

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**MİKRO ARK OKSİDASYON İŞLEMİ UYGULANAN AZ91 KALİTE
MAGNEZYUM ALAŞIMININ YÜZEY ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hüseyin Gökay YAVUZ

Anabilim Dalı: Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

Program: Malzeme Mühendisliği

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Murat BAYDOĞAN

OCAK 2011

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**MİKRO ARK OKSİDASYON İŞLEMİ UYGULANAN AZ91 KALİTE
MAGNEZYUM ALAŞIMININ YÜZEY ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Hüseyin Gökay YAVUZ
(506081411)**

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 20 Aralık 2010

Tezin Savunulduğu Tarih: 26 Ocak 2011

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Murat BAYDOĞAN (İTÜ)

Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. E. Sabri KAYALI (İTÜ)

Prof. Dr. Mehmet KOZ (MÜ)

OCAK 2011

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim boyunca yaptığım çalışmalarda büyük bir sabır ve özveriyle beni destekleyen tüm bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşarak karşılaştığım bütün zorlukları çözümleneme yardımcı olan ve bana her konuda destek olan tez danışman hocam Sn. Doç. Dr. Murat BAYDOĞAN'a, yüksek lisans eğitimime başladığım ilk günden itibaren her zaman desteğini benden esirgemeyen, bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşarak her konuda bana yol gösteren, karşılaştığım sorunlarda bana pratik çözümler sunarak farklı bakış açıları kazanmamı sağlayan değerli hocam Sn. Prof. Dr. Hüseyin ÇİMENÖĞLU'na, çalışmalarım sırasında tecrübelerini ve desteklerini benden esirgemeyen Sn. Aras.Gör. İsa Metin ÖZKARA'ya, Sn. Araş.Gör. Mert GÜNYÜZ'e, Sn. Aras.Gör. Rıza KARADAŞ'a teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Yüksek lisans eğitimim ve tez çalışmalarım süresince benimle her konuda paylaşımda bulunan, desteklerini benden esirgemeyen Mekanik Metalurji Laboratuvarında çalışmış/çalışmakta olan tüm arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca beni her yönden destekleyen, en zor anlarımda her zaman yanımda olan aileme teşekkürlerimi bir borç bilirim.

ARALIK 2010

Hüseyin Gökay YAVUZ
Metalurji ve Malzeme Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	iii
İÇİNDEKİLER	v
KISALTMALAR	vii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
ÖZET.....	xiii
SUMMARY	xv
1. GİRİŞ	1
2. MAGNEZYUM VE ALAŞIMLARININ GENEL ÖZELLİKLERİ.....	3
2.1 Magnezyum Ve Alaşımları	3
2.2 Magnezyum Alaşımlarının Sınıflandırılması.....	4
2.3 Magnezyum Alaşımlarının Kullanım Alanları.....	5
2.3.1 Otomotiv endüstrisinde magnezyum.....	5
2.3.2 Havacılık sektöründe magnezyum	5
2.3.3 Biyomalzeme alanında magnezyum	6
3. MİKRO ARK OKSİDASYON İŞLEMİ.....	9
3.1 Mikro Ark Oksidasyon İşleminin Tarihçesi.....	9
3.2 Mikro Ark Oksidasyon Düzenegi Ve Proses	9
3.3 Mikro Ark Oksidasyon İşleminin Uygulama Alanları.....	10
3.4 Mikro Ark Oksidasyon İşleminin Avantaj Ve Dezavantajları.....	11
4. MAGNEZYUM VE ALAŞIMLARININ MİKRO ARK OKSİDASYONU ...	13
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	19
5.1 Mikro Ark Oksidasyon İşlemi.....	19
5.2 Morfolojik Ve Yapısal Karakterizasyon Çalışmaları.....	20
5.3 Sertlik Deneyleri	20
5.4 Aşınma Deneyleri	20
5.5 Korozyon Deneyleri	21
6. DENEYSEL SONUÇLAR VE İRDELEME	23
6.1 Oksidasyon Süresine Bağlı Olarak Voltaj Değerlerinin Değişimi.....	23
6.2 Morfolojik Ve Yapısal Karakterizasyon Çalışmaları.....	27
6.2.1 Morfolojik Karakterizasyon Çalışmaları.....	27
6.2.2 Yapısal karakterizasyon çalışmaları.....	36
6.3 Sertlik Deneyi Sonuçları	40
6.4 Aşınma Deneyleri	42
6.5 Korozyon Deneyleri	47
7. GENEL SONUÇLAR	51
KAYNAKLAR	53
ÖZGEÇMİŞ	57

KISALTMALAR

MAO	: Mikro ark oksidasyon
hsp	: Hekzagonal sıkı paket
V	: Volt
V⁺	: Pozitif voltaj
V⁻	: Negatif voltaj
A	: Amper
I⁺	: Pozitif akım
I⁻	: Negatif akım
V_p	: Kaplama hacmi
dp	: Deşarj kanalları etrafında oluşan yapının yarıçapı
dc	: Kanal yarıçapı

ÇİZELGE TABLOSU

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1: Magnezyumun bazı fiziksel ve mekanik özellikleri.....	4
Çizelge 2.2: Çeşitli implant malzemelerin fiziksel ve mekanik özellikleri ve doğal kemik ile karşılaştırılması.....	7
Çizelge 5.1: AZ91 kalite magnezyum alaşımının kimyasal bileşim aralığı	19

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 3.1: Mikro ark oksidasyon düzeneğinin şematik görünümü	10
Şekil 4.1: MAO işlem süresine göre oluşandeşarj kanallarının sayısı	13
Şekil 4.2: MAO prosesinde zamana bağlı olarakdeşarj kanallarındaki Değişimin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri	14
Şekil 4.3: Farklı elektrolitte elde edilen kaplamaların taramalı elektron mikroskobu fotoğrafları	16
Şekil 5.1: Aşınma iz profilinin şematik gösterimi	21
Şekil 6.1: Voltaj kontrollü yapılan mikro ark oksidasyon işlemlerine ait zaman – voltaj grafikleri	24
Şekil 6.2: Akım kontrollü yapılan mikro ark oksidasyon işlemlerine ait zaman – voltaj grafikleri	25
Şekil 6.3: Voltaj kontrollü MAO işlemi uygulanan numunelerin yüzeylerinin genel görünümü.....	28
Şekil 6.4: Akım kontrollü MAO işlemi uygulanan numunelerin yüzeylerinin genel görünümü.....	28
Şekil 6.5: Voltaj kontrollü MAO işlemi uygulanan numunelerin dijital mikroskop görüntüleri.....	29
Şekil 6.6: Akım kontrollü MAO işlemi uygulanan numunelerin dijital mikroskop görüntüleri.....	30
Şekil 6.7: Voltaj kontrollü MAO işlemleri sonucu uygulanan voltaj değerlerine bağlı olarak por boyutunun değişimi.....	31
Şekil 6.8: Akım kontrollü MAO işlemleri sonucu uygulanan akım değerlerine bağlı olarak por boyutunun değişimi.....	31
Şekil 6.9: Voltaj kontrollü MAO işlemleri sonucu uygulanan..... voltaj değerlerine bağlı olarak yüzey pürüzlülüğünün değişimi	32
Şekil 6.10: Akım kontrollü MAO işlemleri sonucu uygulanan akım değerlerine bağlı olarak yüzey pürüzlülüğünün değişimi	32
Şekil 6.11: Voltaj kontrollü MAO işlemi uygulanan numunelerin kesitinin dijital mikroskop görüntüleri.....	34
Şekil 6.12: Akım kontrollü MAO işlemi uygulanan numunelerin kesitinin dijital mikroskop görüntüleri.....	34
Şekil 6.13: Voltaj kontrollü MAO işlemleri sonucu uygulanan voltaj değerlerine bağlı olarak kaplama kalınlığının değişimi.....	35
Şekil 6.14: Akım kontrollü MAO işlemleri sonucu uygulanan akım değerlerine bağlı olarak kaplama kalınlığının değişimi	36
Şekil 6.15: Voltaj kontrollü MAO işlemleri uygulanan numunelerin XRD paterni	38
Şekil 6.16: Akım kontrollü MAO işlemleri uygulanan numunelerin XRD paterni	39

Şekil 6.17: Voltaj kontrollü MAO işlemleri uygulanan numunelerde uygulanan voltaj değerine bağlı olarak yüzey sertliğinin değişimi	41
Şekil 6.18: Akım kontrollü MAO işlemleri uygulanan numunelerde uygulanan voltaj değerine bağlı olarak yüzey sertliğinin değişimi	41
Şekil 6.19: Voltaj kontrollü MAO işlemleri uygulanan numunelerde uygulanan voltaj değerine bağlı olarak aşınma iz alanının değişimi.....	42
Şekil 6.20: Voltaj kontrollü MAO işlemleri uygulanan numunelerin aşınma deneylerinde kayma mesafesine bağlı olarak sürtünme katsayısının değişimi	43
Şekil 6.21: Voltaj kontrollü MAO işlemleri uygulanan numunelerin aşınma deneylerinde aşınma izinin dijital mikroskop görüntüsü.....	44
Şekil 6.22: Akım kontrollü MAO işlemleri uygulanan numunelerde uygulanan akım değerine bağlı olarak aşınma iz alanının değişimi.....	45
Şekil 6.23: Akım kontrollü MAO işlemleri uygulanan numunelerin aşınma deneylerinde kayma mesafesine bağlı olarak sürtünme katsayısının değişimi	45
Şekil 6.24: Akım kontrollü MAO işlemleri uygulanan numunelerin aşınma deneylerinde aşınma izinin dijital mikroskop görüntüsü.....	46
Şekil 6.25: Voltaj kontrollü MAO işlemi uygulanmış numunelerin korozyon deneyinde korozyon süresine bağlı olarak ağırlık kaybının değişimi	47
Şekil 6.26: Akım kontrollü MAO işlemi uygulanmış numunelerin korozyon deneyinde korozyon süresine bağlı olarak ağırlık kaybının değişimi	48
Şekil 6.27: Orijinal AZ91 alaşımı ile I^+ : 4A, I^- : 1A değerlerinde MAO işlemi uygulanmış numunenin korozyon deneyi sonrası yüzeylerinin genel görünümü.....	49

MİKRO ARK OKSİDASYON İŞLEMİ UYGULANAN AZ91 KALİTE MAGNEZYUM ALAŞIMININ YÜZEY ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Magnezyum en hafif konstrüksiyon malzemesi olarak bilinmektedir. Bu özelliği sayesinde magnezyum otomobil, havacılık ve elektrik elektronik endüstrisi gibi çok geniş bir uygulama alanı bulmaktadır. Magnezyum uygulanabilen yeni teknolojiler sayesinde ağırlığın ön planda olduğu otomobil aksları, radyatörler, silindir başlıkları ve süspansiyon sistemleri gibi kritik uygulamalarda hafifliği ve avantajlı şekilde kullanım kolaylığı göstermektedir.

Son yıllarda sürekli gelişim gösteren yüzey teknolojileri alanında önemli bir yere sahip olan mikro ark oksidasyon yöntemi ile her türlü magnezyum alaşımını kolayca kaplanabilmekte ve yüzey özellikleri geliştirilebilmektedir. Mikro ark oksidasyon yöntemi geleneksel anodizasyon yöntemine benzemektedir ancak işlem parametreleri ve kullanılan yüksek akım/voltaj sayesinde daha gelişmiş kaplamalar elde edilebilmektedir. Bir elektrolit çözeltisi içerisine yerleştirilen anot numuneye yüksek değerlerde voltaj verildiğinde malzeme yüzeyinde oksit tabakası oluşumu başlar. Bu geleneksel bir anodik oksidasyon işlemidir. Yükselen voltaj ile birlikte kritik bir voltaj değerine ulaşılır. Bozunum voltajı (dielectric breakdown) olarak adlandırılan bu kritik eşik değeri aşıldığında malzeme yüzeyinde mikro boyutlarda arklar oluşmaya başlar. Bu işlem mikro ark oksidasyon işlemi olarak tanımlanır. Diğer kaplama yöntemlerine göre oluşturduğu oksit tabakasının kalınlığı, yüksek yapışma kuvvetine, porozite miktarı, düşük maliyeti ve çevreye zararsızlığı ile avantajlı bir görünüm sergilemektedir.

Mikro ark oksidasyon yöntemiyle magnezyum yüzeylerinde oluşturulan kalın ve yüksek mekaniksel özelliklere sahip seramik filmler sayesinde magnezyum alaşımlarının mekaniksel özellikleri, korozyon ve aşınma kabiliyetleri artırılmaktadır.

Bu çalışmada mikro ark oksidasyon yöntemiyle AZ91 kalite magnezyum alaşımı üzerinde oluşturulan oksit tabakasının yapısı ve mikro ark oksidasyon işlem parametrelerinin değiştirilmesinin kaplama yapısına etkisi araştırılarak sabit zaman ve bekleme sürelerinde uygulanan farklı voltaj ve akım değerlerinin oksit tabakasının morfolojik ve yapısal özellikleriyle, sertlik, aşınma direnci ve korozyon direncine etkisi incelenmiştir. Elde edilen oksit tabakası kalınlık, mikrosertlik, pürüzlülük, XRD difraksiyon analizi, aşınma ve korozyon dirençleri bakımından incelenmiştir.

Uygulanan MAO işlemi ile MgO esaslı bir oksit tabakası elde edilmiştir. Artan voltaj ve akım değerleri ile por boyutu, yüzey pürüzlülüğü, oksit tabaka kalınlığı ve yüzey sertlik değerleri artmaktadır. Optimum işlem parametrelerinin seçildiği MAO işlemiyle orijinal AZ91 kalite Mg alaşımının aşınma ve korozyon direnci sırasıyla yaklaşık 200 kat ve 2 kat artmaktadır.

INVESTIGATION OF SURFACE PROPERTIES OF MICRO ARC OXIDIZED AZ91 MAGNESIUM ALLOY

SUMMARY

Magnesium is best known for its light weight characteristics. This property making it useful for a very wide variety of applications from aircraft, aerospace, automotive, and electric electronic industry. Newer applications, such as drive shafts, radiators, cylinder heads, and suspension systems have proven to be most advantageous when dealing with weight - strength considerations.

Whole magnesium alloys can be coated easily by the new and improvable technology in surface process area called micro arc oxidation. This method is similar to conventional anodization process but we can obtain advanced coatings owing to using high voltage, current density and other process parameters of micro arc oxidation. When high voltage is applied to the anode in an electrolytic solution, an oxide layer start to form on the specimen surface. This is the conventional anodic oxidation process. As the increasing voltage approaches to a critical voltage, “dielectric breakdown”, micro arcs start to occur on the surface of the material. This process is defined as micro arc oxidation process. According to other coating technologies, this process shows some advantages as high layer thickness, high adhesion strength, porosity structure, low cost and friendship to the environment. Micro arc oxidation (MAO), has attracted much interest as an effective method to improve the wear and corrosion resistance of aluminum alloys, by creating a thick ceramic film called MgO and Mg₂SiO₄.

In this study, the effect of micro arc oxidation process and the variation of the parameters on the surface parameters AZ91 D magnesium alloys specimens coated with micro arc oxidation process and the composition and microstructure of the magnesium oxide coating were investigated. Micro arc oxidation process is carried out in different voltage values, different current density in constant duty cycle and time durations. Oxidized and untreated specimens are observed with scanning electron microscope examinations, roughness and hardness measurements and X-ray diffraction analysis.

The MAO process applied in this thesis produced a MgO based oxide layer onto AZ91 quality Mg alloy. Increasing voltage or current increases pore size, surface roughness, oxide layer thickness and surface hardness. By applying optimum processing parameters in the MAO process, wear and corrosion resistance of the original AZ91 quality Mg alloy increased 200 times and 2 times, respectively.

1. GİRİŞ

Hafif metal ve alaşımları (Al, Mg, Ti), özellikle, otomobil, uzay ve elektronik endüstrisinde yoğun olarak kullanılmaktadır. Bunun temel nedeni, bu alaşımların düşük yoğunluklarının yanı sıra yüksek mekanik dayanıma sahip olmaları, dökülebilirliklerinin iyi olması, kolay işlenebilirliği ve geri dönüşümünün mümkün ve kolay olmasıdır. Örneğin otomobil sektöründe aracın ağırlığının azaltılması hem yakıt tasarrufu açısından hem de zararlı egzoz gazlarının üretiminin azaltılması açısından çok önemlidir.

Kullanıldığı sektöre bağlı olarak hafif metaller ve alaşımlarından yapılan parçaların servis ömürlerinde aşınma ve korozyon nedeniyle kısaltmalar kaçınılmazdır. Bu problemlerin azaltılması için hafif metallere çeşitli yüzey modifikasyon işlemleri uygulanarak özelliklerinin iyileştirilmesi amaçlanmaktadır. Yüzey modifikasyon işlemlerinin en etkililerinden biri de anodik oksidasyon gibi elektrokimyasal esaslı bir yüzey işlemi olan ve kendisine son 10 yılda akademik ve endüstriyel anlamda yaygın bir araştırma ve kullanım alanı bulan Mikro Ark Oksidasyon (MAO) işlemidir. Çevre dostu bir yüzey işlemi olan MAO, Mg, Ti, Al gibi hafif metal ve alaşımlarının yüzeyinde çok farklı mekanik ve fiziksel özelliklere sahip oluşturulmasına imkan tanımaktadır. Bu yöntem bir elektrolit içerisinde bulunan malzemenin yüzeyinde bir dizi elektrokimyasal reaksiyon sonucu, sert, kalın, aşınma ve korozyona dirençli bir oksit tabakasının oluşturulması esasına dayanmaktadır.

Bu çalışmada AZ91 kalite magnezyum alaşımına, farklı oranlarda KOH, Na₂SiO₃ ve KF içeren sulu bir elektrolit içinde, farklı voltaj ve akım değerleri kullanılarak mikro ark oksidasyon işlemi uygulanmış ve işlem sonucunda yüzeyde oluşan oksit tabakasının yapısal karakterizasyonu ile aşınma ve korozyon özellikleri incelenmiştir.

2. MAGNEZYUM VE ALAŞIMLARININ GENEL ÖZELLİKLERİ

2.1 Magnezyum Ve Alaşımları

Günümüzde konstrüksiyon malzemesi olarak kullanılan metalik malzemeler içinde en düşük yoğunluğa sahip olan malzeme magnezyumdur. Otomotiv sektöründe, yoğunluğu daha yüksek olan çelik, dökme demir, bakır alaşımları ve hatta magnezyum esaslı alüminyum alaşımlarının yerini almasının nedeni de esas olarak bu özelliğidir [1].

Magnezyum 1.74 g/cm^3 değerindeki yoğunluğuyla, alüminyuma göre %33, demir ve çeliğe göre %75 daha hafiftir. Düşük yoğunluğundan kaynaklanan düşük eylemsizliği, hızlı hareket eden parçalar için bir avantajdır. Hafiflik aynı zamanda, imalat sırasında parçanın daha kolay taşınması ve bitmiş ürünün daha ucuza sevk edilmesini sağlamaktadır. Avrupa Birliği uyum yasaları çerçevesinde birtakım yasal sınırlamaların getirilmesinin bir sonucu olarak, araç parça ağırlığını azaltma gereksinimi magnezyuma yeni bir ilgi oluşmasına neden olmuştur [1].

Magnezyum ve alaşımlarının diğer metal ve alaşımlarına göre avantajları ve dezavantajları genel olarak aşağıdaki gibi sıralanabilir:

Avantajları

- Bütün metalik yapı elemanları içerisinde en düşük yoğunluğa sahip malzemedir,
- Yüksek özgül dayanım (dayanım/yoğunluk) değerine sahiptir,
- Dökülebilirliği iyi olup, yüksek basınçlı kalıp dökümlerine uygundur,
- İşlenebilirliği iyidir, yüksek hızlarda tornalanabilir ve frezelenebilir,
- Kontrollü atmosfer altında kaynaklanabilirliği yüksektir.

Dezavantajları

- Düşük elastisite modülü,
- Sınırlı soğuk şekillendirilebilme kabiliyeti ve tokluk
- Yüksek sıcaklık dayanımının ve sürünme direncinin düşük olması,
- Katılaşma sırasında çekme oranının yüksek olması,
- Düşük korozyon direnci.

Saf magnezyumun bazı fiziksel özellikleri Çizelge 2.1’de verilmektedir.

Çizelge 2.1: Magnezyumun bazı fiziksel ve mekanik özellikleri [1].

Fiziksek Özellikler	Mg
Atom numarası	12
Atom ağırlığı	24.3
Özgül ağırlık (20°C’de)	1.74
Ergime noktası	651°C
Kaynama gizli ısısı	46.5 cal/°C
Isıl iletkenlik (20°C’de)	0.038 cal/cm.s.°C
Elektriksel direnç (20°C’de)	$4.5 \times 10^{-6} \mu\Omega.m$
Elektrik iletkenliği	36,5 ohm.cm
Elastisite modülü	4570 kgf/mm ²
Kristal yapı	hsp

2.2 Magnezyum Alaşımlarının Sınıflandırılması

Magnezyum alaşımları genel olarak döküm ve dövme alaşımları olarak iki gruba ayrılabilir. Magnezyum döküm alaşımları, kum ve kokil döküm alaşımları, dövme alaşımlar ise, şerit, plaka, ekstrüzyon ve dövme alaşımları olmak üzere alt gruplara ayrılabilir. Bazı alaşım ürünlerine ısıtıl işlem uygulanabilirken, diğerleri, ısıtıl işlemsiz olarak kullanılmaktadır.

ABD’de magnezyum alaşımları genellikle iki büyük harf ve bunu takip eden iki veya üç numara ile tanımlanmaktadır. Harfler, alaşımdaki iki ana alaşım elementi ile ilgili bilgiler vermekte; İlk harf, en yüksek konsantrasyonda bulunan elementi, ikinci harf ikinci yüksek konsantrasyonda bulunan elementi sembolize etmektedir. Harfleri takip eden ilk numara, ilk harfle gösterilen elementinin ağırlık yüzdesi (yalnız iki numara varsa), ikinci numara ise ikinci harfle gösterilen elementinin ağırlık yüzdesini ifade etmektedir. Eğer bu gösterimde, numaralardan sonra, A, B gibi harfler varsa, bu durum genellikle empürite seviyelerindeki bir element için bir modifikasyonu göstermektedir. Örneğin, AZ91D gösterimi, bu magnezyum alaşımının ağırlıkça % 9 alüminyum ve %1 çinko içerdiğini ve söz konusu alaşımın, AZ91 alaşımının D modifikasyonu olduğunu göstermektedir [2].

2.3 Magnezyum Alaşımlarının Kullanım Alanları

2.3.1 Otomotiv endüstrisinde magnezyum

Otomotiv endüstrisinde dünya çapında eğilim, hafif, çevre dostu, güvenli ve ucuz araba üretmeye yöneliktir. Otomobil üreticileri, çevre sağlığı için alınmış kararları ve kullanıcı isteklerini dikkate alarak araç ağırlıklarını azaltmayı ve bu sayede arabalardan çıkan egzoz gazlarını azaltmayı hedeflemişlerdir. Bilindiği gibi CO₂ emisyonu direk olarak yakıt tüketimine bağlıdır ve bu yüzden araç dizaynında en önemli kriter araç ağırlığını azaltmaktır. Bu sayede enerji kullanımını azaltmanın yanı sıra sera gazı salınım miktarı da azalacaktır [3].

Avrupa ve Kuzey Amerika'daki araç üreticileri 2015 yılına kadar yakıt tüketimini % 25, bu sayede sera gazı salınımını da % 30 oranında azaltmayı hedeflemektedir. Araç ağırlığını azaltmak için otomotiv firmaları tarafından, yüksek dayanımlı çelikler, alüminyum alaşımları ve kompozit malzemeler kullanılmakta, ancak bu malzemelerle araç ağırlığında hedeflenen azalma sağlanamamaktadır. Bu nedenle, özellikle son 20 yılda otomotiv endüstrisinde düşük yoğunluğundan dolayı magnezyumun kullanımı önemli ölçüde artmıştır. Öte yandan, düşük yorulma ve sürünme dayanımı, tutuşma tehlikesi, düşük korozyon direnci ve düşük aşınma direnci, magnezyumun yaygın kullanımını engelleyen faktörlerdir [3].

Otomobil üreten firmalar magnezyum ve alaşımlarını konu alan pek çok araştırma yapmaktadır. Örneğin, Volkswagen firması ilk olarak magnezyum ve alaşımlarını Beetle modelinde 22 kg olarak kullanmıştır [4]. Porsche firması 1928 yılında motor yapımında magnezyum ve alaşımlarını kullanmıştır [5]. BMW, R6 modelinin motorunda Mg-Al alaşımı kullanmış ve altı silindirli en hafif motoru (161 kg) üretmiştir. Alüminyum motora göre %24 hafiflik, yüksek enerji verimi ve torkun yanında düşük yakıt tüketimi ve karbon emisyonunu sağlamıştır. Audi V8 Quattro modelinin motorunda magnezyum kullanarak diğer 8 silindirli motorlarına kıyasla 5 kg hafiflik sağlamıştır [6].

2.3.2 Havacılık sektöründe magnezyum

Magnezyum hava taşıtı yapımında 1930 yıllarından beri kullanılmakta olup, 1950'li yıllarda tamamen yaygınlaşmıştır. Bu yıllarda askeri uçak ve hava taşıtlarında önemli ölçüde magnezyum kullanılmıştır. Westland Aircraft tarafından 1950 yılında yapılan

Sikorsky S-56 modelinde 115 kg magnezyum kullanılmıştır. Magnezyumun Avrupa uçak sanayindeki başarısı Convair B-36 Peacemaker modelinde olmuştur. Bu modelde 8600 kg magnezyum kullanılmıştır. Uçak endüstrisinde magnezyum kullanımı 1990'lı yıllardan bu yana azalmakta, ancak helikopter endüstrisinde vites kutusu ve şanzıman gibi parçalarda kullanılmaya devam etmektedir [7].

Magnezyumun havacılık sektöründeki durumu şu şekilde özetlenebilir: Mukavemet, düşük ağırlık, şok ve titreşim dirençleri magnezyumu cazip kılarken, yanıcı olması ve korozyon direncinin düşük olması magnezyumun dezavantajıdır. Öyle ki magnezyum alaşımlarının yüzeylerinde oluşan oksit-karbonat filmi korozif olmayan ortamlarda dahi yeteri derecede korozyondan korunma sağlayamamaktadır. Bu alaşımların korozyon direnci, uygun koruyucu kaplama uygulandığında önemli ölçüde arttırılabilmektedir [7].

2.3.3 Biyomalzeme alanında magnezyum

Biyomalzemeler, insan vücudundaki organ ya da dokuların işlevlerini yerine getirmek veya desteklemek amacıyla kullanılan malzemeler olup metaller, seramikler, polimerler ve kompozitler olmak üzere 4 ana gruba ayrılırlar.

Kristal yapıları ve sahip oldukları güçlü metalik bağlar nedeniyle üstün mekanik özellikler taşıyan metal ve metal alaşımları diğer biyomalzemelerle kıyaslandığında yük taşıyan uygulamalarda daha kullanışlıdır. Metalik malzemelerin vücut içinde kullanımını sınırlandıran korozyon dirençleridir. İnsan vücudundaki akışkan, su, çözünmüş oksijen, klorür ve hidroksit gibi çeşitli iyonlar içerir. Bu nedenle, insan vücudu biyomalzeme olarak kullanılan metaller için oldukça korozif bir ortamdır. Günümüzde kullanılan metalik biyomalzemeler, paslanmaz çelikler, titanyum ve alaşımları ile krom-kobalt alaşımlarıdır. Günümüzde kullanılan metalik malzemeler korozyon ya da aşınma sonucu meydana gelen zehirli iyon ya da partiküller, doku içerisine girerek hücrelere zarar verebilir ve doku kaybına neden olabilirler. Ayrıca kullanılan metalik biyomalzemelerin yapısal uyumlulukları incelendiğinde elastik modüllerinin kemik dokusu ile tam uyumlu olmadığı görülmektedir. Bu uyumsuzluk (stress shielding effects) etkisi ile yeni kemik dokunun oluşum hızını yavaşlatmakta ve implantın stabilitesini azaltmaktadır. Buna ek olarak, vücutta kullanılan metalik malzemeler (plaka, vida ve çivi) kalıcı olduğundan ve doku iyileştikten sonra ikinci bir ameliyatla metaller vücuttan çıkarılması sağlık giderlerini artırmaktadır [8].

Çizelge 2.2: Çeşitli implant malzemelerin fiziksel ve mekanik özellikleri ve doğal kemik ile karşılaştırılması [8].

Özellikler	Kemik	Magnezyum	Titanyum alaşımları	Cr-Co alaşımları	Paslanmaz çelik	Sentetik Hidroksiapatit
Yoğunluk, g/cm ³	1.8-2.1	1.74-2.0	4.4-4.5	8.3-9.2	7.9-8.1	3.1
Elastisite modülü, GPa	3-20	41-45	110-117	230	189-205	73-117
Akma dayanımı, MPa	130-180	65-100	758-1117	450-1000	170-310	600
Kırılma tokluğu, MPam ^{1/2}	3-6	15-40	55-115	-	50-200	0.7

Çizelge 2.2’de görüldüğü gibi magnezyum düşük yoğunluğunun yanı sıra diğer seramik biyomalzemelere göre daha yüksek kırılma tokluğuna sahiptir. Elastisite modülü ve akma mukavemeti diğer metalik malzemelere göre kemiğe daha yakındır. Bunlara ek olarak magnezyum insan vücudunda en çok bulunan dördüncü katyondur. Yetişkin bir insanda 30 g magnezyum bulunmaktadır ve bunun büyük bölümü kaslarda ve kemiklerde bulunur [8].

Magnezyum vücut içinde çözünebilir ve zehirsizdir, çözünen magnezyum vücuttan atılır. Ayrıca, magnezyum kemiğin gelişimini hızlandırır. Sonuç olarak magnezyum ve alaşımları vücuda yerleştirildikten sonra 3-ila 12 hafta içinde yeni dokunun oluşumuna yardımcı olur ve o bölge iyileştikten sonra ikinci bir ameliyata gerek kalmadan vücutta çözünerek atılır. Bu uygulamalardaki, en büyük dezavantaj, magnezyumun düşük korozyon direncidir. İnsan vücudu içinde saf magnezyum hızlı bir şekilde korozyona uğrayarak doku henüz iyileşmeden mekanik özelliklerini kaybeder. Korozyona bağlı olarak hızlı bir şekilde gaz çıkışı gözlenir ve buda dokuların zarar görmesine neden olur. Koruyucu yüzey kaplaması yapılarak korozyon direnci artırılıp vücut içinde uygun biyomalzeme olarak kullanılabilir [9].

3. MİKRO ARK OKSİDASYON İŞLEMİ

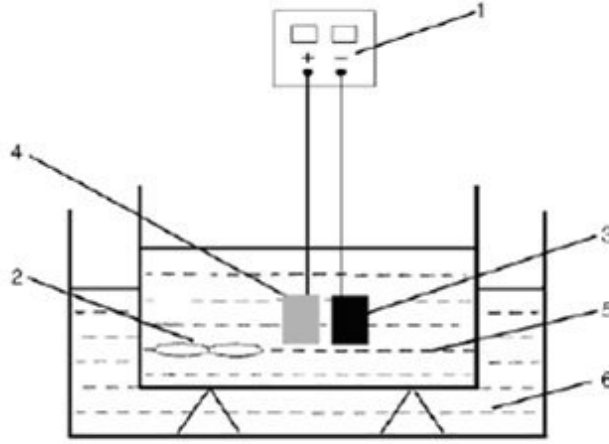
3.1 Mikro Ark Oksidasyon İşleminin Tarihçesi

Mikro Ark Oksidasyon (MAO) işlemi yaklaşık 40 yıl önce Sovyetler Birliği'nde, önceleri akademik sonraki yıllarda ise denizaltı parçalarının üretimi çerçevesinde askeri uygulamalarda kullanılmaya başlanmış ileri bir yüzey işlemidir. Amerika'da 1970'li yıllarda, 1980'lerin sonunda ise tüm dünyada tanınan mikro ark oksidasyon işlemi, günümüzde halen güncel ve yaygın bir çalışma konusudur.

Mikro ark oksidasyon işlemini tanımlamak için pek çok terim kullanılmaktadır. Bunlar arasında, kıvılcımlı anodik oksidasyon (spark anodizing), anodik kıvılcımlı biriktirme (anodic spark deposition), mikro ark anodik oksidasyon (micro arc anodizing), mikro plazma anodik oksidasyon (mikro plazma oxidation), plazma elektrolit oksidasyon (plasma electrolytic oxidation) ve elektroplazma oksidasyon (elektroplasma oxidation) sayılabilir [10,11].

3.2 Mikro Ark Oksidasyon Düzenegi Ve Proses

Mikro ark oksidasyon işlemi en basit haliyle bir güç kaynağı, bir elektrolit banyosu, anot, katot ve soğutma sisteminden meydana gelmektedir. Tipik bir mikro ark oksidasyon işlemi düzenegi Şekil 3.1 de verilmiştir. Mikro ark oksidasyon işlemi elektrolit içerisine daldırılmış anot numuneye negatif voltaj, katoda ise pozitif voltaj uygulanmasıyla anot üzerinde ark oluşturulması ve numune yüzeyinde bir oksit tabakasının oluşturulması olarak tanımlanabilir [12].



1- Güç Kaynağı, 2- Karıştırıcı, 3- Anot, 4- Katot, 5- Elektrolit, 6- Soğutma Suyu

Şekil 3.1: Mikro ark oksidasyon düzeneğinin şematik görünümü [12].

Mikro ark oksidasyon işleminde kullanılan elektrolitler genellikle bazik karakterlidir. Elektrot sıcaklığı, 10-60°C aralığında kontrol edilmektedir. Mikro ark oksidasyon işleminde, yüksek voltaj ve akım değerlerinde ulaşıldığından, banyo sıcaklığının belirli bir aralıkta tutulabilmesi için bir soğutma ünitesine de gerek duyulmaktadır.

Anot olan numuneye negatif voltaj uygulanması ile malzeme yüzeyinde oksit filmi oluşumu başlamaktadır. Bu aşama klasik anodik oksidasyon işlemidir. Ancak, uygulanan voltaj belli bir kritik değeri aştığında, malzeme yüzeyinde ark oluşumu ile mikro ark oksidasyon süreci başlamaktadır. Malzeme yüzeyinde bu mikro boyuttaki arkaların oluştuğu voltaj değeri, bozunum voltajı (dielectric breakdown voltage) olarak tanımlanmaktadır. Bozunum voltajı değerinde, malzeme yüzeyinde metal iyonları ile hidroksil iyonları zıt yönlerde hareket ederek oksit oluşumunu başlatırlar [13]. Ark oluşumu için gerekli kritik potansiyel farkı, elektrot malzemesi ve elektrolit bileşimine bağlı olup, sıcaklık, elektrolit konsantrasyonu ve yüzey geriliminden etkilenmemektedir. Yapılan teorik çalışmalar, malzeme yüzeyindeki yerel sıcaklığın birkaç bin Kelvin'e ulaşabildiğini göstermektedir.

3.3 Mikro Ark Oksidasyon İşleminin Uygulama Alanları

Mikro ark oksidasyon işlemi, otomotiv endüstrisi ve uzay endüstrisi başta olmak üzere, genel makine imalat sanayi, motor sanayi, hidrolik sanayi ve tekstil sanayisindeki pek çok uygulamada kullanılmaktadır.

Geleneksel anodik oksidasyon işlemleri ile kaplanamayan, yüksek silisyum içeren alüminyum alaşımları ve magnezyum alaşımlarının kaplanmasında kullanılabilen mikro ark oksidasyon işlemi, ayrıca mükemmel bir boya tabanı işlevi görmektedir.

Mikro ark oksidasyon işlemi ile üretilmiş kaplamalar yüksek sıcaklık dayanımları ile uzay araçlarında ve roketlerde koruyucu olarak kullanılabilir. Bu tür kaplamaların mükemmel dielektrik özelliğinden faydalanarak yalıtkan ortamlarda kullanılması da mümkündür. Buna ek olarak farklı renklerdeki kaplamalar, bu yöntemin mimari alanlarda kullanılabileceğini de göstermektedir [14].

Diğer uygulamalar, kimyasal, mekanik, termal, elektrik-elektronik ve bu dördünün kombinasyonunu gerektiren ortamlar olarak sayılabilir. Aşağıda mikro ark oksidasyon işlemiyle üretilen oksit kaplamaların, bu gibi uygulama alanlarında kullanımını mümkün kılan özellikleri sıralanmıştır [14].

1. Kimyasal uygulamalar: Orta seviyeli sıcaklıklara, güçlü asit ve bazlara karşı dirençlidir. Bu sebeple kimya ve gıda endüstrilerinde kullanılabilir.
2. Mekanik Uygulamalar: Oksit tabakasının sertliği 1300 kg/mm^2 'den yüksektir. Bu yüksek sertlik, kayma, abrasif ve erozif aşınma direncini arttıran bir faktördür. Ayrıca, sürtünme katsayısının düşük olması, sınır yağlama koşullarında kullanımı da mümkün kılmaktadır.
3. Termal Uygulamalar: Oksit tabakasının ısı iletkenliği, diğer metallere göre daha düşüktür. Bu nedenle, sıcaklığın eşit dağılımını sağlamak ve termal şok direncini arttırmak için kullanılabilirler.
4. Elektrik ve elektronik uygulamalar: Oksit tabakasının yalıtkan bir film olarak elektrik ve elektronik bileşenler üzerinde kullanılırlar. Mikro ark oksidasyon işlemi, iç yüzeylerin sert kaplanması (oyuk, silindirik ve konik bölgeler) için uygundur [15].

3.4 Mikro Ark Oksidasyon İşleminin Avantaj Ve Dezavantajları

Mikro ark oksidasyon teknolojisi henüz gelişmekte olan bir teknoloji olduğundan, malzeme yüzeyinde gelişen seramik filmin oluşum ve gelişim mekanizması ile oluşan seramik filmin özelliklerinin tam olarak anlaşılabilmesi için pek çok çalışmanın yapılması gerekmektedir. Fakat bugüne kadar yapılan çalışmalar temel alındığında, mikro ark oksidasyon teknolojisinin pek çok avantajı olduğu, bunun yanında bazı dezavantajları da beraberinde getirdiği gözlemlenmiştir.

Mikro ark oksidasyon teknolojisinde işlem öncesi numune hazırlama işlemi diğer teknolojilere göre daha az önem arz eder. Bu durum üretim sürecinin daha hızlı işlenmesini ve işlem öncesi numune hazırlamada kullanılacak çözeltilerin çevresel

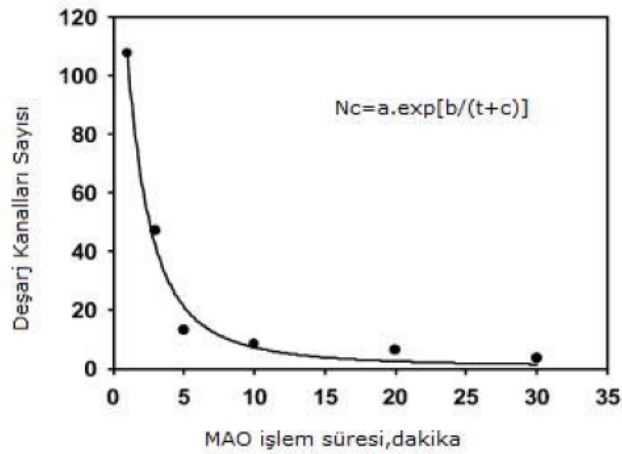
etkilerinin en aza indirilmesini sağlar. Mikro ark oksidasyon teknolojisinin diğerk bir avantajı ise alüminyum, magnezyum, titanyum, niyobyum, zirkonyum gibi geniş bir malzeme gurubuna uygulanabilmesi ve geleneksek anodik oksidasyon yöntemi ile kaplanması zor olan yüksek bakır içeren alüminyum alaşımlarının, yüksek silisyum içeren döküm malzemelerin bu yöntem ile kaplanabilmesidir. Mikro ark oksidasyon işleminde kullanılan çözelti, çevreye zarar vermeyen, korozif olmayan, hazırlanması kolay ve ucuz bir karışımdır. Diğerk geleneksel anodik oksidasyon işlemlerinde görülen yanma olayı mikro ark oksidasyonunda görülmez. Ayrıca mikro ark oksidasyon işleminin sonrası malzemede diğerk geleneksel anodik oksidasyon işlemlerinde görülen kırılma dayanımındaki düşüş görülmez. Bu avantajları mikro ark oksidasyonun geleneksel anodik oksidasyon yöntemlerine göre tercih edilir olmasını sağlamaktadır. Mikro ark oksidasyon işleminde de diğerk işlemlerde olduğu gibi bazı sınırlamalar ve olumsuzluklar mevcuttur.

Mikro ark oksidasyon işleminin seçilen parametrelere bağılı olarak 1000 V değerine kadar (ve yaklaşık kapasite olarak 1 MW) enerji sağlayabilecek bir güç kaynağına ihtiyaç duymaktadır. Bu yüksek enerji parça türü ve boyutuna bağılı olarak tehlikeli bir üretim süreci oluşturur. Kullanılan enerji miktarı göz önüne alındığında mikro ark oksidasyon işleminde üretim maliyetinin geleneksel anodik oksidasyon yöntemlerine göre fazla olduğu göze çarpar. Ayrıca malzeme yüzeyinde oluşan yüksek sıcaklık nedeni ile de işleminde kullanılan çözeltinin soğutulması için yüksek kapasiteli bir soğutucuya ihtiyaç duyulacaktır. İşlem sonucu oluşan seramik kaplama pürüzlü ve oldukça kırılgandır, bu nedenle en dış yüzeyinde aşınma direnci oldukça düşüktür. Seramik kaplamanın iç katmanları ise tam tersi bir özellik gösterir. Bu katmanlar oldukça sert ve aşınma dayanımı yüksek bölgedir. Fakat malzeme yüzeyinde oluşan bu seramik kaplamanın üst katmanının kaldırılması hem maliyet açısından hem de üretim açısından verimli değildir. Mikro ark oksidasyonun pek çok avantajının yanında yukarıda belirtilen dezavantajları, bu teknolojinin kullanım alanlarını kısıtlamaktadır.

4. MAGNEZYUM VE ALAŞIMLARININ MİKRO ARK OKSİDASYONU

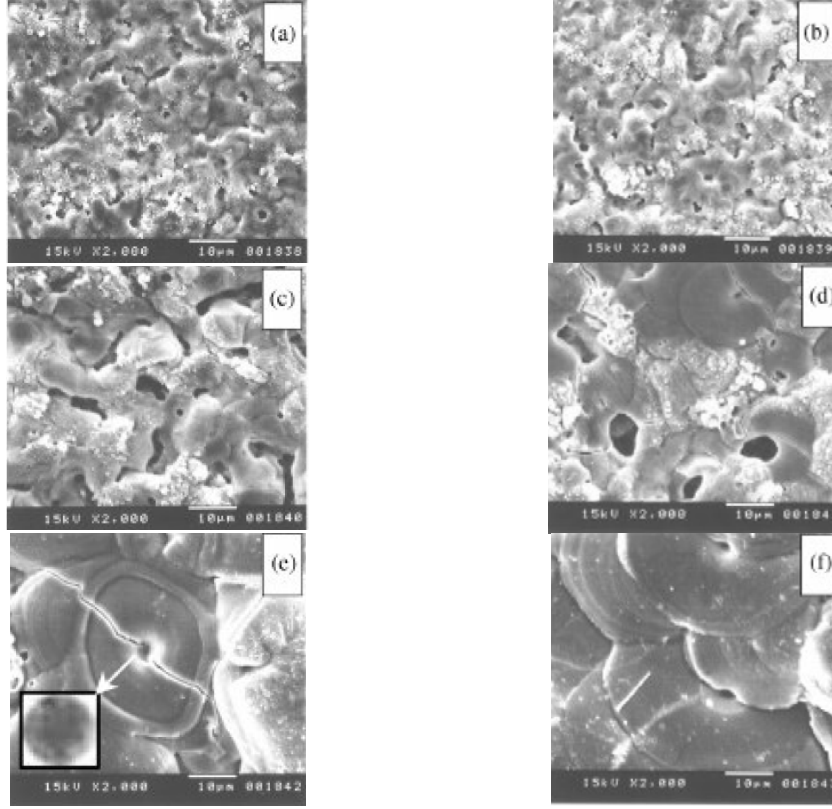
Mikro ark oksidasyon yöntemi ile her tür magnezyum alaşımında istenilen kalınlıkta oksit tabakası oluşturulabilmektedir. Ayrıca altlık malzeme ile kaplama arasındaki bağlar geleneksel anodik oksidasyondaki gibi zayıf değil, kuvvetlidir [16].

Mikro ark oksidasyon işlemi şu şekilde gerçekleşmektedir. İlk aşamada yüksek voltaj nedeniyle dielektrik stabilitesinin kaybolması sonucudeşarj kanalları oluşur. Deşarj kanallarındaki sıcaklık 10^4 K seviyesine kadar çıkabilir [13] ve bu bölgelerdeki güçlü elektrik alanından dolayı elektrolitten gelen iyonlar kanala girer. Yüksek sıcaklık nedeniyle, altlık malzemedan gelen magnezyumdeşarj kanalları içinde oksitlenir, elektrolitten gelen iyonlar da bu oksit yapısının içine girerek oksit yapısını modifiye eder. Daha sonra, daha soğuk elektrolit ile temas eden oksit katılaşır ve bu süreç devam ederek kaplama kalınlığı artar [12]. Dolayısıyla kaplama karakteristiğini belirleyen en önemli unsurdeşarj kanalları olduğu açıkça görülmektedir. Şekil 4.1’de kaplama süresinin bir fonksiyonu olarakdeşarj kanallarının yoğunluğunun değişimi görülmektedir. Artan kaplama süresiyledeşarj kanallarının yoğunluğu artmaktadır.



Şekil 4.1: MAO işlem süresine göre oluşandeşarj kanallarının sayısı [17].

Mikro Ark Oksidasyon prosesinde, gözlemlenen lineer birikme kinetiği basitçe Faraday elektroliz kanunlarına bağlanabilir. İşlem süresincedeşarj kanallarının, mevcut reaksiyonların oluşmasıyla elektrolit ile sürekli etkileşim halinde olduğu Şekil 4.2’deki taramalı elektron mikroskop görüntülerinden anlaşılmaktadır.



Şekil 4.2: MAO prosesinde zamana bağlı olarak deşarj kanallarındaki değişimin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri [17].

Deşarj kanalları kısıtlı ömre sahiptir. Bu nedenle deşarj kanalları kaplama prosesi boyunca sürekli oluşmakta ve kapanmaktadır ve bu döngü sayesinde malzeme yüzeyinde oksit film birikmektedir.

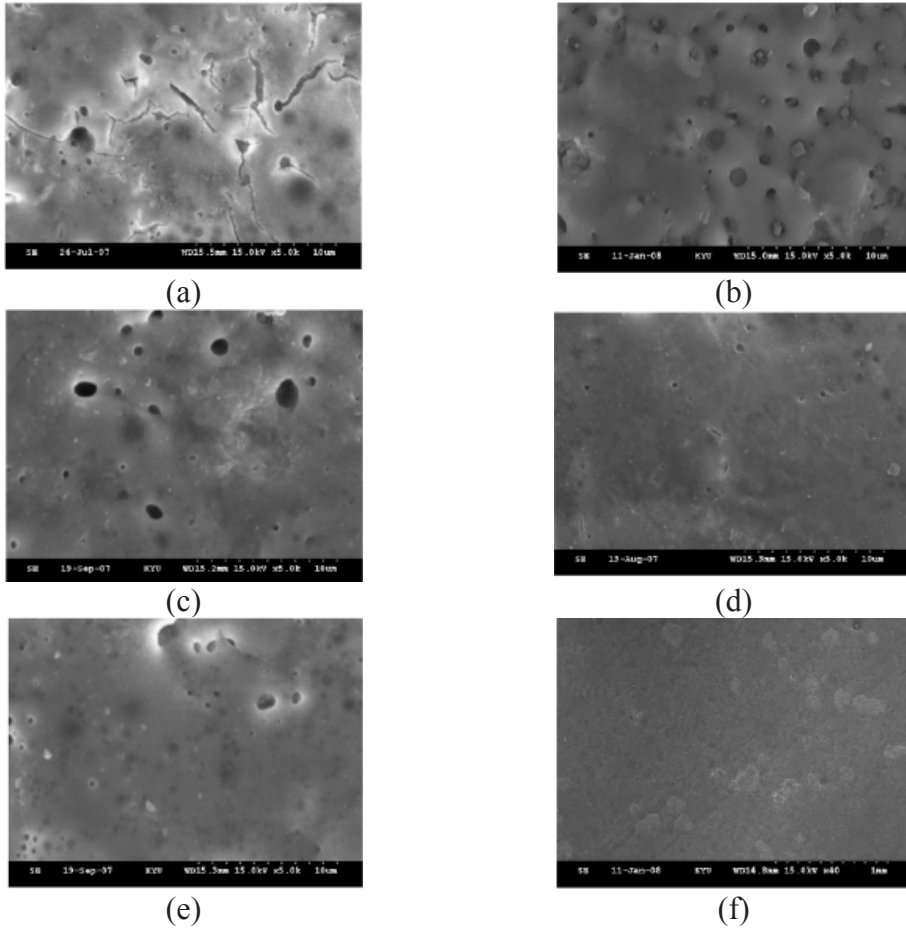
Katılaştan yapının kalınlığı, kaplama süresi arttıkça artmaktadır. Kaplama pürüzlülüğündeki lineer artışlar direk olarak deşarj kanalının çapı ve kaplama zamanının artışı ile ilişkilidir. Deşarj kanalının ve çevresinde oluşan yapının çapının artması, deşarj kanallarının yoğunluğundaki azalmayla dengelenir, böylece MAO işlemi, lineer şekilde ilerleyen bir süreç olarak devam eder. Mikro ark oksidasyon işlemi, çok sayıda farklı parametrenin etkin olduğu bir işlemdir. Kaplamanın kalitesi alaşımın ve elektrolitin bileşimine, elektrolitin sıcaklığına, işlem zamanına ve işlem voltajına, anodik akım yoğunluğuna bağlıdır. Yüksek kalitede kaplamalar ancak iyi seçilmiş işlem parametreleri ile mümkündür. Geçmiş yıllarda MAO için kayda değer gelişmeler elde edilse bile, henüz kaplamanın sistematik özellikleri net değildir. Bu yüzden yüksek kalitede kaplamaların elde edilmesi için faz bileşimi ve mikro yapı çalışmalarına ihtiyaç duyulmaktadır. Mikro ark oksidasyon yönteminin tam olarak anlaşılabilmesi için, kaplama özelliklerini etkileyen parametreleri incelemek gerekmektedir.

Bu parametrelerin birincisi kullanılan elektrolittir. Yüzeyde oluşan kaplamanın morfolojisini ve bileşenleri öncelikle kullanılan elektrolit ile belirlenmektedir. Bugüne kadar yapılan çalışmalarda elde edilen kaplamaların özelliklerini geliştirmek için birçok elektrolit denenmiştir. Kullanılan elektrolitler incelendiğinde genellikle silikat ve fosfat bazlı elektrolitler kullanılmaktadır.

Liang ve arkadaşları [18], AM60 B kalite magnezyum alaşımını, silika bazlı ve fosfat bazlı iki ayrı elektrolitle denemişler ve MAO işlemine elektrolitin etkisini araştırmayı amaçlamışlardır. Silika bazlı olarak $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{KOH}$ karışımını, Fosfat bazlı olarak $\text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{KOH}$ karışımını kullanmışlardır. Eşit sürede gerçekleştirilen iki deney sonucunu karşılaştırdıklarında, fosfat bazlı elektrolitin bozunum ve kritik voltajının daha yüksek olduğunu ve aynı süre sonunda bitiş voltajının daha yüksek olduğunu belirlemişlerdir. Morfolojik özelliklerini karşılaştırdıklarında, silika bazlı elektrolitle elde edilen kaplamanın daha homojen ve kompakt olduğunu, fosfat bazlı elektrolitle elde edilen kaplamanın daha porlu olduğunu görmüşlerdir. Alkali silikat çözeltisi ile gerçekleştirilen işlemde malzeme yapısında MgO ve Mg_2SiO_4 fazları oluştuğu, fosfatlı çözelti kullanılarak yapılan işlemde ise yalnız MgO fazı oluştuğu belirlenmiştir. Öte yandan oluşan tabakanın yüzey sertlikleri incelendiğinde alkali silikatlı çözeltinin, fosfatlı çözeltiye nazaran daha yüksek sertlikte bir tabaka oluşuma yol açtığı görülmüştür. Bunun nedeni, Mg_2SiO_4 fazının MgO fazına göre daha sert olmasıyla açıklanmıştır. Alkali silikat çözeltisi ile elde edilen kaplamanın aşınma direncinin daha yüksek olduğunun belirlendiği çalışmada, tabakaların korozyon dirençleri karşılaştırıldığında, silika bazlı elektrolitle elde edilen ve daha homojen ve daha kompakt olan tabakanın daha yüksek korozyon direncine sahip olduğu belirlenmiştir.

Wu ve arkadaşları [19], AZ91D kalite magnezyum alaşımı kullanılarak yapılan MAO işleminde kullanılan alkali silikat çözeltisini modifiye ederek kaplama özelliklerini geliştirmeye çalışmışlardır. Na_2SiO_3 , NaOH ve Na_2EDTA karışımından oluşan alkali silikat çözeltisine sırasıyla 2 ml/l, 4 ml/l ve 6 ml/l gliserol ilavesinin MAO işlemine etkilerini araştırmışlardır. Gliserol ilavesinin artmasının bozunum voltaj değerlerini düşürdüğü ve kaplama kalınlığını azalttığı, yüzeyde bulunan mikro çatlakların ve por çaplarının azalmasına ve bunun da yüzey pürüzlülüğünün azalmasına neden olduğu belirlenmiştir. Korozyon dirençleri karşılaştırıldığında, gliserol ilavesi ile elde edilen kaplamada, por çaplarının ve yüzey pürüzlülüğünün azalmasına bağlı olarak korozyon direncinin arttığı görülmüştür.

Alen Bai ve arkadaşları [20], alkali silika fosfatlı çözeltiyi çeşitli ilavelerle modifiye ederek kaplamanın korozyon direncini arttırmayı amaçlamış ve elektroliti modifiye etmeden önce, fosfatlı, silikatlı ve bunların karışımı (silika fosfatlı) çözeltiler kullanmışlardır. Üç ayrı elektrolitin bozunum voltajları karşılaştırıldığında bozunum voltajının azalan sırayla, Fosfatlı (410 V), silikatlı (300 V) ve silika fosfatlı (210 V) elektrolitlerle elde edildiği görülmüştür. Daha sonra alkali silika fosfatlı elektrolit esas alınarak, sırasıyla 0.1 M hexamethylenetetramine, 0.1 M sodyum borat ve bunların karışımı ile modifiye edilmiştir. Bu çalışma için silika fosfatlı elektrolitin seçilme nedeni, bu elektrolitle en düşük bozunum voltajının elde edilmesidir. Yüksek bozunum voltajı, şiddetli kıvılcım oluşumuna neden olduğundan, yüzeyin aşırı porlu ve pürüzlü olmasına neden olmakta ve bu da korozyon direncini düşürmektedir. Şekil 4.3’de elde edilen kaplamaların taramalı elektron mikroskobu görüntüleri verilmiştir.



Şekil 4.3: Farklı elektrolitte elde edilen kaplamaların taramalı elektron mikroskobu fotoğrafları [20].

- (a) P-film, (b) Si-film, (c) P-Si film, (d) P-Si film +0.1 Hexamethyleneimine
(e) Si-P film + Sodyum borat ve
(f) Si-P film+sodyum borat+hexamethyleneimine

Şekil 4.3 incelendiğinde, Si-P elektrolitine 0.1 M hexamethylenetetramine ilavesi, erimiş oksitin katılması esnasında oluşan termal gerilmeleri azaltarak, mikro çatlakları ve por miktarını azalttığını ve bu sayede korozyon direncini arttırdığı görülmüştür. Sodyum borat ilavesinin ise morfolojiye ve yüzey pürüzlülüğüne etkisinin olmadığı belirlenmiştir. Ancak Na miktarının artışı kaplamanın korozyon direncini arttırmaktadır [20].

Hwang ve arkadaşları [21], AZ91 kalite magnezyum alaşımına, KOH, Na_2SiO_3 ve KF esaslı alkali silikat çözeltisi kullanarak mikro ark oksidasyon işlemi uygulamışlar. Elektrolite KMnO_4 ilavesiyle kaplamanın faz yapısını değiştirmeyi amaçlamışlardır. X-ışını difraksiyon (XRD) paternleri incelendiğinde, MgO yanında, Mn_2O_3 fazının da elde edildiği ve KMnO_4 ilavesi ile kaplamanın korozyon direncinin arttığı belirlenmiştir.

Elektrolit bileşimi, kaplamanın fiziksel ve mekanik özelliklerine iki şekilde etki etmektedir. Bunlardan ilki kaplamanın kimyasal yapısını etkilemesi, diğeri kaplamanın yüzey morfolojisini etkilemesidir. Bunun nedeni, elektrolit bileşiminin, kritik voltaj değerini etkileyerek deşarj kanallarının boyutunu ve oluşan kıvılcımların şiddetini değiştirmesi şeklinde açıklanmaktadır.

Kaplama özelliklerini etkileyen bir diğer parametre de elektriksel parametrelerdir. MAO işlemine etki eden elektriksel parametreler, işlem sonundaki voltaj değeri, akım yoğunluğu, frekans ve uygulanan güç kaynağı olarak sıralanabilir. Uygulanan akım yoğunluğu MAO işleminde elde edilen kaplamanın morfolojik yapısı ve mekanik özelliklerine önemli derecede etki etmektedir.

Srinivasan ve arkadaşları [22], AM50 kalite magnezyum alaşımına uygulanan MAO işleminde akım yoğunluğunun etkisini incelemiştir. Bu çalışmada 15 dakika süreyle, 15 mA.cm^{-2} , 75 mA.cm^{-2} ve 150 mA.cm^{-2} olarak üç ayrı akım yoğunluğu uygulanarak oluşturulan kaplamanın morfolojik özellikleri ve korozyon dirençleri karşılaştırılmıştır. Akım yoğunluğu arttıkça elde edilen kaplamaların kalınlığı, pürüzlülüğü ile porozite ve çatlak miktarlarının arttığı görülmüştür. Korozyon direnci açısından bir değerlendirme yapıldığında ise, düşük akım yoğunluğu ile elde edilen kaplamanın korozyon direncinin daha iyi olduğu ve bunun nedeninin bu kaplamaların daha az çatlak ve por içermesi olarak belirtilmiştir.

Lv ve diğerleri [23], ZM5 kalite magnezyum alaşımına DC güç kaynağı kullanarak 110 dakika süreyle, sabit 2 Adm^{-2} akım yoğunluğunda, NaOH, $(\text{Na}(\text{PO})_3)_6$ ve NaF karışımından hazırlanan bir elektrolit içinde, 100 Hz ve 800 Hz olmak üzere iki ayrı

frekansta MAO işlemi gerçekleştirmiştir. Elde edilen kaplamanın faz yapısında değişiklik olmadığını ancak, yüzey morfolojilerinde farklılık olduğunu belirtmişlerdir. 100 Hz ile yapılan MAO işleminde elde edilen kaplamanın daha pürüzlü ve daha porlu olduğunu, bunun nedenin de oluşan kıvılcımların daha uzun süre sürmesi olabileceğini ifade etmişlerdir. Korozyon direncinin por ve çatlak miktarına bağlı olarak 100 Hz ile elde edilen kaplama da daha düşük olduğunu ifade edilmiştir.

Zhang ve arkadaşları [24], AZ91 HP kalite magnezyum alaşımına uygulanan MAO işlemine elektriksel parametrelerin etkisini incelemiştir. Elektriksel parametreleri, işlem sonundaki voltaj değeri, akım yoğunluğu, frekans olarak üç başlık altında toplamışlardır. İşlem sonundaki voltaj değerinin artmasının oksit tabakasını kalınlaştırdığı ve por boyutunu büyüüttüğü, frekansın artması ile por çapının küçüldüğü, akım yoğunluğunun artması ile de kaplama kalınlığının arttığı ve daha pürüzlü bir mikro yapı elde edildiği belirlenmiştir.

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada tipik kimyasal bileşim aralığı Çizelge 5.1’de verilen AZ91 kalite magnezyum alaşımına mikro ark oksidasyon işlemi uygulanmış ve bu yöntemle üretilen oksit tabakasının özelliklerine işlem parametrelerinin etkisi incelenmiştir.

Mikro ark oksidasyon işleminde, voltaj, akım, işlem süresi gibi değişken parametreler kullanılmış, daha sonra kaplamanın yapısal, mekanik ve korozyon özelliklerini belirlemeye yönelik deneylerle, optimum özelliklere sahip mikro ark oksidasyon işlem koşulları belirlenmiştir. İzleyen bölümlerde, deneysel çalışmaların detayları verilmektedir.

Çizelge 5.1: AZ91 kalite magnezyum alaşımının kimyasal bileşim aralığı [25].

Kimyasal bileşim, % ağı.						
Al	Cu	Mn	Ni	Si	Zn	Mg
8.30 - 9.70	maks. 0.10	min. 0.13	maks.0.030	maks. 0.50	0.35 - 1.0	Kalan

5.1 Mikro Ark Oksidasyon İşlemi

Mikro ark oksidasyon işlemlerinde, 30 kW kapasiteli güç kaynağına sahip bir mikro ark oksidasyon ünitesi kullanılmıştır. Mikro ark oksidasyon cihazında, pozitif ve negatif voltaj ve akım ile bunların uygulanma süreleri değiştirilebilmektedir.

İşlem öncesi, 10 mm çapında ve 5 mm yüksekliğinde hazırlanan numuneler, 240 – 2500 grid arasındaki SiC zımparalarla zımparalanmış, daha sonra ultrasonik banyoda saf su ve aseton ile yıkanarak temizlenmiş ve işleme hazır hale getirilmiştir.

Mikro ark oksidasyon işlemi, farklı pozitif/negatif voltaj ve akım değerlerinde, KOH, KF, Na₂SiO₃ esaslı bir elektrolit kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elektrolitin başlangıç pH değeri ve iletkenliği sırasıyla 12.2 ve 22 mS/m olarak ölçülmüş, elektrolit sıcaklığı tüm işlem süresince 30°C’nin altında tutulmuştur. Yapılan deneysel çalışmalarda yüzeyde oluşan film yapısının karakteristiğini incelemek amacıyla akım kontrollü ve voltaj kontrollü MAO işlemleri uygulanmıştır. Voltaj ve

Akım kontrollü deneylerde, voltaj ya da akımın uygulanma süreleri (vuruş süreleri) t^+ , 7000 μ s ve t^- , 7000 μ s olarak, pozitif ve negatif dalga arasındaki bekleme süresi ($t^{nötr}$) 200 μ s olarak uygulanmıştır. Voltaj kontrollü deneylerde uygulanan pozitif voltaj değeri, 200 V, 300 V, 400 V ve 500 V olarak esas alınmış, pozitif voltajın negatif voltaja oranı (V^+/V^-) 5 olacak şekilde sabit tutulmuştur. Akım kontrollü deneylerde ise negatif akım (I^-) 1A olarak sabit tutulurken, pozitif akım (I^+), 2A, 3A, 4A ve 5A olarak uygulanmıştır. Mikro ark oksidasyon işleminin toplam süresi 5 dakika olarak esas alınmıştır.

5.2 Morfolojik Ve Yapısal Karakterizasyon Çalışmaları

Mikro ark oksidasyon işlemleri sonrasında numune yüzeylerinin morfolojik ve yapısal karakterizasyonu, EDS donanımlı HITACHI TM-1000 masaüstü dijital mikroskop kullanılarak yapılan yüzey ve kesit incelemelerinin yanı sıra X ışını difraksiyon (XRD) analizi, yüzey pürüzlülüğü ve kalınlık ölçümlerini içermektedir. X-ışını difraksiyonu (XRD) analizi, CuK α tüp kullanan GBC MMA 027 model X-ışını difraktometresinde 28.5 mA, 35 kV güç değerlerinde ve numune yüzeyinin 0.2°'lik artışlarla $2\theta = 20 - 90^\circ$ arasında taranmasıyla gerçekleştirilmiştir. Yüzey pürüzlülüğü ölçümleri, Veeco Dectac 6000M marka profilometrede 5 mg yük altında, numune yüzeylerinde 5000 μ m mesafede tarama yapılarak gerçekleştirilmiştir. Mikro ark oksidasyon işemi sonucu elde edilen kaplamaların kalınlığı, girdap akımları (Eddy current) prensibine göre çalışan Fischer Dualscope MP20E-S marka kaplama kalınlığı ölçüm cihazı ile yapılmıştır.

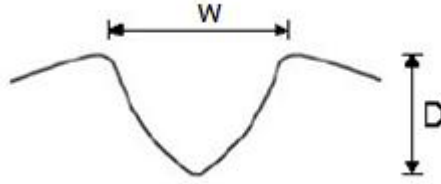
5.3 Sertlik Deneyleri

Mikro ark oksidasyon işlemiyle uygulanan numunelerin yüzeylerinden sertlik ölçümünün yapıldığı deneylerde, CSM marka ultra mikrosertlik cihazı ve 25 g yük kullanılmıştır. Her bir numune yüzeyinde yapılan 10 ölçümün ortalaması deney sonucu olarak alınmıştır.

5.4 Aşınma Deneyleri

Mikro ark oksidasyon işlemiyle numune yüzeylerinde oluşturulan tabakaların aşınma deneyleri, karşit hareketli aşınma (reciprocating wear) prensibine göre çalışan

Tribotech marka aşınma cihazı kullanılarak kuru ortamda yapılmıştır. Deney öncesi MAO uygulanmış numunelerin yüzeyindeki düşük yoğunluklu tabakanın giderilmesi amacıyla, yüzeylere parlatma işlemi uygulanmış ve bu işlemle kalınlık değerleri yaklaşık % 20 oranında azaltılmıştır. Aşınma deneylerinde aşındırıcı olarak 6 mm çapında alumina bilya kullanılmıştır. Deneyler 8 N yük altında ve 2 mm/s kayma hızında yapılmış, karşıt hareket genliği 2 mm, toplam kayma mesafesi 10000 mm olarak uygulanmıştır. Aşınma deneylerinin sonrasında numunelerin aşınma yüzeyleri ve bilya yüzeyleri optik mikroskop ve masaüstü dijital mikroskop kullanılarak incelenmiştir. Aşınma direncinin bir ölçüsü olarak aşınma iz hacmini belirlemek amacıyla numune yüzeyindeki aşınma izinin genişlik (W) ve derinliği (D), Veeco Dektak 6000M marka profilometre ile ölçülmüş ve aşınma iz hacmi Eşitlik (5.1) ile hesaplanmıştır.



Şekil 5.1: Aşınma iz profilinin şematik gösterimi.

$$A = \frac{\pi}{4} W.D \quad (5.1)$$

Eşitlik (5.1)'de

A: Aşınma iz hacmi,

W: Aşınma izinin genişliği,

D: Aşınma izinin derinliği olarak tanımlanmıştır.

5.5 Korozyon Deneyleri

Mikro ark oksidasyon işlemiyle numune yüzeylerinde oluşturulan tabakaların korozyon deneyleri, numunelerin %3.5 NaCl çözeltisi içinde belirli bir süre daldırılması esasına göre yapılmıştır. Toplam 7 gün süreyle korozif çözeltiye daldırılan numunelerin ağırlıkları belirli periyotlarla ölçülerek korozyona bağlı ağırlık kayıpları belirlenmiş ve numune yüzeyleri optik mikroskopla incelenmiştir.

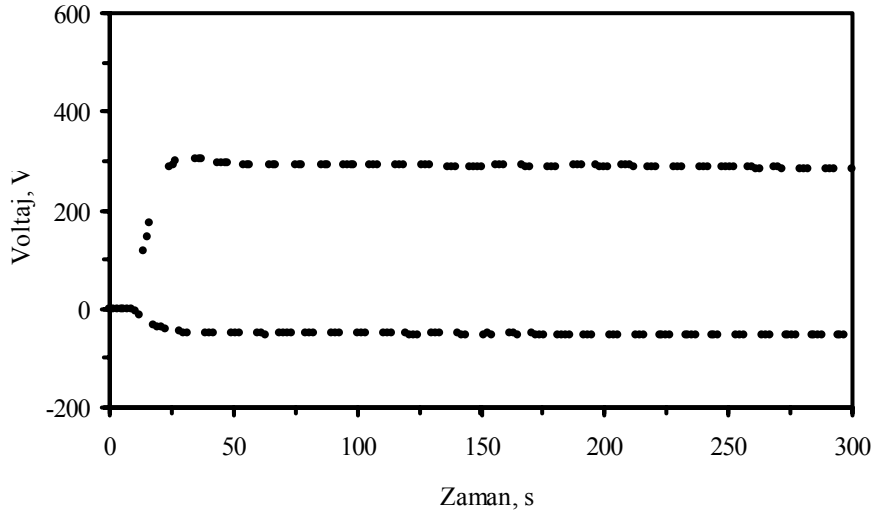
6. DENEYSEL SONUÇLAR VE İRDELEME

Bu bölümde AZ91 magnezyum alaşımına uygulanan mikro ark oksidasyon işlemiyle üretilen kaplamaların morfolojik ve yapısal karakterizasyon çalışmalarıyla, sertlik ve aşınma ve korozyon deneylerinin sonuçları verilerek, işlem parametrelerinin söz konusu özelliklere etkisi irdelenmiştir.

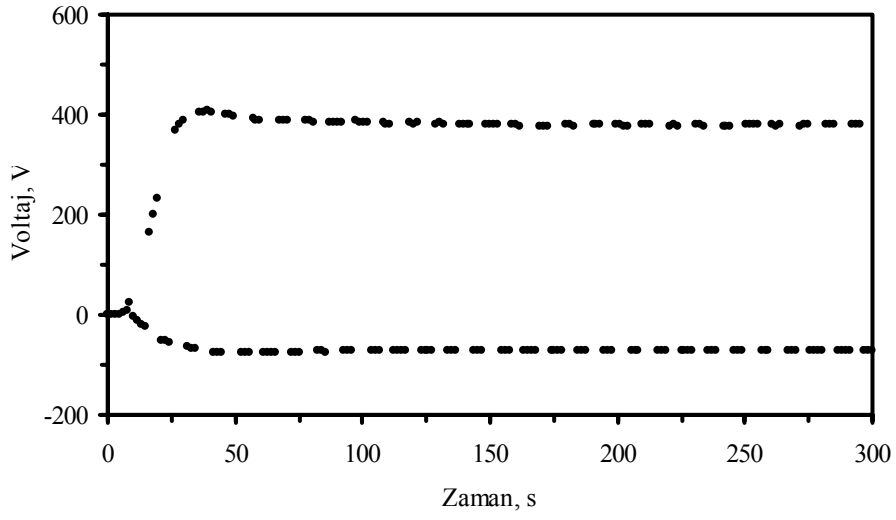
6.1 Oksidasyon Süresine Bağlı Olarak Voltaj Değerlerinin Değişimi

Deneysel çalışma kapsamında önceki bölümlerde de söz edildiği üzere, voltaj kontrollü ve akım kontrollü mikro ark oksidasyon işlemleri uygulanmıştır. Mikro ark oksidasyon işlemleri sırasında zaman bağlı olarak voltaj değerleri kaydedilmiştir. Şekil 6.1a ve b’de voltaj kontrollü deneylerden (V^+/V^-): 300V/60V ve 400V/80V değerleriyle yapılan mikro ark oksidasyon işlemlerine ait zaman – voltaj grafikleri verilmiştir. Voltaj kontrollü çalışmalarda, esas alınan voltaj değerlerine yaklaşık 25 saniyede ulaşıldığı ve toplam 5 dakikalık işlem süresince voltaj değerlerinin kararlılığını koruduğu görülmektedir.

Akım kontrollü mikro ark oksidasyon çalışmalarında esas alınan ve farklı pozitif/negatif akım değerlerinin uygulandığı mikro ark oksidasyon çalışmalarına ait zaman-voltaj grafikleri ise Şekil 6.2’de görülmektedir.

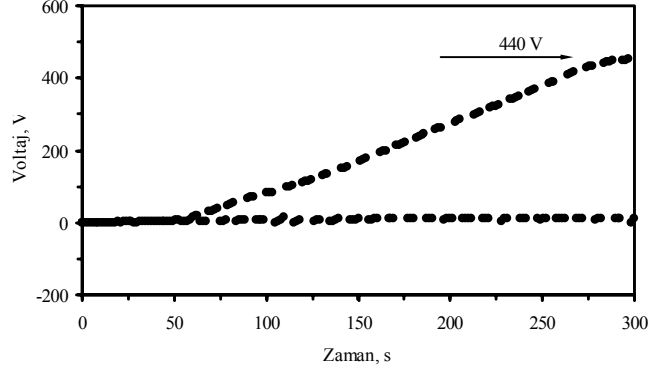


(a)

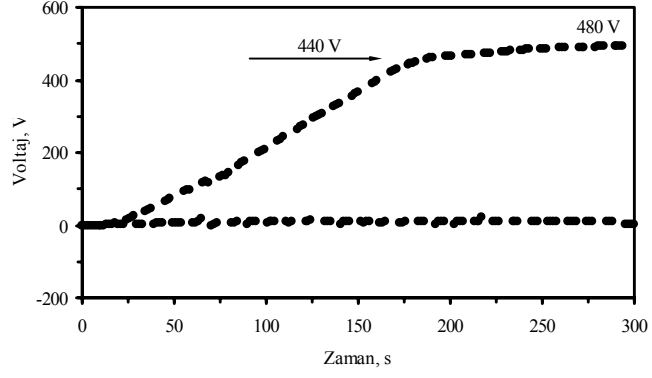


(b)

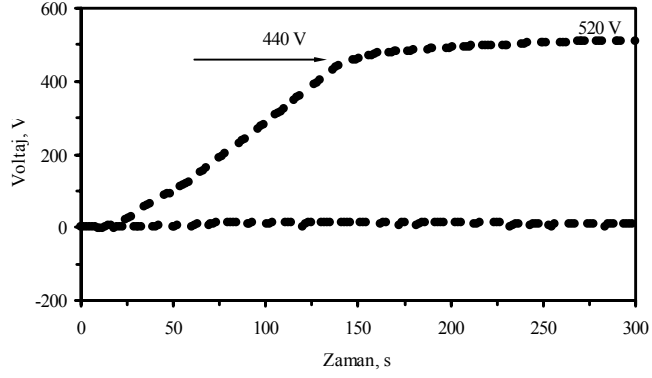
Şekil 6.1: Voltaj kontrollü yapılan mikro ark oksidasyon işlemlerine ait zaman – voltaj grafikleri (a) (V^+/V^-): 300V / 60V (b) (V^+/V^-): 400V / 80V.



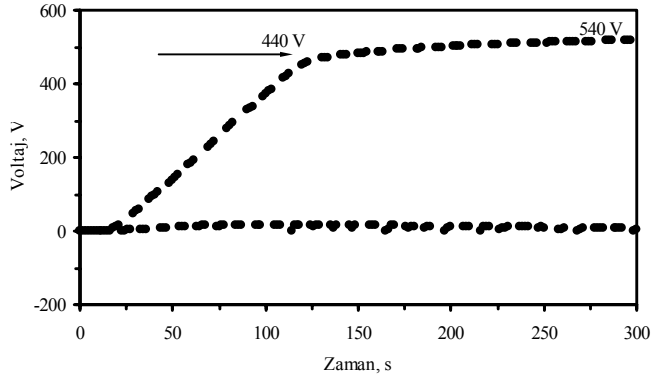
(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 6.2: Akım kontrollü yapılan mikro ark oksidasyon işlemlerine ait zaman – voltaj grafikleri (a) (I^+/I^-): 2A/1A (b) (I^+/I^-): 3A/1A (c) (I^+/I^-): 4A/1A (d) (I^+/I^-): 5A/1A.

Şekil 6.2’de görülen grafiklerin eğiminin değiştiği ve mikro ark oksidasyon sürecinin başladığını gösteren kritik voltaj değerlerinin, uygulanan pozitif/negatif akım değerlerine bağlı olarak değişmediği ve yaklaşık 440 V olarak sabit kaldığı görülmektedir. Ancak pozitif/negatif akım değerlerinin artmasıyla kritik voltaj değerine ulaşılan süre azalırken, 5 dakikalık işlem süresi sonundaki nihai voltaj değeri artmaktadır. Öyle ki, 2A pozitif akım değeri için 450 V olan nihai voltaj değeri, 3A pozitif akım değeri için 480 V, 4A pozitif akım değeri için 520 V ve 5A pozitif akım değeri için 540 V değerine erişmektedir. Önceki bölümlerde söz edildiği üzere, işlem sonundaki nihai voltaj değerinin artması, oksit tabakasını kalınlaştırmakta ve por boyutunu büyütmektedir [24].

Srinivisan ve arkadaşları [22] AM50 alaşımına farklı akım yoğunluklarında uyguladıkları mikro ark oksidasyon işleminde akım yoğunluğunun korozyon direncine ve mikroyapıya etkisini incelemiştir. Bu çalışmada elde edilen zaman-voltaj grafiklerini incelediklerinde, uygulanan akım yoğunluğunun kritik voltaj değerine etki etmediğini, ancak uygulanan akım yoğunluğunun artmasıyla bozunum ve kritik voltaja ulaşma süresinin kısaldığını belirlemiştir.

MAO işlemi ile elde edilen oksit filmin oluşum mekanizması üç aşamada gerçekleşmektedir. Birinci aşamada metal yüzeyinde var olan pasif film tabakası ohm kuralına uygun davranış göstererek çözünmeye başlamaktadır. Bu aşamada suyun iyonlaşmasından meydana gelen OH^- iyonun parçalanması sonucu gaz kabarcıkları görülmekte ve anot yüzeyinde ince şeffaf ve pasif bir dielektrik film oluşmaktadır. İkinci aşamada, oksit filmi içerisindeki elektrik alan kuvveti kritik bir değeri aşmakta ve bu değerin ötesinde dielektrik film parçalanarak deşarj kanalları oluşmaya başlamaktadır. Yaklaşık 270 V düzeyinde beyaz renkte küçük kıvılcımların numune yüzeyinde rastgele ve hızlı bir şekilde dağılmaya başladığı gözlenmektedir. Önceki aşamada oluşan anodik oksit filminin bozulduğu kritik voltaj değerinde zaman- voltaj grafiğinin eğiminde düşüş gözlenmektedir. Bu aşamada metal yüzeyinde küçük beyaz kıvılcımlar görülmektedir. Üçüncü aşamada daha yavaş fakat daha büyük kıvılcımlar oluşmaktadır. Kararlı kıvılcımlar daha kararlı ve daha şiddetli olarak metal yüzeyini kaplarken 480V değerinde beyaz kıvılcımlar turuncu renge dönüşmekte ve kıvılcımların boyu artmaktadır. Uygulanan gücün büyük çoğunluğu kıvılcımların artması için kullanıldığından voltaj zaman eğrisinin eğimi azalarak sıfıra yaklaşmaktadır [26].

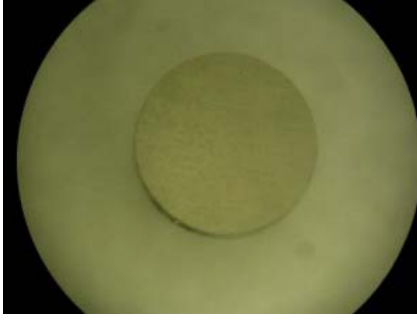
Öte yandan MAO prosesinde uygulanan akım yoğunluğunun voltajla ilişkisini şu şekilde özetlenebilir: Uygulanan toplam akım yoğunluğu, iyonik akım yoğunluğu ve elektron akım yoğunluğunun toplamına eşittir. Birinci aşamada genel olarak iyonlaşma hakim olduğundan bu bölgede iyonik akım yoğunluğu baskındır ve toplam akım yoğunluğu iyonik akım yoğunluğuna eşittir. Oluşan dielektrik film etkisiyle ara yüzey direncinin artması, akım yoğunluğunu arttırdığı için, akım yoğunluğunun sabit kalması için voltaj sürekli olarak artmaktadır. İkinci aşamada kırılcımların oluşmasıyla elektron akım yoğunluğu arttığından, toplam akım yoğunluğu, iyonik akım yoğunluğu ve elektron akım yoğunluğunun toplamına eşit olmaktadır. Bu aşamada birinci aşamaya nazaran akımı sabit tutmak için elektron akım yoğunluğunun film direncinden bağımsız olmasından dolayı biraz daha düşük voltaj değerleri yeterlidir. Üçüncü aşamada ise dielektrik filmi elektron taşınımından dolayı hızlı bir şekilde kırıldığından bu bölümde elektron akım yoğunluğu baskındır. Toplam akım yoğunluğu, elektron akım yoğunluğuna eşit olduğundan ve akım yoğunluğunu film direncinden bağımsız olduğundan voltaj azalmakta ve artış hızı sifıra yaklaşmaktadır [27].

6.2 Morfolojik Ve Yapısal Karakterizasyon Çalışmaları

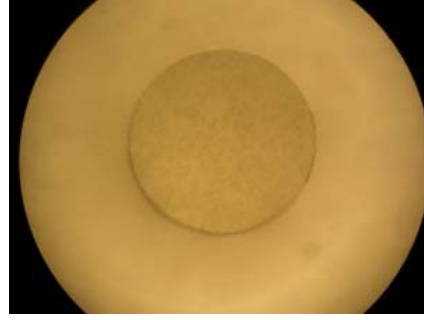
6.2.1 Morfolojik karakterizasyon çalışmaları

Deneyisel çalışma kapsamında uygulanan voltaj kontrollü ve akım kontrollü mikro ark oksidasyon işlemleri sonunda numunelerin yüzeylerinin genel görünümü, voltaj kontrollü ve akım kontrollü çalışmalar için sırasıyla Şekil 6.3 ve Şekil 6.4’de verilmiştir.

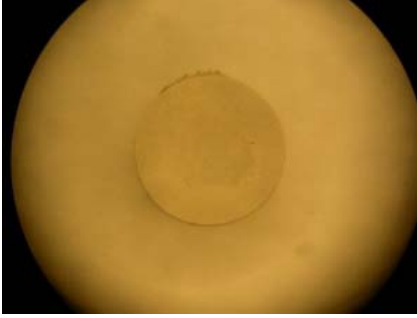
Voltaj kontrollü ve akım kontrollü MAO işlemleri sonucu yüzeylerin genel görünümleri karşılaştırıldığında, voltaj kontrollü numunelerin yüzeylerinde artan voltaj değerine bağlı olarak yerel bozulmalar olduğu görülmektedir. Akım kontrollü çalışmalarda ise daha homojen bir yüzey elde edilmiştir.



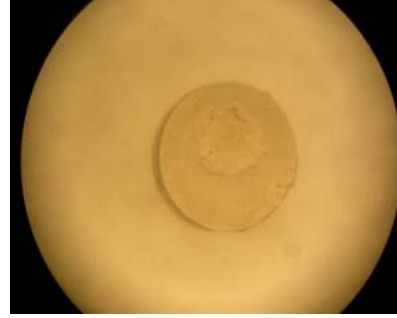
(a)



(b)

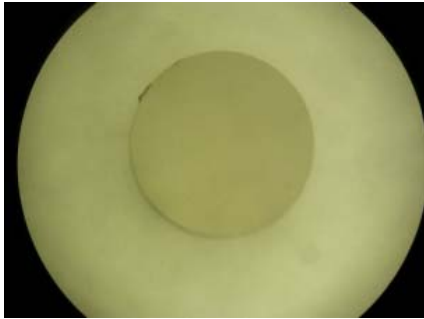


(c)

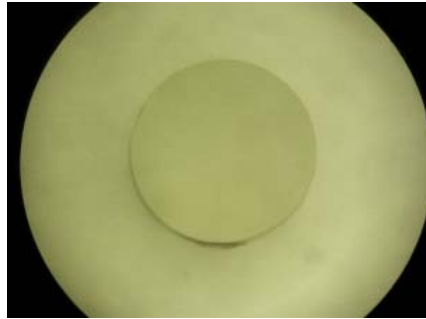


(d)

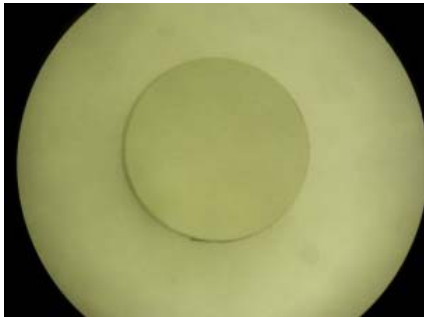
Şekil 6.3: Voltaj kontrollü MAO işlemi uygulanan numunelerin yüzeylerinin genel görünümü. (a) V^+/V^- : 200V/40V, (b) V^+/V^- : 300V/60V, (c) V^+/V^- : 400V/80V ve (d) V^+/V^- : 500V/100V.



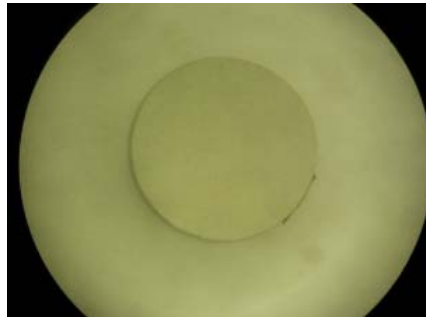
(a)



(b)



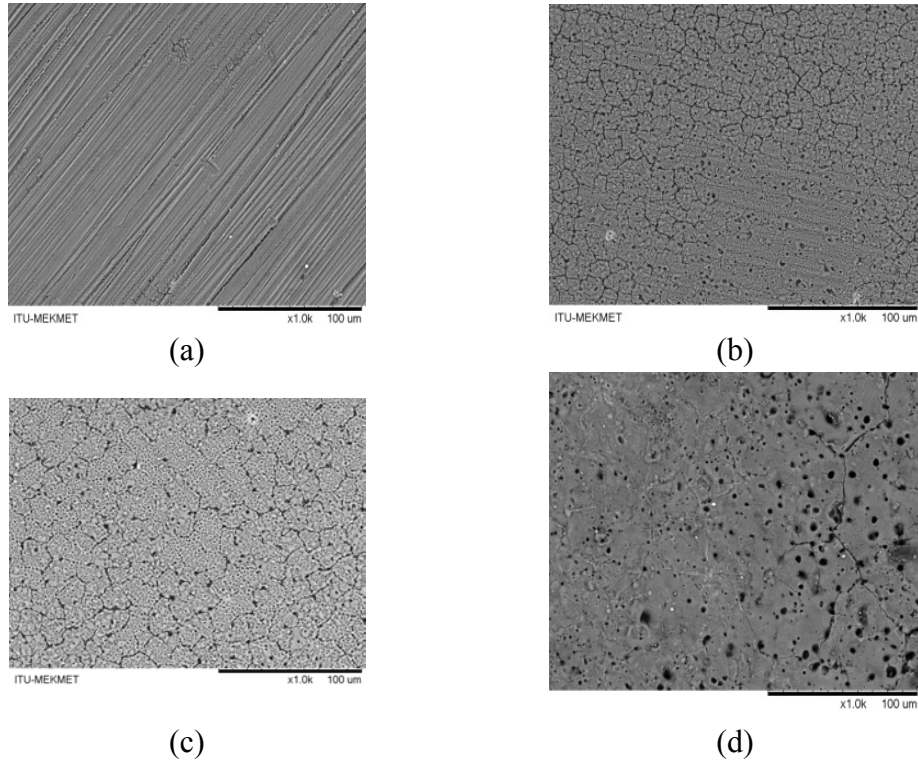
(c)



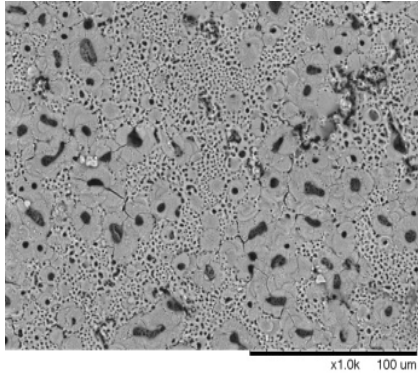
(d)

Şekil 6.4: Akım kontrollü MAO işlemi uygulanan numunelerin yüzeylerinin genel görünümü. (a) I^+/I^- : 2A/1A, (b) I^+/I^- : 3A/1A, (c) I^+/I^- : 4A/1A ve (d) I^+/I^- : 5A/1A.

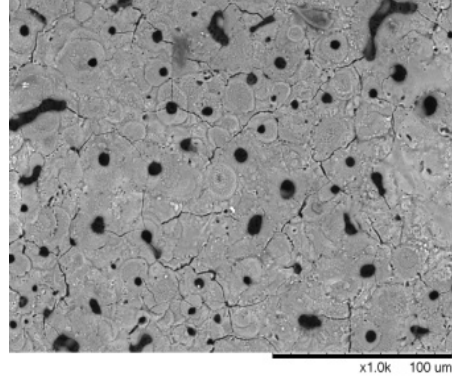
Voltaj ve akım kontrollü MAO işlemleri uygulanan numunelerin yüzeyinin dijital mikroskop görüntüleri, sırasıyla Şekil 6.5 ve Şekil 6.6'da görülmektedir. MAO işlemi sonrası yüzeylerin genel olarak, pürüzlü, çatlaklı ve porlar içeren bir morfolojide olduğu görülmektedir. Oluşan porlar, daha önceki bölümlerde söz edilen deşarj kanallarından kaynaklanmakta, por boyutu, pürüzlülük ve yüzeyin genel morfolojisi, uygulanan voltaj ve akım değerlerine bağlı olarak değişebilmektedir. Numunelerin 5 dakika süreyle 200V-500V arasında değişen pozitif voltaj değerlerinin uygulandığı MAO işlemi sonucu, 200V pozitif voltaj değerinde MAO işlemi uygulanan numunenin yüzeyinde numune hazırlama aşamasından kalan zımpara çiziklerinin görünürken, 300V ve daha yüksek pozitif voltaj değerlerinde yüzeyde tipik mikro ark oksidasyon işlemi morfolojisinin oluştuğu açıkça görülmektedir. Bunun nedeni 200V pozitif voltaj değerinde, kritik voltaj değerinin aşılmaması ve mikro ark oksidasyon sürecinin başlamamış olmasıdır. Öte yandan akım kontrollü mikro ark oksidasyon işlemlerinde, uygulanan tüm akım değerlerinde, tipik mikro ark oksidasyon morfolojisi elde edilmiştir. Gerek voltaj kontrollü, gerekse akım kontrollü çalışmaların sonunda, yüzeyde oluşan tabakalarda çatlaklar görülmekle birlikte, akım kontrollü MAO işlemleri sonucu yüzeyde oluşan çatlakların boyutu ve dağılımı genel olarak daha düşüktür.



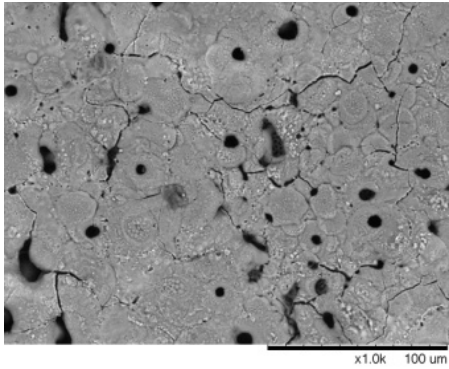
Şekil 6.5: Voltaj kontrollü MAO işlemi uygulanan numunelerin dijital mikroskop görüntüleri. (a) V^+/V^- : 200V/40V, (b) V^+/V^- : 300V/60V, (c) V^+/V^- : 400V/80V ve (d) V^+/V^- : 500V/100V.



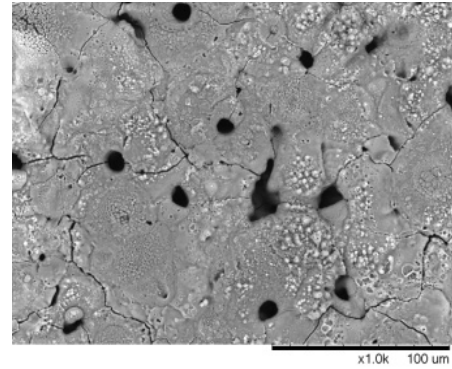
(a)



(b)



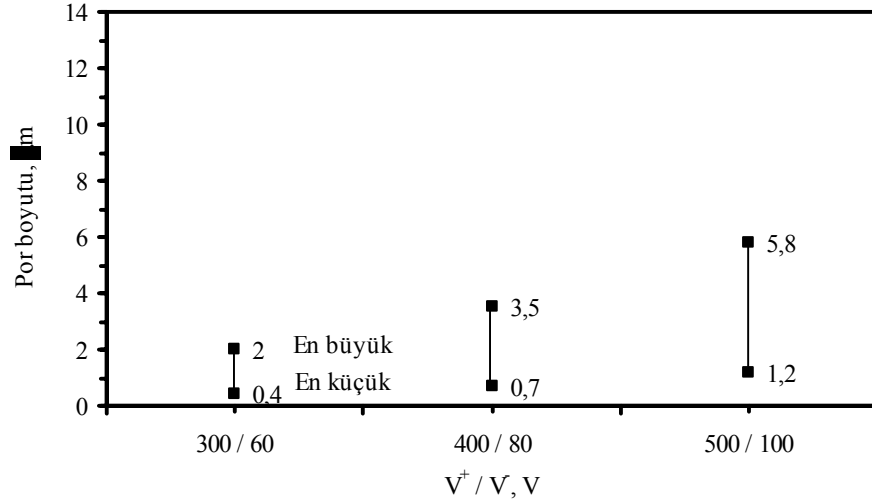
(c)



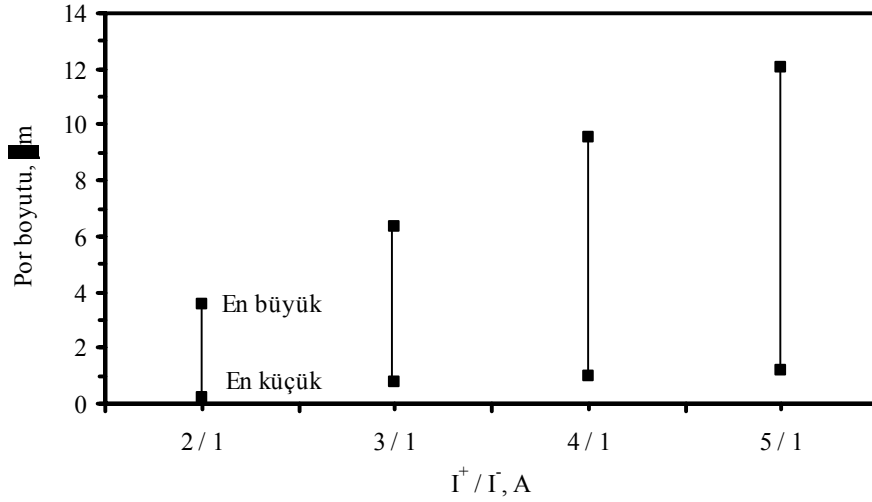
(d)

Şekil 6.6: Akım kontrollü MAO işlemi uygulanan numunelerin dijital mikroskop görüntüleri. (a) I^+/I^- : 2A/1A, (b) I^+/I^- : 3A/1A, (c) I^+/I^- : 4A/1A ve (d) I^+/I^- : 5A/1A.

Şekil 6.5 ve Şekil 6.6'dan görüldüğü gibi, gerek voltaj kontrollü gerekse akım kontrollü MAO işlemleri sonunda, uygulanan akım ve voltaj değeri arttıkça daha poröz ve daha pürüzlü bir tabakanın elde edildiği, yüzeydeki porların boyutunun farklı olduğu görülmektedir. Farklı voltaj değerlerinde elde edilen kaplamaların yüzeyindeki porların boyutunun, uygulanan voltaj ya da akım değerlerine bağlı olarak değişimi, sırasıyla Şekil 6.7 ve Şekil 6.8'de görülmektedir. Buna göre, voltaj kontrollü çalışmalarda oluşan en büyük por boyutu uygulanan voltaj değerlerine bağlı olarak 2 - 6 μm arasında değişirken, akım kontrollü MAO işlemleri sonucu oluşan porların boyutu 4 - 12 μm arasında değişmektedir. Sonuç olarak, artan voltaj ya da akım değerleri, oluşan por boyutunu artırırken, akım kontrollü çalışmalarda voltaj kontrollü çalışmalara göre daha büyük porlar elde edilmektedir.



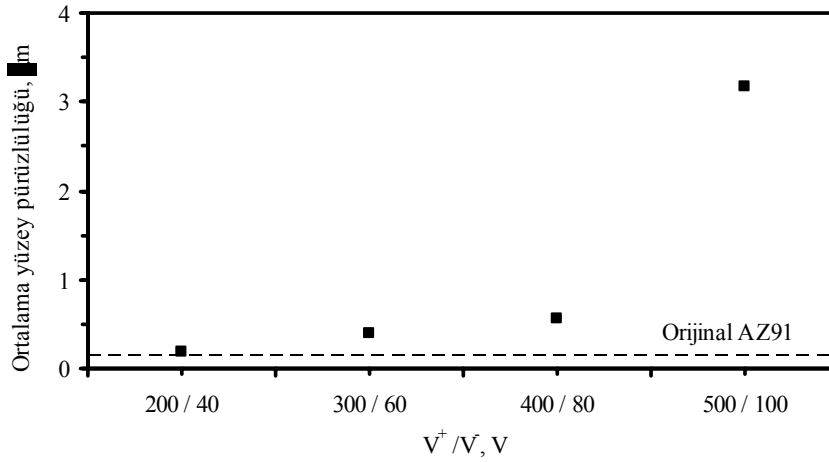
Şekil 6.7: Voltaj kontrollü MAO işlemleri sonucu uygulanan voltaj değerlerine bağlı olarak por boyutunun değişimi.



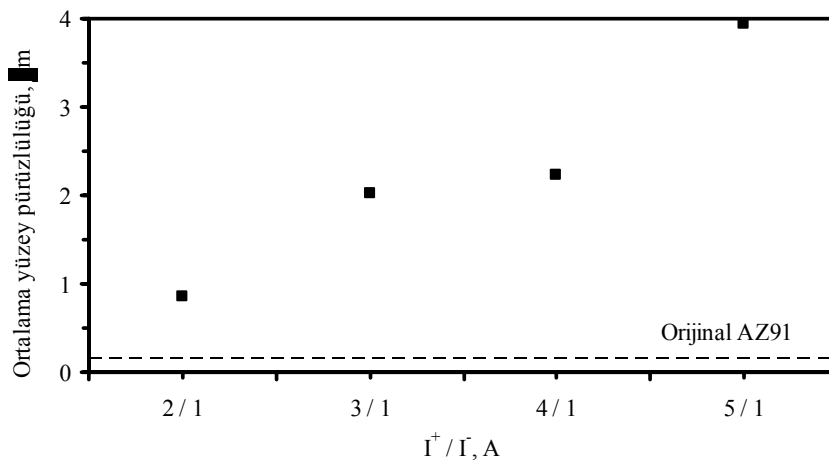
Şekil 6.8: Akım kontrollü MAO işlemleri sonucu uygulanan akım değerlerine bağlı olarak por boyutunun değişimi.

Chen ve arkadaşları [28] yaptıkları çalışmada AZ91D kalite magnezyum alaşımına MAO işlem süresinin etkisini araştırmışlardır. Elde ettikleri kaplama da por dağılımının AZ91D kalite magnezyum alaşımının faz yapısından kaynaklandığını görmüşlerdir. AZ91D magnezyum alaşımı α -Mg, β -fazı ($Al_{12}Mg_{17}$) ve ötektik yapıdan oluşmaktadır. Yapıdaki α fazının aktivitesi yüksek olduğundan yüksek elektrik alan ve ısı altında Mg^{2+} çözünmesi kolaylaşmakta, bu da α fazı çevresinde kıvrımlar için elverişli alanlar oluşturmaktadır. Ancak, β fazı daha kararlı olduğundan, kıvrım oluşturmak için α fazına oranla daha çok enerjiye ihtiyaç duymaktadır. Bu nedenle, β fazında oluşan porların çapları α fazına göre daha büyük olmaktadır.

Şekil 6.9 ve Şekil 6.10’da sırasıyla voltaj kontrollü ve akım kontrollü MAO işlemleri sonucu yüzey pürüzlülüğünün, voltaj ya da akım değerine bağlı olarak değişimi görülmektedir. Genel olarak voltaj ya da akım değerlerinin artmasıyla yüzey pürüzlülüğü artmakta, akım kontrollü MAO işlemleri sonucu elde edilen yüzey pürüzlülüğü, voltaj kontrollü işlemlere göre bir miktar daha yüksek olmaktadır. Voltaj kontrollü MAO işleminde özellikle pozitif voltajın 500V’a çıkarılmasıyla, yüzey pürüzlülüğünün önemli ölçüde arttığı görülmektedir. Yüzey pürüzlülüğü değerleri, Şekil 6.7 ve Şekil 6.8’de verilen por boyutu ile ilgili grafiklerle birlikte değerlendirildiğinde, por boyutunun artmasıyla yüzey pürüzlülüğünün de arttığı görülmektedir. Sonuç olarak, artan voltaj ya da akım değerleriyle oluşan deşarj kanalları büyümesi sonucu por boyutlarının artmasının daha pürüzlü bir yüzeyin elde edilmesine neden olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 6.9: Voltaj kontrollü MAO işlemleri sonucu uygulanan voltaj değerlerine bağlı olarak yüzey pürüzlülüğünün değişimi.



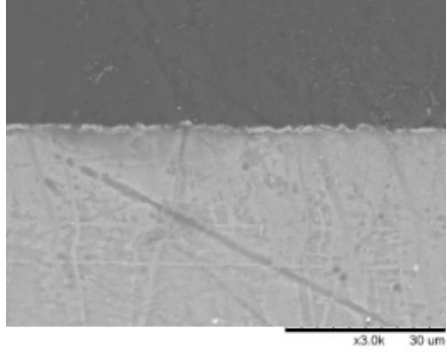
Şekil 6.10: Akım kontrollü MAO işlemleri sonucu uygulanan akım değerlerine bağlı olarak yüzey pürüzlülüğünün değişimi.

MAO işlemi sonrası elde edilen kaplamaların altlık malzemeye yapışmasının ve kalınlık boyunca tabaka morfolojisinin değerlendirilmesi için, numunelerin kesiti dijital mikroskopla incelenmiştir. Voltaj kontrollü ve akım kontrollü MAO işlemleri uygulanan numunelerin kesitinin dijital mikroskop fotoğrafları sırasıyla Şekil 6.11 ve Şekil 6.12’de görülmektedir.

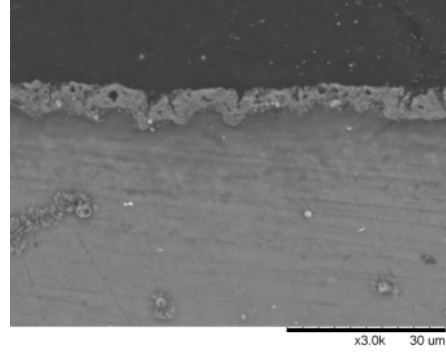
Gerek voltaj kontrollü gerekse akım kontrollü çalışmalarda elde edilen tabaka ile altlık AZ91 alaşımının arayüzeyinde herhangi bir süreksizlik görülmemekte, dolayısıyla tabakaların yapışma dayanımının iyi olduğu anlaşılmaktadır.

Voltaj kontrollü MAO işlemi sonucu, 200V pozitif voltaj değerinde yüzeyde yaklaşık 1 µm kalınlığında bir tabaka elde edildiği görülmekle birlikte, Şekil 6.5a’dan görüldüğü gibi, bu numunenin yüzeyinde belirgin ve sürekli bir mikro ark oksidasyon morfolojisi mevcut değildir. 300V, 400V ve 500 V değerlerinde ise tabaka kalınlığının voltaj değerine bağlı olarak önemli ölçüde arttığı görülmektedir. 300V ve 400 V pozitif voltaj değerlerinde MAO işlemi uygulanan numunelerde tabaka kalınlığı boyunca yer yer çatlaklar içeren bir morfoloji mevcuttur. Bu çalışmada kullanılan en yüksek voltaj değeri olan 500V’da elde edilen tabakanın nispeten homojen bir morfolojide olduğu, ayrıca tabaka malzeme arayüzeyinin dalgalı bir görünümde olduğu belirlenmiştir.

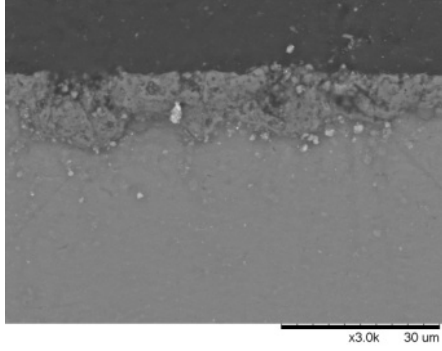
Akım kontrollü MAO işlemleri sonunda, elde edilen tabaka kalınlığı da artan akım değerlerine bağlı olarak artmaktadır. Ancak akım kontrollü çalışmalarla elde edilen kaplamaların kesitinde, voltaj kontrollü çalışmalarla elde edilenlere göre daha büyük boyutlu porlar ve çatlaklar görülmektedir.



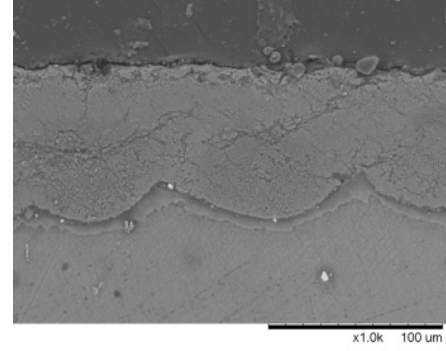
(a)



(b)

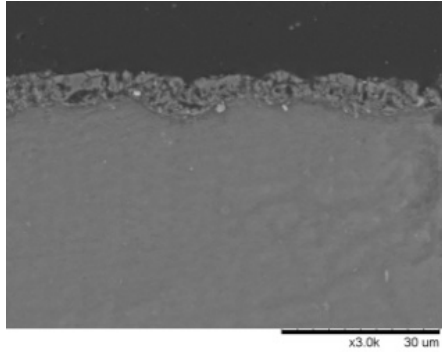


(c)

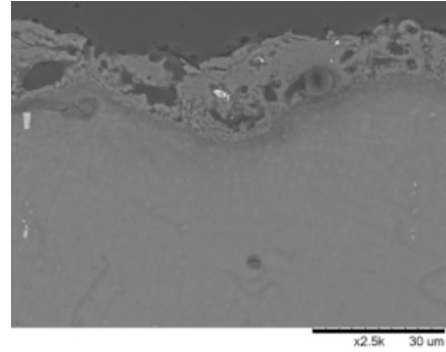


(d)

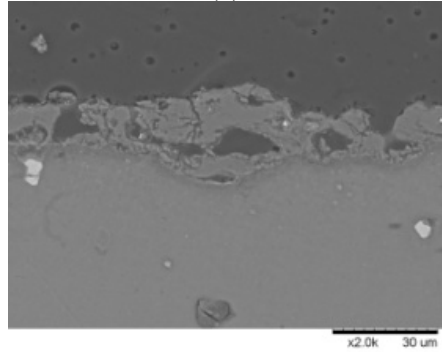
Şekil 6.11: Voltaj kontrollü MAO işlemi uygulanan numunelerin kesitinin dijital mikroskop görüntüleri. (a) V^+/V^- : 200V/40V, (b) V^+/V^- : 300V/60V, (c) V^+/V^- : 400V/80V ve (d) V^+/V^- : 500V/100V.



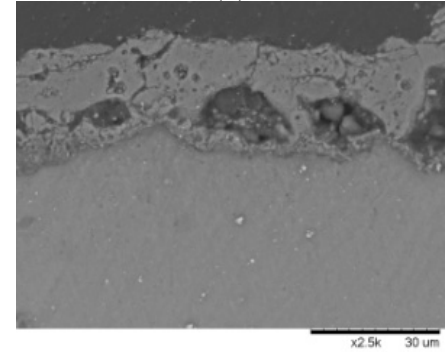
(a)



(b)



(c)

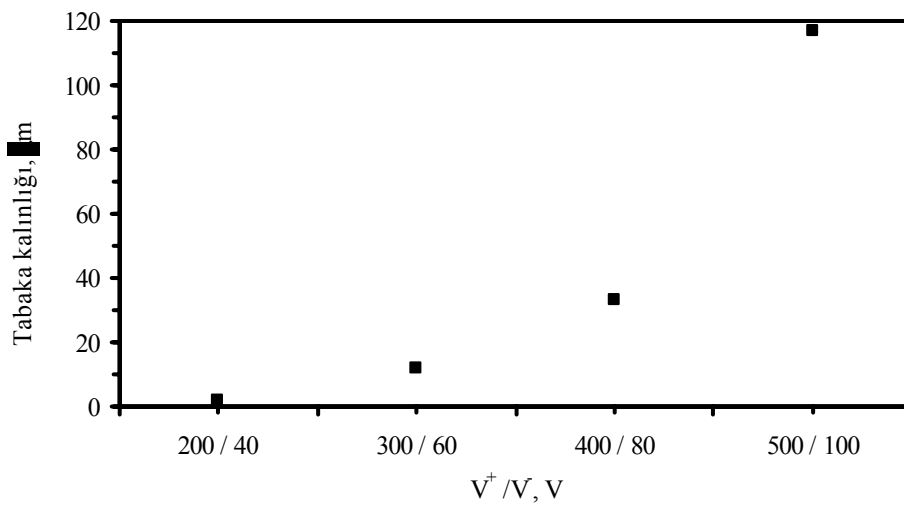


(d)

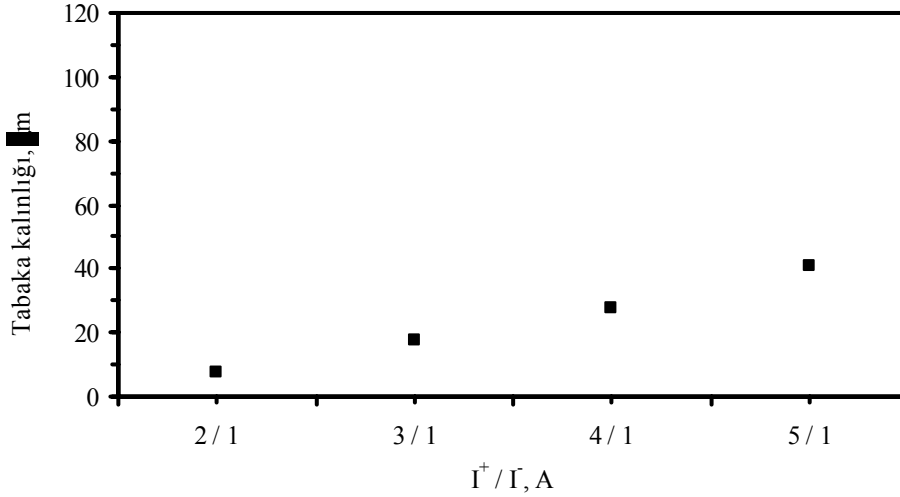
Şekil 6.12: Akım kontrollü MAO işlemi uygulanan numunelerin kesitinin dijital mikroskop görüntüleri. (a) I^+/I^- : 2A/1A, (b) I^+/I^- : 3A/1A, (c) I^+/I^- : 4A/1A ve (d) I^+/I^- : 5A/1A.

MAO işlemi sonrası oluşan ve girdap akımları yöntemine göre çalışan bir kalınlık ölçüm cihazıyla belirlenen tabaka kalınlıkları, voltaj kontrollü ve akım kontrollü MAO işlemleri için sırasıyla, Şekil 6.13 ve Şekil 6.14’de verilmiştir. Genel olarak uygulanan voltaj ya da akım değerlerinin artmasıyla tabaka kalınlığı artmaktadır. Voltaj kontrollü MAO işlemlerinde, pozitif voltajın 500V olarak uygulandığı numunede tabaka kalınlığı daha yüksek bir hızla artmakta ve yaklaşık 110 μm değerine ulaşmaktadır. Öte yandan akım kontrollü MAO işlemlerinde tabaka kalınlığı, uygulanan akımın artmasıyla lineer olarak artmakta ve en yüksek pozitif akım değeri olan 5A’de yaklaşık 40 μm kalınlığında bir tabaka elde edilmektedir. En kalın tabaka voltaj kontrollü MAO işlemiyle elde edilmiştir ve kaplama kalınlığı cihazı ile ölçülen kalınlık değerleri, numune kesitlerinin dijital mikroskopla elde edilen görüntülerdeki kalınlık değişimiyle uyumludur. Elde edilen kalınlık değerleri, por boyutu ve yüzey pürüzlülük sonuçlarıyla birlikte değerlendirildiğinde, daha yüksek kaplama kalınlığının, daha yüksek por boyutu ve daha yüksek yüzey pürüzlülüğüne sahip numunelerde elde edildiği anlaşılmaktadır.

Chen ve arkadaşları [28], AZ31 alaşımına uyguladıkları MAO oksidasyon işlemiyle, alaşımın yüzey özelliklerini ve por yapısını değiştirerek elde edilen kaplamanın korozyon direncini arttırmayı amaçlamışlardır. Bu amaçla yaptıkları çalışmada farklı bileşimde çözeltiler kullanarak elde edilen tabakanın morfolojik özelliklerini incelemişlerdir. Bu çalışmada sonuç olarak, ince kaplamaların daha az pürüzlülüğe sahip olduğu ve kaplama kalınlığı arttıkça yüzey pürüzlülüğünün arttığı belirlenmiştir.



Şekil 6.13: Voltaj kontrollü MAO işlemleri sonucu uygulanan voltaj değerlerine bağlı olarak kaplama kalınlığının değişimi.



Şekil 6.14: Akım kontrollü MAO işlemleri sonucu uygulanan akım değerlerine bağlı olarak kaplama kalınlığının değişimi.

Chang [27], AZ31 magnezyum alaşımına uyguladıkları MAO işlemiyle tabaka oluşum mekanizmalarını incelemiş, artan voltaj ve akımla kaplama kalınlığının arttığını ve kaplama oluşumu için kritik bir voltaj değerinin geçilmesi gerektiğini saptamışlardır. Ayrıca kritik voltaj aşıldığında kıvılcımlar çok şiddetlendiğinden kaplama kalınlığındaki artış da daha fazla olmaktadır.

6.2.2 Yapısal karakterizasyon çalışmaları

MAO işlemi uygulanan numunelerin yapısal karakterizasyonu, X-ışını difraksiyonu ile tabakaların kimyasal yapısının kalitatif olarak belirlenmesi şeklinde yapılmış ve elde edilen XRD paternleri, voltaj kontrollü ve akım kontrollü çalışmalar için sırasıyla Şekil 6.15 ve Şekil 6.16’da verilmiştir.

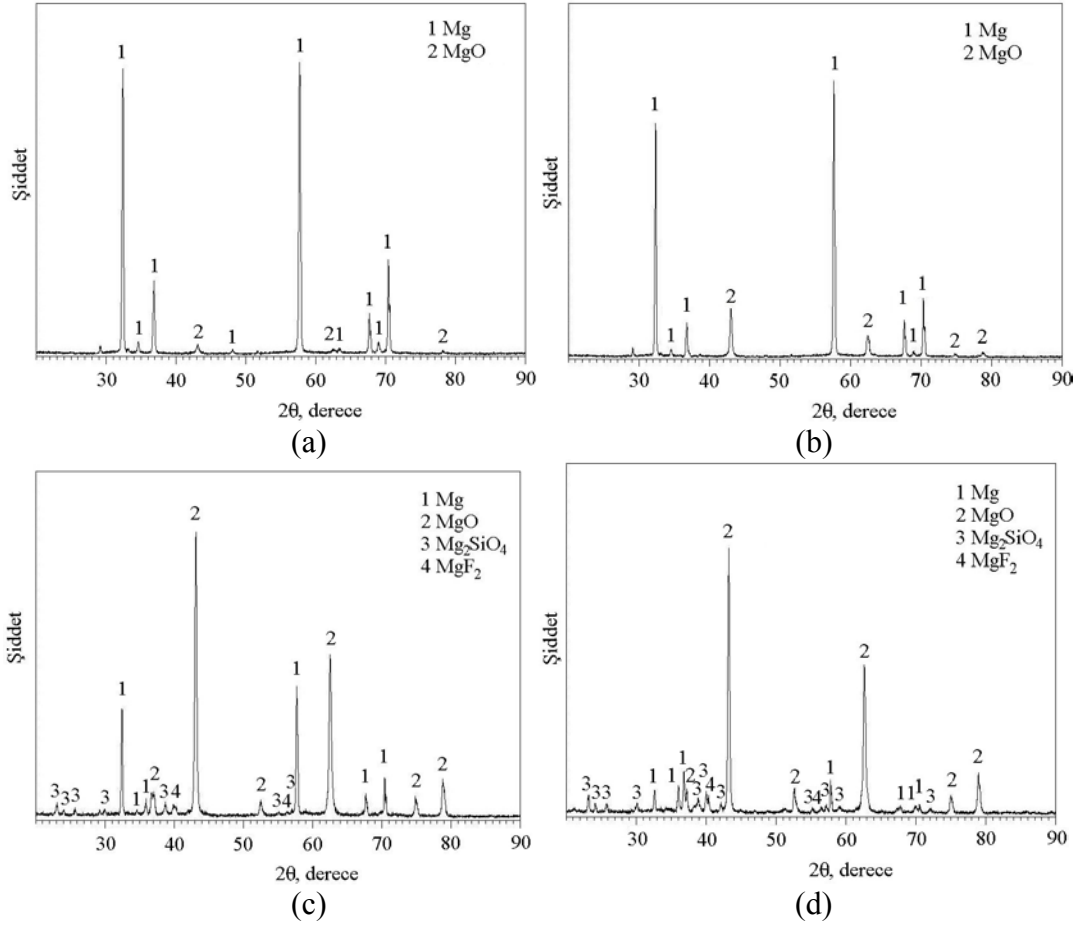
AZ91 Mg alaşımına farklı voltaj ya da akım değerlerinde MAO işlemi uygulanması sonucu yüzeyde oluşan tabakanın XRD analizi, oluşan tabakanın kimyasal yapısının uygulanan voltaj ya da akım değerlerine bağlı olarak önemli ölçüde değişebildiğini göstermektedir.

Voltaj kontrollü yapılan MAO işlemlerinde, 200V pozitif voltajın uygulandığı numunede altlık alaşımdan gelen Mg piklerinin baskın olduğu görülürken, çok düşük şiddette MgO (periklaz) pikleri de belirlenmiştir. Buna göre, söz konusu numune yüzeyinde önemli ölçüde bir tabaka oluşmadığı anlaşılmış olup, bu tespit numune yüzey ve kesitin dijital mikroskop fotoğraflarıyla da uyumludur. Pozitif voltaj değerinin 300V olarak uygulandığı numunede ise MgO piklerinin şiddetinin arttığı

görülmüştür. Bunun nedeni artan voltajla beraber, ısıнын ve elektrik alan şiddetinin artmasının metalden çözünen Mg miktarı ve elektrolitten ayrışan iyon miktarını arttırması ve bu yolla oksit oluşumunun hızlanması olarak açıklanabilir. Pozitif voltajın 300V olarak uygulandığı numunede de altlık AZ91 Mg alaşımından gelen Mg piklerinin varlığı belirlenmiştir. Buna göre, söz konusu AZ91 Mg alaşımında 300V pozitif voltaj değerinde yapılan MAO işlemiyle MgO bileşiminde bir oksit tabakası elde edilmektedir. Pozitif voltaj değerinin 400V olarak uygulandığı numunede ise, Mg piklerine ilaveten, MgO piklerinin şiddetinin önemli ölçüde arttığı ve yapıdaki baskın fazın MgO olduğu anlaşılmaktadır. Ayrıca bu numunede, elektrolitte bulunan Na_2SiO_3 ve KF 'den kaynaklanan düşük şiddetli Mg_2SiO_4 ve MgF_2 piklerinin varlığı da belirlenmiştir. Pozitif voltajın 400V olarak uygulandığı numunede, tabaka kalınlığının da artmasına bağlı olarak altlık AZ91 alaşımından kaynaklanan Mg piklerinin şiddeti önemli ölçüde azalırken, MgO pikleri baskın pik konumundadır ve Mg_2SiO_4 ve MgF_2 piklerinin şiddeti artmıştır. Voltaj kontrollü çalışmalarda en yüksek değer olan 500V pozitif voltaj değerinde, Mg pikleri en düşük şiddetindedir, pik şiddeti artan MgO baskın faz konumundadır, Mg_2SiO_4 ve MgF_2 fazlarının pik şiddeti de artmıştır.

Buna göre voltaj kontrollü çalışmalarla elde edilen tabakanın esas olarak MgO bileşiminde bir oksit tabakasından ibaret olduğu, artan voltaj değerlerine bağlı olarak yapıda bir miktar Mg_2SiO_4 ve MgF_2 fazlarının da olduğu görülmektedir.

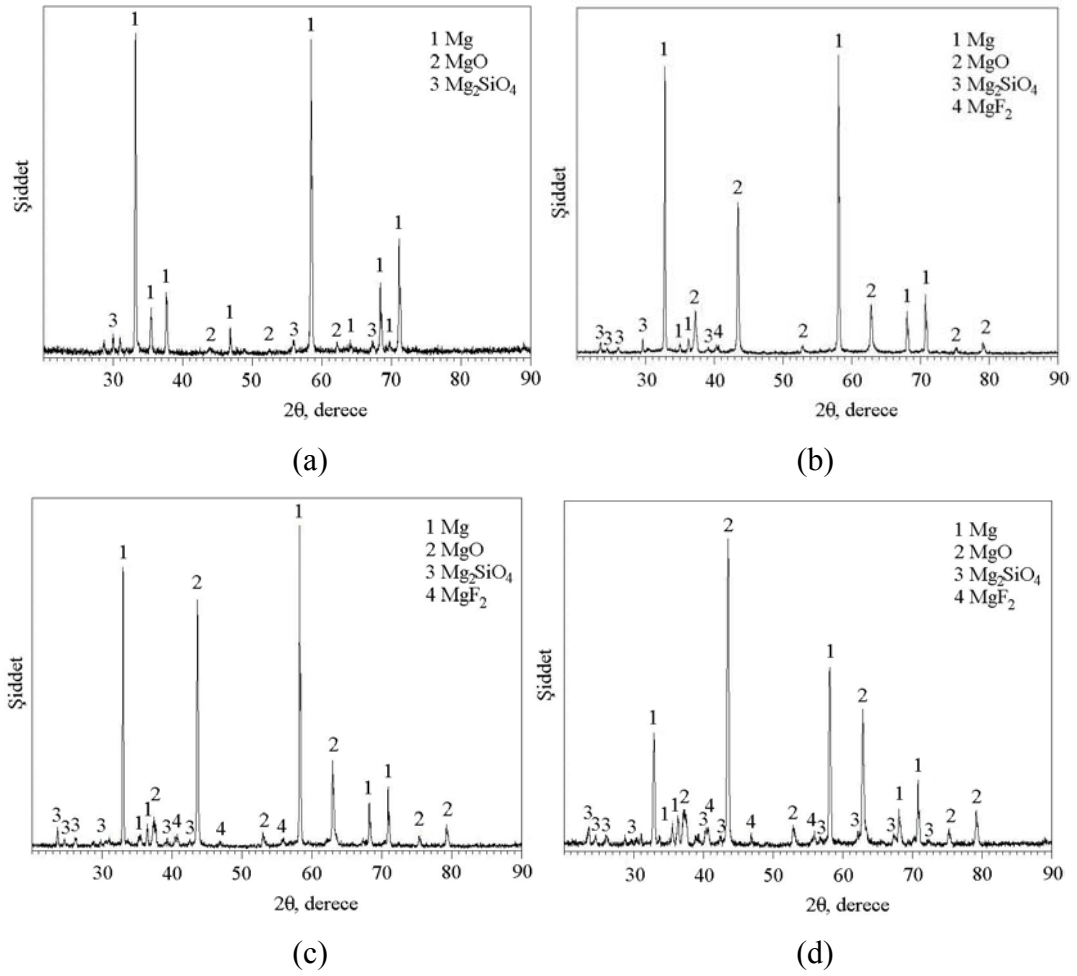
Akım kontrollü MAO işlemleri uygulanan numunelerin XRD paternlerinde de, altlık AZ91 alaşımından gelen Mg piklerinin yanı sıra, voltaj kontrollü MAO işlemleriyle elde edilenlere benzer şekilde MgO, Mg_2SiO_4 ve MgF_2 fazlarının varlığı belirlenmiştir. En düşük pozitif akım değeri (2A) uygulanan numunenin yüzeyinde, baskın Mg pikleriyle birlikte MgO ve Mg_2SiO_4 piklerinin varlığı belirlenmişken, 3A ve 4A pozitif akım değerlerinde MAO işlemi uygulanan numunelerde Mg, MgO ve Mg_2SiO_4 piklerinin yanı sıra MgF_2 pikleri görülmektedir. Bu numunelerde akım değerlerinin artmasıyla Mg pik şiddeti azalırken, MgO baskın faz olmaktadır. Ayrıca akım değerleri arttıkça Mg_2SiO_4 ve MgF_2 piklerinin şiddeti de artmaktadır. En yüksek pozitif akım değeri olan 5A'de MAO uygulanmış numunede ise MgO piklerinin şiddeti azalırken, Mg pik şiddeti tekrar artmaktadır. Bu durum muhtemelen en yüksek por boyutuna sahip ve çatlaklı bir morfolojide olan söz konusu numunede X-ışınlarının altlık AZ91 alaşımına penetre etmesi sonucu oluşmaktadır.



Şekil 6.15: Voltaj kontrollü MAO işlemleri uygulanan numunelerin XRD paterni.
(a) V^+/V^- : 200V/40V, (b) V^+/V^- : 300V/60V, (c) V^+/V^- : 400V/80V ve
(d) V^+/V^- : 500V/100V.

Akım kontrollü MAO işlemi uygulanan numunelerde de voltaj kontrollü MAO işlemlerine benzer şekilde tabakanın esas olarak MgO yapısında olduğu, bununla birlikte elektrolitten gelen bileşenlerle oluşan bir miktar Mg_2SiO_4 ve MgF_2 fazlarının da yapıda olduğu anlaşılmaktadır.

Wang ve arkadaşları [29] MAO prosesinde farklı voltaj değerlerinde elde edilen kaplamanın yapısal karakterizasyonunu yapmışlar ve voltaj değerinin artmasıyla kristalin MgO miktarının arttığını belirlemişlerdir. Bunun nedeni olarak, daha yüksek voltaj değerlerinde kaplama kalınlığının artması ve dolayısıyla kaplamanın iç kısımlarında elektrolitin soğutucu etkisinin azalarak soğuma hızının düşmesi gösterilmiştir. Bunun sonucunda nispeten sıcak olarak kalan kaplamanın iç kısımlarında, oluşum sıcaklığı 2000°C 'nin üzerinde olan kristalin MgO fazının oluşumu teşvik edilmekte ve miktarı artmaktadır.

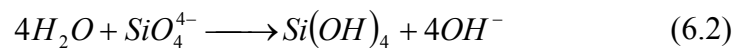


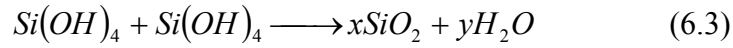
Şekil 6.16: Akım kontrollü MAO işlemleri uygulanan numunelerin XRD paterni.
(a) I^+/I^- : 2A/1A, (b) I^+/I^- : 3A/1A, (c) I^+/I^- : 4A/1A, ve (d) I^+/I^- : 5A/1A.

Guo ve arkadaşları [30], AZ91D alaşımına alkali silikat çözeltisi içinde MAO işlemi uygulamışlardır. Bu amaçla yaptıkları çalışmada, magnezyum alaşımının çözünüp Mg^{2+} şeklinde film bölgesine doğru geçtiği, suyun parçalanmasıyla oluşan O^{2-} iyonunun da elektrolitten film bölgesine geçtiğini ifade etmişlerdir. Buna göre, film bölgesinde Reaksiyon (6.1) oluşmaktadır.

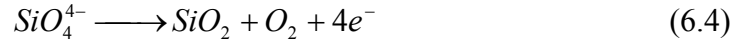


XRD sonuçlarına göre kaplama yapısında Mg_2SiO_4 bulunması, elektrolitten film bölgesine SiO_4^{4-} iyonunun geçtiğini göstermektedir. Sulu çözeltelerde sodyum silikat kolayca hidrolize olarak $Si(OH)_4$ formuna geçer. Aynı zamanda, MAO işleminde yüksek ısıdan dolayı oluşan $Si(OH)_4$ Reaksiyon (6.2) ve (6.3)'teki gibi dehidrasyona uğrayarak SiO_2 oluşur.

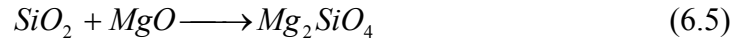




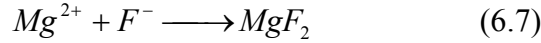
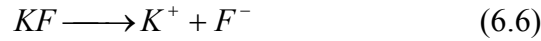
SiO₂ oluşumunu ifade eden bir diğer yol da, SiO₄⁴⁻ formunda elektrolitten film bölgesine geçen iyonun, yüksek sıcaklık ve elektrik alan etkisiyle direkt olarak oksitlenerek SiO₂'yi oluşturmasıdır.



Yüksek sıcaklık nedeniyle MgO ve SiO₂ deşarj kanallarının içinde erimiş halde bulunmaktadır. Bu aşamada, yüksek sıcaklıkta SiO₂'nin, fazla MgO ile reaksiyon girmesi sonucu Mg₂SiO₄ ve MgO fazlarından oluşan bir faz karışımı meydana gelir.



Elektrolit bileşiminde bulunan KF yüksek elektrik alan ve yüksek ısı etkisiyle parçalanır, F⁻ iyonları elektrolitten film bölgesine geçer ve Mg²⁺ iyonlarıyla reaksiyona girerek MgF₂ fazını oluşturur.

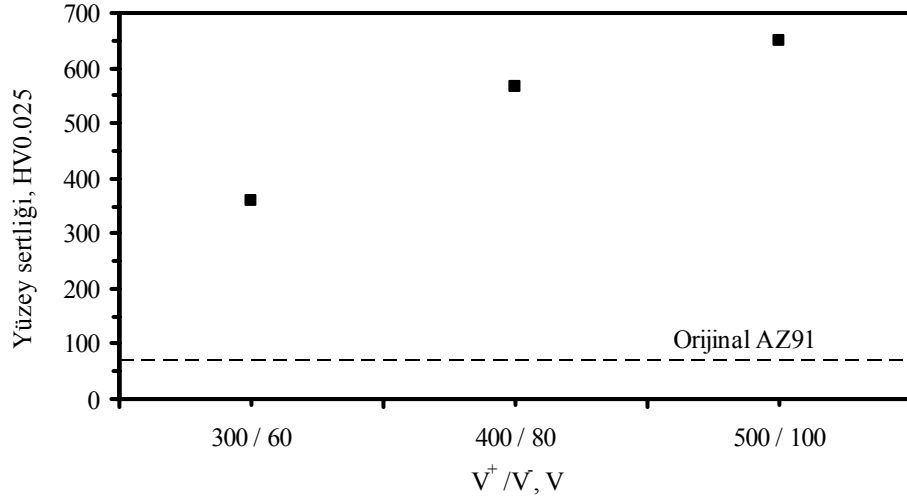


6.3 Sertlik Deneyi Sonuçları

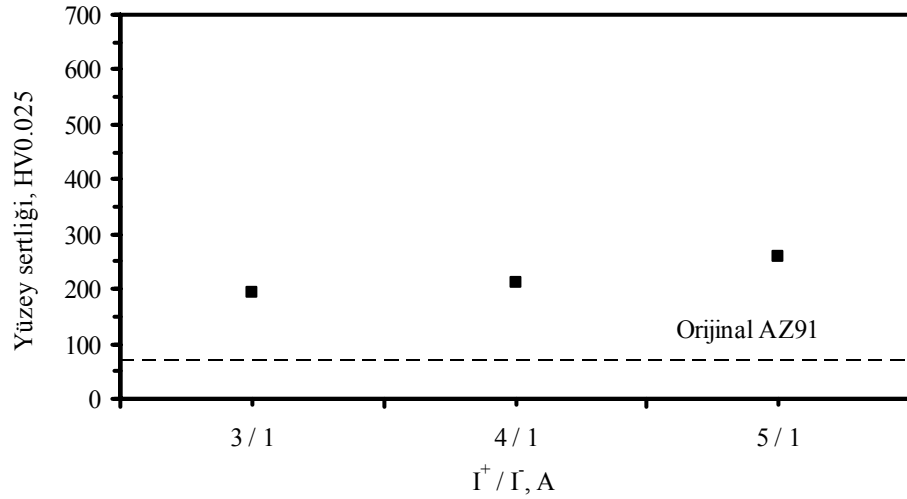
Voltaj kontrollü ve akım kontrollü MAO işlemi uygulanan numunelerin yüzeylerinde oluşan oksit tabakasının sertlik değerleri, sırasıyla Şekil 6.17 ve Şekil 6.18'de verilmiştir.

MAO öncesi orijinal AZ91 Mg alaşımının sertliği 70 HV0.025 değerinde iken, MAO işlemiyle oluşturulan oksit tabaksı sayesinde yüzey sertliği önemli ölçüde artmıştır.

Voltaj kontrollü MAO işlemi uygulanan numunelerin yüzey sertliği, artan voltaj değerine bağlı olarak 360HV0.025-615HV0.025 aralığında artarken, akım kontrollü deneylerde artan akım değerine bağlı olarak yüzey sertliği 194 HV0.025 değerinden 260 HV 0.025 değerine artmaktadır. Buna göre orijinal AZ91 Mg alaşımının sertliği, voltaj kontrollü MAO işlemiyle yaklaşık 9 kat, akım kontrollü MAO işlemiyle de yaklaşık 4 kat arttırılmaktadır.



Şekil 6.17: Voltaj kontrollü MAO işlemleri uygulanan numunelerde uygulanan voltaj değerine bağlı olarak yüzey sertliğinin değişimi.



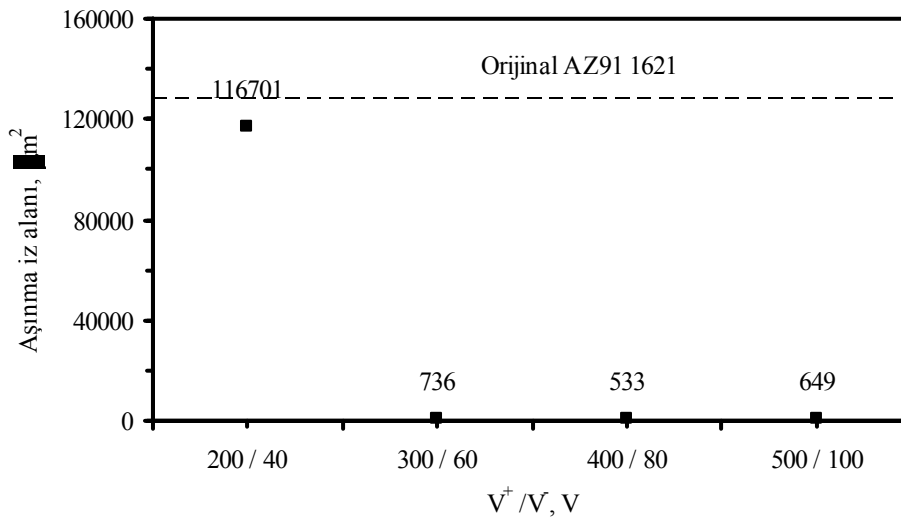
Şekil 6.18: Akım kontrollü MAO işlemleri uygulanan numunelerde uygulanan voltaj değerine bağlı olarak yüzey sertliğinin değişimi.

Şekil 6.17 ve Şekil 6.18’de verilen, voltaj ya da akım değerine bağlı olarak sertlik değişimi incelendiğinde, sertliğin, por boyutu, yüzey pürüzlülüğü ve tabaka kalınlığına paralel olarak arttığı anlaşılmaktadır. MAO işlemlerinde, uygulanan voltaj ya da akım değerinin artmasıyla sertliğin artmasının nedeni, artan voltaj ya da akım değerleriyle, oksit tabakası içinde, MgO fazına göre daha sert olan Mg₂SiO₄ fazının oluşması ve/veya miktarının artması olarak görülmektedir [18]. Öte yandan, voltaj kontrollü yapılan MAO işlemleriyle sertlik miktarının daha yüksek olmasının nedeni, muhtemelen akım kontrollü yapılan MAO işleminde oksit tabakası içinde nispeten büyük boyutlu porların bulunmasıyla açıklanabilir.

6.4 Aşınma Deneyleri

Voltaj ve akım kontrollü MAO işlemleri uygulanan numunelerin aşınma iz hacminin uygulanan voltaj ya da akım değerlerine bağlı olarak değişimi, sırasıyla Şekil 6.19 ve Şekil 6.20’de verilmektedir.

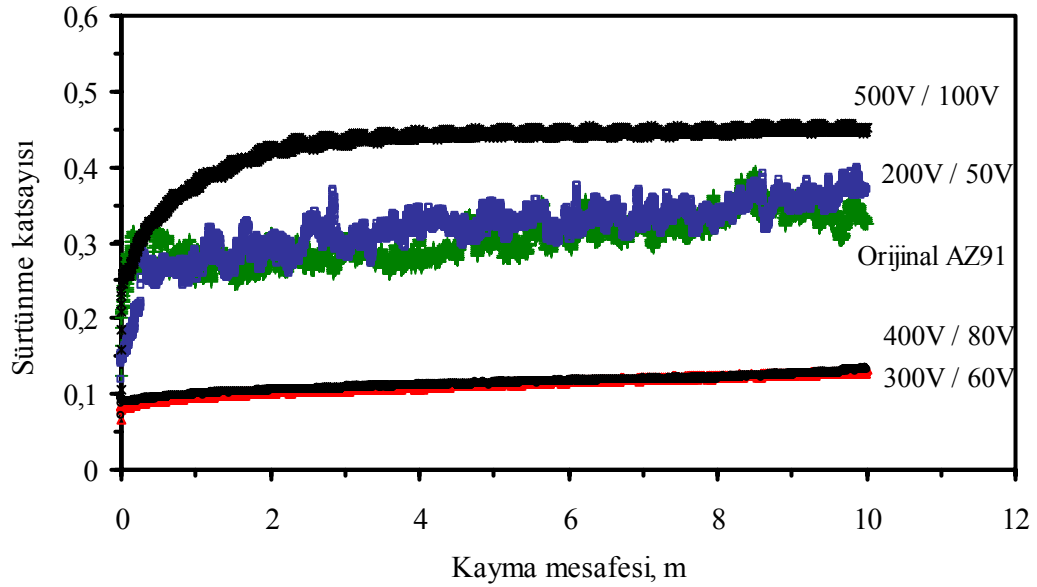
MAO işleminin uygulanmadığı orijinal AZ91 Mg alaşımının aşınma iz alanının $163225 \mu\text{m}^2$ olduğu, MAO işlemi uygulanan numunelerin aşınma iz alanlarının ise yaklaşık $800 \mu\text{m}^2$ olduğu göz önüne alındığında, voltaj kontrollü MAO işlemleriyle alaşımın aşınma direncinin yaklaşık 200 kat arttığı görülmektedir. Öte yandan MAO işlemi uygulanmış numunelerin aşınma iz alanı uygulanan voltaj değerinin artmasına bağlı olarak bir azalma eğilimi göstermekte, 500V değerinde ise tekrar artmaktadır. Bunun nedeni, 200V uygulanan numunede homojen bir oksit tabakası oluşmaması, 300 V ve 400 V değerlerinde ise aşınmaya dirençli bir oksit tabakasının oluşması ve bu tabakanın kalınlığının artan voltaj değerine bağlı olarak artması şeklinde açıklanabilir. En yüksek voltaj değeri olan 500V’da MAO uygulanan numunede ise aşınma direncinin bir miktar düşmesinin ise, bu numune yüzeyinde bulunan daha büyük boyutlu porların bilya hareketine karşı yeterince direnç oluşturmamasından kaynaklandığı anlaşılmaktadır.



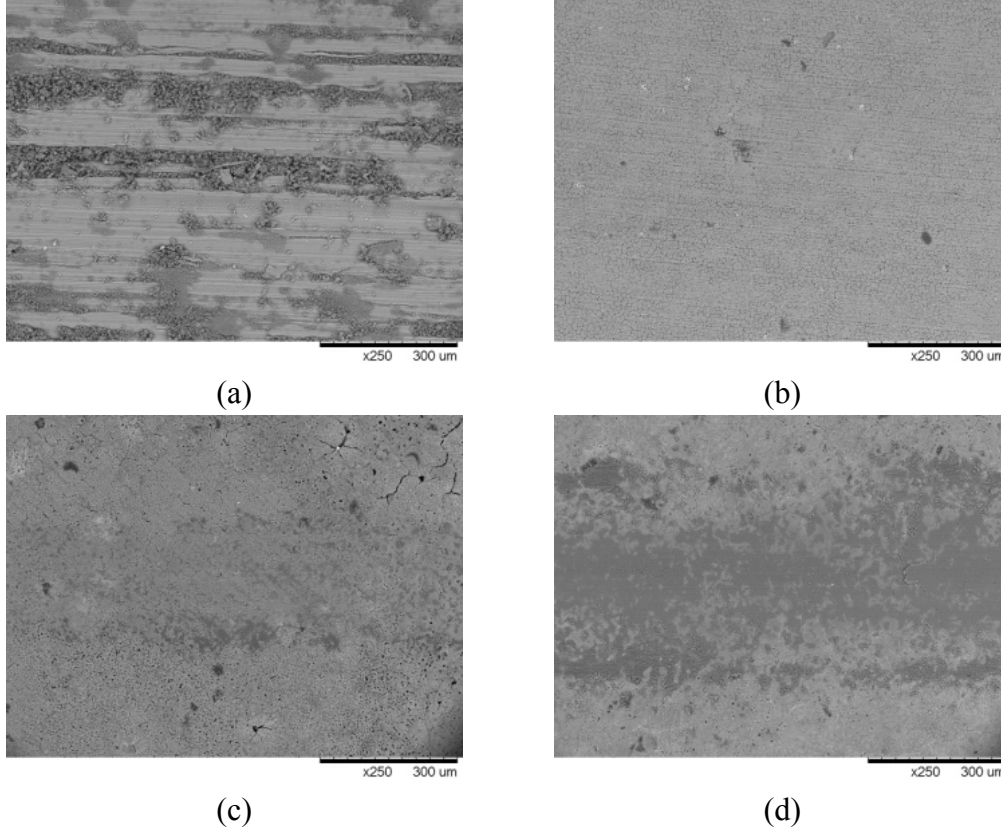
Şekil 6.19: Voltaj kontrollü MAO işlemleri uygulanan numunelerde uygulanan voltaj değerine bağlı olarak aşınma iz alanının değişimi.

Voltaj kontrollü MAO işlemi uygulanan numunelerin sürtünme katsayısı değerlerinin, aşınma deneyi süresine bağlı olarak değişimi incelendiğinde (Şekil

6.20), 300V ve 400V pozitif voltaj değerlerinde MAO işlemi uygulanan numunelerin sürtünme katsayılarının birbirine çok yakın olduğu, deney boyunca herhangi bir ani değişim olmadığı görülmektedir. Pozitif voltajın 500V olduğu durumda ise, kararlı hal sürtünme katsayısının değerinin yaklaşık 0.45 olduğu görülmektedir. Bunun muhtemel nedeni, 500V değerinde daha büyük boyutlu porlar içeren yüzeyde, bilyanın sürtünmesi sırasında düzleşmeye zorlanan porların bilya hareketine nispeten daha yüksek oranda engel oluşturması olabilir. Nitekim Şekil 6.21’de verilen aşınma izlerinin dijital mikroskop fotoğraflarında, 300V ve 400V’da MAO işlemi uygulanan numunelerin aşınma izinin nispeten homojen ve pürüzsüz olduğu ve iz içerisinde MAO işleminin tipik morfolojisinin büyük ölçüde korunduğu görülürken, 500V pozitif voltaj değerinin uygulandığı numunede, aşınma izi içerisinde, por içeren bölgelerin kolaylıkla bozulması ve bilyanın sürtünme doğrultusuna paralel olarak yerleşmesiyle oluştuğu düşünülen tabakalı bir görüntü mevcuttur.



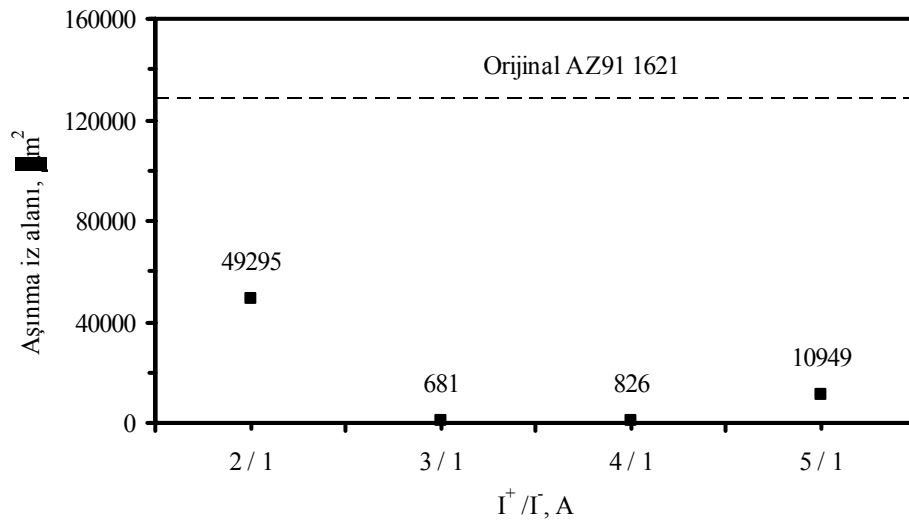
Şekil 6.20: Voltaj kontrollü MAO işlemleri uygulanan numunelerin aşınma deneylerinde kayma mesafesine bağlı olarak sürtünme katsayısının değişimi.



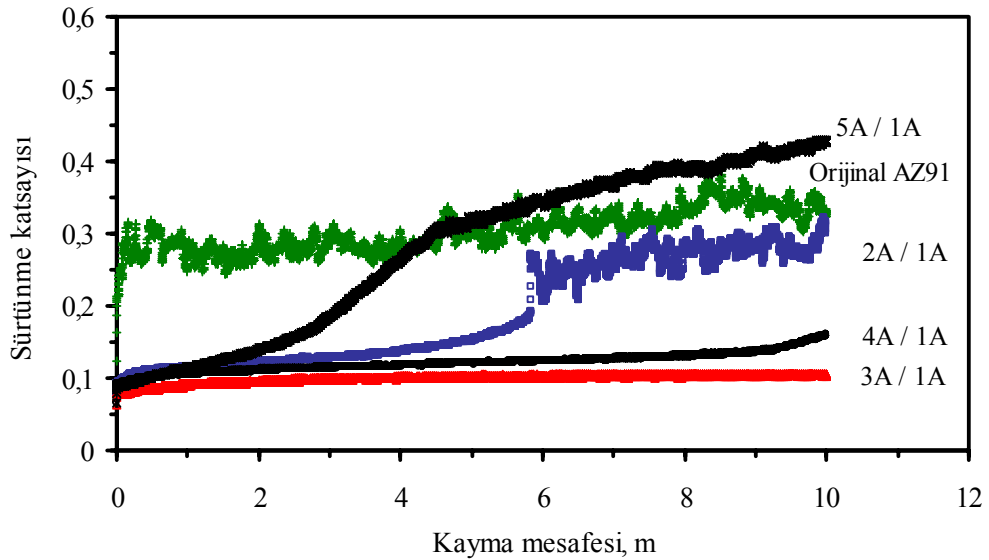
Şekil 6.21: Voltaj kontrollü MAO işlemleri uygulanan numunelerin aşınma deneylerinde aşınma izinin dijital mikroskop görüntüsü.
 (a) V^+/V^- : 200V/40V, (b) V^+/V^- : 300V/60V, (c) V^+/V^- : 400V/80V ve
 (d) V^+/V^- : 500V/100V.

Akım kontrollü MAO işlemi uygulanan numunelerin aşınma iz alanı ise (Şekil 6.22), uygulanan akım değerinin artmasına bağlı olarak önce şiddetli bir azalma ardından tekrar artmaktadır. Bu grupta en düşük aşınma direnci, en ince oksit tabakasına sahip olan 2A pozitif akım değerinde MAO işlemi uygulanan numunedir. Bu numunenin aşınma deneyi sırasında ince oksit tabakasının tamamen aşınarak orijinal AZ91 Mg alaşımına ulaşıldığı ve bunun da aşınma iz alanının yüksek olmasına neden olduğu düşünülmektedir. Nitekim, Şekil 6.23’de verilen akım kontrollü MAO numunelerinin sürtünme katsayısı grafiklerinde söz konusu numunenin sürtünme katsayısının deney sırasında ani bir artış gösterdiği, bu durumun ince oksit tabakasının kısmen ya da tamamen aşınmasına karşılık geldiği düşünülmektedir. Oksit tabakası kalınlığının nispeten yüksek olduğu numunelerde (3A, 4A ve 5A pozitif akım değerinde akım kontrollü MAO işlemi uygulanan numuneler) ise aşınma iz alanı değerleri nispeten düşüktür ve bu numunelerin sürtünme katsayısı grafiklerinde (Şekil 6.23) herhangi bir ani geçiş görülmemektedir. Söz konusu numunelerin aşınma iz alanları, artan akım değerlerine bağlı olarak incelendiğinde, akım değeri arttıkça aşınma izi alanının

arttığı (aşınma direncin düştüğü) anlaşılmaktadır. Bu numunelerde sertlik ve oksit tabakası kalınlığı ile oksit tabakası yüzeyinde ve yüzey altında bulunan porların boyutu, artan akım değerine paralel olarak artmaktadır. Bu durumda akım kontrollü MAO işlemi uygulanan numunelerin nispeten yüksek sertlik ve kalın oksit tabakasının, daha iyi aşınma direnci elde edilmesinde önemli bir katkısı olmadığı, aşınma direncinin büyük ölçüde yüzey ve yüzey altı porlardan etkilendiği anlaşılmaktadır. Ancak her durumda, MAO işleminin, orijinal durumdaki AZ91 Mg alaşımının aşınma direncine önemli ölçüde arttırdığı açık olup, en yüksek aşınma direnci artışı, 3A pozitif akım değerinde 200 kat olarak elde edilmiştir.

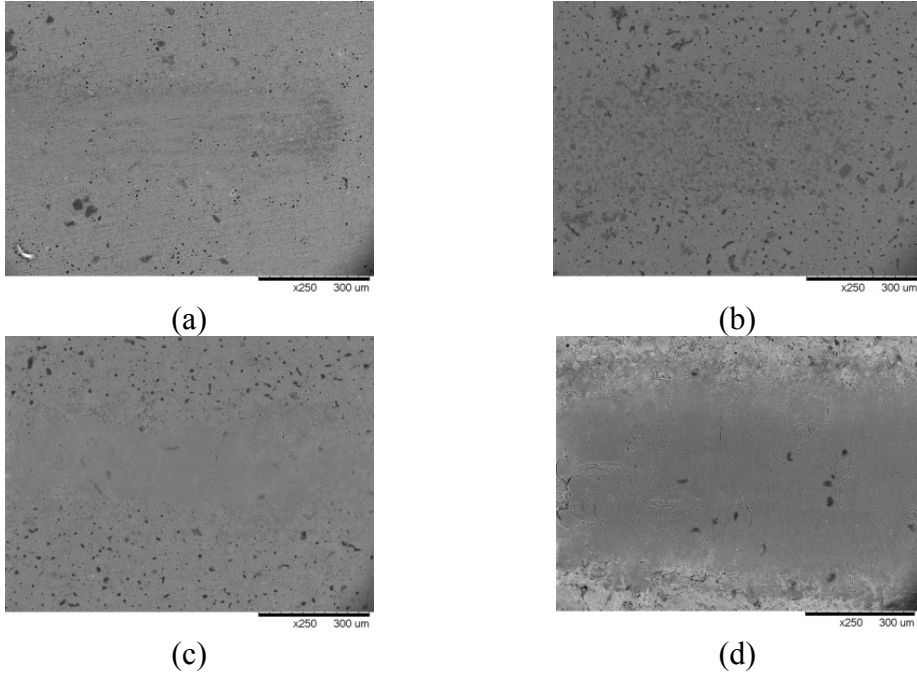


Şekil 6.22: Akım kontrollü MAO işlemleri uygulanan numunelerde uygulanan akım değerine bağlı olarak aşınma iz alanının değişimi.



Şekil 6.23: Akım kontrollü MAO işlemleri uygulanan numunelerin aşınma deneylerinde kayma mesafesine bağlı olarak sürtünme katsayısının değişimi.

Şekil 6.24’de akım kontrollü MAO işlemi uygulanan numunelerin aşınma izinin dijital mikroskop fotoğrafları görülmektedir. Pozitif akımın 2A ve 3A olarak uygulandığı numunelerde aşınma izi, nispeten homojen bir görünümde iken, 4A ve 5A değerlerinde MAO işlemi uygulanan numunelerin aşınma izinin daha geniş olduğu ve aşınma izleri içinde bilyanın sürtünme hareketine dik çatlaklar olduğu görülmektedir.



Şekil 6.24: Akım kontrollü MAO işlemleri uygulanan numunelerin aşınma deneylerinde aşınma izinin dijital mikroskop görüntüsü.
(a) I^+/I^- : 2A/1A, (b) I^+/I^- : 3A/1A, (c) I^+/I^- : 4A/1A, ve (d) I^+/I^- : 5A/1A.

AZ91 kalite Mg alaşımına uygulanan voltaj kontrollü ve akım kontrollü aşınma deney sonuçları birlikte değerlendirildiğinde, her iki işlem koşulunda da MAO işlemi uygulanmamış alaşımın aşınma direncinin yaklaşık 200 kat arttığı işlem koşullarının mevcut olduğu, yüzey v yüzey altında bulunan porların aşınma direncini olumsuz etkilediği anlaşılmaktadır.

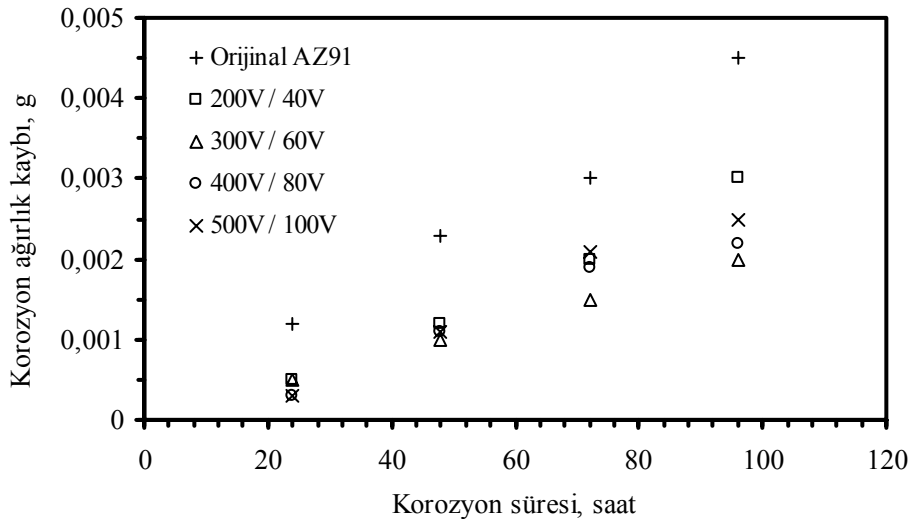
Wang ve diğerleri [31] ticari Al-Cu-Mg alaşımına uyguladıkları MAO işlemi sonrasında elde ettikleri kaplamanın aşınma direncini incelemişlerdir. Aşınma deneyi maksimum 192 MPa’lık yük altında ve çelik bilya kullanılarak yapmışlardır. Deney sonuçları incelendiğinde aşınma sırasında meydana gelen malzeme kaybının ilk başlarda artmakla beraber, bir müddet sonra azalıp sabit bir değere ulaştığı belirlenmiştir. Aşınma yüzeyinin daha detaylı incelenmesiyle bunun nedeninin, numune yüzeyindeki zayıf bağ yapısına sahip amorf yapıdan kaynaklandığı sonucuna varmışlardır.

Zhang ve arkadaşları [32] motor parçalarında kullanılan AJ62 kalite magnezyum alaşımlarının mikro ark oksidasyon işlemiyle elde edilen kaplamaların tribolojik özelliklerini incelemişler ve iki ayrı sürede, iki farklı konsantrasyonda gerçekleştirdikleri mikro ark işleminde ince ve porozitesi az olan kaplamanın aşınma direncinin ve malzeme kaybının daha az olduğunu görmüşlerdir.

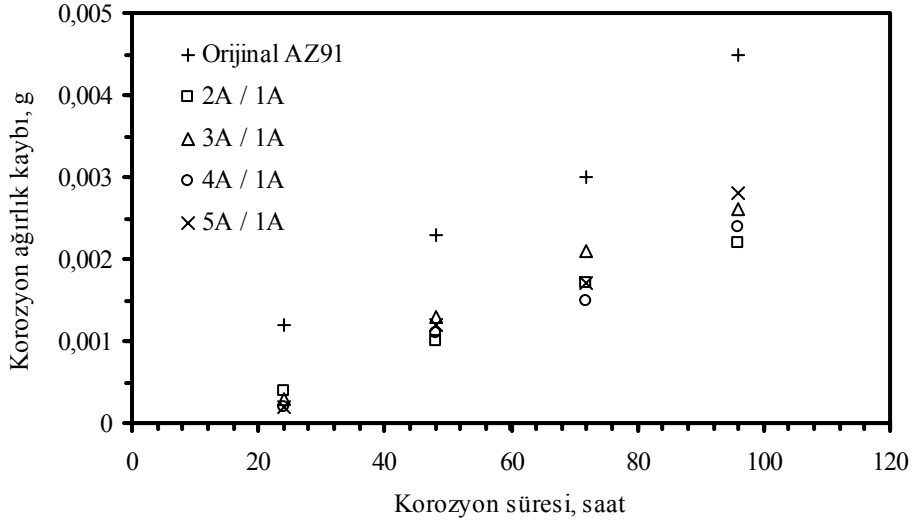
Liang ve arkadaşları [18], AM60 B kalite magnezyum alaşımına alkali silikat çözeltisi içinde uyguladıkları MAO işlemi sonrasında elde ettikleri kaplamaların kuru ve yağlı ortamdaki aşınma davranışını incelemişlerdir. MAO işlemi uygulanmış numuneler işlem görmemiş numunelerle kıyaslandığında yüksek aşınma direncine ve düşük sürtünme katsayısına, yüksek sertliğe sonuç olarak mükemmel tribolojik özelliklere sahip olduklarını görmüşlerdir. Kuru ve yağlı ortamlarda 10 N ve 20 N yük altında gerçekleştirilen aşınma deneyleri sonunda, yağlı ortamda daha yüksek aşınma direnci elde edilmiştir.

6.5 Korozyon Deneyleri

Mikro ark oksidasyon uygulanmış ve uygulanmamış (işlemsiz) numunelerin korozyon dirençlerinin karşılaştırılması amacıyla, daldırma yöntemi esasına göre yapılan korozyon deneylerinin sonuçları, voltaj kontrollü ve akım kontrollü MAO işlemleri için sırasıyla, Şekil 6.25 ve Şekil 6.26’da verilmiştir.



Şekil 6.25: Voltaj kontrollü MAO işlemi uygulanmış numunelerin korozyon deneyinde korozyon süresine bağlı olarak ağırlık kaybının değişimi.

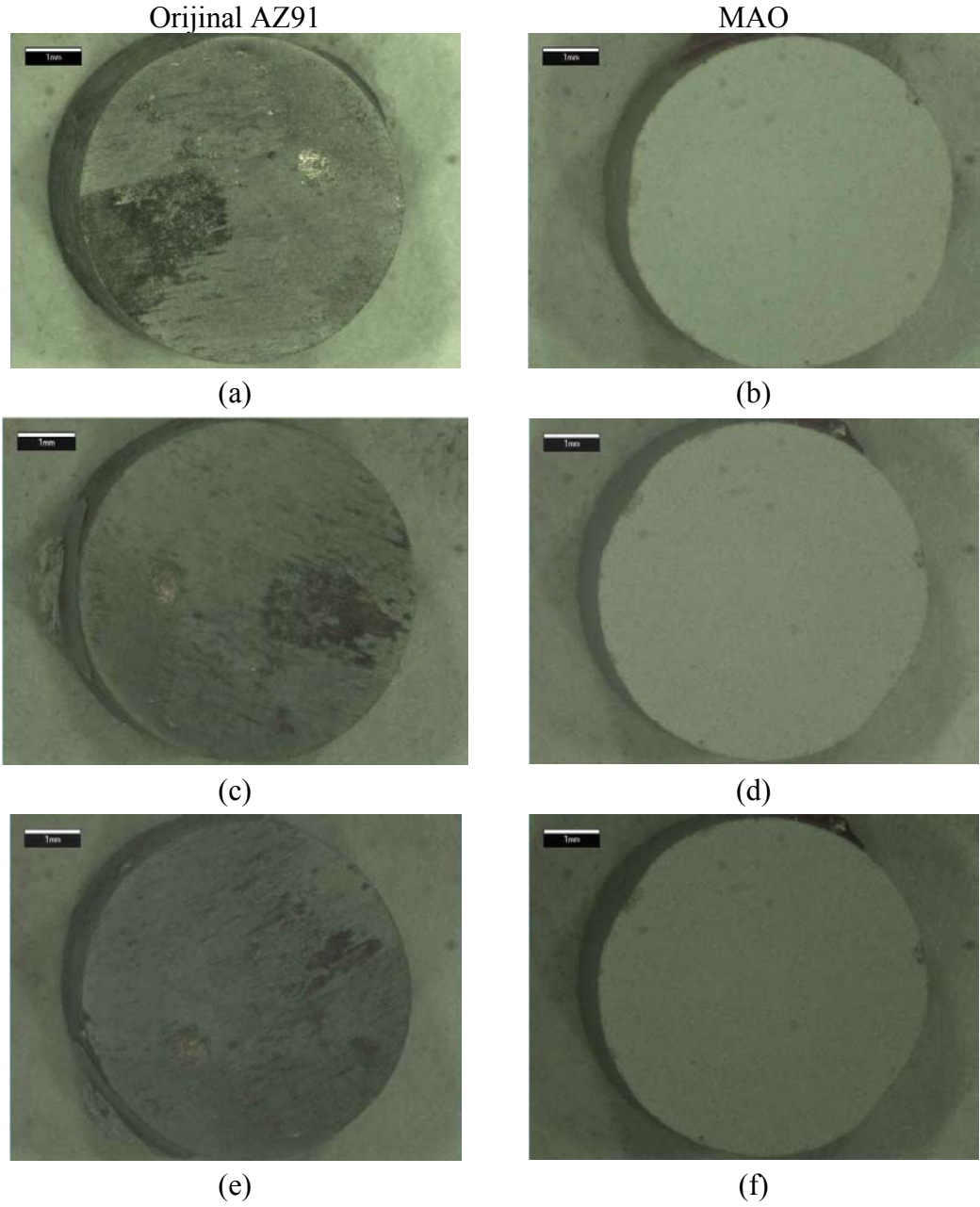


Şekil 6.26: Akım kontrollü MAO işlemi uygulanmış numunelerin korozyon deneyinde korozyon süresine bağlı olarak ağırlık kaybının değişimi.

Şekil 6.25 ve 6.26’ dan görüldüğü gibi, MAO işlemiyle, orijinal AZ91 Mg alaşımının korozyon direncinde artış sağlamak mümkündür. Bunun temel nedeni, yüzeyde oluşturulan seramik kaplamanın (MgO esaslı) yüksek korozyon direncidir. Voltaj kontrollü ve akım kontrollü MAO işlemi sonucu elde edilen korozyon dirençleri yaklaşık eşit olarak görünmektedir. Öte yandan voltaj kontrollü çalışmalarda görülen en yüksek voltaj değerinde korozyon direncinin düşmesi, yüzeydeki por boyutunun artması ile ilişkilendirilebilir.

MAO işlemi uygulanmamış ve uygulanmış numunelerin yüzeylerinin korozyon deneyi sonrası görünümünü karşılaştırmak amacıyla 4A pozitif akım değerinde MAO işlemi uygulanmış numunenin farklı korozyon süreleri sonundaki yüzey görünümü Şekil 6.27’de verilmiştir.

MAO işleminin uygulanmadığı numunenin yüzeyinde oluşan korozyon hasarı açıkça görülmektedir. Öte yandan MAO işlemi uygulanmamış numunenin yüzeyi 48, 72 ve 96 saatlik korozyon deneyi boyunca belirgin bir bozulma olmayıp, MAO işlemi sonucu elde edilen yüzey korunmaktadır.



Şekil 6.27: Orijinal AZ91 alaşımı ile I^+ : 4A, I^- : 1A değerlerinde MAO işlemi uygulanmış numunenin (a) ve (b) 48 saat (c) ve (d) 72 saat (e) ve (f) 96 saat korozyon deneyi sonrası yüzeylerinin genel görünümü.

Wang ve arkadaşları [31] AZ91D kalite magnezyum alaşımına farklı voltaj değerlerinde MAO işlemi uygulayarak elde edilen oksit filmleri karakterize ederek korozyon dirençlerini karşılaştırmayı amaçlamışlardır. Bozunum voltaj değerinin altında, bozunum ve kritik voltaj değerleri arasında ve kritik voltaj değerinin üzerinde olmak üzere üç farklı voltaj değeri uygulamışlar ve küçük kıvılcımlara sahip olan bozunum ve kritik voltaj arası uygulanan voltaj değerinde uygulanan MAO işlemiyle elde edilen oksit tabakanın korozyon direncinin diğerlerine nazaran

daha iyi olduğunu görmüşlerdir. Bunun nedenini de, kritik voltaj değeri­nin altında uygulanan MAO işleminde kıvılcımların şiddeti daha az olduğundan dolayı yüzey de oluş­an por miktarı ve çapı daha az olmakta buda malzemenin korozyon direncini artırmaktadır. Bozunum voltajı altında yüzeyde pasif film oluştuğundan dolayı oksit filmin korozyon direnci zayıftır.

7. GENEL SONUÇLAR

AZ91 kalite magnezyum alaşımına sulu $\text{KOH}+\text{Na}_2\text{SiO}_3+\text{KF}$ çözeltisinde, farklı voltaj ve akım değerlerinde yapılan mikro ark oksidasyon işlemi sonucunda elde edilen oksit tabakasının morfolojik, yapısal, mekanik ve korozyon özelliklerinin incelenmesini konu alan bu çalışmada aşağıdaki genel sonuçlar elde edilmiştir.

1. Voltaj kontrollü ve akım kontrollü MAO işlemleri sonunda, AZ91 kalite Mg alaşımının yüzeyinde, deşarj kanallarının oluşturduğu porların yüzeyde dağıldığı tipik MAO morfolojisine sahip bir tabaka elde edilmiştir. En düşük pozitif voltaj değerinde (200V) bu tabaka belirgin ve homojen olmayıp, yüzeyde zımpara aşamasından gelen çizikler görülmektedir. Ancak artan voltaj değerleriyle birlikte yüzeyde MAO morfolojisi etkin olmaktadır. Akım kontrollü çalışmalarda ise uygulanan tüm akım değerlerinde yüzeyde MAO morfolojisi elde edilmektedir.
2. X-ışını difraksiyon çalışmaları, voltaj ve akım kontrollü MAO işlemlerinde elde edilen tabakanın, esas olarak MgO bileşiminde bir oksit tabakası olduğunu göstermektedir. Uygulanan voltaj ya da akım miktarı arttıkça oksit tabakasındaki MgO pikleri şiddetlenmekte, ayrıca, Mg_2SiO_4 ve MgF_2 fazları da oluşmaktadır.
3. MAO işleminde uygulanan akım ve voltaj değerinin artmasıyla, por boyutu, yüzey pürüzlülüğü, oksit tabakası kalınlığı ile yüzey sertliği artmaktadır. Voltaj kontrollü çalışmalarda oluşan yüzey porları, akım kontrollü çalışmalarla oluşanlardan küçüktür. MAO işlemi uygulanmış numunelerin ortalama yüzey pürüzlülükleri yaklaşık olarak eşittir. Voltaj kontrollü çalışmalarla daha kalın ve sert oksit tabakası elde edilmektedir.
4. Oksit tabakasının kesiti boyunca yapılan dijital mikroskop incelemeleri, oksit tabakası - altlık malzeme arayüzeyinde herhangi bir süreksizlik bulunmadığını, ancak her iki kontrol modunda yapılan MAO işlemiyle elde edilen oksit tabakasının kalınlığı boyunca, yüzeyaltı porlarının bulunduğunu göstermektedir. Akım kontrollü MAO işlemleriyle oluşan yüzeyaltı porlarının

boyutu, voltaj kontrollü çalışmalarla elde edilenlere göre çok daha büyüktür ve artan akım değeriyle por boyutu artmaktadır. Voltaj kontrollü çalışmalarda ise por boyut ve dağılımında voltaj değerinin önemli bir etkisi olmadığı belirlenmiştir.

5. Akım kontrollü MAO işlemleri sırasında kaydedilen zaman-voltaj grafikleri, kritik voltaj değerinin 440V olduğunu, bu değer uygulanan akıma bağlı olarak değişmediğini göstermektedir. Ancak uygulanan akım değeri arttıkça, kritik voltaja ulaşma süresi kısalmakta, 5 dakikalık MAO işlemi sonunda ulaşılan nihai voltaj değeri ise artmaktadır.
6. Voltaj kontrollü deneylerde uygulanan en yüksek pozitif voltaj olan 500V değerinde, kaplama kalınlığı hızla artmaktadır. Bu değer, akım kontrollü MAO işlemleri sırasında kaydedilen zaman - voltaj eğrilerinden saptanan 440V değerindeki kritik voltaj değerinden yüksektir.
7. Voltaj kontrollü ve akım kontrollü MAO işlemlerinde farklı voltaj ve akım değerlerinin uygulanmasıyla elde edilen sert oksit tabakası, AZ91 kalite Mg alaşımının aşınma direncini yaklaşık 200 kata kadar arttırabilmektedir. Aşınma direncinin artışında yüzey sertliğinin olumlu bir katkısı görülmemekte, ancak kaplama kalınlığı ve yüzey ve yüzey altı porlarının boyutunun aşınma direncine büyük ölçüde etki ettiği anlaşılmaktadır. Oksit tabakası kalınlığı arttıkça ve por boyutu azaldıkça aşınma direnci de artmaktadır.
8. Voltaj kontrollü ve akım kontrollü MAO işlemlerinde farklı voltaj ve akım değerlerinin uygulanmasıyla elde edilen sert oksit tabakası, AZ91 kalite Mg alaşımının korozyon direncini yaklaşık 2 kat arttırmaktadır. Korozyon direncini belirlemede por boyutunun etkin bir parametre olduğu görülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] **Smith, W., (Çev. Erdoğan, M.),** 2000, Mühendislik Alaşımlarının Yapı ve Özellikleri 2, 2. Baskı, Nobel Yayın Dağıtım, Ankara.
- [2] **Kaçar, İ. ve Öztürk, F.,** 2006, Magnezyum Alaşımlarının Şekillendirilmesindeki Son Gelişmeler, *TİMAK-Tasarım İmalat Analiz Kongresi*, Balıkesir.
- [3] **Külekçi, M.K.,** 2008, Magnesium and its alloys applications in automotive industry, *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, **39**, 9-10, 851-865.
- [4] **Friedrich, H. and Schumann, S.,** 2001, Research for a “new age of magnesium” in the automotive industry, *Journal of Materials Processing Technology*, **117**, 3, 276-281.
- [5] **Schunmann, S.,** 2005, The paths and strategies for increase magnesium application in vehicles, *Material Science Forum*, **488/489**, 1-8.
- [6] **Bavarian Motor Works,** 2007, Magnesium fosters rebirth of an automotive engine International Magnesium Association: The global voice for magnesium, 1, 1-3.
- [7] **Ostrovsky, I. and Henn, Y.,** 2007, Present State and Future of Magnesium Application in Aerospace Industry, International Conference “New Challenges in Aeronautics” ASTEC’07, Moscow.
- [8] **Zeng, R., Dietzel, W., Witte, F., Hort, N. and Blawert, C.,** 2008. Progress and Challenge for Magnesium Alloys as Biomaterials, *Advanced Engineering Materials*, **10**, 8, B3-B14.
- [9] **Staiger, M.P., Pietak, A.M., Huadmai, J. and Dias, G.,** 2006. Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials, *Biomaterials*, **27**, 9, 1728-1734.
- [10] **Gnedenkov, S.V., Khisanfova, O.A., Zavidnaya, A.G., Sinebrukhov, S.L., Gordienko, P.S., Iwatsubo, S. and Matsui, A.,** 2001 Composition and adhesion of protective coatings on aluminum, *Surface and Coatings Technology*, **145**, 1-3, 146-151.
- [11] **Yerokhin, A.L, Snizhko, L.O., Gurevina, N.L., Leyland, A., Pilkington, A. and Matthews, A.,** 2003, Discharge characterization in plasma electrolytic oxidation of aluminium, *Journal of Physics D-Applied Physics*, **36**, 17, 2110-2120.
- [12] **Xue, W.B., Deng, Z.W., Chen, R.Y. and Zhang, T.H.,** 2000, Growth regularity of ceramic coatings formed by microarc oxidation on Al-Cu-Mg alloy, *Thin Solid Films*, **372**, 1-2, 114-117.
- [13] **Günyüz M.,** 2007, Titanyum ve Alaşımlarının Mikro Ark Oksidasyon Yöntemiyle Kaplanması, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- [14] **Özkara İ. M.,** 2009, 2024 Alüminyum Mikro Ark Oksidasyon Yöntemiyle Kaplanması ve Yüzey Özelliklerinin Geliştirilmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

- [15] **Xin, S.G., Song, L.X., Zhao, R.G. and Hu, X.F.**, 2006, Composition and thermal properties of the coating containing mullite and alumina, *Materials Chemistry and Physics*, **97**,1, 132-136.
- [16] **H.Kalkancı.**, 2004 Mikro Ark Oksidasyon Teknolojisi ve Alüminyum Alaşımli Malzemelere Uygulanması, *Yüksek Lisans Tezi*, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- [17] **Sundararajan, G. and Krishna, L.R.**, 2003. Mechanisms underlying the formation of thick alumine coatings through the MAO coating technology, *Surface and Coatings Technology*, **167**, 2-3, 269-277.
- [18] **Liang, J., Hu, L.T. and Hao, J.C.**, 2007, Characterization of microarc oxidation coatings formed on AM60B magnesium alloy in silicate and phosphate electrolytes, *Applied Surface Science*, **253**, 10, 4490-4496.
- [19] **Wu, D., Liu, X.D., Lu, K., Zhang, Y.P. and Wang, H.**, 2009, .Influence of $C_3H_8O_3$ in the electrolyte on characteristics and corrosion resistance of the microarc oxidation coatings formed on AZ91D magnesium alloy surface, *Applied Surface Science*, **255**, 16, 7115-7120.
- [20] **Bai, A. and Chen, Z.J.**, 2009, Effect of electrolyte additives on anti-corrosion ability of micro-arc oxide coatings formed on magnesium alloy AZ91D, *Surface and Coatings Technology*, **203**, 14,1956-1963.
- [21] **Hwang, D.Y., Shin, K.R., Yoo, B., Lee, D.H., Park, D.Y. and Shin, D.H.**, 2009, Characterization of plasma electrolytic oxide formed on AZ91 Mg alloy in $KMnO_4$ electrolyte, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **19**, 4, 829-834.
- [22] **Srinivasan, P.B., Liang, J., Blawert, C., Stoermer, M. and Dietzel, W.**, 2009, Effect of current density on the microstructure, corrosion behaviour of plasma electrolytic oxidation treated AM50 magnesium alloy, *Applied Surface Science*, **255**, 7, 4212-4218.
- [23] **Lv, G.H., Chen, H., Gu, W.C, Li, L., Niu, E.W., Zhang, X.H. and Yang, S.Z.**, 2008, Effects of current frequency on the structural characteristics and corrosion property of ceramic coatings formed on magnesium alloy by PEO technology, *Journal of Materials Processing Technology*, **208**, 1-3, 9-13.
- [24] **Zhanga, R.F., Shan, D.Y., Chen, R.S. and Han, E.H.**, 2008, Effects of electrical parameters on properties of anodic coatings formed on magnesium alloys, *Materials Chemistry and Physics*, **107**, 2-3, 356-363.
- [25] **URL-1** <<http://www.matweb.com>>, alındığı tarih 16.06.2010.
- [26] **Duan, H.P., Yan, C.W. and Wang, F.H.**, 2007, Growth process of plasma electrolytic oxidation films formed on magnesium alloy AZ91D in silicate solution, *Electrochimica Acta*, **52**, 15, 5002-5009.
- [27] **Chang, L.M.**, 2009, Growth regularity of ceramic coating on magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation, *Journal of Alloys and Compounds*, **468**, 1-2, 462-465.

- [28] **Chen, F., Zhou, H., Yao, B., Qin, Z. and Zhang, Q.**, 2007, Corrosion resistance property of the ceramic coating obtained through microarc oxidation on the AZ31 magnesium alloy surface, *Surface and Coatings Technology*, **201**, 9-11, 4905-4908.
- [29] **Wang, Y., Wang, J., Zhang, J. and Zhang, Z.**, 2005, Characteristics of anodic coatings oxidized to different voltage on AZ91D Mg alloy by micro-arc oxidization technique, *Materials and Corrosion*, **56**, 2, 88-92.
- [30] **Guo, H.F., An, M.Z., Huo, H.B. Xu, S. and Wu, L.J.**, 2006, Microstructure characteristic of ceramic coatings fabricated on magnesium alloys by micro arc oxidation in alkaline silicate solutions, *Applied Surface Science*, **252**, 22, 7911-7916.
- [31] **Wang, C.X., Zhang, D. and Jiang, Y.F.**, 2006, Growth process and wear resistance for ceramic coatings formed on Al-Cu-Mg alloy by micro-arc oxidation, *Applied Surface Science*, **253**, 2, 674-678.
- [32] **Zhang, P., Nie, X, Hu, H. and Liu, Y.**, 2010, TEM analysis and tribological properties of plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings on magnesium engine AJ62 alloy, *Surface and Coatings Technology*, **205**, 5, 1508-1514.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Hüseyin Gökay YAVUZ

Doğum Yeri ve Tarihi: Kayseri / 01.07.1984

Lisans Üniversitesi: İstanbul Teknik Üniversitesi

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

Yayın Listesi:

Yavuz, H.G., Günyüz, M., Özkara, İ.M., Baydoğan, M., Çimenoglu, H., Micro Arc Oxidation of AZ91 Mg Alloy for Improved Corrosion Resistance, *6th International Conference on Diffusion in Solids and Liquids*”, Paris, 5-7 July 2010.