

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ELEKTRO SPARK BİRİKTİRME VE MİKRO ARK OKSİDASYON
YÖNTEMLERİ KULLANILARAK ÇELİK YÜZEYİN ALÜMİNYUM İLE
MODİFİKASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ali ÇAKIR

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Mühendisliği Programı

AĞUSTOS 2014

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ELEKTRO SPARK BİRİKTİRME VE MİKRO ARK OKSİDASYON
YÖNTEMLERİ KULLANILARAK ÇELİK YÜZEYİN ALÜMİNYUM İLE
MODİFİKASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Ali ÇAKIR
(506121401)**

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Eyüp Sabri KAYALI

AĞUSTOS 2014

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506121401 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Ali ÇAKIR**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**ELEKTRO SPARK BİRİKTİRME VE MİKRO ARK OKSİDASYON YÖNTEMLERİ KULLANILARAK ÇELİK YÜZEYİN ALÜMİNYUM İLE MODİFİKASYONU**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Eyüp Sabri KAYALI**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Hüseyin ÇİMENÖĞLU**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Yard. Doç. Dr. Kemal KORKMAZ
Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü

Teslim Tarihi : **21 Temmuz 2014**
Savunma Tarihi : **20 Ağustos 2014**

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tezim boyunca bana her konuda yardımcı olan, tecrübe ve bilgilerini benimle paylaşan değerli danışman hocam Prof. Dr. Eyüp Sabri KAYALI ve değerli hocam Yard. Doç. Dr. Kemal KORKMAZ'a teşekkürlerimi sunarım.

Bana gerek teknik konularda ve gerekse manevi olarak destek ve yardımları bulunan değerli meslektaş ve arkadaşlarım arş. gör. Salih DURDU, arş. gör. Levent AKTUĞ, arş. gör. Sinan DURSUN, arş. gör. Adem AYCİL ve Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği bölümünde araştırma görevlisi, laboratuvar görevlisi ve proje asistanı olan diğer arkadaşlarıma teşekkürü bir borç bilirim.

Lisans eğitimimden bu yana bana her konuda yardımcı olmuş ve yüksek lisans tezimin hazırlanışında da yine yardımını esirgememiş değerli bölüm arkadaşlarıma da teşekkürlerimi sunarım.

Benim günlere gelmemde en büyük pay sahibi olan kıymetli aile bireylerimin her birine tek tek teşekkür eder, sevgi ve saygılarımı sunarım.

AĞUSTOS 2014

Ali ÇAKIR
(Metalurji ve Malzeme Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER	vii
KISALTMALAR	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xvii
SUMMARY	xix
1. GİRİŞ.....	1
2. KAPLAMA İŞLEMLERİNE GENEL BAKIŞ.....	3
3. ELEKTRO SPARK BİRİKTİRME VE MİKRO ARK OKSİDASYON YÖNTEMLERİ	5
3.1 Elektro Spark Biriktirme Yöntemi	5
3.1.1 Elektro spark biriktirme yöntemi tarihçesi	5
3.1.2 Elektro spark biriktirme yönteminin uygulama alanları.....	6
3.1.3 Elektro spark biriktirme yöntemi ile kaplama	7
3.1.3.1 Elektro spark biriktirme yönteminin gerçekleştirilmesi.....	7
3.1.3.2 Elektro spark biriktirme yönteminin avantaj ve dezavantajları ..	11
3.1.3.3 Elektro spark biriktirme yöntemine ve kaplamaya etki eden parametreler.....	12
3.1.3.4 Elektro spark kaplamanın alüminyum ve alaşımları ile uygulanmasına yönelik çalışmalar	13
3.2 Mikro Ark Oksidasyon Yöntemi	14
3.2.1 Mikro ark oksidasyon yöntemi tarihçesi	14
3.2.2 Mikro ark oksidasyon yöntemi ile kaplama.....	14
3.2.2.1 Mikro ark oksidasyon yönteminin gerçekleştirilmesi	14
3.2.2.2 Mikro ark oksidasyon yöntemi uygulamaları ve avantajları.....	19
3.2.2.3 Mikro ark oksidasyon yöntemini etkileyen parametreler.....	20
3.2.2.4 Mikro ark oksidasyon ile alüminyum oksit oluşturulmasına yönelik çalışmalar	20
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	23
4.1 Çalışmanın Amacı	23
4.2 Spektral Analiz ve Elektro Spark Biriktirme İçin En Uygun Parametrelerin Belirlenmesi.....	23
4.3 Mikro Ark Oksidasyon İçin En Uygun Çözeltinin Belirlenmesi	25
4.4 Elektro Spark Biriktirme ve Mikro Ark Oksidasyon İşlemlerinin Gerçekleştirilmesi.....	26
4.5 Yüzey Karakterizasyon İşlemleri	26
4.5.1 Kaplama kalınlığı ölçümü.....	26
4.5.2 Pürüzlülük ölçümü.....	26
4.5.3 XRD.....	26
4.5.4 Numune hazırlama ve SEM/EDX	26

4.6 Mekanik Testler	27
4.6.1 Sertlik testi	27
4.6.2 Aşınma testi	27
4.6.3 Çizik ve Rockwell C testi	27
4.7 Kimyasal Testler.....	28
4.7.1 Korozyon testi.....	28
5. DENEYSEL SONUÇLAR.....	29
5.1 Elektro Spark Biriktirme Parametreleri ve Mikro Ark Oksidasyon Çözeltisinin Belirlenmesi.....	29
5.1.1 Spektral analiz ve elektro spark biriktirme için en uygun pulse parametresinin belirlenmesi	29
5.1.2 Mikro ark oksidasyon için en uygun çözeltinin belirlenmesi	33
5.2 Yüzey Karakterizasyonu.....	36
5.2.1 Kaplama kalınlığı değerleri	36
5.2.2 Kaplama pürüzlülüğü değerleri	37
5.2.3 XRD verileri	37
5.2.4 SEM/EDX sonuçları	37
5.3 Yüzeyin Mekanik Davranışı.....	54
5.3.1 Yüzey sertliği	54
5.3.2 Yüzeyin aşınma davranışı	57
5.3.3 Yüzeyin bağ kuvveti ve Rockwell C testi.....	59
5.4 Yüzeyin Kimyasal Davranışı.....	64
5.4.1 Yüzeyin korozyon davranışı	64
6. GENEL SONUÇLAR	69
KAYNAKLAR.....	73
ÖZGEÇMİŞ.....	77

KISALTMALAR

A	: Amper
AC	: Alternatif Akım
DC	: Doğru Akım
ESD	: Elektro Spark Biriktirme
HAZ	: Isı Tesiri Altındaki Bölge (ing.)
ITAB	: Isı Tesiri Altındaki Bölge
IVD	: İyon Buhar Biriktirme
MAO	: Mikro Ark Oksidasyon
PEO	: Plazma Elektrolitik Oksidasyon
μs	: Mikro-saniye

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 4.1 : Uygulanan ESD parametreleri ve bu parametrelerin kodları.	25
Çizelge 5.1 : St-37 çeliğinin kimyasal analizi	29
Çizelge 5.2 : 2 g/l KOH ve 10 g/l Na ₂ SiO ₃ içeren çözeltinin kullanıldığı numunenin EDX analizi sonuçları.	34
Çizelge 5.3 : ESD uygulanmış numuneye ait EDX analizi sonuçları.....	40
Çizelge 5.4 : ESD uygulanmış numuneye ait mapping analizi sonuçları.....	43
Çizelge 5.5 : ESD+MAO uygulanmış numuneye ait EDX analizi sonuçları.....	48
Çizelge 5.6 : ESD+MAO uygulanmış numuneye ait mapping analizi sonuçları.	50
Çizelge 5.7 : ESD ile yapılan kaplamanın LC1, LC2 ve LC3 değerleri.....	62
Çizelge 5.8 : ESD+MAO ile yapılan kaplamanın LC1, LC2 ve LC3 değerleri.	62
Çizelge 5.9 : Kaplanmamış, ESD kaplanmış ve ESD+MAO kaplanmış numunelerin korozyon deneyi sonucu elde edilen verileri.	66

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 3.1: ESD prosesinin gerçekleşmesi	8
Şekil 3.2: Bilgisayar destekli manuel ESD cihazı (solda) ve genel donanımı.....	9
Şekil 3.3 : Konvansiyonel ESD cihazı ön ve yan görünüşü	9
Şekil 3.4 : Otomatik çalışan ESD cihazı (solda) ve donanımı.....	10
Şekil 3.5: Dörtgen (üstte) ve üçgen pulse parametrelerinin akım-zaman diyagramında gösterimi	10
Şekil 3.6 : MAO prosesine ait donanımın şematik gösterimi.....	16
Şekil 3.7 : MAO işleminin gerçekleşme adımlarının voltaj-zaman grafiği kullanılarak gösterimi (Sparklanma bölgesine kadar olan kısım klasik anodizasyon, sonraki kısım ise MAO olarak düşünülebilir)	17
Şekil 3.8 : Plazma elektroliz prosesleri için iki tür akım-voltaj diyagramı: Discharge (boşalım) olayı a) yakın elektrot bölgesinde b) elektrot yüzeyi üzerindeki dielektrik filmde	18
Şekil 3.9 : Mikro ark oksidasyon cihazı kontrol paneli (a) ve cihaz (b).....	19
Şekil 5.1 : a) ve b) Katot olarak kullanılan alüminyumun spektral analiz sonuçları.	30
Şekil 5.2 : Üçgen pulse parametrelerine ait kaplama kalınlığı değerleri.	31
Şekil 5.3 : Dörtgen pulse parametrelerine ait kaplama kalınlığı değerleri.	31
Şekil 5.4 : Önce dörtgen sonra üçgen pulse parametrelerinin uygulandığı karma pulse gruplarına ait kaplama kalınlığı değerleri.	32
Şekil 5.5 : Önce üçgen sonra dörtgen pulse parametrelerinin uygulandığı karma pulse gruplarına ait kaplama kalınlığı değerleri.	32
Şekil 5.6 : 2 g/l KOH ve 10 g/l Na ₂ SiO ₃ içeren çözeltinin kullanıldığı numunenin SEM ile çekilmiş yüzey görüntüsü.	33
Şekil 5.7 : 2 g/l KOH ve 10 g/l Na ₂ SiO ₃ içeren çözeltinin kullanıldığı numunenin EDX analizinin grafiği.....	34
Şekil 5.8 : ESD ile alüminyum (Al) kaplanmış çelik numunenin XRD sonucu.....	35
Şekil 5.9 : ESD ile alüminyum (Al) kaplanmış ve ardından ve MAO uygulanmış çelik numunenin XRD sonucu.....	35
Şekil 5.10 : ESD ve ESD+MAO yöntemleriyle elde edilen kaplamaların kalınlık grafikleri.	36
Şekil 5.11 : ESD ve ESD+MAO yöntemleriyle elde edilen kaplamaların pürüzlülük grafikleri.	37
Şekil 5.12 : ESD uygulanmış numuneye ait üst soldan itibaren aşağı doğru sırasıyla 65x, 125x, 250x, 500x, 1000x ve 2000x büyütmede verilmiş olan SEM sonuçları.	38
Şekil 5.13 : ESD uygulanmış numuneye ait EDX analizinin yapılacağı bölgelerin SEM görüntüsü.....	39
Şekil 5.14 : ESD uygulanmış numunede a) Spot 1 bölgesine b) Selected Area 1 bölgesine c) Spot 2 bölgesine d) Spot 3 bölgesine e) Selected Area 2 bölgesine f) Selected Area 3 bölgesine ait EDX analizi grafikleri.	41

Şekil 5.15 : ESD uygulanmış numuneye ait mapping yapılacak bölgenin SEM görüntüsü.	42
Şekil 5.16 : a) ESD uygulanmış numuneye ait mapping görüntüsü b) mapping analiz verileri c) analiz değerlerinin dairesel dağılımı.	42
Şekil 5.17 : ESD uygulanmış numuneye ait mapping datalarının grafiği (soldan sağa ve yukarıdan aşağı çizelgedeki sırasıyla).	44
Şekil 5.18 : a) ESD uygulanmış numuneden alınan yan kesit görüntüsü ve b) yan kesitin çizgisel EDX analizi.	45
Şekil 5.19 : ESD+MAO uygulanmış numuneye ait üst soldan itibaren aşağı doğru sırasıyla 65x, 125x, 250x, 500x, 1000x, 2000x ve 5000x büyütmede verilmiş olan SEM sonuçları.	46
Şekil 5.20 : ESD+MAO uygulanmış numuneye ait EDX analizinin yapılacağı bölgelerin SEM görüntüsü.	47
Şekil 5.21 : ESD+MAO uygulanmış numunede a) Selected Area 1 b) Selected Area 2 c) Selected Area 3 d) Selected Area 4 e) Selected Area 5 f) Selected Area 6 bölgelerine ait EDX analizi grafikleri.	49
Şekil 5.22 : ESD+MAO uygulanmış numuneye ait mapping yapılacak bölgenin SEM görüntüsü.	50
Şekil 5.23 : a) ESD+MAO uygulanmış numuneye ait mapping görüntüsü b) mapping analiz verileri c) analiz değerlerinin dairesel dağılımı.	50
Şekil 5.24 : ESD+MAO uygulanmış numuneye ait mapping datalarının grafiği (soldan sağa ve yukarıdan aşağı çizelgedeki sırasıyla).	52
Şekil 5.25 : a) ESD+MAO uygulanmış numuneden alınan yan kesit görüntüsü ve b) yan kesitin çizgisel EDX analizi.	53
Şekil 5.26 : ESD kaplamanın yüzey sertlik izlerinin SEM görüntüleri ve sertlik cihazlı optik mikroskopta sertlik iz ve değerleri.	54
Şekil 5.27 : ESD kaplamanın yüzeyden altlığa doğru lineer olarak alınan sertlik değerlerinin grafiği.	55
Şekil 5.28 : ESD+MAO kaplamanın yüzey sertlik izlerinin SEM görüntüleri.	55
Şekil 5.29 : MAO kaplamanın yüzeyden altlığa doğru lineer olarak alınan sertlik değerlerinin grafiği.	56
Şekil 5.30 : Kaplamasız, ESD kaplamalı ve ESD+MAO kaplamalı çeliğe ait, aşınma testi sonucu elde edilen sürtünme katsayısı grafikleri.	57
Şekil 5.31 : Aşınma izlerinin profilometrede çizgisel derinlik profiline ait derinlik (μm)-mesafe eğrileri (-: Kaplamasız Çelik, -: ESD Kaplamalı Çelik, -: ESD+MAO Kaplamalı Çelik).	58
Şekil 5.32 : Kaplamasız çelikte (üstte) ve kaplamalı çelikteki (altta) aşınma profilinin ölçümü (kalın doğrusal çizgi altlığı temsil etmektedir).	59
Şekil 5.33 : ESD ile kaplanmış (a) ve ESD+MAO ile kaplanmış (b) numunelere ait Normal Kuvvet ve Sürtünme Kuvveti-Mesafe grafikleri.	59
Şekil 5.34 : ESD'li numuneye ait a) 5x büyütmede LC1 bölgesi b) 20x büyütmede LC1 bölgesi c) 5x büyütmede LC2 bölgesi d) 20x büyütmede LC2 bölgesi e) 5x büyütmede LC3'den önceki bölge f) 20x büyütmede LC3'den önceki bölge.	60
Şekil 5.35 : ESD+MAO'lu numuneye ait a) 5x büyütmede LC1 bölgesi b) 20x büyütmede LC1 bölgesi c) 5x büyütmede LC2 bölgesi d) 20x büyütmede LC2 bölgesi e) 5x büyütmede LC3 bölgesi f) 20x büyütmede LC3 bölgesi.	61
Şekil 5.36 : ESD ve ESD+MAO ile gerçekleştirilen kaplamalara uygulanan Rockwell C izlerinin görüntüleri ESD ve MAO.	63

Şekil 5.37 : Kaplanmamış, ESD kaplanmış ve ESD+MAO kaplanmış numunelerin açık devre potansiyeli grafikleri.	64
Şekil 5.38 : Kaplanmamış, ESD kaplanmış ve ESD+MAO kaplanmış numunelerin tafel eğrileri.	65
Şekil 5.39 : Kaplanmamış, ESD kaplanmış ve ESD+MAO kaplanmış numunelerin Ikor değerlerine ait grafik.....	65
Şekil 5.40 : Kaplanmamış, ESD kaplanmış ve ESD+MAO kaplanmış numunelerin korozyon miktarı değerlerine ait grafik.....	66

ELEKTRO SPARK BİRİKTİRME VE MİKRO ARK OKSİDAYON YÖNTEMLERİ KULLANILARAK ÇELİK YÜZEYİN ALÜMİNYUM İLE MODİFİKASYONU

ÖZET

Kaplama işlemleri termal püskürtme, kaynak, kladlama, buhar yöntemleri, elektrokimyasal, kimyasal yöntemlerle kaplama gibi pek çok alanda uygulama imkanı bulmaktadır. Elektro spark biriktirme (ESD) ve mikro ark oksidasyon (MAO) yöntemleri de bu yöntemlerden kaynak başlığı altında değerlendirilmekte ve pek çok amaçla kullanılmaktadır.

Elektro spark, birbirine çok yakın cisimler arasındaki voltaj farkının kritik bir değeri aşmasıyla oluşur. Yani elektro spark olayı basitçe çok kısa süreli mikro ark olarak düşünülebilir. ESD, tüketilebilir bir elektrot kullanılan, diğer pulse kaynak proseslerinden daha kısa süreli tipik olarak üç sıralı olan elektrik pulselerini kullanan bir mikrokaynak prosesidir. Nükleer, fosil ve jeotermal enerji ortamlarında, havacılık ve uzay uygulamaları için yüksek sıcaklık komponentlerinde, endüstriyel kesici takımlarında, metal kesme makinalarında ve bunlar gibi pek çok alanda kullanılan bir yöntemdir.

MAO, alüminyum, magnezyum ve titanyum gibi metallerin yüzeylerini oksit kaplamaya çeviren bir proses yöntemidir. Proseste, büyüyen kaplamanın lokalleşmiş elektriksel bozulmasına yol açan çok sayıda kısa süreli spark (elektriksel boşalım) içerdiği bilinmektedir. Bu sparklar kaplamanın büyümesinde önemli rol oynamaktadır. MAO yüksek korozyon ve aşınma direnci, yüksek sertlik gerektiren uygulamalar başta olmak üzere tıp ve dişçilik alanlarında dahi kullanılmaktadır. MAO, yüksek kaplama kalınlıkları (300 µm'ye kadar) elde edilmesini sağlar, ön ve son yüzey işlemleri gerektirmez, çevre dostu ve ucuz elektrolitler kullanılır ve yüksek direnç sağlar. Elektrot olarak kullanılan malzemenin cinsi, kullanılan elektrolit çözeltisi, uygulanan elektrik parametreleri gibi faktörler prosesin ilerleyişini etkilerler.

Bu çalışmada önce ESD ile St37 çelik yüzey üzerine alüminyum kaplamak, böylece çelik yüzeyi MAO yöntemi için uygun hale getirmek, ardından MAO yöntemi uygulayarak yüzeyde alüminyum oksit tabakası elde ederek aşınma direnci ve korozyon direnci daha yüksek ve sertliği daha fazla olan bir yüzey elde etmek amaçlanmıştır. Bu bağlamda en uygun proses parametrelerini belirlemek için önce proses üzerinde çalışılmış; ESD için gerekli en uygun pulse parametreleri ve MAO için gerekli en uygun çözelti belirlenmiş ve bu belirlenen parametreler kullanılarak kaplama gerçekleştirilmiştir. Ardından kaplanan numuneler SEM/EDX, XRD ile karakterize edilmiş; aşınma, sertlik ve korozyon deneylerine tabi tutulmuştur.

MODIFICATION OF STEEL SURFACE WITH ALUMINIUM BY USING ELECTRO SPARK DEPOSITION AND MICRO ARC OXIDATION METHODS

SUMMARY

Coating processes find applications in many fields such as thermal spray coating processes, welding, cladding, steam methods, electrochemical, chemical methods. Both electro-spark deposition (ESD) and micro-arc oxidation (MAO) methods are also evaluated under the title of the welding and are used for many purposes.

Predominant ESD-related works were made in the USSR in the early history like 1944. A large number of Soviet publications were appeared on the direction of ESD surface hardening method and the method has become one of the the most important methods used to improve the anti-wear life of many other parts like lathe tools, dies, blades, turbine blades, milling cutters.

Electro spark occurs when the voltage difference between two matters is so close each other with exceeding a critical value. That is the electro spark event can be simply considered as a very short-term micro arc. ESD is a microwelding process using a consumable electrode and using typically three sequential electrical pulses which is shorter-term pulse than other pulse welding processes.

Spark takes place in just a few micro-second period. Material transfer is also quite fast. The total heat input is very small to the material. Therefore, the temperature of the substrate remains almost constant and changes are negligible in the metallurgical structure and distortion effects. Hence this method is preferred for nuclear components. As a result of rapid cooling, extremely good, fine-grained, coatings closed to amorphous metal are obtained. This structure provides excellent wear and corrosion properties. Excellent metallurgically bonded surface structure is formed on surface. There is almost not needed to sample preparation or surface finishing process after coating. Process is easily repeatable, so operators can easily exercise. It has a portable equipment and process and is easily applicable to the materials of complex shapes. Its cost is low and it can be applied almost all of the metals and cermets (metal-ceramic alloy). Heat affected zone (HAZ) goes down to a very small depth. Therefore, there is no change in the properties of the substrate material.

One of the most important parameters is the energy of the spark in ESD coating method. Spark's energy is a function which is proportional to voltage, current and time. one of the parameters that affect this energy is being triangular or quadrangular of the pulses. Since multiplying of the voltage, current and time gives energy in the current-time diagram, energy is proportional to the area under triangular or quadrangular pulses.

Pulse parameters like pulse duration, the amount of current, frequency, time of application are adjusted for the ESD process before the operation happens. In modern technology, these processes are conducted by using computers. In addition to deposition process with ESD which is performed automatically, the systems are also available which is used manually.

ESD possesses many application areas such as nuclear, fossil and geothermal energy environments, aviation and aerospace applications for high-temperature components, cover of steam and gas turbine blades, industrial cutting tools, metal machining and hand tools, shipbuilding and its components, high temperature sensors and many others.

In a study, alumina coatings were directly coated onto the Ti_3Al and $TiAl$ intermetallic with simple and effective ESD method and it was observed that the coated sample was exposed to oxidation much lower than the uncoated sample in the conducted experiments. Moreover, it was expressed that the resistance of the coated sample was very high against the spallation from the coating as well.

MAO is a process that transforms the surface of metals like aluminium, magnesium and titanium into the oxide coating. It is known that in the process, a great number of short-term sparks (electrical discharge) exist which are resulting in localized electrical deterioration of growing coating. This sparks plays an important role in the growth of the coating. MAO is used particularly in applications requiring high corrosion, wear resistance and high hardness and even in the fields of medicine and dentistry. MAO allows to obtain high coating thicknesses (up to 300 microns) and does not require preceding surface treatment, electrolytes used are environmentally friendly and cheap and provides high resistance in the requiring fields like wear, corrosion. Type of material used as electrolyte, the electrolyte solution, factors of the electric parameters of the process are the main parameters which are affecting the progress of the process.

Although Sluginov has discovered the discharge (discharge) event much earlier, detailed studies on the subject were carried out by Günterschultz and Betz in the years corresponding to 1930s. To tell the first practical benefit of plasma electrolysis, the study of Gruss and McNiell about coating of niobate cadmium on cadmium anode is shown which was benefitted from the event of the spark discharge.

The metal forming a stable oxide film on the surface in air atmosphere is connected to the power supply as anode in the MAO method. The tank which was generally made from stainless steel act as a cathode to complete the circuit. There is a mixer to ensure homogeneity inside of the aqueous solution. To prevent temperature rise which occurs on the metal surface due to plasma generation, it is always provided to maintain the optimum temperature by passing the cooling water through the double wall tank systems.

Advantages of the MAO method can generally be described as follows: It allows to obtain high coating thicknesses (up to 300 microns). It is not required pre and post surface treatments. Eco-friendly and inexpensive electrolytes are used for it. It provides high wear and corrosion resistance and high hardness. With traditional hard anodized anodizing process, It makes some materials available like die-casts which is consisting of high silicon or aluminum alloy which is consisting of high copper.

Parameters affecting the MAO method can be included as follows: Type of material used as the electrode (In MAO method, it is given importance to use especially valve metals –such as Al, Ti, Mg- or to coat with these materials), the electrolyte solution which is used, the electric parameters which is applied (such as voltage, current, current density), being insulated of the all other conductive parts of sample very well except sample surface or surfaces which will be coated and the coating time.

In a study that was performed previously, the double-layer $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ layer has been obtained on the steel surface by using arc spraying and MAO together. α - Al_2O_3 , γ - Al_2O_3 and θ - Al_2O_3 content was determined in the outer layer. Double-layer coating showed very good resistance to slip wear and corrosion. Porosity of the surface did not created serious negative effects due to being dense of the inner layer on wear and corrosion resistance. In another study, firstly the coating of aluminum by hot-dipping method on the steel, and then progress of some properties with MAO were investigated. There were amorphous phases and crystalline phases of Al_2O_3 phase (κ - Al_2O_3 , θ - Al_2O_3 , β - Al_2O_3) in the resultant coating phase composition basically. By prolonging the process time, peaks of crystalline oxide has become sharper. Total thickness, the thickness of the outer coating and the coating growth rate has reached its maximum value by prolongation of the process. When it was reached to the maximum value, the time was decreased with increasing current density. Coating thickness which was developing inside always increased with prolongation of the process. Inner coating predominated to the outer coating by increment of current density.

Preparation of ceramic coatings have been tried by using a combination of methods which are hot-dipping in the inner surface of steel tubes and MAO. In the coatings, aluminum, Fe_2Al_5 and a small amount of Fe_4Al_3 , α - Al_2O_3 and γ - Al_2O_3 ceramic phases were obtained. These two layers (hot-dipping coated and MAO-coated) is metallurgically bonded very well and showed very good corrosion resistance.

In this study, firstly St37 steel surface was coated by the aluminum coating with ESD method, so that the aluminium coating was made it suitable for MAO method, and then by applying the MAO method, it was intended to obtain a surface which would show more wear resistance, higher hardness and more corrosion resistance.

The reason for choosing the ESD is possessing very strong metallurgical bond formation and high bond strength of the resulting coating in ESD method. Due to the high bond strength property, MAO process will be more easily implemented as well as to the desired mechanical properties which will be achieved to obtain will be possible after the process. The purpose of getting this double layer coating is obtaining more mechanically and chemically resistant surface structure. In addition, as a result of the literature survey, a few number of studies are conducted with MAO coating on steel and it was determined that a study on obtaining a suitable coating layer with ESD for MAO process has not been done yet. In this context, it is foreseen that this study will contribute to the literature as well. Aluminum oxide coating on steel surfaces could be carried out with different coating methods, however ESD + MAO dual-stage coating method was preferred because ESD was a useful method that could be used in repairing processes. Moreover, since heat affected zone (HAZ) goes down to a very small depth due to lowness of voltage despite high electrical current, microstructure of the base material does not change and so ESD becomes a

preferable method. In addition, because ESD is a very inexpensive method ESD coating has come forward much more than the other methods.

In this context, it is executed on the process previously to determine the appropriate process parameters; ESD pulse parameters which were necessary for the proper process and solution of MAO which was also necessary for the proper solution were determined and the coating was carried out using these parameters which were specified. Then, coated samples were characterized by SEM/EDX, XRD and wear, hardness, scratch, Rockwell C and corrosion experiments were carried out.

1. GİRİŞ

Malzemelere duyulan ihtiyacın ve kullanım alanlarının sayısında meydana gelen hızlı artış, daha fazla çeşitte ve sayıda malzeme üretilmesini ve malzemelerin değişik modifikasyonlarla farklı alanlardaki farklı amaçlar için kullanımının sağlanmasını zorunlu kılmıştır. Söz konusu modifikasyon yöntemlerinin en önemlilerinden biri de kaplamalardır.

Kaplamalar, malzemenin yüzeyi üzerinde birtakım modifikasyonlar yaparak malzemeyi istenen son amaç için mümkün olan en uygun hale getirmeyi sağlamaktadırlar. Örneğin çeliğin sıvı çinko banyosunda çinko ile kaplanması (galvanizleme) ile çeliğin paslanmaya karşı direnç kazanması sağlanır. Uçak türbin kanatlarında termal spreycaplama ile korozyon dayanımının artırılması da yine kaplama uygulamalarından biridir.

Kaplamalar yapılırken çeşitli yöntemlere paralel olarak çeşitli enerji türleri de kullanılır. Bunlardan birisi de elektrik enerjisidir. Kaplama yönteminde yüksek elektrik enerjisinden faydalanan yöntemlerden ikisi elektrospark biriktirme (ESD) ve mikroark oksidasyon (MAO) yöntemleridir.

ESD yönteminde kaplanacak olan malzeme (anot) ve bu malzemenin, yüzeyinde birikeceği ana malzeme (katot) arasında belli bir frekansla kısa süreli yüksek elektrik akımları (pulse) ile spark oluşmakta ve bu sparkın etkisiyle anot malzemesi katot yüzey üzerine transfer olarak kuvvetli bir şekilde tutunmaktadır [1].

MAO yönteminde ise bir çözelti içerisinde bulunan malzemede, çözeltiye çok yüksek voltaj uygulanarak mikro arklar oluşturulması sonucu oksit bir tabaka elde edilir. Bu kaplamalar da altlık katmanı ile kuvvetli bağ yapar ve pürüzlü ama dirençli kaplama tabakalarının oluşmasını sağlar [2].

Bu çalışmada St37 çeliği üzerine önce ESD ile kaplama için en uygun parametreler belirlenmiş, sonra bu parametreler uygulanarak ESD yöntemiyle alüminyum kaplanmış ve ardından MAO yöntemi için kullanılan en uygun çözelti belirlenerek ve bu doğrultuda MAO yöntemi kullanılarak oksitli bir yüzey tabakası elde edilmesi, yani çift katmanlı (dubleks) bir kaplama tabakası oluşturulması sağlanmıştır. Elde

edilen bu kaplama XRD, SEM, EDX kullanılarak karakterize edilmiş, mekanik ve kimyasal testler ile performans özellikleri belirlenmiştir.

2. KAPLAMA İŞLEMLERİNE GENEL BAKIŞ

Kaplama işlemleri genel olarak şu şekilde sınıflandırılabilir:

Termal Püskürtme

- Alevli Püskürtme
- Püskürtme ve sıvanma
- Plazma Ark
- Detonation Tabancası

- Elektrik Ark

Kaynak

- Alev
- Elektrik Ark
- Plazma

Kırlama

- Deformasyon
- Difüzyon
- Lehimleme
- Kaynak
- Lazer Kaynak

Buhar Yöntemleri

Fiziksel

- Buharlaştırma
- İyon ışını
- Püskürtme
- Moleküler ışın
- Plazma polarizasyonu

Kimyasal

- İndirgeme
- Tepkime

Diğerleri

- Daldırma
- Elektrokimyasal
- Kimyasal
- Kimyasal dönüşüm
- Sol-gel
- Sıvı püskürtme
- Elektrostatik püskürtme
- Klişe [27]

Elektro spark biriktirme (ESD) ve mikro ark oksidasyon (MAO) bu başlıklardan kaynak ve plazma ile ilişkili yöntemlerdir.

3. ELEKTRO SPARK BİRİKTİRME VE MİKRO ARK OKSİDASYON YÖNTEMLERİ

3.1 Elektro Spark Biriktirme Yöntemi

3.1.1 Elektro spark biriktirme yöntemi tarihçesi

Sürtünme sonucu oluşan elektrik yükünün boşalımı çok eski dönemlerden beri gözlenen ve bilinen bir olaydır. Elektro spark ise, birbirine çok yakın cisimler arasındaki voltaj farkının kritik bir değeri aşmasıyla oluşur. Yani elektro spark olayı basitçe çok kısa süreli mikro ark olarak düşünülebilir [1].

Elektro sparkın gelişmemiş modelleri, 30 yılı aşkın süre, spark sertleştirme, elektrik spark mukavemetlendirmesi, elektrik spark alaşımlaması ve benzer terimlerle biliniyordu. Yüzey özellikleri üzerinde spark işlemlerinin etkisine dönük bilinen en erken referans 1924'te Birleşik Devletler Standartlar Ofisi'nde Rawdon tarafından fark edildi. Rawdon, nikel ve bakır gibi diğer metaller benzer işlem gördüğünde aynı sertlikte kalırken demirin yine demir bir elektrotla sparkının çok daha sert olduğunu belirlemiştir [3].

1957'de Welsh Rawdon'un karşılaştığı durumun aynısıyla karşılaştı. Welsh yüzey sertleştirmesinin sparkın olduğu yerdeki ortam seçimiyle etkilendiğini gösterdi. Ayrıca Welsh nitrojen ve oksijen gibi bazı atmosferik elementler sertlik değişimlerine katkı yaptığını belirledi [3].

ESD ile ilgili ağır basan çalışmalar ise 1944 kadar erken tarihlerde SSCB'de yapıldı. ESD yönteminin yüzey sertleştirici yönüne dair çok fazla sayıda Sovyet yayını ortaya çıktı ve yöntem torna aletleri, kalıplar, bıçaklar, türbin bıçakları, frezeleme kesicileri gibi pek çok parçanın aşınmaya karşı ömrünü artırmak için kullanılan en önemli yöntemlerden biri haline geldi [3].

ESD yöntemi SSCB'de iyi bir biçimde kullanılmasına rağmen Batı'da aynı konudaki farkındalık daha geç oluşmuştur. Özellikle ABD'de 1974'te Johnson ve diğerleri, ABD'nin nükleer reaktör uygulamalarının desteklenmesinde ESD kaplamalarla ümit veren deneyler gerçekleştirdi ama yöntemin tümüyle kabul edilebilir hale gelmesi

için kaplama düzeni, daha pürüzsüz yüzey bitişleri, proses kontrolü ve tekrar üretilbilirlik gibi bazı gelişmelerin gerektiğini rapor etmiştir. Ancak gelişmeler olmasına rağmen gelişmeme ve hatta kötüleşme de meydana gelmiştir [3].

3.1.2 Elektro spark biriktirme yönteminin uygulama alanları

ESD, malzemelerin korozyon, erozyon ve aşınma direncini artırmak, oksitlenmeyi azaltmak veya engellemek, yüksek sıcaklıklarda termal yükü azaltmak, bakım maliyetlerini azaltmak gibi bazı amaçlarla uygulanır. Dolayısıyla bu amaçlara yönelik uygulama alanlarında ESD proses kullanılabilir. Bu prosesin kullanıldığı uygulamalar genel olarak şu şekilde sıralanabilir [1]:

- Nükleer, fosil ve jeotermal enerji ortamlarında,
- Havacılık ve uzay uygulamaları için yüksek sıcaklık komponentlerinde,
- Buhar ve gaz türbin kanatçıkları kapaklarında,
- Endüstriyel kesici takımlarında,
- Metal işleme ve el aletlerinde,
- Gemi inşası ve komponentlerinde,
- Tıp ve dişçilikte cerrahi ve muayene aletlerinde,
- Çok büyük boyutlardaki tarım ve tekstil ekipmanlarının aşınmaya dirençli yüzeylerinde,
- Metal kesme makinalarında,
- Ormancılıkta; tomruk, ağaç ve kağıt ürünleri işleme aletlerinde,
- Atıkların geri kazanımı ve su arıtma santrallerinde,
- Yüksek sıcaklık sensörlerinde,
- Petrokimya ve ilaç endüstrisinde kullanılan sistemlerde,
- Modern spor ekipmanlarında,
- Kalıp dkmclğnde,
- Ve diğerkleri [1, 4].

Kalıp dkmclğndeki uygulamaları ise;

- Kalıplardaki ısıl çatlakların engellenmesi ve onarımında,
- Çizik ve çentiklerin önüne geçilmesinde ve onarımında,
- Kaynak altı, iğne delikleri (pinholes) ve küçük çatlaklar gibi kaynak hatalarının onarımında,
- Plastik ve lastik (kauçuk) retimi için kullanılan döküm kalıplarında üretim esnasında oluşan çapakların önüne geçmek için kalıp perde hatlarının onarımında,

- Kalıp kanallarındaki oyukların ve izlerin onarımında, aşınmaların engellenmesinde,
- Kalıp kanallarındaki değişimlerde ve modifikasyonlarda,
- Kalıplar üzerindeki kovuk artıklarını önlemede,
- Kalıplarda kayma deformasyonu (slide-shear) sonucu oluşan bölgelerin onarımı ve tamirinde kullanılması [1].

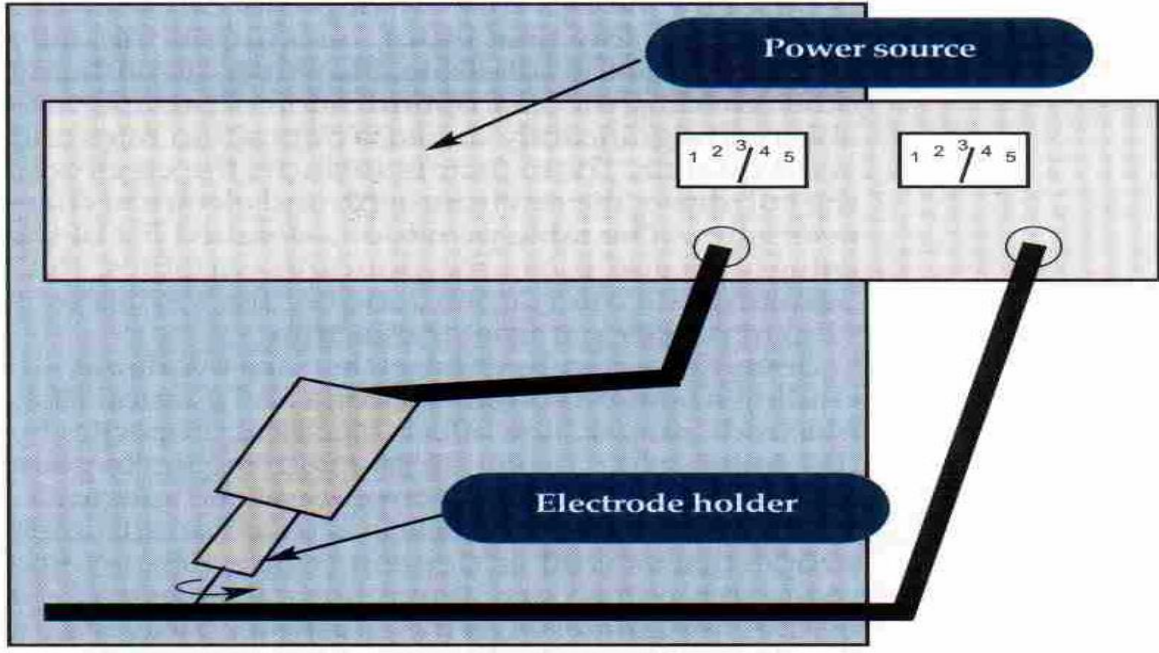
3.1.3 Elektro spark biriktirme yöntemi ile kaplama

3.1.3.1 Elektro spark biriktirme yönteminin gerçekleştirilmesi

ESD için çeşitli tanımlar yapılabilir:

- ESD temel olarak bir elektrot malzemesini bir metalik altlığa kaynak etmek için kısa süre ve yüksek akım elektrik pulseleri kullanan bir pulseli-ark mikrokaynak prosesidir [3].
- ESD, tüketilebilir bir elektrot kullanılan, diğer pulse kaynak proseslerinden daha kısa süreli tipik olarak üç sıralı olan elektrik pulselerini kullanan bir mikrokaynak prosesidir [5].
- ESD aşınma ve korozyon direncini geliştirmek veya boyutsal restorasyon için, metal yüzeyleri üzerinde malzemelerin biriktirilmesine dayanan bir mikrokaynak prosesidir [6].

Bu tanımlardan yola çıkarak ESD, pulseli ve kısa süreli akımlar uygulayarak tüketilebilir bir elektrodu metalik bir altlık malzemesinin üzerinde biriktirmeyi sağlayan bir mikrokaynak işlemi olarak tarif edilebilir. ESD ile yüzey modifikasyonu sonucu korozyon ve aşınma direnci gibi birtakım mekanik özellikler geliştirilir.



Şekil 3. 1: ESD prosesinin gerçekleşmesi [6].

ESD işlemi için pulse parametreleri olarak adlandırılan pulse süresi, akım miktarı, frekans, uygulama süresi gibi parametreler işlem gerçekleşmeden önce ayarlanır. Modern teknolojide bu işlemler bilgisayarlar kullanılarak gerçekleştirilir. ESD ile deposition (biriktirme) işlemi manuel olarak gerçekleştirebildiği gibi otomatik olarak gerçekleştirilen sistemler de mevcuttur.



Şekil 3. 2: Bilgisayar destekli manuel ESD cihazı (solda) ve genel donanımı [8].

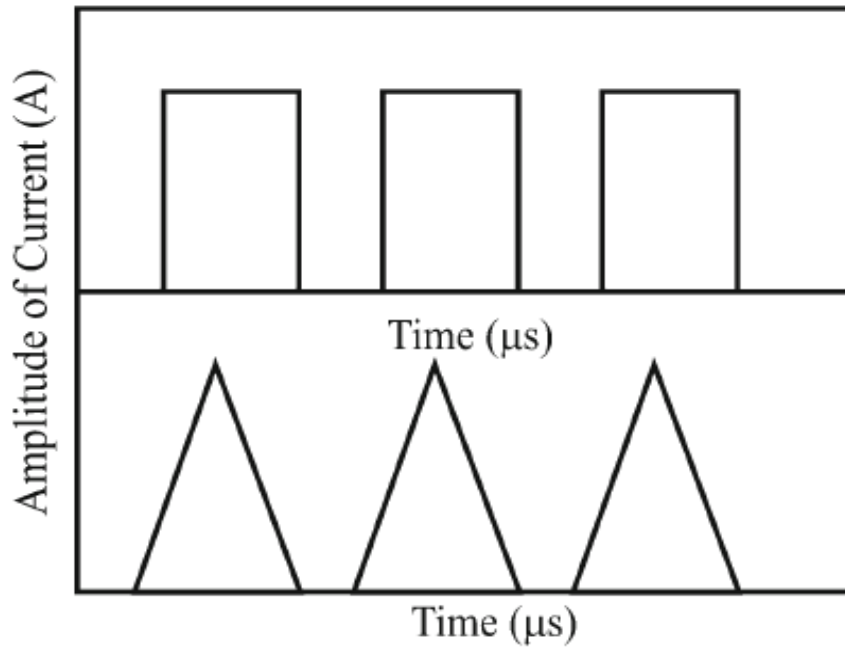


Şekil 3. 3 : Konvansiyonel ESD cihazı ön ve yan görünüşü [8].



Şekil 3. 4 : Otomatik çalışan ESD cihazı (solda) ve donanımı [8].

ESD yöntemiyle kaplamada en önemli parametrelerden biri de sparkın enerjisidir. Sparkın enerjisi voltaj, akım ve zamanla doğru orantılı bir fonksiyondur. Bu enerjiyi etkileyen parametrelerden biri de pulse'ın üçgen veya dörtgen oluşudur. Akım-Zaman diyagramında voltajla akım ve zamanın çarpımı enerjiyi verdiğinden üçgen ve dörtgen pulse'ların altındaki alan enerji ile doğru orantılıdır [9].



Şekil 3. 5 : Dörtgen (üstte) ve üçgen pulse parametrelerinin akım-zaman diyagramında gösterimi [9].

3.1.3.2 Elektro spark biriktirme yönteminin avantaj ve dezavantajları

ESD yöntemi uygulamalarda pek çok avantajlara ve bunun yanı sıra birtakım dezavantajlara sahiptir. Yöntemin bazı avantajları şu şekilde sıralanabilir:

-Spark sadece birkaç mikrosaniyelik bir sürede gerçekleşir. Malzeme transferi de oldukça hızlıdır. Malzemeye toplam ısı girişi çok küçüktür. Bu nedenle altlığın sıcaklığı neredeyse sabit kalır ve metalürjik yapısındaki değişim ve distorsiyon etkileri ihmal edilebilir ölçüdedir. Bu nedenle nükleer bileşenlerde tercih edilmektedir.

-Hızlı soğuma sonucunda son derece iyi, amorf metale yakın ince taneli kaplama elde edilir. Bu yapı çok iyi aşınma ve korozyon özellikleri sağlar.

-Yüzeyde metalürjik olarak çok iyi bağlanmış bir yapı oluşur.

-Numune hazırlığına veya kaplama sonrası yüzey sonlandırma işlemlerine hemen hemen hiç ihtiyaç duyulmaz.

-Proses kolayca tekrarlanabilir, operatörler kolayca alıştırmaya yapabilirler.

-Portatif bir ekipmana ve prosese sahiptir, karmaşık şekilli malzemelere de rahatlıkla uygulanabilir. Maliyeti düşüktür. Hemen hemen tüm metal ve sermetlere (metal-seramik alaşımı) uygulanabilir.

-Isı tesiri altında kalan bölge (ITAB veya heat affected zone, HAZ), çok küçük bir derinliğe kadar iner. Dolayısıyla altlık malzemesinin özelliklerinde bir değişim olmaz [1], [3].

Yöntemin bazı dezavantajları ve sınırlamaları şu şekildedir:

-Maksimum malzeme kalınlığı malzemeye bağlı olarak 50 ila 250 mikrometre arasında değişmektedir, yani kaplama kalınlığı düşüktür.

-Hızlı soğutmanın sonucunda doğal olarak gerilim gevşeme çatlaması meydana gelir.

-Minimum pürüzlülük değeri 2,5 mikrometre civarındadır, yani pürüzlülüğü yüksektir.

-Kaplama ve altlık malzemesinin her ikisi de elektriksel olarak iletken olmalıdır.

-Efektif kaplama oranı düşüktür.

-Bazı uygulamalar için kaplama parametrelerinin geniş optimizasyonu gerekebilmektedir [3].

3.1.3.3 Elektro spark biriktirme yöntemine ve kaplamaya etki eden parametreler

ESD yöntemine etki eden pek çok parametre mevcuttur. Nitekim bu tez çalışmasında da yöntem sonucunda elde edilen kaplama kalınlıklarına etki eden bazı parametreler ele alınmıştır. ESD prosesine etki eden parametreler şu şekilde sıralanabilir:

- Uygulanan elektrik akımı ve her bir pulse'ın uygulanma süresi (bunlara pulse parametreleri de denilmektedir),
- Koruyucu gaz ortamının veya başka bir uygulama ortamının (örneğin hava veya yağ gibi) varlığı,
- Uygulanan pulse parametresinin frekansı,
- Kullanılan malzemelerin çeşidi,
- Kaplama sayısı,

Söz konusu bu parametreler elektrosark kaplamanın bazı özelliklerini şu şekilde etkilemektedir:

- Kaplama sayısı arttıkça eriyiğin altlığa transfer hızı düşer. Çünkü çok küçük olan ergimiş transfer bölgesi altlık tarafından seyreltilir. Bu nedenle ilk kaplama yüksek kalınlık elde etmek için çok önemlidir. İlk kaplamada ne kadar yüksek enerji verilirse o kadar yüksek kaplama kalınlığı elde edilir.
- Kaplamanın pürüzlülüğü altlığın ve katot malzemesinin türüne ve kaplama parametrelerine bağlı olarak ortaya çıkar. Pürüzlülüğün yüksek enerji girişiyle arttığı belirlenmiştir. Koruyucu gaz atmosferi kullanıldığında ise pürüzlülük altlık ve elektrodun malzemesine bağlı olarak değişmektedir.
- Koruyucu gaz ilavesi kaplamanın yapısında bazı değişikliklere sebep olabilmektedir. Örneğin iki farklı inert gaz (He ve Ar) atmosferinde kaplama yapıları farklı elde edilebilmektedir. Bu kaplamalar çatlaksızdır ve poroziteleri koruyucu gaz kullanılmayan proseslerdeki kaplamalardan daha düşüktür.
- Kullanılan elektrot malzemesi hangi kaplamanın daha uygun olacağını belirlemede doğrudan etkilidir. Örneğin elektrot olarak Stellite 6 ve koruyucu gaz olarak Ar kullanılan bir kaplama, elektrot olarak WC ve koruyucu gaz olarak He kullanılan çalışmaya göre daha uygun sonuçlar vermiştir [10].

Ayrıca, yapılan bir diğer çalışmada WC ve TiC elektrotlar karşılaştırılmış ve sonuç olarak malzeme transferinin küresel olduğu, elektrotta damlacık oluşumu, kopuşu ve transferinin pulse süresinden fazla olduğu, damlacığın boyut ve şeklinin kaynak

parametrelerine (ESD proses parametrelerine), koruyucu gaze ve elektrot türüne bağlı olduğu görülmüştür. Bunun yanı sıra pürüzlülüğün kaynak parametrelerine bağlı olduğu, daha yüksek kaynak parametrelerinin daha yüksek pürüzlülüğe yol açtığı belirlenmiştir [11].

3.1.3.4 Elektro spark kaplamanın alüminyum ve alaşımları ile uygulanmasına yönelik çalışmalar

Alüminyum ve alaşımlarına çeşitli elektro spark parametreleri uygulanarak gerçekleştirilen çalışmalar sonucu, uygulanan malzemelere yeni birtakım özellikler kazandırılması sağlanmıştır. Bu tez çalışması için de ilham olan bu çalışmalardan bazıları şu şekilde örneklendirilebilir:

-Alüminalı kaplamalar doğrudan Ti_3Al ve $TiAl$ intermetalik bileşenler üzerine basit ve efektif olan ESD yöntemi ile kaplanmış ve kaplama sonucu gerçekleştirilen deneylerde kaplamalı numunenin kaplamasız numuneden çok daha düşük oksidasyona uğradığı görülmüştür. Ayrıca kaplamadan ayrılmaya karşı da (spallation) yine kaplamalı numunenin direncinin çok yüksek olduğu belirlenmiştir [8].

-Kesme işlemindeki aşınma dayanımı üzerindeki etkiyi göstermek için yapılan bir çalışmada bir VK8 kesme plakası üzerine AL25 alüminyum alaşımı elektro spark ile kaplanmıştır. Oluşan kompleks oksitlerin parçanın dayanımını 1,5-1,8 oranında arttırdığı belirlenmiştir [12].

-İyon buhar biriktirme (IVD) tekniği yerine daha ucuz bir kaplama sağlamak amacıyla gerçekleştirilen bir çalışmada, elektro spark kaplama ile paslanmaz çelik bir yüzey üzerine alüminyum kaplanarak intermetalik $FeAl$ tabakası oluşturulmuştur. Elektrokimyasal ölçümler ve uzun süreli daldırma testleri sonucu korozyon dayanımı açısından ESD'nin IVD ile kıyaslanabilir özellikte olduğu görülmüştür [13].

-Alüminyumun çelikle oluşturduğu Fe_3Al ve $FeAl$ kaplamalar, sülfitleme korozyon oranını önemli ölçüde arttırmaktadır [14].

- Alüminyum bazlı kristal bir alaşım ($Al_{71,2}Co_{12,2}Ce_{16,6}$) zirkonyum bazlı amorf bir altlığa ESD yöntemi ile başarılı bir şekilde kaynaklanmıştır. ESD yönteminde elde edilen yüksek hızlı soğutma sayesinde alaşım altlığı kristalize etmeden amorf bir kaplamaya dönüşmüştür. İkinci bir deneyle alaşım hem altlık hem de elektrot olarak kullanılmış ve kaplamanın amorf olduğu belirlenmiştir. Buradan prosesin eskimiş

amorfların veya diğer ısıya duyarlı ileri malzemelerin kaynak tamiri için kullanılabileceği öngörülmüştür [15].

3.2 Mikro Ark Oksidasyon Yöntemi

3.2.1 Mikro ark oksidasyon yöntemi tarihçesi

Sluginovdeşarj (boşalma) olayını çok daha önce keşfetmiş olmasına rağmen konuyla ilgili ayrıntılı çalışmalar 1930 civarına denk gelen yıllarda Günterschultze ve Betz tarafından gerçekleştirilmiştir. Plazma elektrolizinin ilk pratik faydası olarak ise McNiell ve Gruss'un kadmiyum anot üzerine kadmiyum niyobat kaplamak için kıvılcım boşalması (spark discharge) olayından faydalanmaları gösterilir. 1970 civarına denk gelen yıllarda Markov ve arkadaşları ark boşalma olayından faydalanarak alüminyum anot üzerine oksit biriktirmişlerdir ve sonraları bu teknik geliştirilerek mikro ark oksidasyon adını almıştır. 1980'li yıllarda SSCB ve Almanya'dan pek çok bilim insanı bu yöntem üzerine çalışmıştır. Yöntem mikro ark oksidasyon, plazma elektrolitik oksidasyon, mikro plazma oksidasyon gibi pek çok şekilde isimlendirilmiştir [16].

3.2.2 Mikro ark oksidasyon yöntemi ile kaplama

3.2.2.1 Mikro ark oksidasyon yönteminin gerçekleştirilmesi

MAO için yapılmış olan çeşitli tanımlamalardan bazıları şu şekildedir:

-MAO, alüminyum, magnezyum ve titanyum gibi metallerin yüzeylerini oksit kaplamaya çeviren bir proses yöntemidir. Proseste, büyüyen kaplamanın lokalleşmiş elektriksel bozulmasına yol açan çok sayıda kısa süreli spark (elektriksel boşalım) içerdiği bilinmektedir. Bu sparklar kaplamanın büyümesinde önemli rol oynamaktadır [17].

-Plazma elektrolitik oksidasyon (PEO) olarak da bilinen MAO yüksek voltajlı sparkı ve elektrokimyasal oksidasyonu birleştiren bir prosestir. Bu, Ti, Al, Mg ve onların alaşımları üzerinde poroz yapılarla birlikte çeşitli fonksiyonel seramik kaplamaları biriktirmeyi sağlayan görece güvenilir ve efektif bir yöntemdir [18].

-PEO, Ti, Al, Mg, Nb, ve saire gibi metallerin ve onların alaşımlarının üzerine seramik kaplamalar biriktirilmesini sağlayan, maliyet olarak etkili bir yöntemdir [19].

Bu tanımlardan hareketle MAO'nun, yüksek voltajlı spark ve elektrokimyasal oksidasyonu bir araya getiren bir yöntem olduğu, metal yüzeyindeki kararlı oksit filmin dielektrik bariyer tabakası olarak direnç meydana getirmesi ve bu sayede anotlamaya imkan tanınması açısından valf metalleri olarak adlandırılan alüminyum, titanyum, magnezyum gibi metallere uygulanabileceği, bu uygulamayla metalin yüzeyinde oksit bir tabaka oluşturarak daha yüksek sertlik ve mukavemet, dolayısıyla da aşınma ve korozyona karşı daha yüksek direnç elde etme imkanının sağlanabileceği söylenebilir [20].

MAO prosesinde kullanılan sistem, basit haliyle Şekil 3.6'da görülmektedir. Hava ortamında yüzeyinde kararlı bir oksit filmi oluşturan metal, güç kaynağına anot olarak bağlanır. Genellikle paslanmaz çelikten imal edilen tank ise devreyi tamamlamak için katot vazifesi görür. Sulu çözelti içerisinde homojenliği sağlamak üzere karıştırıcı bulunur. Metal yüzeyinde meydana gelen plazma oluşumu nedeniyle sıcaklık artışlarını engellemek için soğutma suyu çift cidarlı tank içerisinde geçirilerek sistemin daima optimum sıcaklıkta kalması sağlanır [19].

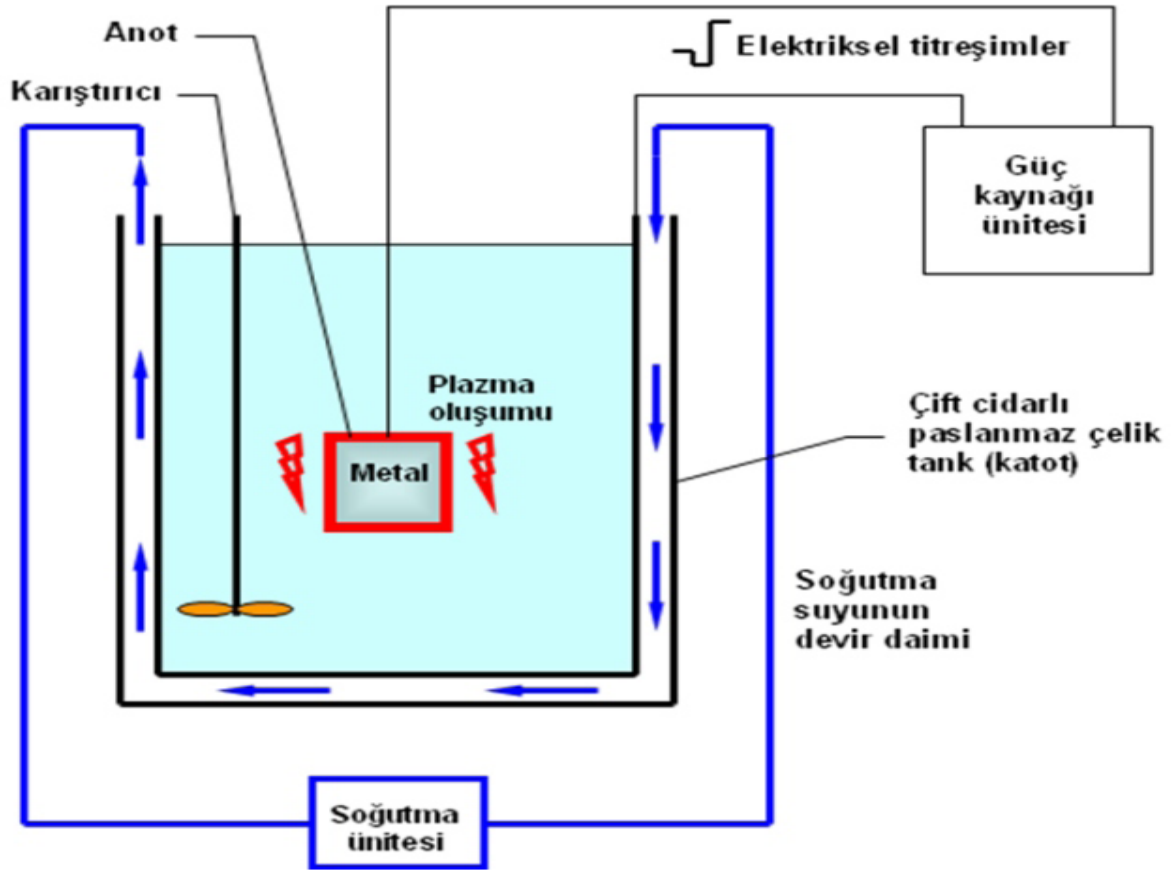
MAO anodizasyonla mukayese edilecek olursa anodizasyonun tersine, MAO zayıf alkali çözelti içerisinde yaklaşık 1000 V ve asimetrik alternatif akım veya darbeli akımda meydana getirilir. Mikroark oksidasyonu anodizasyondan ayıran en önemli özellik, elektrolit içerisinde işlem altında bulunan taban malzemesi yüzeyinde düzensiz olarak hareket eden elektriksel mikro deşarjların bulunmasıdır. Bu durumda mikro deşarjlar işlem altındaki kaplamada, elektrolit ve taban malzemesinde termal, plazma-kimyasal ve hidrodinamik etkiler meydana getirir. Oluşan kaplamalarının kompozisyon, yapı ve özellikleri geleneksel anodik oksit tabakalarından çok daha iyidir [21].

MAO'nun plazma elektrolitik anodizasyondan temel farkları şu şekilde sıralanabilir:

- Her iki elektrot elektrolit içerisine daldırılır ve iletken plazma kanalları sadece elektrotlar arasında değil işlem altındaki metal yüzeyleri arasındaki ince elektrot tabakaları arasında oluşur.

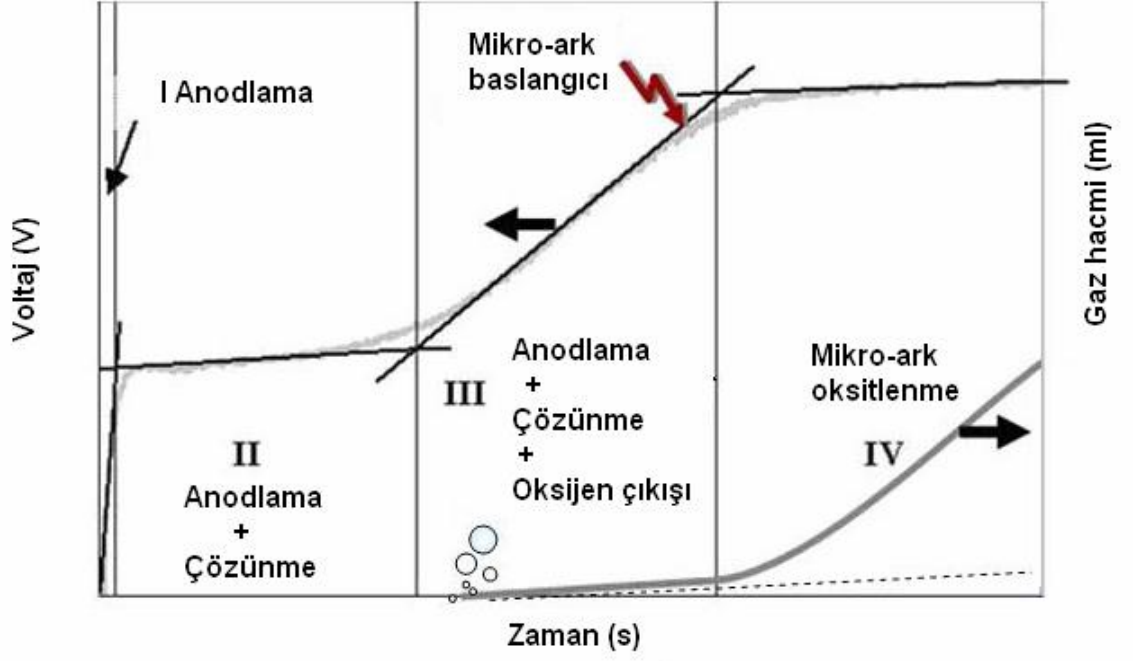
- MAO işlemi altındaki plazma ne buhar-hava ne de elektrolit plazmadır.

- MAO altındaki deşarj normal bir kıvılcım (glow) değildir. Yüksek frekanslı kıvılcım ya da ark olup çok karışık yapıdadır [21].



Şekil 3. 6 : MAO prosesine ait donanımın şematik gösterimi [20].

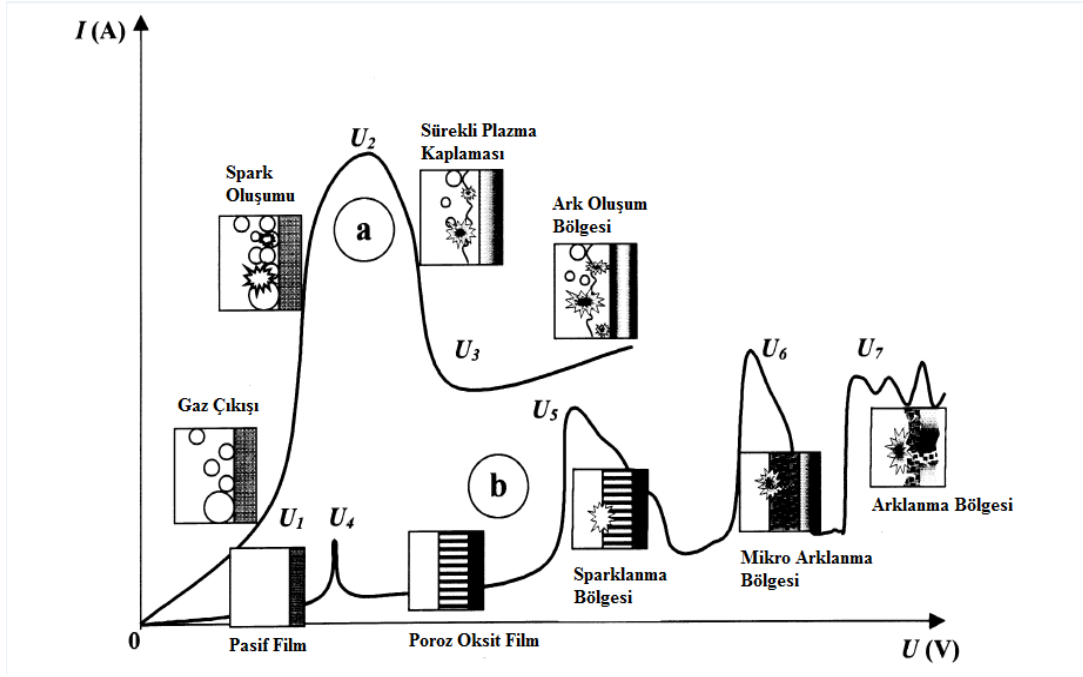
Şekil 3.7’de gösterilmiş olan MAO işleminin aşamalarının, gerçekleştirilen bir çalışmada dört adımda ilerlediği ortaya konulmuştur. Birinci adımda anodik oksidasyon yaklaşık %100 akım verimliliği sağlamaktadır. İkinci ve üçüncü kısımlarda oksit büyüme oranı, anodik çözünmenin baskın prosesi ve oksit fazın yeniden kristalleşmesinden dolayı büyük ölçüde azalmıştır. Dördüncü aşamada ise anot-elektrolit arayüzeyinde gerçekleşen plazma kimyasal reaksiyonlar filmin büyümesine yön vermektedir [22].



Şekil 3. 7 : MAO işleminin gerçekleşme adımlarının voltaj-zaman grafiği kullanılarak gösterimi (Sparklanma bölgesine kadar olan kısım klasik anodizasyon, sonraki kısım ise MAO olarak düşünülebilir) [20].

Şekil 3.8’de voltajdaki bir artış a) için $0-U_1$ arasında b) için ise $0-U_4$ arasında orantılı bir akım artışını sağlamaktadır. Ancak kesin bir kritik voltajın üzerinde bölgesel sistemin davranışı önemli bir biçimde değişmektedir. U_2 ’ye ilerlenmesi üzerine elektrot, düşük elektriksel iletkenlikteki sürekli bir gaz buhar plazma örtüsüyle örtülür. Neredeyse tüm voltaj hücrenin karşısındaki bu ince, elektrota yakın bölgede düşer. Elektrik alan kuvveti E , bu bölgede 10^6-10^8 V/m arasında, buhar örtüde iyonizasyon prosesinin başlayabildiği değerlere kadar yükselir. U_2-U_3 bölgesinde buhar örtünün hidrodinamik kararlılığı nedeniyle akım düşer ve U_3 ’ün ötesine geçildiğinde parlak deşarj, karakteristik bir düşük frekanslı akustik emisyonla eşlik eden yoğun arklamaya dönüşür [16].

b) tipi sistemlerin davranışı ise daha karmaşıktır. Öncelikle pratikte malzemenin korozyon potansiyeline karşılık gelen U_4 noktasında önceden oluşmuş olan pasif film çözülmeye başlar. Daha sonra U_4-U_5 re-pasivasyon bölgesinde voltaj düşüşünün çoğunluğunun gerçekleştiği yerin karşısında poroz oksit film oluşur. U_5 noktasında elektrik alan mukavemeti, darbe veya tünelleme iyonizasyonu etkisi nedeniyle kırılıncaya dek kritik bir değere ulaşır [16].



Şekil 3. 8 : Plazma elektroliz prosesleri için iki tür akım-voltaj diyagramı: Discharge (boşalım) olayı a) yakın elektrot bölgesinde b) elektrot yüzeyi üzerindeki dielektrik filmde [16].

Bu durumda oksit film yüzey karşısında hızlıca hareket eden küçük lüminesans sparklar meydana gelir. U6 noktasında termal iyonizasyon prosesinin başlamasıyla darbe iyonizasyon mekanizması desteklenir ve daha yavaş, daha geniş ark boşalımları meydana gelir. U6-U7 bölgesinde kalınlaşan oksit filmdeki negatif şarj gelişimi termal iyonizasyonu kısmen engellemektedir. Bu etki göreceli olarak düşük güç ve “mikro ark” olarak adlandırılan mikro boşalımlar gibi sonuç ark boşalımlarına yol açmaktadır. Bu mikro arklama sayesinde film elektrolit içeriğindeki elementlerle kaynaşır ve alaşımlanır. U7 noktasının üzerinde film ilerleyişi boyunca altlığa doğru oluşan ark mikro-boşalımları, artık negatif şarj engelleme etkileri olmadığından, filmde termal çatlak gibi yıkıcı etkilere neden olabilecek güçlü arklara dönüşür [16]. Şekil 3.9’da halihazırda uygulama amaçlı olarak kullanılan bir mikro ark oksidasyon cihazı ve genel ekipmanı görülmektedir.



Şekil 3. 9 : Mikro ark oksidasyon cihazı kontrol paneli (a) ve cihaz (b) [8].

3.2.2.2 Mikro ark oksidasyon yöntemi uygulamaları ve avantajları

MAO yöntemi, özellikle yüzeyin kuvvetli mekanik ve korozyon direnci gerektirdiği pek çok alan için kendine çeşitli uygulama sahaları bulabilmektedir. Örneğin anodize filmlerin poroz doğası sayesinde implantların kemiğe sabitlenmesi ve implantlar etrafında bütünleşme imkânı ve antibiyotiklerin serbest kalması sağlanabilmektedir. Diğer bir çalışmada önce ark spreyleme ile alüminyum kaplanmış, sonra da MAO ile Al_2O_3 oluşturulmuş bir çelik malzemede oluşturulan bu çift katmanlı tabakanın çok iyi kayma aşınması ve korozyon direnci gösterdiği belirlenmiştir. Başka dikkat çekici bir çalışmada ise açık hücre alüminyum köpüklere MAO'nun başarıyla uygulanabileceği ve istenen özellikler için olumlu sonuçlar sağlayabileceği görülmektedir. Yine bir çalışmada valf metali olmayan metaller üzerinde (ilgili çalışmada demir üzerinde) alüminalı elektrolit kullanarak mikro ark oksidasyon ile alüminyum oksit film elde edilebildiği görülmüştür. [19, 23, 24, 25].

MAO yönteminin avantajları genel olarak şunlardır:

- Yüksek kaplama kalınlıkları ($300\ \mu m$ 'ye kadar) elde edilmesini sağlar.
- Ön ve son yüzey işlemleri gerektirmez.
- Çevre dostu ve ucuz elektrolitler kullanılır.
- Yüksek aşınma ve korozyon direnci ve yüksek sertlik sağlar.

-Geleneksel anodizasyon işlemleriyle zor anodize olan, yüksek silikon içerikli kalıp dökümleri veya yüksek bakır içerikli alüminyum alaşımları gibi malzemeleri kullanılabilir kılar [25].

3.2.2.3 Mikro ark oksidasyon yöntemini etkileyen parametreler

Bu çalışma kapsamında gerçekleştirilen deneyler sonucu ulaşılan, MAO yöntemine etki eden parametreler şu şekilde sayılabilir:

- Elektrot olarak kullanılan malzemenin cinsi (MAO yönteminde bilhassa valf metaller –Al, Ti, Mg gibi- kullanılmasına veya bunlarla kaplama yapılmış olmasına önem verilmektedir),
- Kullanılan elektrolit çözeltisi,
- Uygulanan elektrik parametreleri (voltaj, akım, akım yoğunluğu gibi),
- Numunenin kaplanacak yüzey veya yüzeyleri hariç diğer iletken olan tüm bölümlerinin çok iyi yalıtılmış olması,
- Kaplama süresi.

3.2.2.4 Mikro ark oksidasyon ile alüminyum oksit oluşturulmasına yönelik çalışmalar

Ti-6Al-4V üzerinde gerçekleştirilen bir çalışmada alüminat bazlı bir kaplama diğer aday sistemlerden daha iyi sonuçlar vermiştir. Ayrıca Al_2O_3 ve Al_2TiO_5 içeren kaplamalar bu fazların yüksek sertliği sayesinde daha iyi erozyon dayanımı sonuçları vermiş. Ancak alüminat bazlı kaplama soyulması (delaminasyonu), erozyon esnasındaki ufalanmalı yorulma ve metalografik hazırlık sırasında MAO kaplamaları için karakteristik olmayan düşük arayüzey adhezyon dayanımı sonucuna yol açmaktadır [28].

MAO ile üretilen alümina tabakaların yüksek sıcaklık aşınma davranışlarının incelendiği bir çalışmada $\alpha-Al_2O_3$ ile ilişkili kaplama tabakalarında yüksek sertlik elde edilmiştir. Ayrıca tabakaların yüzey morfolojisi ve pürüzlülüğünün sıcaklığı değişen aşınma deneyi şartlarında değişiklik gösterdiği tespit edilmiştir. Aşınma oranları artan sıcaklıkla azalmıştır [29].

Demir mikro-tanelerinin MAO’da birleştirilmeleriyle alümina filmlerin yüzey poroziteleri ve özelliklerinin geliştirilmesini inceleyen bir çalışmada, Al alaşım üzerine MAO ile farklı kalınlıklarda Fe mikro-taneleri iliştirilmiş ve iliştirilmemiş olan Al_2O_3 kaplamalar üretilmiştir. MAO’daki elektrolite demir mikrotaneleri

eklenmesiyle demir birleştirilmesi (inkorporasyon) gerçekleşmiştir. Sonuçlar Fe mikro-tanelerinin başarılı bir şekilde Al_2O_3 'e ilâştirildiğı ve ilâştirilmiş olan Al_2O_3 'lerin daha yoğun olduğunu ve daha düşük porozitede olduğunu ortaya koymuştur. Yine Fe ilâştirilmiş Al_2O_3 'lerin sertlik ve aşınma dayanımı gibi mekanik özellikleri daha iyi hale getirdiğı belirlenmiştir [30].

Katodik akım çeşidinin MAO ile alüminyum alaşım üzerinde oluşturulan Al_2O_3 kaplamanın bileşim, yapı ve özelliklerine etkisini inceleyen bir başka çalışmada ise, DC akımlı MAO'lu numunenin AC akımlı MAO'lu numuneden daha poroz olduğı; AC akımlı MAO'lu numunenin ise DC akımlı MAO'lu numuneden daha yüksek kaplama kalınlığına, daha yüksek yoğunluğa, daha yüksek sertliğe ve daha yüksek korozyon dayanımına sahip olduğı belirlenmiştir [31].

Kaplanan numuneler açısından bu çalışmaya benzerlik gösteren bir çalışmada çelik yüzey üzerinde ark spreyleme ve MAO birlikte kullanılarak çift katmanlı Al_2O_3/Al tabakası elde edilmiştir. Dıştaki kaplamada $\alpha-Al_2O_3$, $\gamma-Al_2O_3$ and $\theta-Al_2O_3$ içeriğı belirlenmiştir. Çift katlı kaplama tabakası kayma aşınmasına ve korozyona çok iyi direnç göstermiştir. Yüzeyin porozitesi ise iç tabakanın yoğun oluşu sayesinde aşınma ve korozyon direnci üzerinde ciddi bir negatif etki oluşturmamıştır [19].

Yine bu çalışmaya benzerlik gösteren bir çalışmada, çelik üzerine önce sıcak daldırma ile alüminyum kaplama ve ardından MAO ile bazı özelliklerin gelişimi incelenmiştir. Elde edilen kaplamanın faz bileşiminde temel olarak amorf faz ve kristal Al_2O_3 fazları ($\kappa-Al_2O_3$, $\theta-Al_2O_3$, $\beta-Al_2O_3$) bulunmaktadır. Proses süresi uzatıldıkça kristal oksit pikleri daha keskin hale gelmiştir. Toplam kalınlık, dışta gelişen kaplamanın kalınlığı ve kaplama büyüme oranı proses süresinin uzamasıyla maksimum değerlerine ulaşmıştır. Maksimum değere ulaşılnca zaman akım yoğunluğunun artışıyla azalmıştır. İçte gelişen kaplama kalınlığı prosesin uzamasıyla daima artmıştır. Akım yoğunluğu arttıkça içte gelişen kaplama dışta gelişen kaplamaya baskın gelmektedir [32].

Bu çalışmaya benzerlik gösteren çalışmaların bir diğesinde çelik tüplerin iç yüzeyinde hot-dipping ve MAO yöntemleri birlikte kullanılarak seramik kaplamaların hazırlanması çalışılmıştır. Kaplamalarda alüminyum, Fe_2Al_5 ve çok az miktarda Fe_4Al_3 ve $\alpha-Al_2O_3$ and $\gamma-Al_2O_3$ seramik fazları elde edilmiştir. Bu iki katman (hot-dipping ve MAO kaplı) metalürjik olarak çok iyi bağlanmıştır ve çok iyi korozyon direnci göstermiştir [33].

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1 Çalışmanın Amacı

Bu çalışmada St-37 çelik yüzey üzerine elektro spark biriktirme ve mikro ark oksidasyon yöntemleri kullanılarak, sırasıyla alüminyum kaplayarak demir-alüminyum intermetalik bileşiği oluşturma ve ardından bu yüzeyde alüminyum oksiti oluşturma işlemlerinin gerçekleştirilmesi amaçlanmıştır. Bu çalışmanın özgün yanı pasif film oluşturmadağı için MAO'ya uygun olmayan çelik yüzeyinin alüminyum ile kaplanarak MAO'ya uygun hale getirilmesi ve uygun hale getirilen çeliğin MAO ile kaplanmasıdır.

Yöntem olarak ESD'nin seçilmesinin sebebi ESD'nin çok kuvvetli metalurjik bağ oluşturmaları ve oluşan kaplamanın bağ mukavemetinin yüksek oluşudur. Elde edilen yüksek bağ mukavemeti özelliğı sayesinde hem MAO prosesi daha kolay gerçekleştirilmiş olacak, hem de proses sonrasında elde edilmek istenen mekanik özelliklerin eldesi mümkün olacaktır.

Bu çift katmanlı kaplamanın elde edilmek istenmesindeki amaç ise mekanik ve kimyasal açıdan daha dirençli bir yüzey yapısı elde etmektir.

Ayrıca yapılan literatür araştırmaları sonucu, çelik üzerine MAO ile yapılan kaplama çalışmalarının az sayıda olduğı ve ESD ile MAO için uygun bir kaplama tabakası oluşturma çalışmasının da henüz gerçekleştirilmediğı belirlenmiştir. Bu bağlamda bu çalışmanın literatüre katkısının olacağı da öngörülmüştür.

Çelik yüzey üzerine alüminyum oksiti kaplama işlemi başka kaplama yöntemleriyle de gerçekleştirilebilecekken ESD+MAO gibi çift kademeli bir yöntem tercih edilmesinin sebebi ise ESD kaplamanın onarım işlemlerinde rahatça kullanılabilen kullanışlı bir yöntem oluşudur. Ayrıca ısı tesiri altındaki bölge olan ITAB'ın (HAZ'ın) elektriksel akımın yüksekliğine karşın gerilim düşük olduğundan dolayı çok küçük bir derinliğe indiğinden ötürü altlık malzemesinin mikroyapısında herhangi bir değişime neden olmaması sebebiyle de ESD tercih edilir bir yöntem

olarak öne çıkmıştır. Bunlara ilaveten ESD yönteminin çok ucuz bir yöntem olması da ESD kaplamayı diğer yöntemlerin önüne geçiren faktörlerden biri olmuştur.

Bu çalışma kapsamında şu işlemler deneysel olarak gerçekleştirilmiştir:

- Alüminyum elektrotun spektral analizinin gerçekleştirilmesi,
- ESD kaplama için en uygun parametrelerin belirlenmesi,
- MAO için en uygun çözeltinin belirlenmesi,
- ESD ve MAO işlemlerinin gerçekleştirilmesi,
- Karakterizasyon işlemlerinin gerçekleştirilmesi;
 - Kaplama kalınlığı ölçümü
 - Yüzey pürüzlülüğü ölçümü
 - XRD
 - Numune hazırlama ve SEM/EDX
- Mekanik testlerin gerçekleştirilmesi;
 - Sertlik Testi
 - Aşınma Testi
 - Çizik Testi
- Kimyasal testlerin gerçekleştirilmesi;
 - Korozyon Testi

4.2 Spektral Analiz ve ESD Kaplama İçin En Uygun Parametrelerin Belirlenmesi

St37 çelik yüzey üzerine kaplamak amacıyla kullanılan alüminyum elektrotun spektral analizi Ametek Spectro MAXx LMF14 cihazında gerçekleştirilmiştir.

ESD kaplama için en uygun parametreleri belirlemek adına belli pulse parametreleri süre sabit ve 60 saniye tutularak, yük de sabit ve 1000 mC tutularak uygulanmış, her yüzey 4 defa kaplanmış, en uygun pulse grubunun belirlenmesi için kaplama kalınlığı ve pürüzlülük değerleri ölçülmüştür. Bu çerçevede uygulanan pulse parametreleri Çizelge 4.1.'de görüldüğü gibidir.

Çizelge 4. 1 : Uygulanan ESD parametreleri ve bu parametrelerin kodları.

Parametre	Parametre Kodu
100 A 12,5 µs (Üçgen pulse)	A1
200 A 18 µs (Üçgen pulse)	A2
300 A 25 µs (Üçgen pulse)	A3
400 A 25 µs (Üçgen pulse)	A4
100 A 50 µs (Dörtgen pulse)	B1
200 A 50 µs (Dörtgen pulse)	B2
300 A 50 µs (Dörtgen pulse)	B3
400 A 50 µs (Dörtgen pulse)	B4
100 A 50 µs (Dörtgen pulse) (2 defa) + 400 A 25 µs (Üçgen Pulse) (2 defa)	C1
100 A 50 µs (Dörtgen pulse) (1 defa) + 400 A 25 µs (Üçgen Pulse) (3 defa)	C2
100 A 50 µs (Dörtgen pulse) (3 defa) + 400 A 25 µs (Üçgen Pulse) (1 defa)	C3
400 A 25 µs (Üçgen Pulse) (2 defa) + 100 A 50 µs (Dörtgen pulse) (2 defa)	C4
400 A 25 µs (Üçgen Pulse) (1 defa) + 100 A 50 µs (Dörtgen pulse) (3 defa)	C5
400 A 25 µs (Üçgen Pulse) (3 defa) + 100 A 50 µs (Dörtgen pulse) (1 defa)	C6

4.3 Mikro Ark Oksidasyon İçin En Uygun Çözeltinin Belirlenmesi

Literatür araştırmaları kapsamında belirlenen iki farklı çözelti ile deneyler gerçekleştirilmiştir. Önce 2 g/l KOH ve 10 g/l Na₂SiO₃ çözeltisi kullanılarak 10 dk, 23 dk ve 1 saatlik deneyler gerçekleştirilmiştir. Daha sonra 4 g/l Na₃PO₄ ve 8g/l NaAlO₂ çözeltisi kullanılarak 20 dakikalık deney gerçekleştirilmiştir.

4.4 Elektro Spark Biriktirme ve Mikro Ark Oksidasyon İşlemlerinin Gerçekleştirilmesi

Belirlenen en uygun ESD ve MAO parametreleri doğrultusunda ESD ve MAO prosesleri uygulanmış ve deneyler gerçekleştirilmiştir.

4.5 Yüzey Karakterizasyon İşlemleri

4.5.1 Kaplama kalınlığı ölçümü

Eddy-current akımı oluşturarak kaplama kalınlığı ölçümü yapan Fischer Dualscope MP40 marka cihazla, kaplanan yüzeylerin kaplama kalınlıkları belirlenmiştir. Her yüzeyde 5 defa ölçüm yapılmış ve bu ölçümlerin ortalaması kaplama kalınlığı olarak belirlenmiştir.

4.5.2 Pürüzlülük ölçümü

Mitutoyo SJ400 marka pürüzlülük cihazı kullanılarak yüzeylerin pürüzlülük değerleri belirlenmiştir. Her yüzeyde 5 defa ölçüm yapılmış ve bu ölçümlerin ortalaması pürüzlülük değeri olarak belirlenmiştir.

4.5.3 XRD

X ışınları incelemeleri Bruker D8 Advance cihazında, 1,541 Å dalga boyu ve CuK α radyasyon kaynağı kullanılarak 20-90° arasında 0,2°'lik artışla taranarak gerçekleştirilmiştir.

4.5.4 Numune hazırlama ve SEM/EDX

ESD parametrelerinin belirlenmesinde ve ESD'li kaplamaların sertlik testlerinde kullanılan numuneler 1x1x1 cm ebatlarında kare yüzeyli numunelerdir. ESD için kullanılan aşınma testi numunesi 1,5x1x0,5 cm, ESD+MAO için kullanılan aşınma testi numunesi 2x1x0,5 cm boyutlarında dikdörtgen yüzeyli numunelerdir. Numuneler 800-2400 boyutlarında SiC zımparalarla zımparalanmış, 1 µm partikül boyutlu Al₂O₃ süspansiyon ile parlatılmıştır. Numuneler etanolla yıkanıp kurutulmuştur.

SEM ve EDX incelemeleri Philips XL30S FEG taramalı elektron mikroskopunda gerçekleştirilmiştir. SEM görüntüsü almak için numuneler 3 cm çaplı reçine kalıplara alınmış, reçineye gümüş veya altın kaplanmasının ardından da görüntü alımı

gerçekleşmiştir. Sertlik testi görüntüleri için cross-section (yan kesit) görüntüsü alınan numuneler reçineye alınmadan önce Struers Minitom marka hassas kesme cihazında kesilmiştir. EDX analizleri 15 kV, 65x ila 2000x büyütme, 126,2 çözünürlükte gerçekleştirilmiştir.

4.6 Mekanik Testler

Yüzeyin mekanik özelliklerini belirlemek amacıyla sertlik, aşınma ve çizik testleri gerçekleştirilmiştir.

4.6.1 Sertlik testi

Zeiss Anton Paar marka sertlik ölçüm cihazında ESD kaplı numunelere 50x büyütmede 10 kg yük altında sertlik testi uygulanmıştır. Sertlik değerleri Vickers (HV) cinsinden ölçülmüştür.

4.6.2 Aşınma testi

CSM Instruments Tribometer marka aşınma cihazı kullanılarak ESD ve ESD+MAO kaplı numunelere 8,5 mm genlikte, 15 cm/s hızda, 5 N yük altında, 100 m boyunca aşınma testi uygulanmıştır. Deneyde 6,00 mm çaplı alümina top kullanılmıştır. Deneyin gerçekleştiği sıcaklık 25,00 °C, atmosfer hava ve nem %40,00'dır.

4.6.3 Çizik ve Rockwell C testi

ESD ve ESD+MAO yöntemiyle oluşturulmuş olan kaplamaların, altlık malzemeye ve MAO uygulanmış numunenin ESD ile Al kaplanmış çeliğe olan yapışma mukavemetini ölçmek amacıyla çizik testi yapılmıştır. Kaplamalar 500 µm çaplı Rockwell C elmas uç ile 1 N' dan 150 N' a kadar artan (değişken) yük altında 5 mm boyunca çizildikten sonra, optik mikroskop altında ilgili bölgeler incelenerek; ilk çatlak veya hasarın olduğu kritik yük, LC1 kritik yükü; ilk yontulmanın ya da kaplamanın yüzeyden atıldığı kritik yük, LC2 kritik yükü ve kaplamanın tabakalar halinde taban malzemesinden tamamen ayrıldığı kritik yük de LC3 kritik yükü olarak tanımlanmıştır. Çizik testi Nanovea marka çizik test cihazında gerçekleştirilmiştir. Rockwell testi ise Zwick/Roell ZHR marka cihazda ve 150 kg'lık yük uygulanarak gerçekleştirilmiştir.

4.7 Kimyasal Testler

Yüzeyin kimyasal özellikleri hakkında bilgi edinebilmek için kaplamalı ve kaplamasız yüzeylere korozyon testi uygulanmıştır.

4.7.1 Korozyon testi

Kaplanmamış çelik numune ve ESD ve ESD+MAO yöntemleriyle kaplanmış olan numunelerin korozyon deneyleri Volta Lab PGZ 402 marka potansiyostat cihazında gerçekleştirilmiştir. Korozyon deneyleri saf su ve ağırlıkça %3,5 NaCl çözeltisi kullanılarak yapılmıştır. Kaplanmamış numune ve ESD ve ESD+MAO yöntemleriyle kaplanmış numunelerin her birinin korozyon direncini belirlemek amacıyla, 25x25x3 mm ebatlarındaki bölgeye sığacak dikdörtgen numuneler hazırlanmış ve NaCl çözeltisine açık olan, yani korozyonun gerçekleşeceği 1,1 cm²'lik yüzey alanına sahip hücreye bağlandıktan sonra NaCl çözeltisi içerisinde 25 ± 1 °C'de 1 saat bekletilerek ve 0,2 s/veri ile veri alınarak açık devre potansiyelleri belirlenmiştir. Korozyon dirençlerini ölçmek için, potansiyodinamik polarizasyon test yöntemi kullanılmıştır. Tafel polarizasyon eğrileri ise belirlenen açık devre potansiyellerine -500 ve +500 mV eklenerek 1 mV/sn tarama hızında, $25 \pm 0,1$ °C'de ölçülmüştür.

Korozyon deneylerinde klasik üç elektrotlu hücre kullanılmıştır. Hücre camdan yapılmış bir hücre olup atmosfere açık şartlarda çalışma elektrotu, karşıt (platin) elektrotu ve referans (K/KCl kalomel) elektrot olmak üzere üç elektrottan oluşmaktadır. Çalışma elektrotu deney yapılacak numunenin yerleştirildiği 1,1 cm² yüzey alanına sahip numune tutucu, karşıt elektrot olarak 2,5 cm² yüzey alanına sahip platin elektrot ve referans elektrot olarak da K/KCl kalomel elektrot kullanılmıştır.

5. DENEYSEL SONUÇLAR

5.1 Elektro Spark Biriktirme Parametreleri ve Mikro Ark Oksidasyon Çözeltisinin Belirlenmesi

5.1.1 Spektral Analiz ve Elektro spark biriktirme için en uygun pulse parametresinin belirlenmesi

Bu çalışmada çelik olarak St-37 çeliği kullanılmıştır ve kimyasal analizi şu şekildedir:

Çizelge 5. 1 : St-37 çeliğinin kimyasal analizi [34].

Num. No	Alaş. Elemt.	Kimyasal Bileşim(%ağırlık)													
		C	Si	Mn	P	S	Mg	Cr	Ni	Mo	Cu	Al	V	W	Fe
1	St 37	0.217	0.001	0.426	0.026	0.022	0.0001	0.064	0.001	0.001	0.001	0.017	0.001	0.003	99.2199

Kullanılan alüminyumun spektral analiz sonuçları belirlenmiştir ve Şekil 5.1 a ve b'deki gibidir.

Si %	Fe %	Cu %	Mn %	Mg %	Cr %	Ni %	Zn %	Ti %	Ag %	B %	Be %	Bi %	Ca %	Cd %	Co %	Li %	Na %	P %
0.077	0.234	<0.0002	<0.0005	0.0039	<0.0005	<0.0010	<0.0010	<0.0020	<0.0001	0.0022	<0.0001	<0.0010	0.0050	<0.0001	<0.0010	<0.0002	0.0011	<0.0010
0.093	0.222	<0.0002	<0.0005	0.0038	<0.0005	<0.0010	<0.0010	<0.0020	<0.0001	0.0020	<0.0001	<0.0010	0.0057	0.0001	<0.0010	<0.0002	0.0014	<0.0010
0.085	0.228	<0.0002	<0.0005	0.0039	<0.0005	<0.0010	<0.0010	<0.0020	<0.0001	0.0021	<0.0001	<0.0010	0.0054	<0.0001	<0.0010	<0.0002	0.0012	<0.0010
0.011	0.0084	0.0010	0.0004	0.0001	0.0003	0.0009	0.0010	0.0005	0.0001	0.0001	0.0000	0.0001	0.0005	0.0001	0.0006	0.0000	0.0002	0.0003
12.975	3.694	476.855	86.996	1.857	64.900	93.623	101.687	25.452	80.435	3.672	1.913	12.014	8.595	71.168	64.897	2.489	15.493	26.588
Pb %	Sn %	Sr %	V %	Zr %	Al %	Bg %												
0.0009	<0.0010	<0.0001	0.0010	<0.0003	99.7	99.7												
<0.0005	<0.0010	<0.0001	0.0007	<0.0003	99.7	99.7												
0.0007	<0.0010	<0.0001	0.0009	<0.0003	99.7	99.7												
0.0004	0.0004	0.0000	0.0002	0.0005	0.0024	0.0024												
53.396	35.032	31.351	24.509	169.065	0.002	0.002												

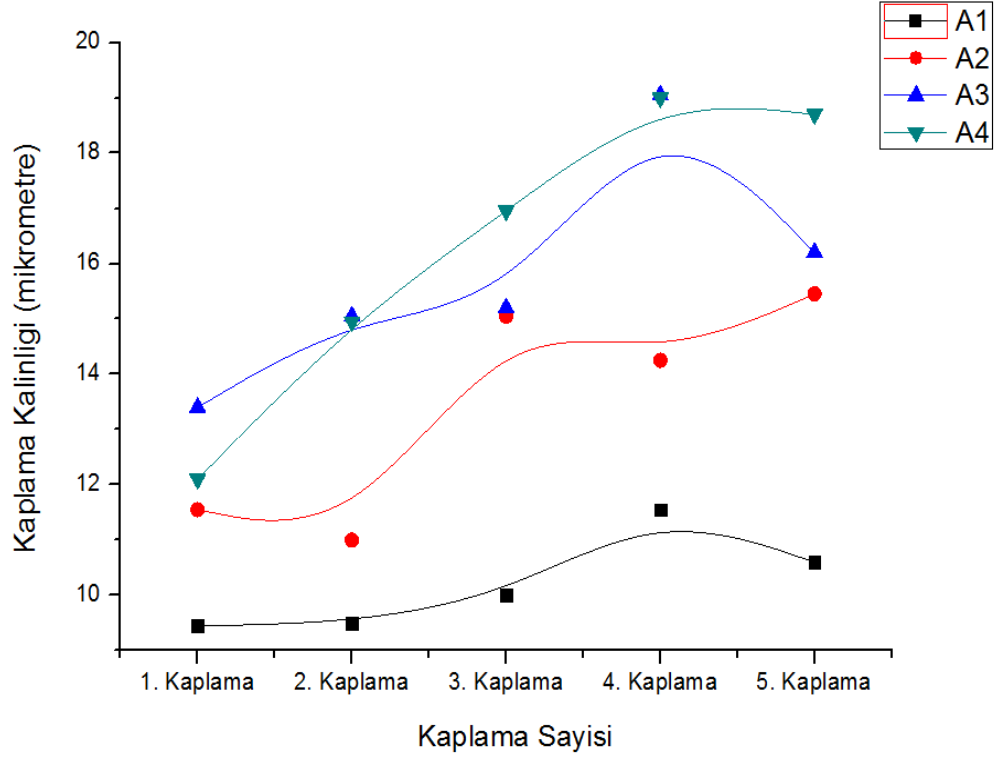
a)

DIA2000SE													Date: 1/16/2014
													Time: 4:27:50 PM
List of Analyses													
Date: 1/16/2014													Time: 4:25:37 PM
SampleNo alüminyum-ali													Program Al-01-F
Value	Si %	Fe %	Cu %	Mn %	Mg %	Cr %	Ni %	Zn %	Ti %	Ag %	B %		
	0.0850	0.228	<0.0002	<0.0005	0.00390	<0.0005	<0.0010	<0.0010	<0.0020	<0.0001	0.00210		
Value	Be %	Bi %	Ca %	Cd %	Co %	Li %	Na %	P %	Pb %	Sn %	Sr %		
	<0.0001	<0.0010	0.00540	<0.0001	<0.0010	<0.0002	0.00120	<0.0010	0.00070	<0.0010	<0.0001		
Value	V %	Zr %	Al %	Bg %									
	0.00090	<0.0003	99.7	99.7									

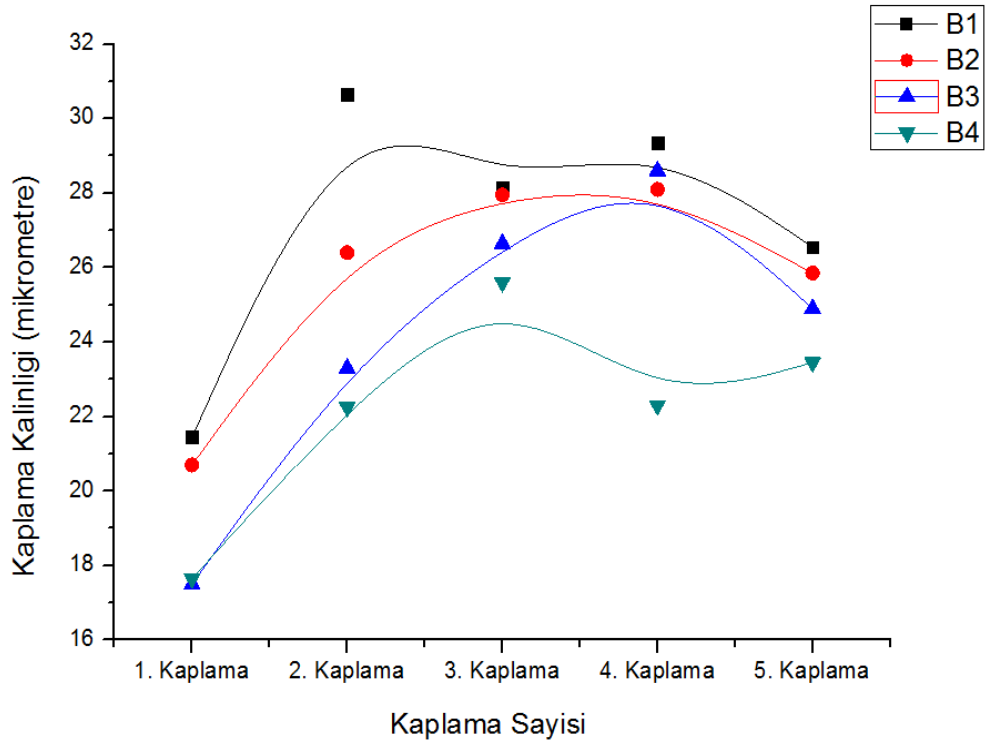
b)

Şekil 5. 1 : a) ve b) Katot olarak kullanılan alüminyumun spektral analiz sonuçları.

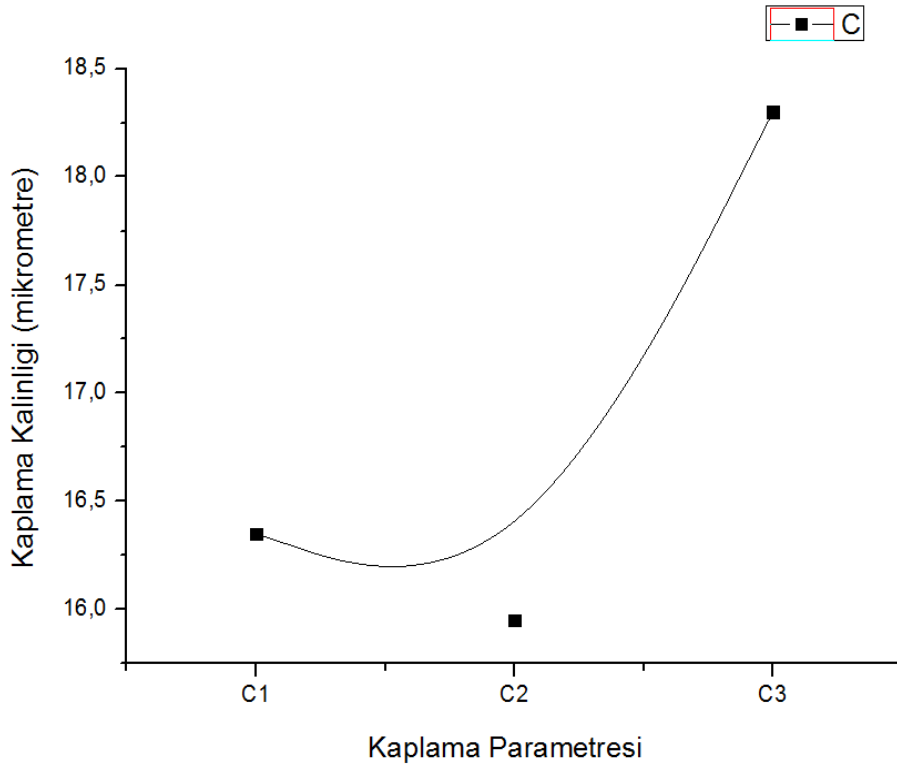
Gerçekleştirilen deneysel çalışmalar sonucunda kaplama kalınlıkları açısından ESD pulse parametrelerinin mukayesesi yapılmıştır.



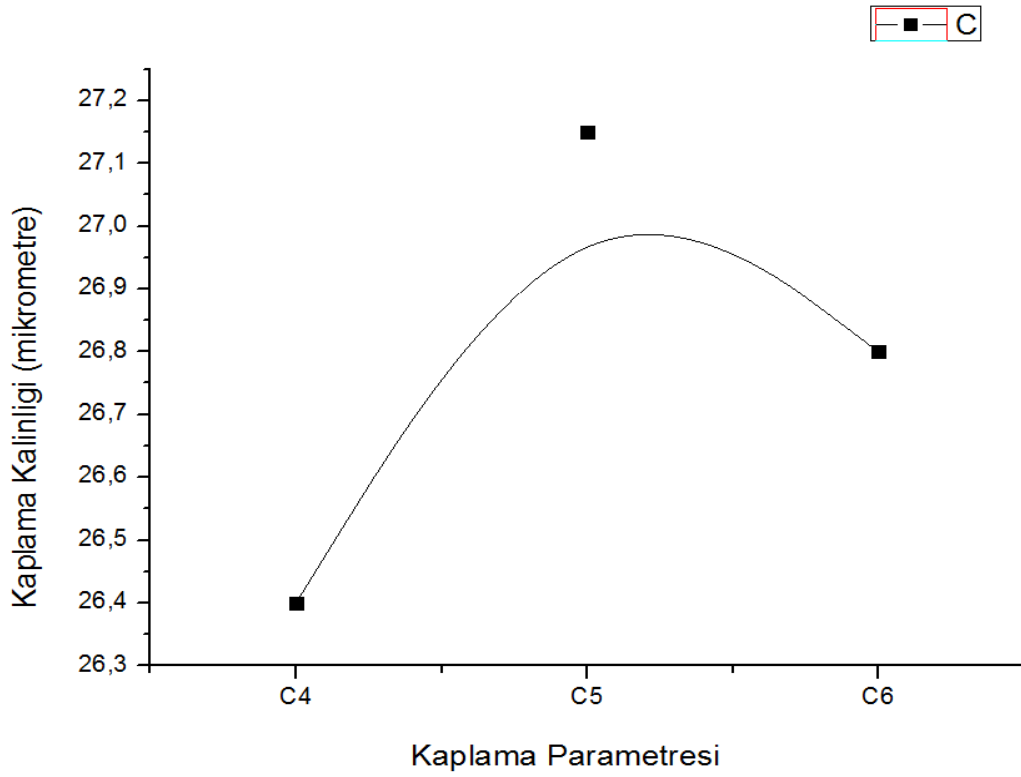
Şekil 5. 2 : Üçgen pulse parametrelerine ait kaplama kalınlığı değerleri.



Şekil 5. 3 : Dörtgen pulse parametrelerine ait kaplama kalınlığı değerleri.



Şekil 5. 4 : Önce dörtgen sonra üçgen pulse parametrelerinin uygulandığı karma pulse gruplarına ait kaplama kalınlığı değerleri.

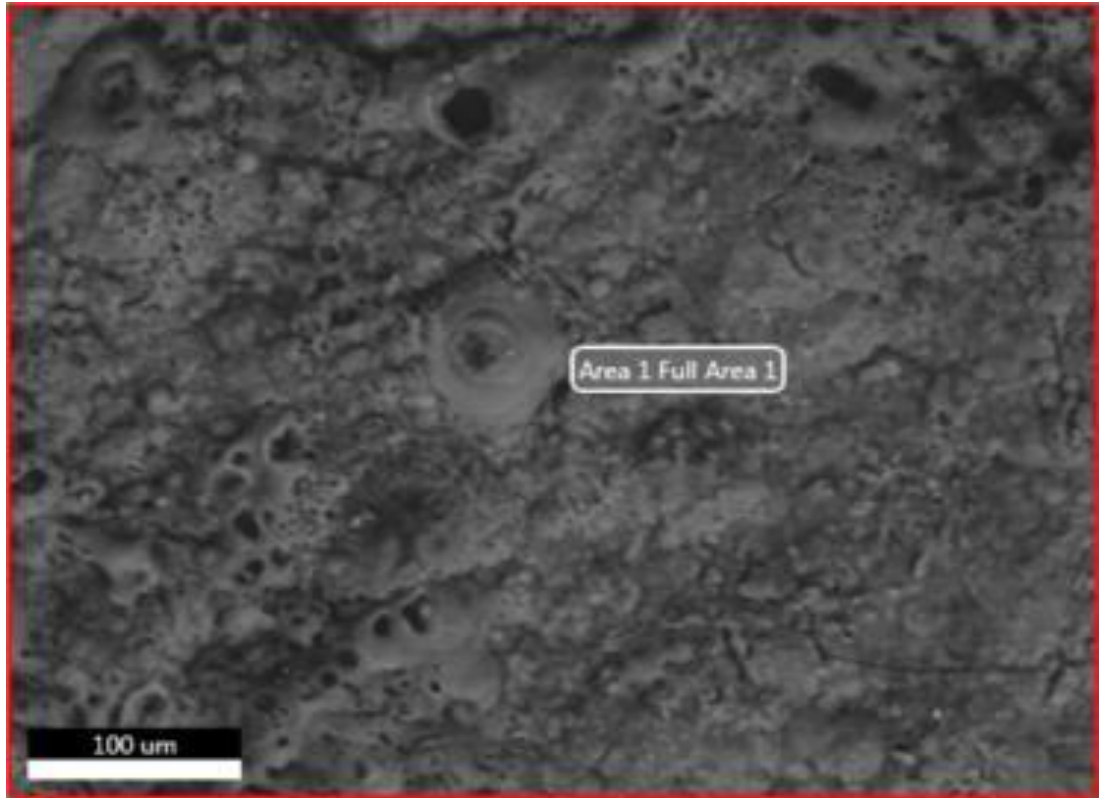


Şekil 5. 5 : Önce üçgen sonra dörtgen pulse parametrelerinin uygulandığı karma pulse gruplarına ait kaplama kalınlığı değerleri.

Dörtgen pulse gruplarında akım arttıkça kalınlığın düşmesinin sebebi, enerji artışı nedeniyle daha yüksek oranda malzeme kaybı yaşanması ve altlıktan da elektroda kütle transferinin gerçekleşmesinin olduğu düşünülmüştür. Grafiklerden görüldüğü üzere kaplama kalınlığı açısından 100 A 50 μ s'de 2 tur kaplama en yüksek kaplama kalınlığı sonuçlarını vermiştir.

5.1.2 Mikro ark oksidasyon için en uygun çözeltinin belirlenmesi

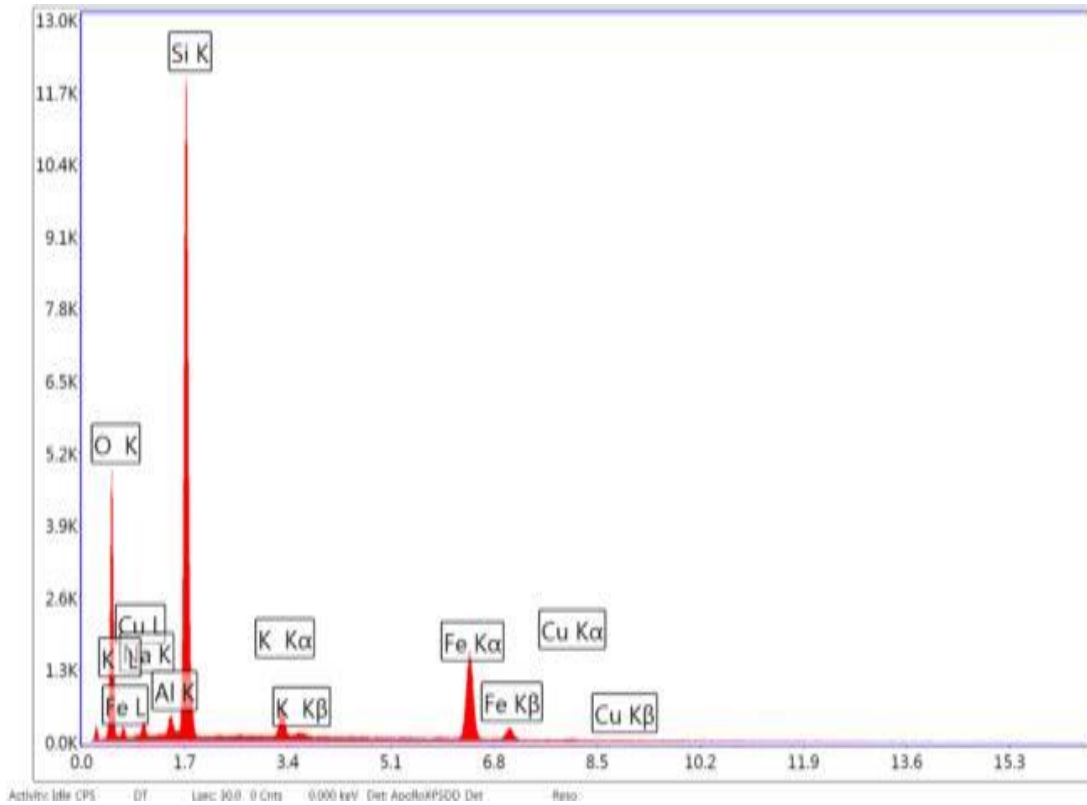
Hazırlanan tüm MAO çözeltilerinde distile su kullanılmıştır. 2 g/l KOH ve 10 g/l Na_2SiO_3 kullanılmış çözeltide, literatür araştırmaları sonucu belirlenerek, katot voltajı 200 V, anot voltajı 600 V, katot akımı sınır değeri 54 A, anot akımı sınır değeri 40 A, katot uygulama süresi 400 μ s, anot uygulama süresi 800 μ s ve bekleme süresi 500 μ s seçilmiş ve 60 dakika MAO uygulanmış deneysel çalışmaların sonucunda Şekil 5.6'daki bölgeden elde edilen EDX sonuçları Çizelge 5.2 ve Şekil 5.7'de verilmiştir.



Şekil 5. 6 : 2 g/l KOH ve 10 g/l Na_2SiO_3 içeren çözeltinin kullanıldığı numunenin SEM ile çekilmiş yüzey görüntüsü.

Çizelge 5. 2 : 2 g/l KOH ve 10 g/l Na₂SiO₃ içeren çözeltinin kullanıldığı numunenin EDX analizi sonuçları.

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Net Int. Error
O K	44.88	62.72	982.06	0.01
CuL	1.28	0.45	14.79	0.15
NaK	2.9	2.82	75.67	0.04
AlK	1.24	1.02	94.93	0.04
SiK	32.1	25.55	3191.39	0
K K	2.27	1.3	202.4	0.03
FeK	15.33	6.14	745.21	0.01

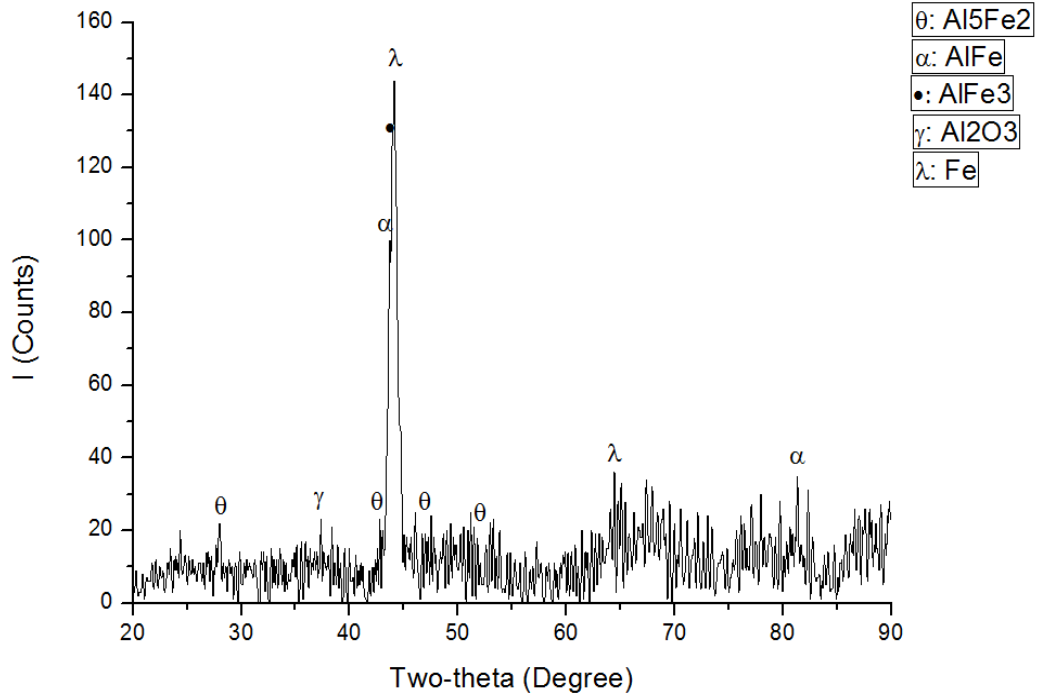


Şekil 5. 7 : 2 g/l KOH ve 10 g/l Na₂SiO₃ içeren çözeltinin kullanıldığı numunenin EDX analizinin grafiği.

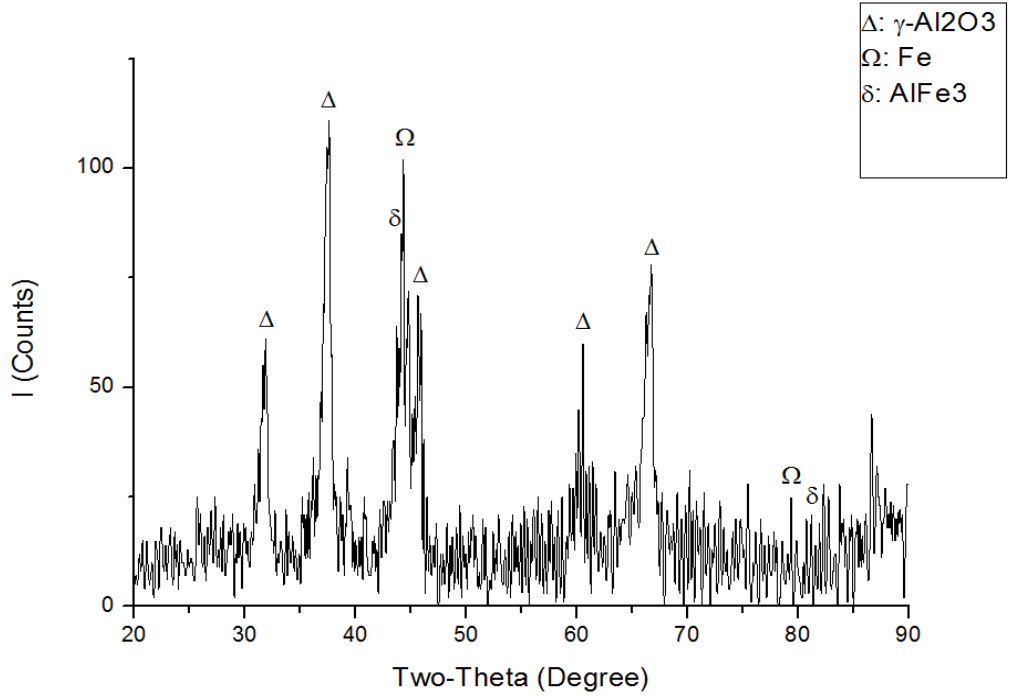
SEM/EDX verileri de göstermektedir ki KOH ve Na₂SiO₃ kullanılan çözelti istenilen sonuçları vermemektedir. Zira EDX sonuçlarında, alüminyum ve oksijen miktarı çok düşük seyredirken buna karşılık silisyumlu içeriğin yüksekliği belirlenerek, bu sonuçlar doğrulanmıştır. Kaplamaya uygulanan XRD analizi sonuçları da kayda değer pikler vermemiştir, yani kristal yapıda alüminyum oksitleri elde edilmesi söz konusu değildir.

Ardından 4 g/l Na₃PO₄ ve 8g/l NaAlO₂ kullanılmış çözeltide literatür araştırmaları sonucu belirlenerek, katot voltajı 200 V, anot voltajı 500 V, katot akımı sınır değeri

75 A, anot akımı sınır değeri 45 A, katot uygulama süresi 700 μ s, anot uygulama süresi 400 μ s ve bekleme süresi 500 μ s seçilmiş elektrik parametreleriyle 20 dakika MAO uygulanmış deneysel çalışmaların sonucunda elde edilen XRD grafikleri şekildeki gibidir.



Şekil 5. 8 : ESD ile alüminyum (Al) kaplanmış çelik numunenin XRD sonucu.



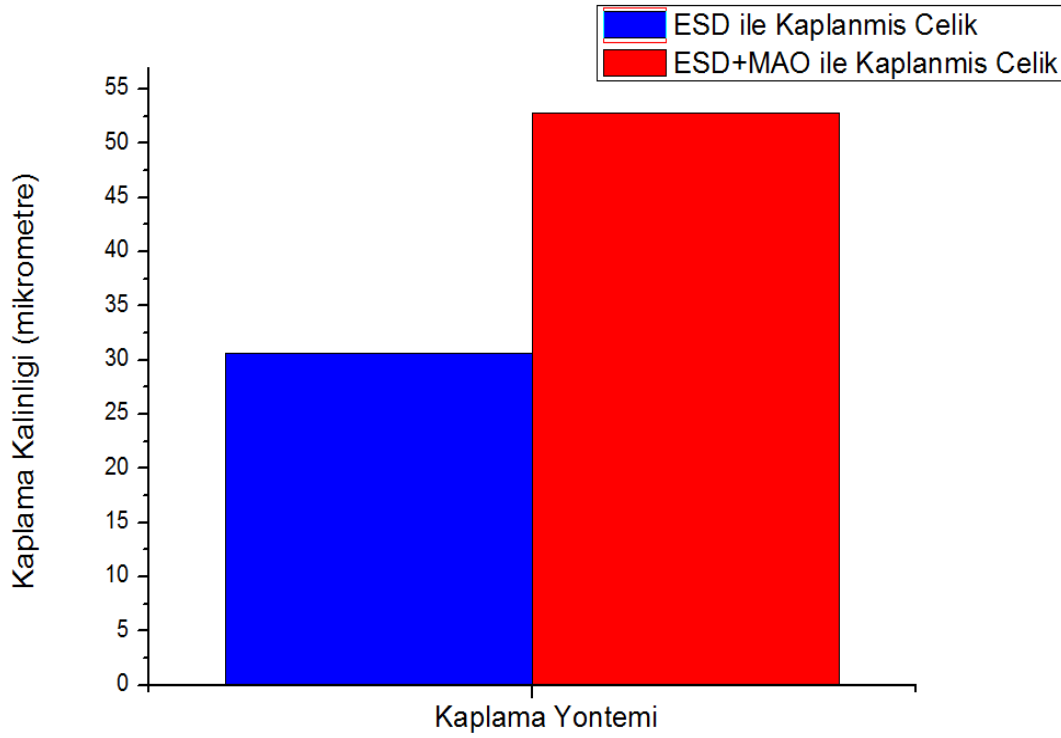
Şekil 5. 9 : ESD ile alüminyum (Al) kaplanmış ve ardından ve MAO uygulanmış çelik numunenin XRD sonucu.

4 g/l Na_3PO_4 ve 8g/l NaAlO_2 çözeltisinin uygulanmasıyla yüzeyde oksit oluşumu ve kristal yapılı yüzey belirlenmiştir.

5.2 Yüzey Karakterizasyonu

5.2.1 Kaplama kalınlığı değerleri

ESD ve ESD+MAO kaplı yüzeylere ait kaplama kalınlığı değerleri Şekil 5.10'da verilmiştir.

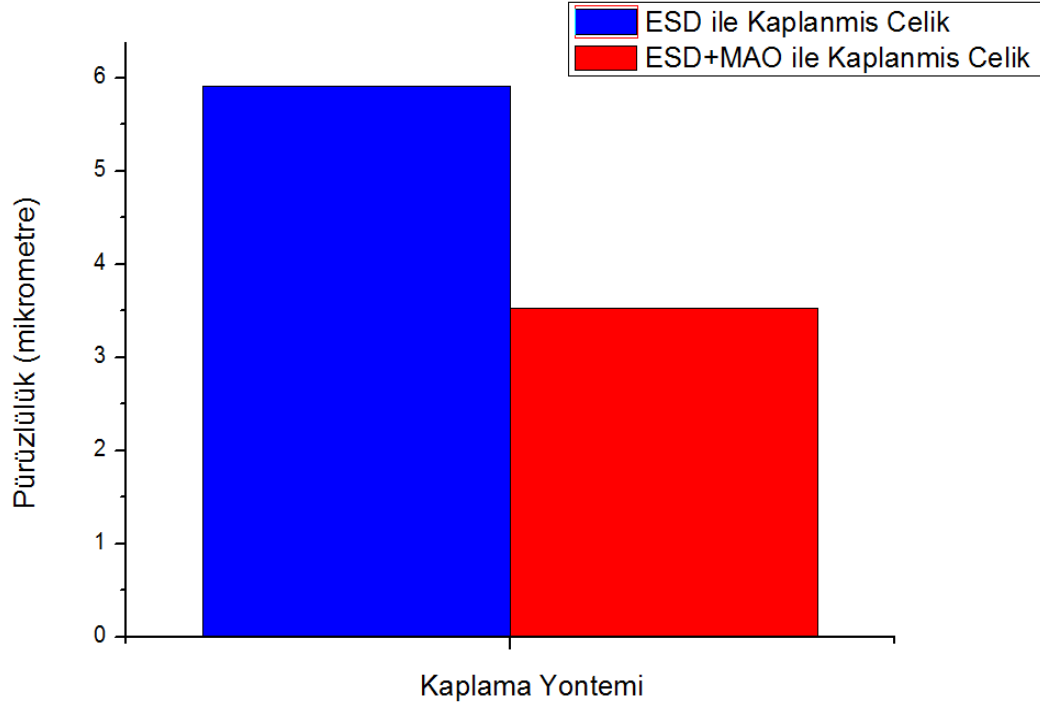


Şekil 5. 10 : ESD ve ESD+MAO yöntemleriyle elde edilen kaplamaların kalınlık grafikleri.

ESD+MAO ile kaplanmış numunenin kaplama kalınlığı 50 μm 'nin üzerinde, yalnızca ESD ile kaplanmış numunenin kaplama kalınlığı ise 30 μm civarında belirlenmiştir.

5.2.2 Kaplama pürüzlülüğü değerleri

ESD ve ESD+MAO kaplı yüzeylere ait kaplama pürüzlülüğü değerleri Şekil 5.11’de verilmiştir.



Şekil 5. 11 : ESD ve ESD+MAO yöntemleriyle elde edilen kaplamaların pürüzlülük grafikleri.

ESD ile kaplanmış çeliğin pürüzlülüğünün ESD+MAO ile kaplanmış çeliğinkinin yaklaşık 1,5 katı kadar olduğu bulunmuştur.

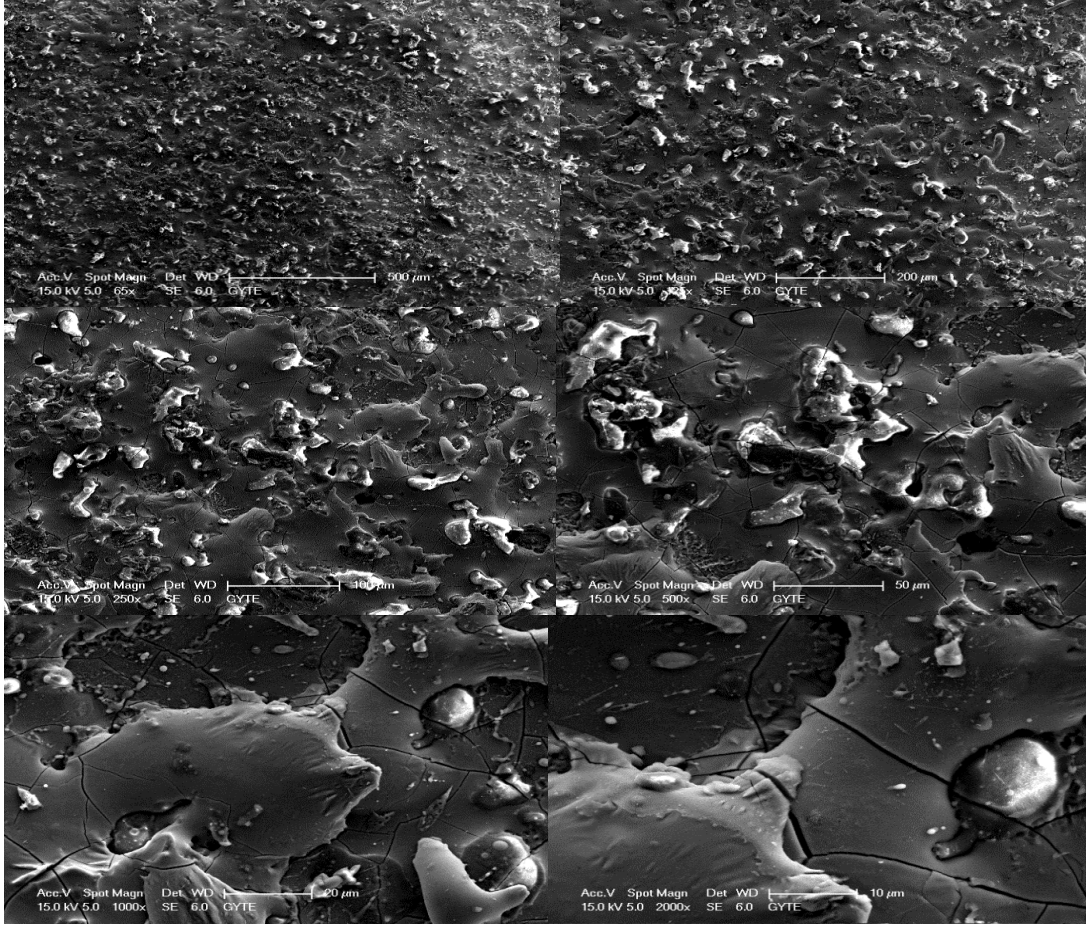
5.2.3 XRD verileri

İstenilen sonuçları sağlamış olan 100 A 50 μ s ESD prosesi ve 4 g/l Na_3PO_4 ve 8g/l NaAlO_2 çözeltisinde gerçekleştirilmiş MAO prosesi XRD verileri sırasıyla Şekil 5.8 ve Şekil 5.9’da verilmiştir.

5.2.4 SEM/EDX sonuçları

ESD uygulanmış numuneye ait 65x, 125x, 250x, 500x, 1000x ve 2000x büyütmede verilmiş olan SEM sonuçları Şekil 5.12’de verilmiştir.

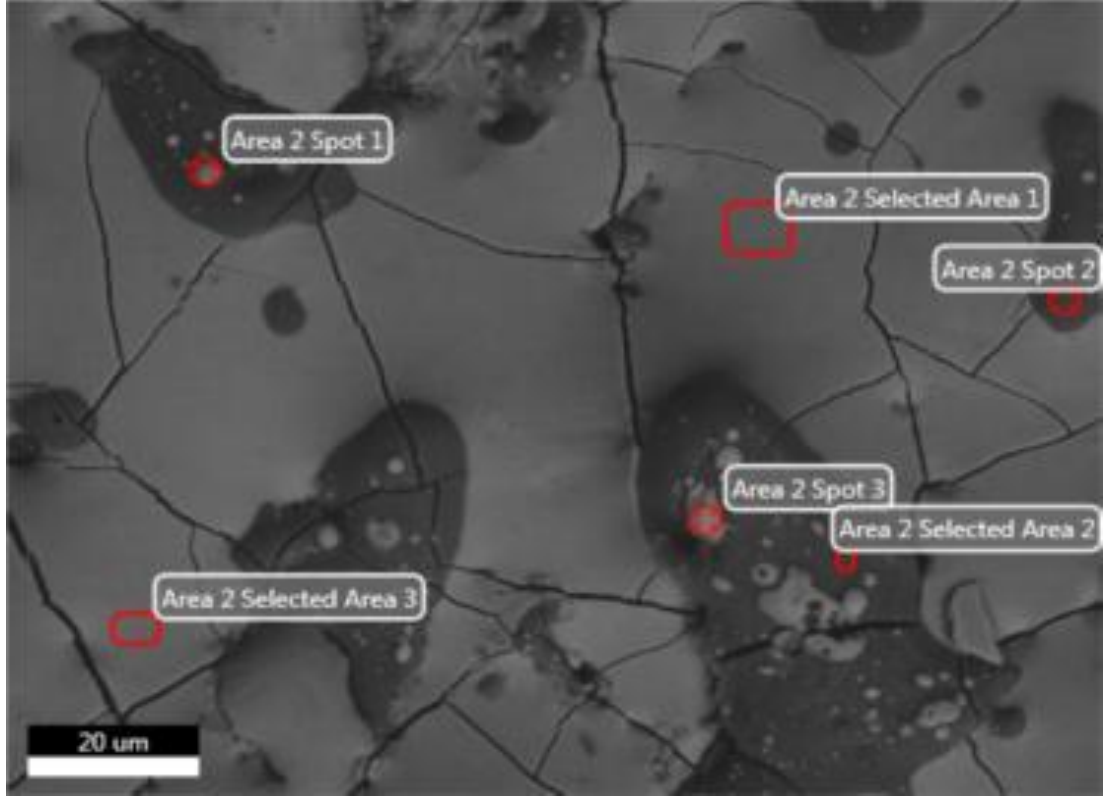
Yine aynı yüzeyden alınmış Şekil 5.13’deki bölgeye ait EDX dataları Çizelge 5.3’de, görüntüleri ise Şekil 5.14’de verilmiştir.



Şekil 5. 12 : ESD uygulanmış numuneye ait üst soldan itibaren aşağı doğru sırasıyla 65x, 125x, 250x, 500x, 1000x ve 2000x büyütmede verilmiş olan SEM sonuçları.

ESD prosesi esnasında ergiyerek altlık malzemeye düşen splash'ların (damlacıkların) değişik büyütmelerde görüntüleri görülmektedir. Numuneye yaklaştıkça yüzey üzerindeki pürüzlülük ve hızlı soğuma sonucu oluşan termal çatlaklar daha belirgin olarak görülmektedir.

Yine aynı yüzeyden alınmış Şekil 5.15'deki bölgelere ait EDX ve mapping dataları Çizelge 5.4'de, görüntüleri ise Şekil 5.17'de verilmiştir.

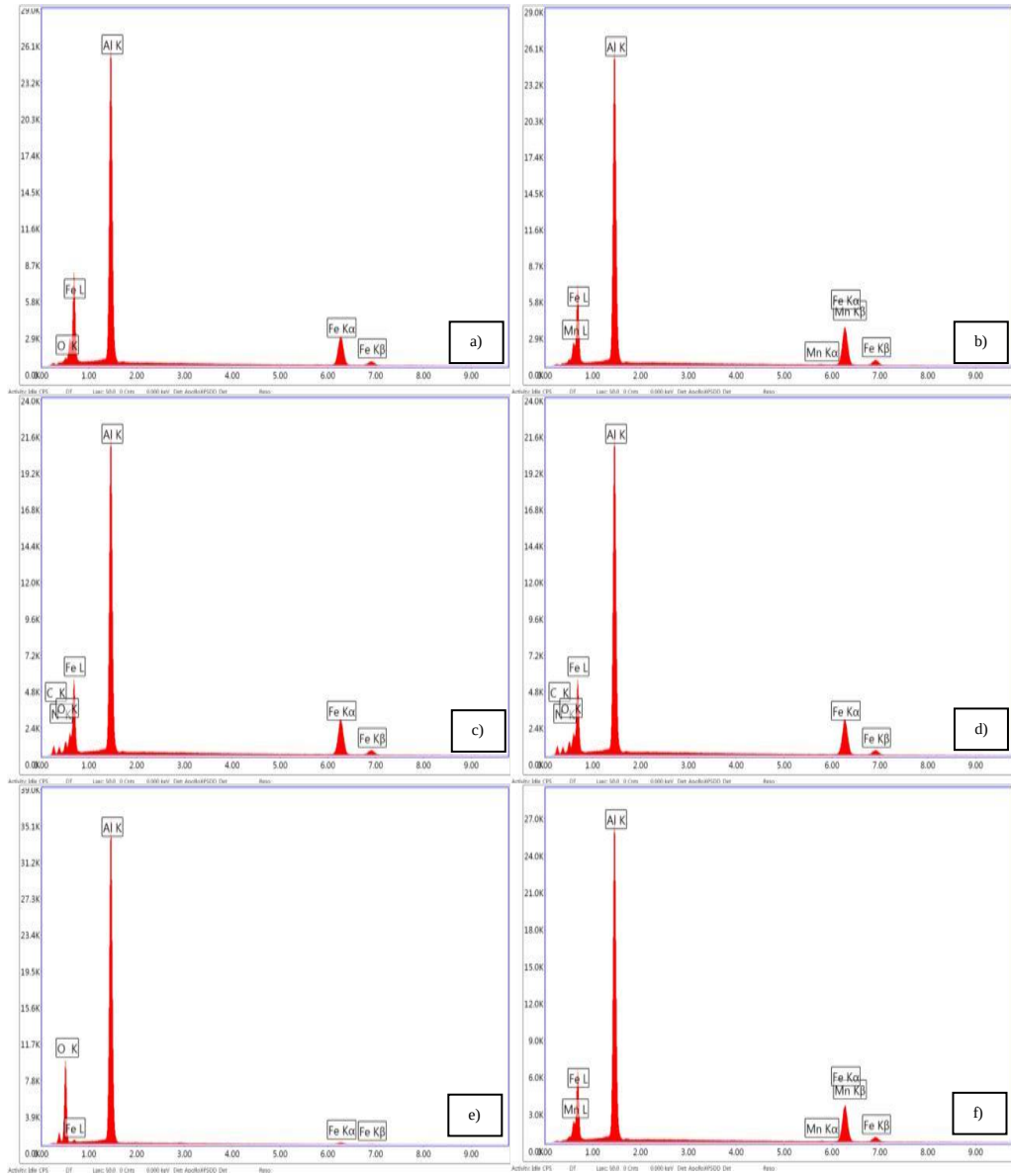


Şekil 5. 13 : ESD uygulanmış numuneye ait EDX analizinin yapılacağı bölgelerin SEM görüntüsü.

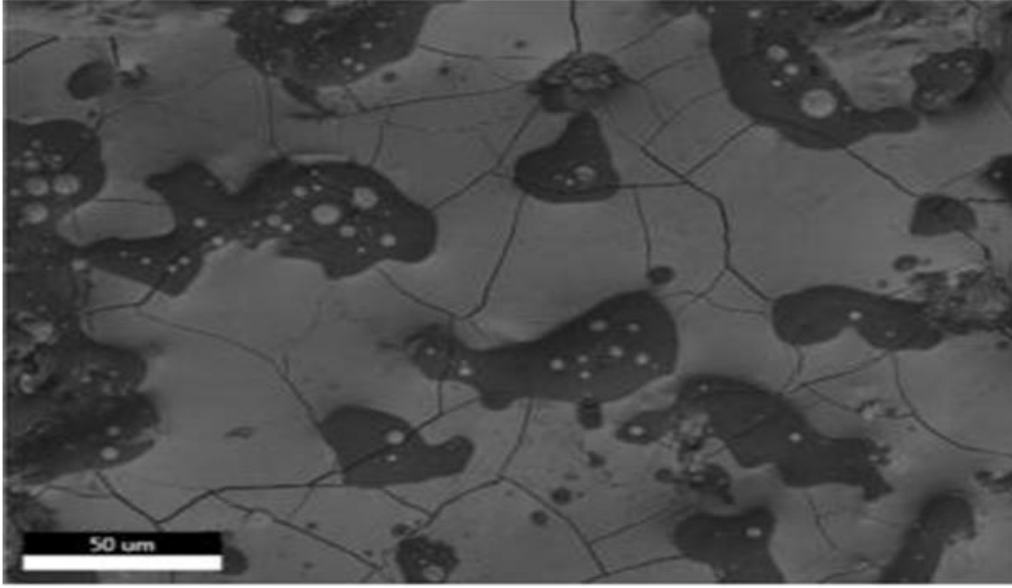
Yüzeyden alınan EDX verilerinde demir ve alüminyum tespit edilmiştir. Bu da XRD verileriyle de doğrulanmış olan demir-alüminyum intermetaliklerinin oluştuğunun kanıtıdır. Öte yandan lokal olarak oksijen ve azot da EDX analizinde tespit edilmiştir. Bunun sebebi ESD işleminin atmosferik bir ortamda gerçekleşmesi, koruyucu ortam kullanılmamasıdır.

Çizelge 5. 3 : ESD uygulanmış numuneye ait EDX analizi sonuçları.

Element	Ağırlık %	Atomik Oran %	Net Int.	Net Int. Error
Spot 1				
O K	2.2	4.69	69.91	0.03
AlK	54.95	69.23	4021.83	0
FeK	42.85	26.08	649.96	0.01
Selected Area 1				
AlK	50.41	67.78	4048.77	0
MnK	0.34	0.22	7.38	0.56
FeK	49.26	32	860.35	0.01
Spot 2				
O K	31.32	43.96	922.31	0.01
AlK	66.09	55	5431.05	0
FeK	2.59	1.04	34.11	0.12
Spot 3				
C K	9.61	21.63	65.7	0.02
N K	6.12	11.81	52.46	0.03
O K	3.61	6.11	100.31	0.02
AlK	41.3	41.4	3345.08	0
FeK	39.36	19.06	658.67	0.01
Selected Area 2				
O K	33.98	47.02	1090.8	0
AlK	63.24	51.88	5451.94	0
FeK	2.77	1.1	38.74	0.1
Selected Area 3				
AlK	51.51	68.73	4111.53	0
MnK	0.44	0.29	9.47	0.36
FeK	48.05	30.98	826.66	0.01

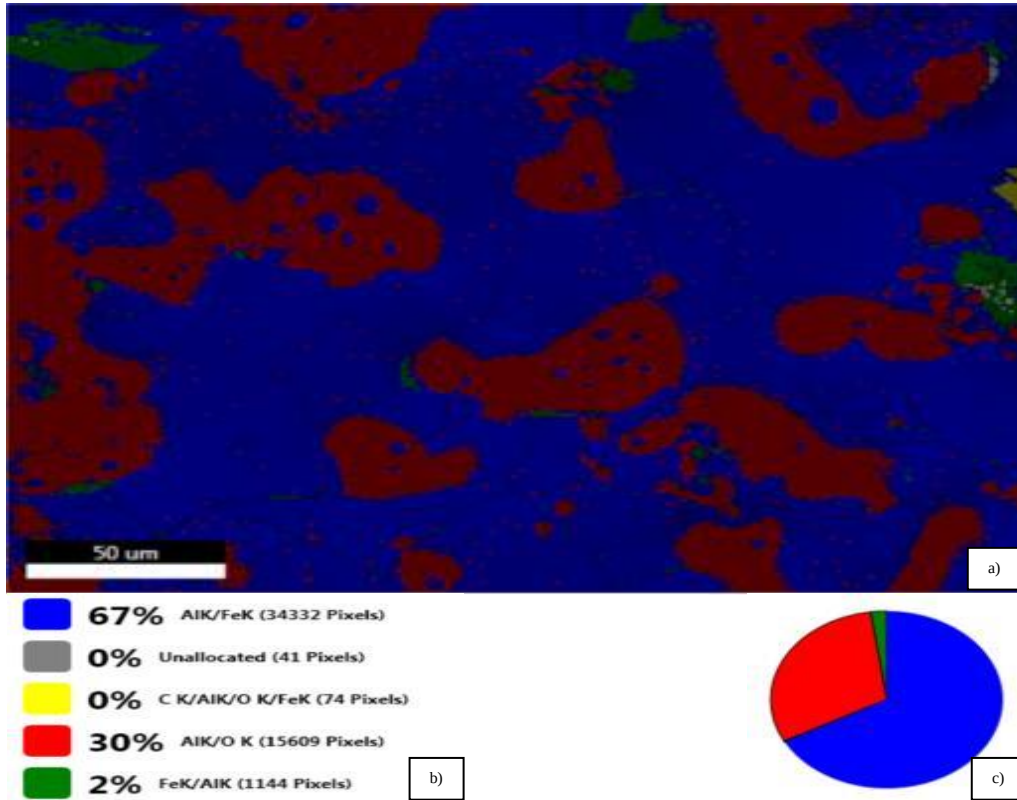


Şekil 5. 14 : ESD uygulanmış numunede a) Spot 1 bölgesine b) Selected Area 1 bölgesine c) Spot 2 bölgesine d) Spot 3 bölgesine e) Selected Area 2 bölgesine f) Selected Area 3 bölgesine ait EDX analizi grafikleri.



Şekil 5. 15 : ESD uygulanmış numuneye ait mapping yapılacak bölgenin SEM görüntüsü.

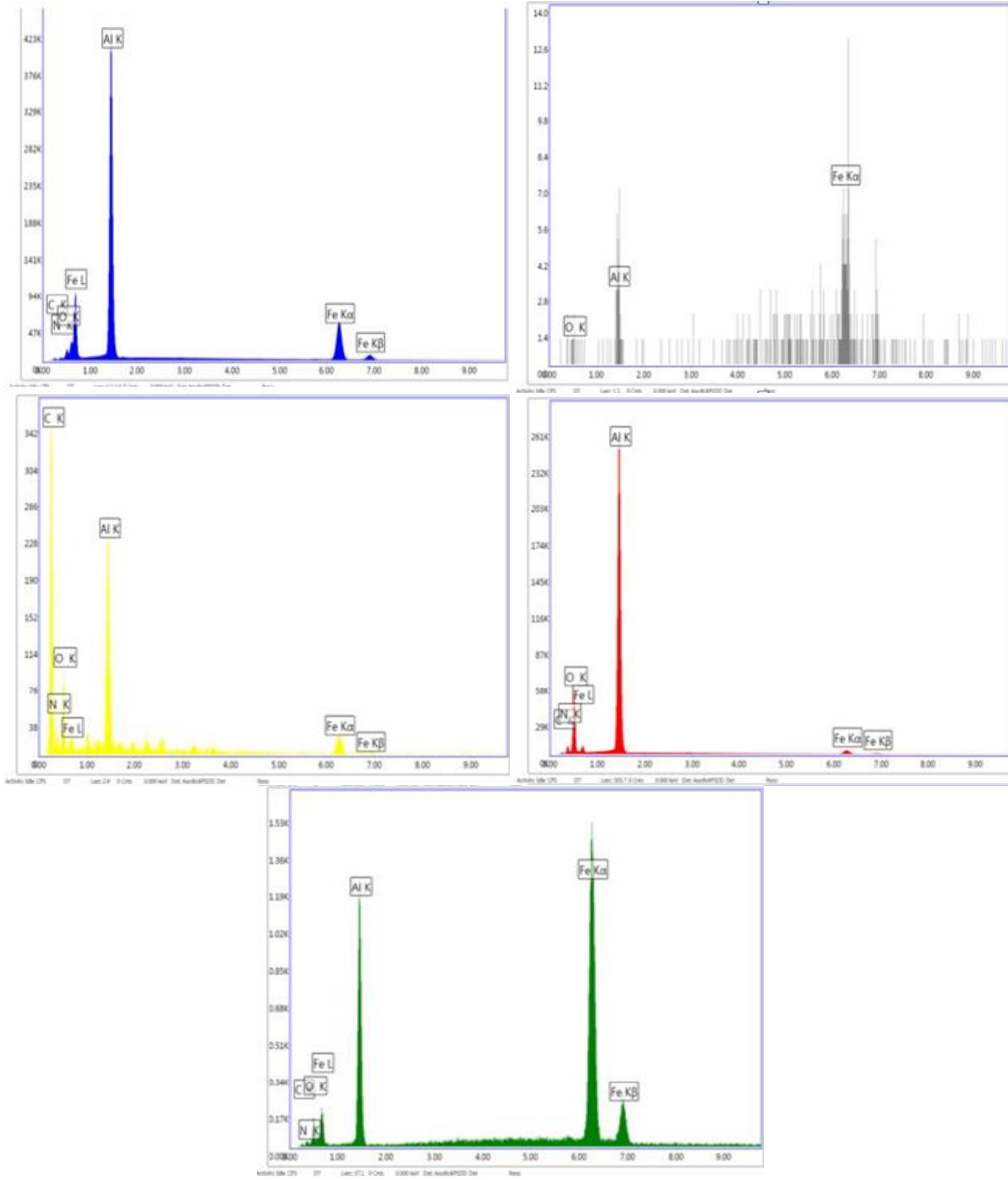
Çizelge 5.4'teki tabloda görülen değerlerden ve Şekil 5.17'deki mapping görüntüsünden de görüldüğü üzere demir ve alüminyum yüzeyde yoğun olarak bulunmakta, oksijen ve azotun yanı sıra çeliğin içerisinde bulunan karbona da yer yer rastlanmaktadır.



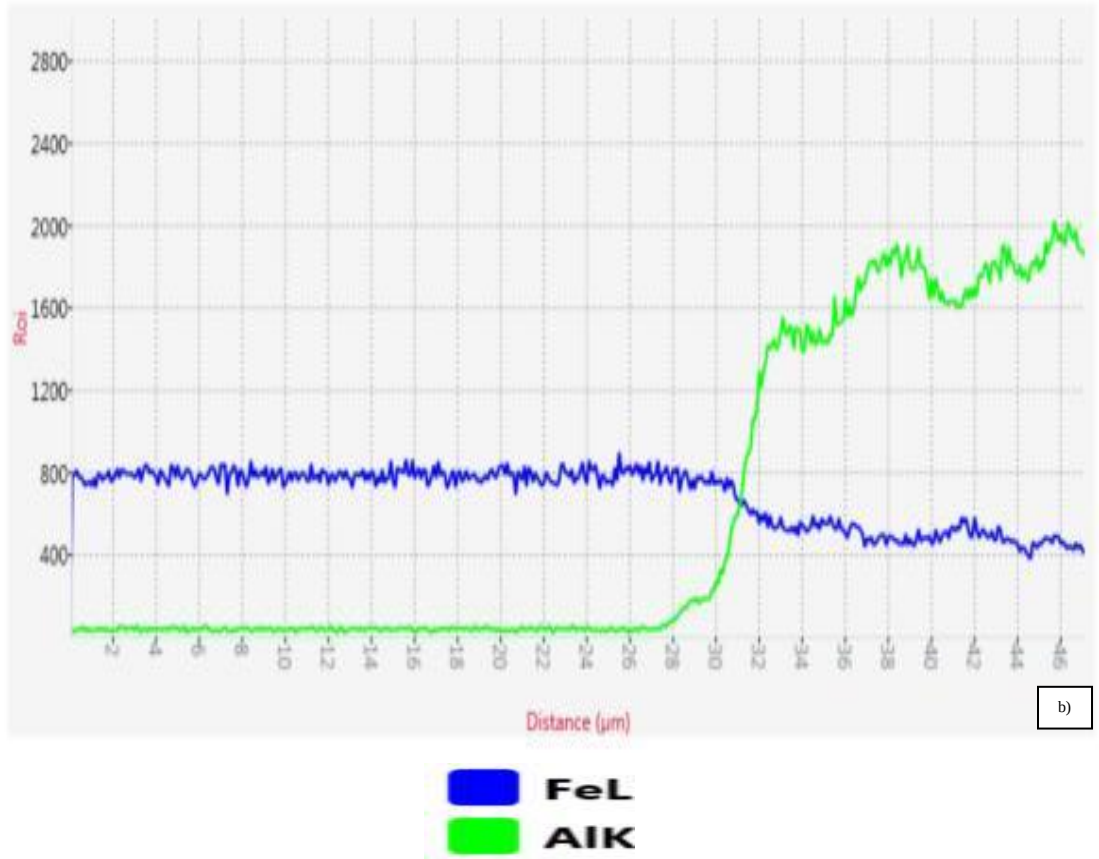
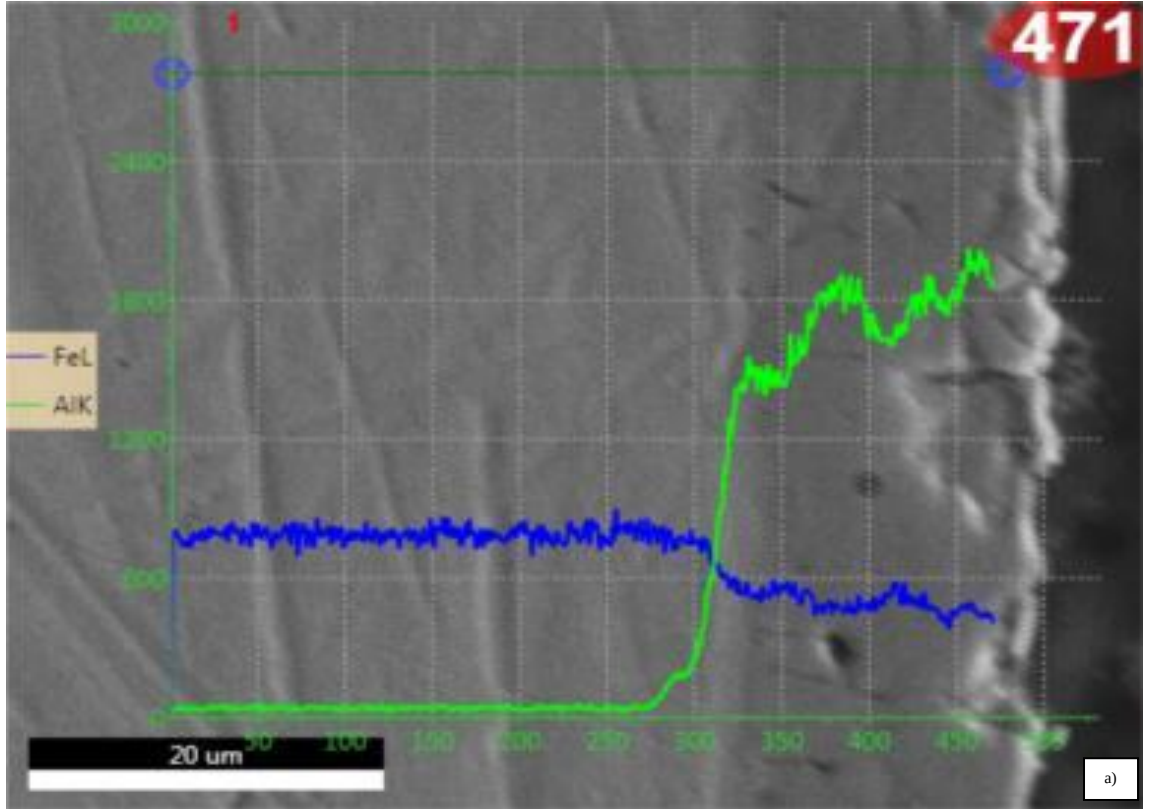
Şekil 5. 16 : a) ESD uygulanmış numuneye ait mapping görüntüsü b) mapping analiz verileri c) analiz değerlerinin dairesel dağılımı.

Çizelge 5. 4 : ESD uygulanmış numuneye ait mapping analizi sonuçları.

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Net Int. Error
AlK/FeK				
C K	2.34	6.46	11.2	0.02
N K	1.12	2.66	8.4	0.02
O K	2.48	5.14	66.8	0.01
AlK	47.32	58.06	2918.8	0
FeK	46.73	27.7	620.1	0
Unallocated				
C K	1.26	4.65	0.8	1
N K	2.67	8.45	2.2	1
O K	2.13	5.89	5.4	0.57
AlK	7.62	12.51	27.9	0.23
FeK	86.33	68.5	91.7	0.11
CK/AlK/OK/FeK				
C K	52.06	63.46	804.4	0.03
N K	14.42	15.07	58.8	0.12
O K	15.41	14.1	195.5	0.06
AlK	9.35	5.07	721.1	0.03
FeK	8.77	2.3	118.2	0.14
AlK/OK				
C K	2.31	4.08	10.6	0.02
N K	8.85	13.43	66.9	0.01
O K	27.99	37.21	616.8	0
AlK	54.23	42.75	3979.7	0
FeK	6.62	2.52	81.6	0.01
FeK/AlK				
C K	0.73	2.83	2.5	0.15
N K	0.84	2.8	4.2	0.12
O K	1.3	3.76	21	0.05
AlK	11.17	19.21	255.2	0.01
FeK	85.96	71.41	565	0.01

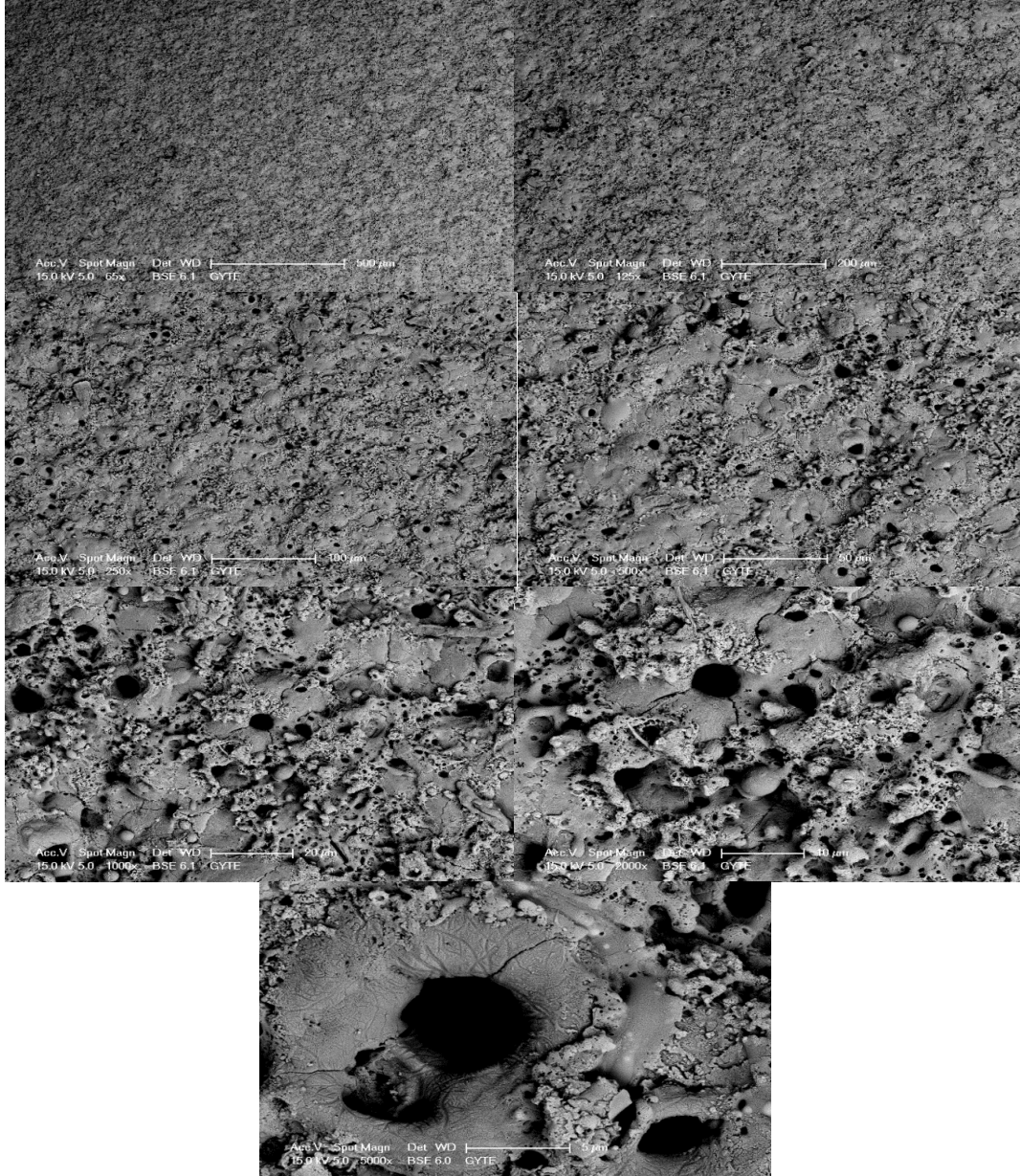


Şekil 5. 17 : ESD uygulanmış numuneye ait mapping datalarının grafiği (soldan sağa ve yukarıdan aşağı çizelgedeki sırasıyla).



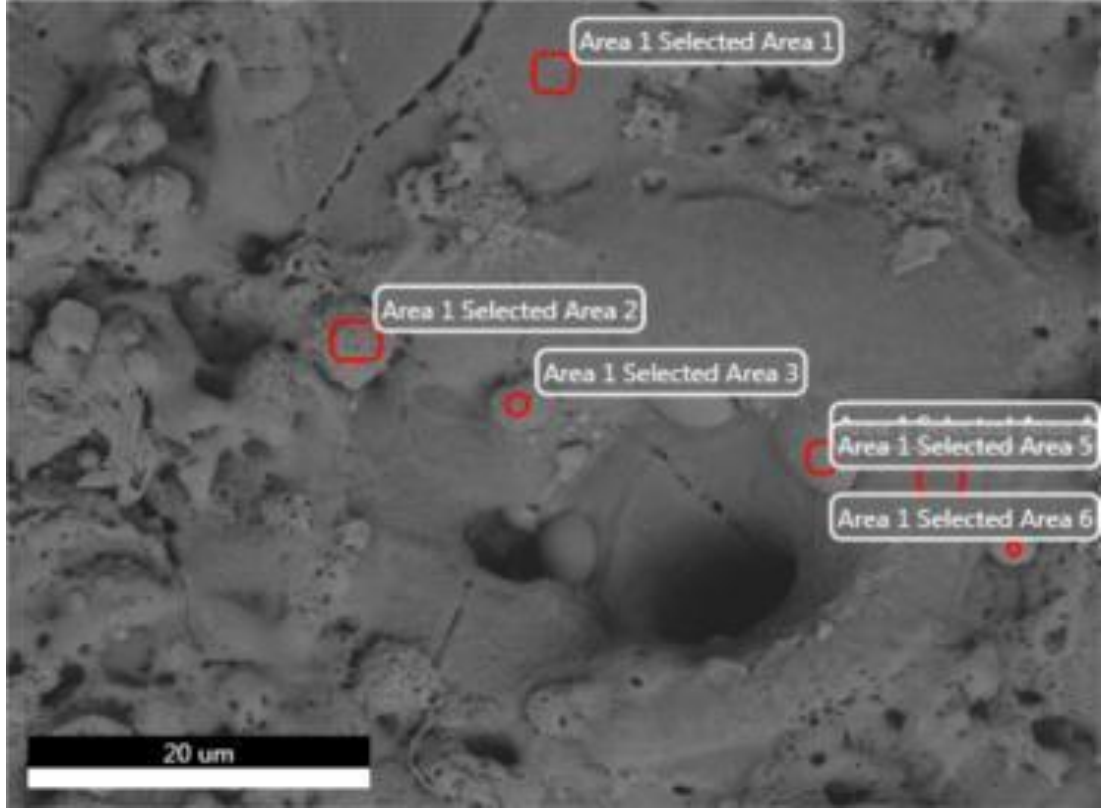
Şekil 5. 18 : a) ESD uygulanmış numuneden alınan yan kesit görüntüsü ve b) yan kesitin çizgisel EDX analizi.

Kaplamadaki demir ve alüminyum miktarına bağlı olarak Şekil 5.18’de yer alan çizgisel EDX görüntüsü ve grafiğinde kaplamanın başladığı noktadan itibaren meydana gelen demir miktarındaki azalış ve alüminyum oluşumu ve miktarındaki artış verilmiştir.



Şekil 5. 19 : ESD+MAO uygulanmış numuneye ait üst soldan itibaren aşağı doğru sırasıyla 65x, 125x, 250x, 500x, 1000x, 2000x ve 5000x büyütmede verilmiş olan SEM sonuçları.

Şekil 5.19 ve Şekil 5.20’de mikro arkların oluşturduğu boşluklu yüzey yapısı görülmektedir. Mikro arkların oluşturduğu boşluklar büyütme oranı arttıkça daha net olarak görülmektedir. ESD’de olduğu gibi hızlı soğuma sonucu oluşan çatlaklar da görülmektedir. Boşlukların etrafında ergiyerek yüzeye çıkan metaller bulunmaktadır.

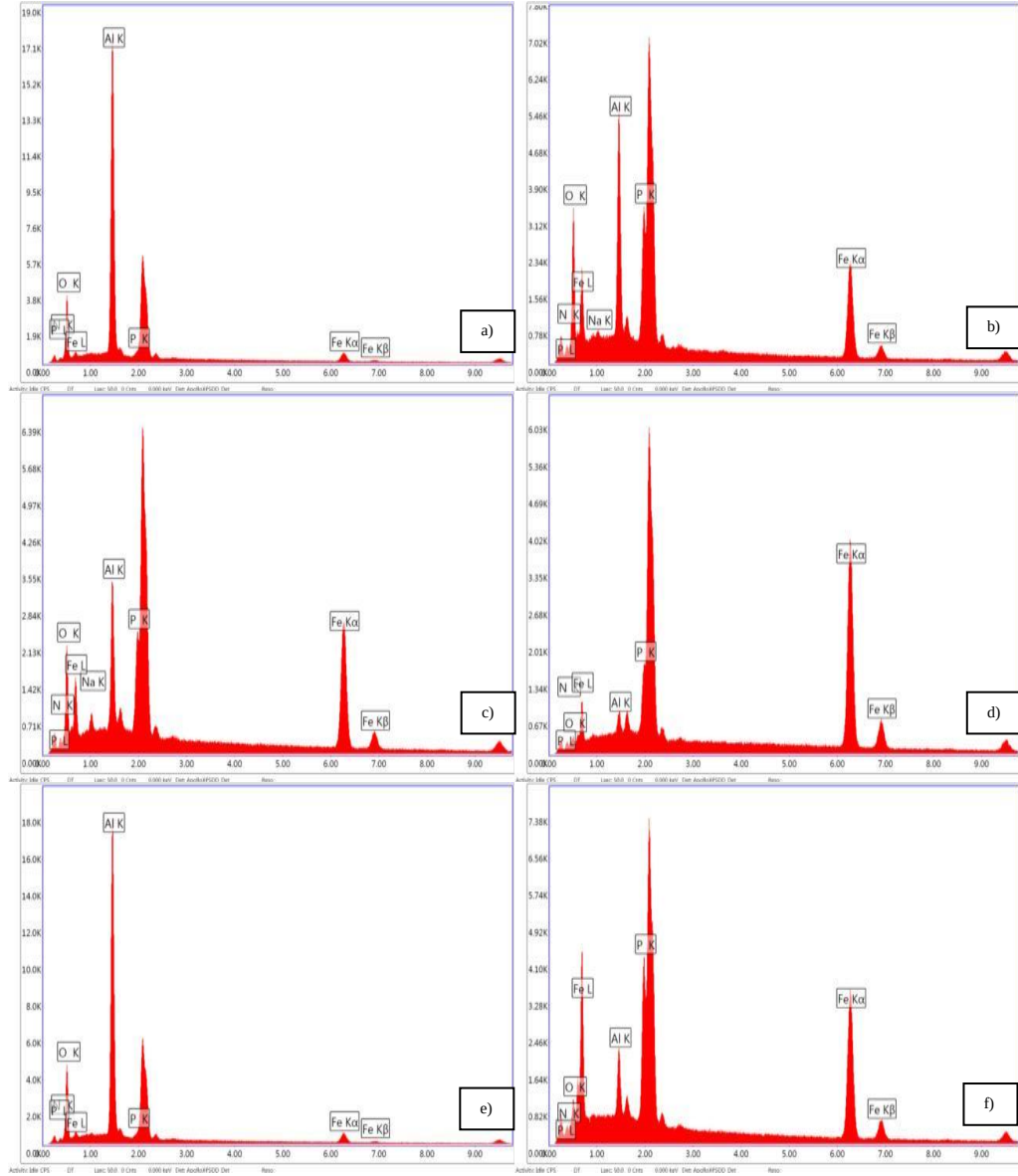


Şekil 5. 20 : ESD+MAO uygulanmış numuneye ait EDX analizinin yapılacağı bölgelerin SEM görüntüsü.

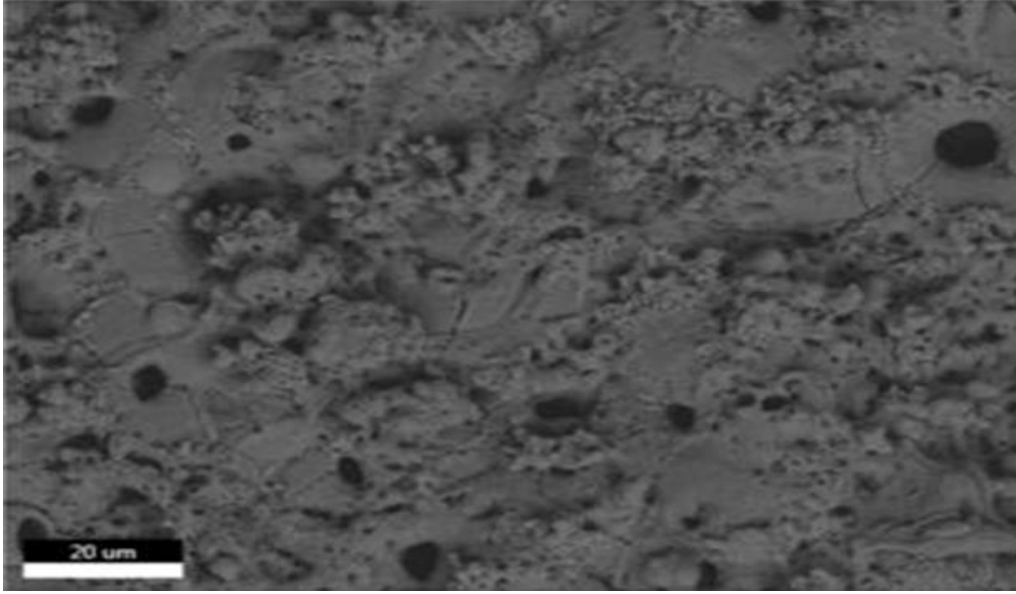
Yüzeyin Şekil 5.20’de görülen çeşitli noktalarından alınan EDX analizi verileri Çizelge 5.5’de yer almıştır. Görüldüğü üzere demir ve alüminyumun yanı sıra mikro ark oksidasyonla elde edilmeye çalışılan oksijen de yapıda mevcuttur. Bunların yanı sıra çözeltide yer alan sodyum, fosfor gibi maddeler de yer yer yapıda mevcuttur ve bu EDX sonuçlarında belirlenmiştir.

Çizelge 5. 5 : ESD+MAO uygulanmış numuneye ait EDX analizi sonuçları.

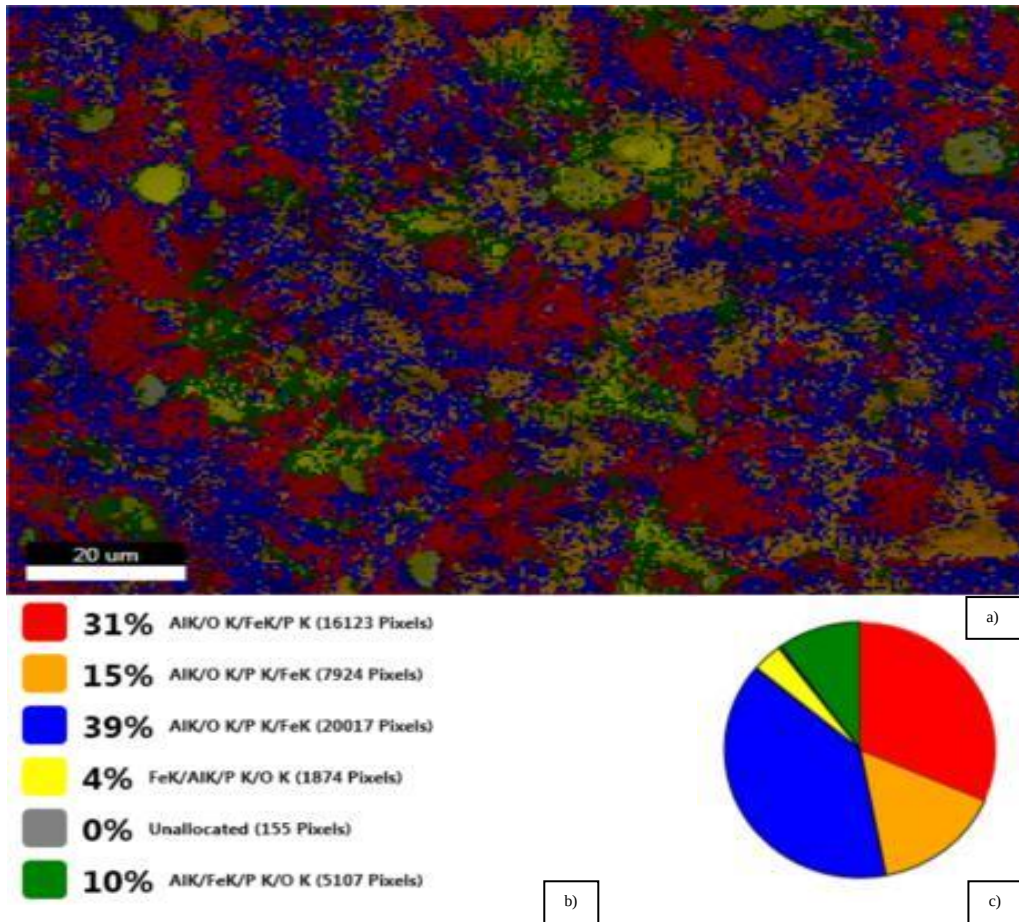
Elemen t	Weigh t %	Atomi c %	Net Int.	Net Int. Erro r	Elemen t	Weigh t %	Atomi c %	Net Int.	Net Int. Erro r
Selected Area 1					Selected Area 2				
N K	1.6	2.85	7.76	0.23	N K	2.94	6.49	23.47	0.09
O K	22.58	35.12	403.71	0.01	O K	14.47	27.98	380.47	0.01
AlK	53.02	48.91	2689.5 6	0	NaK	5.08	6.83	127.46	0.02
P K	8.25	6.63	272.9	0	AlK	15.17	17.4	806.4	0.01
FeK	14.55	6.48	128.86	0.03	P K	15.18	15.17	760.37	0
					FeK	47.17	26.14	586.67	0.01
Selected Area 3					Selected Area 4				
N K	1.37	3.49	10.87	0.17	N K	0.52	1.82	4.56	0.37
O K	8.62	19.27	231.34	0.01	O K	0.58	1.79	17.06	0.09
NaK	6.43	10.01	135.83	0.02	AlK	2.36	4.31	101.3	0.02
AlK	10.69	14.18	495.81	0.01	P K	9.66	15.38	462.61	0
P K	12.33	14.24	576.61	0	FeK	86.89	76.71	1079.4 9	0.01
FeK	60.57	38.81	719.7	0.01					
Selected Area 5					Selected Area 6				
N K	1.94	3.37	10.47	0.2	N K	3.88	11.01	34.17	0.06
O K	25.29	38.52	495.51	0.01	O K	3.88	9.63	106.61	0.03
AlK	50.84	45.93	2738.8 2	0	AlK	5.55	8.17	288.97	0.01
P K	7.42	5.84	265.47	0	P K	16.6	21.3	903.37	0
FeK	14.52	6.34	137.86	0.03	FeK	70.1	49.89	950.91	0.01



Şekil 5. 21 : ESD+MAO uygulanmış numunede a) Selected Area 1 b) Selected Area 2 c) Selected Area 3 d) Selected Area 4 e) Selected Area 5 f) Selected Area 6 bölgelerine ait EDX analizi grafikleri.



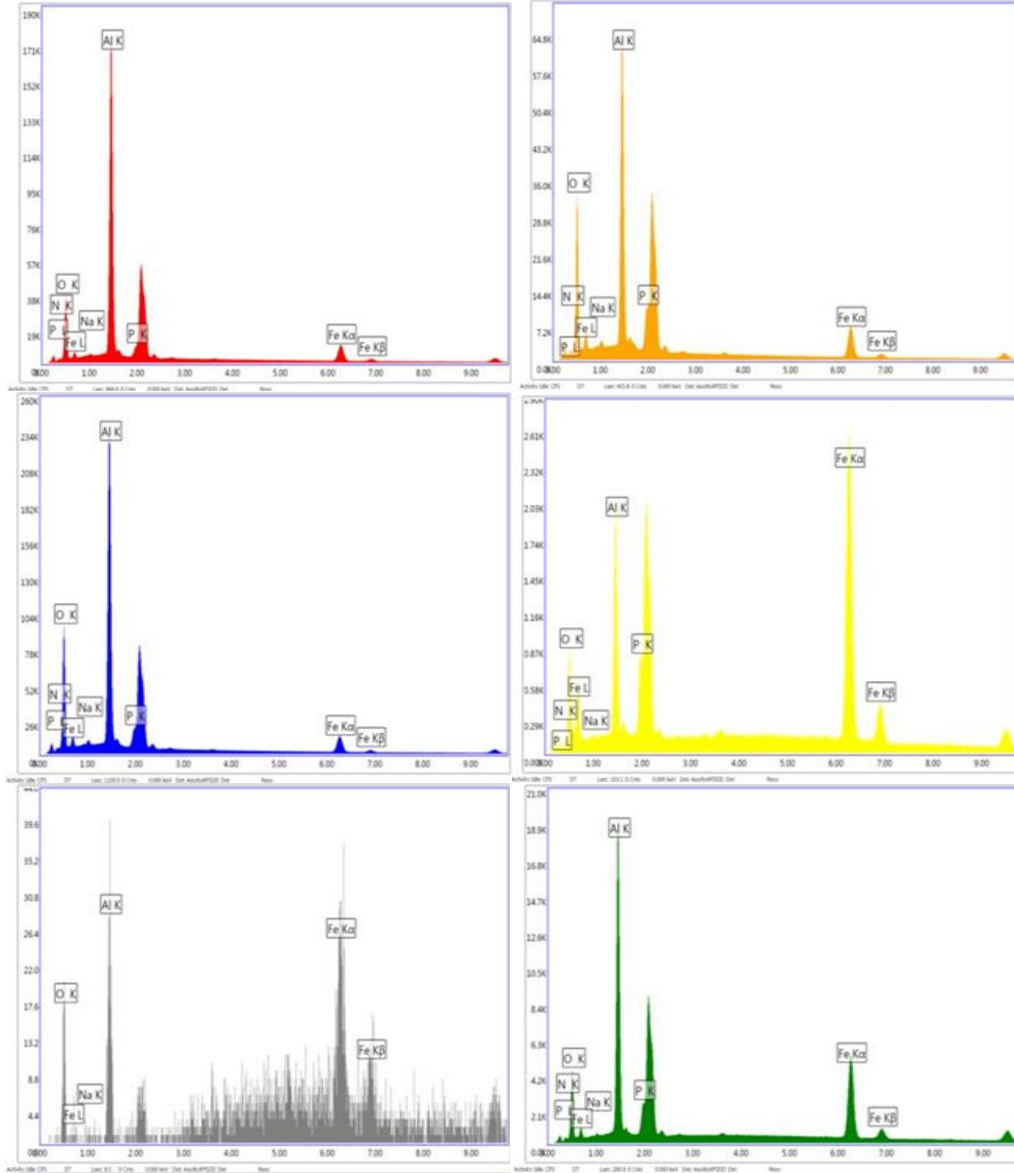
Şekil 5. 22 : ESD+MAO uygulanmış numuneye ait mapping yapılacak bölgenin SEM görüntüsü.



Şekil 5. 23 : a) ESD+MAO uygulanmış numuneye ait mapping görüntüsü b) mapping analiz verileri c) analiz değerlerinin dairesel dağılımı.

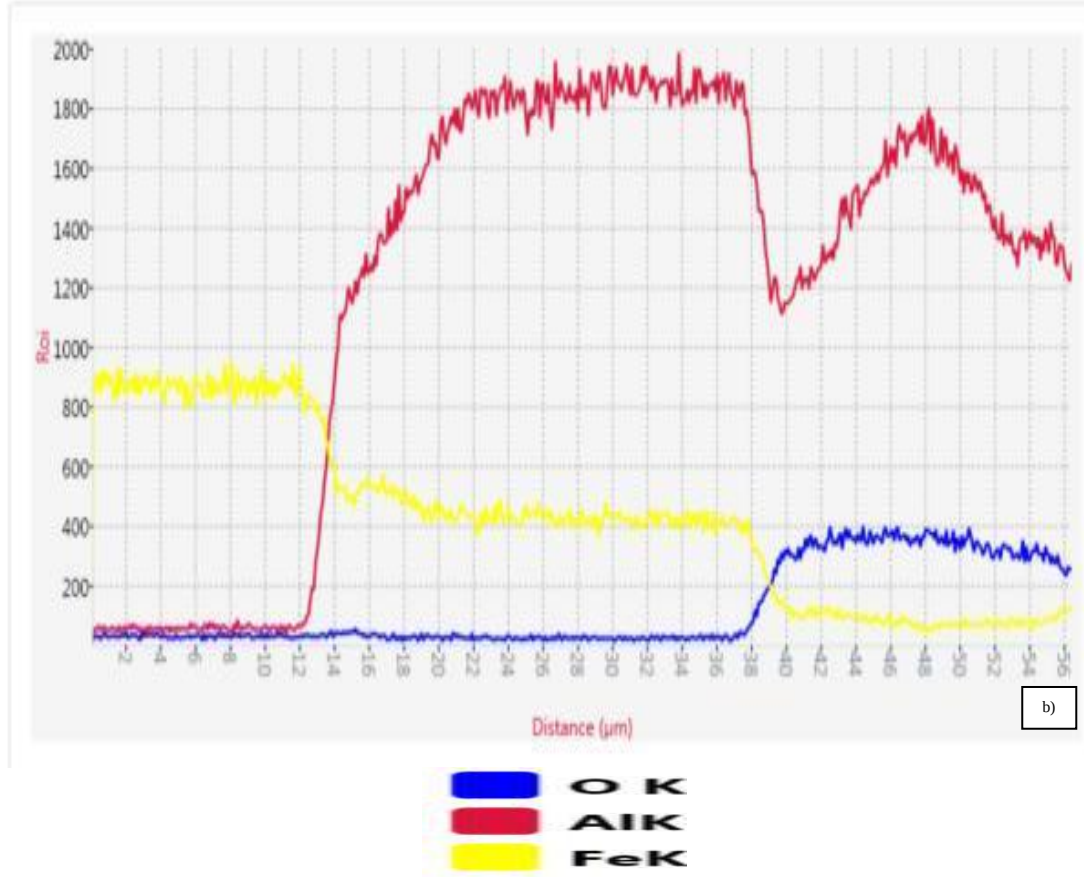
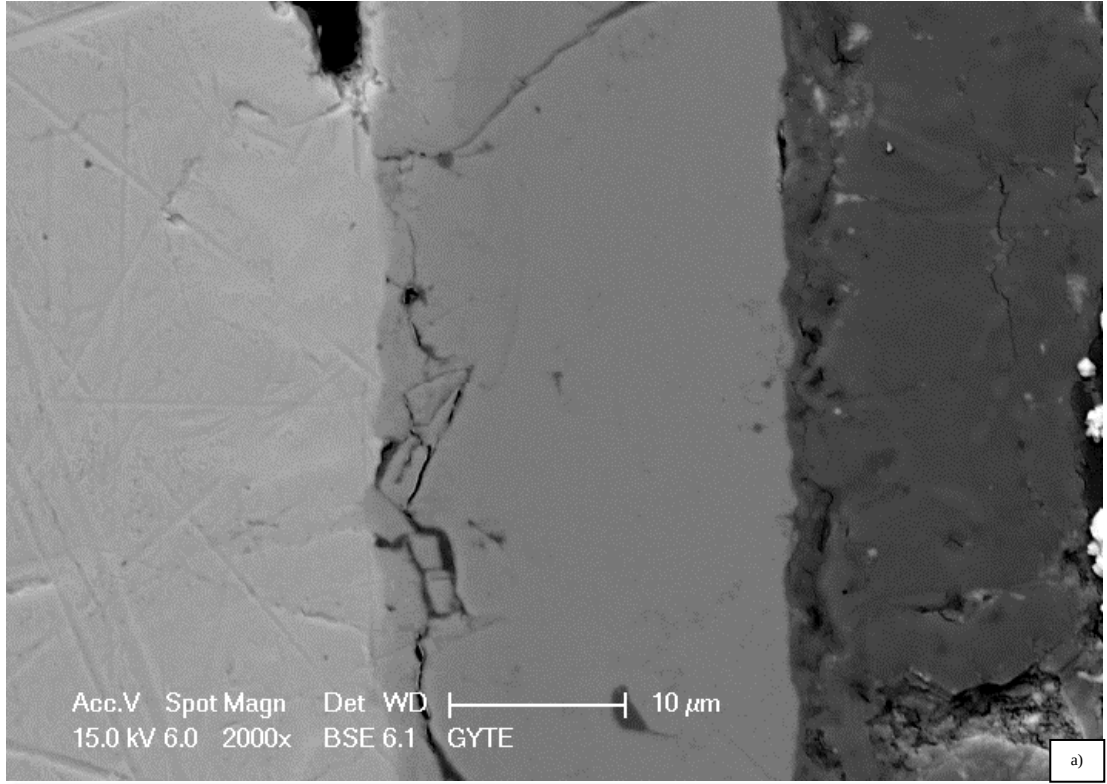
Çizelge 5. 6 : ESD+MAO uygulanmış numuneye ait mapping analizi sonuçları.

Eleme nt	Weig ht %	Atomi c %	Net Int.	Net Int. Erro r	Eleme nt	Weig ht %	Atomi c %	Net Int.	Net Int. Erro r
AlK/O K/FeK/P K					AlK/O K/P K/FeK				
N K	0.96	1.84	3.2	0.09	N K	3.62	6.49	17.8	0.03
O K	18.66	31.3	228.8	0	O K	26.81	42.07	432.7	0
NaK	0.76	0.89	12.6	0.03	NaK	2.93	3.2	55.9	0.01
AlK	48.21	47.96	1506. 8	0	AlK	30.26	28.16	1132. 5	0
P K	7.54	6.53	164.5	0	P K	10.3	8.35	309.7	0
FeK	23.87	11.47	140.3	0.01	FeK	26.08	11.73	197	0.01
AlK/O K/P K/FeK					FeK/AlK/P K/O K				
N K	1.73	3.02	8.1	0.03	N K	0.34	1.06	1.1	0.59
O K	28.76	43.86	479	0	O K	4.1	11.35	43.5	0.03
NaK	1.51	1.6	32	0.01	NaK	1.26	2.43	7.9	0.08
AlK	40.71	36.81	1631. 5	0	AlK	8.66	14.21	131.8	0.01
P K	7.96	6.27	232.8	0	P K	4.83	6.9	78.4	0.01
FeK	19.33	8.44	146.1	0.01	FeK	80.81	64.05	346.5	0.01
Unallocated					AlK/FeK/P K/O K				
N K	0.61	1.95	0.4	1	N K	0.34	0.86	1	0.44
O K	5.15	14.36	11.6	0.14	O K	8.36	18.49	83.3	0.01
NaK	0.6	1.16	0.7	0.91	NaK	0.77	1.19	6.4	0.07
AlK	8.61	14.24	26	0.1	AlK	27.76	36.42	514.9	0
P K	0.56	0.81	1.8	0.33	P K	6.38	7.3	104.7	0



Şekil 5. 24 : ESD+MAO uygulanmış numuneye ait mapping datalarının grafiği (soldan sağa ve yukarıdan aşağı çizelgedeki sırasıyla).

Çizelge 5.6'daki tabloda görülen değerlerden ve Şekil 5.24'deki mapping görüntüsünden de görüldüğü üzere demir, alüminyum ve oksijen yüzeyde yoğun olarak bulunmakta, fosfor ve sodyum da kısmen bulunmaktadır. Şekil 5.25'deki SEM görüntüsünde çelik altlık, ESD ve MAO kaplama tabakaları (soldan sağa) ayırt edilir biçimde görülmektedir; çizgisel EDX analizinde de her tabakadaki elementin cinsi ve oranı grafiklerle belirtilmiştir.



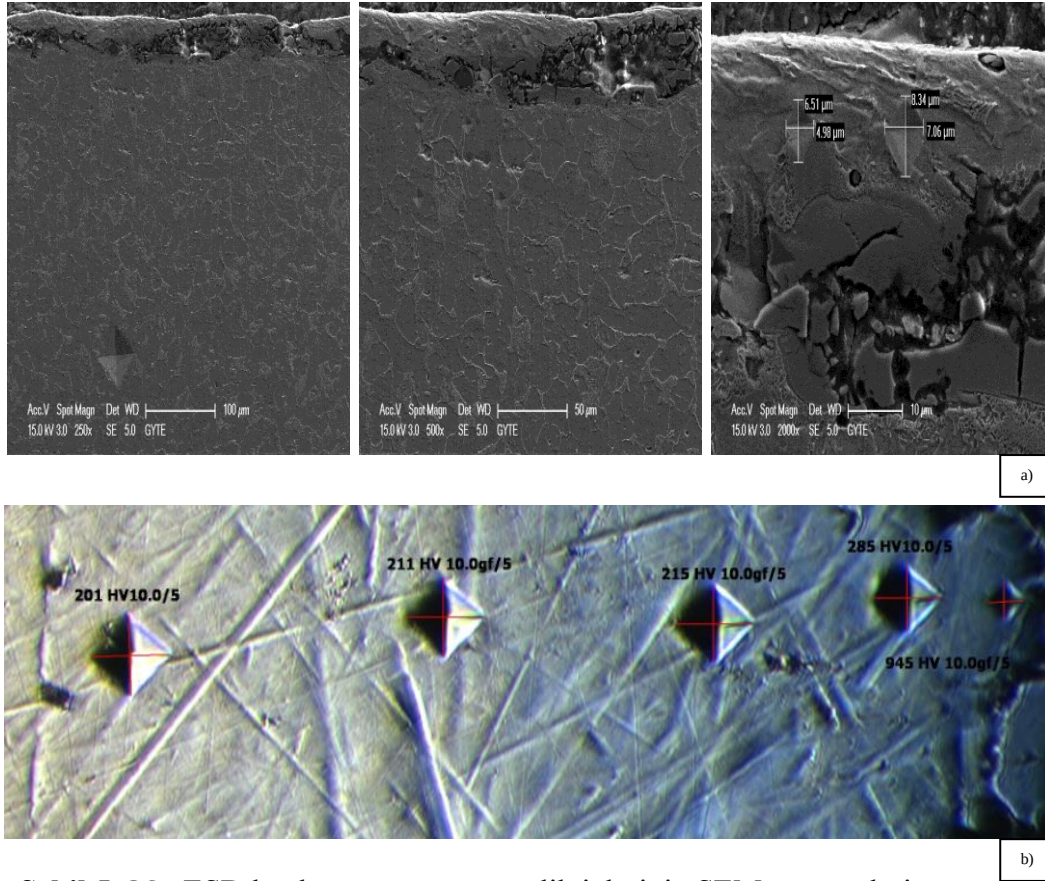
Şekil 5. 25 : a) ESD+MAO uygulanmış numuneden alınan yan kesit görüntüsü ve b) yan kesitin çizgisel EDX analizi.

Şekil 5.25’de soldan sağa doğru altlık malzeme, ESD kaplamalı bölge ve ESD+MAO kaplamalı bölgeler görülmektedir. Bu bölgelere ait çizgisel EDX görüntüsü ve grafiğinde kaplamanın başladığı noktadan itibaren meydana gelen demir miktarındaki azalış ve alüminyum ve oksit oluşumu ve miktarındaki artış verilmiştir.

5.3 Yüzeyin Mekanik Davranışı

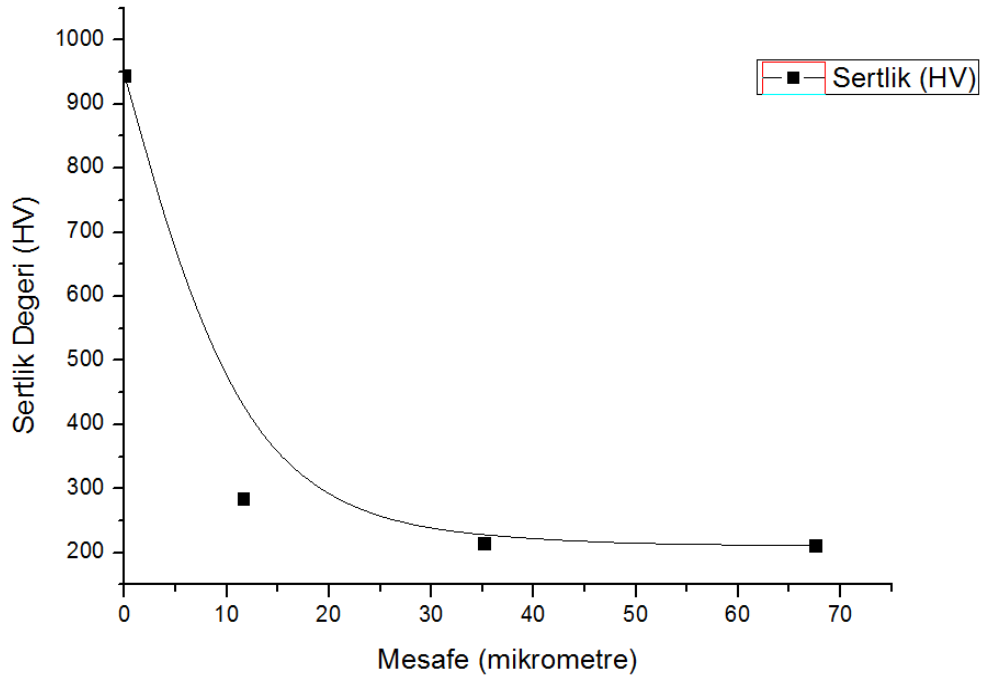
5.3.1 Yüzey sertliği

ESD kaplamaya ait yüzey sertliğinin alınması için numune üzerine vurulan sertlik izleri Şekil 5.26 a) ve b)’de görülmektedir.



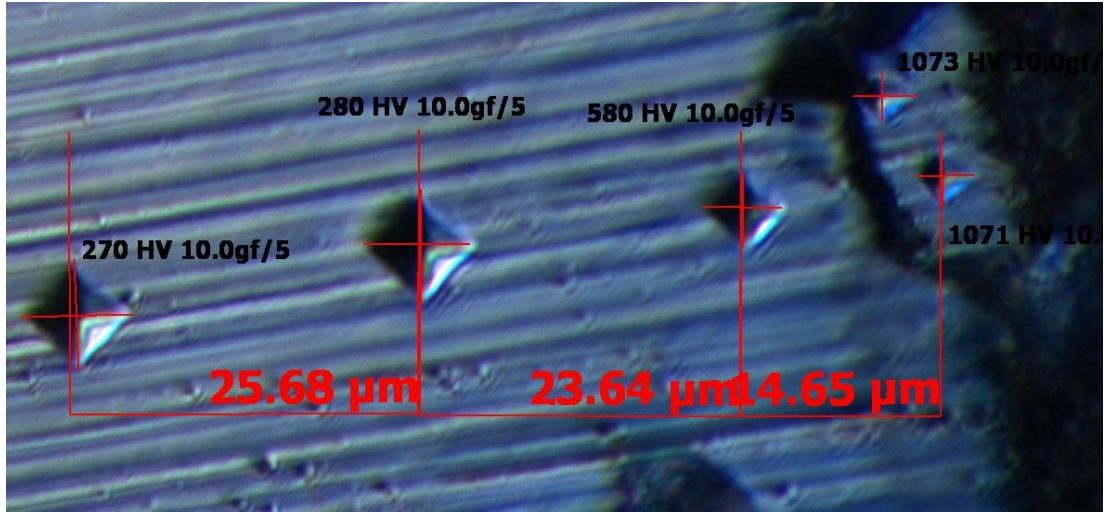
Şekil 5. 26 : ESD kaplamanın yüzey sertlik izlerinin SEM görüntüleri ve sertlik cihazlı optik mikroskopta sertlik iz ve değerleri.

Yan kesitte yüzeyden başlayarak ısı tesiri altındaki bölge ve altlık malzemesine doğru yapılan sertlik testine ait sertlik profili Şekil 5.27’deki grafikte gösterilmiştir.

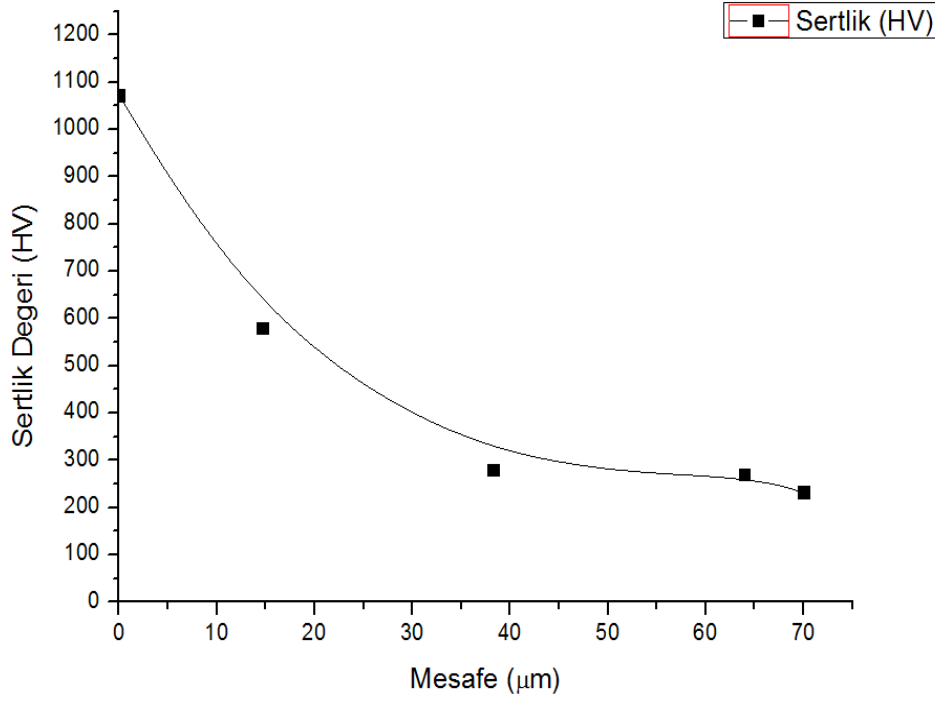


Şekil 5. 27 : ESD kaplamanın yüzeyden altlığa doğru lineer olarak alınan sertlik değerlerinin grafiği.

MAO kaplamaya ait yüzey sertliğinin alınması için numune üzerine vurulan sertlik izleri Şekil 5.28’de görülmektedir.



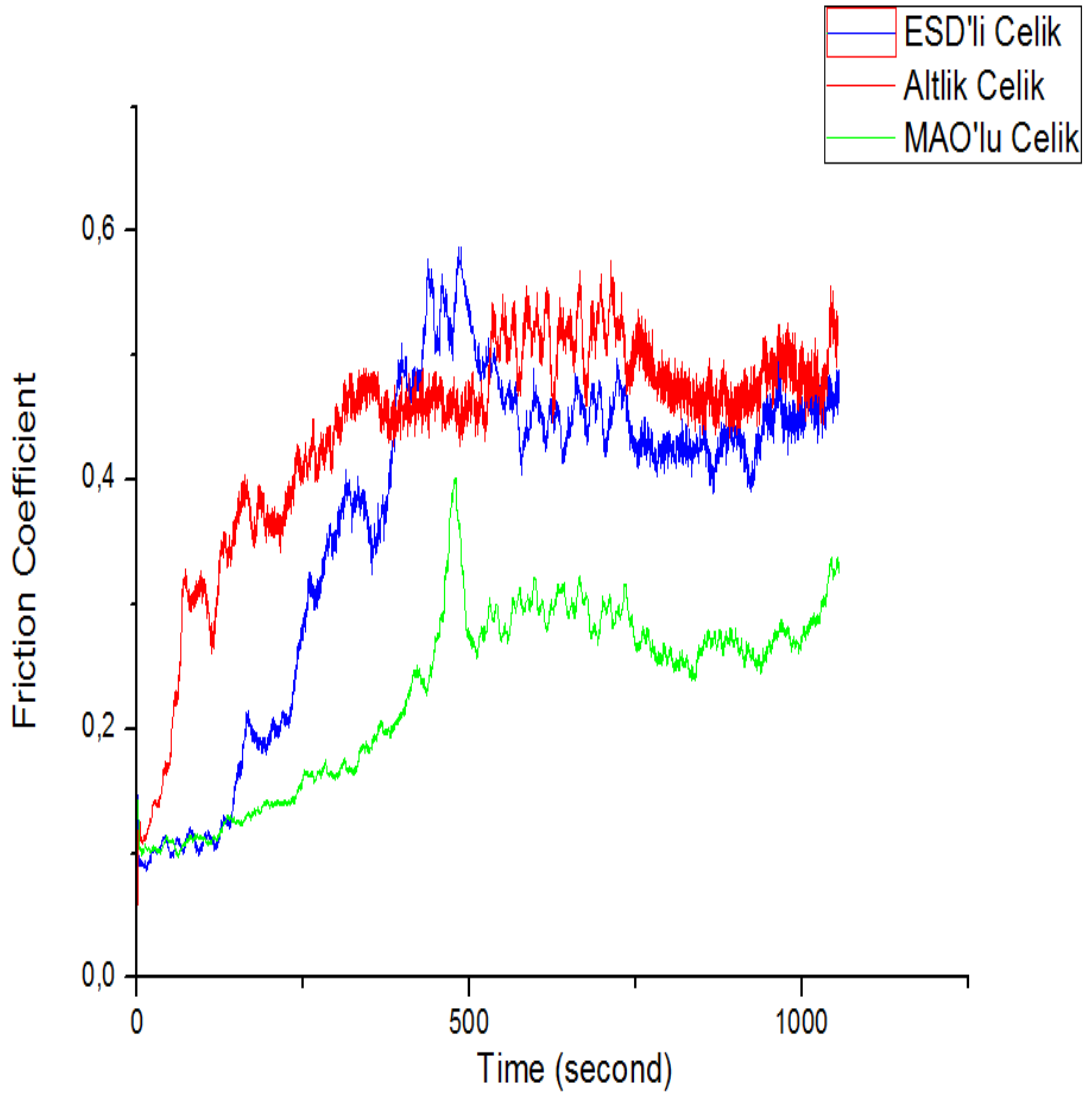
Şekil 5. 28 : ESD+MAO kaplamanın yüzey sertlik izlerinin SEM görüntüleri.



Şekil 5. 29 : MAO kaplamanın yüzeyden altlığa doğru lineer olarak alınan sertlik değerlerinin grafiği.

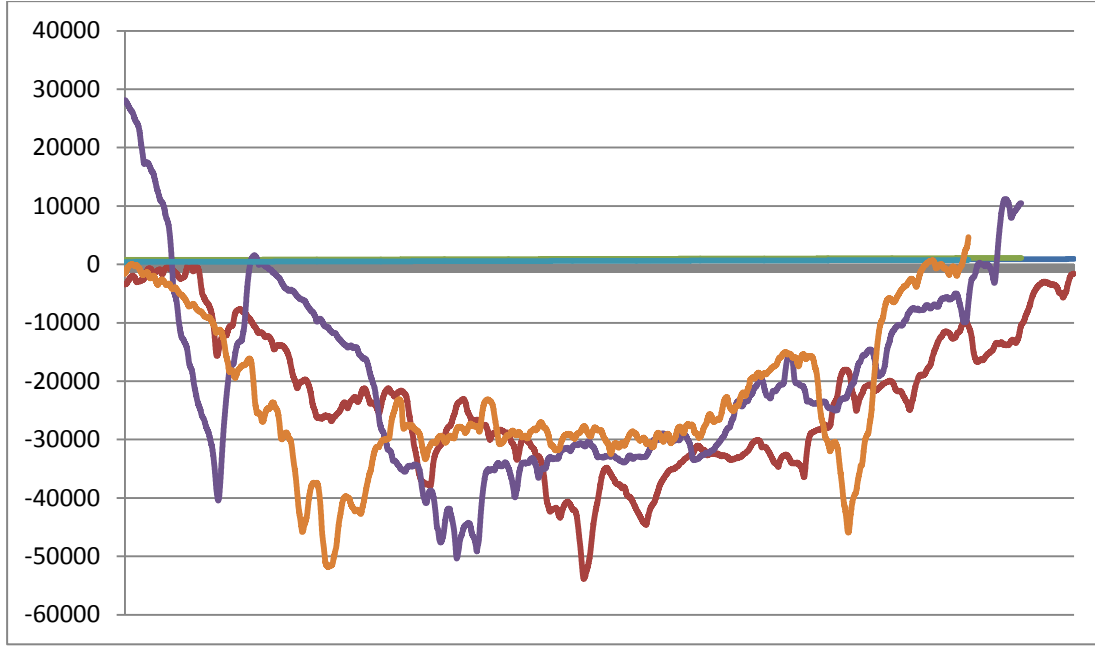
Yine yan kesitte yüzeyden başlayarak ısı tesiri altındaki bölge ve altlık malzemesine doğru yapılan sertlik testine ait sertlik profili Şekil 5.29'daki grafikte gösterilmiştir. Kaplamasız çeliğin sertliği 230 HV civarında iken, ESD ile kaplamalı çeliğin sertliği 900-950 HV, ESD+MAO kaplamalı çeliğin sertliği 1050-1100 HV aralığında belirlenmiştir.

5.3.2 Yüzeyin aşınma davranışı



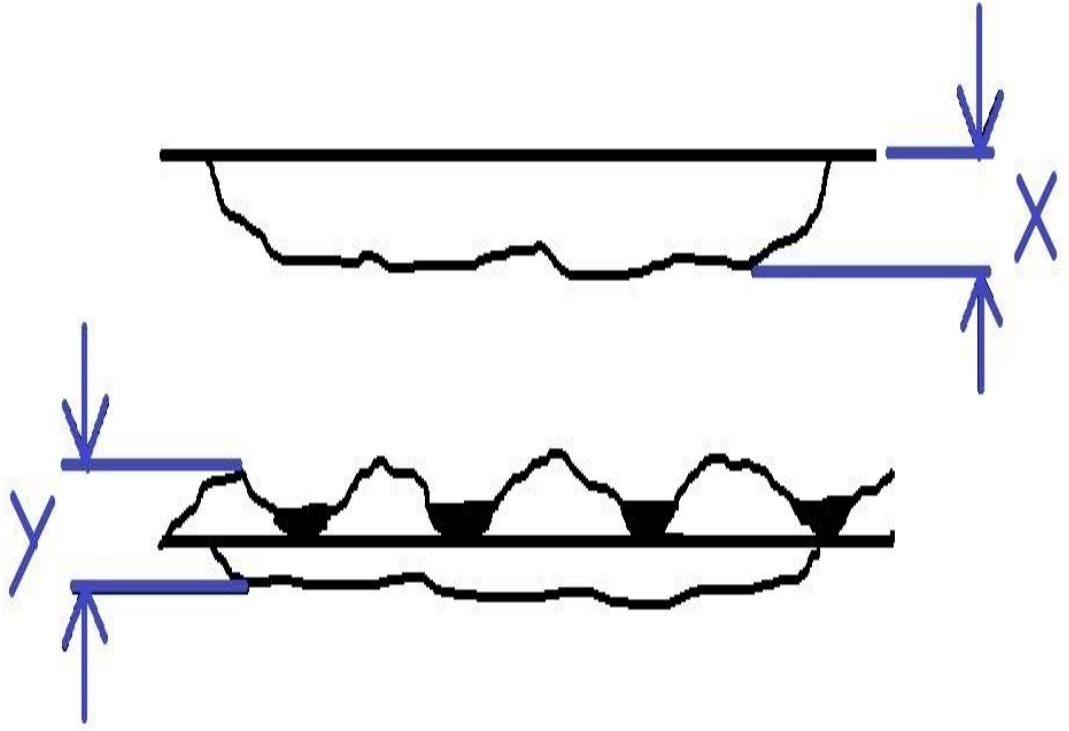
Şekil 5. 30 : Kaplamasız, ESD kaplamalı ve ESD+MAO kaplamalı çeliğe ait, aşınma testi sonucu elde edilen sürtünme katsayısı grafikleri.

Aşınma testi sonucunda sürtünme katsayı grafiklerinden görülebileceği üzere en düşük katsayı ESD+MAO ile kaplamalı, ardından ESD ile kaplamalı ve en yüksek katsayı ise kaplamasız çeliğe aittir. Yine aşınma izlerinden çıkarılan Şekil 5.30'daki profilden görüleceği üzere en yüksek aşınma oranı kaplamasız çeliğe, en düşük aşınma oranı ise MAO+ESD kaplamalı çeliğe aittir. Aşınma izlerine ait, her bir iz genişliği yaklaşık 350 μm olan eğriler üst üste getirilmiştir.



Şekil 5.31 : Aşınma izlerinin profilometrede çizgisel derinlik profiline ait derinlik(μm)-mesafe(μm) eğrileri (—: Kaplamasız Çelik , —: ESD Kaplamalı Çelik , —:ESD+MAO Kaplamalı Çelik).

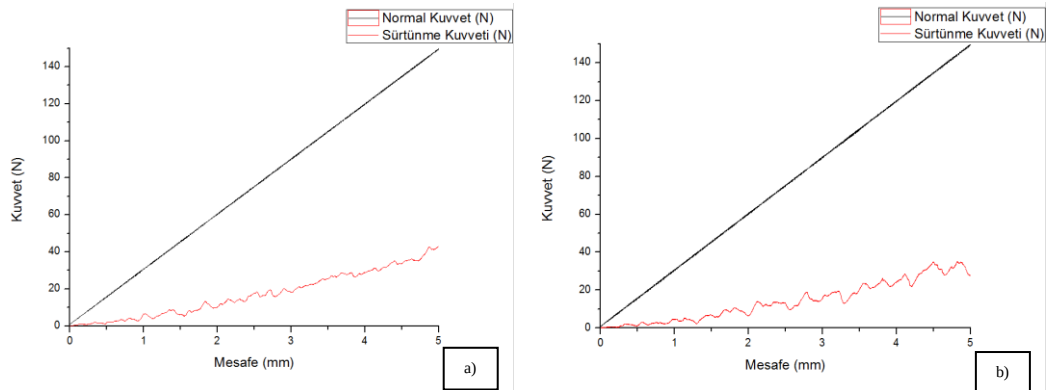
Şekil 5.31’de görüldüğü üzere, profilometre cihazının ucu üstteki şekilde kaplamasız olan çelikteki aşınma izinde sadece izin derinliğini ölçü alırken, alttaki şekilde görüldüğü gibi kaplamalı çelikte ise pürüzlü yüzey ve aşınma izinin ikisini birden ölçü almakta, bu nedenle aşınma izi daha düşük olmasına rağmen yüksek gibi sonuç vermektedir. Normalde aşınma oranları arasında daha büyük fark oluşması beklenmesine rağmen Şekil 5.31’de kaplamasız çelikten kaplamalı çeliğe doğru daha düşük aşınma oranları elde edilse de grafikte bunun ayırdının zor olmasının sebebi, gerek ESD ve gerek de ESD+MAO kaplamaların oldukça pürüzlü yüzeylere sahip olmasından olduğu düşünülmektedir. Şekil 5.32’de bu durumu ifade eden grafikte görülmektedir ki altlığın altındaki bölge olan, x ile ifade edilen aşınma izi uzunluğu kaplamalı bölümdeki aşınma izinden daha yüksektir; ancak cihazın pürüzlülükleri de dikkate alması sebebiyle y ile ifade edilen uzunluk x’e yakın mertebede elde edilmektedir.



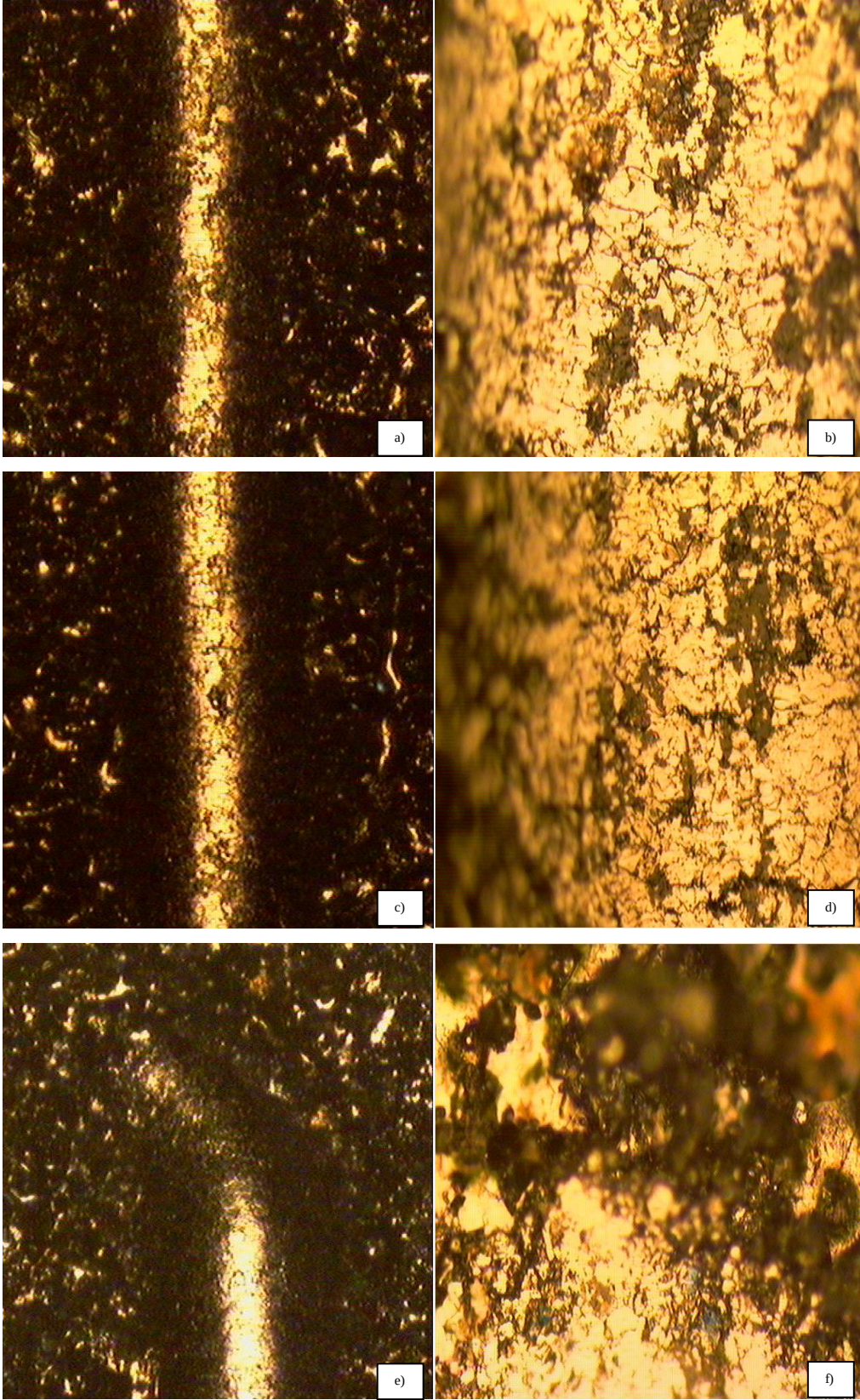
Şekil 5.32 : Kaplamasız çelikte (üstte) ve kaplamalı çelikteki (altta) aşınma profilinin ölçümü (kalın, siyah renkli doğrusal çizgi altlığı temsil etmektedir).

5.3.3 Yüzeyin bağ kuvveti ve Rockwell C testi

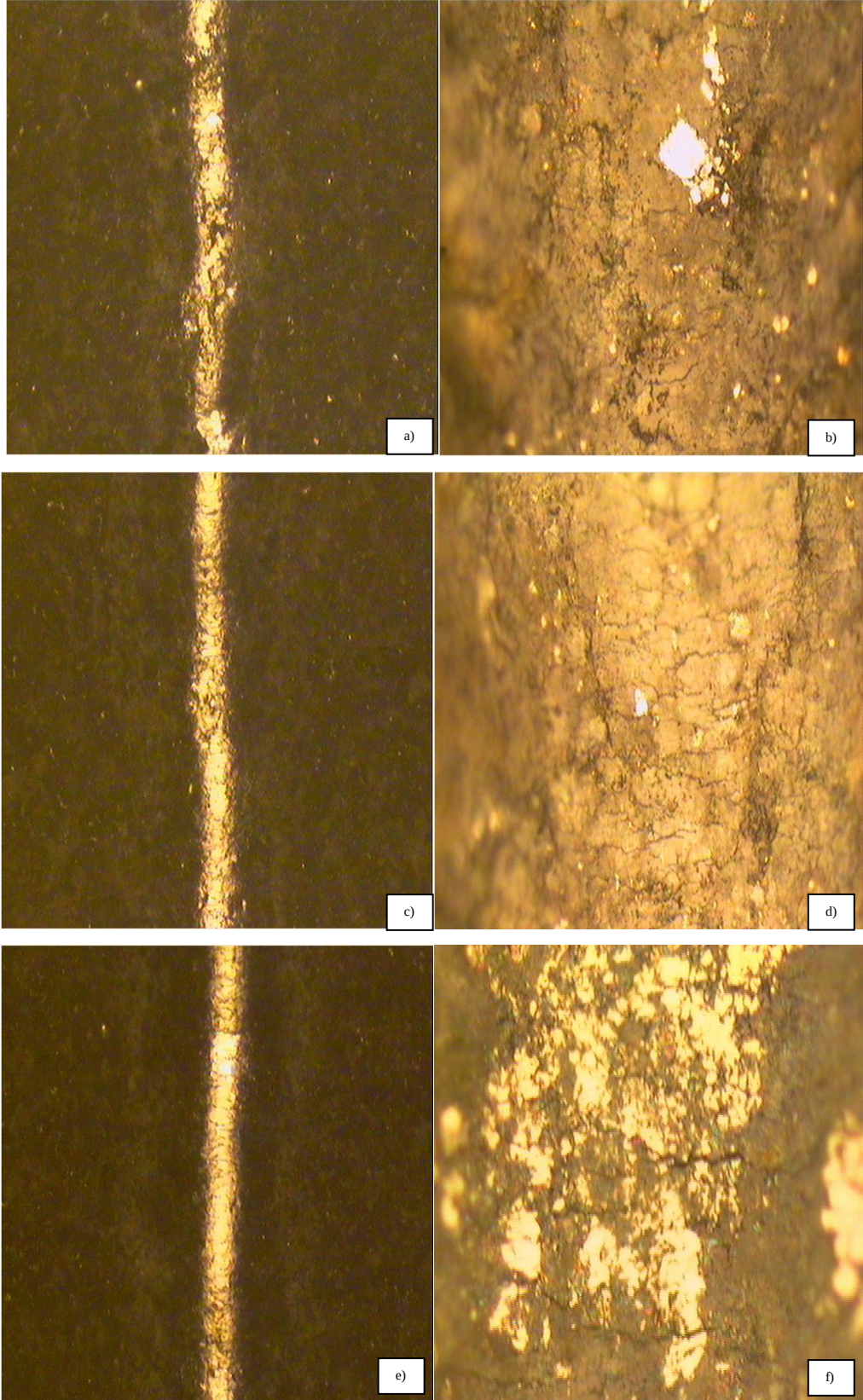
LC1, LC2 ve LC3 yüklerinde yer alan F_n , kritik yükün belirlendiği andaki normal yük ve F_t ise sürtünme kuvvetidir. Çizik testi esnasında ölçülen LC1, LC2 ve LC3 kritik yükleri her bir kaplamaya ait karakteristik değerlerdir. Kritik yük değerlerinin artması ile çatlak oluşumu ve kaplamanın yüzeyden ayrılması için gerekli yük değeri artacaktır. Bu nedenle, daha yüksek kritik yük, kaplamanın yapışma özelliklerinin iyileşmesi anlamına gelmektedir [21].



Şekil 5.33 : ESD ile kaplanmış (a) ve ESD+MAO ile kaplanmış (b) numunelere ait Normal Kuvvet ve Sürtünme Kuvveti-Mesafe grafikleri.



Şekil 5. 34 : ESD'li numuneye ait a) 5x büyütmede LC1 bölgesi b) 20x büyütmede LC1 bölgesi c) 5x büyütmede LC2 bölgesi d) 20x büyütmede LC2 bölgesi e) 5x büyütmede LC3'den önceki bölge f) 20x büyütmede LC3'den önceki bölge.



Şekil 5. 35 : ESD+MAO'lu numuneye ait a) 5x büyütmede LC1 bölgesi b) 20x büyütmede LC1 bölgesi c) 5x büyütmede LC2 bölgesi d) 20x büyütmede LC2 bölgesi e) 5x büyütmede LC3 bölgesi f) 20x büyütmede LC3 bölgesi.

Çizme testi sonucu izin iç kısmında oluşan bozulma kohezif, kenarında oluşan bozulma ise adheziftir. Kaplamanın bozulması yontma, çakıl taşı şeklinde atma ya da altlık malzemesinden kabuk şeklinde ayrılma gibi olur [35].

Şekil 5.34’de ESD kaplamanın uygulanan 150 N’luk yük sonucu kalkmadığı ve altlığa ulaşamadığı görülmüştür. Dolayısıyla kaplamanın altlık malzemeye olan bağlanma kuvvetinden söz edilebilmesi mümkün olmamıştır. Elde edilmiş olan veriler kaplamanın sertliğinin yüksek oluşuna dönük sertlik testi sonuçlarının çizik testiyle de teyit edilmesini sağlamıştır.

Şekil 5.35’de ise MAO ile elde edilmiş oksit tabakanın ESD ile elde edilmiş kaplamaya olan bağ kuvveti tespit edilmiştir. Buradan çift katmanlı kaplamanın üstteki tabakası olan MAO ile elde edilmiş kaplamanın ESD ile elde edilen kaplamaya iyi bir yapışma kuvveti ile bağlı olduğu yorumu yapılabilir. Bununla beraber altlığa burada da ulaşamadığı için altlığa olan bağ kuvvetinden söz edilmesi yine mümkün olmamıştır. Yapılan çizik testi ESD kaplamada olduğu gibi ESD+MAO kaplamada da altlık malzemesine olan bağ kuvveti hakkında fikir vermezken, sertliğin görece olarak yüksek olduğu sonucuna ulaşılmasını ve sertlikteki yükselişin teyitini sağlamıştır.

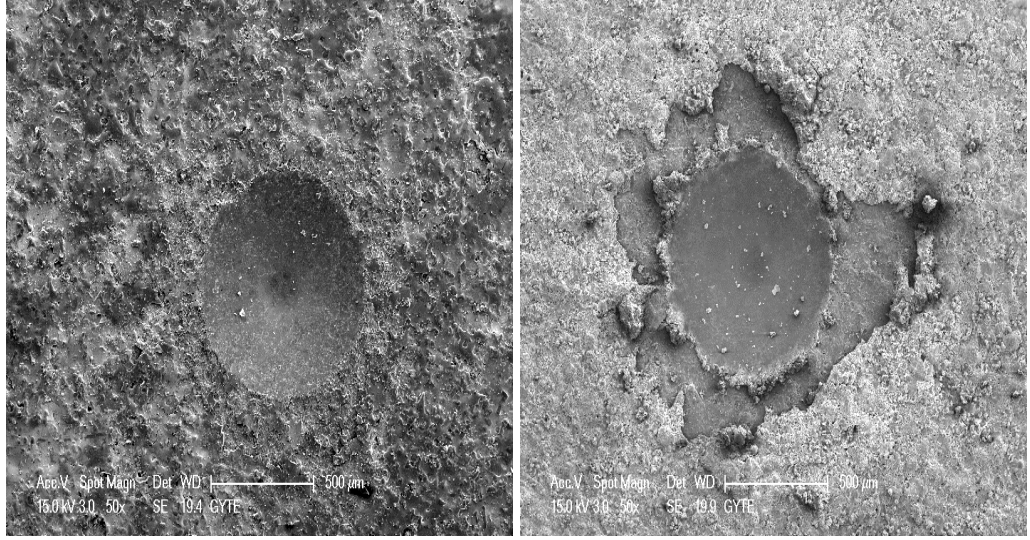
Çizelge 5. 7 : ESD ile yapılan kaplamanın LC1, LC2 ve LC3 değerleri.

ESD ile Kaplama	d (mm)	Fn (N)	Ft (N)
LC1	2,370	71,123	13,253
LC2	3,857	115,259	26,553
LC3	-	>150	>41

Çizelge 5. 8 : ESD+MAO ile yapılan kaplamanın LC1, LC2 ve LC3 değerleri.

ESD+MAO ile Kaplama	d (mm)	Fn (N)	Ft (N)
LC1	1,746	52,930	8,561
LC2	3,040	91,314	17,417
LC3	4,275	128,211	26,547

Çizik testi ile tam olarak belirlenemeyen adhezyon (altlığa yapışma) kuvvetini sınıflandırmak amacıyla kaplamalara Rockwell C testi de uygulanmıştır.



Şekil 5. 36 : ESD ve ESD+MAO ile gerçekleştirilen kaplamalara uygulanan Rockwell C izlerinin görüntüleri.

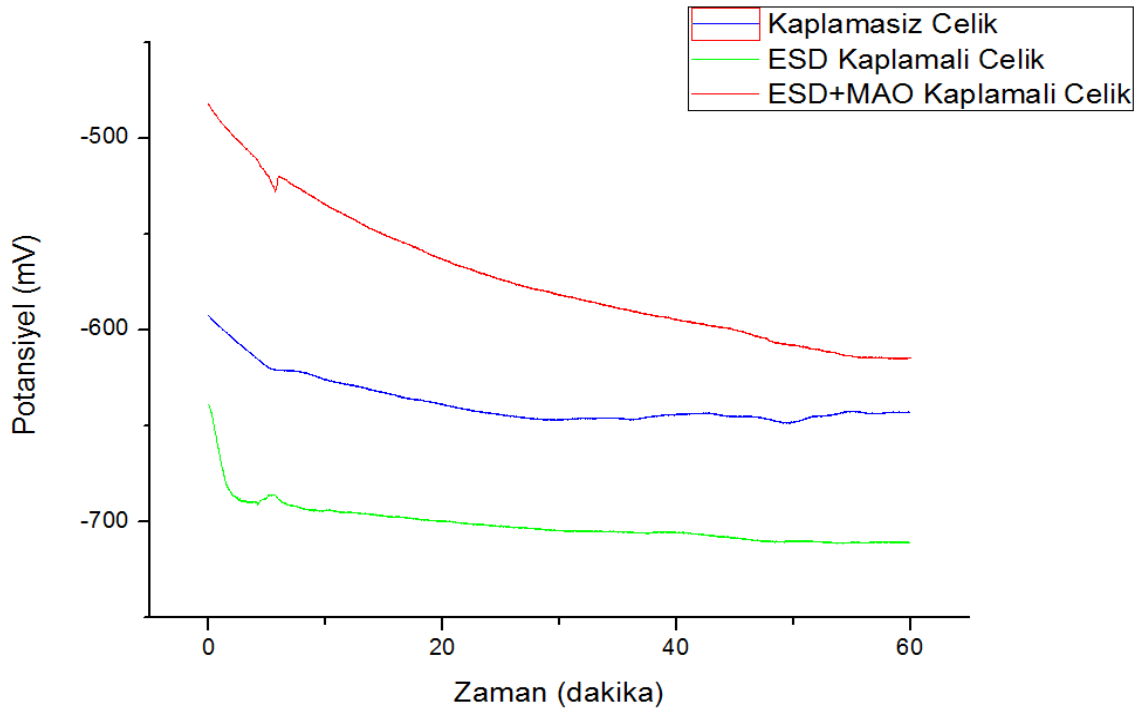
Gerçekleştirilen Rockwell C testi sonuçları, çatlak oluşumu ve delaminasyon gelişimine göre HF1-HF6 arasında kategorize edilmiş olan (HF1’den HF4’e kadar yeterli adhezyon ve HF5’ten HF6’ya kadar da yetersiz adhezyon) literatür bilgileri ışığı altında incelenmiştir [36].

Test sonucu elde edilen izlerin SEM görüntüleri Şekil 5.36’da verilmiştir. İzlerin incelenmesi sonucunda ESD ile kaplanmış olan soldaki kaplamanın izinin HF3 karakterinde, ESD+MAO ile kaplanmış olan sağdaki kaplamanın izinin HF6 karakterinde olduğu belirlenmiştir. ESD kaplamaya uygulanan testin çukur izinde radyal yönde çatlak izine rastlanmamakta iken ESD + MAO kaplamanın çukur izinde ise hem çatlak izleri ve hem de izin etrafında yatay ve radyal delaminasyonlara rastlanmaktadır. Dolayısıyla ESD kaplamanın yeterli adhezyona sahip olduğu ancak MAO kaplamanın yetersiz adhezyona sahip olduğu söylenebilir. MAO ile gerçekleştirilen kaplamanın oldukça gevrek olması ve ESD ile olan kaplamadan daha düşük seviyede metalurjik bağ kuvvetine sahip olması nedeniyle kaplamanın yüke dayanamayarak koptuğu görülmektedir. ESD ile olan kaplamada ise alaşımlama ile oluşan kuvvetli metalurjik bağların kaplamanın altlığa daha kuvvetli tutunmasını sağladığı sonucuna varılmıştır.

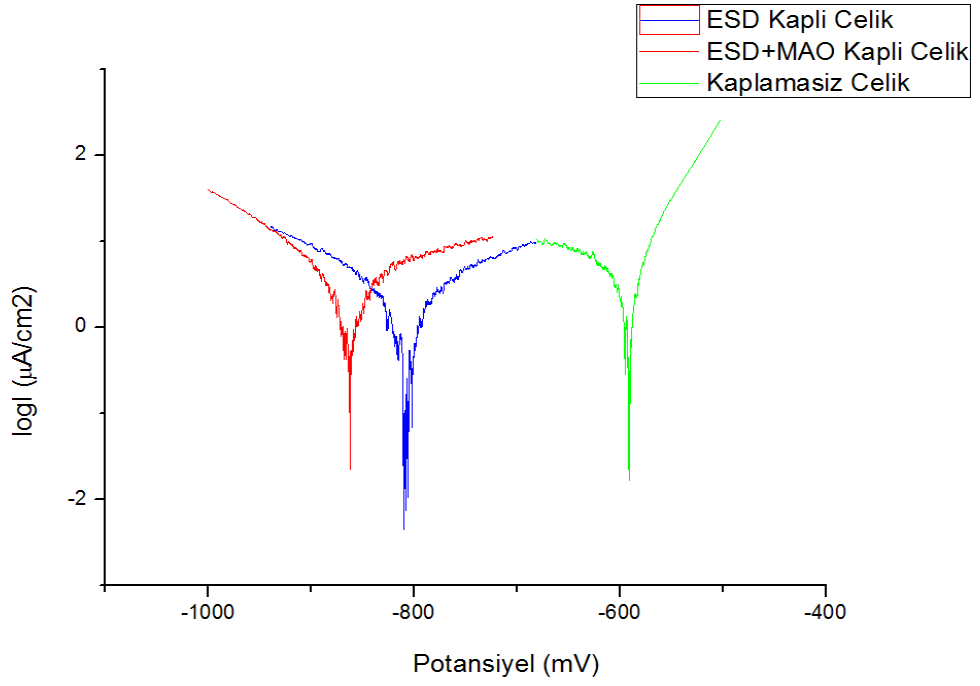
5.4 Yüzeyin Kimyasal Davranışı

5.4.1 Yüzeyin korozyon davranışı

Kaplanmamış numune ve ESD ve ESD+MAO kaplanmış numunelerin açık devre potansiyel eğrileri Şekil 5.37’de verilmiştir. Yine sırasıyla aynı numunelere ait tafel ekstrapolasyon eğrileri de Şekil 5.38’de verilmiştir.

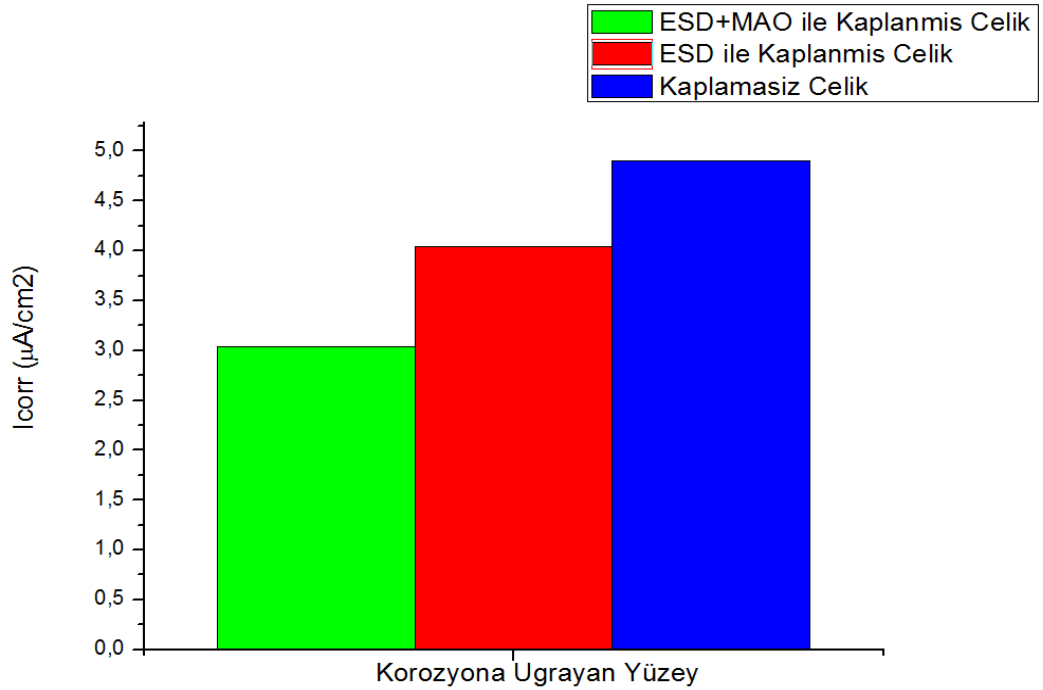


Şekil 5. 37 : Kaplanmamış, ESD kaplanmış ve ESD+MAO kaplanmış numunelerin açık devre potansiyeli grafikleri.

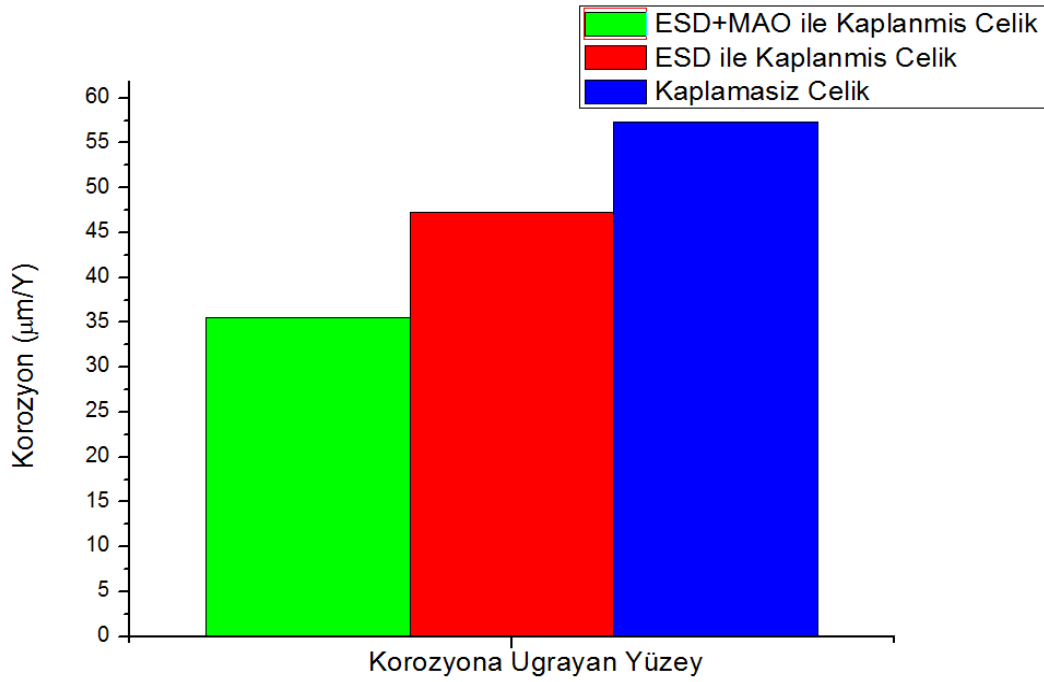


Şekil 5. 38 : Kaplanmamış, ESD kaplanmış ve ESD+MAO kaplanmış numunelerin tafel eğrileri.

Numunelerin korozyon akımı (I_{kor}) ve korozyon miktarı değerlerine ait grafikler de sırasıyla Şekil 5.39 ve 5.40'de verilmiştir. Çizelge 5.9'da da numunelerin korozyon akım yoğunlukları (I_{kor}), korozyon potansiyelleri (E_{kor}), polarizasyon direnci (R_p), anodik (β_a) ve katodik (β_k) tafel eğimleri ve korozyon miktarı verilmiştir.



Şekil 5. 39 : Kaplanmamış, ESD kaplanmış ve ESD+MAO kaplanmış numunelerin I_{kor} değerlerine ait grafik.



Şekil 5. 40 : Kaplanmamış, ESD kaplanmış ve ESD+MAO kaplanmış numunelerin korozyon miktarı değerlerine ait grafik

Çizelge 5. 9 : Kaplanmamış, ESD kaplanmış ve ESD+MAO kaplanmış numunelerin korozyon deneyi sonucu elde edilen verileri.

Numune Çeşidi	Ekor (mV)	Rp ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	ikor ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	β_a (mV)	β_k (mV)	Korozyon ($\mu\text{m}/\text{yıl}$)
Kaplamasız Çelik	-591,7	347,80	4,9026	52,1	-154,1	57,34
ESD Kaplı Çelik	-862,2	3500,02	4,0463	249,8	-138,2	47,32
ESD+MAO Kaplı Çelik	-810,6	-1122,24	3,0377	240,1	-189,1	35,53

ESD ve ESD+MAO kaplamalı numunelerin her ikisinin de kaplamasız çeliğe oranla korozyon direnci artmıştır. Korozyon akım yoğunluğu değerleri mukayese edildiğinde kaplamasız çeliğin ESD kaplamalı çelikten yaklaşık %20, ESD+MAO kaplamalı çelikten yaklaşık %40 daha yüksek olduğu görülmüştür. Korozyon miktarları mukayese edildiğinde de yaklaşık olarak benzer sonuçlar ortaya çıktığı belirlenmiştir. Dolayısıyla korozyon dayanımı açısından ESD+MAO kaplamalı

Çeliğin ESD kaplamalı elikten, ESD kaplamalı çeliğin de kaplamasız çelikten daha iyi sonuç verdiği tespit edilmiştir.

6. GENEL SONUÇLAR

Gerçekleştirilen deneysel çalışmalar sonucunda şu sonuçlara ulaşılmıştır:

1. ESD kaplama parametrelerinin belirlenmesi için uygulanan farklı akım, zaman ve pulse şekilleri (üçgen, dörtgen ve üçgen ve dörtgenin farklı kombinasyonlarından oluşan karma pulse grupları) uygulanmıştır. Bu pulse parametreleri içerisinde üçgen pulse gruplarının nispeten düşük kaplama kalınlığına sahip olduğu, dörtgen pulse gruplarının en yüksek kaplama kalınlığına sahip olduğu, karma pulse gruplarının da bu pulse gruplarının aralarında değerlere sahip olduğu belirlenmiştir. Ancak dörtgen pulse gruplarının da akım arttıkça kaplama kalınlığının azaldığı belirlenmiştir. Bu nedenlerle en uygun parametrenin 100 A akım ve 50 μ s süreli dörtgen pulse grubu olduğu tespit edilmiştir.
2. ESD ile alüminyum kaplanmış çelikte yapılan XRD ile faz analizi sonucu, alüminyum ve demirin çok sayıda alaşım oluşturarak alüminyum-demir intermetalik bileşikler içerdiği saptanmıştır. Oluşan bu intermetalik bileşikler hem sonrasında gerçekleşen MAO prosesi için faydalı olmuş, hem de çelik yüzeyinin mekanik ve kimyasal özelliklerini iyileştirmiştir.
3. ESD+MAO ile oksit oluşturarak kaplanmış çeliğin ESD ile alüminyum kaplanmış olandan daha yüksek kaplama kalınlığına sahip olduğu Eddy-current cihazı ölçümleri ve SEM görüntüleri ile belirlenmiştir. Yine SEM görüntüleri istenilen çift katmanlı kaplama tabakasının elde edilmiş olduğunu da göstermiştir.
4. ESD+MAO ile oksit kaplanmış çeliğin pürüzlülüğünün sadece ESD ile alüminyum kaplanmış çelikten daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Zira MAO kaplama ESD kaplamaya oranla çok daha uniform bir yüzey yapısı oluşturmaktadır. Bunun nedeninin MAO prosesinin bir çözeltide gerçekleşerek, manuel olarak uygulanan ESD prosesine göre, çözeltinin numunenin her bölgesine hemen hemen aynı ölçüde nüfuz etmesi ve ESD kaplamada ergiyen metalin damlacık şeklinde malzeme yüzeyine düşerek

hızlı soğuması sonucu farklı yükseltilere sahip ve nispeten daha az uniform bir yüzey yapısı meydana getirmesi olduğu düşünülmüştür.

5. ESD+MAO ile alüminyum oksit kaplanmış çelikte XRD analizi sonucu kristal yapıda alüminyum oksitleri tespit edilmiş ve bu nedenle proses için kullanılacak en uygun çözeltinin $\text{Na}_3\text{PO}_4\text{-NaAl}_2\text{O}_2$ (4 g/l-8 g/l) olduğu belirlenmiştir. Başarısız olan $\text{KOH-Na}_2\text{SiO}_3$ (2 g/l-10 g/l) çözeltisinde ise oldukça amorf ve dolayısıyla performans olarak düşük olması beklenen bir yapının ortaya çıktığı belirlenmiştir. Ayrıca $\text{Na}_3\text{PO}_4\text{-NaAl}_2\text{O}_2$ çözeltisiyle oluşan yüzeyin beklenen oksit yapılarını meydana getirdiği tespit edilmiştir.
6. ESD+MAO ile alüminyum oksit kaplanmış çeliğin yalnız ESD ile kaplanmış olandan, ESD ile alüminyum kaplanmış çeliğin ise kaplamasız çelikten daha yüksek sertlikte olduğu yapılan sertlik testleri sonucunda belirlenmiştir. Oksit kaplamalı yüzeyin, yani seramik bir yapıya sahip olan yüzeyin metalik alaşımlar ve intermetalik bileşiklerin oluşturduğu yüzey yapısından daha sert oluşunun öngörülen sonuçlarla uyumlu olduğu saptanmıştır.
7. Gerçekleştirilen aşınma testi sonucu en yüksek sürtünme katsayısı değerinin kaplamasız çeliğe, en düşük sürtünme katsayısı değerinin ise ESD+MAO kaplanmış çeliğe ait olduğu belirlenmiştir. Aşınma testi sonucu oluşan aşınma izlerinin profilometre cihazında analizi sonucu ESD+MAO ile alüminyum oksiti kaplanmış çeliğin ESD ile alüminyum kaplanmış çelikten, ESD'linin ise kaplamasız çelikten daha yüksek aşınma direncine sahip olduğu belirlenmiştir. Yine bu sonucun da öngörülen sonuçlarla uyumlu olduğu tespit edilmiştir. Bununla birlikte aşınma izi profillerinin ilgili grafikte birbirine çok yakın olarak belirlenmiş olmasının sebebi, profil ölçümü yapan cihazın ucunun kaplamanın pürüzlülüklerini de hesaba katmasından kaynaklanması olarak düşünülmüştür.
8. Çizik testi sonucunda ESD+MAO ile alüminyum oksitleri oluşturulan kaplamanın ESD ile gerçekleştirilmiş olan alüminyum kaplamaya yapışma kuvvetinin yüksek bir değerde olduğu sonucuna varılmıştır. Bununla beraber gerek ESD ile yapılan kaplamada ve gerekse de ESD +MAO ile yapılan kaplamada altlık tabakasına ulaşamadığı için kaplamaların altlık tabakasına olan yapışma kuvvetinden söz etmek mümkün olmamıştır. Bu çizik testi verilerine dayanarak ancak kaplamaların her ikisinin de görece olarak sert bir yapıya sahip olduğu, bu nedenle altlık malzemesinden kaldırılamadığı ve

sertlik testi sonucu elde edilen sertlik değerlerinin çizik testi ile teyit edilmiş olduğu savunulabilir. Gerçekleştirilen Rockwell C testinde oluşan izlere bakılacak olunduğunda ise, ESD ile yapılan kaplamanın HF3 kategorisinde, ESD+MAO ile yapılan kaplamanın ise HF6 kategorisinde olduğu, dolayısıyla ESD kaplamanın yeterli adhezyona sahipken MAO kaplamanın yetersiz adhezyona sahip olduğu tespit edilmiştir.

9. ESD+MAO ile alüminyum oksiti kaplanmış çeliğin ESD ile alüminyum kaplanmış çelikten, ESD’linin ise kaplamasız çelikten daha yüksek korozyon dayanımına sahip olduğu belirlenmiştir. MAO ile oluşan seramik oksit tabakasının metallerden çok daha iyi korozyon direncine sahip oluşunun öngörülen sonuçlarla kesin olarak uyumlu olduğu belirlenmiştir. Ayrıca ESD kaplama ile oluşan alaşımlar ve intermetalik bileşiklerin de saf çelik malzemeye oranla daha yüksek korozyon direnci oluşturması beklenen ve istenilen bir sonuç olarak ortaya çıkmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] **Korkmaz, K.** (2008). Elektrosark Biriktirme Yöntemiyle Mikro Alaşımli Çeliklerin Tungsten Karbür İle Kaplanması, *Doktora Tezi*, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Kocaeli.
- [2] **Muhaffel, F.** (2010). Mikro Ark Oksidasyon Yöntemiyle Titanyum Esaslı İmplantların Yüzey Özelliklerin Geliştirilmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- [3] **Johnson, R. N. ve Sheldon, G. L.** (1986). Advances in the electrosark deposition coating process, *J. Vac. Sci. Technol.*, A 4 (6).
- [4] **Johnson, R. N.** (t.y.). Electro-sark Deposition Technology, Battelle Pacific Northwest National Laboratory.
- [5] **Johnson, R. N.** (2002). ElectroSpark Deposition: Principals and Applications, Society of Vacuum Coaters, 45th Annual Technical Conference Proceedings, Lake Buena Vista, FL, p. 87-92, April 13-18.
- [6] **Reynolds Jr., J. L., Holdren, R. L., Brown, L. E.** (2013). Electro-Sark Deposition, Advanced Materials&Processes, Edison Welding Institute, Columbus, Ohio.
- [7] **Zhengwei Li, Wei Gao, Michiko Yoshihara, Yedong He** (2003). Improving oxidation resistance of Ti3Al and TiAl intermetallic compounds with electro-sark deposit coatings, *Materials Science and Engineering*, A347, p.243_ 252.
- [8] Fotoğraflar Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü “Metal Yüzeylerinin Modifikasyonu Laboratuvarı”ndan elde edilmiştir.
- [9] **Korkmaz, K. ve Ribalko, A. V.** (2011). Effect of pulse shape and energy on the surface roughness and mass transfer in the electrosark coating process, *Kovove Materialy*, **49**, 265–270.
- [10] **Lešnjak, A. ve Tušek, J.** (2003). Some characteristics of electrosark deposition, *Zeitschrift für Metallkunde*, **94**.
- [11] **Lešnjak, A. ve Tušek, J.** (2002). Processes and properties of deposits in electrosark deposition, *Science and Technology of Welding and Joining*, Vol. 7, No. 6.
- [12] **Podchernyaeva, I. A., Yurechko, D. V., Bochko, A. V. Sedlyar, G. A. Kostenko1, L. M.** (2012). Effect Of Electrosark Deposition Of Al–Si Alloy On The Wear Resistance Of A Hard-Alloy Cutting Plate, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, Vol. 51, Nos. 3-4.

- [13] **Frangini, S. ve Masci, A.** (2004). Intermetallic FeAl based coatings deposited by the electrospark technique: corrosion behavior in molten (Li+K) carbonate, *Surface and Coatings Technology*, **184**, 31–39.
- [14] **Johnson, R. N.** (t.y.). Electro-spark Deposited Coatings For Fossil Energy Environments, Westinghouse Hanford Company.
- [15] **Cadney, S., Goodall, G., Kim, G., Moran, Angela, Brochu, M.** (2008). The transformation of an Al-based crystalline electrode material to an amorphous deposit via the electrospark welding process, *Journal of Alloys and Compounds*, **476**, 147–151.
- [16] **Yerokhin, A. L., Nie, X., Leyland, A., Matthews, A., Dowey, S. J.** (1999). Plasma electrolysis for surface engineering (Review), *Surface and Coatings Technology*, **122**, 73–93.
- [17] **Dunleavy, C. S., Golosnoy, I. O., Curran, J. A., Clyne, T. W.** (2009). Characterisation of discharge events during plasma electrolytic oxidation, *Surface & Coatings Technology*, **203**, 3410–3419.
- [18] **Durdu, S., Aktuğ, S. L. , Korkmaz, K.** (2013). Characterization and mechanical properties of the duplex coatings produced on steel by electro-spark deposition and micro-arc oxidation, *Surface & Coatings Technology*, **236**, 303–308.
- [19] **Gu, W., Shen, D., Wang, Y., Chen, G., Feng, W., Zhang, G., Fan, S., Liu, C., Yang, S.** (2005). Deposition of duplex Al₂O₃/aluminum coatings on steel using a combined technique of arc spraying and plasma electrolytic oxidation, *Applied Surface Science*, **252**, 2927–2932.
- [20] **Tekin, K. C., Çakmak, E., Malayoğlu, U.** (2008). Plazma Elektrolitik Oksitlenme Yöntemiyle Hafif Metallerin Kaplanması, *Mühendis ve Makina*, Cilt: 49, Sayı: 582.
- [21] **Durdu, S.** (2010). Saf Magnezyumun Mikroark Oksidasyon Yöntemiyle Yüzey Modifikasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Kocaeli.
- [22] **Snizhko, L. O., Yerokhin, A. L., Pilkington, A., Gurevina, N. L., Misnyankin, D. O., Leyland, A., Matthews, A.** (2004). Anodic processes in plasma electrolytic oxidation of aluminium in alkaline solutions, *Electrochimica Acta*, **49**, 2085–2095.
- [23] **Song, W.-H., Jun, Y.-K., Han, Y., Hong, S.-H.** (2004). Biomimetic apatite coatings on micro-arc oxidized titania, *Biomaterials*, **25**, 3341–3349.
- [24] **Abdulla, T., Yerokhin, A., Goodall, R.** (2011). Effect of Plasma Electrolytic Oxidation coating on the specific strength of open-cell aluminium foams, *Materials and Design*, **32**, 3742–3749.
- [25] **Karpushenkov, S. A., Shchukin, G. L., Belanovich, A. L., Kulak, A. I.** (2010). Plasma electrolytic ceramic-like aluminum oxide coatings on iron, *Journal of Applied Electrochemistry*, **40**, 365–374.
- [26] Micro Arc Oxidation Technology, Brochure, InnovEco Australia.
- [27] **Ögel, B.** (1993). Metal Yüzeylere Uygulanan İşlemler, Yöntem ve Malzeme Seçimi, *Metalurji Dergisi*, **86**, 5-13.

- [28] Wheeler, J.M., Collier, C.A., Paillard J.M., Curran J.A. (2010). Evaluation of micromechanical behaviour of plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings on Ti-6Al-4V, *Surface & Coatings Technology*, **204**, 3399–3409.
- [29] Arslan, E., Totik, Y., Demirci, E. E., Vangolu, Y., Alsaran, A., Efeoglu, I. (2009). High temperature wear behavior of aluminum oxide layers produced by AC micro arc oxidation, *Surface & Coatings Technology*, **204**, 829–833.
- [30] Jin, F., Chu, P. K., Tong, H., Zhao, J. (2006). Improvement of surface porosity and properties of alumina films by incorporation of Fe micrograins in micro-arc oxidation, *Applied Surface Science*, **253**, 863–868.
- [31] Xin, S., Song, L., Zhao, R., Hu, X. (2006). Influence of cathodic current on composition, structure and properties of Al₂O₃ coatings on aluminum alloy prepared by micro-arc oxidation process, *Thin Solid Films*, **515**, 326 – 332.
- [32] Lihong, L., Dejiua, S., Jingwua, Z. Jian, S, Liang, L. (2011). Evolution of micro-arc oxidation behaviors of the hot-dipping aluminum coatings on Q235 steel substrate, *Applied Surface Science*, **257**, 4144-4150.
- [33] Gu, W.-C., Lv, G.-H., Chen, H., Chen, G.-L. Feng, W.-R., Zhang, G.-L., Yang, S.Z. (2007). Preparation of ceramic coatings on inner surface of steel tubes using a combined technique of hot-dipping and plasma electrolytic oxidation, *Journal of Alloys and Compounds*, **430**, 308–312.
- [34] Kaya, S., Demirören, H., Korkut, M. H. (2008). St-37 düşük alaşımlı çelik ve AISI 304, 304L, 316 östenitik paslanmaz çelik numunelerinin şeker fabrikaları kule difüzör ünitesindeki korozyon davranışlarının deneysel araştırılması, *KORSEM'08 XI. Uluslararası Korozyon Sempozyumu*, İzmir.
- [35] Polat, A. (2008). 2017A, 6061 ve 7039 Alüminyum Alaşımlarının Mikroark Oksidasyon Yüzey Kaplama Yöntemi İle Sert Seramik Kaplanması, *Doktora Tezi*, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Kocaeli.
- [36] Heinke, W., Leyland, A., Matthews, A., Berg, G., Friedrich, C., Broszeit, E. (1995). Evaluation of PVD nitride coatings, using impact, scratch and Rockwell-C adhesion tests, *Thin Solid Films*, **270**, 431-438.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Ali Çakır

Doğum Yeri ve Tarihi: Şişli / 18.05.1989

Adres: Yenidoğan Mahallesi 46. Sokak No: 105, Zeytinburnu/İstanbul

E-Posta: alicakir7@gmail.com

Lisans Üniversitesi: İstanbul Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, 2012