış olduğu sonucuna ulaşmışlardır. Ayrıca ZnO ilaveli kompozit kaplamayı kaplanmamış titanyum taban malzeme ile karşılaştırdıklarında korozyon akımı yoğunluğunda ciddi bir azalma tespit etmişlerdir. Antibakteriyel testlerin sonuçları ZnO nano parçacıklarının gram-pozitif ve gram-negatif bakteri aktivitelerini etkin bir şekilde koruyabildiğini göstermiştir. Ek olarak, nano parçacıkların konsantrasyonunun artmasıyla kaplamanın antibakteriyel etkisinin yoğunluğunun arttığını tespit etmişlerdir (Roknian vd., 2018).

Qin vd. (2018) çalışmalarında; saf titanyum alaşımı yüzeyine ZnO/WO₃/TiO₂ ilaveli kompozit kaplamalar büyütmüşlerdir. MAO kompozit kaplamaları için kullandıkları elektrolit 14 g/L Na₂PO₃, 2 g/L H₃O₄₀PW₁₂.xH₂O ve 1.5 g/L ZnO ($\approx 30 \pm 10$ nm) nano parçacıkları içermektedir. Söz konusu deneyleri üç farklı voltaj (300 V, 330 V ve 360 V) ve üç farklı kaplama süresi (5 dk, 15 dk ve 30 dk) için gerçekleştirmişlerdir. MAO kompozit kaplamaların yüzey ve kesit morfolojileri, elementer bileşimi, faz yapısı ve fotokatalitik bozulması sırasıyla SEM, EDS, XRD ve UV-Vis Spektrofotometresi ile incelemişlerdir. Elde ettikleri sonuçlar; kaplamaların pürüzlü ve gözenekli bir yapıya sahip olup, esas olarak O, Ti, P, W vb.den oluştuğunu ve bu elementlerin kaplamaların üzerinde homojen bir şekilde dağıldığını göstermektedir. XRD analizleri sonuçları, söz konusu kaplamaların temel olarak α -TiO₂ ve β -TiO₂ fazlarından oluştuğunu göstermektedir. 30 dakika boyunca 360 V'ta oluşturulan kaplamaların en yüksek aktiviteyi gösterdiğini belirlemişlerdir (Qin vd., 2018).

Zhao vd. (2016) yaptıkları çalışmada; Ti6Al4V alaşımı yüzeyine Cu₂O ve ZnO ilaveli kompozit kaplamalar büyütmüşlerdir. MAO kompozit kaplamalar için kullandıkları iki farklı elektrolit 50 g/L Na₂SiO₃'a ek olarak 4 g/L Cu₂O ve 4 g/L ZnO nano partiküllerinden oluşmaktadır. Oluşturdukları MAO kompozit kaplamaların yapısını, morfolojisini, faz oluşumunu ve kimyasal bileşimini SEM, XRD ve EDS analizi ile incelemişlerdir. MAO kompozit kaplamaların antibakteriyel özelliklerini ise Escherichia coli bakterisine maruz bırakarak değerlendirmişlerdir. Elde ettikleri sonuçlar Cu₂O ve ZnO ilavelisi ile elde edilen MAO kompozit kaplamaların olağanüstü bir antibakteriyel özelliğe sahip olduğunu göstermiştir (Zhao vd., 2016).

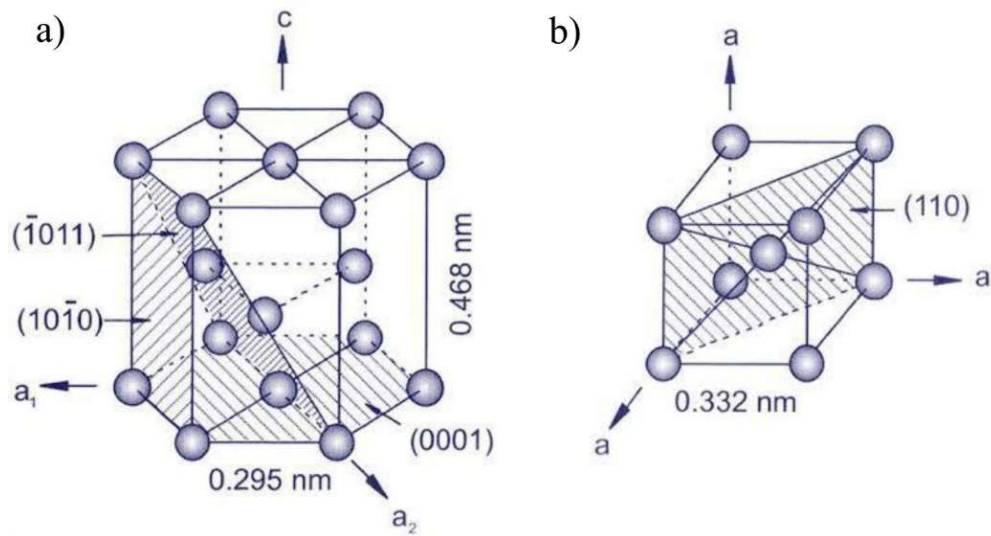
Nadimi ve Dehghanian (2021) yaptıkları çalışmalarında; Ti6Al4V alaşımı yüzeyine ayrı ayrı ZnO (25 nm) ve ZrO₂ (20 nm) nano partikül ilavesi içeren ve ZnO-ZrO₂ karışık nano partikül ilaveli MAO kompozit kaplamalar üretmişlerdir. MAO kompozit kaplamalar için kullandıkları elektrolitlerde Na₃PO₄ 10 g/L, NaOH 4 g/L, ZnO 5 g/L ve ZrO₂ 5 g/L konsantrasyonlarındadır. Söz konusu nano partikül ilavelerinin korozyon, morfoloji, ıslanabilirlik ve antibakteriyel özellikler açısından MAO kompozit kaplamalar üzerindeki etkilerini yapay vücut sıvısı çözeltisinde incelemişlerdir. Elde ettikleri sonuçlar; nano partikül ilavesinin MAO kompozit kaplamaların mikro yapısını değiştirdiğini ve taban malzemeye kıyasla korozyon direncini on iki kat artırdığını göstermektedir. Ek olarak, ZnO ve ZrO₂'lerin kan plazması ile uyumluluğu neticesinde kaplamaların antibakteriyel özelliklerinin önemli ölçüde iyileştiğini belirlemişlerdir (Nadimi ve Dehghanian, 2021).

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Titanyum ve Titanyum Alaşımları

Titanyum (Ti) elementi ilk olarak 1791 yılında William Gregor tarafından keşfedilmiştir. 1795 yılında M. H. Klaproth, Yunan mitolojisindeki Titans'ların hikâyesine dayanarak bulunan söz konusu elemente titanyum ismini vermiştir. İlk saf titanyum metali ise Amerika Birleşik Devletleri'nde 1906'da General Electric Company'de M. A. Hunter tarafından hazırlanmıştır. Ancak ticari olarak kullanımı 1950'li yıllarından itibaren başlamıştır (Lütjering ve Williams, 2003). Titanyum endüstride kullanılan mühendislik malzemeleri içerisinde, 4.51 g/cm^3 yoğunluğu ile pek çok metale kıyasla daha hafiftir. Periyodik tablonun IV B grubunda yer alan titanyum elementi; sertliği yüksek, gümüş-beyaz renkli, ergime sıcaklığı $1668 \text{ }^\circ\text{C}$, kaynama sıcaklığı $3287 \text{ }^\circ\text{C}$, atom numarası 22 ve atom ağırlığı 47.87 g/mol olan bir geçiş elementidir (Yücel, 2018; Froes, 2015).

Titanyum oda sıcaklığında sıkı paket hekzagonal (SPH) yapıya sahiptir. Yüksek sıcaklığa ulaştığında hacim merkezli kübik (HMK) yapıya dönüşmektedir. Yaklaşık $885 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de sıkı paket hekzagonal yapıdaki α fazı, hacim merkezli kübik yapıdaki β fazı halini almaktadır. $885 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıktaki bu değere " β dönüşüm sıcaklığı" adı verilir. (Leyens ve Peters, 2003; Froes, 2015). Şekil 1'de saf titanyumun α ve β fazlarının kristal ve kafes yapısı verilmiştir (Leyens ve Peter, 2003).



Şekil 1. Saf titanyumun birim hücrelerinin kristal ve kafes yapısı (a) α -titanyum (b) β -titanyum (Leyens ve Peter, 2003).

Ticari saf titanyumun bazı fiziksel ve mekanik özellikleri Tablo 1’de verilmiştir (Froes, 2015).

Tablo 1. Ticari saf titanyumun bazı fiziksel ve mekanik özellikleri (Froes, 2015).

Atom numarası	22
Atom ağırlığı	47.87 g/mol
Kaynama noktası	3287 °C
Ergime noktası	1668 °C
Özgül ısı	520 J/kg-K
Isı Kapasitesi	2.4×10^6 J/m ³ -K
Yoğunluk	4.51 g/cm ³
Kristal Yapısı (20 °C’de)	SPH
Elektrik Direnci	42 $\mu\Omega$.cm
Çekme Mukavemeti	240 MPa
Akma Mukavemeti	170 MPa
Elastisite Modülü	106 GPa
Yüzde Uzaması	%24
Kayma Mukavemeti	140 MPa
Darbe Mukavemeti	27-54 J
Poisson Oranı	0.4
Sertlik (1500 kg yükleme)	65 HB

Titanyum, düşük yoğunluğa ve yüksek mukavemete, farklı ortamlara karşı iyi korozyon ve erozyon direncine, iyi oksidasyon direncine ve yüksek sıcaklıklarda ise orta düzeyde mukavemete sahiptir. Bu durum titanyumu endüstriyel uygulamalar için çekici malzemeler sınıfına dâhil etmektedir. Titanyumu diğer hafif metallerden ayıran ve fiziksel metalurjisini hem karmaşık hem de ilginç kılan çeşitli özellikler bulunmaktadır. Örneğin; titanyum alaşımlarının akma dayanımı, kırılma tokluğu ve sürünme özellikleri büyük ölçüde arttırılabilmektedir. Periyodik tablodaki konumu nedeniyle titanyum atomunun fiziksel ve elektronik özellikleri, onu çok çeşitli alaşımlar üretmek için diğer elementlerle alaşımlamaya uygun hale getirmektedir (Joshi, 2006; Mao, 2019).

Titanyum ve alaşımları; yüksek özgül mukavemetleri, düşük yoğunlukları, güçlü darbe dirençleri, yüksek korozyon dirençleri ve yüksek ergime noktası özellikleriyle hava araçlarının motorlarında, tıbbi cihazlarda (implant, protez ve kalp kapakçığı), uzay araçlarında, roketlerde, otomotiv sektöründe, deniz araçlarında, spor ekipmanlarında (golf ekipmanlarında, tenis racketlerinde, yarış yatlarının önemli parçalarında, bisiklet aksamalarında), su altı araçları ve ekipmanlarında, genel endüstriyel ekipmanlarda ve benzer pek çok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır (Yücel, 2018; Kümmel vd., 2020; Alipal vd., 2021). Şekil 2’de titanyum alaşımları ile üretilen ekipmanlara örnekler verilmiştir.



Şekil 2. Titanyum alaşımlarının kullanım alanlarına ait bazı örnekler

Titanyum ve alaşımlarının spesifik uygulama alanlarına özgü kullanımı Tablo 2’de verilmiştir.

Titanyum alaşımları üç ana grup altında sınıflandırılabilir. Yarı kararlı β alaşımları ile α ’ya yakın alaşımlar mevcut olmasına rağmen, genel olarak; α , β ve $\alpha+\beta$ alaşımları olarak isimlendirilirler. α alaşımı adından da anlaşılacağı gibi tüm yapısında α fazı bulundurur. β alaşımlarının yapısında büyük ölçüde β fazı bulunur. $\alpha+\beta$ alaşımları ise hem β hem de α fazını yapılarında bulundurlar (Sha ve Malinov, 2009; Mao, 2019).

α titanyum alaşımları; genellikle sıcaklığın çok yüksek veya düşük olduğu çalışma şartlarında tercih edilen, saf titanyumdan daha kararlı yapıya sahip alaşımlardır. α titanyum alaşımlarının temel elementi alüminyumdur. İçerdiği ara yer atomlarından dolayı şekillendirilme kabiliyetleri zayıftır. Yüksek ve düşük sıcaklıklarda çok iyi termal özellikler sergilerler. Makine, imalat ve kimya endüstrisinde sıklıkla tercih edilirler (Joshi, 2006; Froes, 2015).

β titanyum alaşımları; büyük ölçüde β fazlarından oluşur. β alaşımları yüksek dövme, sertlik ve şekillendirme kabiliyeti özelliklerine sahiptir. Molibden takviyesi yapıldığında çok yüksek korozyon dirençlerine ulaşabilirler. Söz konusu alaşımlar yaşlandırma işleminde ince α fazının çökmesi nedeniyle çok yüksek mukavemet seviyelerine çıkabilirler. Uygun yaşlandırma sıcaklığı ve süresi optimize edildiğinde mükemmel bir kırılma tokluğu ve mukavemet kombinasyonuna sahip olurlar (Boyer vd., 1998; Joshi, 2006; Mao, 2019).

$\alpha+\beta$ titanyum alaşımları; nispeten daha kararlı olmalarının yanı sıra şekillendirme işlemlerinden sonra dahi eşit dağılım, çok iyi süneklik ve mukavemet özelliklerine sahiptirler. Isıl işlem yöntemleriyle dayanımlarının yükseltilmesi mümkündür. Gaz

türbin motorlarında, biyouyumluluk özelliklerinden ötürü biyomedikal alanlarda sıklıkla tercih edilirler. Bu alaşımların en önemli örneklerinden bir tanesi endüstride sıklıkla kullanılan Ti6Al4V alaşımıdır (Boyer vd., 1998; Joshi, 2006; Mao, 2019).

Tablo 2. Titanyum ve alaşımlarının tipik kullanım alanları (Froes, 2015).

Özellik	Tercih sebebi	Tipik uygulama alanları
Mükemmel korozyon direnci	Korozif ortamlara karşı mükemmel dayanıklılık	Isı değiştiricileri, yapı materyalleri
Hafiflik	Paslanmaz Çeliğin %60'ına eş değer hafiflik	Uçak motorları
Yüksek Mukavemet	Ticari olarak saf titanyumda 275-735 MPa, titanyum alaşımlarında ise 620-1800 MPa çekme dayanımı	
Mükemmel Elastisite	Elastisite modülü (E) paslanmaz çeliğin yaklaşık %50'sine eş değer	Golf sopası başlığı ve yaylar
Düşük sıcaklıkta mükemmel dayanıklılık	Titanyum ve alaşımları düşük sıcaklıklarda kırılma eğilimine girmezler	Sıvılaştırılmış oksijen tankları
Düşük ısı iletkenliği	Paslanmaz çelik ile aynı, alüminyumun ise yaklaşık %8'ine eş değer termal iletkenlik	Kalıp ve kesici takımlar
Kolay sıcaklık artışı	Paslanmaz çeliğin yaklaşık %60'ına eş değer ısı kapasitesi	Tencere ve kızartma tava ları
Termal büzölmeye karşı yüksek direnç	Paslanmaz çeliğin yaklaşık %50'sine eş değer termal genleşme oranları	İnşaat malzemesi, yarı iletken üretim ekipmanları
Yüksek elektrik direnci	Bakırın otuz katı elektrik direnci	Çatı elemanlarının dikiş kaynağı
Son derece düşük manyetizma	Manyetik geçirgenlik 1.00005	Elektronik cihazlar
Süper iletkenlik	Ti-Nb bazlı alaşımlar	Süper asenkron motorlar, manyetik şamandıra trenleri
Biyouyumlulukta mükemmellik	Vücutta daha az toksik yayılım	Yapay eklemler, diş kökleri, kalp kapakçıkları
Cilde karşı hassasiyet	Metal alerjilerine karşı mükemmel kontrol	Saatler ve kolyeler
Yanmaz özelliğı	Yanmaz madde olarak sertifikalandırılma	İnşaat malzemesi
Düşük radyoaktiflik	Nikel ve kromun ömründen daha kısa, demirin ömrünün yarısı	Radyoaktif atıkların bertaraf edilmesi ve depolanmasında kullanılan kaplar

α 'ya yakın titanyum alaşımlar; genellikle α alaşımlarının özelliklerini taşırlar. 500-550 °C sıcaklık değerine kadar kullanılabilirler. α alaşımlarının yüksek sürtünme direncine ve $\alpha+\beta$ alaşımlarının ise yüksek mukavemet değerlerine sahiptirler. IM834 alaşımı söz konusu alaşımlara örnek olarak verilebilir (Boyer vd., 1998; Joshi, 2006).

Endüstride sıklıkla kullanılan α , β , $\alpha+\beta$ alaşımlarının mekanik özellikleri Tablo 3'te verilmiştir. Titanyum ve alaşımlarının uygulama alanları incelendiğinde, düşük yüklü uygulamalar için ticari olarak saf (Cp) titanyumun kullanıldığı, yüksek mukavemetli uygulamalar için ise Ti-6Al-4V veya Ti-13Nb-13Zr alaşımlarının kullanıldığı görülmektedir. Cp-Ti alaşımı kullanım çeşitliliği açısından ticari titanyum alaşımları içerisinde en çok tercih edilenidir.

Tablo 3. Saf titanyum ve alaşımlarının mekanik özellikleri (McCracken, 1999).

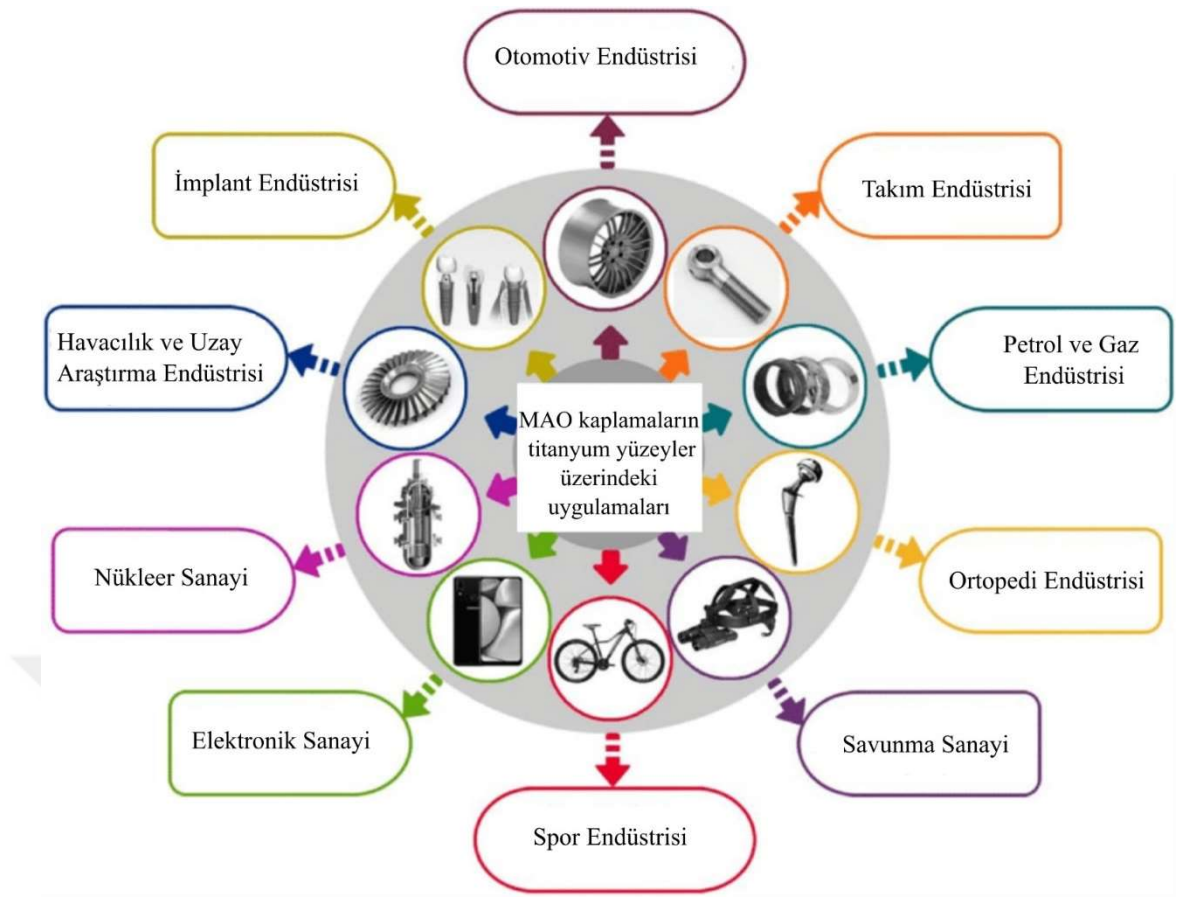
Malzeme	Elastisite Modülü (GPa)	Çekme Mukavemeti (MPa)	Akma Mukavemeti (MPa)	Birim Uzama (%)	Yoğunluk (g/cm ³)	Alaşım Tipi
Cp-Ti Grade 1	102	240	170	24	4.5	α
Cp-Ti Grade 2	102	345	275	20	4.5	α
Cp-Ti Grade 3	102	450	380	18	4.5	α
Cp-Ti Grade 4	104	550	483	15	4.5	α
Ti6Al4V-ELİ	113	860	795	10	4.4	$\alpha+\beta$
Ti6Al4V	113	930	860	10	4.4	$\alpha+\beta$
Ti-6Al-7Nb	114	900-1050	880-950	8-15	4.4	$\alpha+\beta$
Ti-5Al-2,5Fe	112	1020	895	15	4.4	$\alpha+\beta$
Ti-15Zr-4Nb-2Ta-0,2Pd	94-99	715-919	693-806	18-28	4.4	$\alpha+\beta$
Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr	80	911	864	13.2	4.4	β

2.2. Mikro Ark Oksidasyon (MAO)

MAO yöntemi genellikle geleneksel anotlama işlemleri kullanılarak anotlanması zor olan alüminyum, titanyum, magnezyum gibi hafif metallere ve alaşımlarına kolayca uygulanabilen çevre dostu, etkili ve düşük maliyetli bir yüzey iyileştirme/geliştirme yöntemidir (Walsh vd., 2009; Hussein vd., 2010). Söz konusu yöntem karmaşık formlara sahip metalik parçalar üzerinde kalın, homojen ve adhezyonu yüksek kaplamaların oluşmasına imkân tanıyan bir tekniktir (Yerokhin vd., 1999; Fattah-Alhosseini vd., 2018). Bu yöntem kompleks cihazlara gerek kalmadan uygulanan son

derece basit bir yöntem olduğundan son yıllarda ticari ve endüstriyel kullanımı hızla artmıştır. Vakum tabanlı plazma yöntemlerinde (PVD veya CVD) olduğu gibi yüksek fiyatlı cihazlara ihtiyaç duyulmaması MAO kaplamalara olan ilgiyi ve talebi her geçen gün arttırmaktadır (Hussein vd., 2013; Clyne ve Troughton, 2018).

Oksidasyon teknolojileri, titanyumun yüzeyinde doğası gereği oluşan doğal oksidi iyileştirme ve/veya geliştirme amacıyla son yıllarda sıklıkla tercih edilen yöntemler olarak göze çarpmaktadır. Titanyumun yüzeyinde oluşan oksit tabakası anataz, rutil ve brokit dahil olmak üzere titanyum oksit polimorflarından oluşur (Diebold, 2003). Rutil fazı kararlı, dayanıklı ve en yaygın titanyum oksit formudur. Anataz düşük partikül boyutlarında (< 14 nm) en kararlıdır, rutil faz ise büyük formlar halinde daha kararlıdır. Anataz daha geniş bir bant aralığı enerjisine sahip olmasına rağmen rutile göre üstün fotokatalitik aktivite gösterir. Anataz dört titanyum oksit tetragonal birim hücreye sahipken rutil iki titanyum tetragonal birim hücreye sahiptir. Bunun yanında brookite ise sekiz titanyum oksit ortorombik birim hücreden oluşmaktadır (Aliofkhazraei vd., 2021). Ayrıca, daha fazla yüzey iyileştirme ve/veya geliştirme için farklı titanyum alaşımları ve elektrolitler kullanılarak diğer alışım elementleri ve oksitlerle kaplamaların üretim yöntemleri de mevcuttur. Bu bağlamda geleneksel anotlamanın sunduğu voltajların çok daha üstüne çıkabilen MAO yöntemi; korozyon ve erozyon direnci, biyouyumluluk, yüksek aşınma direnci ve diğer istenilen yüzey özelliklerinde artan talebi karşılamak için titanyum yüzeyler üzerinde oksit seramik kaplamaların üretilmesini sağlayan olağanüstü bir yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır (Molaei vd., 2020; Pesode ve Barve, 2020; Tardelli vd., 2020). Şekil 3'te titanyum ve alaşımları yüzeyine MAO kaplamalara yönelik uygulama alanları verilmiştir (Aliofkhazraei vd., 2021).



Şekil 3. MAO kaplamaların titanyum yüzeyler üzerindeki uygulamaları (Aliofkhazraei vd., 2021).

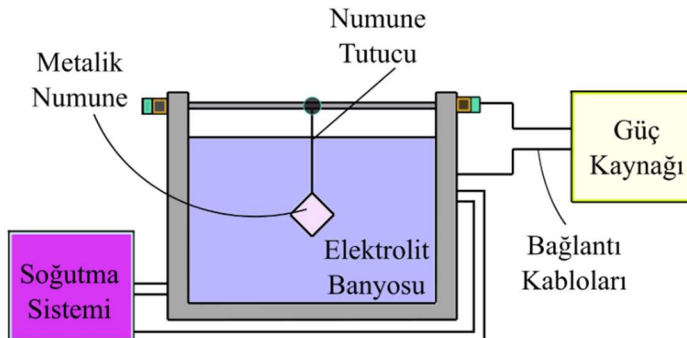
MAO yöntemi, plazma elektrolitik oksidasyonu (PEO), plazma kimyasal oksidasyonu (PCO), anodik kıvılcımlı biriktirme (ASD) ve mikro plazma anodik oksidasyonu gibi çeşitli bilimsel ifadeler ile bilinmektedir. Söz konusu yöntemler geleneksel anodik oksidasyon yönteminin geliştirilmesi ile ortaya çıkmıştır (Casula vd., 2010). Anodik oksidasyon yöntemi elektrokimyasal yolla bir metalin yüzeyinde farklı tipte koruyucu kaplamalar oluşturmak için kullanılan iyi bilinen bir yöntemdir. Anodik oksidasyon yöntemi temelde doğru akım (DC) elektroliz kullanılarak yapılır. Bu yöntemde kaplama numunesi asitli elektrolitle anot yapılır. Elektrolit olarak genelde sülfürik asit kullanılır, ancak fosforik asit, kromik asit ve diğer asitler tek başına veya bir arada kullanılabilir. Anodik oksidasyon yönteminde gerilim voltajı 20-80 volt ve akım yoğunluğu ise $1-10 \text{ A dm}^2$ 'dir. Söz konusu işlem sabit bir gerilim voltajında kontrol edilir. Anodik oksidasyon yönteminde uygulanan voltaj kırılma voltajının üstüne çıktığında oksit tabakasındaki büyüme durur. Daha fazla voltaj uygulanması sistemde gaz oluşumun artmasına ve çoğunlukla kıvılcım oluşumuna neden olur. Bu tip anodizasyon mikro ark anodizasyon veya MAO olarak tanımlanır. MAO yöntemi genellikle geleneksel anodik oksidasyonun Faraday bölgesinden yüksek basınçlı deşarj

alanına verilen yüksek voltaj koşullarında gerçekleştirilir. Uygulanan voltaj on volttan yüzlerce volta kadar yükseltilir, bu da geleneksel oksidasyonun önemli ilerleme kaydettiğini göstermektedir (Yerokhin vd., 1999; Casula vd., 2010; Hussein vd., 2013). Geleneksel anodik oksidasyon ve MAO tekniği arasında karşılaştırma Tablo 4'te verilmiştir.

Tablo 4. Geleneksel anodik oksidasyon ve MAO tekniği arasında karşılaştırma (Aliofkhazraei, 2013).

Özellik	Anodik Oksidasyon	MAO
Gerilim voltajı (V)	20-80	120-300
Akım Yoğunluğu (A/dm ²)	< 10	< 30
Taban malzeme ön işlemi	Kritik	Daha az kritik
Yaygın elektrolit	sülfürik asit, fosforik asit veya kromik asit	Nötr/alkali (pH=7-12)
Kaplama kalınlığı (μm)	< 10	< 200
Kaplama sertliği	Orta dereceli	Nispeten yüksek
Taban malzemeye karşı adhezyon mukavemeti	Orta dereceli	Çok yüksek
Sıcaklık kontrolü	Kritik (Kontrol Edilmeli)	Çok önemli değil

MAO işleminde kullanılan ekipmanların şematik görüntüsü Şekil 4'te verilmiştir. Kaplama ünitesi en basit haliyle bir AC güç kaynağı, anot, katot, elektrolit ve soğutma sisteminden oluşmaktadır (Kaplan, 2021). Yalıtımlı bir elektrolit banyosuna batırılan metalik numune anot görevini üstlenirken, elektrolit banyosunu oluşturan paslanmaz çelik tank katot olarak adlandırılır. İşlem sırasında elektrolitin belirli bir sıcaklık değerinde tutulması için çelik tank genelde bir soğutma sistemi ile soğutulmaktadır (Şüküroğlu, 2016).



Şekil 4. MAO kaplama ünitesinin şematik görüntüsü(Kaplan, 2021).

MAO işleminde dikkat edilmesi gereken en önemli nokta, işlem öncesi metalik numuneler çeşitli zımpara kâğıtları ile parlatılmalı, asetonda ultrasonik olarak yağdan

arındırılmalı ve distile su ile temizlenmelidir. İşlemden sonra ise numuneler distile su ile durulanmalı ve hava ile kurutulmalıdır.

2.2.1. MAO Kaplamanın Oluşum Mekanizması

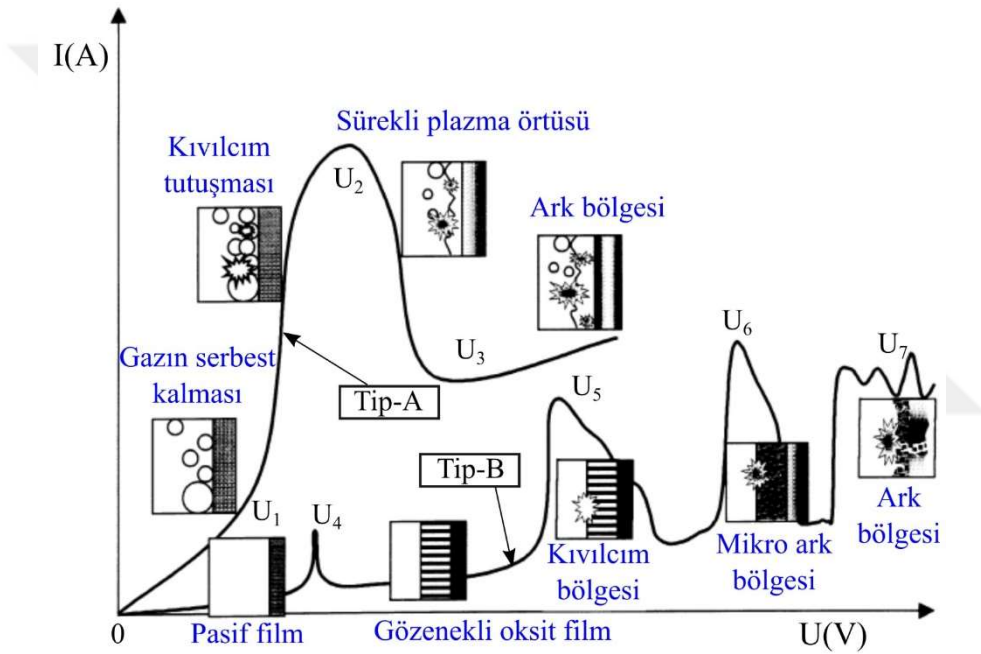
MAO kaplamanın oluşum mekanizması incelendiğinde, metalik numune elektrolit içerisine yerleştirildiği ve güç kaynağından enerji verildiği andan itibaren metalik yüzey bir yalıtkan oksit tabakası oluşturur. Oksit filmin zayıf kısımları, uygulanan voltaj kritik bir değeri aştığında bozulur ve bu da mikro ark deşarjın meydana gelmesine imkân verir. Numune yüzeyinde meydana gelen arkların olduğu söz konusu gerilim değeri, bozunum voltajı olarak ifade edilir. MAO işleminin elektriksel bozunum süreci birçok fiziksel, kimyasal ve elektrokimyasal süreci içerir. MAO işleminin oluşum mekanizması birçok bilim insanı tarafından çeşitli modeller ve hipotezler ile ayrıntılı şekilde açıklanmıştır. Ancak, bazı bilim insanları MAO sürecinin birçok oluşum aşamalarından oluşması ve oldukça karmaşık olması sebebiyle şimdiye kadar hiçbir teorisinin tüm MAO sürecini tam ve doğru şekilde açıklayamadığını ifade etmektedirler (Bridot vd., 2007; Aliofkhazraei, 2013).

MAO yöntemi Tip-A ve Tip-B olmak üzere iki farklı akım-voltaj diyagramından oluşmaktadır. Tip-A ve Tip-B akım voltaj eğrileri Şekil 5'te verilmiştir. Tip-A eğrisi anot veya katot yüzeyinden gaz çıkışının oluşması ile gerçekleşen metal-elektrolit sistemini gösterirken, Tip-B eğrisi ise oksit film oluşumunun gerçekleştiği sistemi temsil etmektedir. Nispeten düşük voltajlarda her iki sistem için elektrotun kinetiği, Faraday yasalarına uygundur. Hücrenin akım-voltaj özellikleri Ohm yasasına göre değişir (Yerokhin vd., 1999).

Tip-A akım-voltaj eğrisinde $0-U_1$ aralığı Ohm yasasına uygun davranış sergilemektedir. Burada kritik voltaj değerinin üzerine çıkmadığı süre zarfında önemli bir değişim meydana gelmez. U_1-U_2 aralığında anodik potansiyel uygulandığında akım ve voltaj potansiyel etkisinde değişir. Elektrolitin elektroda teması neticesinde U_1-U_2 aralığında potansiyeldeki artışa paralel olarak akımda da bir artış görülür. Bu durum bölgesel sıcaklık farkı oluşmasına sebep olur. Akım U_2 noktasına ulaştığında elektrot, kıvılcım başlaması ile gaz plazması ile çevrelenir. U_2-U_3 aralığında gaz plazmasının hidrodinamik kararlılığından ötürü akımda düşüş meydana gelir. U_3 noktasında ise kuvvetli kıvılcımlar oluşmaya başlar (Yerokhin vd., 1999).

Tip-B akım voltaj eğrisinde anot metalik malzeme üzerinde zaten var olan pasif oksit tabakası U_4 noktasına kadar Ohm yasasına uygun davranış göstermektedir. U_4 noktası metalik malzemenin korozyon potansiyeline denk gelen nokta olarak ifade

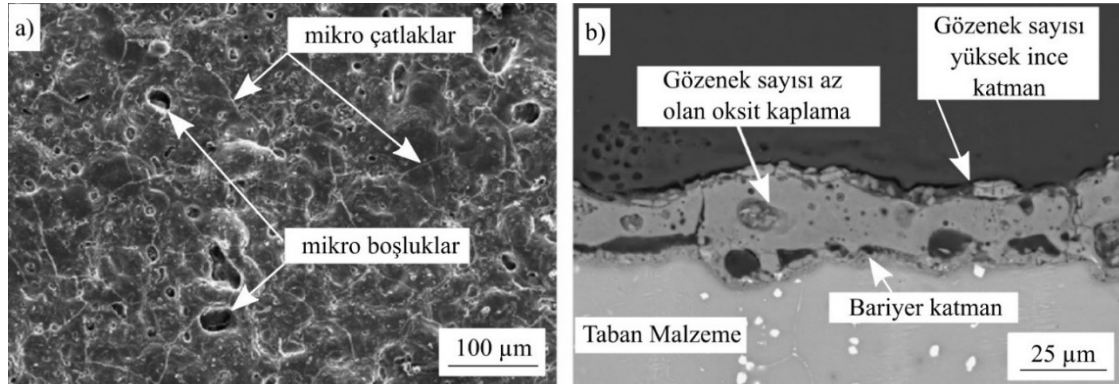
edilebilir. Potansiyel değeri bu noktaya ulaştığında pasif oksit tabakası çözünmeye başlar. Potansiyel artışına bağlı olarak U_4 - U_5 aralığında yeniden bir pasifleşme gözlemlenir ve bunun sonucunda gözenekli oksit tabakası oluşmaya başlar. U_5 noktasına ulaştığında termal iyonlaşma oluşuma bağlı olarak metalik numune yüzeyindeki film tabakasını kıran küçük kıvılcımlar gözlenir. Akımın U_6 noktasına ulaşması ile küçük kıvılcımlar giderek büyür. Bunun sonucunda mikro ark deşarjların oluşumu gözlenir. U_7 noktasına ulaşıldığında bütün film yüzeyinden taban malzemeye doğru mikro ark deşarjlar oluşur. Deşarjların şiddetinin artmasından dolayı çok güçlü kıvılcımlar meydana gelir. Bu durum pasif filmde termal çatlaklar oluşmasına neden olur (Sundararajan ve Krishna, 2003).



Şekil 5. MAO işleminde akım-voltaj grafiği (Yerokhin, 2003).

Hafif metaller üzerine büyütülen MAO kaplamaların üç katmanlı bir yapıya sahip olduğu bilinmektedir. Metalik numunenin hemen üzerinde oluşan ince bariyer tabaka, bariyer tabakanın üzerinde oluşan mikro gözenek veya mikro boşluk sayısı düşük olan ara katman ve en dış yüzeyde mikro gözenek sayısı oldukça yüksek olan ince üst katmandır. Ara katman ve iç bariyer katman oldukça yoğundur ve alt tabaka adhezyonu oldukça yüksektir (Demirci, 2013; Chen ve Fan, 2020). MAO kaplamaların yüzey morfolojisi mikro gözenekler, mikro çatlaklar ve volkanik yapıya benzer oluşumlar ile karakterize edilir (Hussein vd., 2013). Literatür çalışmaları, mikro gözeneklerin erimiş oksit ve mikro ark deşarj kanallarından dışarı atılan gaz kabarcıkları tarafından

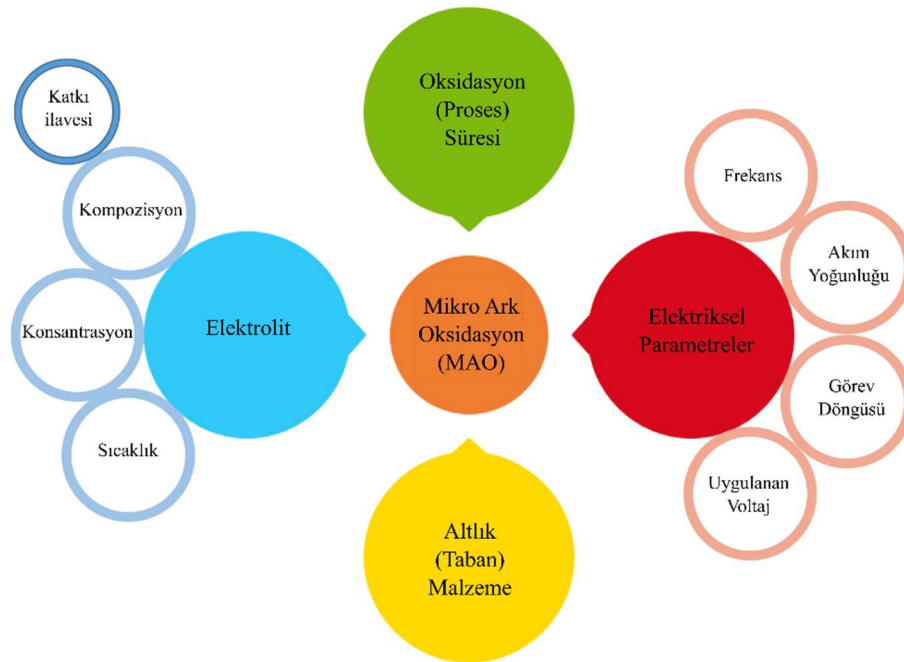
oluşturduğunu ve mikro çatlakların, erimiş oksidin nispeten soğuk elektrolit içinde hızlı katılaşması nedeniyle termal stresten kaynaklandığını göstermiştir.



Şekil 6. MAO kaplanmış numunenin a) yüzey morfolojisi b) kesit görüntüsü (Chen ve Fan, 2020).

2.2.2. MAO Yöntemini Etkileyen Parametreler

MAO yöntemi genel anlamda içsel ve dışsal birçok faktörden etkilenen çok faktörlü kontrollü bir kaplama yöntemidir. Altlık malzemelerinin ve elektrolitin bileşimleri, MAO kaplamaların yapısı ve bileşimi için önemli rol oynayan içsel faktörler olarak kabul edilirken, dışsal faktörler genellikle elektriksel parametreler, işlem sıcaklığı, oksidasyon süresi ve katkı maddelerinden oluşmaktadır (Aliofkhazraei, 2013). Şekil 7’de MAO kaplamaları oluşumuna etki eden söz konusu faktörler ayrıntılı şekilde verilmiştir.



Şekil 7. MAO kaplamaların özelliklerini etkileyen parametreler (Fattah-Alhosseini vd., 2020).

2.2.2.1. Taban Malzemesinin Etkisi

MAO yönteminde kullanılan taban malzemelerin cinsi MAO kaplamaların bileşenlerinde ve özelliklerinde önemli derecede rol oynar. Söz konusu kaplamaların baskın bileşimleri taban malzemelerine bağlıdır. Örneğin; alüminyum, magnezyum, titanyum alaşımları üzerinde oluşturulan MAO kaplamaların ana içeriği sırasıyla; Al_2O_3 , MgO ve TiO_2 'dir (Li vd., 2004). Bu nedenle farklı taban malzemeleri üzerine uygulanan MAO kaplamaların farklı özelliklere sahip olduğu bilinmektedir. Örneğin; Yerokhin ve diğerleri (1999) yayınladığı çalışmasında MAO kaplamaların sertliğinin genellikle alüminyum alaşımları üzerinde 300-2500 HV(Vickers), magnezyum alaşımları üzerinde 200-1000 HV, titanyum alaşımları üzerinde ise 300-1100 HV değerleri arasında olduğunu belirtmiştir.

2.2.2.2. Elektrolitin Etkisi

MAO yönteminde kullanılan elektrolitlerin bileşimleri MAO kaplamaların özelliklerini büyük ölçüde etkiler. Söz konusu kaplamalarda kullanılan farklı elektrolitler MAO kaplamaların farklı büyüme oranlarına, yapılarına, faz bileşimlerine ve element dağılımlarına sebep olur (Shi vd., 2009; Forno vd., 2011; Shin vd., 2011; Becerik vd., 2011).

2.2.2.3. Elektriksel Parametrelerinin Etkisi

MAO süreci ve oluşturulan kaplamaların özellikleri; akım modları, akım yoğunluğu, akım frekansı, anodik voltaj, katodik voltaj, görev döngüsü vb. dahil olmak üzere elektriksel parametrelerden büyük ölçüde etkilenir. Şekil 7'de MAO kaplamalara etki eden elektriksel parametreler bir tablo halinde verilmiştir.

Elektrot mesafesinin anot akımı üzerindeki etkisi ve dolayısıyla anot akımının MAO işlemi üzerindeki etkisi Gu vd. (2007) tarafından ayrıntılı şekilde araştırılmıştır. Bu çalışma, Na_2SiO_3 elektrolitindeki 2024 Al alaşımı üzerinde; diğer katkı maddeleri ile anot ve katot plakaları, karşı karşıya ve farklı mesafelere ayrılarak gerçekleştirilmiştir. Elde ettikleri sonuçlar anot akımının elektrotlar arasındaki mesafeden etkilendiğini ve oksidasyon verimliliği üzerinde kritik bir etkiye sahip olduğunu göstermiştir. Aynı zamanda anot akımının mesafeler arttıkça azaldığını belirlemişlerdir. Malzeme yüzeyinden geçen akım arttıkça yüzeyin daha iyi tribolojik özelliklere ve daha yüksek korozyon direncine sahip olduğunu belirlemişlerdir (Gu vd., 2007).

Huang vd. (2007) yaptıkları çalışmada, saf titanyum taban malzemeleri üzerine farklı voltajlarda oluşturulan MAO kaplamaların mekanik özelliklerini incelemişlerdir. Çalışmalarını kalsiyum tuzu ve fosfat tuzu içeren elektrolit içerisinde 240 V ile 450 V arasında farklı voltajlar kullanarak gerçekleştirmişlerdir. MAO kaplamaların bileşiminin genellikle anataz ve rutil olduğunu belirlemişlerdir. 400-450 V arasında ise yeni bir CaTiO_3 fazı elde etmişlerdir. MAO kaplamaların gözenek boyutunun uygulanan voltajın artmasıyla büyüdüğünü belirlemişlerdir. 240 V-350 V'de oluşturulan MAO kaplamaların daha yüksek voltajda hazırlanan MAO kaplamalara göre nispeten daha yüksek adhezyon mukavemetine sahip olduğunu gözlemlemişlerdir (Huang vd., 2007).

2.2.2.4. İşlem Sıcaklığının Etkisi

MAO işlemi süresince elektrolitin sıcaklığı MAO kaplamaların özelliklerini büyük ölçüde etkileyebilir. Bu durum MAO kaplamaların daha az kalınlık ve daha düşük sertliği ile sonuçlanır. Sıcaklık yüksek olursa oksit filmin çözünmesi artar ve böylece kaplama kalınlığının ve sertliğinin önemli ölçüde azalmasına neden olur. Bu nedenle MAO işlemi süresince sıcaklık kontrol edilmeli ve genellikle 20-40 °C aralığında kontrol altında tutulmalıdır (Aliofkhazraei, 2013).

Habazaki vd. (2012) çalışmalarında; titanyum alaşımı üzerinde oluşturulan MAO kaplamaların aşınma direncinin oluşumunu ve karakterizasyonu üzerindeki farklı elektrolit sıcaklıklarının etkilerini incelemişleridir. MAO kaplamaları Ti-15-3 alaşımı üzerinde $\text{K}_2\text{Al}_2\text{O}_4$, Na_3PO_4 ve NaOH elektrolitinde 5-40 °C arasında farklı elektrolit sıcaklıklarında gerçekleştirmişlerdir. En düşük sıcaklıkta elde edilen MAO kaplamaların Al_2TiO_5 ana fazına ek olarak daha yüksek konsantrasyonda $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ fazı içerdiğini daha düşük gözeneklilik, homojenlik ve yoğunluk sergilediğini ve dolayısıyla daha yüksek sıcaklıklarda elde edilen MAO kaplamalara göre daha iyi aşınma direnci gösterdiğini belirlemişlerdir (Habazaki vd., 2012).

2.2.2.5. Oksidasyon Süresinin Etkisi

MAO işleminde oksidasyon süresinin artmasıyla kaplama kalınlığı artar. Buna karşılık büyüme hızı ciddi derecede azalır. Kaplama kalitesi olarak ifade edilen kalınlık, pürüzlülük, yapışma, sertlik, aşınma direnci ve korozyon direnci gibi özellikler farklı oksidasyon süreleriyle daha optimize hale getirilebilir (Yerokhin vd., 1999; Li vd., 2019). Bu nedenle MAO işlemi için oksidasyon süreleri araştırılmalı ve optimum hale getirilmelidir.

Gu vd. (2012) yaptıkları çalışmalarında magnezyum alaşımı üzerine oluşturulan MAO kaplamaların korozyon davranışı üzerindeki oksidasyon süresi etkisini yapay kan plazması koşullarında incelemişlerdir. MAO kaplamalarını 325 V DC voltajı, 150 mA/cm² akım yoğunluğu ve 1, 3, 5 ve 8 dakikalık farklı oksidasyon sürelerinde magnezyum alaşımı üzerine büyütmüşlerdir. Kaplamaların esas olarak Mg, MgO, MgAl₂O₄ ve Mg₃(PO₄)₂'den oluştuğunu ve oksidasyon süresinin faz kompozisyonları üzerinde çok az etkisi olduğunu belirlemişlerdir. MAO kaplama yüzeyindeki mikro gözeneklerin çapının artan oksidasyon süresiyle orantılı olarak arttığını belirlemişlerdir. Ayrıca artan oksidasyon süresi boyunca kaplama kalınlığının 5 dakikaya kadar 20 µm arttığını tespit etmişlerdir. 5 dakikada kapladıkları numunenin diğer MAO oksidasyon sürelerine kıyasla daha az mikro gözenekli, nispeten pürüzsüz ve düzgün mikro yapıya sahip en kalın tabakayı gösterdiğini belirlemişlerdir. Fakat oksidasyon süresi 8 dakikaya çıkarıldığında kaplama kalınlığı azalmış ve kaplama yüzeyi daha pürüzlü hale gelmiştir. Ayrıca 5 dakikalık oksidasyon süresinde büyütülen kaplamanın kompakt ve düzgün morfolojisi nedeniyle en yüksek korozyon direncine sahip olduğu sonucuna ulaşmışlardır (Gu vd., 2012).

2.2.2.6. Elektrolit İçerisine İlave Edilen Katkı Maddelerinin Etkisi

MAO işleminde kullanılan elektrolite farklı katkı maddelerinin ilavesi kaplama sürecini büyük ölçüde etkilemekte ve kaplamaların farklı özellikler sergilemesi ile sonuçlanmaktadır (Fattah-Alhosseini vd., 2020; Kaplan vd., 2021). Fattah-Alhosseini vd. (2020) Ti ve alaşımları yüzeyine büyütülen nano ve mikro partikül içeren MAO kaplamalar üzerine yayınladığı araştırma çalışmasında; ilave edilen partiküllerin (ZnO, GO, Cu₂O, Al₂O₃, ZrO₂, SiO₂, Fe₂O₃, MgO, Cu, Zn, Co, SiN, SiC, grafit, grafen, PTFE, MoS₂, h-BN vb.) kaplamaların korozyon özellikleri üzerindeki etkisinin yanı sıra, partiküllerin kaplamalara dahil olma mekanizması ve kaplamaların faz bileşimi, mikro yapısı, pürüzlülüğü, adhezyon mukavemeti ve kaplama kalınlığı üzerindeki etkilerini ayrıntılı şekilde açıklamıştır (Fattah-Alhosseini vd., 2020).

2.2.3. MAO Yöntemi ile Oluşturulan Kompozit Kaplamalar

Son zamanlarda, düşük sürtünme özelliğine sahip MAO kaplamaları elde etmek için alternatif bir yaklaşım da, elektrolitleri katı yağlayıcı katkı maddeleri ile değiştirerek kaplamanın daha üstün özelliklere sahip olmalarının sağlanmasıdır. Bu metotta, grafit, PTFE, MoS₂ ve h-BN gibi katı yağlayıcı partiküller elektrolite eklenir ve mekanik bir karıştırma ile homojen bir şekilde dağıtılır. MAO işlemi sırasında katı

yağlayıcı partiküller elektrolitten numune yüzeyine doğru hareket eder ve yüzeyde emilir. Ardından seramik kaplamanın içine gömülerek yeni bir kompozit yapı oluşturur (Fattah-Alhosseini vd., 2020; Kaplan vd., 2021). Bu bölümde MAO kompozit kaplamalara yönelik başarılı uygulamalar kısaca paylaşılmıştır. Aliofkhazraei vd. (2010) yaptıkları bir çalışmada saf titanyum üzerine TiO_2/Si_3N_4 nano kompozit kaplama büyütmüşlerdir. Aliofkhazraei vd. (2012) yaptıkları başka bir çalışmada ise saf titanyum üzerine TiO_2/Al_2O_3 kompozit kaplamayı MAO yöntemiyle başarılı bir şekilde büyütmüşlerdir. Her iki çalışmada da kaplamalara Al_2O_3 ve Si_3N_4 ilave edilmesiyle kaplamaların aşınma direncinin ve sertliğinin önemli ölçüde arttığını belirlemişlerdir (Aliofkhazraei vd., 2010).

Hafif metaller üzerine uygulanan MAO kompozit kaplamalar sadece yapının tribolojik özelliklerini geliştirmek için değil aynı zamanda mikroyapı, korozyon, antibakteriyel kapasite, biyoaktivite, adhezyon vb. özelliklerini geliştirmek için de uygulanabilmektedir. Literatür özetinde belirtilen Fattah-Alhosseini vd. (2020)'nin titanyum ve alaşımları yüzeyine büyütülen nano ve mikro partikül içeren MAO kaplamalar üzerine yayınladığı araştırma makalesinde incelediği detaylı çalışmalar örnek olarak verilebilir (Fattah-Alhosseini vd., 2020).

2.2.3.1. Kompozit Kaplamaların Genel Yapısı

Kompozit kaplamalar; geleneksel kaplama teknolojilerinin sağladığı özellikleri karşılayabilmenin yanı sıra agresif ortamlarda sıcaklık, korozyon, aşınma, yorulma ve sürtünmenin neden olduğu zorluklar karşısında da çalışabilen üstün özelliklere sahip kaplamalar olarak endüstriyel gereksinimleri karşılamak üzere geliştirilmiştir (Makhlouf, 2011). MAO işlemlerinde bazı mikro ve/veya nano partiküllerin elektrolite eklenmesi çok amaçlı kompozit kaplamaların oluşmasına imkân tanır. Örneğin, elektrolite dahil edilen alüminyum oksit partiküller MAO doğası gereği oluşan gözenekleri doldurarak MAO kompozit kaplamanın korozyon direncini artırır, aşındırıcı iyonların penetrasyonunu azaltır ve gözenek sayısının azalmasına sebebiyet verir. Benzer şekilde Ce_2O_3 ve WS_2 ilavesi MAO kaplamanın korozyon direncini önemli ölçüde artırır (Aliofkhazraei, 2016; Wu vd., 2020). Grafit, grafen, PTFE, h-BN, MoS_2 , Al_2O_3 vb. partiküllerin elektrolite eklenmesi MAO kaplamaların tribolojik özelliklerinin gelişmesine imkân tanır (Wang vd., 2010; Kaplan vd., 2021; Küçükosman vd., 2021a; 2021b; Lv vd., 2021). ZnO ve ZrO_2 ilavesi ise MAO kaplamaların korozyon ve antibakteriyel özellikleri üzerinde olumlu yönde katkı sağladığı görülmektedir (Chen vd., 2021; Nadimi vd., 2022). Lu vd. (2016) çalışmalarında; titanyum ve alaşımları

üzerine büyütülen partikül ilaveli kompozit MAO kaplamalarının mekanik, tribolojik, katalitik, ferromanyetik, biyoaktivite, biyouyumluluk ve antibakteriyel özellikleri üzerine yapılan çalışmaları derlemişlerdir. Fattah-Alhosseini vd. (2020) son yıllarda titanyum ve alaşımları üzerine büyütülen partikül ilaveli kompozit MAO kaplamaların antibakteriyel davranışı üzerine çalışmaları incelemişlerdir.

MAO kompozit kaplamalar oluşturulurken elektrolit içerisine dahil edilen nano ve/veya mikro boyuttaki partiküllerin elektrolit içinde yeterli ve düzgün bir şekilde dağılması önemlidir. Bunu sağlamak için yeterli ve sürekli mekanik karıştırma yapılmalıdır. Bu amaçla kaplamanın yoğunluğu ve özelliklerini optimize etmek için işlem süresi sıkı bir şekilde kontrol edilmelidir. Bununla birlikte çok fazla miktarda partikül ilavesi elektrolitin orijinal özelliklerini ve tüm kaplama sürecini büyük ölçüde etkileyebilir. Bu durum, MAO kompozit kaplamalarda homojen olmama, yüksek pürüzlülük, taban malzemeye zayıf adhezyon, daha az kalınlık, daha fazla bozulma ve yanma eğilimi gibi düşük kaplama kalitesine sebebiyet verecek olumsuzlukların oluşmasına yol açabilir. Bu nedenle, elektrolite katılan katkı maddelerinin spesifik ve ideal miktarına farklı kaplama parametreleri ile karar verilmelidir (Guo vd., 2009; Mu vd., 2012; Mu vd., 2013).

2.2.3.2. Kaplamaların Adhezyonu

Kaplama ve taban malzeme arasındaki adhezyon genellikle kaplamalı mühendislik bileşenlerinin performans ve güvenilirliğinin belirlenmesinde en önemli faktördür (Chalker vd., 1991). Kaplama adhezyonu taban malzeme ile kaplama arasında oluşan ve bu iki tabakanın birbirine bağlanmasını sağlayan çekme kuvveti olarak adlandırılır. Aynı zamanda, taban malzeme ile kaplama arasındaki difüzyon ya da kaplama filminin kuvvet/alan açısından taban malzemeden mekanik olarak çıkarılmasına karşı gösterdiği direnç adhezyon olarak ifade edilebilir. Bu nedenle, kaplama ile taban malzeme arasındaki adhezyonun değeri kaplama film uygulamaları için oldukça önemlidir (Demirci, 2014; Şüküroğlu, 2016).

Kaplamaların adhezyonu yüzey enerjisine, kimyasal bağlarına, yüzey sertliğine, yüzeyin temizliğine ve mekanik mukavemetine bağlı olan karmaşık bir olaydır. Bu nedenle taban malzeme yüzeyine oluşturulan kaplamalardan mükemmel adhezyon beklenir. Kaplamanın kalitesi genel anlamda, taban malzeme yüzeyine oluşturulmuş kaplamayı taban malzemeden ayırmak için gereken enerji miktarı olan adhezyon kuvvetine bağlıdır. Bu bağlamda adhezyon mukavemeti kaplama/tabana malzeme

ikilisinin kaplama arızası göstermeden dayanabileceği maksimum kuvvet olarak ifade edilebilir (Hegemann, 2014).

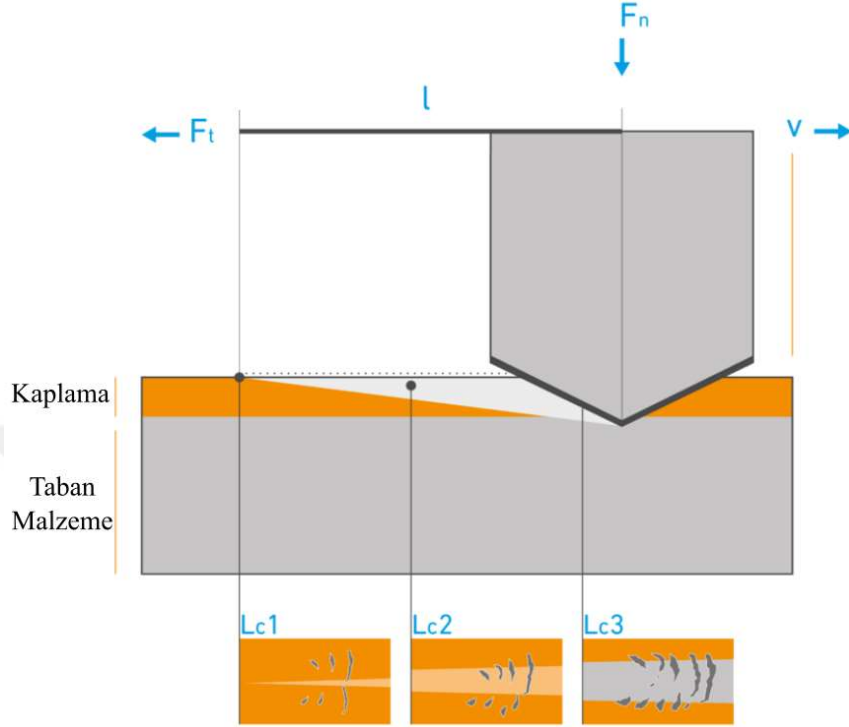
MAO kaplamaların adhezyon direncinin belirlenmesinde Scratch testi, İndentation testi, Impact testi, Lazer testi, Pull-off testi gibi çeşitli yöntemler kullanılmaktadır (Demirci, 2014). Bu yöntemler içerisindeki Scratch testi literatürde en çok tercih edilen tekniklerden biri olarak göze çarpmaktadır.

Çizik veya çizme olarak adlandırılan scratch testleri kaplamaların maruz kaldığı gerilmeler için kaplama karakterizasyonu testidir. Scratch testi kaplamaların adheziv (yapıştırıcı) ve kohesiv (yapışkan) kuvvetlerini kontrol etmek için kullanılır (Hintermann vd., 1984; Bull vd., 1990). Taban malzeme ile kaplama arasında oluşan adhezyon derecesinin ve hasar türünün belirlenmesi prensibine dayanır. Adhezyon testleri çizici Rockwell-C koni elmas batıcı uç kullanılarak sabit bir kayma hızında ve artan yük altında gerçekleştirilir. Batıcı uç doğrusal olarak artan kuvvetin etkisiyle kaplama filminin soyulmasına ve/veya kazınmasına sebebiyet vermektedir. Taban malzeme ile kaplama ara yüzeyinde oluşan adheziv veya kaplama içinde oluşan kohesiv hasar için ölçülen en düşük yük, kritik yük değeri (L_c) olarak ifade edilir. Oluşan söz konusu hasarlar optik mikroskop vasıtasıyla incelenir. Kritik yükteki kaplamanın ayrılması için gereken kuvvet miktarı kaplamanın taban malzeme üzerine olan adhezyonu olarak değerlendirilir. Kritik yük, kaplama yüzeyindeki çizilme izinin optik mikroskop ile incelenmesi sırasında ve sürtünme grafiği yardımıyla belirlenebilir. Kritik yükün yanında normal yük, sürtünme kuvveti ve Rockwell-C batıcı ucun iz derinliği de kaydedilir (Demirci, 2014).

Üç farklı standart Scratch testi prosedürleri mevcuttur. Bunlar; sabit yük çizik testi, artan yük çizik testi, çoklu yük çizik testi olarak ifade edilebilir. Taban malzemenin sertliği, kaplamanın sertliği, kaplamanın kalınlığı, kaplamanın yüzey pürüzlülüğü, yükleme oranı, batıcı ucun yuvarlatılma yarı çapı ve batıcı uç ile film arasındaki sürtünme değeri scratch testini etkileyen faktörlerdir (Hintermann vd., 1984; Demirci, 2014).

Artan yük çizik test yönteminde oluşan çatlaklar genelde üç kademede incelenmektedir. I. aşama sırasında, başka bir ifadeyle ilk yükleme yapıldığında scratch kenarlarında zik-zak şeklinde ilk çatlaklar oluşur. Buna karşılık gelen kuvvet L_{C1} kuvveti olarak ifade edilir. II. aşama yeterli büyüklüğe ulaştığında filmde ikinci tip çatlaklar meydana gelecektir. Bu tip çatlakların sebebi filmde meydana gelen kohesiv ayrılmalarıdır. Buna karşılık gelen kuvvet L_{C2} kuvveti olarak ifade edilir. III. aşamada kohesiv çatlaklardan sonra yüklemeye devam edildiğinde numunede adheziv ayrılmalar

sonucu büyük çatlaklar oluşur (L_{c3}), aynı zamanda film taban malzemeden ayrılmış olur (bk. Şekil 8). Bu değer kaplama taban malzeme arasındaki adhezyon kuvveti olarak kabul edilir. Burada; F_n normal kuvveti, L çizik uzunluğunu, F_t sürtünme kuvvetini, V test hızını, L_c ise kritik yükleri temsil eder (URL-1, 2022).



Şekil 8. Scratch testinin uygulanmasının şematik görüntüsü (URL-1, 2022).

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Taban Malzeme (Numune) Hazırlama

Taban malzeme olarak 2 mm kalınlığında 25 mm x 25 mm boyutlarında Cp-Ti alaşımı kullanılmıştır. Kullanılan malzemenin kimyasal bileşimi Tablo 5'te verilmiştir. Her bir numune ayrı ayrı farklı tane boyutlu SiC zımparalar vasıtasıyla her iki yüzeyi de yaklaşık $Ra \approx 0.18 \mu m$ pürüzlülük değerine kadar parlatılmıştır. Numunelerin pürüzlülük ölçümleri Mahr PS1 marka yüzey pürüzlülüğü ölçme cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 9'da parlatılmış numunelerin görüntüsü verilmiştir. Parlatılan numuneler aseton ve alkol ile yıkanarak kurutulmuş ve kaplama işlemine hazır hale getirilmiştir.

Tablo 5. Cp-Ti (Grade 2) alaşımının kimyasal özellikleri (URL-2, 2022).

Alaşım (% ağırlık)	Titanyum (%)	Demir (%)	Oksijen (%)	Karbon (%)	Nitrojen (%)	Hidrojen (%)
Cp-Ti	Bal.	<0.3	<0.25	<0.08	<0.03	<0.015



Şekil 9. Parlatılmış Cp-Ti alaşımı numuneleri

3.2. Elektrolit Hazırlama

Cp-Ti alaşımı üzerine MAO yöntemi ile sırasıyla TiO_2 , ZnO ilaveli TiO_2 ve h-BN ilaveli TiO_2 kompozit kaplamalarını büyütebilmek için üç farklı elektrolit hazırlanmıştır. Söz konusu elektrolitlerden; TiO_2 kaplaması için hazırlanan elektrolit A, ZnO ilaveli TiO_2 kompozit kaplaması için hazırlanan elektrolit B, h-BN ilaveli TiO_2 kompozit kaplaması için hazırlanan elektrolit ise C harfleriyle adlandırılmıştır. MAO kaplamalar için hazırlanan elektrolitlerin içerikleri Tablo 6'da verilmiştir.

Tablo 6. MAO işlemi için kullanılan elektrolitlerin içeriği

Elektrolit Tipi	Elektrolit içeriği					
	Na ₂ SiO ₃	Na ₃ PO ₄	KOH	NaAlO ₂	ZnO	h-BN
A	4 g/L	6 g/L	1 g/L	3 g/L	-	-
B	4 g/L	6 g/L	1 g/L	3 g/L	2.5 g/L	-
C	4 g/L	6 g/L	1 g/L	3 g/L	-	2.5 g/L

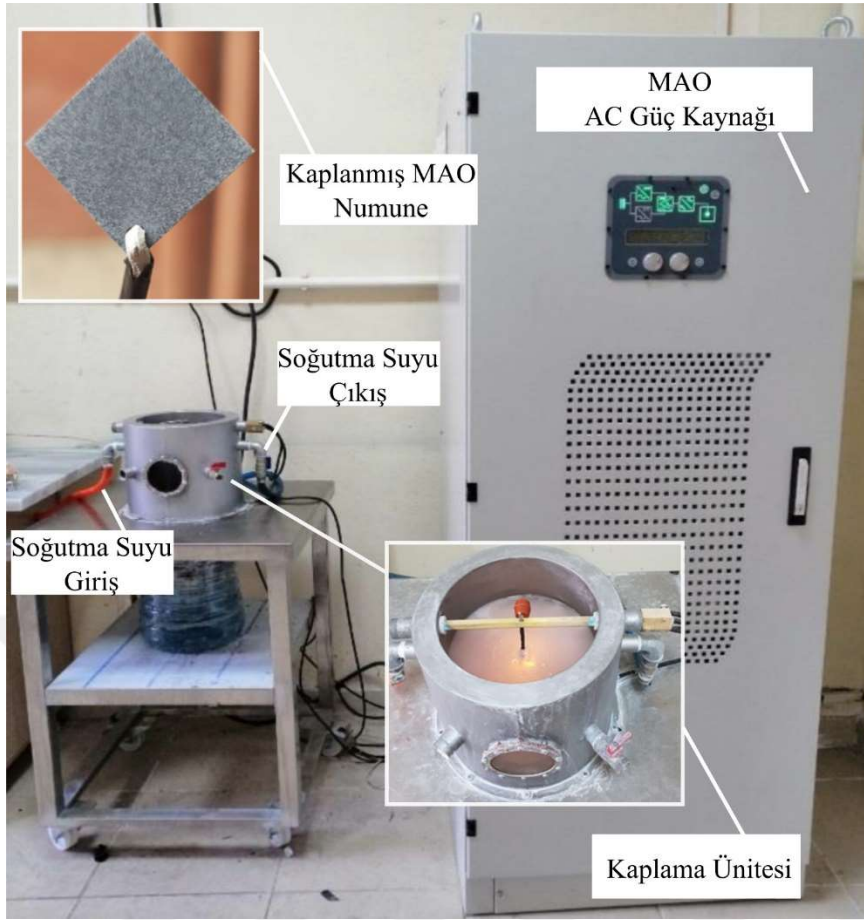
B elektrolitinde kullanılan %99.5 saflıkta ZnO partiküllerinin ortalama toz boyutları 30-50 nm iken C elektrolitinde kullanılan % 99.7 saflıkta h-BN partiküllerinin ortalama toz boyutları 790 nm'dir. Elektrolit içerisine eklenen kimyasallar ve partiküller homojen bir biçimde dağılana kadar manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Kullanılan Daihan MSH-20A marka manyetik karıştırıcının fotoğrafı Şekil 10'da verilmiştir. Karıştırma işlemi, hazırlanan her elektrolit için yaklaşık 300 dakika sürede gerçekleştirilmiştir.



Şekil 10. Elektrolitlerin hazırlanmasında kullanılan manyetik karıştırıcı

3.3. MAO Yöntemiyle Kaplamaların Büyütülmesi

Cp-Ti taban malzemeleri üzerine MAO yöntemi ile sırasıyla TiO₂ kaplamalarını, ZnO ilaveli TiO₂ ve h-BN ilaveli TiO₂ kompozit kaplamalarını büyütebilmek için kullanılan sistemin fotoğrafı ise Şekil 11'de verilmiştir. MAO kaplama sistemi; bir elektrolit banyosu, anot, katot, AC güç kaynağı ve soğutma sisteminden oluşmaktadır. Güç kaynağı elektriksel parametrelerin (akım frekansı, anodik voltaj, katodik voltaj, kaplama süresi, vuruş oranı vb.) ayarlanmasında kullanılır. Kaplama işlemi sırasında elektrolitin belirli bir sıcaklık değerinde tutulması için çelik tank sıcaklığı, bir soğutma sistemi ile kontrol altında tutulmuştur.



Şekil 11. MAO işleminde kullanılan sistem ve detay görüntüleri

MAO işlemi için belirlenen kaplama parametrelerin değerleri Tablo 7’de verilmiştir. Burada pozitif voltaj numuneye verilen anot voltajını temsil ederken, negatif voltaj paslanmaz çelik banyoya verilen katot voltajını temsil etmektedir. AC güç kaynağı kullanılarak bipolar modda kaplama işlemleri yapılmıştır. Sistem parametreleri 250 Hz, voltaj 500/-150V, kaplama süresi 15 dakika ve vuruş oranı %10 olarak belirlenmiştir. Kaplama işlemleri süresince elektrolitik çözeltilerin bozulmasını önlemek amacıyla sistem şebeke suyuyla soğutulmuştur.

Tablo 7. MAO işlemi için kaplama parametreleri

Elektrolit Tipi	Elektriksel Parametreler				
	Pozitif Voltaj (V)	Negatif Voltaj (V)	Frekans (Hz)	Kaplama Süresi (dk)	Vuruş oranı (Duty cycle)
A, B, C	500	-150	250	900 s	%10

3.4. Kaplamaların Karakterizasyonunun İncelenmesi

MAO yöntemi ile sırasıyla TiO_2 , ZnO ilaveli TiO_2 ve h-BN ilaveli TiO_2 kaplama işlemleri gerçekleştirildikten sonra numunelerin yapısal ve adhezyon özelliklerinin belirlenmesi için karakterizasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir.

3.4.1. Yapısal Analizler

Cp-Ti alaşımının ve MAO işlemleri yapıldıktan sonra kaplanan numunelerin yapıları içerisinde bulunan ve/veya kaplama sonrası oluşan ilave fazların tespit edilmesi için X-Işını Difraktometresi (XRD) kullanılmıştır. Söz konusu analizlerin yapılmasında Cu-K α kaynaklı Panalytical-Empyrean model XRD cihazı kullanılmıştır. Analizler $\lambda=1.5404 \text{ \AA}$ dalga boyunda gerçekleştirilmiştir. Kullanılan cihazın görüntüsü Şekil 12’de verilmiştir. Elde edilen yansımalar standart JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) pik değerleri ile karşılaştırılarak tespit edilmiştir.



Şekil 12. X-Işını difraktometresi (XRD) cihazı

3.4.2. SEM Ve EDS Analizleri

Cp-Ti alaşımının ve MAO işlemleri yapıldıktan sonra kaplanan numunelerin yüzey morfolojisi ve kaplama kalınlıklarının belirlenmesinde Şekil 13’te verilen FEI marka QUANTA FEG 250 taramalı elektron mikroskobu (SEM-EDS) cihazı kullanılmıştır. Cp-Ti taban malzeme yüzeyine büyütülen tüm kaplamaların kimyasal kompozisyonu ise yine aynı cihazla bütünleşik Enerji Dağılım X-Işını Spektrometresi (EDXS) ile analiz edilmiştir.



Şekil 13. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) cihazı

3.4.3. Yüzey Pürüzlülüğü Ölçümü

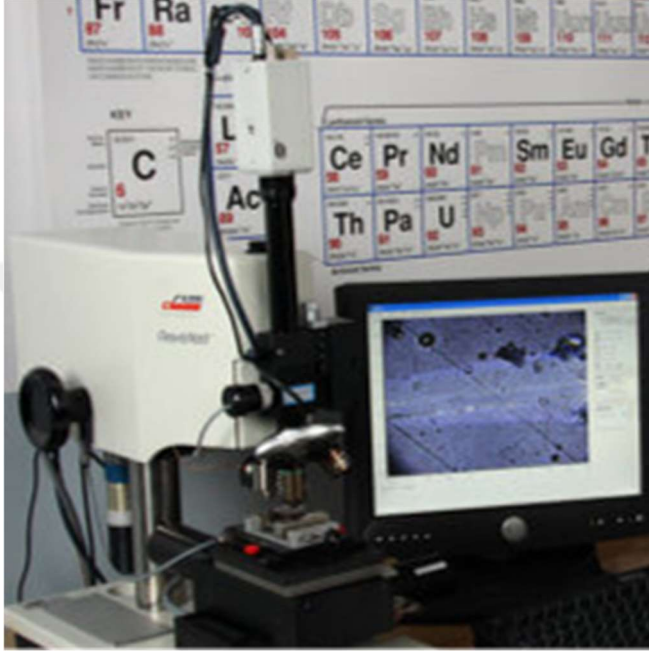
Cp-Ti alaşımının ve MAO işlemleri yapıldıktan sonra kaplanan numunelerin yüzey pürüzlülüğünün (R_a : Ortalama yüzey pürüzlülük değeri, R_z : maksimum yüzey pürüzlülük değeri) belirlenmesinde Şekil 14’te verilen MAHR marka PS1 model yüzey pürüzlülük cihazı kullanılmıştır. Kaplama yüzeyinin değerlendirilmesinde üç adet yüzey profilinin ortalaması alınmış ve pürüzlülük değerleri belirlenmiştir.



Şekil 14. Mahr Marka MarSurf PS1 yüzey pürüzlülük cihazı

3.4.4. Adhezyon Analizi

MAO işlemleri sonrası kaplanan numunelerin kaplama taban malzeme arasındaki adhezyonun belirlenmesinde Şekil 15’te fotoğrafı verilen CSM marka Revetester Çizik Test Cihazı kullanılmıştır. Numuneler 200 µm yarıçaplı Rockwell-C koni elmas batıcı uç kullanılarak 10 mm/dk bir kayma hızında ve 100 N/dk artan yük altında teste tabi tutulmuştur.

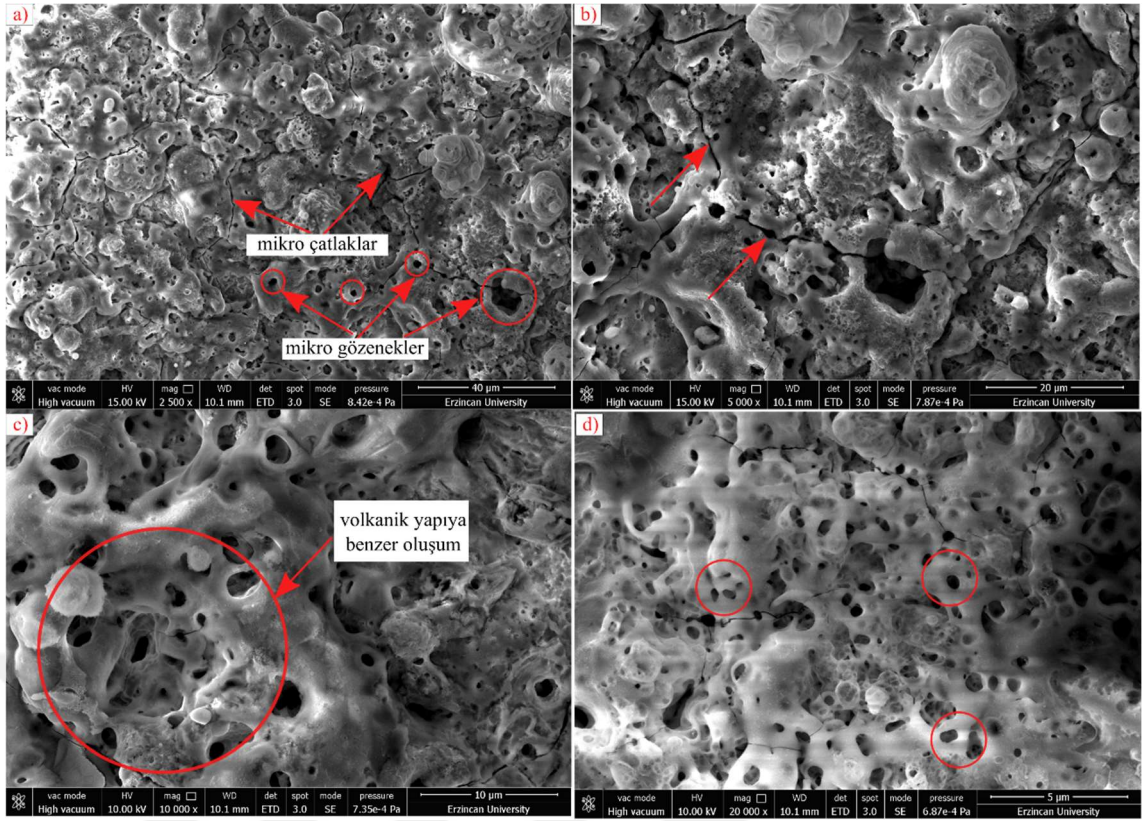


Şekil 15. CSM marka Revetester Çizik Test Cihazı

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Cp-Ti Alaşımı Üzerine Büyütülen Kaplamaların Yapısal Karakterizasyonu

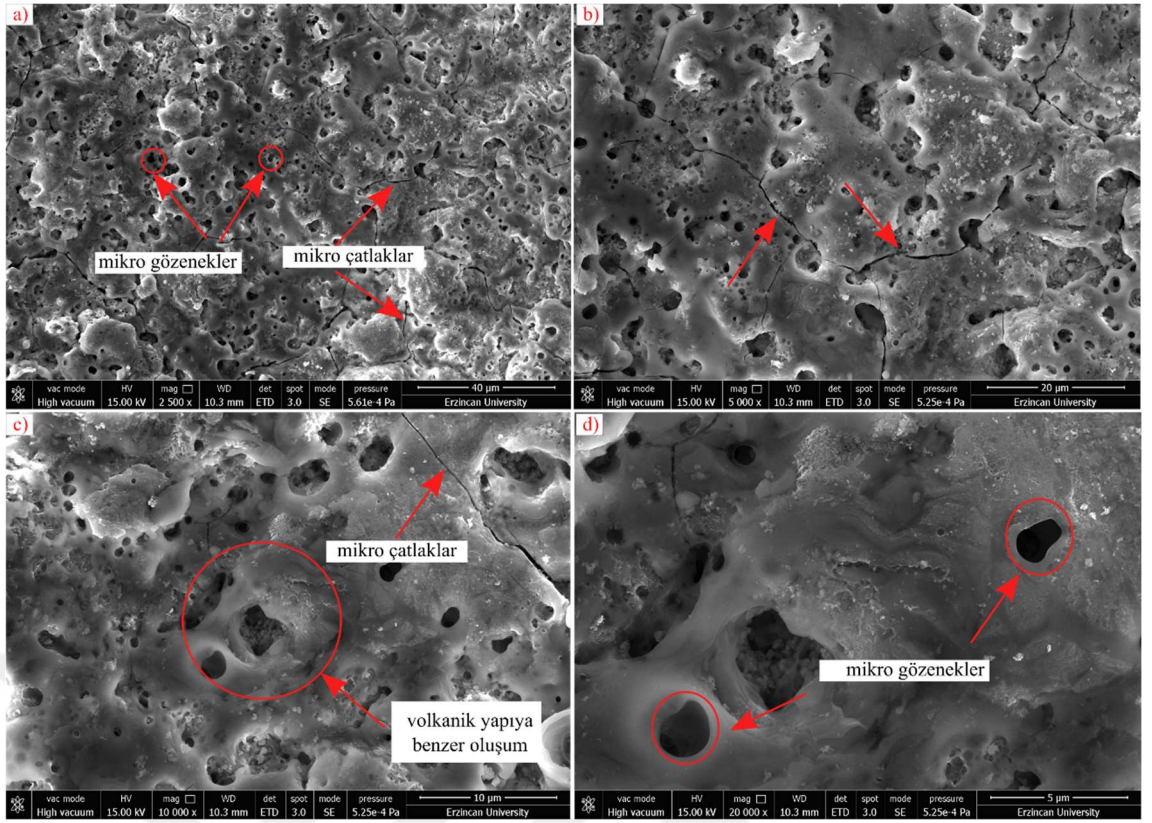
MAO yöntemi ile Cp-Ti alaşımı üzerine büyütülen TiO_2 kaplamaların, ZnO ilaveli TiO_2 kompozit kaplamaların ve h-BN ilaveli TiO_2 kompozit kaplamaların yüzey morfolojileri sırasıyla Şekil 16, Şekil 17 ve Şekil 18’de verilmiştir. Büyütülen üç farklı kaplamanın yüzey morfolojisi görüntüleri 2500x, 5000x, 10000x ve 20000x büyütmede alınmıştır. Genel olarak bakıldığında, kaplamaların farklı morfolojik özelliklere sahip oldukları söylenebilir. Şekil 16’da verilen Na_2HPO_4 , KOH ve NaAlO_2 kimyasal bileşiminden elde edilen elektrolit ile üretilen TiO_2 kaplamaya ait yüzey görüntüleri incelendiğinde, değişken boyutlarda çok sayıda mikro gözenek, mikro çatlak ve mikrodeşarjların neden olduğu volkanik yapıya benzer (Şekil 16c) oluşumlara sahip olduğu görülmektedir. Meydana gelen bu oluşumlara MAO işleminin doğasından kaynaklanan mikrodeşarjların neden olduğu literatürde vurgulanmaktadır (Shi vd., 2009; Şüküroğlu, 2017). Buna ek olarak, MAO işleminin başlangıcında oluşan çok sayıda mikrodeşarjlar sayesinde ince ve uniform bir yapı elde edildiği, devamında kaplama süresinin artırılmasıyla birlikte mikrodeşarj sayısının gittikçe azaldığı ve bireysel mikrodeşarjların başladığı, bunları takiben ise uniform olmayan daha geniş gözeneklerin oluştuğu ifade edilmektedir (Roknian vd., 2018; Fattah-Alhosseini vd., 2020). Ti6Al4V taban malzeme yüzeyine büyütülen bir literatür çalışmasında TiO_2 filmlerinin morfolojik özelliklerini incelendiğinde, titanyum yüzeyinde gözenekli bir titanya filminin oluştuğu ve filmde mikron altı ile birkaç mikron arasında değişen çaplarda çok sayıda açık mikro gözeneklerin oluştuğu görülmektedir (Shi vd., 2009). Bununla birlikte söz konusu mikro gözeneklerin dairesel bir geometriye sahip olmasının sebebinin, kaplama sürecinde oluşan bölgesel ergimeyi takiben katılaşma izinin dairesel bir yol izlemesi olduğu bilinmektedir (Wang vd., 2006; Zhang vd., 2012).



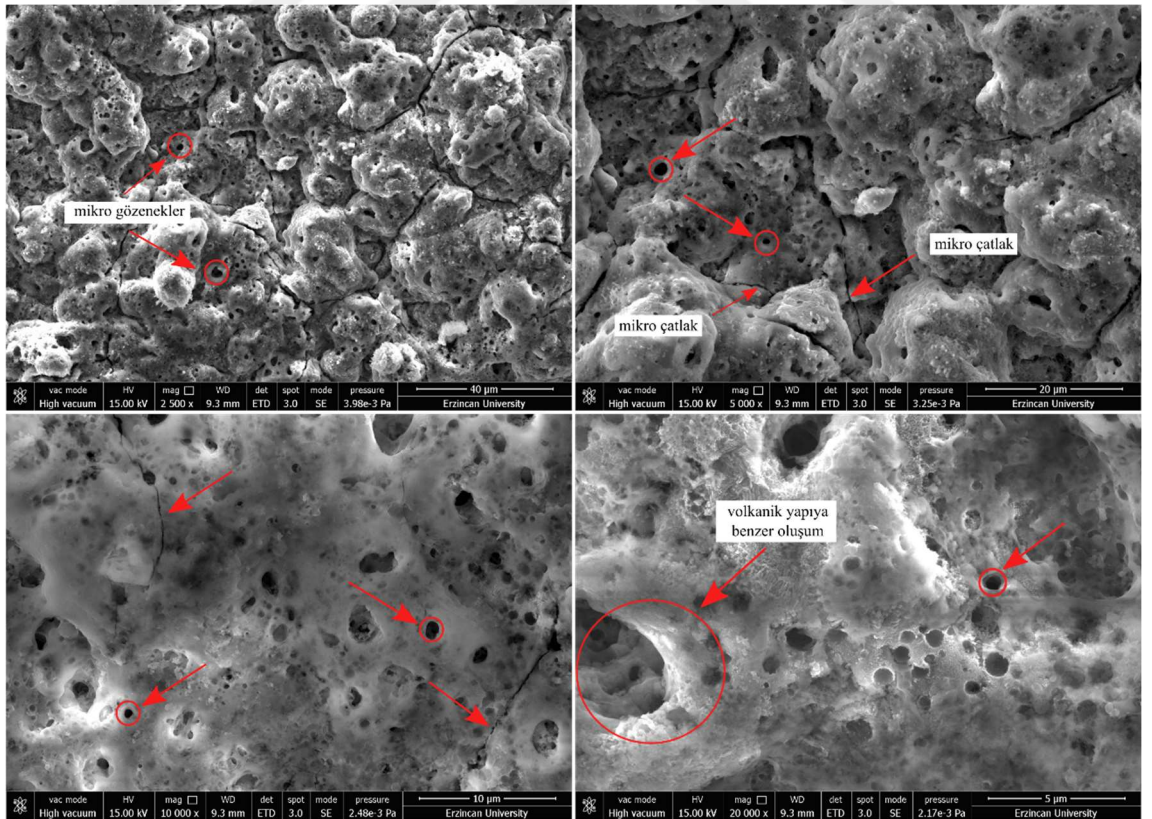
Şekil 16. Cp-Ti alaşımı üzerine MAO yöntemiyle büyütülen ilavesiz TiO_2 kaplamanın SEM görüntüleri a) 2500x, b) 5000x c) 10000x, d) 20000x

MAO kaplamaları etkileyen en önemli faktörlerden biri kaplamada kullanılan elektrolitin bileşimidir (Shi vd., 2009; Forno vd., 2009). Farklı iyonların ve partiküllerin, kaplamanın oluşum mekanizmasını ciddi ölçüde etkilediği bilinmektedir (Becerik vd., 2011). ZnO ve h-BN nano partikülleri ilaveli elektrolitlerle üretilen ZnO ilaveli TiO_2 ve h-BN ilaveli TiO_2 kompozit kaplamaların yüzey morfolojileri incelendiğinde (Şekil 17, Şekil 18), kaplamaların mikro yapısının farklılaştığı ve mikro gözenek boyutlarının azaldığı görülmektedir. Her iki durumda da, gözeneklerin nispeten daha düzgün dağılıma sahip olduğu, başka bir ifadeyle kaplama yüzeyinin daha uniform olduğu ifade edilebilir (bkz Şekil 17a, Şekil 18a). MAO işleminde kullanılan elektrolitlere ilave edilen katkı maddelerinin kaplama sürecini büyük ölçüde etkilediği ve bunun kaplamaların farklı morfolojik özellikler sergilemesi ile sonuçlandığı görülmektedir. Bu durumun büyük ölçüde elektrolitin iletkenliğinin artmasına bağlı olarak ortaya çıktığı düşünülmektedir. Elektrolitin iletkenliğinin artmasının dielektrik bozulma potansiyelinin azalmasına ve bunun da mikro gözenek sayısının azalmasına sebep olduğu destekleyici bulgulara sahip çalışmalar mevcuttur (Aliofkhazraei, 2016; Li vd., 2018; Fattah-Alhosseini vd., 2020). Elektrolite katkı maddesi eklenmesinin iki mekanizma yoluyla elektrolitin iletkenliğinin artmasına neden olabileceğini ifade

edilebilir. Bunlardan birincisi katkı maddelerinin elektriksel iletkenliğinin mevcut elektrolitinkinden daha yüksek olması, ikincisi ise eklenen partiküllerinin yerel elektrik alanında yarattığı artış ile daha hızlı bir elektrik boşalmasına sebep olmasıdır. Kaplamalardan beklenen temel özelliklerin sağlanabilmesi için söz konusu katkı maddeleri arasında doğru olanlarının seçilmesi gerekmektedir. Bununla birlikte katkı maddelerinin ancak uygun oran aralıklarında kullanılmasıyla ideal bir elektrolitik içeriği elde edilebilir. Kullanılan bu katkı maddelerin türü ve miktarı üretilen kaplamaların karakteristik özelliklerine doğrudan etki etmektedir (Roknian vd., 2018). Ayrıca elektrolite partiküllerin eklenmesi oksidasyon işlemi sırasında akımın bölgesel yoğunlaşmasını azaltarak yüzeye yayılmasını sağlar. Bunun sonucu olarak ilavesiz MAO kaplamalara göre daha homojen yüzeylerin elde edilmesi mümkündür (Kaplan vd., 2021). Şekil 17 ve 18 dikkatlice incelendiğinde, ZnO ve h-BN partikülleri ilaveli elektrolitlerle üretilen ZnO ilaveli TiO₂ ve h-BN ilaveli TiO₂ kompozit kaplamaların yüzey morfolojilerinde gözeneklerin nispeten daha düzgün dağılıma sahip olduğu görülmektedir. Hem ZnO ilaveli hem de h-BN ilaveli kompozit kaplamaların yüzeylerinde oluşan gözenek sayısı, ilavesiz kaplamalı numune yüzeyinde oluşmuş gözenek sayısına kıyasla çok daha düşüktür. Benzer şekilde ilavesiz MAO kaplamada oluşan mikro çatlaklar, hem ZnO ilaveli hem de h-BN ilaveli kompozit kaplamaların yüzeylerinde oluşan çatlaklara kıyasla daha belirgindir. Bununla birlikte, Şekil 17d ve Şekil 18d incelendiğinde h-BN ilaveli kompozit kaplamadan alınan yüzey görüntülerindeki gözenek boyutlarının ZnO ilaveli kompozit kaplamadan alınan yüzey görüntüsüne kıyasla daha küçük olduğu gözlenmiştir. Bu durum h-BN katkı maddesinin, kaplamadaki gözenekleri nispeten daha fazla doldurduğu şeklinde ifade edilebilir.

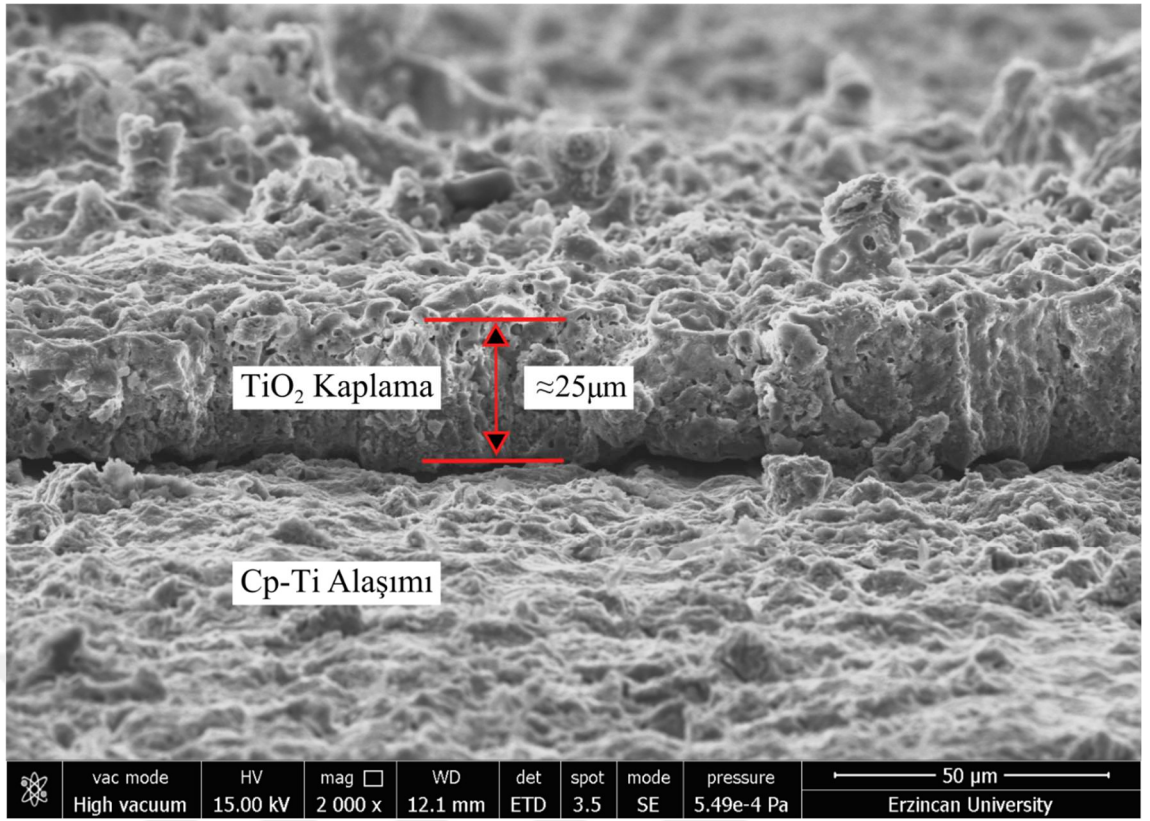


Şekil 17. Cp-Ti alaşımı üzerine MAO yöntemiyle büyütülen ZnO ilaveli TiO₂ kaplamanın SEM görüntüleri a) 2500x, b) 5000x, c) 10000x, d) 20000x

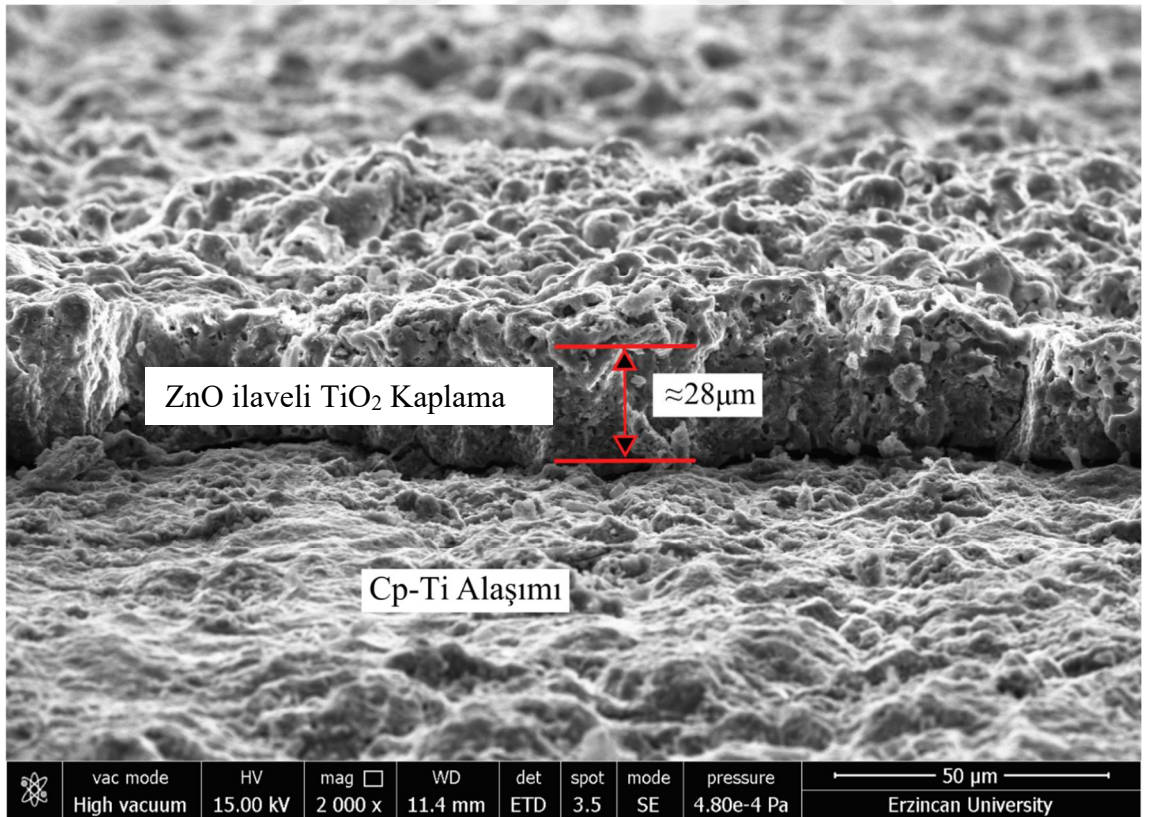


Şekil 18. Cp-Ti alaşımı üzerine MAO yöntemiyle büyütülen h-BN ilaveli TiO₂ kaplamanın SEM görüntüleri a) 2500x, b) 5000x, c) 10000x, d) 20000x

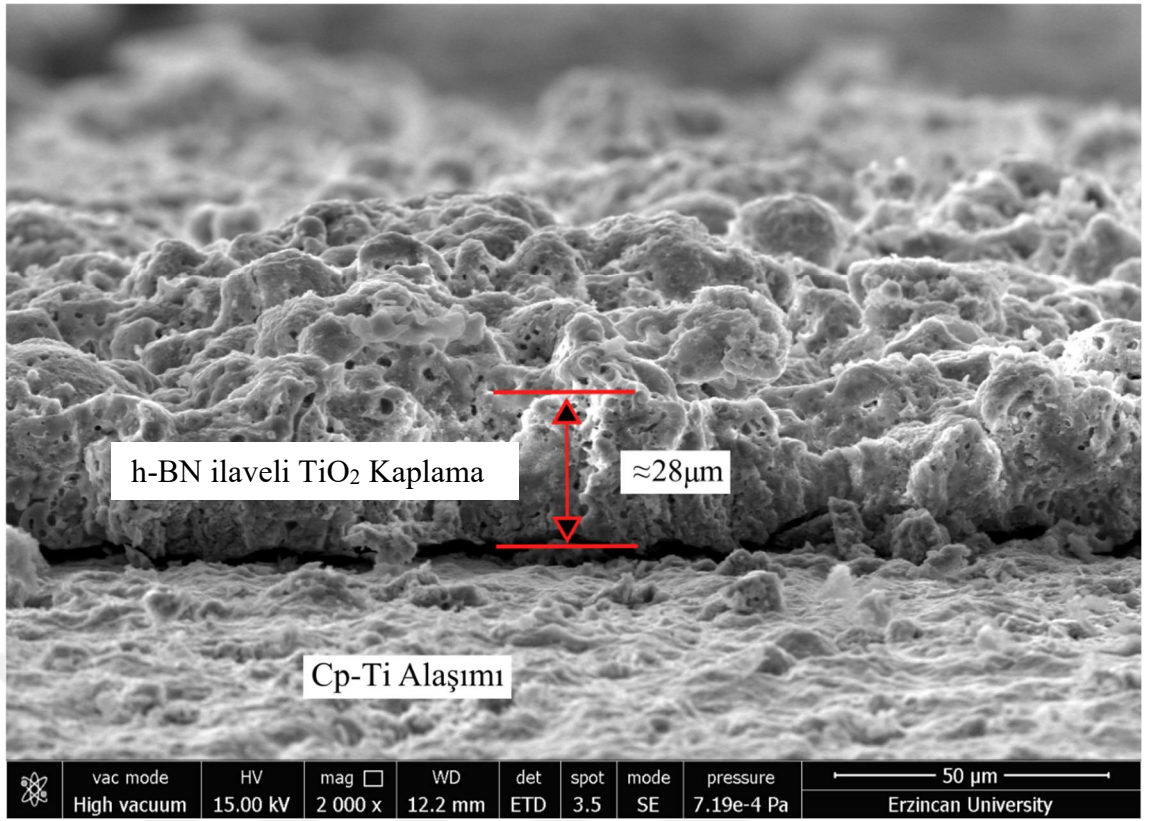
Şekil 19, Şekil 20 ve Şekil 21’de sırasıyla TiO_2 kaplamanın, ZnO ilaveli TiO_2 kompozit kaplamanın ve h-BN ilaveli TiO_2 kompozit kaplamanın kalınlığını gösteren kesit görüntüleri verilmiştir. Tüm numunelerin kaplama kalınlıklarını belirlemek için 2000x büyültmede SEM görüntüleri alınmıştır. TiO_2 kaplamanın kalınlığı yaklaşık $\approx 25\mu\text{m}$, ZnO ilaveli TiO_2 kompozit kaplamanın kalınlığı $\approx 28\mu\text{m}$ ve h-BN ilaveli TiO_2 kompozit kaplamanın kalınlığı $\approx 28\mu\text{m}$ olarak elde edilmiştir. Hem ZnO hem de h-BN partiküllerinin kaplamalardaki varlığının kaplama kalınlığı üzerinde önemli bir etkisi olmadığı tespit edilmiştir. Bu durumun; hem her iki partikülün eşit miktarlarda ilave edilmesinin yanı sıra elektrolitteki iletkenliklerinin de yakın olmasından hem de elektrolite katılan ZnO ve h-BN partiküllerinin gözeneklerin arasını doldurmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Lim vd., 2012). Nano partiküllerin elektrolite dahil edilmesi nedeniyle kaplama kalınlığının değiştiğini gösteren benzer çalışmalar bulunmaktadır (Kaplan vd., 2021; Zhao vd., 2016). Kaplama kalınlığı; taban malzemenin içeriği, katkı maddesinin içeriği, oksidasyon süresi ve frekans, akım, voltaj gibi elektriksel parametreler gibi çeşitli faktörler tarafından etkilenmektedir (Yerokhin vd., 1999; Roknian vd., 2018; Li vd., 2019). Elektrolitin içerisindeki serbest iyon miktarının artmasıyla kaplama kalınlığının belirli oranlarda artmış olduğu çalışmalar da mevcuttur (Küçükosman vd., 2021a; 2021b).



Şekil 19. Cp-Ti alaşımı üzerine MAO yöntemiyle büyütülen ilavesiz TiO₂ kaplamanın kesitinin 2000x SEM görüntüleri



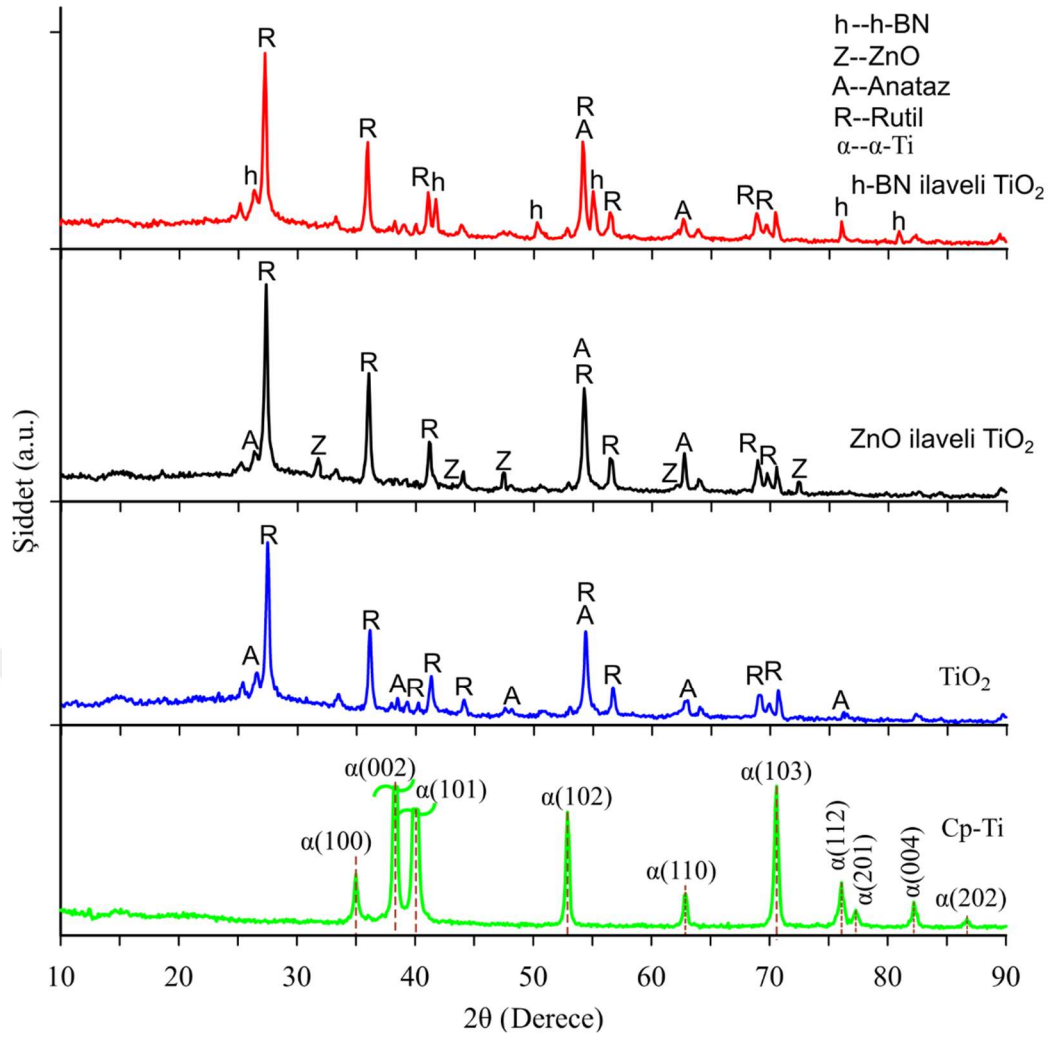
Şekil 20. Cp-Ti alaşımı üzerine MAO yöntemiyle büyütülen ZnO ilaveli TiO₂ kaplamanın kesitinin 2000x SEM görüntüleri



Şekil 21. Cp-Ti alaşımı üzerine MAO yöntemiyle büyütülen h-BN ilaveli TiO_2 kaplamanın kesitinin 2000x SEM görüntüleri

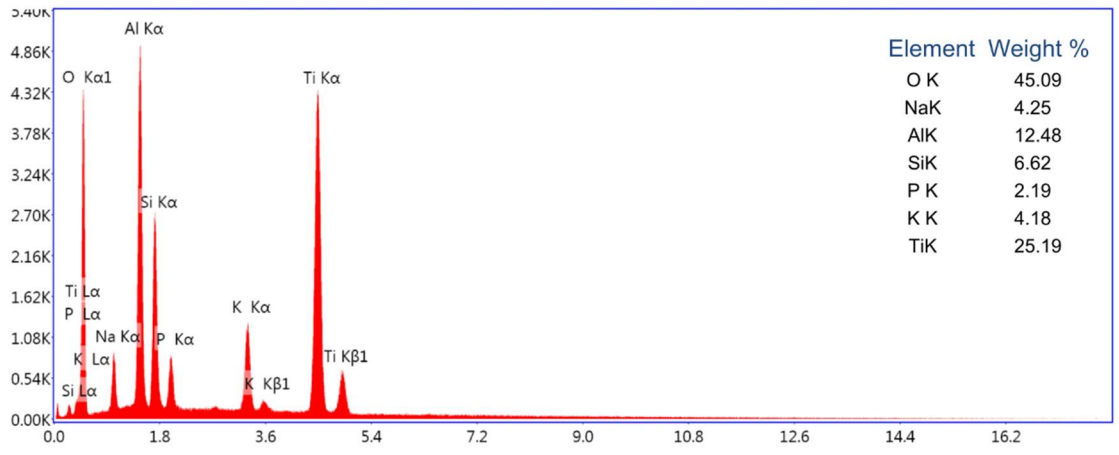
Cp-Ti alaşımının üzerine MAO yöntemi ile büyütülen TiO_2 kaplamanın, ZnO ilaveli TiO_2 ve h-BN ilaveli TiO_2 kompozit kaplamaların XRD sonuçları Şekil 22’de verilmiştir. MAO işlemine tabi tutulmayan taban malzemenin faz yapısının yansıma pikleri $2\theta \approx 35^\circ, 38.4^\circ, 40^\circ, 52.8^\circ, 62.8^\circ, 70.6^\circ, 76.1^\circ, 77.3^\circ, 82.2^\circ, 86.7^\circ$ ’de α -Ti olarak elde edilmiştir. α -Ti fazının düzlemleri ise sırasıyla (100), (002), (101), (102), (100), (103), (112), (201), (004) ve (002) şeklindedir. Tespit edilen α -Ti fazının yansıma pikleri literatür ile uyumludur (Han vd., 2015; Boonchuduang vd., 2020; Raganya vd., 2019). En yüksek yansıma piki değerleri literatürde olduğu gibi $2\theta \approx 38.4^\circ$ ve 40° ’da α -Ti olarak elde edilmiştir. MAO yöntemi ile büyütülen TiO_2 ’in farklı kristal yapılarda bulunduğu literatürde detaylı bir şekilde verilmektedir. TiO_2 ; anataz, rutil ve brookit kristal yapısında büyümektedir. Termodinamik olarak en kararlı yapı rutil fazıdır. Literatürde, düşük sıcaklıklarda yarı kararlı olan anataz fazının ve yüksek sıcaklıklarda kararlı olan rutil fazının MAO kaplamayı oluşturduğu vurgulanmaktadır (Yerekhin vd., 2002; Demirci, 2014). Bu çalışmada TiO_2 fazları; $2\theta \approx 27.5^\circ, 37.5^\circ, 40^\circ, 42^\circ, 54.5^\circ, 69^\circ, 70^\circ$ ’de rutil fazları ve $2\theta \approx 25.6^\circ, 37.5^\circ, 48^\circ$ ve 63° ’de ise anataz fazları olarak elde edilmiştir. Literatürden anataz düzlemlerinin sırasıyla $2\theta \approx 25.6^\circ$ ’de (101), $2\theta \approx 37.5^\circ$ ’de

(004), $2\theta \approx 48^\circ$ 'de (200) ve $2\theta \approx 63^\circ$ 'de (204) olduğu belirlenmiştir (Demirci, 2014; Hezam vd., 2019). ZnO ilaveli TiO_2 kompozit kaplamalarda ise $2\theta \approx 31.7^\circ$, 43.2° , 47.5° , 62.8° ve 72.5° ZnO pikleri elde edilmiştir. ZnO partiküllerinin ilavesi ile elde edilmiş XRD sonuçlarındaki pikler literatür ile uyumludur. Benzer bir çalışmada ZnO fazının düzlemlerini ise sırasıyla; $2\theta \approx 31.7^\circ$ 'de (100), $2\theta \approx 34.4^\circ$ 'de (002), $2\theta \approx 36.2^\circ$ 'de (101), $2\theta \approx 47.5^\circ$ 'de (102), $2\theta \approx 56.5^\circ$ 'de (110), $2\theta \approx 62.8^\circ$ 'de (110), $2\theta \approx 67.9^\circ$ 'da (112), $2\theta \approx 72.5^\circ$ 'de (004) ve $2\theta \approx 76.9^\circ$ 'da (202) olarak belirtilmekle birlikte ZnO fazının piklerinin neredeyse yarısından fazlası, Şekil 22'de verilen grafikteki bu çalışmada kullanılmış olan ZnO ilaveli TiO_2 kompozit kaplamada da elde edilmiştir (Ashkarran vd., 2010). Bu çalışmanın aksine, saf titanyum üzerine büyütülmüş ZnO nano partikül ilaveli TiO_2 kompozit kaplamaların faz yapılarının incelendiği bir çalışmada; ana fazlar olan titanyum, rutil ve anatazın mevcut olmasına rağmen ZnO fazının, yaptıkları tüm kaplamalarda, içeriğinin düşük olması sonucuna bağlanmış olarak tespit edilemediği görülmektedir (Roknian vd., 2018). Kullanılan katkı maddelerinin kaplamadaki anataz ve rutil oranını değiştirdiği, anataz fazının belirgin bir artış gösterdiği, buna karşılık rutil fazının ise azaldığı çalışmalar da mevcuttur. Bu durum; rutilin tüm sıcaklıklarda termodinamik olarak kararlı olması, buna karşılık anataz fazının yarı kararlı olması ile açıklanabilir (Zhao vd., 2016). MAO işleminin başında oluşan anataz'ın atomik bağları koptuğunda dönüşüm, zamana bağlı olduğunu kanıtlayarak anataz'dan rutil'e şeklinde gerçekleşmektedir. Başka bir ifadeyle, anataz oluşumu rutile göre nispeten daha kolaydır (Hanaor ve Sorrell 2011). Bu çalışmadaki, aynı şartlar altında büyütülmüş h-BN ilaveli TiO_2 kompozit kaplamaların XRD sonuçları incelendiğinde; diğer kaplamalarda olduğu gibi kararlı rutil fazının yüksek yoğunluklarda yansıdığı tespit edilmiştir. h-BN piklerinin ise $2\theta \approx 26.9^\circ$, 41.8° , 50.3° , 55.2° , 75.9° ve 82.1° 'de elde edildiği görülmektedir. Literatürdeki h-BN fazlarının kristalografisi ise sırasıyla (002), (100), (102), (004), (110) ve (112) şeklinde verilmiştir (Yuan vd., 2012). Benzer bir çalışmadaki, TC4 titanyum alaşımı üzerine büyütülmüş h-BN ilaveli TiO_2 kompozit kaplamalardan alınan XRD sonuçlarındaki h-BN pikleri ile yapmış olduğumuz çalışmadaki pikler birbiri ile uyumludur (Chen vd., 2022). Literatürdeki başka bir çalışmada, ZA27 alaşımı üzerine büyütülmüş h-BN ilaveli Al_2O_3 kompozit kaplamalardaki h-BN katı yağlayıcısına ait pikler; $2\theta \approx 41.8^\circ$, $2\theta \approx 50.3^\circ$, $2\theta \approx 55.2^\circ$ ve $2\theta \approx 75.9^\circ$ şeklinde olup bu çalışmada elde edilmiş değerleri destekler niteliktedir (Kaplan vd., 2021).

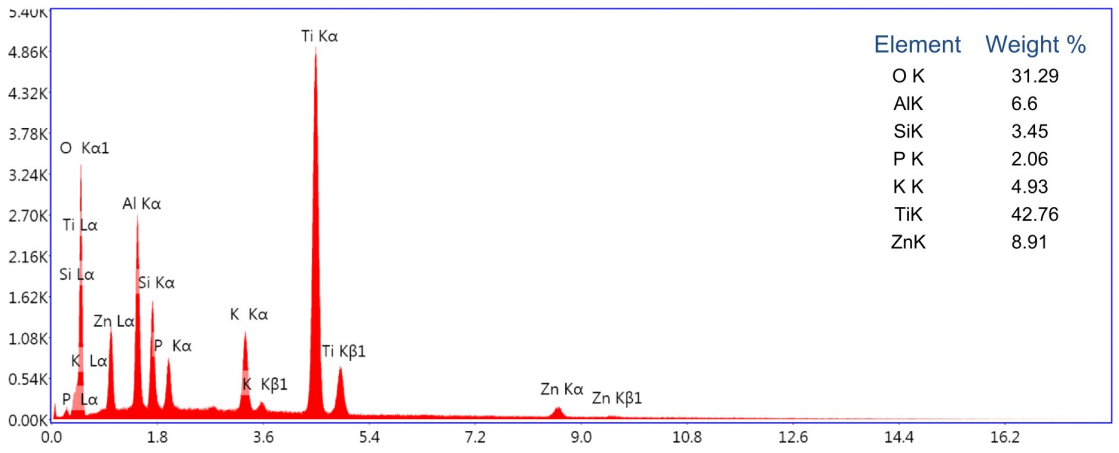


Şekil 22. MAO yöntemi ile Cp-Ti alaşımı üzerine büyütülen kaplamaların XRD grafikleri

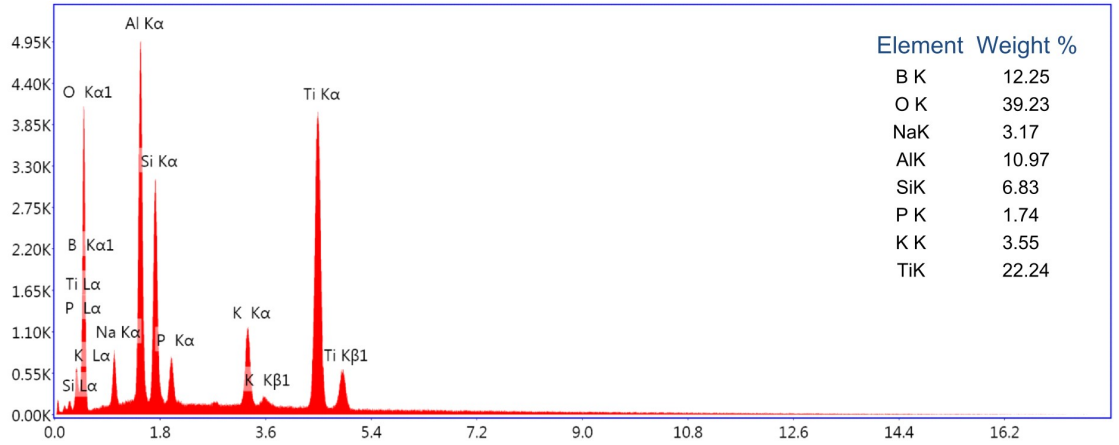
Cp-Ti alaşımı üzerine MAO yöntemi ile büyütülen TiO_2 kaplamanın, ZnO ilaveli TiO_2 ve h-BN ilaveli TiO_2 kompozit kaplamaların EDS analiz sonuçları Şekil 23, Şekil 24 ve Şekil 25'te sırasıyla verilmiştir. Kaplamaların yüzeyinden alınan EDS analizlerine göre; tüm kaplamalarda Ti, Na, Al, Si, P, K ve O elementlerine rastlanmıştır. Titanyum altlık malzemeden gelirken, yüzeyde tespit edilen diğer elementler elektrolit içerisinde bulunan kimyasallardan gelmektedir. Ayrıca Ti ve O'nun varlığının yüksek olması kaplamalarda TiO_2 'in büyütüldüğünü desteklemektedir. Bununla birlikte; ZnO ilaveli TiO_2 kompozit kaplamanın EDS analizi incelendiğinde (Şekil 24) ZnO'un varlığı, h-BN ilaveli TiO_2 kompozit kaplamanın EDS analizi incelendiğinde (Şekil 25) ise B'un varlığı göze çarpmaktadır. Hem Şekil 22'deki XRD analizi sonuçları hem de Şekil 24 ve Şekil 25'teki EDS analizi sonuçları iki farklı katkı maddesi ile oluşturulan kompozit kaplamaların Cp-Ti alaşımı üzerine başarılı bir şekilde büyütüldüğünü desteklemektedir.



Şekil 23. MAO yöntemi ile Cp-Ti alaşımı üzerine büyütülen TiO_2 kaplamanın EDS analizi



Şekil 24. MAO yöntemi ile Cp-Ti alaşımı üzerine büyütülen ZnO ilaveli TiO_2 kaplamanın EDS analizi



Şekil 25. MAO yöntemi ile Cp-Ti alaşımı üzerine büyütülen h-BN ilaveli TiO_2 kaplamanın EDS analizi

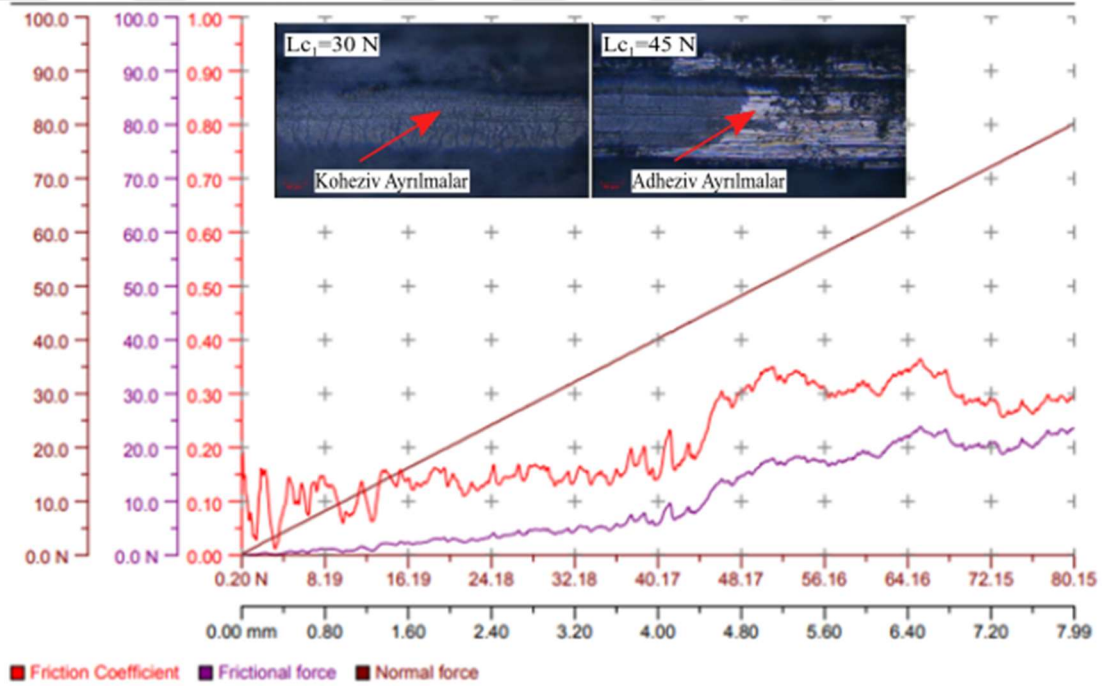
4.2. Cp-Ti Alaşımı Üzerine Büyütülen Kaplamaların Adhezyon Testi Analizi

Cp-Ti alaşımı üzerine büyütülen TiO_2 kaplamanın, ZnO ilaveli TiO_2 ve h-BN ilaveli TiO_2 kompozit kaplamaların adhezyon özelliklerini belirlemek için yapılan çizme testi sonucunda elde edilen sürtünme katsayısı, sürtünme kuvveti, normal kuvvet yük grafikleri ve ışık mikroskobu görüntüleri Şekil 26, Şekil 27 ve Şekil 28’te sırasıyla verilmiştir. Kaplamaların adhezyon test sonuçlarının değerlendirilebilmesi için aşağıda bilgilerin eksiksiz bir biçimde bilinmesi gerekir. Bu bağlamda, kaplamalardaki adhezyon hasarları bası gerilmelerinin kritik bir değeri aşması sonucunda meydana geldiği söylenebilir (Xie ve Hawthorne, 2001). Oluşan çatlaklar çizik testinde üç kademedeyi incelenmektedir. İlk yükleme yapıldığında çizik yolu üzerinde zik-zak şeklinde ilk çatlaklar meydana gelmekte olup buna karşılık gelen kuvvet L_{c1} kuvveti olarak belirlenmektedir. İkinci aşama yeterli büyüklüğe ulaştığında kaplamada ikincil tip çatlaklar oluşmaktadır. Bu tip çatlakların sebebi kaplamada meydana gelen koheziv ayrılmalarıdır. Bu hasar türü, kaplamada kohesiv hasar olarak ifade edilmekle birlikte buna karşılık gelen kuvvet L_{c2} kuvvetidir. Üçüncü aşamada, yüklemeye devam edildiğinde kaplamada büyük çatlaklar oluşmaya başlamaktadır. Aynı zamanda kaplama taban malzemeden ayrılmış olur. Buna karşılık gelen kuvvet ise L_{c3} kuvvetidir. Bu değer kaplama ile taban malzeme arasındaki adhezyon kuvveti olarak kabul edilir. Bazı uygulamalarda L_{c2} kuvveti ile L_{c3} kuvveti aynı değer olarak kabul edilmektedir (Xie ve Hawthorne, 2001). Şekil 8 dikkatli incelendiğinde, tanımlanan L_{c2} kuvvetinin bittiği andaki kuvvet değeri ile L_{c3} kuvvetinin başladığı kuvvet değeri aynıdır. Buradaki asıl dikkat edilmesi gereken durum kaplamanın taban malzemeden ayrıldığı kuvvetin belirlenebilmesidir. Bununla birlikte, test sırasında seçilen kritik yük, test koşulları (çizme hızı, yükleme hızı, batıcı uç yarıçapı) ayrıntılı bir şekilde belirtilmelidir (Steinmann, 1987). Bu çalışmada, adhezyon testleri 200 μm yarıçaplı Rockwell-C koni elmas batıcı uç kullanılarak sabit bir kayma hızında ve artan yük altında gerçekleştirilmiştir. TiO_2 kaplamalar için kritik yük değeri L_{c3} değeri 45 N iken, ZnO ilaveli TiO_2 kaplamalar için 80 N ve h-BN ilaveli TiO_2 kaplamalar için ise 120 N olarak elde edilmiştir. Elde edilen yük değerleri Tablo 8’de ayrıntılı olarak verilmiştir. Tüm kaplamalar incelendiğinde en yüksek adhezyon mukavemeti (kritik yük değeri) h-BN ilaveli TiO_2 kompozit kaplaması için elde edilirken en düşük adhezyon mukavemeti ise TiO_2 kaplama için elde edilmiştir. Çizme testinden elde edilen değerler, yüzey morfolojisinde elde edilen sonuçları destekler niteliktedir. Nitekim h-BN ilaveli TiO_2 kompozit kaplamadan elde edilen adhezyon mukavemetinin diğerlerine göre daha

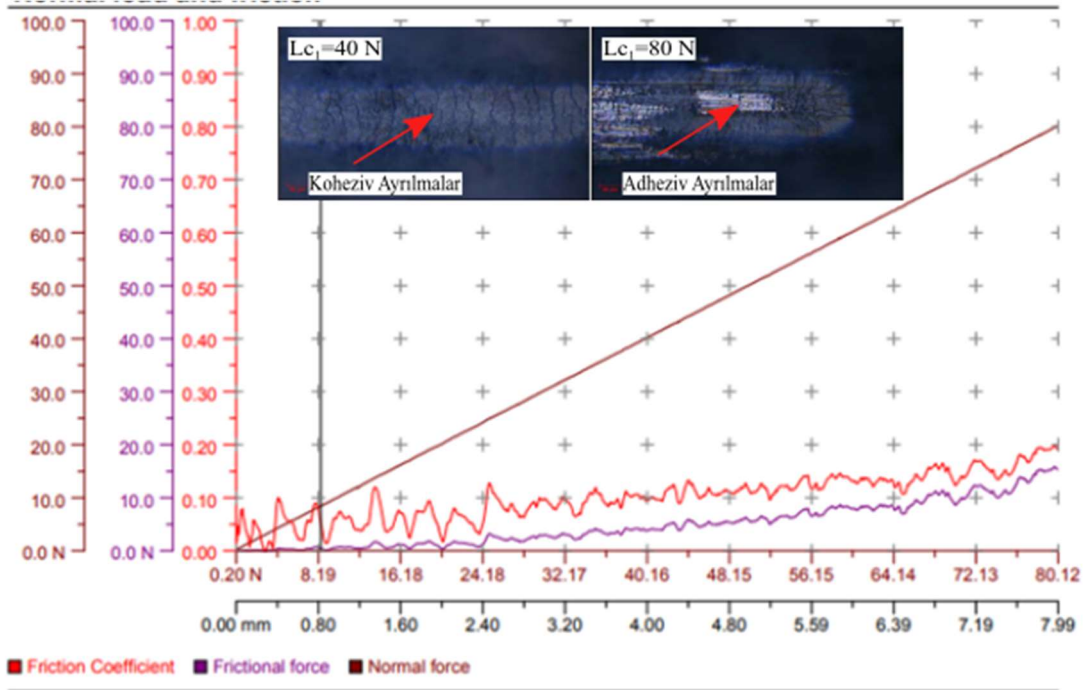
yüksek olduğunu görülmektedir. Bunun sebebinin h-BN partiküllerinin kaplamadaki mikro gözenekleri ZnO ilaveli TiO₂ kompozit kaplamaya nazaran daha fazla doldurması ve bunun sonucunda daha homejen bir kaplama elde edilmesi olduğu söylenebilir. Ayrıca bu durum mevcut literatürde, h-BN partiküllerinin katı yağlayıcı özelliğinin kaplamada düşük bir sürtünme katsayısı ve aşınma oranına sebebiyet vermesi ve sertliği iyileştirmesinden kaynaklı olduğu şeklinde vurgulanmaktadır (Jirasak vd., 2013; Fattah-Alhosseini vd., 2020; Gu vd., 2022; Zhu vd., 2022).

Tablo 8. MAO kaplamalarının kritik yük değerleri

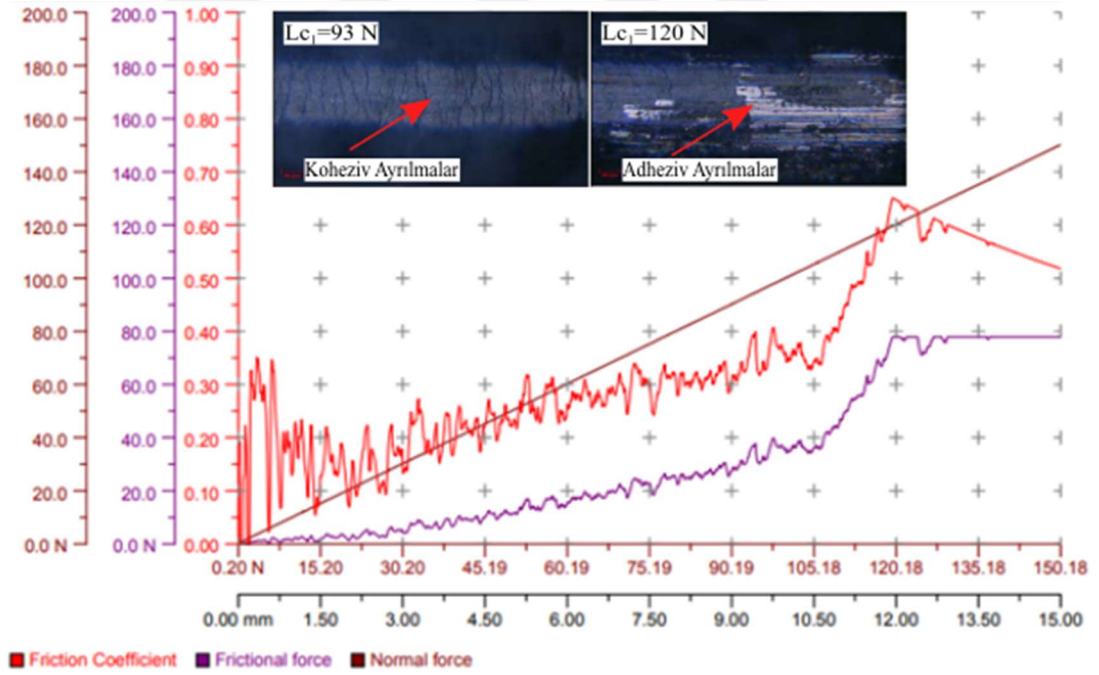
Kritik Yükler	Kaplama Çeşitleri		
	TiO ₂	ZnO ilaveli TiO ₂	h-BN ilaveli TiO ₂
Lc₁ Kritik Yük (N)	30	40	93
Lc₂ Kritik Yük (N)	45	80	120



Şekil 26. MAO yöntemi ile Cp-Ti alaşımı üzerine büyütülen TiO₂ kaplamanın adhezyon özelliklerinin analizi



Şekil 27.MAO yöntemi ile Cp-Ti alaşımı üzerine büyütülen ZnO ilaveli TiO₂ kaplamanın adhezyon özelliklerinin analizi



Şekil 28.MAO yöntemi ile Cp-Ti alaşımı üzerine büyütülen h-BN ilaveli TiO₂ kaplamanın adhezyon özelliklerinin analizi

5. SONUÇLAR

Bu çalışmada MAO yöntemi ile Cp-Ti alaşımı üzerine sırasıyla büyütülen TiO₂ kaplamaların, ZnO ilaveli TiO₂ ve h-BN ilaveli TiO₂ büyütülmüş kompozit kaplamaların yapısal özellikleri ve taban malzeme ile kaplamalar arasındaki adhezyon davranışı incelenmiştir. Çalışma ile elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir:

- MAO yöntemi ile Cp-Ti alaşımı üzerine büyütülen TiO₂ kaplamaların yüzey morfolijisi incelendiğinde; kaplamanın yüzeyin her noktasına homojen bir şekilde büyütüldüğü tespit edilmiştir. TiO₂ kaplamaların, değişken boyutlarda çok sayıda mikro gözenek, mikro çatlak ve mikrodeşarjların neden olduğu krater benzeri yapılara sahip olduğu görülmüştür.
- Hem ZnO ilaveli elektrolitlerle üretilen kompozit kaplamaların hem de h-BN ilaveli elektrolitlerle üretilen kompozit kaplamaların yüzey morfolojileri incelendiğinde, ilavesiz TiO₂ kaplamaya göre gözeneklerin daha küçük çaplara ve daha düzgün dağılıma sahip oldukları ve yüzeyin oldukça homojen olduğu tespit edilmiştir.
- Kaplama kalınlıklarının belirlenmesi amacıyla alınan SEM görüntüleri; TiO₂ kaplamanın kalınlığının $\approx 25\mu\text{m}$, ZnO ilaveli TiO₂ kompozit kaplamanın kalınlığının $\approx 28\mu\text{m}$ ve h-BN ilaveli TiO₂ kompozit kaplamanın kalınlığının $\approx 28\mu\text{m}$ olduğunu göstermektedir.
- Hem h-BN ilaveli hem de ZnO ilaveli kompozit kaplamaların yüzeylerinde oluşan gözenek miktarının, ilavesiz kaplamalı numune yüzeyinde oluşmuş gözenek miktarına kıyasla çok daha düşük olduğu tespit edilmiştir.
- XRD analizleri sonucunda büyütülen kaplamalarda TiO₂ fazları; $2\theta \approx 27.5^\circ$, 37.5° , 40° , 42° , 54.5° , 69° , 70° 'de rutil fazları ve $2\theta \approx 25.6^\circ$, 37.5° , 48° ve 63° 'de ise anataz fazları olarak elde edilmiştir. ZnO pik değerleri; $2\theta \approx 31.7^\circ$, 43.2° , 47.5° , 62.8° ve 72.5° 'de elde edilmiştir. h-BN pik değerleri ise $2\theta \approx 26.9^\circ$, 41.8° , 50.3° , 55.2° , 75.9° ve 82.1° 'de elde edilmiştir.
- EDS analizleri sonucunda, büyütülen tüm kaplamalardan alınan verilere göre Ti, Na, Al, Si, P, K ve O elementleri tespit edilmiştir. Burada titanyumun altlık malzemeden geldiği, yüzeyde tespit edilen diğer

elementlerin ise elektrolit içerisinde bulunan kimyasallardan geldiği sonucuna varılmıştır. Hem Ti ve O'nun varlığı hem de ZnO ve B'un varlığı; TiO₂ kaplamanın, ZnO ilaveli TiO₂ kompozit kaplamanın, h-BN ilaveli TiO₂ kompozit kaplamanın MAO yöntemiyle Cp-Ti alaşımı yüzeyine başarılı bir şekilde büyütüldüğünü göstermektedir.

- Çizik testi sonuçlarına göre TiO₂ kaplamalar için kritik yük değeri L_{c3} değeri 45 N iken, ZnO ilaveli TiO₂ kaplamalar için 80 N ve h-BN ilaveli TiO₂ kaplamalar için ise 120 N olarak elde edilmiştir. Tüm kaplamalar incelendiğinde en yüksek adhezyon mukavemeti (kritik yük değeri) h-BN ilaveli TiO₂ kompozit kaplaması için elde edilirken en düşük adhezyon mukavemeti ise TiO₂ kaplama için elde edilmiştir.



KAYNAKÇA

- Aliofkhazraei, M. (2013). *Modern Surface Engineering Treatments*. Rijeka, Croatia: InTech. doi:10.5772/50647.
- Aliofkhazraei, M. (2016). *Handbook of Nanoparticles*. Tehran, İran: SpringerReference. doi:10.1007/978-3-319-15338-4.
- Aliofkhazraei, M. ve Sabour Rouhaghdam, A. (2012). Tribological behaviour of mechanically synthesized titanium-boron carbide nanostructured coating. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 12, 6840-6844.
- Aliofkhazraei, M., Macdonald, D. D., Matykina, E., Parfenov, E. V., Curran, J. A., Troughton, S. C., ... Nabavi, H. F. (2021). Review of plasma electrolytic oxidation of titanium substrates: Mechanism, properties, applications and limitations. *Applied Surface Science Advances*, 5, 100121.
- Aliofkhazraei, M., Sabour Rouhaghdam, A. ve Shahrabi, T. (2010). Abrasive wear behaviour of Si₃N₄/TiO₂ nanocomposite coatings fabricated by plasma electrolytic oxidation. *Surface and Coating*, 205, 1, 41-46.
- Alipal, J., Lee, T. C., Koshy, P., Abdullah, H. Z. ve İdris, M. İ. (2021). Evolution of anodised titanium for implant applications. *Helion*, 7,7.
- Ao, N., Liu, D., Wang, S., Zhao, Q., Zhang, X. ve Zhang, M. (2016). Microstructure and tribological behavior of a TiO₂/hBN composite ceramic coating formed via micro-arc oxidation of Ti-6Al-4V alloy. *Journal of Materials Science & Techonology*, 32, 10, 1071-1076.
- Arslan, E., Totik, Y., Demirci, E. E. ve Efeoglu, İ. (2013). Wear and adhesion resistance of duplex coatings deposited on Ti6Al4V alloy using MAO and CFUBMS. *Surface and Coatings Technology*, 214, 1-7.
- Atapour, M., Blawert, C. ve Heludkevich, M. L. (2019). The wear characteristics of CeO₂ containing nanocomposite coating made by aluminate-based PEO on AM 50 magnesium alloy. *Surface and Coatings Technology*, 357, 626-637.
- Becerik, D. A., Ayday, A., Kumruoğlu, L. C., Kurnaz, C. ve Özel, A. (2011). The effects of Na₂SiO₃ concentration on the properties of plasma electrolytic oxidation coatings on 6060 aluminum alloy. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 21, 1426-1430.
- Bobzin, K. (2016). High-performance coatings for cutting tools. *CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology*, 18, 1-9.

- Bordbar-Khiabani, A., Ebrahimi, S. ve Yarmand, B. (2019). Highly corrosion protection properties of plasma electrolytic oxidized titanium using rGO nanosheets. *Applied Surface Science*, 486, 153-165.
- Boonchuduang, T., Bootchanont, A., Klysubun, W., Amonpattaratkit, P., Khamkongkaeo, A., Puncreobutr, C., ... Lohwongwatana, B. (2020). Formation of Alpha-Case layer during investment casting of pure Ti and Ti-6Al-4V using comparative XRD and EXAFS investigation. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 51, 586–596.
- Boyer, R. R., Rack, H. J. ve Venkatesh, V. (1998). The influence of thermomechanical processing on the smooth fatigue properties of Ti–15V–3Cr–3Al–3Sn. *Material Science and Engineering: A*, 243, 1-2, 97-102.
- Bull, S. J., Rickerby, D. S. ve Jain, A. (1990). The sliding wear of titanium nitride coatings. *Surface and Coatings Technology*, 41, 3, 269-283.
- Chalker, P. R., Bull, S. J. ve Rickerby, D. S. (1991). A review of the methods for the evaluation of coating-substrate adhesion. *Material Science and Engineering: A*, 140, 583-892.
- Chen, H. T., Chung, C. J., Yang, T. C., Tang, C. H. ve He, J. L. (2013). Microscopic observations of osteoblast growth on micro-arc oxidized β titanium. *Applied Surface Science*, 266, 73-80.
- Chen, H. T., Hsiao, C. H., Long, H. Y., Chung, C. J., Tang, C. H. ve He, J. L. (2009). Micro-arc oxidation of β -titanium alloy: Structural characterization and osteoblast compatibility. *Surface and Coating Technology*, 204, 6-7, 1126-1131.
- Chen, M., Liu, Q., Zhu, J., Cao, W., Chen, J. ve Su, J. (2021). The influence of ZrO₂ doping on microstructure and electrical properties of ZnO-based conductive ceramics. *Ceramics International*, 47, 17, 24959-24965.
- Chen, X. ve Fan, Y. (2020). Study on preparation, microstructure and properties of micro-arc oxidation ceramic coating on AZ91 magnesium alloy in phosphate electrolyte. *Material Science and Engineering*, 730, 012029.
- Chen, X. W., Ren, P., Zhang, D., Hu, J., Wu, C. ve Liao, D. (2022). Corrosion and wear properties of h-BN-modified TC4 titanium alloy micro-arc oxide coatings. *Surface Innovations*, ISSN: 2050-6252.
- Cheng, H. C., Lee, S. Y., Chen, C. C., Shyng, Y. C. ve Ou, K. L. (2006). Titanium nanostructural surface processing for improved biocompatibility. *Applied Physics Letters*, 89, 173902.

- Cheng, T., Chen, Y. ve Nie, X. (2013). Surface morphology manipulation and wear property of bioceramic oxide coatings on titanium alloy. *Surface and Coatings Technology*, 215, 253-259.
- Cheng, Y. L., Wu, X. Q., Xue, Z. G., Matykina, E., Skeldon, P. ve Thompson, G. E. (2013). Microstructure, corrosion and wear performance of plasma electrolytic oxidation coatings formed on Ti-6Al-4V alloy in silicate-hexametaphosphate electrolyte. *Surface and Coating Technology*, 217, 129-139.
- Clyne, T. W. ve Troughton, S. C. (2018). A review of recent work on discharge characteristics during plasma electrolytic oxidation of various metals. *International Materials Reviews*, 64(3), 127-180.
- Çalışkan, H., Panjan, P. ve Kurbanoğlu, C. (2017). Hard coatings on cutting tools and surface finish. *Comprehensive Materials Finishing*, 230-242.
- Demirci, E. E. (2014). *Manyetik sıçratma (CFUBMS) ve mikro ark oksidasyon (MAO) teknikleri ile Ti6AL4V alaşımının dubleks yüzey modifikasyonu. Yayımlanmamış Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Erzurum.*
- Demirci, E. E., Arslan, E., Ezirmik, K. V., Baran, Ö., Totik, Y. ve Efeoğlu, İ. (2013). Investigation of wear, corrosion and tribocorrosion properties of AZ91 Mg alloy coated by micro arc oxidation process in the different electrolyte solutions. *Thin Solid Films*, 528, 15, 116-122.
- Diebold, U. (2003). The surface science of titanium dioxide. *Surface Science Reports*, 48, 5-8, 53-229.
- Du, D., Liu, D., Ye, Z., Zhang, X., Li, F., Zhou, Z. ve Yu, L. (2014). Fretting wear and fretting fatigue behaviors of diamond-like carbon and graphite-like carbon films deposited on Ti-6Al-4V alloy. *Applied Surface Science*, 313, 462-469.
- Dutta, B. ve Froes, F. H. (2016). *Additive Manufacturing of Titanium Alloys*, Butterworth-Heinemann, ISBN: 978-0-12-804782-8, Oxford, United Kingdom, 86s.
- Fattah-Alhosseini, A., Chaharmahali, R. ve Babaei, K. (2020). Effect of particles addition to solution of plasma electrolytic oxidation (PEO) on the properties of PEO coatings formed on magnesium and its alloys: A review. *Journal of Magnesium and Alloys*, 8, 3, 799-818.
- Fattah-Alhosseini, A., Keshavarz, M. K., Molaei, M. ve Gashti, S. O. (2018). Plasma electrolytic oxidation (PEO) process on commercially pure Ti surface: Effects of electrolyte on the microstructure and corrosion behavior of coatings. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 49, 4966-4979.

- Forno, A. D., Bestetti, M., Lecis, N., Trasatti, S. P. ve Trueba, M. (2011). Anodic oxidation and silane treatment for corrosion protection of AM60B magnesium alloy. *Materials Science Forum*, 690, 413-416.
- Froes, F. H. (2015). *Titanium Physical Metallurgy Processing and Applications*. Materials Park, Ohio: ASM International. ISBN-13: 978-1-62708-079-8.
- Funahashi, T., Koitabashi, T., Koshida, T., Yoshida, A., Uchimura, R. ve Ogasawara, T. (1992). Development and application of high-purity hexagonal boron nitride (h-BN) powder. *Kawasaki Steelmaking Technical Report*, 24:2.
- Gu, W., Lv, G., Chen, H., Chen, G., Feng, W. ve Yang, S. (2007). Investigation of morphology and composition of plasma electrolytic oxidation coatings in systems of $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{--NaOH}$ and $(\text{NaPO}_3)_6\text{--NaOH}$. *Journal of Materials Processing Technology*, 182, 1-3, 28-33.
- Gu, W., Qi, S., He, W., Chu, K., Lu, Z. ve Zhang, G. (2022). Different tribological behaviors in multilayer 2D graphene and 3D graphene foam modified DLC/H-DLC film in moist air. *Tribology Letters*, 70, 16.
- Gu, Y., Babdopadhyay, S., Chen, C., Guo, Y. ve Ning, C. (2012). Effect of oxidation time on the corrosion behavior of micro-arc oxidation produced AZ31 magnesium alloys in simulated body fluid. *Journal of Alloys and Compounds*, 543, 109-117.
- Guo, J., Wang, L., Wang, S. C., Liang, J., Xue, Q. ve Yan, F. (2009). Preparation and performance of a novel multifunctional plasma electrolytic oxidation composite coating formed on magnesium alloy. *Journal of Materials Science*, 44, 1998-2006.
- Gül, C., Mutaş, S. ve Durmuş, H. (2020). Ti6Al4V alaşımı üzerine sol-jel yöntemi ile yapılan hidroksiapatit kaplamalarda oksalik asitin korozyon dayanımına etkisi. *Politeknik Dergisi*, 23(4), 1395-1402.
- Habazaki, H., Tsunekawa, S., Tsuji, E. ve Nakayama, T. (2012). Formation and characterization of wear-resistant PEO coatings formed on β -titanium alloy at different electrolyte temperatures. *Applied Surface Science*, 259, 711-718.
- Han, M., İm, J., Hwang, M., Kim, B., Kim, H. ve Park, Y. (2015). Effect of indium content on the microstructure, mechanical properties and corrosion behavior of titanium alloys. *Metals*, 5(2), 850-862.
- Hanaor, D. A. H. ve Sorrell, C. C. (2011). Review of the anatase to rutile phase transformation. *Journal of Materials Science*, 46, 855-874.

- Hariprasad, S., Ashfaq, M., Arunnellaiappan, T., Harilal, M. ve Rameshbabu, N. (2016). Role of electrolyte additives on in-vitro corrosion behavior of DC plasma electrolytic oxidization coatings formed on Cp-Ti. *Surface and Coatings Technology*, 292, 20-29.
- Hegemann, D. (2014). Plasma polymer deposition and coatings on polymers. *Comprehensive Materials Processing*, 4, 201.
- Hintermann, H. E. (1984). Adhesion, friction and wear of thin hard coatings. *Wear*, 100, 1-3, 381-397.
- Huang, P., Wang, F., Xu, K. ve Han, Y. (2007). Mechanical properties of titania prepared by plasma electrolytic oxidation at different voltages. *Surface and Coatings Technology*, 201, 9-11, 5168-5171.
- Hussein, R. O., Nie, X. ve Northwood, D. O. (2010). Influence of process parameters on electrolytic plasma discharging behaviour and aluminum oxide coating microstructure. *Surface and Coatings Technology*, 205, 6, 1659-1667.
- Hussein, R. O., Nie, X. ve Northwood, D. O. (2013). An investigation of ceramic coating growth mechanisms in plasma electrolytic oxidation (PEO) processing. *Electrochimica Acta*, 112, 111-119.
- Joshi, V. A. (2006). *Titanium Alloys An Atlas of Structures and Fracture Features*, Florida, U.S.A.: CRC Press. doi.org/10.1201/9781420006063.
- Kaplan, E. B. (2021). *AZ91 alaşımı y zeyine MAO/HiPIMS-PVD y ntemleriyle biyy t len dupleks kaplamanın yapısal karakterizasyonunun incelenmesi*. Yayınlanmamış Y ksek lisans tezi, G m şhane  niversitesi, G m şhane.
- Kaplan, E., ş k roğlu, E. E. ve  uvalcı, O. (2019a). Investigation of hybrid composite coating on ZA-27 alloy produced by MAO. 3rd International Symposium on Innovative Approaches in Scientific Studies Section: Engineering and Natural Sciences, 4 (1), 379-382.
- Kaplan, E., ş k roğlu, E. E. ve  uvalcı, O. (2019b). Microstructure characteristic of Al₂O₃ coatings doped h-BN particles grown on ZA-27 alloy, The Internatinonal Conference on Materials Science, Mechanical and Automotive Engineerings and Technology, 21-23 June, 2019, Coppadocia-Turkey, s. 583-587.
- Kaplan, E., ş k roğlu, E. E. ve  uvalcı, O. (2021). Investigation of characterization and tribological behavior of composite oxide coatings doped with h-BN and graphite particles on ZA-27 alloy by micro-arc oxidation. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 35, 12, 1305-1319.

- Karabudak, F., Yeşildal, R., Şüküroğlu, E. E., Şüküroğlu, S., Zamanlou, H., Dikbaş, N., ... Totik, Y. (2017). An investigation of corrosion resistance and antibacterial sensitivity properties of nano Ag doped TiO₂ coating and TiO₂ coating grown on NiTi alloy with the micro arc oxidation process. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 42-6, 2329–2339.
- Küçükosman, R., Şüküroğlu, E. E., Totik, Y. ve Şüküroğlu, S. (2021a). Effects of graphene oxide addition on wear behaviour of composite coatings fabricated by plasma electrolytic oxidation (PEO) on AZ91 magnesium alloy. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 35, 242-255.
- Küçükosman, R., Şüküroğlu, E. E., Totik, Y. ve Şüküroğlu, S. (2021b). Investigation of wear behavior of graphite additive composite coatings deposited by micro arc oxidation-hydrothermal treatment on AZ91 Mg alloy. *Surfaces and Interfaces*, 22, 100894.
- Kümmel, D., Linsler, D., Schneider, R. ve Schneider, J. (2020). Surface engineering of a titanium alloy for tribological applications by nanosecond-pulsed laser. *Tribology International*, 150, 106376.
- Leyens, C. ve Peters, M. (2003). *Titanium and Titanium Alloys Fundamentals and Applications*, WILEY-VCH, ISBN 3-527-30534-3, Köln, Germany, 499s.
- Li, X., Dong, C., Zhao, Q., Pang, Y., Cheng, F. ve Wang, S. (2018). Characterization of microstructure and wear resistance of PEO coatings containing various microparticles on Ti6Al4V alloy. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 27, 1642-1653.
- Li, Y. B., Li, N., Ruan, G. Z. ve Li, X. H. (2004). Production of MgAl₂O₄ – Ti (C, N) composite ceramics by aluminothermic reduction in reducing atmosphere. *Materials Science and Technology*, 20(11) 1496-1498.
- Li, Z. ve Di, S. (2017). The microstructure and wear resistance of microarc oxidation composite coatings containing nano-hexagonal boron nitride (HBN) particles. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 26(4), 1551–1561.
- Li, Z., Cai, Z., Cui, Y., Liu, J. ve Zhu, M. (2019). Effect of oxidation time on the impact wear of micro-arc oxidation coating on aluminum alloy. *Wear*, 426-427, 285-295.
- Lim, T. S., Ryu, H. S. ve Hong, S. (2012). Electrochemical corrosion properties of CeO₂ -containing coatings on AZ31 magnesium alloys prepared by plasma electrolytic oxidation. *Corrosion Science*, 62, 104-111.

- Lou, C., Wu, C., Yu, B., Jin, G. ve Wang, Q. (2014). Effects of h-BN additive on microstructure, mechanical property and thermal shock resistance of Al₂O₃ microarc oxidation coating. *Materials Research Innovations*, 18(6), 465–470.
- Lu, X., Mohedano, M., Blawert, C., Matykina, E., Arrabal, R., Kainer, K. U. ve Zheludkevich, M. L. (2016). Plasma electrolytic oxidation coatings with particle additions – A review. *Surface and Coatings Technology*, 307, C, 1165-1182.
- Lütjering, G. ve Williams, J. C. (2003). Commercially pure (CP) titanium and alpha alloys. *Engineering Materials and Processes*, 149–175.
- Lv, X., Zou, G., Ling, K., Yang, W., Mo, Q. ve Li, W. (2021). Tribological properties of MAO/MoS₂ self-lubricating composite coating by microarc oxidation and hydrothermal reaction. *Surface and Coatings Technology*, 406, 126630.
- Makhlouf, A. S. H. (2011). Current and advanced coating technologies for industrial applications. *Nanocoatings and Ultra-Thin Films Technologies and Applications*, 3-23.
- Mao, X. (2019). *Titanium Microalloyed Steel: Fundamentals, Technology, and Products*. Wuhan, Hubei, China: Metallurgical Industry Press. <https://doi.org/10.1007/978-981-13-3332-3>.
- Matin, R., Totik, Y., Şüküroğlu, E. E., Efeoglu, İ. ve Santos, T. G. (2020). Effects of voltage on the components of surface integrity of Al₂O₃ ceramic coatings on AA2024 by plasma electrolytic oxidation. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 34, 1971-1981.
- McCracken, M. (1999). Dental Implant Materials: Commercially Pure Titanium and Titanium Alloys. *J Prosthodont*, 8(1), 40–43.
- Molaei, M., Nouri, M., Babaei, K. ve Fattah-Alhosseini, A. (2021). Improving surface features of PEO coatings on titanium and titanium alloys with zirconia particles: A review. *Surfaces and Interfaces*, 22, 100888.
- Mu, M., Liang, J., Zhou, X. ve Xiao, Q. (2013). One-step preparation of TiO₂ /MoS₂ composite coating on Ti6Al4V alloy by plasma electrolytic oxidation and its tribological properties. *Surface & Coatings Technology*, 214, 124-130.
- Mu, M., Zhou, X., Xiao, Q., Liang, J. ve Huo, X. (2012). Preparation and tribological properties of self-lubricating TiO₂/graphite composite coating on Ti6Al4V alloy. *Applied Surface Science*, 258, 22, 8570-8576.
- Nadimi, M., Dehghanian, C. ve Etamadmoghadam, A. (2022). Influence of SiO₂ nanoparticles incorporating into ceramic coatings generated by PEO on

- Aluminium alloy: Morphology, adhesion, corrosion, and wear resistance. *Materials Today Communications*, 31, 103587.
- Nadimi, M. ve Dehghanian, C. (2021). Incorporation of ZnO–ZrO₂ nanoparticles into TiO₂ coatings obtained by PEO on Ti–6Al–4V substrate and evaluation of its corrosion behavior, microstructural and antibacterial effects exposed to SBF solution. *Ceramics International*, 47, 23, 33413-33425.
- Nouari, M. ve Ginting, A. (2006). Wear characteristics and performance of multi-layer CVD-coated alloyed carbide tool in dry end milling of titanium alloy. *Surface and Coatings Technology*, 200, 18-19, 5663-5676.
- Palanivelu, R. ve Kumar, A. R. (2014). Scratch and wear behaviour of plasma sprayed nano ceramics bilayer Al₂O₃-13 wt%TiO₂/hydroxyapatite coated on medical grade titanium substrates in SBF environment. *Applied Surface Science*, 315, 372-379.
- Pesode, P. ve Barve, S. (2021). Surface modification of titanium and titanium alloy by plasma electrolytic oxidation process for biomedical applications: A review. *Materials Today: Proceedings*, 46, 1, 594-602.
- Qin, H., Chen, L., Yu, X., Wu, M. ve Yan, Z. (2018). Preparation and photocatalytic performance of ZnO/WO₃/TiO₂ composite coatings formed by plasma electrolytic oxidation. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29, 2060-2071.
- Raganya, M. L., Moshokoa, M. L., Obadele, B., Olubambi, P. A. ve Machaka, R. (2019). The microstructural and mechanical characterization of the β -type Ti-11.1Mo-10.8Nb alloy for biomedical applications. *Materials Science and Engineering*, 655, 012025.
- Roknian, M., Fattah-Alhosseini, A., Gashti, S. O. ve Keshavarz, M. K. (2018). Study of the effect of ZnO nanoparticles addition to PEO coatings on pure titanium substrate: Microstructural analysis, antibacterial effect and corrosion behavior of coatings in Ringer's physiological solution. *Journal of Alloys and Compounds*, 740, 330-345.
- Santos Jr., E., de Souza, G. B., Serbena, F. C., Santos, H. L., de Lima, G. G., Szesz, E. M. ve Krumoto, N. K. (2016). Effect of anodizing time on the mechanical properties of porous titania coatings formed by micro-arc oxidation. *Surface and Coatings Technology*, 309, 203-211.
- Sha, W. ve Malinov, S. (2009). *Titanium Alloys: Modelling of Microstructure, Properties and Applications*, Woodhead Publishing Limited, ISBN 978-1-84569-375-6, Boca Raton, FL, USA, 568s.

- Shi, X., Wang, Q., Wang, F. ve Ge, S. (2009). Effects of electrolytic concentration on properties of micro-arc film on Ti6Al4V alloy. *Mining Science and Technology (China)*, 19, 2, 220–224.
- Shin, K. R., Kim, Y. S., Yang, H. W., Ko, Y. G. ve Shin, D. H. (2014). In vitro biological response to the oxide layer in pure titanium formed at different current densities by plasma electrolytic oxidation. *Applied Surface Science*, 314, 221–227.
- Shin, K. R., Ko, Y. G. ve Shin, D. H. (2011). Effect of electrolyte on surface properties of pure titanium coated by plasma electrolytic oxidation. *Journal of Alloys and Compounds*, 509, 1, 478-481.
- Sundararajan, G. ve Krishna, L. R. (2003). Mechanisms underlying the formation of thick alumina coatings through the MAO coating technology. *Surface and Coatings Technology*, 167, 2-3, 269–277.
- Şüküroğlu, E. E. (2016). Mikro ark oksidasyon MAO yöntemi ile Al2014 alaşımı üzerine büyütülmüş oksit kaplamanın adezyon özelliklerinin incelenmesi. *Ordu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 6-2, 232–242.
- Şüküroğlu, E. E. (2017). Mikro ark oksidasyon MAO yöntemi ile Grade 2 titanyum alaşımı üzerine büyütülmüş ilaveli oksit kaplamaların anti bakteriyel duyarlılıklarının incelenmesi. *Erzincan University Journal of Science and Technology*, 10-2, 287–295.
- Şüküroğlu E. E. (2018). Investigation of antibacterial susceptibility of AG doped oxide coatings onto AZ91 magnesium alloy by micro arc oxidation method. *Advances in Materials Science and Engineering*, 1, 1-7.
- Şüküroğlu, E. E., Arslan, E., Ezirmik, K. V., Baran, Ö., Totik, Y. ve Efeoğlu, İ. (2013). Investigation of wear corrosion and tribocorrosion properties of AZ91 Mg alloy coated by micro arc oxidation process in the different electrolyte solutions. *Thin Solid Films*, 528, 116-122.
- Şüküroğlu, E. E., Baran, O., Totik, Y. ve Efeoğlu, İ. (2018). Investigation of high temperature wear resistance of TiCrAlCN/TiAlN multilayer coatings over M2 steel. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 32, 1428-1436.
- Şüküroğlu, E. E., Şüküroğlu, S., Akar, K., Totik, Y., Efeoğlu, İ. ve Arslan, E. (2017). The effect of TiO₂ coating on biological NiTi alloys after micro arc oxidation treatment for corrosion resistance. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part H: Journal of Engineering in Medicine*, 231-8, 699-704.

- Tardelli, D. C. J., Bolfarini, C. ve dos Reis, A. C. (2020). Comparative analysis of corrosion resistance between beta titanium and Ti-6Al-4V alloys: A systematic review. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 62, 126618.
- Tharajak, J., Palathai, T. ve Sombatsompop, N. (2013). Scratch resistance and adhesion properties of PEEK coating filled with h-BN nanoparticles. *Advanced Materials Research*, 747, 303–306.
- URL-1, www.helmut-fischer.com/tr/teknikler/scratch-test. 01 Haziran 2022.
- URL-2, www.nuclear-power.com/nuclear-engineering/metals-what-are-metals/alloys-composition-properties-of-metal-alloys/titanium-alloys. 01 Haziran 2022.
- Vadiraj, A. ve Kamaraj, M. (2006). Characterization of fretting fatigue damage of PVD TiN coated biomedical titanium alloys. *Surface and Coatings Technology*, 200, 14-15, 4538–4542.
- Vangolu, Y., Arslan, E., Totik, Y., Demirci, E. E. ve Alsaran, A. (2010). Optimization of the coating parameters for micro-arc oxidation of Cp-Ti. *Surface and Coatings Technology*, 205, 6, 1764-1773.
- Walsh, F. C., Low, C. T. J., Wood, R. J. K., Stevens, K. T., Archer, J., Poeton, A. R. ve Ryder, A. (2009). Plasma electrolytic oxidation (PEO) for production of anodised coatings on lightweight metal (Al, Mg, Ti) alloys. *Transactions of the IMF*, 87, 3, 122–135.
- Wang, L. ve Zhang, L. C. (2018). *Development and Application of Biomedical Titanium Alloys*, Bentham eBooks imprint, ISBN 978-1-68108-619-4, Sharjah, UAE, 199s.
- Wang, S., Zhao, Q., Liu, D. ve Du, N. (2015). Microstructure and elevated temperature tribological behavior of TiO₂/Al₂O₃ composite ceramic coatings formed by microarc oxidation of Ti6Al4V alloy. *Surface and Coatings Technology*, 272, 343-349.
- Wang, Y. M., Jiang, B. L., Guo, L. X. ve Lei, T. C. (2004). Controlled synthesis of microarc oxidation coatings on Ti6Al4V alloy and its antifriction properties. *Materials Science and Technology*, 20, 1590-1594.
- Wang, Z., Wu, L., Qi, Y., Cai, W. ve Jiang, Z. (2010). Self-lubricating Al₂O₃/PTFE composite coating formation on surface of aluminium alloy. *Surface & Coatings Technology*, 204, 20, 3315–3318.
- Whang, C. M., Kim, Y. K., Kim, J. G., Lee, W. I. ve Kim, Y. H. (2004). Photocatalytic activity of SiO₂-TiO₂ nanoparticles prepared by Sol-Hydrothermal process. *Material Science Forum*, 449-452, 1117-1120.

- Wu, X., Li, H. ve Song, R. (2020). Investigation of WS₂-Embedded Al₂O₃ coatings prepared by microarc oxidation. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 29, 1060-1067.
- Xiong, J., Li, Y., Hodgson, P. D. ve Wen, C. (2010). Nanohydroxyapatite coating on a titanium–niobium alloy by a hydrothermal process. *Acta Biomaterialia*, 6, 4, 1584-1590.
- Xu, L., Wu, C., Lei, X., Zhang, K., Liu, C. ve Shi, X. (2018). Effect of oxidation time on cytocompatibility of ultrafine-grained pure Ti in micro-arc oxidation treatment. *Surface and Coatings Technology*, 342, 12-22.
- Xue, W., Wang, C., Chen, R. ve Deng, Z. (2002). Structure and properties characterization of ceramic coatings produced on Ti–6Al–4V alloy by microarc oxidation in aluminate solution. *Material Letters*, 52, 6, 435-441.
- Yerokhin, A. L., Nie, X., Leyland, A. ve Matthews, A. (2000). Characterization of oxide films produced by plasma electrolytic oxidation of a Ti–6Al–4V alloy. *Surface and Coatings Technology*, 130, 2-3, 195-206.
- Yerokhin, A. L., Nie, X., Leyland, A., Matthews, A. ve Dowey, S. J. (1999). Plasma electrolysis for surface engineering. *Surface and Coatings Technology*, 122, 2-3, 73-93.
- Yerokhin, A. L., Snizhko, L. O., Gurevina, N. L., Leyland, A., Pilkington, A. ve Matthews, A. (2003). Discharge characterization in plasma electrolytic oxidation of aluminium. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 36, 17.
- Zhang, C. H., Lu, X. C., Whang, H., Luo, J. B., Shen, Y. G. ve Li, K. Y. (2016). Microstructure, mechanical properties, and oxidation resistance of nanocomposite Ti-Si-N coatings. *Applied Surface Science*, 252, 18, 6141-6153.
- Zhang, E., Li, F., Wang, H., Liu, J., Wang, C., Li, M. ve Yang, K. (2013). A new antibacterial titanium–copper sintered alloy: Preparation and antibacterial property. *Materials Science and Engineering: C*, 33, 7, 4280-4287.
- Zhang, S., Yan, F., Yang, Y., Yan, M., Zhang, Y. ve Li, H. (2019). Effects of sputtering gas on microstructure and tribological properties of titanium nitride films. *Applied Surface Science*, 488, 61–69.
- Zhang, Z. X., Dong, H. ve Bell, T. (2006). The load bearing capacity of hydrogen-free Cr-DLC coatings on deep-case oxygen hardened Ti6Al4V. *Surface and Coatings Technology*, 200, 18-19, 5237-5244.

- Zhao, D., Lu, Y., Wang, Z., Zeng, X., Liu, S. ve Wang, T. (2016). Antifouling properties of micro arc oxidation coatings containing Cu₂O/ZnO nanoparticles on Ti6Al4V. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 54, 417-421.
- Zhu, X., Fu, J., Ma, D., Mal, C., Fu, Y. ve Zhang, Z. (2022). Effect of nano h-BN particles on growth regularity and tribological behavior of PEO composite ceramic coating of ZL109 alloy. *Scientific Reports*, 12, 995.



ÖZGEÇMİŞ

İlk, Orta ve Lise Öğrenimini İstanbul’da tamamladı. Gümüşhane Üniversitesi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümünden mezun oldu. Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Makine Mühendisliği Ana Bilim Dalında yüksek lisans programına halen devam etmektedir. Özel bir firmada makine mühendisi olarak çalışmaktadır.

