

**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**AZ91D MAGNEZYUM ALAŞIMININ MİKRO ARK OKSİDASYONU VE  
MÜHÜRLEME YÖNTEMİ İLE YÜZEY ÖZELLİKLERİNİN  
İYİLEŞTİRİLMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Esra SENER**

**Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Malzeme Mühendisliği Programı**

**HAZİRAN 2014**



**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**AZ91D MAGNEZYUM ALAŞIMININ MİKRO ARK OKSİDASYONU VE  
MÜHÜRLEME YÖNTEMİ İLE YÜZEY ÖZELLİKLERİNİN  
İYİLEŞTİRİLMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Esra SENER  
(506101409)**

**Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Malzeme Mühendisliği Programı**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Hüseyin ÇİMENÖĞLU**

**HAZİRAN 2014**



İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506101409 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Esra SENER**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**AZ91D MAGNEZYUM ALAŞIMININ MİKRO ARK OKSİDASYONU VE MÜHÜRLEME YÖNTEMİ İLE YÜZEY ÖZELLİKLERİNİN İYİLEŞTİRİLMESİ**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

**Tez Danışmanı :**      **Prof. Dr. Hüseyin Çimenoglu**      .....  
İstanbul Teknik Üniversitesi

**Jüri Üyeleri :**      **Doç. Dr. Murat BAYDOĞAN**      .....  
İstanbul Teknik Üniversitesi

**Doç. Dr. Erdem ATAR**      .....  
Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü

**Teslim Tarihi :**      **5 Mayıs 2014**  
**Savunma Tarihi :**      **29 Mayıs 2014**



## ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışmam süresince bilgi ve deneyimleri ile bana yol gösteren ve desteğini esirgemeyen tez danışmanım Sn. Prof. Dr. Hüseyin ÇİMENÖĞLU'na; çalışmalarım boyunca beni hiç bir zaman beni geri çevirmeyen ve her türlü konuda yardımlarından ötürü Sn. Araş. Gör. Faiz MUHAFFEL'e, Araş. Gör. Onur TAZEGÜL'e, Araş. Gör. Yakup YÜREKTÜRK 'e; akademik çalışmam boyunca bana olan desteklerinden dolayı laboratuvar arkadaşlarım Dilek TEKER, Gürol ALDIÇ, Engin HÜNDER ve Mehmet Akif ÜNAL'a; hayatım boyunca yanımda olan ve beni destekleyen dostlarım Murat ÖZSEZER, Burak ARSLAN, Yılmaz ARSLAN'a ve yol arkadaşım Ömer Faruk AKÇAY'a teşekkür ederim.

Bugüne kadar bana her konuda maddi ve manevi desteğini hiç bir zaman esirgemeyen, beni her konuda cesaretlendiren, sabır gösteren ve arkamda duran aileme en derin teşekkür ve minnetlerimi sunarım.

Mayıs 2014

Esra SENER  
Kimya Mühendisi



## İÇİNDEKİLER

|                                                                                                 | <u>Sayfa</u> |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| <b>ÖNSÖZ.....</b>                                                                               | <b>v</b>     |
| <b>KISALTMALAR .....</b>                                                                        | <b>ix</b>    |
| <b>ÇİZELGE LİSTESİ.....</b>                                                                     | <b>xi</b>    |
| <b>ŞEKİL LİSTESİ.....</b>                                                                       | <b>xiii</b>  |
| <b>ÖZET.....</b>                                                                                | <b>xv</b>    |
| <b>SUMMARY .....</b>                                                                            | <b>xvii</b>  |
| <b>1. GİRİŞ .....</b>                                                                           | <b>1</b>     |
| <b>2. MAGNEZYUM VE ALAŞIMLARI .....</b>                                                         | <b>3</b>     |
| 2.1. Magnezyum.....                                                                             | 3            |
| 2.2. Magnezyum Alaşımları ve Kullanım Alanları .....                                            | 4            |
| 2.2.1. Magnezyum alaşımlarının standartlarla gösterimi .....                                    | 6            |
| 2.2.2. AZ91 alaşımının özellikleri.....                                                         | 7            |
| 2.2.3. Magnezyum alaşımlarının kullanım alanları.....                                           | 8            |
| <b>3. MİKRO ARK OKSİDASYON YÖNTEMİ.....</b>                                                     | <b>13</b>    |
| 3.2. Mikro Ark Oksidasyon İçin Literatürde Yer Alan Çalışmalar.....                             | 18           |
| 3.3. Magnezyum ve Alaşımlarının Mikro Ark Oksidasyonu İçin Literatürde Yer Alan Çalışmalar..... | 23           |
| <b>4. MÜHÜRLEME YÖNTEMİ.....</b>                                                                | <b>39</b>    |
| 4.1. Mühürleme Yönteminin Amacı .....                                                           | 39           |
| 4.2. Mühürleme Yöntemi İçin Yapılmış Literatür Çalışmaları .....                                | 40           |
| <b>5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....</b>                                                              | <b>47</b>    |
| 5.1. Mikro Ark Oksidasyon İşlemi İçin Yapılmış Deneysel Çalışmalar.....                         | 47           |
| 5.2. Mikro Ark Oksidasyon İşlemi İçin Uygulanmış Denemeler.....                                 | 48           |
| 5.2.1. Akım kontrollü deneyler .....                                                            | 48           |
| 5.2.2. Gerilim kontrollü deneyler.....                                                          | 48           |
| 5.2.3. Vuruş kontrollü deneyler .....                                                           | 48           |
| 5.2.4. Çalışma rejimi kontrollü deneyler .....                                                  | 49           |
| 5.3. Mühürleme İşlemi İçin Yapılmış Deneysel Çalışmalar .....                                   | 49           |
| 5.4. Karakterizasyon Deneyleri .....                                                            | 51           |
| 5.5. Korozyon Deneyi .....                                                                      | 52           |
| <b>6. SONUÇLAR .....</b>                                                                        | <b>53</b>    |
| 6.1. Akım Kontrollü Mikro Ark Oksidasyon Sonuçları.....                                         | 53           |
| 6.2. Gerilim Kontrollü Mikro Ark Oksidasyon Sonuçları .....                                     | 56           |
| 6.3. Vuruş Kontrollü Mikro Ark Oksidasyon Sonuçları .....                                       | 60           |
| 6.4. Çalışma Rejimi Kontrollü Mikro Ark Oksidasyon Sonuçları .....                              | 66           |
| 6.5. Mühürleme Deneyi Sonuçları .....                                                           | 69           |
| <b>7. GENEL SONUÇLAR .....</b>                                                                  | <b>77</b>    |
| <b>REFERANSLAR.....</b>                                                                         | <b>79</b>    |
| <b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>                                                                            | <b>81</b>    |



## **KISALTMALAR**

|             |                                              |
|-------------|----------------------------------------------|
| <b>ASTM</b> | : American Society for Testing and Materials |
| <b>UNS</b>  | : The Unified Numbering System               |
| <b>VW</b>   | : Volkswagen                                 |
| <b>MW</b>   | : Megawatt                                   |
| <b>V</b>    | : Volt                                       |
| <b>DSC</b>  | : Detonation-Sprayed Coating                 |
| <b>XRD</b>  | : X-Ray Diffraction                          |
| <b>SEM</b>  | : Scanning Electron Microscope               |
| <b>EDS</b>  | : Energy-dispersive X-ray spectroscopy       |
| <b>MAO</b>  | : Mikro Ark Oksidasyon                       |



## ÇİZELGE LİSTESİ

### Sayfa

|                                                                                                                                    |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Çizelge 2.1: Bazı yapısal malzemelerinin yoğunlukları [2].                                                                         | 3  |
| Çizelge 2.2 : Magnezyumun kimyasal özellikleri [3].                                                                                | 4  |
| Çizelge 2.3 : Bazı alaşım elementlerinin isimlendirmede kullanılan simgeleri                                                       | 5  |
| Çizelge 2.4 : En çok kullanılan magnezyum alaşımları ve içerikleri [2].                                                            | 7  |
| Çizelge 2.5 : AZ91D alaşımının kimyasal içeriği                                                                                    | 7  |
| Çizelge 2.6 : AZ91D alaşımının mekanik özellikleri                                                                                 | 8  |
| Çizelge 3.1 : Deney değişkenleri                                                                                                   | 18 |
| Çizelge 3.2 : Numune kodları ve deney parametreleri                                                                                | 22 |
| Çizelge 3.3 : İki çeşit çözelti için belirlenen proses parametreleri ve çıktıları.                                                 | 25 |
| Çizelge 3.4 : AZ31 magnezyum alaşımının kaplanmasında kullanılan elektrolit içeriği ve eklenen katkı maddelerinin kompozisyonları  | 32 |
| Çizelge 3.5 : Farklı elektrolitlerle kaplanmış metallerin kaplama kalınlıkları                                                     | 34 |
| Çizelge 3.6 : %3,5 NaCl çözeltisiyle yapılan potansiyometrik korozyon testinin sonuçları                                           | 37 |
| Çizelge 4.1 : Çeşitli tekniklerle yapılan kaplama işlemi sonucunda yapılan korozyon testinde malzemenin direncini yitirme süreleri | 44 |
| Çizelge 5.1 : Çalışma rejimi kontrollü yapılan, akım ve gerilim parametreleri sabit tutulan mikro ark oksidasyon denemeleri        | 49 |



## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Şekil 2.1 :</b> Dingilleri magnezyum alaşımı olan NUS-F SAE aracı [2].....                                                                                                                                                                                                                                                                      | 9  |
| <b>Şekil 2.2 :</b> 1) Toyota Camry'nin magnezyum direksiyon simidi (0,75 kg) 2) Jaguar ve Fiat modellerinde kullanılan koltuk desteği (2,6 kg) 3) AZ91D ara şanzıman (2,7 kg) 4) Ford Zetec modelinde kullanılan AZ91 kapak eksantiriği [2] .....                                                                                                  | 9  |
| <b>Şekil 3.1 :</b> Mikro ark oksidasyon işlemi için kullanılan sistemin şematik gösterimi                                                                                                                                                                                                                                                          | 14 |
| <b>Şekil 3.2 :</b> Mikro ark oksidasyon işleminin şematik anlatımı .....                                                                                                                                                                                                                                                                           | 15 |
| <b>Şekil 3.3 :</b> a) DSC b) MAO kaplamaların SEM görüntüleri.....                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 19 |
| <b>Şekil 3.4 :</b> a)DSC b)MAO kaplamaların XRD analizleri .....                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 20 |
| <b>Şekil 3.5 :</b> Kaplama kalınlığına göre mikro sertlik değerleri.....                                                                                                                                                                                                                                                                           | 20 |
| <b>Şekil 3.6 :</b> Çıplak numune, DSC ve MAO kaplı numunelerin a)30 b)90 derecelik açılardaki aşınma davranışları.....                                                                                                                                                                                                                             | 21 |
| <b>Şekil 3.7 :</b> Numuneler ve deney sonucundaki kaplama kalınlıkları .....                                                                                                                                                                                                                                                                       | 23 |
| <b>Şekil 3.8 :</b> Gerilim - zaman ilişkisini gösteren grafik ve oksidasyon aşamaları.....                                                                                                                                                                                                                                                         | 26 |
| <b>Şekil 3.9 :</b> İki çözelti için ölçülen por çapları ve pürüzlülük değerleri a) çözelti 1, Ra=2,24µm b) çözelti 2 Ra=1,78µm.....                                                                                                                                                                                                                | 26 |
| <b>Şekil 3.10 :</b> İki elektrolit için ağırlık kazanımlarının karşılaştırılması .....                                                                                                                                                                                                                                                             | 27 |
| <b>Şekil 3.11 :</b> a) Numune 1 ve b) Numune 2 için mikro ark oksidasyonla elde edilmiş kaplamaların XRD piklerinde çıkan fazlar.....                                                                                                                                                                                                              | 28 |
| <b>Şekil 3.12 :</b> İki farklı elektrolit için ölçülen mikro sertlik değerleri.....                                                                                                                                                                                                                                                                | 29 |
| <b>Şekil 3.13 :</b> a) Çıplak magnezyum alaşımı b) Çözelti 1 ile hazırlanmış mikro ark oksidasyonla kaplanmış yüzey c) Çözelti 2 ile hazırlanmış mikro ark oksidasyonla kaplanmış yüzey için yapılan testin sonucunda çıkan sürtünme katsayılarını gösterir grafik .....                                                                           | 30 |
| <b>Şekil 3.14 :</b> a)Si-kaplama b)a-kaplama c)b- kaplama d)k-kaplama e)p-kaplama ve f)u-kaplama için alınan XRD paternleri.....                                                                                                                                                                                                                   | 33 |
| <b>Şekil 3.15 :</b> Farklı elektrolit sistemleri için AZ31 magnezyum alaşımına uygulanan potansiyodinamik polarizasyon eğrileri .....                                                                                                                                                                                                              | 34 |
| <b>Şekil 3.16 :</b> a)400, b)450, c)500 ve d) 550 V gerilimlerde uygulanan kaplamaların yüzey görüntüleri.....                                                                                                                                                                                                                                     | 35 |
| <b>Şekil 3.17 :</b> a)400, b)450, c)500 ve d) 550 V gerilimlerde uygulanan kaplamaların kesit görünüşleri.....                                                                                                                                                                                                                                     | 36 |
| <b>Şekil 3.18 :</b> Numunelerden alınan yüzeyden uzaklığına bağlı olarak sertlik değerleri .....                                                                                                                                                                                                                                                   | 37 |
| <b>Şekil 4.1 :</b> Alüminyum 1070 alaşımının farklı mühürleme yöntemleriyle hazırlanmış numunelerinin polarizasyon eğrileri (1070, altlık malzeme; No, sadece oksit kaplanmış malzeme; H <sub>2</sub> O, kaynar su ile mühürlenmiş malzeme; NiF <sub>2</sub> , soğuk mühürleme, Cr, dikromat ile mühürleme; Org, steraik asit ile mühürleme) ..... | 40 |

|                                                                                                                                                                                       |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 4.2 : 7075 alaşımının 1M'lık NaCl çözeltisindeki polarizasyon eğrileri .....                                                                                                    | 41 |
| Şekil 4.3 : 2024 alaşımının 1M'lık NaCl çözeltisindeki polarizasyon eğrileri .....                                                                                                    | 42 |
| Şekil 4.4 : Mikro ark oksidasyonundan sonra numuneye uygulanan işlemler ve yüzey resimleri.....                                                                                       | 43 |
| Şekil 4.5 : Çeşitli konsantrasyonlardaki vanadyumlu çözelti ile mühürlenmiş malzemeler .....                                                                                          | 45 |
| Şekil 4.6 : Sodyum vanadat ile çeşitli bileşimlerde yapılan mühürleme denemelerinin lineer polarizasyon eğrileri .....                                                                | 46 |
| Şekil 5.1 : Mikro ark oksidasyon kaplama sistemi .....                                                                                                                                | 47 |
| Şekil 5.2 : Mühürleme işlemi için kullanılan deney düzeneği ve sistem elemanları .....                                                                                                | 50 |
| Şekil 6.1 : Akım kontrollü yapılan denemelerden elde edilen kaplama kalınlığı ve yüzey pürüzlülüğü sonuçları .....                                                                    | 54 |
| Şekil 6.2 : EDS analizine göre numunelerin üzerinde birikmiş Al ve Mg yüzdeleri .....                                                                                                 | 54 |
| Şekil 6.3 : 1200-1200-800 çalışma rejimi ile akım kontrollü olarak 10 dakika boyunca alüminat çözeltisinde mikro ark oksidasyon işlemi uygulanmış numunelerin yüzey görüntüleri ..... | 55 |
| Şekil 6.4 : Gerilim kontrollü denemelerin yüzey pürüzlülüğü ve kaplama kalınlığı değerleri.....                                                                                       | 57 |
| Şekil 6.5 : Elementel analize göre gerilim kontrollü deneydeki numunelerin üzerinde birikmiş Al ve Mg yüzdeleri .....                                                                 | 57 |
| Şekil 6.6 : 1200-1200-800 frekansla 10 dakika boyunca gerilim kontrollü olarak yapılan deneylerin yüzey görüntüleri .....                                                             | 58 |
| Şekil 6.7 : Gerilim ve pulse kontrollü yapılan denemelerin kaplama kalınlığı ve yüzey pürüzlülüğünü gösterir grafik .....                                                             | 61 |
| Şekil 6.8 : Vuruş parametresi eklendikten sonra kaplama içeriğini gösterir grafik...                                                                                                  | 61 |
| Şekil 6.9 : Vuruş kontrollü deneyler için SEM görüntüleri .....                                                                                                                       | 62 |
| Şekil 6.10 : Akım ve vuruş kontrollü denemelerin yüzey içeriğini gösterir grafik ...                                                                                                  | 64 |
| Şekil 6.11 : Akım ve vuruş kontrollü denemelerin kaplama kalınlığı ve yüzey pürüzlülüğünü gösterir grafik .....                                                                       | 64 |
| Şekil 6.12 : Akım ve vuruş kontrollü denemelere ait yüzey SEM görüntüleri.....                                                                                                        | 65 |
| Şekil 6.13 : Çalışma rejimi kontrollü denemelerin kaplama kalınlığı ve yüzey pürüzlülüğünü gösterir grafik .....                                                                      | 66 |
| Şekil 6.14 : Çalışma rejimi kontrollü denemelerin kaplama içeriğini gösterir grafik                                                                                                   | 67 |
| Şekil 6.15 : Çalışma rejimi kontrollü denemelerin yüzey ve kesit görüntüleri .....                                                                                                    | 67 |
| Şekil 6.16 : Mühürleme işlemine girmeden önce mikro ark oksidasyonla kaplanmış malzeme yüzeyi .....                                                                                   | 70 |
| Şekil 6.17 : Üç mühürleme ajanıyla yapılmış denemelerin yüzey görüntüleri.....                                                                                                        | 71 |
| Şekil 6.18 : Vanadyumlu mühürleme çözeltisiyle yapılan uygulamada sürenin numunenin yüzey görünümüne etkisinin incelenmesi .....                                                      | 72 |
| Şekil 6.19 : Alüminatlı çözeltide yapılan mühürleme yönteminin farklı sürelerde uygulanmasıyla elde edilen yüzey görüntüleri .....                                                    | 73 |
| Şekil 6.20 : Sodyum alüminat çözeltisine zirkonyum katılmasıyla yüzeydeki değişimi gösteren taramalı elektron mikroskobu görüntüleri.....                                             | 74 |
| Şekil 6.21 : Mikro ark oksidasyonla kaplanmış ve değişik çözeltilerle mühürlenmiş numunelerin korozyon testi sonucundaki yüzey görüntüleri.....                                       | 75 |
| Şekil 6.22 : Mühürlenmiş ve mühürlenmemiş numunenin %10'luk tuzlu suda kalma süresine bağlı ağırlık kayıpları .....                                                                   | 76 |

## **AZ91D MAGNEZYUM ALAŞIMININ MİKRO ARK OKSİDASYONU ve MÜHÜRLEME YÖNTEMİ İLE YÜZEY ÖZELLİKLERİNİN İYİLEŞTİRİLMESİ**

### **ÖZET**

Magnezyum ve alaşımları düşük yoğunlukları ve buna bağlı olarak hafif malzemeler olması nedeniyle birçok sanayi dalında ve günlük yaşamımızda tercih edilen bir malzeme olmuştur. Son zamanlarda öne çıkan çevre koruma çalışmaları, yeni düzenlenen yasalar ve sıkı denetimler nedeniyle ticari faaliyetlerde önlem alınmış, bunun için yeni projeler başlatılmıştır. Özellikle otomotiv sanayinde ortaya çıkan farkındalık birçok sanayi dalını da bu yönde cesaretlendirmiştir. Magnezyum burada ana malzeme olarak devreye girmiştir. Direksiyon simidinden motor bloğuna kadar aracın her parçasında kullanılabilen magnezyum otomotiv sektöründe araçların yakıt sarfiyatını minimuma indirerek hem daha ekonomik araçlar üretmek hem de zararlı gazların havaya salınımını önlemek amacıyla araçların hafifletme çalışmaları yapılmış, burada kullanılan birçok parça, mekanik özellikleri bakımından muadili olan malzemelerden yapılmaya başlanmıştır. Magnezyum da bu esnada otomotiv sektöründe kendine yer bulmuştur. Magnezyumun bu sektörlerde kabul görmeye başlaması kolay olmamış, bu alanda rakibi olan alüminyuma göre daha maliyet gerektirmesi magnezyumun öne çıkmasını bir nebze engellemiştir. Ancak hafif bir malzeme olan magnezyum lojistik açıdan yine diğer metallere göre avantaj sağlamaktadır. Magnezyum düşük yoğunluğunun yanı sıra kolay işlenebilmesi tercih edilmesi için başka bir nedendir. Ancak bunun yanında magnezyum oldukça aktif bir metal olduğu için korozyon nedeniyle kullanımı sınırlanmaktadır. Özellikle klor iyonlarına maruz kaldığında zarara uğrayan magnezyum bu açıdan ihtiyaçlara cevap vermekte zayıf kalabilmektedir. Bu durumda magneziuma müdahale edilmesi ve istenilen değerlerin yakalanması gerekmektedir. Yüzey işlemle bu sorunun çözülmesi mümkündür. Yüzey işlem yöntemlerinden biri olan mikro ark oksidasyon işlemi magnezyum alaşımlarının yüzey özelliklerini geliştiren çalışmalardan biridir.

Mikro ark oksidasyon işlemi elektrik akımıyla gerçekleştirilen, basit, ucuz ve çevre dostu bir yöntemdir. Kullanılan elektrolitin içeriğine bağlı olarak dışarıya çevreye zarar verebilecek kimyasal maddeler salınımı olmamaktadır. Bunun yanında elektrik enerjisiyle çalışan bir sistemden yararlanıldığı için fosil yakıt ihtiyacı bulunmamaktadır.

Sistem basitçe güç kaynağı, elektrolit, anot ve katot, kontrol paneli, soğutma sisteminden oluşmaktadır. Bu sistem ise şöyle çalışmaktadır; yüzey işlem yapılacak malzeme pozitif uca bağlanıp elektrolite daldırılır. Negatif uca ise katot malzeme bağlanır. Sisteme ilgili parametreler girilir ve işlem başlar. Uygulanan gerilim bozunum değerini geçtiğinde malzeme yüzeyinde lokal arklar oluşur. Böylece oksitlenme gerçekleşir. Bu yöntem akım kontrollü, gerilim kontrollü, çalışma rejimi

kontrollü ya da vuruş kontrollü olarak çalıştırılabilmektedir. Böylece istenilen yüzey özellikleri elde edilene kadar bu parametreler değiştirilebilir. Mikro ark oksidasyon yöntemiyle istenilen yüzey sertliği, aşınma direnci ve yüzey pürüzlülüğü elektriksel parametrelerin yanı sıra elektrolit bileşimiyle de alakalıdır. Bu özelliklerin elde edilmesi için istenilen kimyasal bileşim kullanılabilmekle beraber buna çeşitli katkı maddeleri de konulup gerek mekanik gerekse görsel açıdan fark yaratılabilmektedir. Mikro ark oksidasyon işlemi yüzey özelliklerinin geliştirilmesi için oldukça uygun bir yöntem olmakla beraber bazı destek yöntemlere ihtiyaç duymaktadır.

Mikro ark oksidasyonla kaplanmış magnezyum alaşımlarında seramik yüzey porlu yapısı nedeniyle her zaman yeterli korozyon direnci gösterememektedir. Bu yüzden ayrıca bir korumaya daha ihtiyaç duymaktadır. Mühürleme yöntemi boşluk doldurmaya ve izolasyon sağlamaya yönelik bir yöntem olduğu için, bu kaplamalardan sonra uygulanan yardımcı tekniklerden biridir. Bu yöntemle koroziyon etkinin porlar ve çatlaklardan yüzeye erişmesi engellenmekte, böylece daha malzeme daha uzun ömürlü olabilmektedir. Mühürleme yöntemi genellikle ısı ile mühürleme, soğuk mühürleme ve polimer son kat vb. şekilde kullanılmaktadır.

Mühürleme yöntemi poröz yüzeylerin özelliklerinin geliştirilmesi için gerekli bir çalışmadır. Birçok araştırmacı tarafından yürütülen çalışmalarda farklı mühürleme yöntemleri denenmiş ve sonuçları kullanıcılara sunulmuştur. Bu mühürleme yöntemleri kullanılarak porlu yüzeylerde yüksek performans elde edilmiştir.

Bu çalışmada AZ91D magnezyum alaşımının yüzeyinin, mikro ark oksidasyon yöntemiyle ve üzerine uygulanan mühürleme yöntemiyle korozyon dayanımının artırılması hedeflenmektedir. Mikro ark oksidasyon yönteminde en iyi yüzey özellikleri ve kaplamanın en tutarlı olduğu parametrelerin belirlenmesi için çalışmalar yapılmış, bunun ardından mühürleme yöntemiyle mikro ark oksidasyon işleminde açık kalan noktaların iyileştirilmesiyle yüzeyin korozyon direnci artırılmıştır.

## **IMPROVING SURFACE PROPERTIES OF AZ91D MAGNESIUM ALLOYS BY USING MICRO ARC OXIDATION AND SEALING METHODS**

### **SUMMARY**

Magnesium alloys are preferred by their low density, accordingly their lightness in many industrial field and also our daily life. Especially new legal regulations, environmental awareness, strict audits and environmental actions are push people to take precautions for pollution and people started many projects for this. Magnesium is mainly used in aircraft, aerospace and automotive industry because of lightness. Connecting to this, other industrial branches are affected. Automotive suppliers have to change their raw material with their equivalents because of this notion. Magnesium is used in many parts of cars. From steering wheels to motor block, magnesium can lighten all the parts of vehicles and decrease fuel waste. Thus, vehicles become more economic and more environmentally friendly.

Magnesium could not be part of this project easily. Magnesium is more expensive than aluminum so it is not easy to take over it. But regarding the logistic costs magnesium has an advantage by considering aluminum. Additionally magnesium has advantage because of easy machinability. But magnesium is very active element, so it can react with its ambient quickly. This causes many problems. One of this problems is corrosion. Corrosion problems are very difficult to avoid and limit magnesium in many fields. To solve this problem magnesium need extra surface protection. Micro arc oxidation is one of these methods.

Micro arc oxidation is easy to apply, cheap and environmentally friendly way of surface protection. This system works by using electric so doesn't use fossil fuel and doesn't release toxic gases. Regarding to electrolyte it doesn't pollute environment with poisonous chemical contents.

System consists of power supply, anode, cathode, electrolyte, control panel, stirrer and cooling system. For coating, the sample is attached to positive side and depth in electrolyte. Cathode is attached to negative side of electric system. Parameters are defined by using control panel and coating starts. When applied voltage reaches breakdown voltage, arcs starts at the surface of sample. Thus, oxidation occurs. This operation can be done voltage controlled, current controlled, frequency controlled or pulse controlled. We can choose proper parameter for obtaining proper surface. Also, we can enhance tribological properties, surface hardness and roughness of materials by changing chemical contents of electrolytes. Also we can add many agent for developing surface quality and appearance of material. This way is used for decorative applications. Also we can obtain porous surface by using micro arc oxidation. In some fields this is a required spesification. Especially in medical fields

alloys imitate some parts of our body. In these applications porous surface is important to success their aims. But this advantage become disadvantage in some applications. In shipping, aircraft and automotive fields there are corrosion attacks from this pores. To protect surface from this problem micro arc oxidation need some other methods. Sealing is one of the protection ways.

Sealing is mainly used for isolation and filling. But some of its applications are used for protecting the surface. In this project micro arc oxidation surface is protected with sealing. After micro arc oxidation, many micro pores and micro cracks occurred at the surface and this cause corrosion weakness. For avoiding this many sealant are experienced.

In this thesis, first the most proper micro arc oxidation surface is aimed. To reach this many experiences are done and many parameters are used. Before starting the surface reactions, samples are prepared. AZ91D magnesium alloy is used and its cut approximately 25 mm diameter and 4 mm thickness as semicircle. Then it is abraded with 320, 400, 600, 800, 1000, 1200 ve 2500 # SiC paper. After that surface is cleaned with acetone and distilled water, then dried with air. Electrolyte contained sodium aluminate and potassium hydroxide and while the micro arc oxidation its kept around 30 °C. Whole electrical system works with 30 kW power supply. Every single experiment least for 10 minutes. For characterization, microstructure and elemental composition of the samples were examined by an energy dispersive spectrometer (EDS, Oxford Instruments) equipped scanning electron microscope (SEM, Hitachi TM-1000, JEOL JSM 6335F FEG and Philips XL 30 SFEG). Mean surface roughness (Ra) of the samples was measured by using a surface profilometer (Veeco Dektak, 6M). Cross sectional microstructure of the samples was examined by a scanning electron microscope (SEM, Hitachi, TM-1000). The samples were mounted in a hot setting epoxy resin then grounded with SiC abrasive paper up to #2500 and polished with 3 µm diamond suspension. Then all of the cross-section samples were deposited by a thin gold layer to avoid surface over charging.

First, micro arc oxidation process is done by current controlled. 3-1A, 5-2 A and 7-3 A current values and 1200-1200-800 duty cycle are used at this experience. Then voltage controlled coating process is started. For this parameter many values are tried. At 1200-1200-800 duty cycle 300 V-60 V, 330 V-66 V, 350 V-70 V, 360 V-72 V and 400 V-80 V values are tried. At pulse controlled experiments 360-72 V, 400-80 V, 3-1A and 5-2 A values are used and for every experiment 10/1 positive, 1/1 negative pulses are tested. The other parameter is duty cycle. On the other hand, pulse is related with duty cycle.

After, the best results of micro arc oxidation process is chosen and sealing is started. Three sealing agent are used for this experiment. Sodium aluminate, sodium vanadate and zirconium oxide are tried for sealing. 50 g/l of solution is prepared for each sealing agent. These solutions are impregnated by using vacuum. The sealing system is included solution container, compressor, pressure gauge and timer. While vacuuming pressure is kept approximately 0,8-0,9 bar and the process long 10 minutes. Then, sample surfaces is examined via scanning electron microscope. Then samples are put in %10 NaCl solution. Samples are followed for a period of time and at every lap samples are weigh and taken photos of them.

When scanning electron microscope photos from surface and cross section, coating thickness, surface roughness and chemical content of coating are evaluated together, decided that this is not convenient way for coating. Coating separates from the

surface some of the samples. Second, micro arc oxidation process is done by voltage controlled. When all of the datas are compared 400-80 V value is approved. For pulse controlled experiments, seen that voltage and current base pulse controlled samples have opposite behaviours. Voltage base pulse controlled samples have very thin coating but current base pulse controlled samples have thick and irregular coating. Thus, this type of experiments are not approved. Duty cycle controlled experiments are also done. When they are examined form cross section it is seen that coating seperates from surface. To sum up, best coating is obtaing by using 400-80 V voltage controlled experiments and the surface is proper for sealing process.

For sealing process 3 sealing agents and 1 only micro arc coated samples are used. This trial is time controlled. Every solution is vacuummed for 3 times. Then these sample surfaces are controlled via scanning electron microscope.

Zirconium base sealing solution is precipitated on sample quickly but it is not durable enough for physical interferences. When it is examined in scanning electron microscope, its surface is bright and rough. Because of its sandy appearance micro arc surface can not be seen. So we can not decide pores are filled or not.

Vanadate base solution also precipitated easily and it is durable enough for phsical effects. When it is examined via SEM it is seen that surface seem like snow flakes. Pores and micro cracks are filled completely.

The sample sealed with aluminate base solution has the best surface appearance. All the pores and micro cracks are filled.

After sealing process, all the samples are put into %10 NaCl solution and they are controlled by period of time. Their surfaces are examined and weighed. All the results are presented in result chapter.



## 1. GİRİŞ

Magnezyum ve alaşımları düşük yoğunlukları ve buna bağlı olarak hafif malzemeler olması nedeniyle birçok sanayi dalında ve günlük yaşamımızda tercih edilen bir malzeme olmuştur. Özellikle son yıllarda havacılık, uzay ve otomobil sektöründe temel malzeme olarak kullanılmasında önemli gelişmeler olmuştur. Son zamanlarda öne çıkan çevre koruma çalışmaları için ticari faaliyetlerde ivedilikle önlem alınmış, bunun için yeni projeler başlatılmıştır. Magnezyum burada ana malzeme olarak devreye girmiştir. Otomotiv sektöründe araçların yakıt sarfiyatını minimuma indirerek hem daha ekonomik araçlar üretmek hem de zararlı gazların havaya salınımını önlemek amacıyla araçların hafifletme çalışmaları yapılmış, burada kullanılan birçok parça, mekanik özellikleri bakımından muadili olan malzemelerden yapılmaya başlanmıştır. Magnezyum da bu esnada otomotiv sektöründe kendine yer bulmuştur[1]. Magnezyumun bu sektörlerde kabul görmeye başlaması kolay olmamış, bu alanda rakibi olan alüminyuma göre daha maliyet gerektirmesi magnezyumun öne çıkmasını bir nebze engellemiştir. Magnezyum düşük yoğunluğunun yanı sıra kolay işlenebilmesi tercih edilmesi için başka bir nedendir. Ancak bunun yanında magnezyum oldukça aktif bir metal olduğu için korozyon nedeniyle kullanımı sınırlanmaktadır. Bu durumda magnezyuma müdahale edilmesi ve istenilen değerlerin yakalanması gerekmektedir. Yüzey işleme sorunun çözülmesi mümkündür. Yüzey işlem yöntemlerinden biri olan mikro ark oksidasyon işlemi magnezyum alaşımlarının yüzey özelliklerini geliştiren çalışmalardan biridir.

Mikro ark oksidasyon işlemi elektrik akımıyla gerçekleştirilen, basit, ucuz ve çevre dostu bir yöntemdir. Kullanılan elektrolitin içeriğine bağlı olarak dışarıya çevreye zarar verebilecek kimyasal maddeler salınımı olmamaktadır. Bunun yanında elektrik enerjisiyle çalışan bir sistemden yararlanıldığı için fosil yakıt ihtiyacı bulunmamaktadır.

Sistem basitçe güç kaynağı, elektrolit, anot ve katot, kontrol paneli, soğutma sisteminden oluşmaktadır. Yüzey işlem yapılacak malzeme pozitif uca bağlanıp elektrolite daldırılır. Negatif uca ise katot malzeme bağlanır. Sisteme ilgili parametreler girilir ve işlem başlar. Uygulanan gerilim bozunum değerini geçtiğinde

malzeme yüzeyinde lokal arklar oluşur. Böylece oksitlenme gerçekleşir. Bu yöntem akım kontrollü, gerilim kontrollü, çalışma rejimi kontrollü ya da vuruş kontrollü olarak çalıştırılabilmektedir. Böylece istenilen yüzey özellikleri elde edilene kadar bu parametreler değiştirilebilir. Mikro ark oksidasyon işlemi yüzey özelliklerinin geliştirilmesi için oldukça uygun bir yöntem olmakla beraber bazı destek yöntemlere ihtiyaç duymaktadır.

Mikro ark oksidasyonla kaplanmış magnezyum alaşımlarında seramik yüzey porlu yapısı nedeniyle yeterli korozyon direnci gösterememektedir. Bu yüzden ayrıca bir korumaya daha ihtiyaç duymaktadır. Mühürleme yöntemi boşluk doldurmaya ve izolasyon sağlamaya yönelik bir yöntem olduğu için, bu kaplamalardan sonra uygulanan yardımcı tekniklerden biridir. Mühürleme yöntemi genellikle ısı ile mühürleme, soğuk mühürleme ve polimer son kat vb. şekilde kullanılmaktadır. Mühürleme yöntemi korozyon direncini arttıran bir yöntem olmasının beraberinde ayrıca dekoratif bir yüzey elde etmek için de uygun bir yöntem olarak bilinmektedir.

Mühürleme yöntemi poröz yüzeylerin özelliklerinin geliştirilmesi için gerekli bir çalışmadır. Birçok araştırmacı tarafından yürütülen çalışmalarda farklı mühürleme yöntemleri denenmiş ve sonuçları kullanıcılara sunulmuştur. Bu mühürleme yöntemleri kullanılarak porlu yüzeylerde yüksek performans elde edilmiştir.

Bu çalışmada AZ91D magnezyum alaşımının yüzeyinin, mikro ark oksidasyon yöntemiyle ve üzerine uygulanan mühürleme yöntemiyle korozyon dayanımının artırılması hedeflenmektedir. Mikro ark oksidasyon yönteminde en iyi yüzey özellikleri ve kaplamanın en tutarlı olduğu parametrelerin belirlenmesi için çalışmalar yapılmış, bunun ardından mühürleme yöntemiyle mikro ark oksidasyon işleminde açık kalan noktaların iyileştirilmesiyle yüzeyin korozyon direnci artırılmıştır.

## 2. MAGNEZYUM VE ALAŞIMLARI

Bu bölümde tez çalışmasının çıkış noktası olan magnezyum metali tanıtılmaktadır. Magnezyum metalinin cevher halinde bulunduğu bileşimler, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin yanı sıra magnezyum alaşımlarına ve bu alaşımların kullanıldığı yerlere de değinilmektedir.

### 2.1. Magnezyum

Yeryüzünde en sık bulunan 6. element olan magnezyum, yer kabuğunun %2,7'sini oluşturmaktadır. Magnezyum doğada saf halde bulunamadığı gibi en çok manyezit ( $MgCO_3$ ), dolomit ( $MgCO_3.CaCO_3$ ), karnalit ( $KCl.MgCl_2.6H_2O$ ) ve deniz suyunda bulunmaktadır. Magnezyum deniz suyunda en çok bulunan mineraldir [2]

Magnezyumun 1808 yılında Sir Humphrey tarafından keşfedilmesine rağmen bu zamana gelebilmek için geliştirilmesi yaklaşık 100 yıl almıştır[3].

Magnezyum, Çizelge 2.1'de görüldüğü gibi, tüm yapısal malzemeler içinden en düşük yoğunluklu metal olarak sıyrılmaktadır. Düşük yoğunluğu ve mekanik özellikleri sayesinde birçok sektörde kullanılmaktadır. Magnezyum alaşımları hafif alaşım olarak rakibi olan alüminyum alaşımlarına kıyasla, hafiflikleri, yüksek özgül dayanım ve rijitlikleri, iyi sönümlenme, dökülebilme ve işlenebilme karakteristikleri sayesinde konstrüksiyon malzemesi olarak kendilerine bilgisayar, otomobil, ulaştırma, spor malzemeleri, el aletleri ve günlük yaşamda kullanılan alet ve cihazların yapımında olduğu gibi birçok kullanım alanı bulabilmektedir[4,5]. Yapı

**Çizelge 2.1:** Bazı yapısal malzemelerinin yoğunlukları [2].

| Malzeme   | Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> ) |
|-----------|-------------------------------|
| Çelik     | 7,2                           |
| Titanyum  | 4,51                          |
| Alüminyum | 2,71                          |
| Magnezyum | 1,74                          |

malzemesi olarak kullanımı alüminyum alaşımlarına göre çok az görülen magnezyum daha çok kimyasal ve piroteknik açıdan, çeliklerin deoksidasyonunda ve hafif yapı malzemesi olarak kullanılmaktadır. Magnezyum alaşımlarının korozyon, sürünme ve yorulma dirençleri ise genel olarak geliştirilmesi gereken özelliklerdir. Bunlar içerisinde yorulma direnci üzerinde daha fazla çalışılması gereken karakteristik olarak dururken, korozyon ve sürünme özellikleri açısından başarılı bazı alaşımlar geliştirilmiş olup, otomotivde de kullanılmaktadır [5].

Magnezyum yerkürede toprak alkali metal olarak sınıflandırılmaktadır. Periyodik çizelgede 3A grubunda yer almaktadır. Magnezyumun bazı özellikleri Çizelge 2.2’de gösterilmektedir.

**Çizelge 2.2 : Magnezyumun kimyasal özellikleri [3].**

|                           |                                                                                |
|---------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|
| Sembol                    | Mg                                                                             |
| Atom numarası             | 12                                                                             |
| Kütle numarası            | 24,3050                                                                        |
| Atom çapı                 | 0,320 nm                                                                       |
| Atom hacmi                | 14 cm <sup>3</sup> /mol                                                        |
| İzotopları                | <sup>24</sup> Mg (%78,99), <sup>25</sup> Mg (%10,0), <sup>26</sup> Mg (%11,01) |
| Elektron konfigürasyonu   | 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup>                |
| Termal genleşme           | $\alpha_T = (25,0 + 0,0188 T) \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$     |
| Kristal yapı              | Hekzagonal sıkı paket                                                          |
| Erime noktası             | 650 °C                                                                         |
| Kaynama noktası           | 1090 °C                                                                        |
| Yoğunluk (20 °C’de)       | 1.738 g/cm <sup>3</sup>                                                        |
| Isı kapasitesi (20 °C’de) | 1,027 kJ/kg K                                                                  |
| Elastik modülü (20 °C’de) | 44 GPa                                                                         |
| Elektrik iletkenliği      | %38,6 IACS                                                                     |

## 2.2. Magnezyum Alaşımları ve Kullanım Alanları

Magnezyumun oksijene ilgisinin fazla olması, düşük elastisite modülü ve yorulma direnci, düşük sürünme direnci nedeniyle mühendislik uygulamalarında kullanılabilmesi için diğer metallerle alaşım oluşturması ve bazı işlemlere tabi tutulması gerekmektedir. Magnezyum alaşımları döküm ve dövme alaşımları olarak iki şekilde sınıflanmaktadır. Döküm alaşımlarının üretimi kum ve kalıba dökülerek, dövme alaşımlarının üretimi ise şerit, plaka ekstrüzyon ve dövme olarak ayrılmaktadır. Akıcılık, dayanım ve korozyon direncinin iyileştirilmesi açısından

alüminyum, çinko, zirkonyum alaşımları ve nadir toprak metalleri ile yapılan alaşımlar döküm yöntemiyle üretilmektedir. Haddelenmiş levha veya folyo ve yapısal uygulamalar için ise dövme ürünler kullanılmaktadır. Dövme alaşımlar, döküm yöntemiyle üretilen alaşımlardan mekanik yönden daha iyi özelliklere sahiptir[6].

Magnezyumla alaşım oluşturması tercih edilen yaklaşık 10 tane metal bulunmaktadır. Magnezyumla alaşım oluşturan bazı elementlerin isimlendirmede kullanılan simgeleri Çizelge 2.3'te verilmektedir.

**Çizelge 2.3 :** Bazı alaşım elementlerinin isimlendirmede kullanılan simgeleri.

| Harf | Element                |
|------|------------------------|
| A    | Alüminyum              |
| B    | Bizmut                 |
| C    | Bakır                  |
| D    | Kadmiyum               |
| E    | Nadir toprak metalleri |
| H    | Toryum                 |
| K    | Zirkonyum              |
| L    | Lityum                 |
| M    | Manganez               |
| Q    | Gümüş                  |
| S    | Silikon                |
| Y    | İtriyum                |
| X    | Kalsiyum               |
| Z    | Çinko                  |

Magnezyumun endüstride alaşımlandırıldığı ve kullanıldığı birçok metal vardır. Bunlar magnezyumun yapısına katıldıklarında magnezyumun dezavantajlarını ortadan kaldırır[7]. Kullanılan bazı metaller ve etkileri şöyledir;

Magnezyum-alüminyum: alüminyum magnezyumla beraber en çok kullanılan alaşım elementidir. Magnezyuma yapılan alüminyum katkısı, metalin dayanıklılığını ve sertliğini geliştirmektedir. Bunun yanında, metalin dökümünde kolaylık sağlamaktadır.

Magnezyum-inko: Çinko, magnezyumla beraber en çok kullanılan ve etkisine en çok ihtiyaç duyulan alaşım elementlerinden biridir. Magnezyumla alüminyumunu sünekliliği düşürmeden bağlamak için kullanılmaktadır. Ergimiş metalin akışkanlığını arttırmaktadır.

Magnezyum-manganez: Manganezin magnezyumun içinde çözünebilirliğinin az olması bunun kullanımını sınırlamaktadır. Manganez, magnezyum alaşımlarında yan malzeme olarak kullanılmaktadır. Böylece tuzlu sudaki korozyon direnci yükselmektedir.

Magnezyum-bakır: Bakır, magnezyumun içinde sınırlı miktarda çözünebilmektedir. Ancak birlikte intermetalik  $Mg_2Cu$  bileşiği oluşturmaktadır. alışmalara göre bakır eklenmesi dayanıklılığı yükseltmektedir. Ancak sünekliliğini düşürmektedir.

Magnezyum-demir: Demir, magnezyumda tercih edilmemektedir. Bunun yanında eser miktarda (%0,005) demir, magnezyumun korozyon direncini yükseltmektedir[6].

### **2.2.1. Magnezyum alaşımlarının standartlarla gösterimi**

Magnezyum alaşımları genellikle iki harfi takip eden iki ya da üç rakamdan oluşmaktadır. Harfler, iki alaşım elementini göstermekte olup, ilk harf yüksek konsantrasyonlu metali, ikinci harf ise düşük konsantrasyonlu metali göstermektedir. Rakamlarda ise ilk rakam ilk elementin ağırlıkça yüzdesi, ikinci rakam ise diğer elementin ağırlıkça yüzdesini göstermektedir. Magnezyum alaşımları, madde içeriğine göre seriler şeklinde dir. Bu alaşımların isimleri ve kimyasal içeriği izelge 2.4'te verilmektedir.

Bu seriler incelenecek ve sıralanacak olursa; AE serisi, magnezyum, alüminyum ve nadir toprak alaşımlarından oluşmaktadır. AJ serisi, magnezyum, alüminyum ve stronsiyum elementlerinin oluşturduğu bir alaşımdır. AM grubu, magnezyum, alüminyum ve mangan içermektedir. AS serisi, magnezyum, alüminyum ve silisyum alaşımları iken, AZ serisi ise magnezyum, alüminyum ve çinko alaşımlarını göstermektedir. EQ serisi magnezyum, nadir toprak, gümüş ve bakır elementlerinin alaşımlarından oluşmaktadır. EZ serisi magnezyum, nadir toprak ve çinko alaşımları, HM serisi magnezyum, toryum ve mangan alaşımları, HZ serisi magnezyum, toryum ve zirkonyum alaşımları QE serisi magnezyum, gümüş ve nadir toprak alaşımları, QH serisi ise magnezyum, gümüş ve toryum alaşımlarıdır. WE serisi magnezyum,

**Çizelge 2.4 :** En çok kullanılan magnezyum alaşımları ve içerikleri [2].

| Alaşım | Al  | Fe<br>(max.) | Mn   | Ni<br>(max.) | RE       | Si  | Zn   |
|--------|-----|--------------|------|--------------|----------|-----|------|
| AJ52A  | 5   | -            | 0.38 | -            | 2.0 (Sr) | -   | 0.2  |
| AJ62A  | 6   | -            | 0.38 | -            | 2.5 (Sr) | -   | 0.2  |
| AM50A  | 4.9 | 0.004        | 0.32 | 0.002        | -        | -   | 0.22 |
| AM60B  | 6.0 | 0.005        | 0.42 | 0.002        | -        | -   | 0.22 |
| AS41B  | 4.2 | 0.0035       | 0.52 | 0.002        | -        | 1.0 | 0.12 |
| AZ31B  | 3   | 0.005        | 0.6  | 0.005        | -        | -   | 1.0  |
| AZ61A  | 6.5 | 0.005        | 0.33 | 0.005        | -        | -   | 0.9  |
| AZ80A  | 8.5 | 0.005        | 0.31 | 0.005        | -        | -   | 0.5  |
| AZ81A  | 7.6 | -            | 0.24 | -            | -        | -   | 0.7  |
| AZ91D  | 9   | 0.005        | 0.33 | 0.002        | -        | -   | 0.7  |
| AZ91E  | 9   | 0.005        | 0.26 | 0.001        | -        | -   | 0.7  |

itriyum ve nadir toprak metalleri, ZC serisi magnezyum, çinko ve bakır, ZK serisi magnezyum, çinko ve zirkonyum, ZT serisi magnezyum, çinko ve toryum alaşımları ile oluşmaktadır.

### 2.2.2. AZ91 alaşımının özellikleri

Temelde magnezyum, alüminyum ve çinko metallerini içeren bu alaşım magnezyumun diğer alaşımlarına göre daha iyi döküm ve daha iyi akma dayanımı özelliklerini taşımaktadır. Alaşımın kimyasal içeriği Çizelge 2.5’te verilmektedir. Bu

**Çizelge 2.5 :** AZ91D alaşımının kimyasal içeriği.

| Metal | İçerik        |
|-------|---------------|
| Al    | %8.3-9.7      |
| Mn    | %0.15 (min.)  |
| Zn    | %0.35-1.0     |
| Si    | %0.10 (max.)  |
| Fe    | %0.005 (max.) |
| Cu    | %0.030 (max.) |
| Ni    | %0.002 (max.) |
| Mg    | Kalan içerik  |

nedenle sanayide en çok kullanılan magnezyum alaşımıdır.

AZ91 alaşımı ASTM (American Society for Testing and Materials) standartlarına göre basınçlı dökümle üretilmektedir. AZ91D alaşımının UNS (The Unified Numbering System) numarası M11916'dır. Kimyasal içeriği ise Çizelge 2.5'te gösterilmektedir.

AZ91D alaşımının mekanik özellikleri Çizelge 2.6'da verilmektedir.

**Çizelge 2.6 : AZ91D alaşımının mekanik özellikleri.**

| Özellik                                | Değerler |
|----------------------------------------|----------|
| Çekme dayanımı (MPa)                   | 165-230  |
| Akma sınırındaki gerilme direnci (Mpa) | 97-150   |
| 50 mm'deki sünekliği (%)               | 2.5-3    |
| Sertlik HB                             | 60-63    |

### 2.2.3. Magnezyum alaşımlarının kullanım alanları

Günümüzde kullanmaktan vazgeçemediğimiz birçok araç, alet ve eşyada magnezyum alaşımlarının sahip olduğu mekanik özellikleri sayesinde, kullanılması ihtiyaç haline gelmiştir. Bunlardan biri otomotiv sanayidir. Magnezyum metali 1920lerde sadece yarış arabalarında kullanılmaktaydı. Buna örnek olarak dingillerinde magnezyum alaşımı kullanılan ve Şekil 2.1'de verilen NUS0F SAE aracı verilebilir.

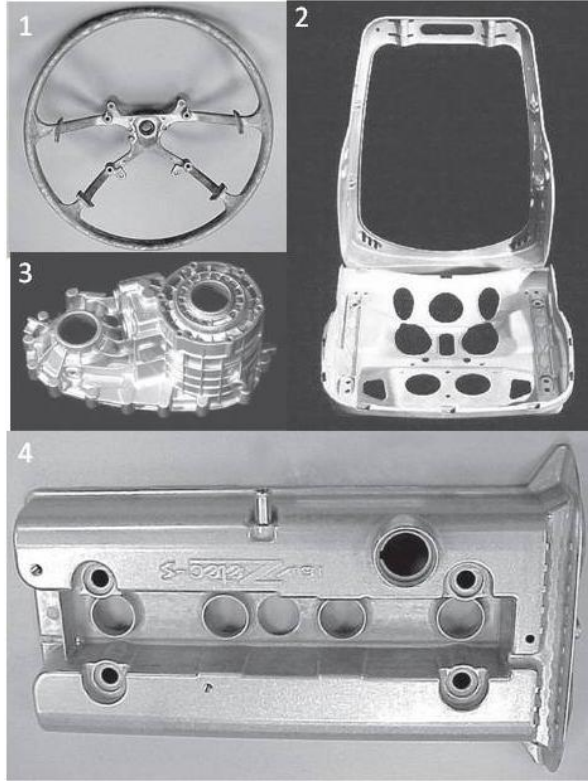
Ancak magnezyum, 1930lu yıllarda binek ve ticari araçlarda da kendine yer buldu. Buna örnek olarak VW Beetle verilmektedir. Bu model şanzıman sisteminde ve yağ karterlerinde kullanılmak üzere 20 kilodan fazla magnezyum içermektedir. Böylece aracın ağırlığında azalma olmuş ve bu da aracın yakıt tüketimini etkilemiştir.

Son zamanlarda otomotiv endüstrisi üzerinde çevreye duyarlı araçlar üretme yönünde oldukça fazla çalışma bulunmaktadır. Araçlarda genellikle çelik olarak kullanılan parçalar, yerini magnezyum, alüminyum ve metal matrisli kompozitlere bırakmıştır.

Lider otomotiv kuruluşları Audi, Volkswagen, Mercedes, BMW, Kia vb. magnezyum alaşımlarıyla üretilen otomobil parçaları kullanmıştır. Passat ve A4lerde magnezyum vites kutusu, Toyota Lexus, Carina, Corolla modellerinde ön akslar, Mercedes-Benz SLK yakıt tankı magnezyumdan yapılmıştır [2]. Otomotiv sanayinde kullanılan magnezyum parça örnekleri Şekil 2.2'de detaylı şekilde verilmektedir.



**Şekil 2.1 :** Dingilleri magnezyum alaşımı olan NUS-F SAE aracı [2].



**Şekil 2.2 :** 1) Toyota Camry'nin magnezyum direksiyon simidi (0,75 kg) 2) Jaguar ve Fiat modellerinde kullanılan koltuk desteği (2,6 kg) 3) AZ91D ara şanzıman (2,7 kg) 4) Ford Zetec modelinde kullanılan AZ91 kapak eksantiriği [2].

Magnezyumun kendine yer bulduğu başka bir dal ise havacılık ve uzay sektörüdür. Uzay endüstrisinde ağırlığın mümkün olduğunca az olması yakıt tasarrufu için gerekmektedir. Ağırlığı azaltmak için birçok yöntem denenmiştir. Bunlar alüminyum alaşımlarının kullanılması, fiber metal kaplamalar, düşük yoğunluklu yapısal plastiklerdir. Ancak mekanik özelliklerin (ısıya dayanıklılık, mukavemet, ağırlığın yeterince az olmaması) istenen seviyede olmaması, malzemelerin pahalı olması bu seçeneklerin kullanımında sıkıntı yaratmaktadır. Tüm bu nedenler dikkatleri magnezyum üzerine çekmektedir [2].

Magnezyum hem sivil hem de askeri uygulamalarda yıllardır kullanılmaktadır. Rolls-Royce'ta şanzıman sistemi ve motor, Boeing 737, 747, 757, 767 modellerinde, askeri uçaklarda da şanzıman sistemi magnezyumdandır.

Magnezyum, hafifliği nedeniyle uzay araçları ve roketlerde avantaj sağlamaktadır.

Yüksek sıcaklıklara dayanım, ozona maruz kalmaya ve yüksek enerjili parçacıkların çarpmasına mukavemet gösterme açısından kullanıma uygundur.

Geçen yüzyılın ilk yarısında magnezyum medikal sektörüne ortopedik malzeme olarak giriş yapmıştır. Düşük korozyon direnci nedeniyle biyomedikal uygulamalarda kullanılması zor olsa da uygulanan çeşitli kaplamalar ve metotlarla bu handikap tolere edilebilmiştir. Magnezyum diğer implant malzemelerine göre daha düşük yoğunluğa sahip olması nedeniyle öne çıkmaktadır. Bununla beraber doğal kemiğe göre mekanik özellikleri de oldukça iyidir. Ayrıca magnezyum vücutta bulunan bir iyon olduğu için biyouyumluluğu da yüksektir. Ayrıca görevini tamamladığında magnezyum, biyolojik olarak parçalanabilir olduğu için ayrıca bir operasyon gerektirmeden vücuttan atılabilmektedir [2].

Elektronik endüstrisinde makbul olan kişiselleştirme ve taşınabilmedir. Bu nedenle elektronik cihazların mümkün olduğunca hafif olması gerekmektedir. Bu nedenle magnezyum elektronik endüstrisinde oldukça rağbet gören bir maddedir. İşlenebilirliği oldukça yüksek olan magnezyum ısıyı yayması ve transfer etmesi açısından da elektronik sektöründe çokça kullanılmaktadır. Örnek: kişisel kameralar, diz üstü bilgisayar parçaları ve kasaları.

Bunların yanında ağırlığın çok önemli olduğu başka bir dal ise spordur. Müsabakalarda sporculara ağırlık açısından büyük kolaylık sağlayan magnezyum spor gereçleri günden güne kullanıcıların gözdesi haline gelmiştir.

Sonuç olarak magnezyum gerek günlük yaşamda, gerekse yapılacak araştırmalarda iyi bir baz malzemesidir ve kendine ayırdığı yeri git gide genişleten bir metaldir.



### 3. MİKRO ARK OKSİDASYON YÖNTEMİ

Mikro ark oksidasyon işlemi uygulanması günden güne yaygınlaşan, yüzey işlem konusunda gelecek vaat eden ve oldukça etkili bir yöntemdir. Literatürde kıvılcımlı anodik oksidasyon, mikro ark anodik oksidasyon, anodik kıvılcımlı biriktirme, mikro plazma oksidasyon ve plazma elektrolitik oksidasyon isimleriyle de yer alan bir yüzey işlem tekniği olan mikro ark oksidasyon 1970li yılların başında uygulanmaya başlanmıştır. Üzerinde çalışmalar ve uygulamaları birçok sanayi dalında halen devam etmektedir.

Malzemeler kullanım kolaylığı açısından güçlü, dayanıklı, sünek, hafif, aşınma ve korozyon direnci yüksek ve estetik açıdan da uygun olmalıdır. Ayrıca bazı uygulamalarda malzemelerin manyetik ve optik özelliklerinin yeterli olması gereklidir. Özellikle bu elektrik ve elektronik endüstrisi için önemlidir. Ancak artan ihtiyaçlarla tüm bu özelliklerin bir arada olması gereklidir. Tek bir malzemenin sistemin sürekli artan gereklerine cevap vermesi oldukça zordur[8].

Geçtiğimiz 50 yılda magnezyum ve alaşımları için oldukça geniş araştırmalar yapılmış ve yüzey özelliklerinin geliştirilmesine önem verilmiştir. Geliştirilen birçok proses olmuş ancak sadece birkaçı ticari açıdan uygun bulunmuştur. Bu işlemde birkaçı şunlardır:

- Yağ ve parafin (Geçici süreli koruma sağlamak için kullanılır.)
- Kimyasal dönüşüm yöntemiyle kaplama (Geçici koruma sağlar ya da boyadan önce baz olarak kullanılır.)
- Anotlama (Aşınma direnci ve boya için üstün nitelikli bir baz oluşturur.)
- Boya ve toz kaplama (Korozyon direnci ve iyi bir görünüm sağlar)
- Metal levha ile kaplama (İyi bir görünüm, limitli bir korozyon koruması, lehimlenebilirlik ve elektrik geçirgenliği sağlar)

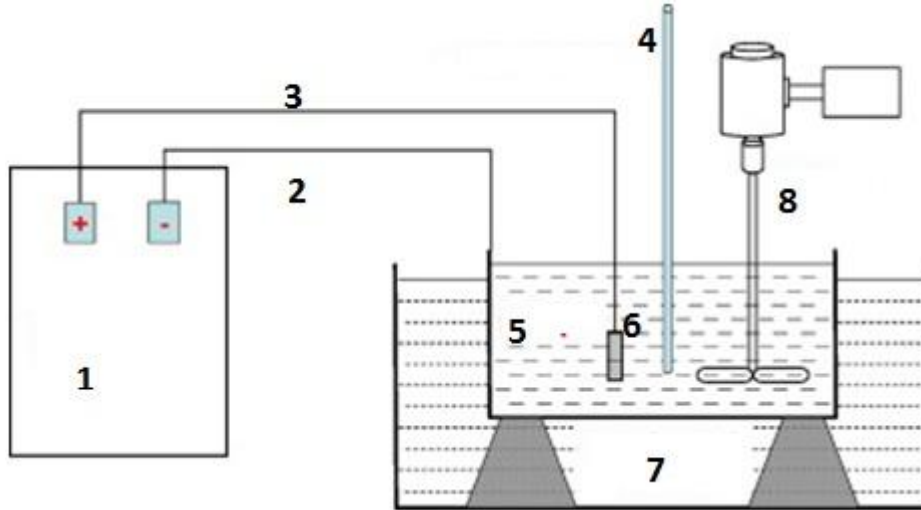
Magnezyum metali önceki bölümde de değinildiği gibi geniş kullanım alanlarına sahip bir metal olmasına rağmen mekanik özelliklerinin yeterli olmaması nedeniyle

kullanıcıları zaman zaman zorlamaktadır. Korozyon ve ısıl direncinin düşük olması, aşınma direncinin yetersizliği en çok karşılaşılan sorunlardandır. Bu nedenle magnezyum alaşımları çeşitli metodlarla yüzey işlemlerine tabi tutulmaktadır[9]. Bunlardan biri de mikro ark oksidasyon işlemidir.

### 3.1. Mikro Ark Oksidasyon İşlemi ve Uygulanması

Mikro ark oksidasyon işlemi elektrokimyasal olarak gerçekleşen, çeşitli metaller üzerinde elektrik akımı kullanarak oksit tabakası oluşturularak işleyen bir yöntemdir. Mikro ark oksidasyon işlemi için hazırlanan sistem diğer kaplama sistemlerine göre oldukça basittir.

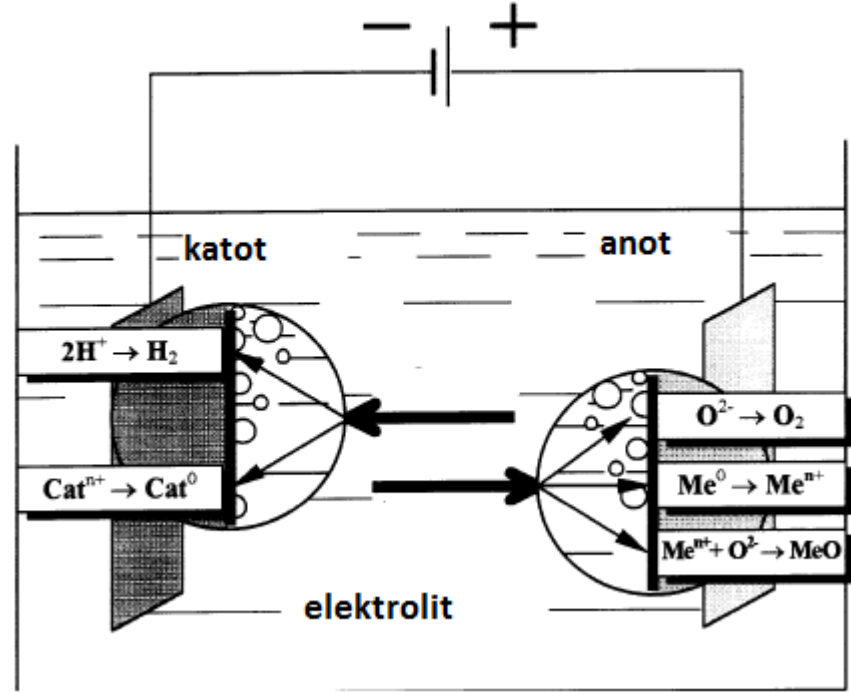
Mikro ark oksidasyon işlemi elektrolitik bir hücre içinde gerçekleşmektedir. Bu sistemin elemanları Şekil 3.1’de gösterildiği gibi güç kaynağı, elektrolit banyosu, anot, katot ve soğutma sistemidir. Sistemin işleyişi basitçe şöyledir; güç kaynağının pozitif kısmına oksidasyon işlemi gerçekleştirmek istediğimiz malzeme, negatif kısmına ise katot olarak kullanılacak malzeme yerleştirilir. Sisteme güç verildiğinde numune yüzeyinde oksit oluşumu başlar. Oksitlenme başladığında sistemdeki voltaj bozunum değerini aştığında yüzeyde ark oluşur ve böylece mikro ark oksidasyon başlamış olur[10].



**Şekil 3.1 :** Mikro ark oksidasyon işlemi için kullanılan sistemin şematik gösterimi.

Mikro ark oksidasyon işleminde kullanılan elektrolitler genellikle bazik karakterlidir. Elektrot sıcaklığının, 10 – 60 °C aralığında kontrolü sağlanmaktadır. Mikro ark oksidasyon işleminde, yüksek voltaj ve akım değerlerine ulaşıldığından, banyo

sıcaklığının belirli bir aralıkta tutulabilmesi için bir soğutma sistemine de gerek duyulmaktadır. Anot olan numuneye negatif voltaj uygulanması ile malzeme yüzeyinde oksit filmi oluşumu başlamaktadır. Bu aşama ise klasik anodik oksidasyon işlemidir. Mikro ark oksidasyon işleminin işleyişinin şematik anlatımı Şekil 3.2’de verilmektedir.



**Şekil 3.2 :** Mikro ark oksidasyon işleminin şematik anlatımı.

Ancak, uygulanan voltaj belli bir kritik değeri aştığında, malzeme yüzeyinde ark oluşumu ile mikro ark oksidasyon süreci başlamaktadır. Malzeme yüzeyinde bu mikro boyuttaki arkların oluştuğu voltaj değeri, bozunum voltajı (dielectric breakdown) olarak tanımlanmaktadır. Bozunum voltajı değerinde, malzeme yüzeyinde metal iyonları ile hidroksil iyonları zıt yönlerde hareket ederek oksit oluşumunu başlatırlar [11]. Ark oluşumu için gerekli kritik potansiyel farkı, elektrot malzemesi ve elektrolit bileşimine bağlı olup, sıcaklık, elektrolit konsantrasyonu ve yüzey geriliminden etkilenmemektedir. Yapılan teorik çalışmalar, malzeme yüzeyindeki yerel sıcaklığın birkaç bin Kelvin’e ulaşabildiğini göstermektedir.

Mikro ark oksidasyon konusunda bugüne kadar yapılan çalışmalar temel alındığında, mikro ark oksidasyon teknolojisinin pek çok avantajı olduğu yalnız bunun yanında bazı dezavantajları da beraberinde getirdiği gözlenmiştir.

- Mikro ark oksidasyon teknolojisinde işlem öncesi numune hazırlama işlemi diğer teknolojilere göre daha az önem arz eder. Bunun sonucunda üretim süreci daha hızlı işler ve işlem öncesi numune hazırlamada kullanılacak bazı çözeltilerin çevreye olan zararlarının en aza indirilmesi sağlanır.
- Mikro ark oksidasyon teknolojisinin diğer bir avantajı ise alüminyum, magnezyum, titanyum, niyobyum, zirkonyum gibi geniş bir malzeme grubuna uygulanabilmesi ve geleneksel anodik oksidasyon yöntemi ile kaplanması zor olan yüksek bakır içeren alüminyum alaşımlarının, yüksek silisyum içeren döküm malzemelerin bu yöntem ile kaplanabilmesidir.
- Mikro ark oksidasyon işleminde kullanılan çözelti, çevreye zarar vermeyen, korozyif olmayan, hazırlanması kolay ve ucuz bir karışımdır.
- Diğer geleneksel anodik oksidasyon işlemlerinde görülen yanma olayı mikro ark oksidasyonda görülmez.
- Ayrıca mikro ark oksidasyon işlemi sonrası malzemede diğer geleneksel anodik oksidasyon işlemlerinde görülen kırılma dayanımındaki düşüş görülmez.

Bu avantajları mikro ark oksidasyonun geleneksel anodik oksidasyon yöntemlerine göre tercih edilir olmasını sağlamaktadır. Mikro ark oksidasyon işleminde de diğer işlemlerde olduğu gibi bazı sınırlamalar ve olumsuzluklar mevcuttur.

- Mikro ark oksidasyon işlemi seçilen parametrelere bağlı olarak 1000 V değerine kadar (ve yaklaşık kapasite olarak 1 MW) enerji sağlayabilecek bir güç kaynağına ihtiyaç duymaktadır. Bu yüksek enerji, parça türü ve boyutuna bağlı olarak tehlikeli bir üretim süreci oluşturur. Kullanılan enerji miktarı göz önüne alındığında mikro ark oksidasyon işleminde üretim maliyetinin geleneksel anodik oksidasyon yöntemlerine göre fazla olduğu göze çarpar.
- Mikro ark oksidasyon işleminde malzeme yüzeyinde oluşan yüksek sıcaklık nedeni ile de işlemde kullanılan çözeltinin soğutulması için yüksek kapasiteli bir soğutucuya ihtiyaç duyulacaktır.
- İşlem sonucu oluşan seramik kaplama pürüzlü ve oldukça kırılgandır, bu nedenle en dış yüzeyde aşınma direnci oldukça düşüktür. Seramik kaplamanın iç katmanları ise tam tersi bir özellik gösterir. Bu katmanlar oldukça sert ve aşınma dayanımı yüksek bölgelerdir. Fakat malzeme

yüzeyinde oluşan bu seramik kaplamanın üst katmanının kaldırılması hem maliyet açısından hem de üretim açısından verimli değildir.

Mikro ark oksidasyonun pek çok avantajının yanında yukarıda belirtilen dezavantajları, bu teknolojinin kullanım alanlarını kısıtlamaktadır. Buna rağmen uygulama alanı oldukça fazla ve günlük hayatımıza girmiş şekildedir. Bunlardan birkaçı ise şu şekildedir.

- Uzay Endüstrisi: Uzay mekiği, dişliler, yapı elemanları, yataklar ve tekerlek, iniş dişlisi bileşenleri.
- Tekstil Endüstrisi: İplik rotorları, kancalı ve sisli dokuma tezgâhı, iplik kılavuzu, makara, halkalar, sürgüler ve bükme makinesi.
- Denizcilik: Pervane, çıkık vinçleri, kılavuz trabzanlar, zincir ve gemi bölmesi bağlamalarında.
- Yağ, Gaz Endüstrileri ve Kimya Mühendisliği: Supap, pompa, hidrolik ve pnömatik (havayla çalışan) sistemler, daldırılmalı yağ pompaları.
- Mutfak-Aksesuar: Tavalar, kulplu tencereler, bıçak bileyiciler.
- Tıp: Kemik protezleri, tıbbi karışımlar, turbo-moleküler pompalar.
- Matbaacılık, Ambalaj ve Tütün Endüstrileri: Ambalajlama çizgi parçaları, kılavuz sacı, rulolar.
- Robot bilim: Pnömatik sürüş bileşenleri, pompalar ve hidrolik sistemler, kılavuz tabancalar [12]

Günlük hayatta kullandığımız birçok cihaz ve alette bu yöntem kullanılarak oluşturulmuş kaplamalar mevcuttur. Buna örnek olarak günümüz android telefon devi HTC örnek olarak verilebilir. İlk olarak leke ve parmak izi tutmayan, yumuşak bir dokunuş sağlayan teflon kaplamaya cihazlarında yer veren HTC, geçtiğimiz yıllarda tek parça halindeki alüminyuma geçiş yapmıştır.

Donanım kalitesiyle tanınan HTC'nin yeni kasa teknolojisi Mobil Dünya Kongresi 2012'de One S modeliyle gün yüzüne çıkmıştır. Üretim süreci, uyduların ve yarış arabalarının dış aksamının tasarımında kullanılan 6000 serisi bir uçak alüminyumuyla başlamıştır.

Materyale mikro ark oksidasyonla 10.000 volt elektrik verilerek mikroskobik dönüşüm geçirmesi sağlanıyor. Sonuçta uzay mekiklerinde kullanılan alüminyumdan 5 kat, paslanmaz çelikten 3 kat daha dayanıklı seramik bir kasa üretilmiştir. Üstelik seramikleştirilen bu alüminyumun mat görünüşünü başka bir kaplamayla elde etmek mümkün olmamaktadır. Ayrıca bu sayede ekstradan bir koruyucu kılıf kullanmaya da gerek duyulmayacaktır[13].

### 3.2. Mikro Ark Oksidasyon İçin Literatürde Yer Alan Çalışmalar

Mikro ark oksidasyon yöntemi yeni bir yüzey modifikasyon tekniği olmamasıyla beraber yapılan birçok çalışma literatürde bulunmaktadır. Ancak bu kadar çalışma yapılmasına rağmen kinetiği hakkında birçok soru işareti vardır. Mikro ark oksidasyon çok sayıda araştırmacı için halen bir kara kutu özelliği taşımakta ve cezbedici yanını korumaktadır.

Krishna tarafından yapılan çalışmada mikro ark oksidasyonun malzeme yüzeyinin aşınma direncine etkisini incelemişlerdir [14]. Bu çalışmada değişken olarak akım yoğunluğu, elektrolit sıcaklığı, elektrotlar arası mesafe kaplama kinetiğini bir nebze çözebilmek amacıyla seçilmiştir. Bu deneyin değişkenleri Şekil 3.1’te görülmektedir.

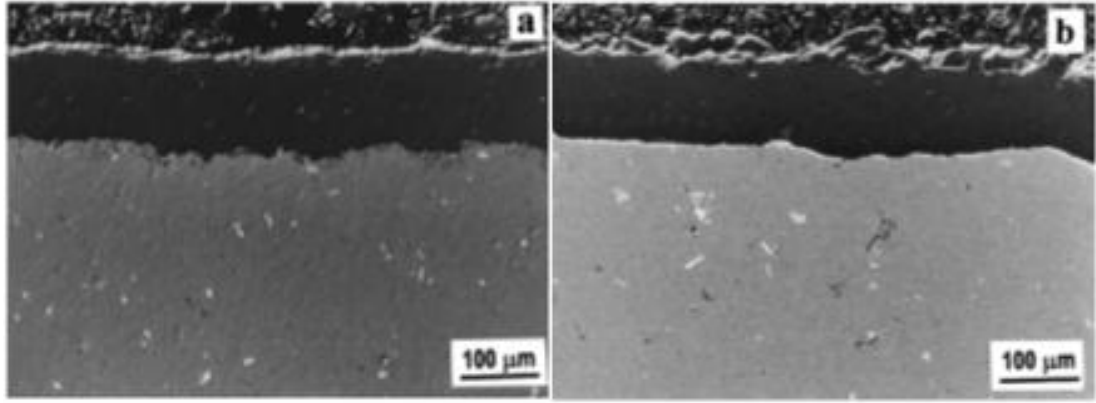
**Çizelge 3.1 : Deney değişkenleri.**

| Numune | yoğunluğu<br>(A/cm <sup>2</sup> ) | Elektrolit<br>sıcaklığı (C) | Elektrotlar<br>arası mesafe<br>(mm) | Her adım için<br>deney süresi<br>(dk) | Adım sayısı | Toplam deney<br>süresi |
|--------|-----------------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|-------------|------------------------|
| 1      | 0,1                               | 4-6                         | 60                                  | 6                                     | 7           | 42                     |
| 2      | 0,3                               | 4-6                         | 60                                  | 6                                     | 7           | 42                     |
| 3      | 0,3                               | 32-35                       | 60                                  | 6                                     | 7           | 42                     |
| 4      | 0,2                               | 32-35                       | 120                                 | 60                                    | 1           | 60                     |

Deneyde karşılaştırma ögesi olarak çıplak  $Al_2O_3$ , DSC (detonation-sprayed coating) kaplama ve mikro ark oksidasyon kaplama numuneleri kullanılmıştır.

Kaplama yapıldıktan sonra her numune için yüzey pürüzlülüğü 10 farklı noktadan alınmış ve bu değerlerin ortalamaları hesaplanmıştır. Aşınma direncini test etmek için 50 N'luk yükleme ve her adımda 200 çevrim olacak şekilde test adımları planlanmıştır. Aşındırıcı olarak ise  $SiO_2$  seçilmiştir.

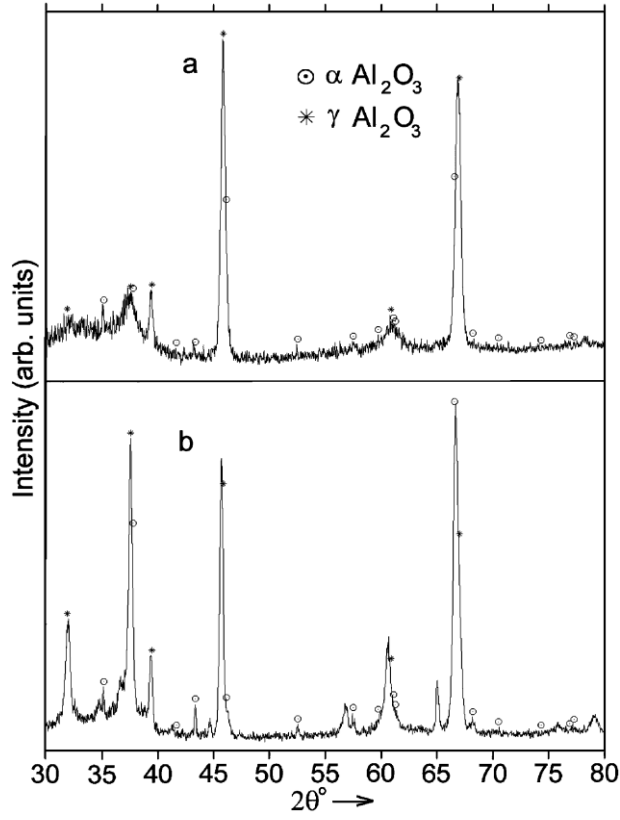
Kaplama yapılmış numunelerin ara kesitine bakıldığında yüzeyde düzgün bir kaplama dağılımı görülmektedir. Kaplama tabakası çıplak numuneye düzgün bir biçimde bağlanmıştır. Ancak mikro ark oksidasyon yapılmış numunede 2 farklı bölge bulunmaktadır. Şekil 3.3'te görüldüğü gibi bunlardan biri iç kısımdaki yoğun bölge ve dış kısımdaki granüler bölgedir.



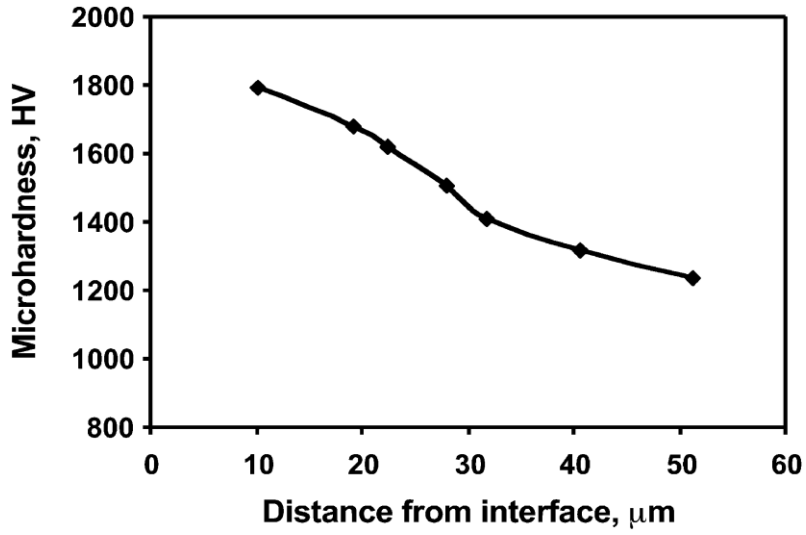
**Şekil 3.3 :** a) DSC b) MAO kaplamaların SEM görüntüleri.

Şekil 3.5'te verilen XRD analizlerine bakıldığında ise iki kaplamanın da yaklaşık aynı fazlara sahip olduğu görülmektedir.

Araştırmalar sırasında yapılan numunelerin mikro sertlik değerleri ölçülmüştür. Çıplak  $Al_2O_3$  için bu değer 1567-+52 HV, DSC için 1295-+37 HV olarak bulunmuştur. Mikro ark oksidasyon yapılmış numune için ise bu değer kaplamanın çeşitli bölgelerinde değişkenlik göstermiştir. Şekil 3.6'da görebileceğiniz gibi kaplamanın ilk safhalarına inildiğinde sertlik değerleri yükselmiştir. Bu grafikten görüldüğü gibi kaplamanın ilk 10 mikron metrelik kısmında sertlik maksimum değerdedir. Bunun ardından gelen kısımlarda ise sertlik hızlı bir düşüş göstermiştir. Kaplama kalınlığı arttıkça sertlik azalan ve ardından bir trend gözlenmektedir. Kaplamanın yüzeye ulaşan kısımlarında ise sertlik iyiden iyiye azalmış ve 1200 HV civarlarında seyretmiştir.



Şekil 3.4 : a)DSC b)MAO kaplamaların XRD analizleri.



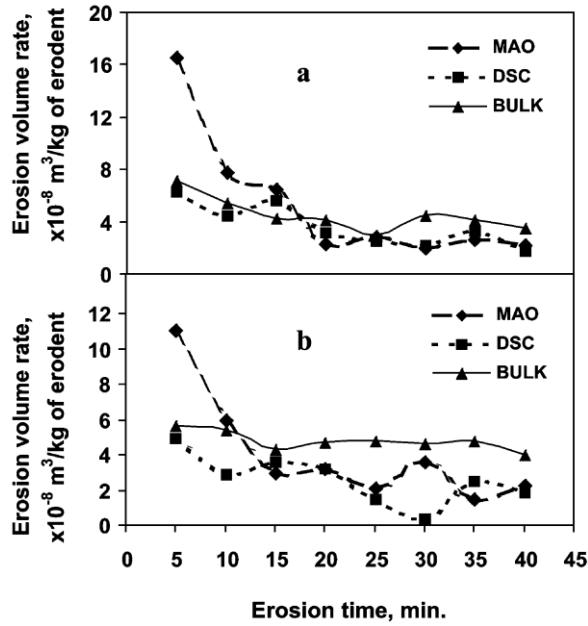
Şekil 3.5 : Kaplama kalınlığına göre mikro sertlik değerleri.

Kaplamanın tribolojik davranışları incelendiğinde ise şöyle bir profil ortaya çıkmıştır;

Çıplak  $Al_2O_3$  ilk 200 çevrimde sabit davranışlı bir yol izlemiştir ve böyle şekilde hacim değeri kaybetmiştir. DSC kaplamalı numuneler ise ilk 800 çevrimden sonra bu şekilde davranmıştır. Mikro ark oksidasyon yöntemi ile kaplanmış numunede ise bu sayı 1400'lere yükselmiştir. Aşınma esnasındaki çarpma açıları karşılaştırıldığında DSC ve mikro ark oksidasyon yöntemi ile kaplanmış numunelerde aynı davranış sergilenmiş, çıplak numunede ise 90 derecelik açı 30 derecelik açıdan daha fazla hacim kaybına neden olmuştur. Aşınma deneyi sonuçları Şekil 3.6'de grafik halinde sunulmuştur.

Çalışma sonucunda ise şu sonuçlar ortaya konulmuştur;

Mikro ark oksidasyon yönteminde kaplama kalınlığı ve kinetiği büyük ölçüde akım yoğunluğuna dayandırılmıştır. Diğer değişkenlerin fark edilebilir bir katkısı olduğu görülmemiştir. Kaplama kalınlığı ise aşınma direnciyle doğrudan etkilidir. Aşınma performansı ise çıplak numune ve DSC uygulanmış numuneyle karşılaştırıldığında mükemmel sonuçlara gitmiştir.



**Şekil 3.6 :** Çıplak numune, DSC ve MAO kaplı numunelerin a)30 b)90 derecelik açılardaki aşınma davranışları.

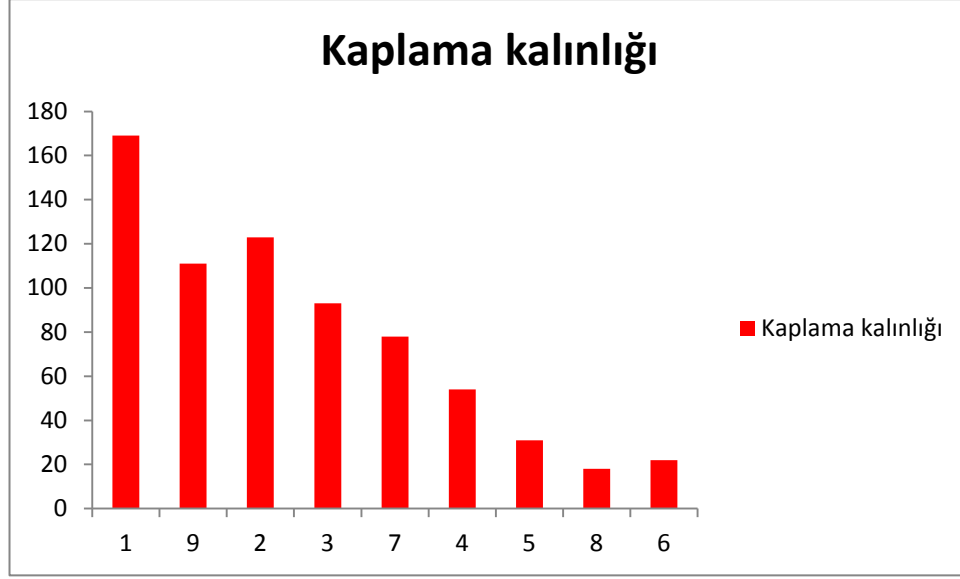
Özkara'nın yaptığı araştırma da mikro ark oksidasyon işleminde gerilim uygulama sürelerinin yüzeydeki etkisi araştırılmıştır. Bu kapsamda çalışmalarda birçok süre ve gerilim değerleri uygulanmış buna bağlı olarak dikkate alınacak gerilim değerlerine ulaşılmıştır. Bu çalışmada pozitif gerilim 500 V, negatif gerilim ise 100 V olarak

saptanmıştır. Gerilim değerleri 1000-5000 s arasında değiştirilmiştir. Pozitif ve negatif gerilim uygulama süreleri arasındaki bekleme süresi ise 200 s olarak belirlenmiştir. Çalışmada çözelti olarak bazik karakterli bir elektrolit kullanılmıştır. Uygulama süreleri ve buna bağlı numuneler Çizelge 3.2’de sunulmaktadır[15].

Mikro ark oksidasyon işlemi sonrasında yapılan XRD analizinde kaplamada  $\alpha$  ve  $\gamma$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> formunda alüminyum fazları ortaya çıkmıştır. Kaplama kalınlıkları ölçüldüğünde süreye bağlı olarak değişkenlik gözlemlenmiştir. Numune koduna bağlı kaplama kalınlıkları aşağıdaki Şekil 3.7’de görülmektedir.

**Çizelge 3.2 :** Numune kodları ve deney parametreleri.

| Numune kodu | Pozitif voltaj uygulama süresi, $\mu$ s | Negatif voltaj uygulama süresi, $\mu$ s | Bekleme süresi, $\mu$ s | Çalışma frekansı |
|-------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|-------------------------|------------------|
| 1           | 1000                                    | 5000                                    | 200                     | 161              |
| 2           | 3000                                    | 5000                                    | 200                     | 122              |
| 3           | 4000                                    | 5000                                    | 200                     | 109              |
| 4           | 5000                                    | 4000                                    | 200                     | 109              |
| 5           | 5000                                    | 3000                                    | 200                     | 122              |
| 6           | 5000                                    | 1000                                    | 200                     | 161              |
| 7           | 5000                                    | 5000                                    | 200                     | 98               |
| 8           | 5000                                    | 2000                                    | 200                     | 139              |
| 9           | 2000                                    | 5000                                    | 200                     | 139              |



**Şekil 3.7 :** Numuneler ve deney sonucundaki kaplama kalınlıkları.

### 3.3. Magnezyum ve Alaşımlarının Mikro Ark Oksidasyonu İçin Literatürde Yer Alan Çalışmalar

Magnezyum alaşımları üzerinde denenen mikro ark oksidasyon işleminde temel seviyede araştırmalar elektrolit konsantrasyonu ile başlamıştır.

Yongjun'in yaptığı araştırma da buna örnek olarak verilebilmektedir. Bu çalışmada ağırlıkça %5 Li, %3,5 Al, %1,2 Zn, %1,2 Ce içeren magnezyum alaşımı kullanılmıştır. Araştırma sırasında sıcaklık 30 °C'in altında tutulmuş, 300 Hz frekans ve 5 A/dm<sup>2</sup> akım yoğunluğu ile 15 dakika süresince mikro ark işlemi uygulanmıştır. Çözelti konsantrasyonu 3, 6 ve 9 g/L Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> olan elektrolitler kullanılmıştır.

Mikro ark oksidasyon sırasında kıvılcımlanmanın artması elektrolit konsantrasyonuna bağlı olarak incelenmiştir. Anotlama gerilimi, dielektrik bozunma gerilimine ulaştığında hücrenin gerilimi düşmeye başlar. Mg-Li alaşımlarda bozunma gerilimi 420 V'tur. Bu gerilim elektrolitin konsantrasyonun bağlı olarak değişir. Konsantrasyonun artmasıyla kıvılcımlanma gecikir. Buna bağlı olarak hücre gerilimi artmış olur. Bu da elektrolitin iletkenliği ile açıklanmaktadır [16].

Yapılan XRD analizlerinde yüzeyde MgO ve Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> fazları görülmüştür.

Kaplanmış ve kaplanmamış malzemelerin korozyon dirençleri karşılaştırıldığında kaplanmış malzemelerin yüzey özelliklerinin geliştiği açıkça görülmektedir.

Kaplanmış malzemeler içinde ise 9 g/L  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  konsantrasyona sahip numune oyuklanma korozyonuna karşı en iyi direnç gösteren malzeme olmuştur. Eğrilerinde en küçük alana sahip numune en iyi direnç gösteren numunedir.

Bunun yanında kaplama kalınlığı da korozyon direncini etkilemektedir. En iyi korozyon direnci en kalın kaplamaya sahip ve konsantrasyonu en yüksek elektrolitte bulunmaktadır.

Mikro ark oksidasyon işleminin magnezyum alaşımları üzerindeki etkilerini incelemek için denenen parametrelerden biri de elektrolite yapılan katkı malzemeleridir. Bunun için literatürde yer alan başka bir çalışma ise Liang ve arkadaşlarının yaptığı potasyum floridin elektrolitin yapısı üzerinde ve mikro ark oksidasyonla kaplanmış magnezyum alaşımları üzerindeki etkilerini inceleyen araştırmadır[17].

Bu çalışmada  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ -KOH elektroliti içinde yapılan mikro ark oksidasyon işleminin sonucuna elektrolitin içine eklenen KF kimyasalının etkileri incelenmiştir. Çalışma boyunca proses, yapı, oksit tabakasının içeriği ve özellikleri incelenmiştir. KF'in elektrolitin iletkenliğini arttırdığı ve gerilimi düşürdüğü gözlemlenmiştir.

Çalışmalarda elde edilen sonuca göre elektrolit kompozisyonu mikro ark oksidasyon proseslerinde ve metal pasivasyonunda eşik değerlerini kolay yakalama açısından önemli bir rol oynadığı saptanmıştır.

Yerokhin'in çalışmasına göre elektrolite  $\text{F}^-$  iyonlarının eklenmesi elektrik geçirgenliğini yükseltmekte ve mikro ark oksidasyon süresince kompleks bir akış sergilemektedir. Özellikle magnezyum alaşımlarının kaplanmasında  $\text{F}^-$  iyonları yüzeyde çözünmeyen  $\text{MgF}_2$  tabakasının oluşmasına olanak sağlar. Bu da mikro ark oksidasyonun ilk aşamasında aşırı bozunmanın önlenmesine neden olur. Ancak  $\text{F}^-$  iyonlarının çözeltide olması malzemenin mekanik ve tribolojik yapısını etkilemektedir[18].

Liang ve arkadaşlarının gerçekleştirdiği bir çalışmada elektrolitik solüsyon 1 g/L KOH, 10 g/L  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 'ün distile suda çözünmesi ve 8 g/L KF eklenmesiyle hazırlanmıştır. Çözeltinin sıcaklığı oksidasyon süresince 25-30 °C aralığında tutulmuştur. Tüm numuneler için oksidasyon süresi 30 dk olarak belirlenmiştir. Kaplama sonucunda yüzey morfolojisi ve mikro yapı SEM ve XRD kullanılarak analiz edilmiştir. Kaplamanın mikro sertliği 25 g altında 5 s tutularak ölçülmüştür.

Aşınma ve kaplama özellikleri 3 mm çapındaki bilyelerin 2 N altında 0,1 m/s hızla yüzeyde hareket etmesiyle belirlenmiştir[17].

Çizelge 3.3’de proses parametreleri ve buna ilişkin iletkenliği, final gerilimi ve kaplama kalınlığını elektrolitin KF eklenmeden ve eklendikten sonraki hallerini göstermektedir. Çizelgeden da görüldüğü gibi KF eklendikten sonra iletkenlik artmıştır.

Bunun yanında final gerilimi KF eklenen çözeltide daha düşüktür. Ayrıca kaplama kalınlığı bu elektrolitle yapılmış kaplamada daha düşüktür. Kaplama kalınlığının düşük olması final geriliminin alçak olmasının açıklaması olabileceği düşünülmektedir.

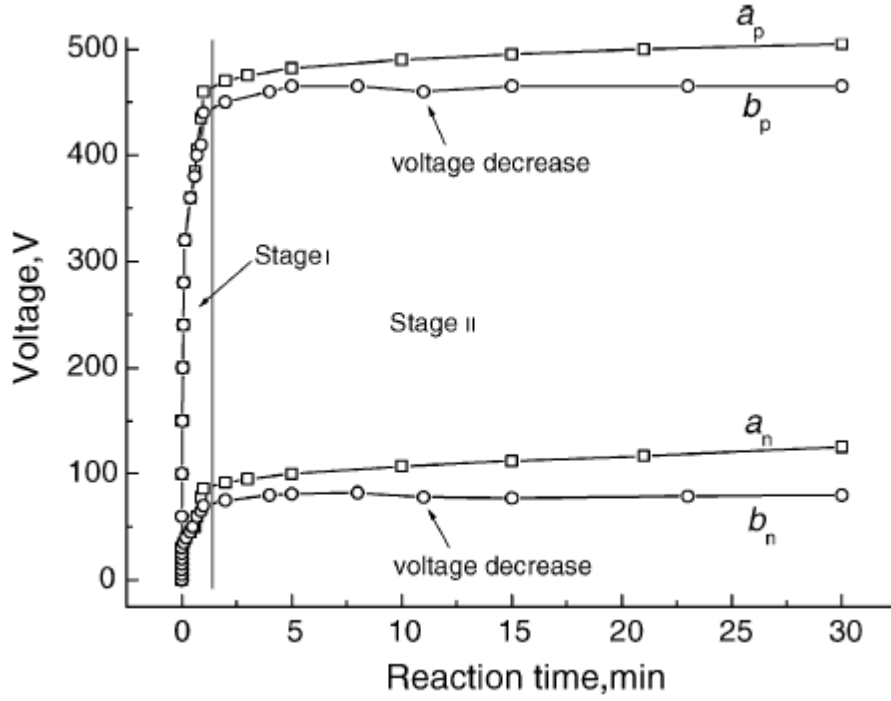
**Çizelge 3.3 :** İki çeşit çözelti için belirlenen proses parametreleri ve çıktıları.

| Çözelti numarası | Çözelti içeriği                            | Çözelti iletkenliği (mS/cm) | Final gerilimi(V) (pozitif/negatif) | Kaplama kalınlığı (µm) |
|------------------|--------------------------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|------------------------|
| 1                | Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> , KOH     | 12,9                        | 505/125                             | 37                     |
| 2                | Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> , KOH, KF | 19,1                        | 465/80                              | 32                     |

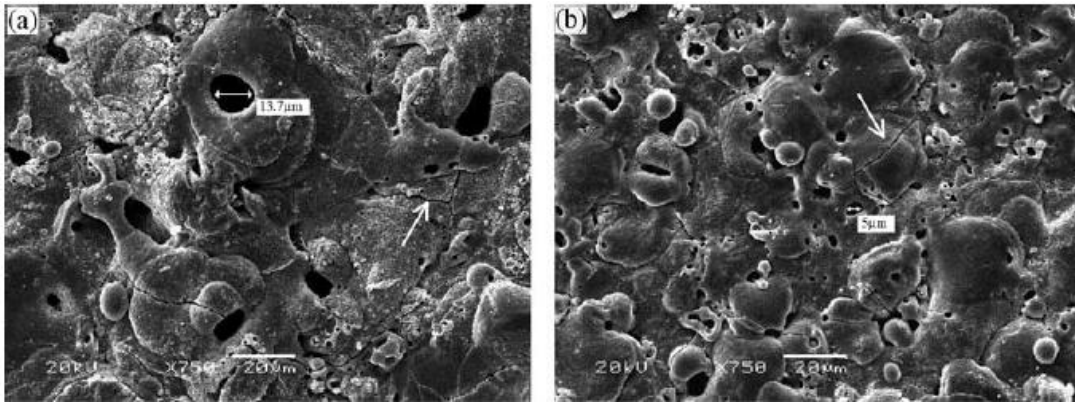
Şekil 3.8’de görüldüğü gibi 1. aşamada gerilim birden artmaktadır. Aşama 2’de ise küçük değişiklikler olmakta, iki çözelti için de pozitif ve negatif gerilimler lineer şekilde artmaktadır. İki çözelti için de uygulanan gerilim yeterince yükseldiğinde kıvılcımlar görülebilmektedir.

KF’in eklenmesi mikro ark oksidasyon prosesini etkilemektedir ve alt etkenlerin olmasıyla beraber oksit tabakasının oluşmasında farklılıklara neden olur.

Şekil 3.9’da farklı çözeltilerin magnezyum üzerinde oluşturduğu oksit tabakası görülmektedir. Görüldüğü gibi iki elektrolit de yüzeyde düzensiz olarak dağılmış, volkana benzer görünümde porlu yapılar oluşturmuştur.



**Şekil 3.8 :** Gerilim - zaman ilişkisini gösteren grafik ve oksidasyon aşamaları.



**Şekil 3.9 :** İki çözelti için ölçülen por çapları ve pürüzlülük değerleri a) çözelti 1,  $Ra=2,24\mu m$  b) çözelti 2  $Ra=1,78\mu m$ .

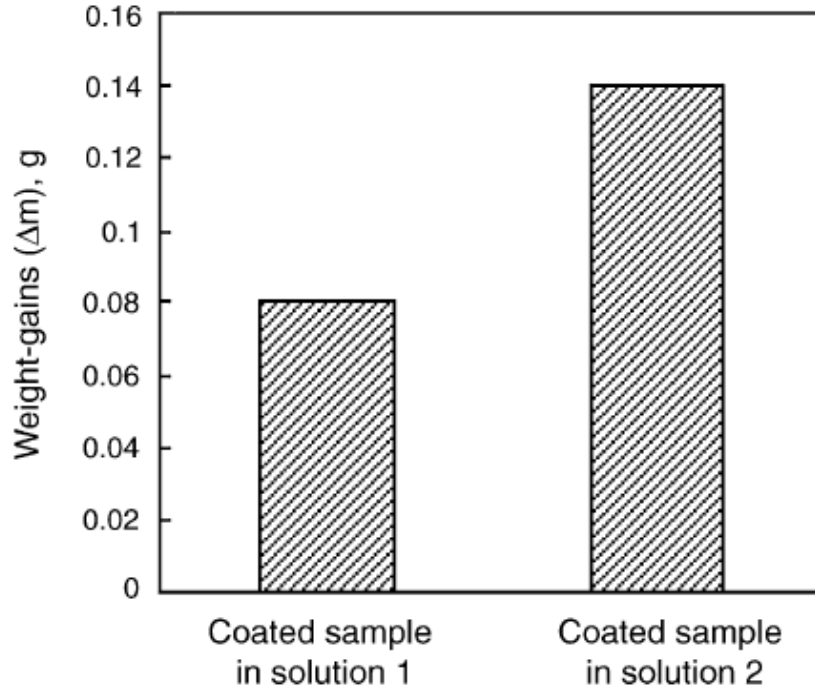
Aynı zamanda KF'in eklenmesiyle yüzey morfolojisinde kayda değer bir fark oluşturmuştur. Başka bir deyişle KF içeren çözelti yüzeyde daha fazla ve daha küçük por oluşturmuştur.

Şekil 3.9'dan incelenebileceği gibi, 1. elektrolitten yapılmış kaplamada por çapı 14 mikron civarındayken 2. elektrolitten yapılmış oksit tabakasında 5 mikron metre civarındadır. Ayrıca 2. elektrolitten yapılmış kaplama daha düzgün bir görünüme sahiptir.

İkinci elektrolitte gözeneklerin çapları küçülmüş ve gözenek sıklığı artmıştır. Bu da yüzey pürüzlülüğü ölçüldüğünde açıkça görülmektedir. 1. numunede ölçülen pürüzlülük 2,24 mikronken, 2. numunede 1,78 mikrondur. Bu durum 2. aşamada 2. numunedeki hafif gerilim artışına bağlanmaktadır.

Şekil 3.10, çözelti 1 ve 2 için ağırlık kazanımlarını göstermektedir. Görüldüğü gibi çözelti 2, 1 den daha fazla ağırlık kazanmıştır. Bunun nedeni flor iyonlarının yüzeyde magnezyum alaşımının anodik çözünmesini engelleyen pasif bir film oluşturmamasıdır.

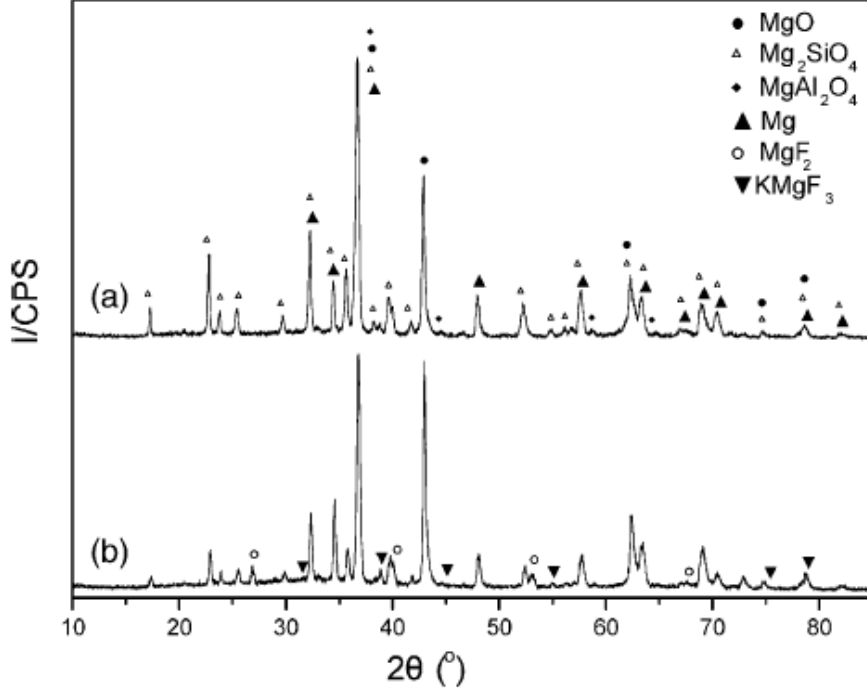
Xue ve arkadaşları mikro ark oksidasyonun iç yüzeyde de numunenin asıl yüzeyiyle bağlantılı daha yoğun bir tabaka oluştuğu sonucuna varan bir çalışma yapmışlardır. Bu çalışmayla da açıklandığı gibi 2. numunede daha sıkı ve yoğun bir kaplama elde edilmiştir. Bu yüzden kaplama kalınlığı 1. numuneye göre daha azdır.



**Şekil 3.10 :** İki elektrolit için ağırlık kazanımlarının karşılaştırılması.

Şekil 3.11, iki elektrolitik çözeltiden elde edilen oksit tabakasının XRD paternini göstermektedir. Görüldüğü gibi iki kaplamada da XRD pikleri MgO, Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> ve MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ve Mg alt malzemeyi göstermektedir. 2. çözeltiyle hazırlanmış numunede Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> fazları azalırken MgO fazları artmaktadır. Bu da önceki fazların MgO'nun oluşumu sırasında meydana gelen ara fazlar olduğunu göstermektedir.

Reaksiyon tamamlandığında bu ara fazların kaybolduğu ve tamamen magnezyum oksitten oluşan bir tabaka meydana gelmektedir.



**Şekil 3.11 :** a) Numune 1 ve b) Numune 2 için mikro ark oksidasyonla elde edilmiş kaplamaların XRD piklerinde çıkan fazlar.

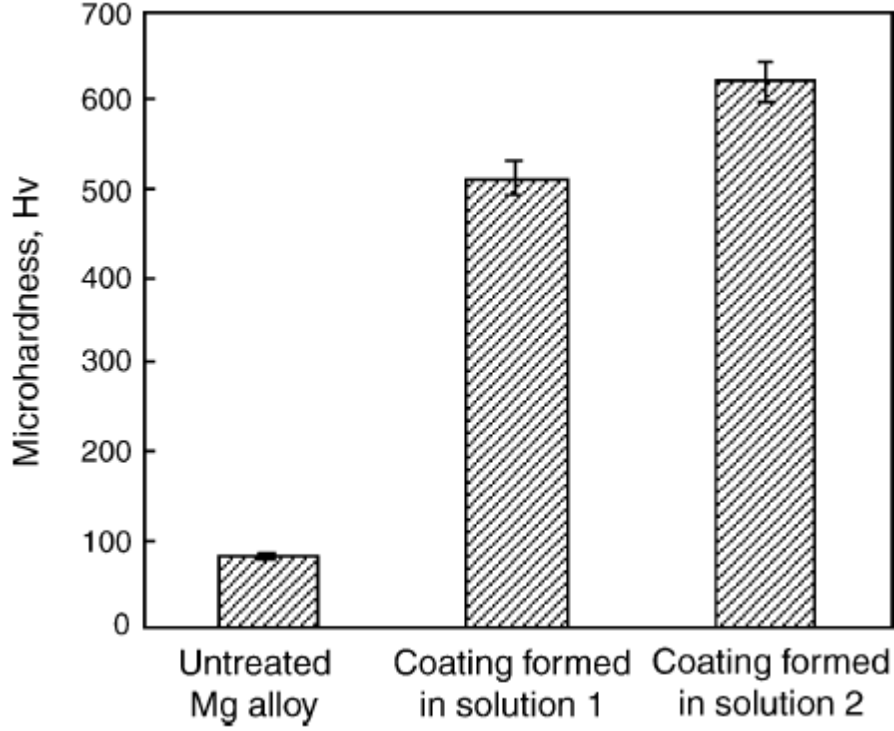
Aynı zamanda bu kaplamada  $\text{MgF}_2$  ve  $\text{KMgF}_2$  kristalleri tespit edilmiştir. Bu da flor iyonlarının reaksiyonda aktif rol oynadığını ve oksit tabaksına dâhil olduğunu göstermektedir.

İnce kaplama kalınlığının yanında Şekil 3.13’den görüldüğü gibi 2. elektrolitte XRD piklerinin yoğunluğu elektrolit 1 ile yapılmış kaplamadan daha fazladır.

Numune 1’in XRD paterninde Mg altlık daha fazla görülmektedir. Bu da X-Ray ışınlarının numune 2’deki kompakt olan yapıdan dolayı daha az nüfuz edebildiğini göstermektedir. Bunun sonucundan da numune 2’nin numune 1’den daha yoğun bir kaplamaya sahip olduğu çıkarımı yapılabilmektedir.

Şekil 3.12’de kaplamasız Mg, kaplama 1 ve kaplama 2’nin mikro sertlikleri karşılaştırılmıştır.

Bu grafikten de görüldüğü gibi kaplamalı numune kaplamasız numuneden 6-8 kat daha sert bir yüzeye sahiptir. Numune 1 ve numune 2’nin karşılaştırılması için de grafiklerden görüldüğünde numune 2, 1 den daha fazla serttir. Bu da yine numune 2’nin daha kompakt bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir[19].



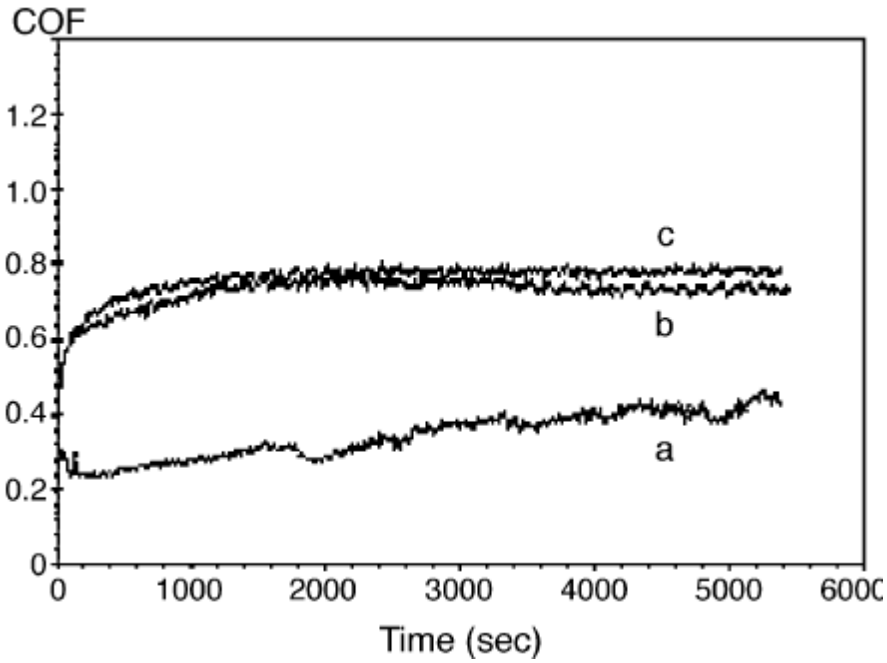
**Şekil 3.12 :** İki farklı elektrolit için ölçülen mikro sertlik değerleri.

Şekil 3.13, kaplamasız Mg ve kaplamalı Mg için sürtünme özelliklerinin karşılaştırmasını göstermektedir.  $\text{Si}_3\text{N}_4$  seramik bilye ile uygulanmış testte yüzey sürtünmesi arada yağ tabakası olmadan yapılmıştır. Kaplamasız magnezyumda sürtünme sabiti 0,29-0,39 arası değişirken mikro ark oksidasyon yöntemiyle kaplanmış iki yüzeyde sürtünme sabiti 0,7-0,8 civarında olmuştur. Bunun yanında iki kaplamalı yüzey arasında belirgin bir fark gözlenmemiştir. Bu çalışmanın sonucunda da KF'ün numunenin sürtünme davranışı üzerinde çok fazla bir etkisinin olmadığı çıkmıştır.

Kaplama uygulanmamış Mg alaşımının aşınma hızı  $3.81 \times 10^4 \text{ mm}^3/\text{Nm}$  olurken mikro ark oksidasyon  $1,05\text{-}0,684 \times 10^4 \text{ mm}^3/\text{Nm}$  arasında değişmektedir. Böylece mikro ark oksidasyonlu Mg alaşımının daha iyi bir aşınma direnci olduğu gözlemlenmiştir.

Aşınma hızının bu denli iyileşmesinin nedeni ise silikat ve oksit türlerinin yüksek sıcaklık sonucu ergime ve yüzeye yapışma özelliklerinden kaynaklandığını bilinmektedir.

Numune 1 ve 2'de yaklaşık aynı sürtünme katsayısı bulunmasına rağmen numune 2'nin aşınma hızı daha düşük çıkmıştır. Bu da yine numune 2'nin daha kompakt olan kaplamasından kaynaklanmaktadır.



**Şekil 3.13 :** a) Çıplak magnezyum alaşımı b) Çözelti 1 ile hazırlanmış mikro ark oksidasyonla kaplanmış yüzey c) Çözelti 2 ile hazırlanmış mikro ark oksidasyonla kaplanmış yüzey için yapılan testin sonucunda çıkan sürtünme katsayılarını gösterir grafik.

Çalışmanın sonucundaki bulgular şöyledir;  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ -KOH elektrolitine KF eklenmesi elektrolitin iletkenliğini yükseltmekte ve çalışma gerilimini düşürmektedir. Elektrolite KF eklenmesi por çapını azaltmakta ve yüzey pürüzlülüğünü düşürmektedir. Bunun yanında mikro ark oksidasyon kaplamanın kompaktlığını yükseltmektedir. Aynı zamanda KF'in reaksiyona katılmasıyla oksit tabakasında yer alması kaplamanın kompozisyonunda farklılıklara neden olmuştur. KF'li çözeltiyle yapılan mikro ark oksidasyon kaplama daha yüksek sertliğe ve daha iyi aşınma direncine sahiptir.

Katkı maddelerinin mikro ark oksidasyon yöntemiyle yapılan kaplamalar üzerine birçok çalışma yapılmıştır. Bunlardan bir diğeri ise katkı maddelerinin mikro yapı üzerine etkilerini inceleyen çalışmadır.

Pan ve arkadaşları yayınladıkları çalışmalarında bu konu üzerine yoğunlaşmışlardır. Mikro ark oksidasyonla yapılmış kaplamalarda birçok parametre rol oynamaktadır. Bunlar kaplama yapılan malzemenin cinsi, elektriksel parametreler, elektrolit kompozisyonu ve süre gibi etkenlerdir. Etkiyen parametrelerden, elektrolit kompozisyonu kaplamanın morfolojisinde anahtar rol oynamaktadır. Ayrıca

elektrolite eklenen katkı maddeleri de göz önünde bulundurulmaktadır. Pan ve arkadaşlarının çalışmasında  $KF$ ,  $NH_4HF_2$ ,  $C_3H_8O_3$  ve  $H_2O_2$  kaplama özelliklerini geliştirmek adına yapılan bu çalışmada umut verici sonuçlar çıkarmıştır. Bu çalışmada  $KF$ ,  $NH_4HF_2$ ,  $C_3H_8O_3$  ve  $H_2O_2$  silikat içerikli elektrolite ayrı ayrı eklenmiş ZK60 magnezyum alaşımının mikro ark oksidasyonu ile kaplanmasında üstlendikleri roller incelenmiştir. Bu katkı maddeleri kaplamanın görünümünde, fazların kompozisyonlarında ve korozyon dayanımlarında farklılıklara neden olmuştur[20].

Çalışmada kullanılan baz elektrolitin içeriği 15 g/L silikat solüsyonu ve 5 g/L potasyum hidroksitle hazırlanmıştır. Katkı maddelerinin çözeltilere göre dağılımı Çizelgede verilmektedir. Çalışmada uygulanan pozitif gerilim 400 V, frekans ise 600 Hz'dir. Mikro ark oksidasyon işleminin süresi 30 dk olarak belirlenmiş ve reaksiyon süresince sıcaklık 50 °C'nin altında tutulmuştur. Katkı maddelerinin etkileri reaksiyon sırasında da gözlenmiştir. Kıvılcımların rengi reaksiyon süresindeki enerji değişimlerine bağlı olarak çeşitlenmiştir. Reaksiyonda yüksek enerji değişimleri olduğunda beyaz ışık çıkarken daha düşük enerji değişimlerinde ışık turuncu renge dönüşmüştür. Yüksek enerji salınımlarının olduğu bu süreçte daha yoğun bir kaplama gözlenmiştir. Çalışma süresince eklenen katkılardan  $KF$  daha iyi bir yüzey görünümü verirken  $NH_4HF_2$ 'nin eklenmesi daha düzgün görünüm ve daha sıkı kaplamayı beraberinde getirmiştir. bu çözeltilere  $C_3H_8O_3$  eklendiğinde stabilizör görevi görmüş ve kıvılcımlar daha büyük boyuta ulaşmıştır. Elektrolit sıcaklığı artmıştır.  $H_2O_2$  eklendiğinde malzeme ve elektrolit arasında oluşan kabarcıklar artmıştır. Çalışmada katkı maddelerine bağlı olarak kaplamanın rengi değişmiştir. Bu durum mikro ark oksidasyon için reaksiyona giren elementlerin difüzyonu veya elektronların reaksiyona katılmasındaki farklılıklar sonucunda ortaya çıkmıştır. Aynı zamanda buna bağlı olarak kaplamanın yapısı ve kompozisyonu değişmiştir.

A1-A3,A4-A6,A7-A9 ve A10-A12 arası numunelerde bir katkının konsantrasyonunun artmasıyla katmanlarda meydana gelen yoğunluk ve sıklığın arttığını göstermiştir. Kalınlıklar karşılaştırıldığında tüm kaplamalarda bunun çeşitlendiği gözlemlenmektedir. Kalınlık elektrolitin iletkenliğine bağlı olarak değişmektedir. Kaplamalarda görülen mikro porlar yüzeye homojen olarak dağılmıştır. Mikro çatlak gözlenmemiştir. Mikro porlar erimiş oksitlerin gaz kabarcıklarının çıkışıyla şekillenmesi nedeniyle oluşmuştur.

$\text{NH}_4\text{HF}_2$ , yüzey morfolojisinde çok az etkimektedir.  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$  kaplamayı daha yoğun ve porları birbirine daha yakın hale getirmiştir.  $\text{H}_2\text{O}_2$  eklendiğinde yoğun oksijen çıkışı nedeniyle yüzey oldukça pürüzlü hale gelmiştir.

Yayınlanan çalışmanın sonucunda kullanılan katkı maddelerinin her biri oksidasyonda farklı görevler üstlenmiş olduğu görülmektedir.  $\text{KF}$  ve  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ , reaksiyonu hızlandırmakta  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$  oksidasyon süresince olan termal etkileri zayıflatmaktadır.  $\text{H}_2\text{O}_2$  ise yüzey pürüzlülüğünü arttırmaktadır.

Mikro ark oksidasyon farklı katkı maddelerine rağmen temel olarak  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{MgSiO}_3$  ve  $\text{SiO}_2$  fazlarından oluşmaktadır. Ancak kaplamanın sıkı ve yoğun olması katkı maddelerine göre değişmektedir. Kaplama rengi katkı maddelerine göre değişmektedir.

Sreekant ve arkadaşlarının yaptığı araştırma da yine elektrolite eklenen katkı maddelerinin kaplamaya olan etkisi üzerine kurulmuştur. Bu çalışmada metal olarak AZ31 magnezyum alaşımı kullanılmış ve bu metal üzerine işlem yapılmıştır[21].

**Çizelge 3.4 :** AZ31 magnezyum alaşımının kaplanması için kullanılan elektrolit içeriği ve eklenen katkı maddelerinin kompozisyonları.

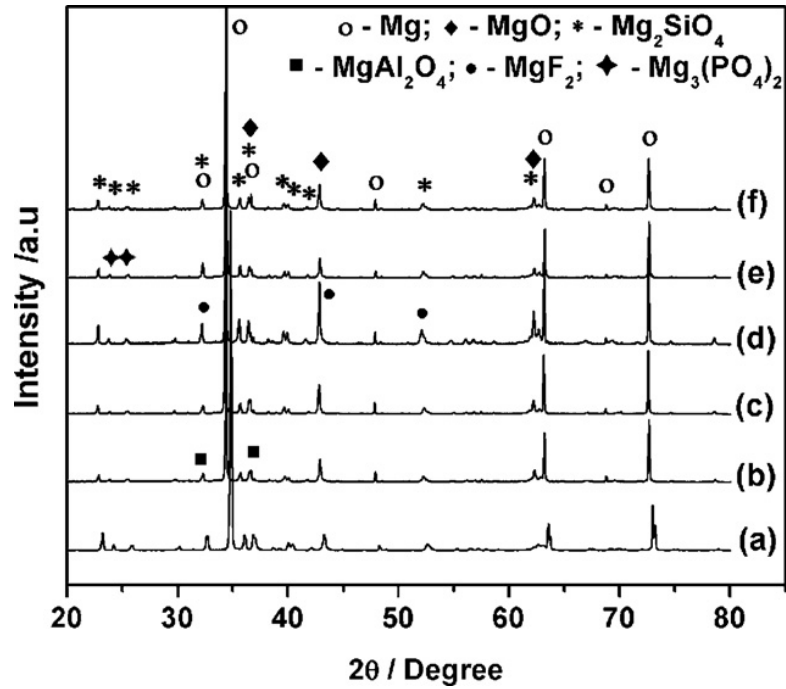
| Elektrolit kodu | Elektrolit içeriği                                                                                                                          |
|-----------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Si-kaplama      | 10 g/L $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ + 4 g/L KOH                                                                      |
| a-kaplama       | 10 g/L $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ + 4 g/L KOH + 2 g/L $\text{NaAlO}_2$                                             |
| b-kaplama       | 10 g/L $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ + 4 g/L KOH + 2 g/L $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ |
| k-kaplama       | 10 g/L $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ + 4 g/L KOH + 2 g/L $\text{K}_2\text{TiF}_6$                                     |
| p-kaplama       | 10 g/L $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ + 4 g/L KOH + 2 g/L $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$          |
| u-kaplama       | 10 g/L $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ + 4 g/L KOH + 2 g/L $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$                              |

Deney için elektrolit çözeltisi hazırlanırken baz olarak 10 g/L sodyum silikat ve 4 g/L potasyum hidroksit kullanılmıştır.

Bunun yanında Çizelge 3.4’de görüldüğü gibi bazı katkı maddeleri eklenmiş ayrı ayrı çözeltiler hazırlanmıştır. deneysel belirlenen proses parametreleri sonunda  $60\text{mA/cm}^2$  akım yoğunluğu, 50Hz frekans, %50 çevrim ve 10 dk süre olarak belirlenmiştir.

Kaplamaların faz analizleri XRD ile yapılmış ve pikler birbirleriyle Şekil 3.14’deki gibi karşılaştırılmıştır.

Yüzey morfolojisine SEM ile bakılmış ve porların şekli tamamen yuvarlak olmamakla beraber hesaplamalarda porların bulunduğu alan, por çapından daha önemli olduğuna karar verilmiş ve uygun bulunmuştur. Si-kaplamalarda daha büyük por boyutu, daha büyük yüzdede por alanı sağlamaktadır ancak b-kaplamalarda bu tam tersi durumdadır.



**Şekil 3.14 :** a)Si-kaplama b)a-kaplama c)b- kaplama d)k-kaplama e)p-kaplama ve f)u-kaplama için alınan XRD paternleri.

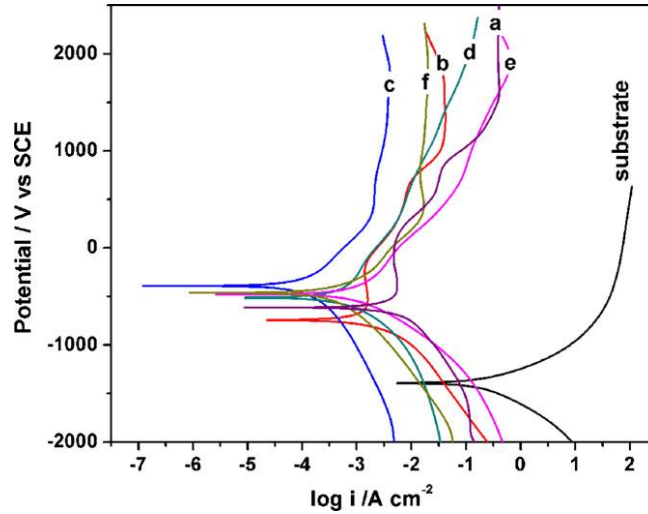
Baz elektrolite katkı maddelerinin eklenmesi yüzeyin morfolojisinde etkili olurken aynı zamanda kaplama kalınlıklarında da farklılıklara neden olmaktadır. Çizelge 3.5’ten görüldüğü gibi kalınlıklar elektrolitin içindeki anyonlardan direkt olarak etkilenmektedir. Şekil 3.15’de farklı elektrolitlere %3,5lik NaCl çözeltisiyle uygulanan potansiyometrik polarizasyon eğrilerini vermektedir.

Eğriler kaplamaların korozyon olan tuzlu su çözeltisine dayanımlarını göstermektedir.

**Çizelge 3.5 :** Farklı elektrolitlerle kaplanmış metallerin kaplama kalınlıkları.

| Numune     | Kaplama kalınlığı |
|------------|-------------------|
| Si-kaplama | 20                |
| a-kaplama  | 42                |
| b-kaplama  | 24                |
| k-kaplama  | 50                |
| p-kaplama  | 22                |
| u-kaplama  | 16                |

Görüldüğü gibi çok fazlı oksit sistemleri korozyona neden olan iyonlar için yüzeyde bir bariyer oluşturmakta ve bunların metalle temasını kesmektedir. Tüm kaplamalar göz önüne alındığında en yüksek direnç b-kaplama en düşük ise Si-kaplamalarda bulunmaktadır. Bu yüzey morfolojisiyle doğrudan bağlantılı olarak değerlendirilebilmektedir.



**Şekil 3.15 :** Farklı elektrolit sistemleri için AZ31 magnezyum alaşımına uygulanan potansiyodinamik polarizasyon eğrileri.

Farklı katkı maddeleri yüzey yapısında fark edilebilir derecede iyileştirmelere neden olmaktadır. Yüzeyde oluşan fazlar ve elektrokimyasal karakteristikleri üzerinde de

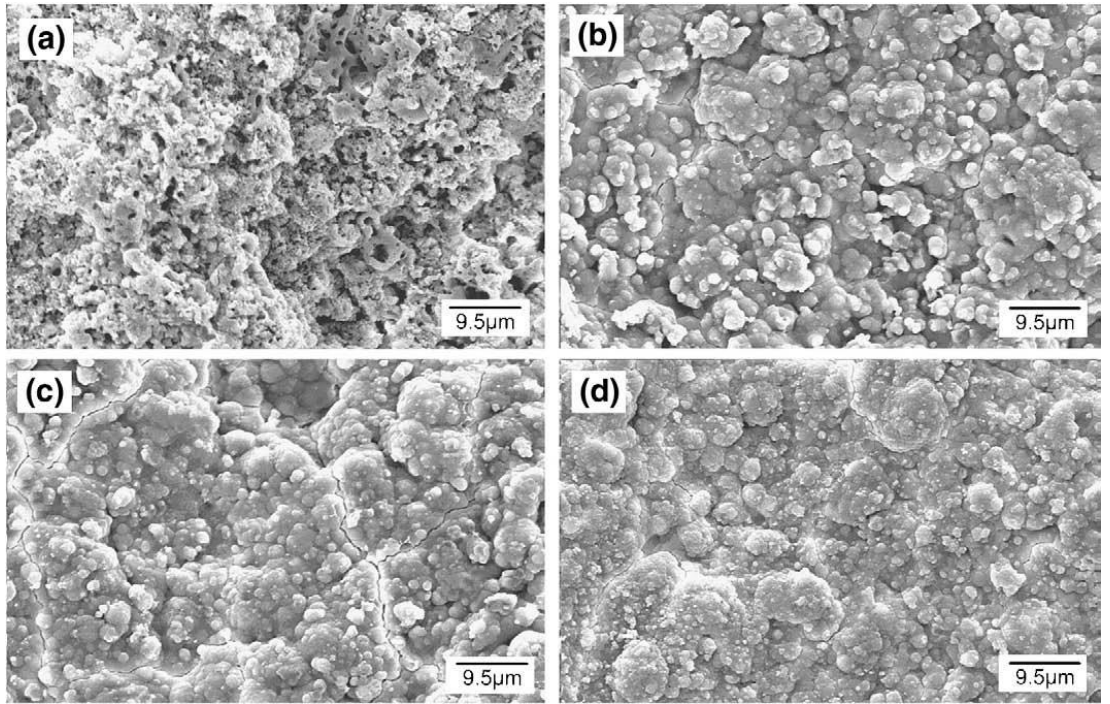
etkileri vardır. Baz elektrolite sodyum borat eklenmesi yüzeyin korozyon direncini baz elektrolitle kaplanmış yüzeye göre 35 kat iyileştirmektedir.

Magnezyum metali için yapılmış çalışmalara kaplama içeriği ile ilgili olarak Mı ve Han'ın yaptığı çalışmada  $MgF_2/ZrO_2$  kompozit kaplama denemesi yapılmıştır.

$ZrO_2$ , yüksek dayanımlı, korozyon ve aşınma direnci yüksek, ısıl iletkenliği ve kırılma tokluğu iyi derecede olan bir kaplama malzemesidir.

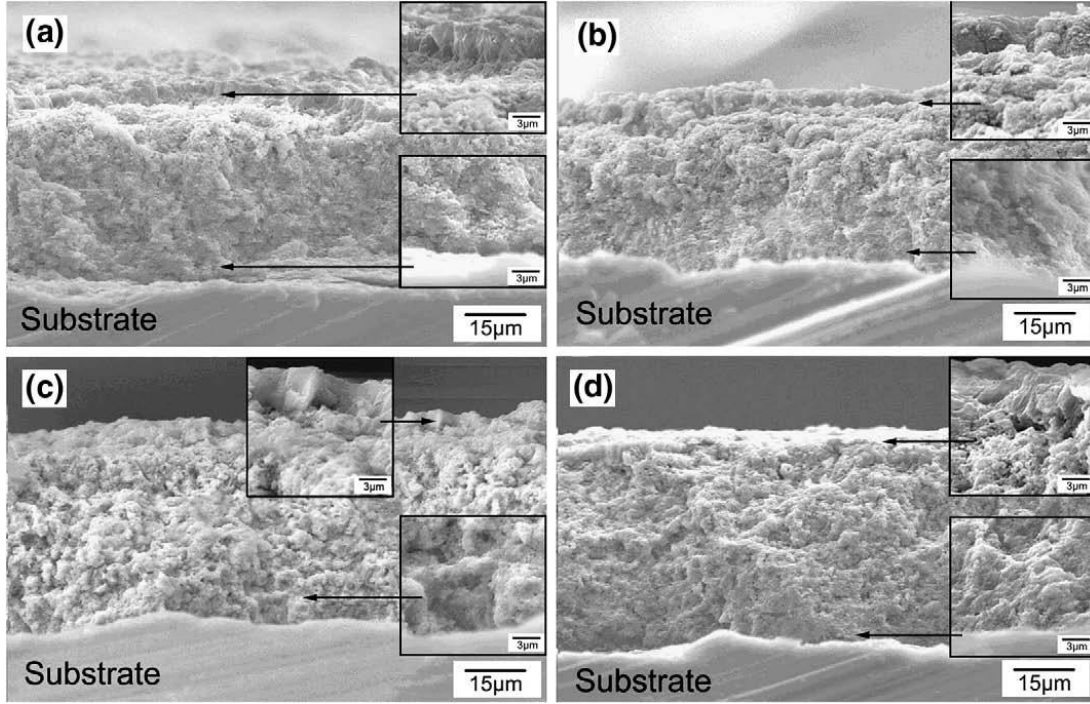
Mikro ark işlemi için kullanılan elektrolit temel olarak  $K_2ZrF_6$   $CH_3COONa$  ve  $C_2H_2O_4$ 'ten oluşmaktadır. Mikro ark işlemi süresince elektrolit sıcaklığı 30 °C'nin altında tutulmuş, kaplanan malzemeler is saf suyla yıkandıktan sonra oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır[22].

Kaplamanın korozyon dayanımını ölçmek için 5 g/L çözelti ile 120 h tuzlu su spreyi testine tutulmuştur.



**Şekil 3.16 :** a)400, b)450, c)500 ve d) 550 V gerilimlerde uygulanan kaplamaların yüzey görüntüleri.

Şekil 3.16 ve Şekil 3.17’de görüldüğü gibi kaplama yapılırken farklı gerilim değerleri uygulanmıştır. 400 V gerilimde porlu yüzey, 450, 500 ve 550 V gerilimlerde ise daha yoğun kaplamalar elde edilmiştir. Bu uygulamalardan yola çıkılacak olunursa daha yüzey morfolojisi yüksek gerilim değerlerinde daha yoğun yüzeyler elde edileceği gözlemlenmiştir.



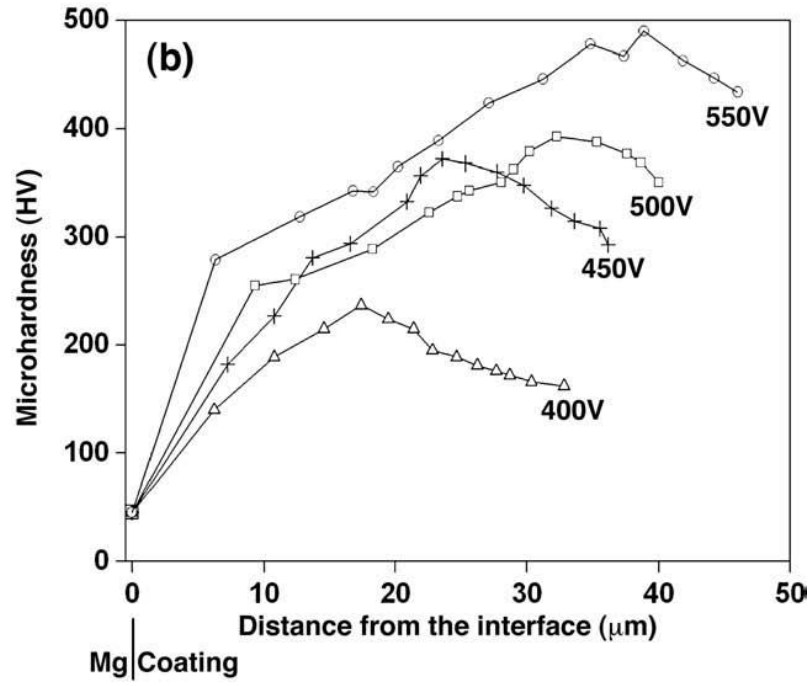
**Şekil 3.17 :** a)400, b)450, c)500 ve d) 550 V gerilimlerde uygulanan kaplamaların kesit görünüşleri.

Bunun yanında yüksek termal gerilimlerden dolayı yüzeyde mikro çatlaklar tespit edilmiştir. Kaplama kalınlıkları 39, 41, 46 ve 51 mikron civarında ölçülmüştür. Kaplamalar kesitten incelendiğinde mikro porlar ve mikro kusurlar gözlemlenmektedir. Tercihli yönelmeler ve kaplamanın dielektrik bozunması, yüzeyde oksijen ve su buharının oluşması mikro por ve mikro kusurların nedeni olabileceği düşünülmektedir. Bunun yanında yüzeyde ve kaplamada bariz süreksizlikler görülmemektedir.

Farklı gerilimler uygulanmış numunelerin XRD paternleri incelendiğinde kaplama genel olarak  $MgF_2$ ,  $t-ZrO_2$ ,  $m-ZrO_2$  ve kübik  $MgO$ ,  $MgF_2$  fazları görülmektedir.

Uygulanan gerilimin yükselmesiyle  $t-ZrO_2$  fazının arttığı,  $m-ZrO_2$  fazının ise azaldığı gözlemlenmektedir.

Numuneler, 20 g yüklemenin altında mikro sertlik ölçümüne tabi tutulmuştur. Şekil 3.18’de sunulduğu gibi mikro sertlik değerleri gerilimle paralellik göstermektedir. Bu durum hem kaplama fazlarının hem de kaplamadaki porozitenin artmasıyla değişkenlik göstermektedir. Kaplamadan alınan tüm sertlik değerleri saf magnezyumun sertlik değerlerinden daha yüksektir.



**Şekil 3.18 :** Numunelerden alınan yüzeyden uzaklığına bağlı olarak sertlik değerleri. %3,5 NaCl çözeltisiyle yapılan korozyon denemesinde numuneler potansiyometrik polarizasyon eğrileri ve değerleri karşılaştırıldığında saf magnezyumun -1,623V korozyon potansiyeline ulaştığını gözlemliyoruz.

**Çizelge 3.6 :** %3,5 NaCl çözeltisiyle yapılan potansiyometrik korozyon testinin sonuçları.

| Numune       | $E_{\text{corr}}$ (V) | $i_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) |
|--------------|-----------------------|-------------------------------------------------|
| Çıplak metal | -1,621                | 124,0                                           |
| 400 V        | -1,558                | 4,917                                           |
| 450 V        | -1,509                | 2,771                                           |
| 500 V        | -1,493                | 1,802                                           |
| 550 V        | -1,487                | 0,686                                           |

Çalışmanın sonucunda tüm denemeler ve değerler göz önüne alınırsa  $\text{MgF}_2/\text{ZrO}_2$  kompozit kaplamalar magnezyum metali için kullanılabilmesi için uygun ve oldukça etkili yöntemlerdir.



## **4. MÜHÜRLEME YÖNTEMİ**

Metallerin yüzey özelliklerinin geliştirilmesi için yapılan kaplamalar bazı dış etkenlere karşı yeterince dayanıklı olmamaktadır. Bu nedenle kaplanmış malzeme ek işleme ihtiyaç duymaktadır. Bu bölümde mikro ark oksidasyonla kaplanmış malzemelerin yüzeylerinin daha dayanıklı olmasını sağlamak için yapılmış çalışmalar anlatılmaktadır.

### **4.1. Mühürleme Yönteminin Amacı**

Otomotiv sanayinde popülerliği artan magnezyum metali birçok avantajının yanında aktifliği nedeniyle kullanıcılara korozyon problemi de getirmektedir. Bu nedenle mikro ark oksidasyonla kaplanmış magnezyum alaşımlarında seramik yüzey porlu yapısı nedeniyle ayrıca bir korumaya daha ihtiyaç duymaktadır. Mühürleme yöntemi de bu yardımcı tekniklerden biridir. Mühürleme yöntemi genellikle ısı ile mühürleme, soğuk mühürleme ve polimer son kat vb. şekilde kullanılmaktadır. Mühürleme yöntemi korozyon direncini arttıran bir yöntem olmasının beraberinde ayrıca dekoratif bir yüzey elde etmek için de uygun bir yöntem olarak bilinmektedir.

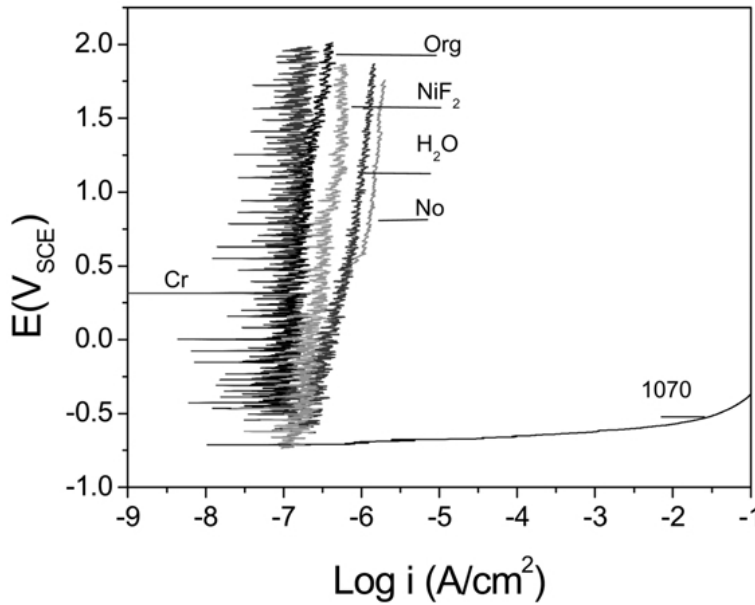
Mühürleme yöntemi poröz yüzeylerin özelliklerinin geliştirilmesi için gerekli bir çalışmadır. Birçok araştırmacı tarafından yürütülen çalışmalarda farklı mühürleme yöntemleri denenmiş ve sonuçları kullanıcılara sunulmuştur. Bazı çok kullanılan mühürleme yöntemleri hali hazırda endüstride de kullanılmaktadır. Buna örnek olarak sıcak su ile mühürleme, dikromat ile mühürleme, nikel asetat ile mühürleme ve soğuk nikel florid ile mühürleme verilebilir. Bu mühürleme yöntemleri kullanılarak porlu yüzeylerde yüksek performans elde edilmiştir.

Yapılan çalışmalarda anodik oksidasyonların sıcak su ile mühürlenmesi yöntemi, korozyona sıkça sebebiyet veren atmosferlerde oyuklanma korozyonuna karşı direnci arttırmaktadır. Dikromat ve nikel asetat ile mühürleme ise porları kapatarak

korozyona karşı koruma sağlamıştır. Nikel asetatlı mühürlemelerde nikel hidroksit çökeltilerinin buna yardımcı olduğu bilinmektedir.

#### 4.2. Mühürleme Yöntemi İçin Yapılmış Literatür Çalışmaları

Literatürde yer alan çalışmalardan biri de bu şekilde mühürleme ajanları üzerine yapılmıştır. Bu çalışmada üç farklı alaşım kullanılmış ve bu alaşımlar anotlama yöntemi ile oksit kaplanmış, ardından mühürleme yöntemine alınmıştır. Alüminyum alaşımlarının kullanıldığı bu çalışmada 1070 numunenin oksit kalınlığı 20 mikronmetre, 2024 ve 7075 numunenin kaplama kalınlığı ise yaklaşık 15 mikron civarındadır. Bu makalede 4 adet mühürleme yöntemi uygulanmış ve bunların korozyon direncine etkileri incelenmiştir. Kaynar su ile mühürleme yönteminde numuneler 30 dakika boyunca suyun içinde kalmıştır. Dikromatlı mühürleme yönteminde ise numuneler 90-95 °C sıcaklıkta 60 g/l'lik  $K_2Cr_2O_7$  çözeltisinde 30 dakika çözeltisinde 30 dakika bekletilmiştir.



**Şekil 4.1 :** Alüminyum 1070 alaşımının farklı mühürleme yöntemleriyle hazırlanmış numunelerinin polarizasyon eğrileri (1070, altlık malzeme; No, sadece oksit kaplanmış malzeme; H<sub>2</sub>O, kaynar su ile mühürlenmiş malzeme; NiF<sub>2</sub>, soğuk mühürleme, Cr, dikromat ile mühürleme; Org, stearik asit ile mühürleme).

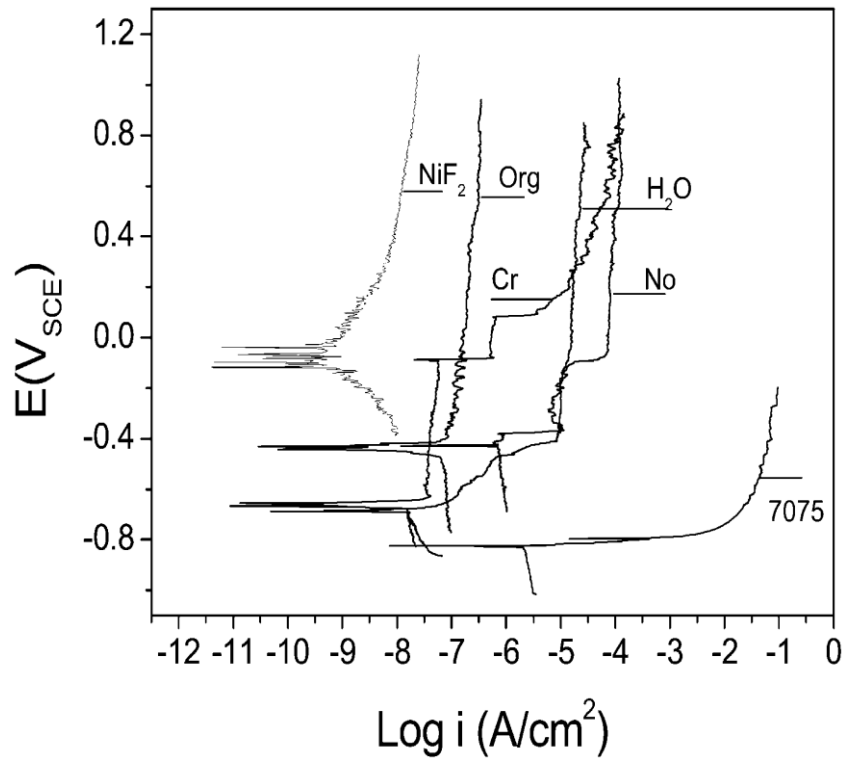
Stearik asitle mühürleme yönteminde numuneler 90 °C'lik stearik asitte 30 dakika bekletilmiştir. Nikel florid ile mühürlemede numuneler önce 25 °C sıcaklıktaki 1,2 g/l'lik NiF<sub>2</sub> çözeltisinde 20 dakika, daha sonra da 60 °C'lik suda 15 dakika bekletilmiştir. Sonrasında bu numuneler su ile durulanmış ve ardından

kurutulmuştur. Mühürleme yönteminden sonra yüzey kompozisyonu elektron mikroprob analizi (EMA) ile ölçülmüştür.

Şekil 4.1'de 1070 alaşımının 1M'lık NaCl çözeltisinde polarizasyonu görülmektedir. Buradan görüldüğü gibi mühürlemeden sonra korozyon direnci biraz daha yükselmiştir. 2 V'a kadar oyuklanma korozyonu gözlenmemiştir.

7075 ve 2024 alaşımının polarizasyon eğrileri Şekil 4.2'de ve Şekil 4.3'te görülmektedir. İki alaşım da Cu, Mg, Mn ve Zn gibi alaşım elementlerini içermektedir. Bu intermetalik bileşenler anotlama prosesi boyunca oksitlenmesi zor malzemelerdedir.

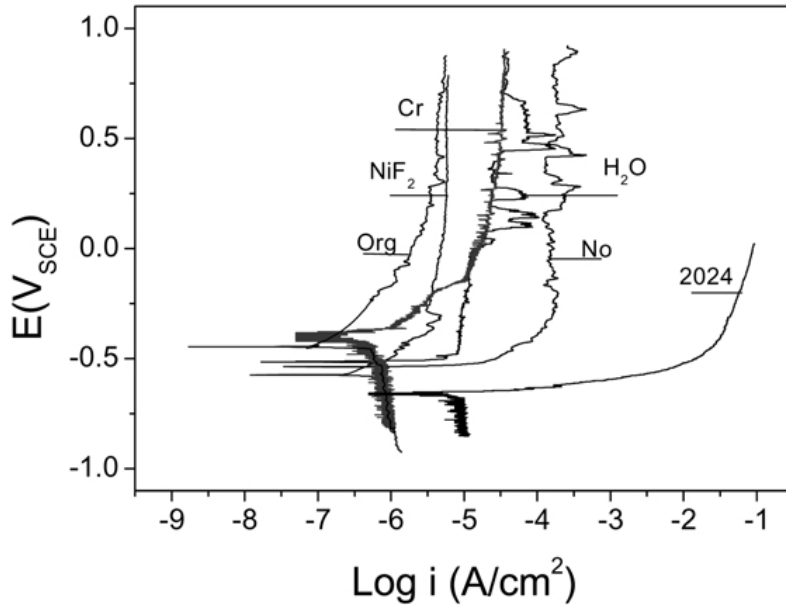
Bazı 1M'lık NaCl ile yapılan denemenin sonucunda ise çıkan değerler ilgili grafiklerde görülmektedir. Buna göre kaynar suyla ve dikromatla yapılan mühürleme, mühürleme yapılmayan numuneye yakın sonuçlar vermiştir.



**Şekil 4.2 :** 7075 alaşımının 1M'lık NaCl çözeltisindeki polarizasyon eğrileri.

Sonuç olarak farklı mühürleme yöntemleri anodik filmlerin korozyon dayanımlarında farklı etkilere neden olmaktadır. Nötral solüsyonlarda nikel florid ve steraik asitle yapılan mühürleme dikromat ve suyla yapılandan daha iyi etkiler göstermektedir[23].

Asidik çözeltielerde ise steraik asitle yapılan dikromat ve kaynamış suyla yapılan



**Şekil 4.3 :** 2024 alaşımasının 1M'lık NaCl çözeltisindeki polarizasyon eğrileri.

mühürlemeden daha iyi etkimektedir. Bu çerçevede en kötü nikel floridle yapılan mühürleme yöntemidir.

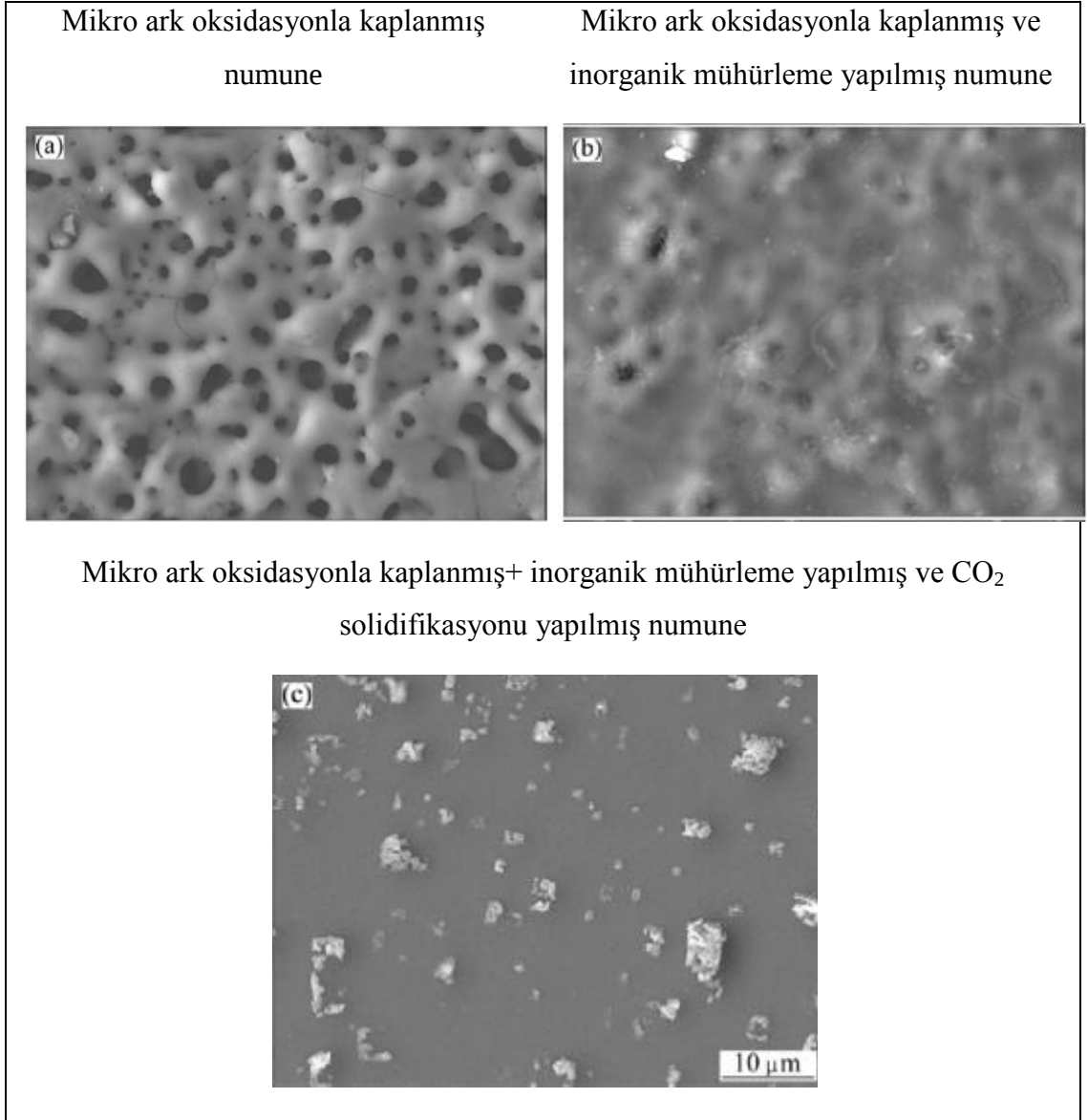
Bazık çözeltelerde ise nikel floridle yapılan steraik asitle yapılandır, steraik asitle yapılan dikromatla ve suyla yapılan mühürlemeden daha iyi sonuç vermiştir.

Literatürde geçen tüm bu çalışmalar daha kararlı bir yüzey elde edilmesinin yanı sıra beraberinde maliyet artışı, uzun sürede tamamlanma ya da çevre kirliliği şeklinde handikaplar sunmaktadır. Yang'ın hazırladığı makalede mikro porların inorganik çözünmüş camla doldurulması yönündedir. Numuneler sodyum silikatlı çözeltide değişik zaman parametreleri kullanılarak mikro ark oksidasyonla kaplanmıştır. Mikro ark oksidasyon işleminden sonra mikro porlar camla doldurulmuştur. Bu inorganik mühürleme 100 °C'de 15 dakika süreyle gerçekleştirilmiştir. Bununla beraber ardından 175 °C'de 30 dakika boyunca karbondioksit solidifikasyonu ile yüzeyin dayanıklılığı arttırılmıştır. Korozyon testi için hazırlanan çözelti hidroklorik asit ve potasyum dikromat içermektedir. Korozyon testi 20 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir.

Mikro ark oksidasyon işlemi görmüş malzemenin tipik özelliği olan porlu yapı bu çalışmadaki numunelerde de bulunmaktadır. 0,1-3 mikronmetre çap arasında birçok mikro por görülmüştür[24]. Şekil 4.4'te bu porlar için alınmış yüzey görüntüleri verilmektedir.

Mikro porlar çözünmüş camla mühürlendiğinde bu inorganik kaplama oldukça ince bir şekilde numuneyi örtmektedir. Ardından karbondioksitle kaplama kalınlaştırılmış

ve daha kompakt hale getirilmiştir. Böylece daha dayanıklı bir yüzey elde edilirken aynı zamanda polar kapatıldığı için korozif çözeltinin malzemeye ulaşması engellenebilmiş ya da ötelenebilmiştir. Bu da malzemenin korozyon direncini



**Şekil 4.4 :** Mikro ark oksidasyonundan sonra numuneye uygulanan işlemler ve yüzey resimleri.

arttırmıştır. Şekil 4.5'te sunulmuş olan korozyon testinin verileriyle de görülmektedir ki kompozit kaplama sadece mikro ark oksidasyonla kaplanmış numuneye göre 4 kat daha fazla direnç göstermiştir.

İnorganik mühürlemenin ince mikro ark oksidasyon kaplamasının üzerinde yapılması önemlidir. Kalın oksit kaplamalarında inorganik mühürleme daha kötü sonuçlar vermektedir. Bunun nedeni ise hem kaplamada hem de inorganik tabakada bulunan Si iyonlarının etkileşimleridir.

Kompozit kaplama Mg, Si, O ve Na'dan oluşmaktadır. Si ve Mg içeriği kaplama kalınlığıyla ters orantılı olarak değişmektedir. Bu inorganik kaplama CO<sub>2</sub> solidifikasyonu ile daha kompakt ve daha kalın hale gelmektedir.

Mühürleme sonrasında, mikro ark oksidasyonla kaplanmış numune korozyona karşı 20 kat daha dirençli hale gelmektedir.

Max Planck Enstitüsü'nde yapılan çalışma ise mühürleme ajanı olarak kullanılan kromatlı çözeltilere alternatif olarak vanadyumu değerlendirme adına yapılmıştır.

**Çizelge 4.1 :** Çeşitli tekniklerle yapılan kaplama işlemi sonucunda yapılan korozyon testinde malzemenin direncini yitirme süreleri.

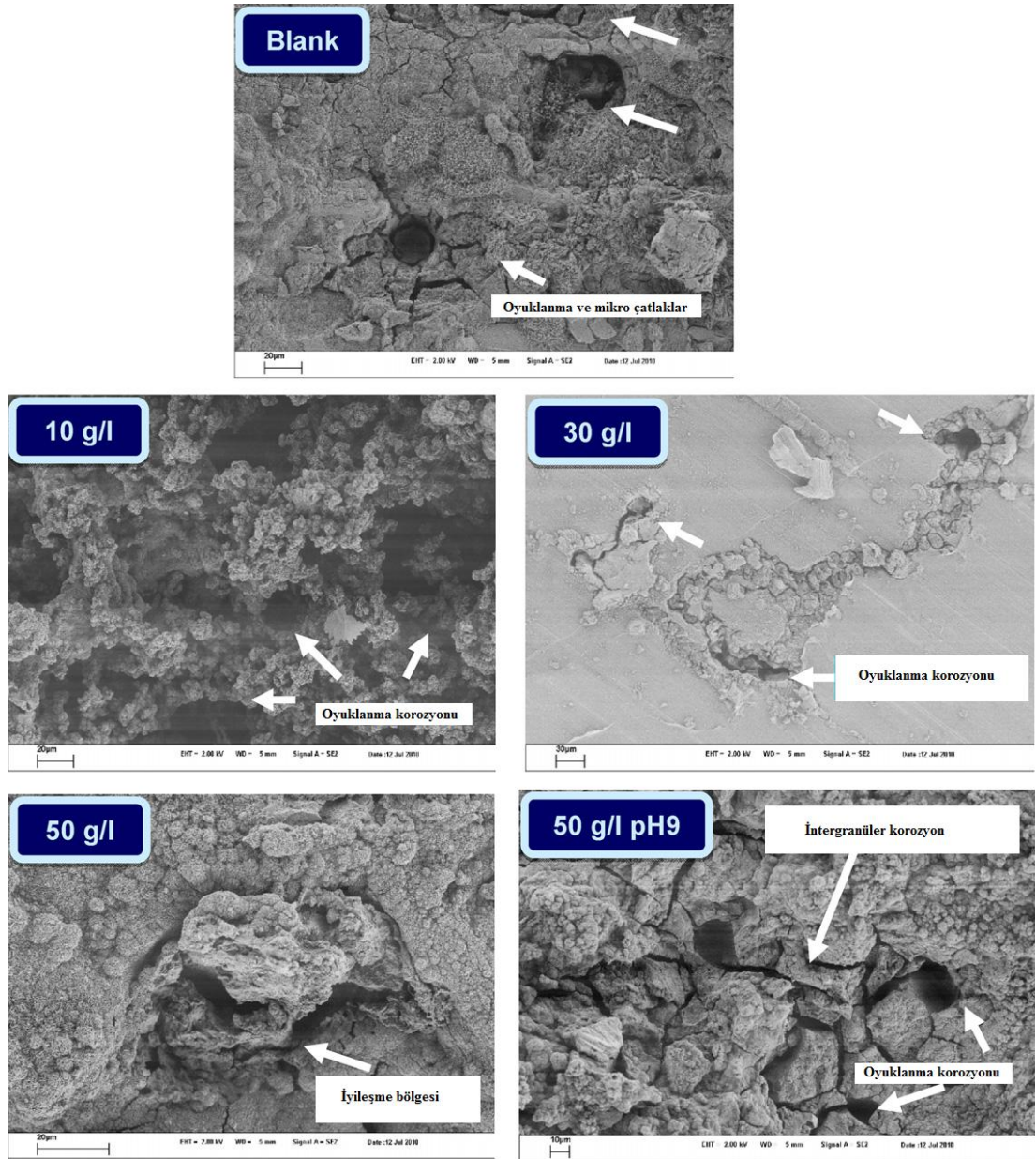
| Kaplama tekniği                                             | Korozyon süresi |        |        |        |
|-------------------------------------------------------------|-----------------|--------|--------|--------|
| Kaplama tekniği                                             | Grup 1          | Grup 2 | Grup 3 | Grup 4 |
| MAO                                                         | 7               | 8      | 9      | 8      |
| MAO + İnorganik mühürleme                                   | 160             | 172    | 167    | 166    |
| MAO + İnorganik mühürleme + CO <sub>2</sub> solidifikasyonu | 228             | 210    | 240    | 226    |

Vanadatlı çözelti hâlihazırda boyalarda ve kaplama sistemlerinde kullanılan ve daha çok alüminyum ve kompozit malzemeler için kullanılmış korozyon inhibitörü bir maddedir.

Vanadyum, kaplamada kullanıldığında tabakalar arası tutunmayı sağlayan ve bunu kaplamanın kompleksliğini azaltarak yapan bir malzemedir. Bu çalışmada ise magnezyum metalinin yüzeyi için denenmiştir. Ayrıca uçucu ve zararlı organik malzemeleri de vanadyum kaplama sırasında azaltmaktadır.

Vanadyumlu kaplama daldırma tekniğiyle yapılan bir teknolojidir. Kaplama kalınlığı 1,5-2,5 mikronmetre arası olur. Kimyasal basamaklarla oluşan bu teknik 10 dakika süreyle daldırılarak gerçekleşmektedir. Bu makale için değişken olarak çözelti konsantrasyonu tutulmuştur[25].

Çözelti konsantrasyonu 10, 30 ve 50 g/l olarak belirlenmiştir.

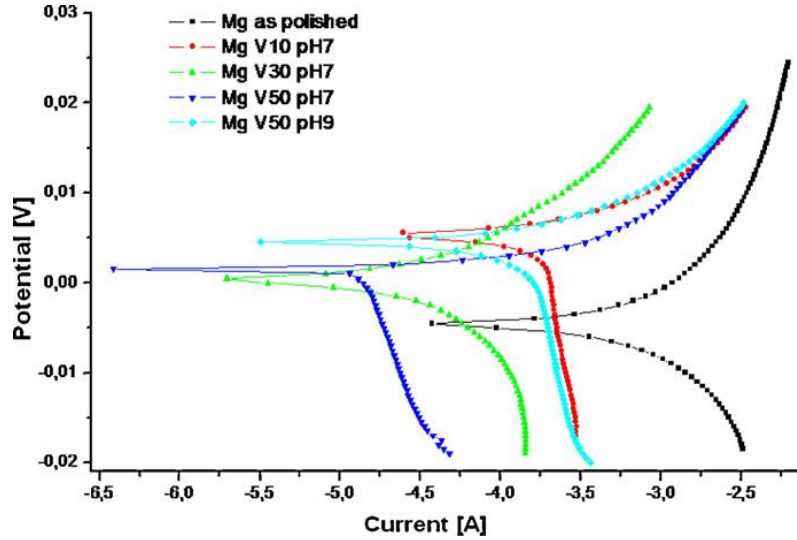


**Şekil 4.5 :** Çeşitli konsantrasyonlardaki vanadyumlu çözelti ile mühürlenmiş malzemeler.

SEM analizinde 50 g/L çözeltide tutulan numune oyuklanma korozyonuna karşı kendiliğinden iyileştirme göstermiştir. Ancak bu derişimde pH kontrolü yapıldığında en iyi sonuç pH 7’de gözlenmiştir. pH 9’a çıktığında yüzeyde mikro çatlaklar gözlenmiştir.

Şekil 4.5’de sunulmuş olan yüzey görüntülerine bakıldığında, beklendiği gibi kaplamasız malzemede çatlak ve oyuklanma korozyonu gözlenmiştir. Diğer yandan çözelti konsantrasyon ve pH’a bağlı olarak korozyona karşı koruma ve kendinden iyileştirme gözlenmiştir. 10 ve 30 g/l çözeltiye daldırılan numuneler oyuklanma bölgesini ve mikro çatlakları düzeltme eğilimi göstermiştir. Ancak 50 g/l derişimdeki

çözeltide bu açıkça görülmüştür. Bunun nedeni vanadyum oksitçe zengin tabaka oyuk ve çatlakları çok iyi kapatmış ve koroziif çözeltinin buralarını girmesini engellemeye oldukça etki göstermiştir.



**Şekil 4.6 :** Sodyum vanadat ile çeşitli bileşimlerde yapılan mühürleme denemelerinin lineer polarizasyon eğrileri.

Şekil 4.6’da verilen polarizasyon eğrilerinden de görülmektedir ki 50 g/l konsantrasyonda mühürlenmiş numune korozyona karşı daha fazla direnç göstermiştir. Korozyon hızı da karşılaştırıldığında 10 g/l konsantrasyonla mühürlenmiş numunede hız 0,5870 mm/y olurken bu sayı 30 g/l konsantrasyonda 0,4135’e düşmektedir. 50 g/l konsantrasyonda ise 0,3096 sayısına ulaşılmaktadır. Ayrıca çalışmada 50 g/l çözeltinin pH değeri de kontrol edilmiştir. Bazik çözeltiye dönüldüğünde konsantrasyonu ne kadar fazla olursa olsun korozyon hızı artmaktadır.

Sonuç olarak; vanadyumlu kaplamada 50 g/L ve 7 pH’ta yapılan işlemler daha sonraki yapılacak boya şeklinde kaplamalarda iyi bir baz oluşturur. Mühürleme için hazırlanan çözelti bazik karakterli olursa korozyon direnci yaklaşık 4 kat düşmektedir. Vanadyumla mühürlemeden sonra tavsiye edilen bu tabakanın üzerine organik bir tabaka daha çekilerek direncin artırılması yönündedir.

## 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu bölümde mikro ark oksidasyon işleminde çeşitli parametrelerin yüzey görünümü üzerindeki etkilerinin incelenmesi için çeşitli denemeler yapıldığı anlatılmaktadır. Buna istinaden bölüm mikro ark ve mühürleme olmak üzere 2 kısımdan oluşmaktadır. Mikro ark oksidasyon denemelerinin anlatıldığı bölüm ise 4 kısımdan oluşmaktadır. Bu bölümlerde akım, gerilim, vuruş ve çalışma rejimi değişkenleri incelenmiştir.

### 5.1. Mikro Ark Oksidasyon İşlemi İçin Yapılmış Deneysel Çalışmalar

Mikro ark oksidasyon işlemi için kullanılan numuneler AZ91D magnezyum alaşımından olup her bir numune, 25 mm çapında ve 4 mm yüksekliğinde olmak üzere yarım daire şeklinde hazırlanmıştır. Numuneler önce kaba zımparayla düzeltildikten sonra 320, 400, 600, 800, 1000, 1200 ve 2500 meş aralığındaki SiC zımparalarla zımparalanmış, daha sonra saf su ile yıkanarak temizlenmiş ve işleme hazır hale getirilmiştir.



**Şekil 5.1 :** Mikro ark oksidasyon kaplama sistemi.

Deneyler sırasında kullanılan sistem Şekil 5.1’de görülen 30 kW kapasiteli bir güç kaynağıyla çalışmaktadır. Bu sistemde akım ve gerilim kontrollü deneyler

yapılabilmektedir. Bununla beraber sistemde zaman, dijital bir ekrandan kontrol edilebilmekte, aynı zamanda parametrelere vuruş faktörü de eklenebilmektedir.

Mikro ark oksidasyon işleminde KOH ve  $\text{NaAl}_2\text{O}_3$  'den oluşan bazik bir çözelti elektrolit olarak kullanılmıştır. Mikro ark oksidasyon işlemi sırasında çözeltinin sıcaklığı sisteme entegre edilmiş bir soğutucu tarafından suyla sağlanmış, çözelti sıcaklığı maksimum 30°C olacak şekilde kontrol edilmiştir. Mikro ark oksidasyon işlemi her numune için 10 dakika olarak belirlenmiştir.

## **5.2. Mikro Ark Oksidasyon İşlemi İçin Uygulanmış Denemeler**

Mikro ark oksidasyon işlemi için hazırlanan numuneler akım, gerilim, çalışma rejimi ve vuruş kontrollü denemelerle kaplanmıştır. Buradan elde edilen numuneler yüzey özellikleri incelenerek en iyi kaplama belirlenerek mühürleme işlemine tabi tutulmuştur.

### **5.2.1. Akım kontrollü deneyler**

Mikro ark oksidasyon işlemi diğer parametreler sabit tutularak akım kontrollü olarak yapılmıştır.

Bu numunelere yapılan mikro ark oksidasyon işleminde 1200-1200-800 çalışma rejimi uygulanmıştır. Kaplama için belirlenen süre 10 dakikadır. Numuneler sırasıyla 3A-1A, 5A-2A ve 7A-3A akım uygulanmıştır.

### **5.2.2. Gerilim kontrollü deneyler**

Gerilim kontrollü deneylerde gerilim değerleri sık aralıklarla değiştirilerek kaplama yapılmıştır.

Gerilim kontrollü yapılan mikro ark oksidasyon işleminde 1200-1200-800 çalışma rejimi uygulanmıştır. Bu numunelere 300 V-60 V, 330 V-66 V, 350 V-70 V, 360 V-72 V ve 400 V-80 V gerilim verilerek deney yapılmıştır.

### **5.2.3. Vuruş kontrollü deneyler**

Vuruş kontrollü yapılan denemeler iki yönden yapılmıştır; vuruşların akım kontrollü deneylere etkisi ve vuruşların gerilim kontrollü deneylere etkisi.

Gerilim kontrollü yapılan çalışmalardan 360-72 V ve 400-80 V gerilimler ele alınmıştır. 1/1 ve 10/1 pozitif ve negatif vuruş değerlerinde denemeler yapılmıştır.

Akım kontrollü deneylerde 3-1 ve 5-2 A akım değerleri uygulanmış, bu numuneler üzerinde yine 1/1 ve 10/1 pozitif ve negatif vuruş uygulanıp denemeler yapılmıştır.

#### 5.2.4. Çalışma rejimi kontrollü deneyler

Çalışma rejimi kontrollü yapılan deneylerde bir akım ve bir gerilim kontrollü kaplanmış numuneler hazırlanmış ve bu denemeler aynı zamanda vuruş faktörü de içine katılarak denenmiştir.

Bu bölümde yapılan denemeler Çizelge 5.1’de sunulmaktadır.

**Çizelge 5.1 :** Çalışma rejimi kontrollü yapılan, akım ve gerilim parametreleri sabit tutulan mikro ark oksidasyon denemeleri.

| Çalışma rejimi | Gerilim/Akım değerleri |
|----------------|------------------------|
| 200-200-800    | 350-70                 |
| 1200-1200-800  | 350-70                 |
| 200-200-800    | 5A-2A                  |
| 1200-1200-800  | 5A-2A                  |

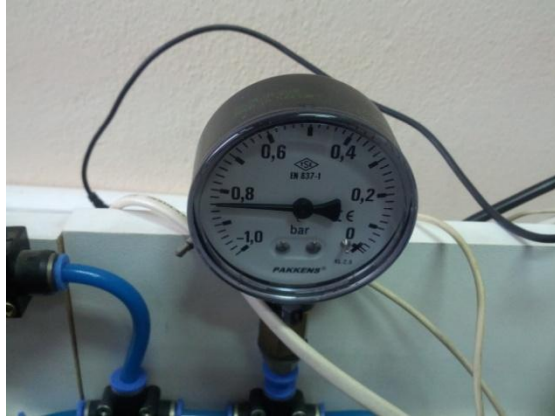
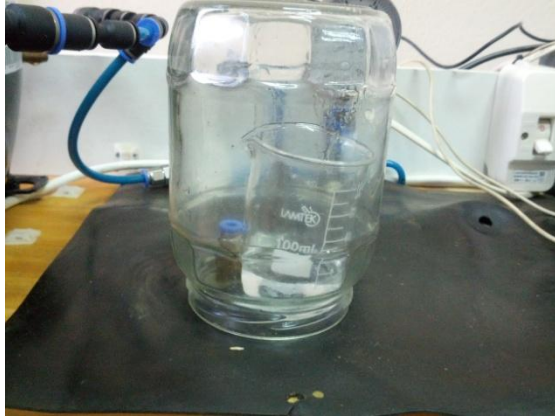
### 5.3. Mühürleme İşlemi İçin Yapılmış Deneysel Çalışmalar

Mühürleme yöntemi sanayide birçok dalda sızdırmazlık için kullanılan verimli ve ucuz bir yöntemdir. Yüzey işlem alanında da yapılan çalışmalar devam etmektedir.

Literatür araştırmalarında yüzey işlem için yapılan çalışmalar ve alınan sonuçlar göstermektedir ki özellikle mikro ark oksidasyonla kaplanmış malzemelerin yüzeyinin kararlı olmasında oldukça etkili bir yardımcı yöntemdir. Bu bölümde mühürleme yöntemi için yapılan araştırmalar uygun mühürleme ajanının ve uygun sürenin belirlenmesine yöneliktir.

Mühürleme yöntemi için öncelikle porlu ve yüzey tutunması iyi bir yüzey seçilmiştir. Önceki bölümlerde yapılan mikro ark oksidasyon çalışmaları ile en uygun yüzey gerilim kontrollü denemelerden sağlanmıştır. Mühürleme yönteminde kullanılan

vakum sistemi Şekil 5.2’de görülebileceği gibi oda sıcaklığında 1 bar basınca kadar çalışmaktadır. Bu sistem kapalı cam bir kap, kompresör, basınç ölçer ve numune kabından oluşmaktadır. Deney düzeneği şekil 5.5’de gösterilmektedir. Deney sırasında 0,9-0,8 bar basınç aralığı kullanılmıştır. Çözeltiler oda sıcaklığında 50 g/l konsantrasyonda hazırlanmıştır.



**Şekil 5.2 :** Mühürleme işlemi için kullanılan deney düzeneği ve sistem elemanları.

Mühürleme yönteminde uygun bir yüzey elde etmek için farklı mühürleme ajanları kullanılmış ve farklı sürelerde uygulama sağlanmıştır.

Bunun yanında arada oluşabilecek farkları görmek adına silikatlı çözeltide mikro ark oksidasyonla kaplanmış numuneye de mühürleme yöntemi uygulanmış ve yüzey özellikleri incelenmiştir.

Mühürleme ajanı kontrollü yapılan denemelerde 50 g/l konsantrasyonda sodyum vanadat, zirkonyum oksit ve sodyum alüminyum oksit çözeltileri hazırlanmıştır.

Deney için hazırlanan numuneler 1200-1200-800 çalışma aralığı ve 400-80 V gerilimde 5 dakika süreyle kaplanmıştır. Literatür bölümünde açıklanan makalelerde de geçtiği gibi kaplama kalınlığı mühürleme yöntemi ile yapılan çalışmaları olumsuz yönde etkilemektedir. Bu nedenle kaplama süresi kısaltılarak kaplama kalınlığı kontrol altında tutulurken, kaplamanın yüzeye tam tutunması sağlanmıştır. Numuneler her biri 10'ar dakika süren 3 set vakum altında bekletilmiştir. 10'ar dakikalık periyotların aralarında numuneler sıcak hava akımı ile kurutulmuş ve çözeltideki mühürleme ajanının yüzeye tutunması beklenmiştir.

Bu denemelerin yanında yüzeyde birikmenin zamana bağlı olarak değişiminin üzerine gidilmiştir. Numuneler 10'ar dakikadan 3 kez vakumda mühürleme yapılmış, sıcak hava ile kurutulmuş ve ardından 17 saat çözeltide bekletilmiş, çözeltideki kimyasalın malzeme yüzeyine yapışması beklenmiştir.

#### **5.4. Karakterizasyon Deneyleri**

Yapılan deneysel çalışmalarda mikro ark oksidasyonla kaplanmış numuneler karakterizasyon çalışmaları için incelenmiştir.

Numune yüzeylerinin incelemeleri; mikro yüzey inceleme, kesit incelemeleri, EDS ile kimyasal içerik analizi, yüzey pürüzlülüğü incelemelerinden oluşmaktadır.

Mikro ark oksidasyon işlemi gerçekleştirildikten sonra kaplama kalınlığı Eddy current prensibine göre çalışan Fischer Dualscope MP20E-S marka kaplama kalınlık ölçüm cihazı ile yapılmıştır.

Yüzey pürüzlülük ölçümleri, Veeco Dectac 6M profilometre cihazında, 2,5 µmlik uç ile 3 mg yük altında, 30 sn süresince 10mm uzuluğunda ölçümlerle yapılmıştır. Bunun akabinde EDS analizinde magnezyum ve alüminyum içerikleri alınmış, değişkenlere göre ayrıca sonuçlar bölümünde grafiğe dökülmüştür

Yüzey mikro incelemeleri taramalı elektron mikroskobu olarak EDS donanımlı HITACHI 33 TM-1000, JEOL JSM 6335F FEG ve Philips XL 30 SFEG cihazları kullanılmıştır.

Mikro ark oksidasyon işleminden sonra yüzey incelemeleri EDS donanımlı taramalı elektron mikroskobu ile yapılmıştır. Numunelerin kesit incelemeleri için ise numune hassas kesme cihazında kesilmiş, ardından sıcak bakalite alınmıştır. Bakalite alınan numuneler sırasıyla 320, 400, 600, 800, 1000, 1200 ve 2500 meş aralığındaki SiC zımparalarla zımparalanmış, ardından 3 mikronluk elmas içerikli çözeltiyle parlatma işlemi yapılmıştır. Bakalitli numuneler taramalı elektron mikroskobunda incelenmesi için yüzeyi altınla kaplanmıştır.

### **5.5. Korozyon Deneyi**

Korozyon deneyi için öncelikle %10'luk NaCl çözeltileri hazırlanmıştır. Ardından bu çözeltilerden yaklaşık 170 mililitre kadar kapaklı plastik kaplara dağıtılmıştır. Paralelinde mikro ark oksidasyonla ve mühürleme yöntemiyle kaplanmış numuneler korozyon testine girmeden önce fotoğraflanmış ve hassas terazi yardımıyla ağırlıkları belirlenip not edilmiştir. Ardından numunelerin her biri alüminyum tele tutturulmuş, tel ve birleşim bölgeleri teflon bantla sıkıca sarılıp bu bölgelere tuzlu su gelmesi engellenmiştir. Her bir numune, etiketinin bulunduğu kaba konulup korozyon deneyi başlatılmıştır.

Bu numuneler belirli periyotlarla takip edilmiştir. Her periyot dönümlerinde numune önce sıcak hava yardımıyla kurutulmuş, tartılmış ve fotoğraflanmıştır. Bunun yanında her periyot dönümlerinde tuzlu su çözeltisi yenisiyle değiştirilmiştir. Numune yeni çözeltiliye daldırılmadan yine titizlikle deney yapılmış yüzeyler dışında tuzlu suya maruz kalması engellenmiştir.

## 6. SONUÇLAR

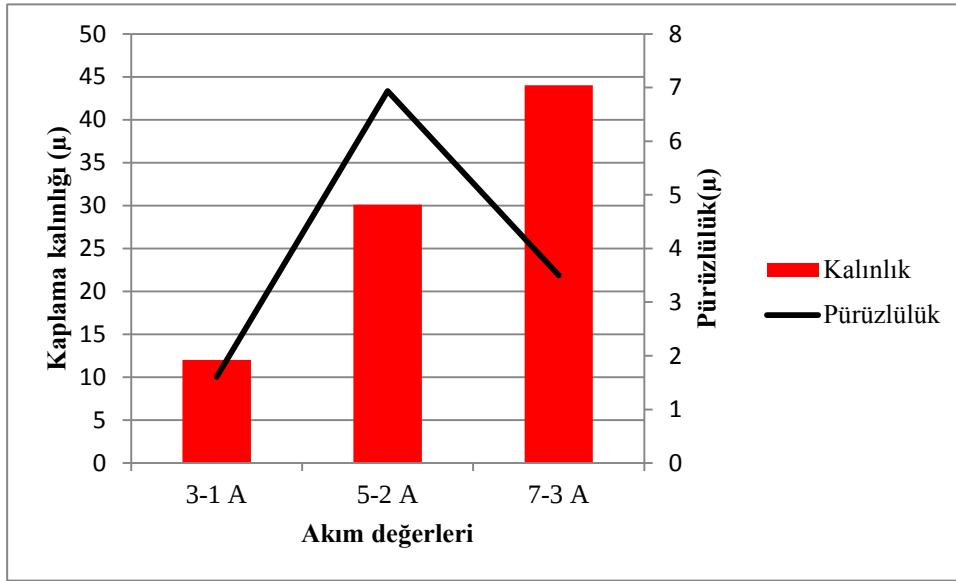
Bu bölümde önceki bölümde anlatılan mikro ark oksidasyon deneysel çalışmalarının ve karakterizasyon deneylerinden elde edilen çıktılar anlatılmaktadır. Bölüm, deneysel çalışmalarda olduğu gibi mikro ark oksidasyon işlemi için çıkarılan sonuçlardan ve mühürleme yöntemi için çıkarılan sonuçlardan oluşmaktadır.

### 6.1. Akım Kontrollü Mikro Ark Oksidasyon Sonuçları

Mikro ark oksidasyon işlemi uygulanan numunelerin karakterizasyon çalışmaları için deneyden sonra öncelikle yüzey pürüzlülüğü ve kaplama kalınlığı ölçülmüştür. Böylece ilk etapta kaplama ile ilgili bilgi sahibi olunarak buna bağlı olarak parametrelerde değişikliğe gidilebilmektedir. Kaplama kalınlığının düşük ya da yüksek olması mikro ark oksidasyon işleminden sonra yapılacak hamlelerin seyri açısından önemlidir. Sonuçlarda gösterilen akım değerlerinden ilk değer maksimum akım değerini, ikinci değer ise minimum akım değerini göstermektedir. Kaplama kalınlığına bağlı olarak deney süresi de ayarlanabilmektedir.

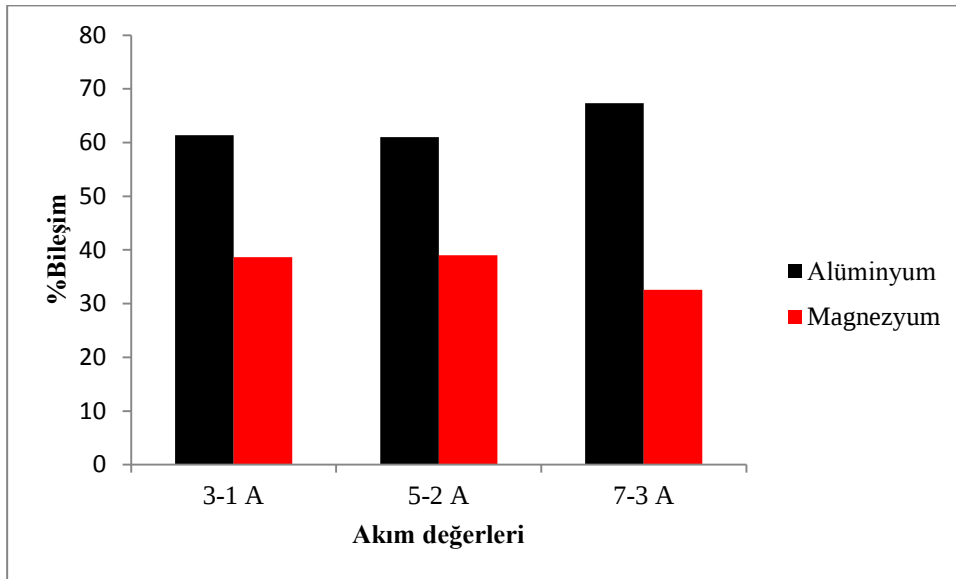
Kaplama kalınlığı ölçüldükten sonra numunenin pürüzlülüğü profilometre yardımıyla ölçülmüş ve yüzey hakkında genel bir bilgiye sahip olunmuştur.

Numunelerin ilk olarak değerlendirilen noktaları kaplama kalınlıklarıdır. Şekil 6.1'den görüldüğü gibi akım miktarı yükseldikçe malzemelerin kaplama kalınlıkları artmıştır. Yüzey pürüzlülüğü ise ortadaki bir değerde, oldukça fazla çıkmış bunun ardından, tekrar düşüşe geçmiştir. Bunun nedeni Şekil 6.3'te bulunan yüzey görüntülerinde de görüleceği gibi ergiyen oksit tabakasının yüzeyde geniş bir çiçeğin yaprakları şeklinde bir hal alması ve yüzeydeki diğer porları kapatması olabilir. Bu tabaka yüzeyde daha düz bir görünüm sağlamakta, dolayısıyla pürüzlülüğü düşürmektedir. 5-2 A'lık çalışmada ise, yine yüzey fotoğraflarından görüleceği gibi maksimum por yoğunluğuna ulaşılmıştır. Bu nedenle bu üç değer arasındaki en yüksek pürüzlülüğe sahip olduğu görülmektedir.



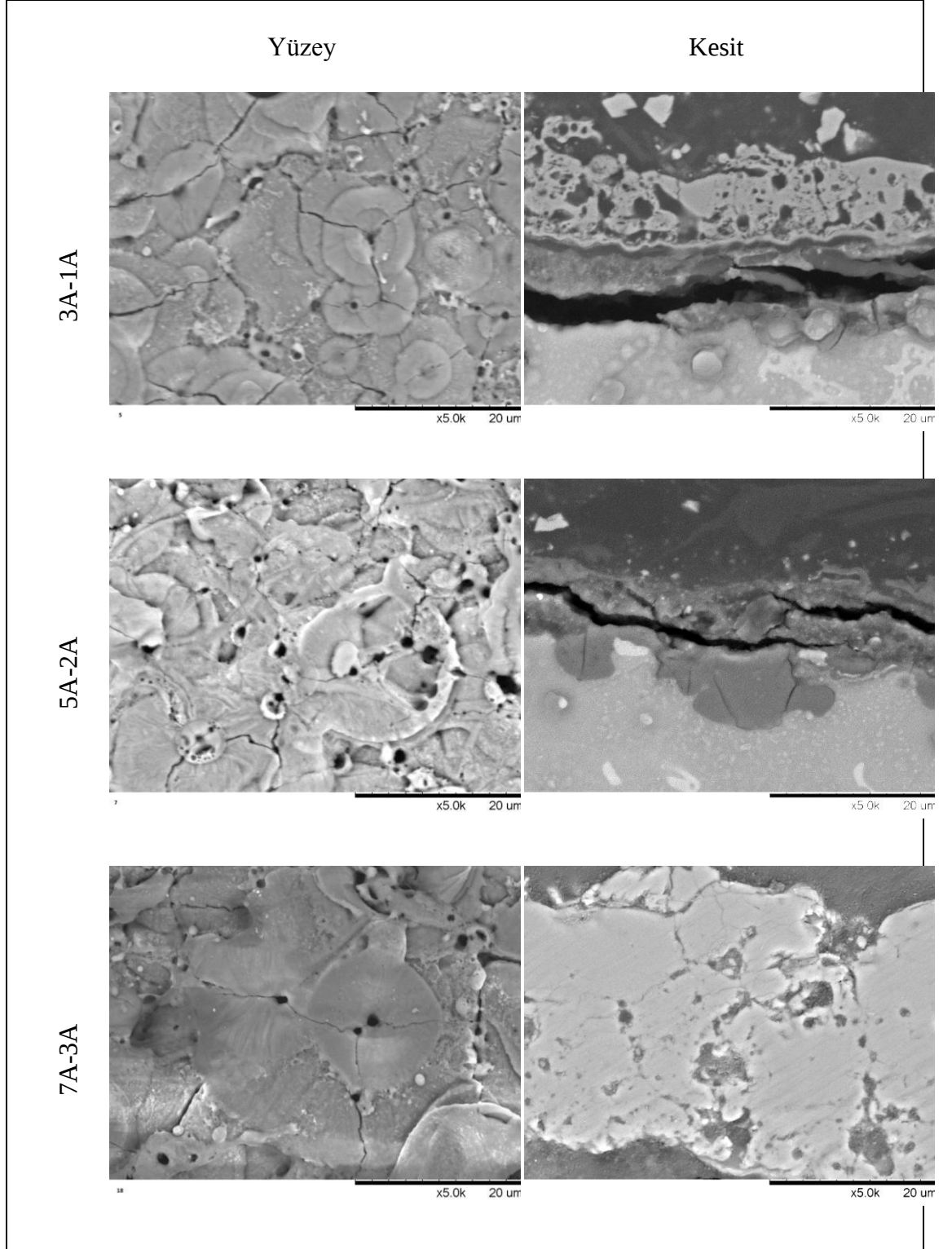
**Şekil 6.1 :** Akım kontrollü yapılan denemelerden elde edilen kaplama kalınlığı ve yüzey pürüzlülüğü sonuçları.

Kaplamanın kimyasal içeriği ile ilgili bilgi Şekil 6.2’de gösterilmektedir. Şekil 6.2’den görüldüğü gibi akım miktarı fazla olan numune yüzeyinde daha fazla alüminat birikmiştir. İlk iki denemede ise birbirine yaklaşık değerler yakalandığı görülmektedir. Bunun nedeni ise akım kontrollü mikro ark oksidasyon işleminde kaplama üzerinde gerçekleşmekte olan reaksiyonun bir değerden sonra hızlanması



**Şekil 6.2 :** EDS analizine göre numunelerin üzerinde birikmiş Al ve Mg yüzdeleri.

olabilir. Bu durumda yavaş gerçekleşen reaksiyonlar, deney süresi olan 10 dakika içinde yüzeyde yeterli birikme sağlayamamış olabileceği ihtimali bulunmaktadır.



**Şekil 6.3 :** 1200-1200-800 çalışma rejimi ile akım kontrollü olarak 10 dakika boyunca alüminat çözeltisinde mikro ark oksidasyon işlemi uygulanmış numunelerin yüzey görüntüleri.

Şekil 6.3'te yüzey ve kesitten verilen taramalı elektron mikroskobu görüntüleri incelendiğinde sağlıklı bir yüzey elde edilemediği görülmektedir. İstenilen porlu yapı beraberinde mikro çatlaklara neden olmaktadır. En düşük ve en yüksek akımın uygulandığı yüzeylerin por yoğunluğunun aynı olduğu görülmektedir. Aynı zamanda sağlıklı bir yüzey tutunması sağlanamamış, çoğu yerde oksit tabakasının altlık metalden ayrıldığı görülmüştür.

Literatür kısmında incelenen makalelerde de olduğu gibi akım yoğunluğu arttıkça porların çapı azalmakta ve volkan görüntüsünü andırmaktadır. Literatürde bulunan makalelerde bunun nedeninin yüksek sıcaklıkta ergiyen oksit tabakası olduğu belirtilmektedir.

Böylesine belirgin bir ayrılmanın kaplama sonrası dış etkenlerden olabileceği ihtimali üzerinde de düşünülmesi gerekmektedir. Ancak 3. numunede yüzeyden herhangi bir ayrılma gözlenmemesi bu ihtimali çürütmektedir.

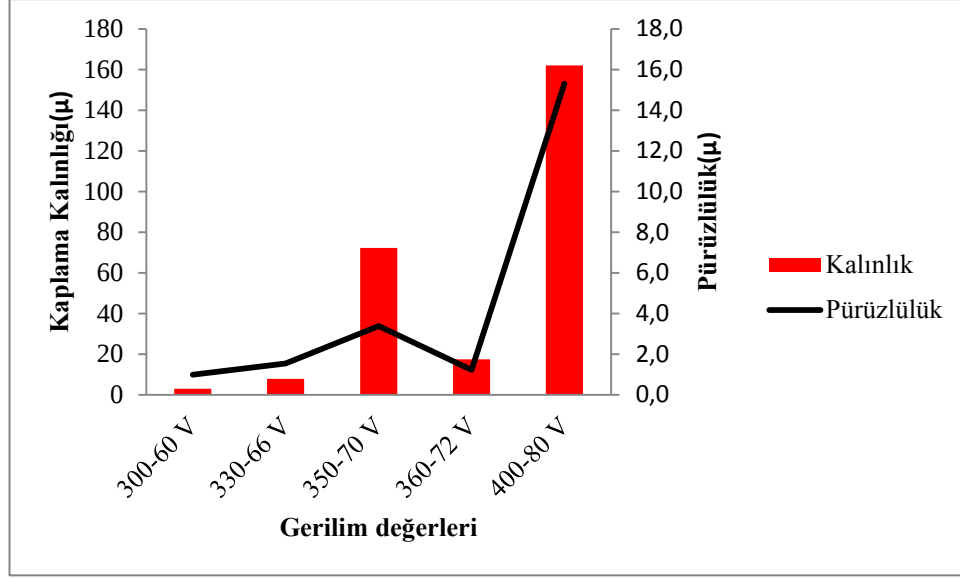
Sonuç olarak akım kontrollü mikro ark oksidasyon işlemi, gerek kaplama kalınlığı gerekse kaplamanın rijitliği bakımından tercih edilememiştir.

## **6.2. Gerilim Kontrollü Mikro Ark Oksidasyon Sonuçları**

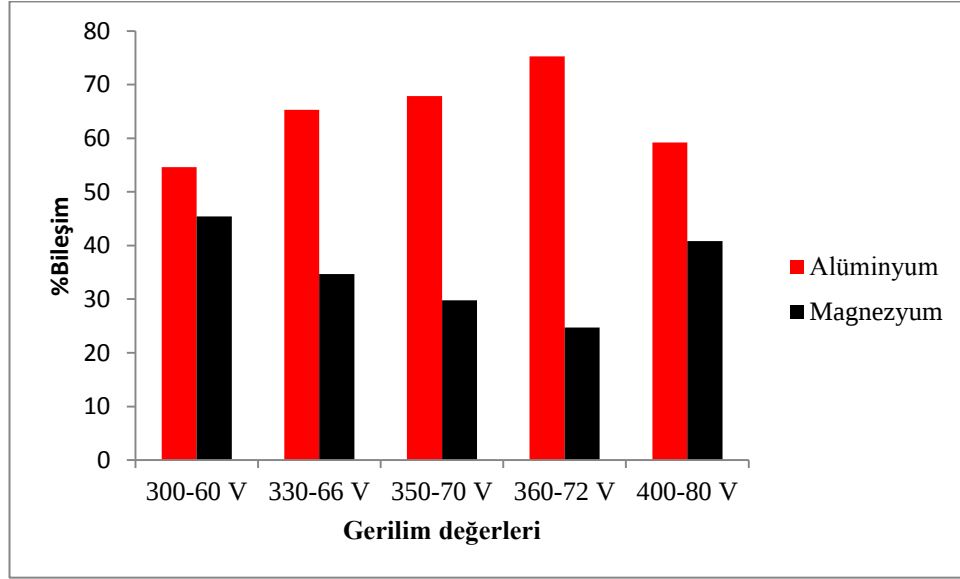
Bu bölümdeki denemelerde, daha sağlıklı bir yüzey elde etmek amacıyla geniş bir aralıkta bulunan gerilim değerleri sık aralıklarla değiştirilmiştir. Mikro ark oksidasyon işlemi uygulanan numunelerin karakterizasyon çalışmaları için öncelikle yüzey pürüzlülüğü ve kaplama kalınlığı ölçülmüştür.

Gerilim kontrollü mikro ark oksidasyon deneylerinde, Şekil 6.4'ten de anlaşılacağı gibi yüzey pürüzlülüğünün kaplama kalınlığıyla doğrudan bağlantılı olduğu sonucuna varılabilmektedir. Ancak kaplama kalınlığı ve yüzey pürüzlülüğü sonuçlarının uygulanan gerilimin artmasıyla bağlantılı olmadığı görülmektedir. Bu denemelerden sonra kimyasal içerik analizinde elde edilen yüzey içeriği incelenmiş ve grafiğe dökülmüştür.

Kimyasal içerik analizinde alüminatın yüzeye yapışması 360-72 V değerine kadar lineer bir yol izleyerek artmıştır. Ancak bu değerden sonra düşüş gözlenmiştir. Bunu, Şekil 6.6'da verilen taramalı elektron mikroskobu fotoğraflarını da dahil ederek inceleyecek ve değerlendirecek olursak, bu değerden önceki gerilim değerlerinde görülmektedir ki yüzeyin bu reaksiyon için henüz doygunluğa ulaşmamıştır. İlk



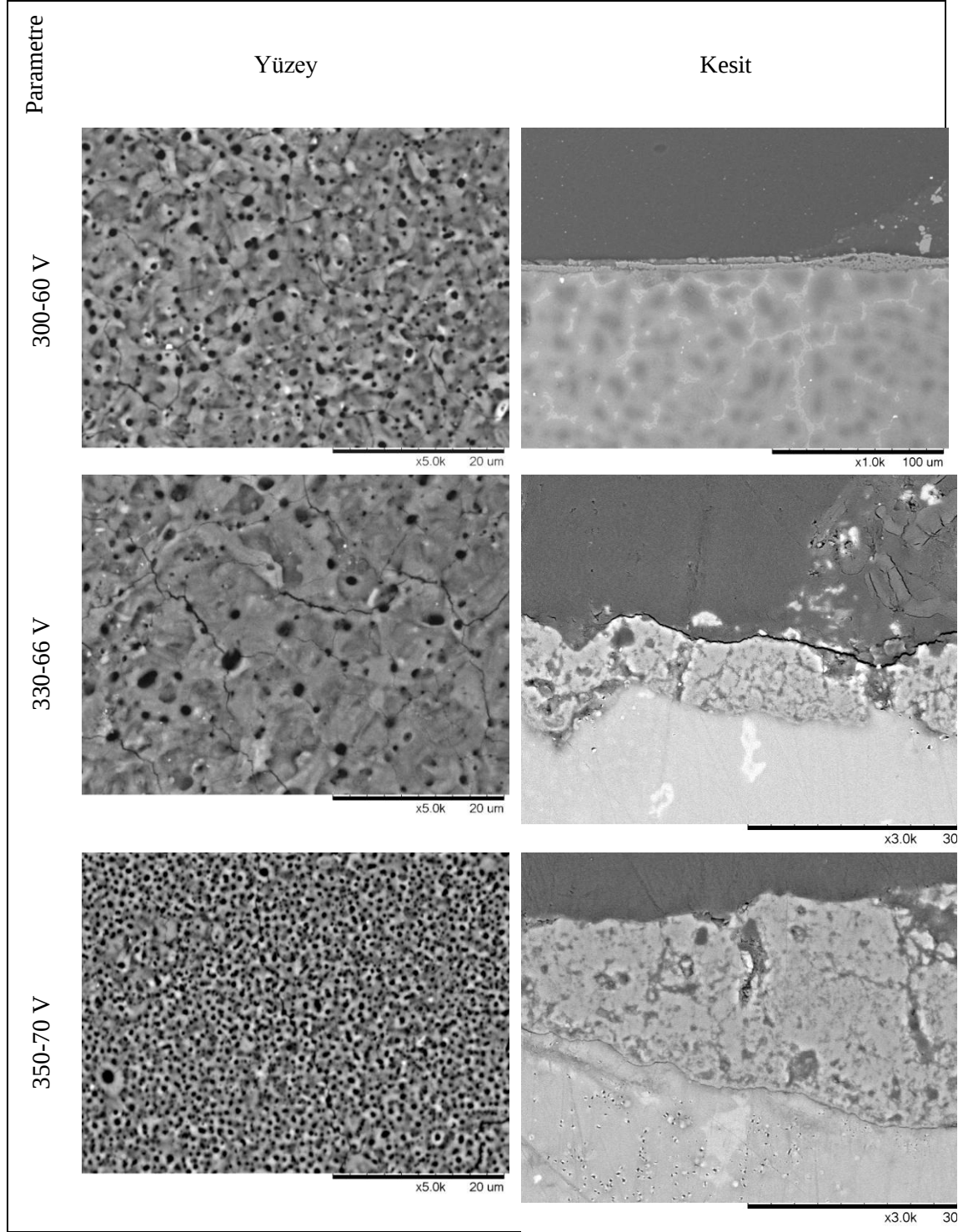
**Şekil 6.4 :** Gerilim kontrollü denemelerin yüzey pürüzlülüğü ve kaplama kalınlığı değerleri.



**Şekil 6.5 :** Elementel analize göre gerilim kontrollü deneydeki numunelerin üzerinde birikmiş Al ve Mg yüzdeleri.

değerin kesit görüntüleri ve kaplama kalınlığı değerleri de bu düşüncüyü doğrular şekilde sonuç vermektedir. Bir sonraki gerilim değeri olan 330-66 V'ta ise kesit görüntüleri kaplamanın yeterli derecede gerçekleştiğini ancak yüzeyde düzgün bir rejim elde edilemediğini göstermektedir. Gerilim kontrollü mikro ark oksidasyon işleminde sık aralıklarla parametre değiştirilmesi her bir gerilim aralığında çok farklı sonuçlar elde edildiği, yüzey ve kesit değerlerinden her ikisinin de uygun

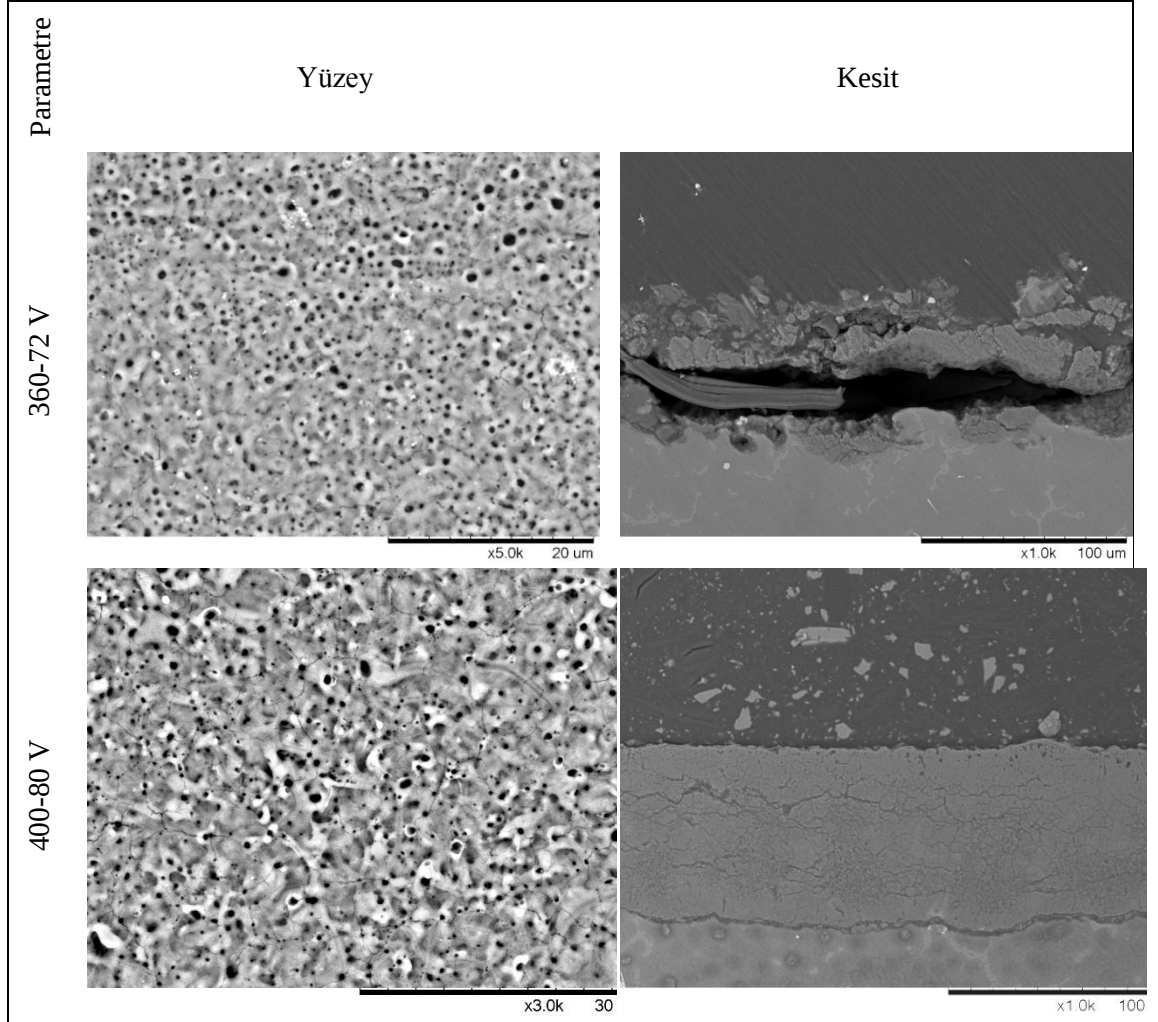
olmasının oldukça zor olduğu için önemli bir noktadır. 350-70 V değerinde yüzeyde düzgün bir görünüm ve istenen şekilde bir por yoğunluğu elde edilmesine rağmen



**Şekil 6.6 :** 1200-1200-800 frekansla 10 dakika boyunca gerilim kontrollü olarak yapılan deneylerin yüzey görüntüleri.

kesit incelemelerinde yüzeyde tutarsızlık gözlemlenmiştir. Şekil 6.6'da verilen kesit incelemelerinde görülmektedir ki numunenin bazı noktalarında kaplama kalınlığı oldukça yüksek değerlere ulaşırken, diğer yerlerde kaplama yok denecek kadar azdır.

Bunun nedeni kaplama sırasında ani artan ve azalan gerilim değerlerinin yaptığı



**Şekil 6.6(devamı):** 1200-1200-800 frekansla 10 dakika boyunca gerilim kontrollü olarak yapılan deneylerin yüzey görüntüleri.

salınımlar olabilir. Aynı zamanda kaplama tabakasında sıkı bir görünüm elde edilememiştir. Kaplamada boşlukların olması ve bu boşlukların yüzeye ulaşmaması porlu yapıdan kaynaklı olmadığını göstermektedir. Kaplamanın içindeki boşluklar daha sonra yüzeye yapılacak herhangi bir müdahaleyi de etkileyecektir. Mühürleme işlemi yapılırken açık olmayan ancak yapılacak diğer testler esnasında bir şekilde yüzeye ulaşan bir boşluk zaafiyete neden olacaktır.

360-72 V değerlerinde kaplanan numunenin yüzeyinde de bir önceki numunede olduğu gibi düzgün bir yüzey ve tutarlı bir por yoğunluğu gözlemlense de kesit

görüntülerinde kaplamanın yüzeyden tamamen ayrıldığı görülmektedir. Kaplama kalınlığının az olmasıyla beraber bu durum daha sonra yapılacak testler için tehlikeli bir durum oluşturmaktadır. Elementel analiz grafiklerinden görüldüğü gibi en yüksek alüminyum içeriği bu numunede elde edilmiştir. Alüminat içeriğinin yüzeyde gevrekliğe ve yüzeye tutunma zaafiyetine neden olabileceği düşünülmektedir.

400-80 V gerilim değerinin yüzey fotoğrafları incelendiğinde yine homojen bir görünüm elde edilmiş, sonraki mühürleme işlemi için yüzeyin uygun olduğuna karar verilmiştir. Bunun yanında kesit görüntülerinden anlaşılmaktadır ki; oksit tabakası yüzeye tam bir tutunma sağlamış ve numunenin keskin yüzeyleri hariç tamamında tutarlı bir profil sergilemiştir. Ancak kaplama kalınlığı diğer denemelere göre oldukça fazladır. Bu durum daha sonraki işlemlerde sorun yaratabilecek boyuttur.

Sonuç olarak; gerek kaplama kalınlığı ve pürüzlülük, gerekse taramalı elektron mikroskobu ile yüzey görüntüleri ve elementel analiz sonuçları beraberinde ele alınarak incelendiğinde gerilim kontrollü deneylerde 350-70 V değeri ile beraber por çapları uygun ve porların yüzeyde homojen olarak dağıldığı bir görünüm elde edilmiştir. Kesit görüntüleri incelendiğinde uygun ve sıkı bir yüzeye 400-80 V değerinde ulaşıldığı görülmektedir. Ancak grafikten de görüldüğü gibi, kaplama kalınlığının yüksek olması burada düşünülmesi gereken bir konudur. Kaplama kalınlığının zaman parametresi değiştirilerek kontrol altına alınabileceği öngörülmektedir.

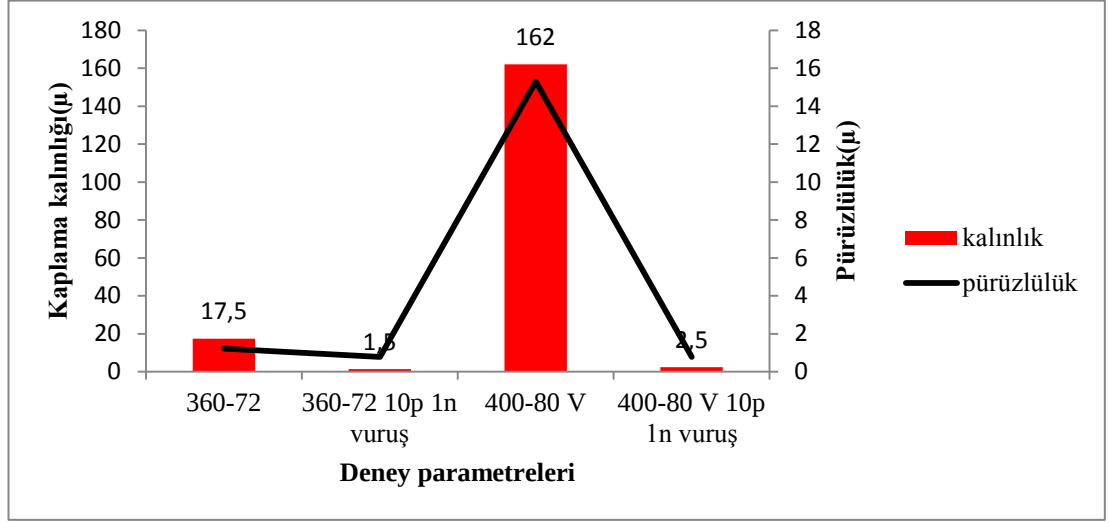
### **6.3. Vuruş Kontrollü Mikro Ark Oksidasyon Sonuçları**

Bu bölümde hem akım hem de gerilim parametrelerine vuruş parametresi eklenerek yapılan denemeler anlatılmaktadır.

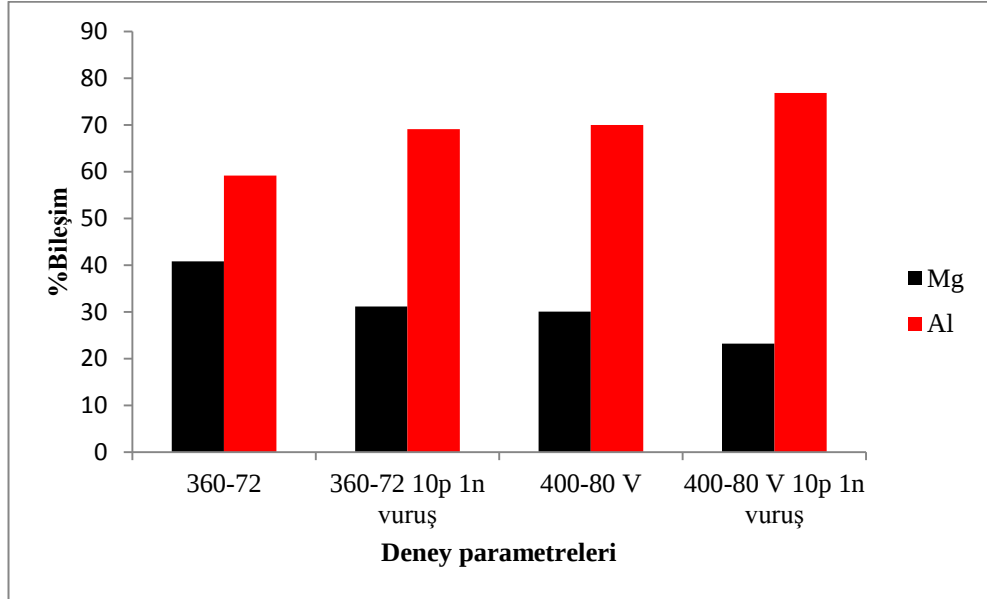
Yapılan denemelerde öncelikle vuruş etkileri gerilim değişkeninin üzerinde denenmiştir. Bunun için gerilim kontrollü denemelerden örnekler seçilmiştir. Gerilim kontrollü deneylerden yüzeyi ve kesiti en düzgün ve en kötü değişkenler seçilmiştir.

İlk etapta numunelerin Şekil 6.7’de verilen sonuçlara kalınlık ve pürüzlülük değerlerine bakıldığında vuruş parametresinin eklendiği deneylerde oldukça düşük kaplama kalınlığı değerlerine ulaşılmıştır. 1,5 mikronmetre( $\mu$ ) kaplama kalınlığının görüldüğü bu denemelerde Şekil 6.9’da verilen yüzey fotoğraflarının da sağlıklı bir görünüm verip vermediği değerlendirilecektir. Bunun yanında pürüzlülük

değerlerinin kaplama kalınlığı miktarı ile doğru orantılı olarak değiştiği görülmektedir.

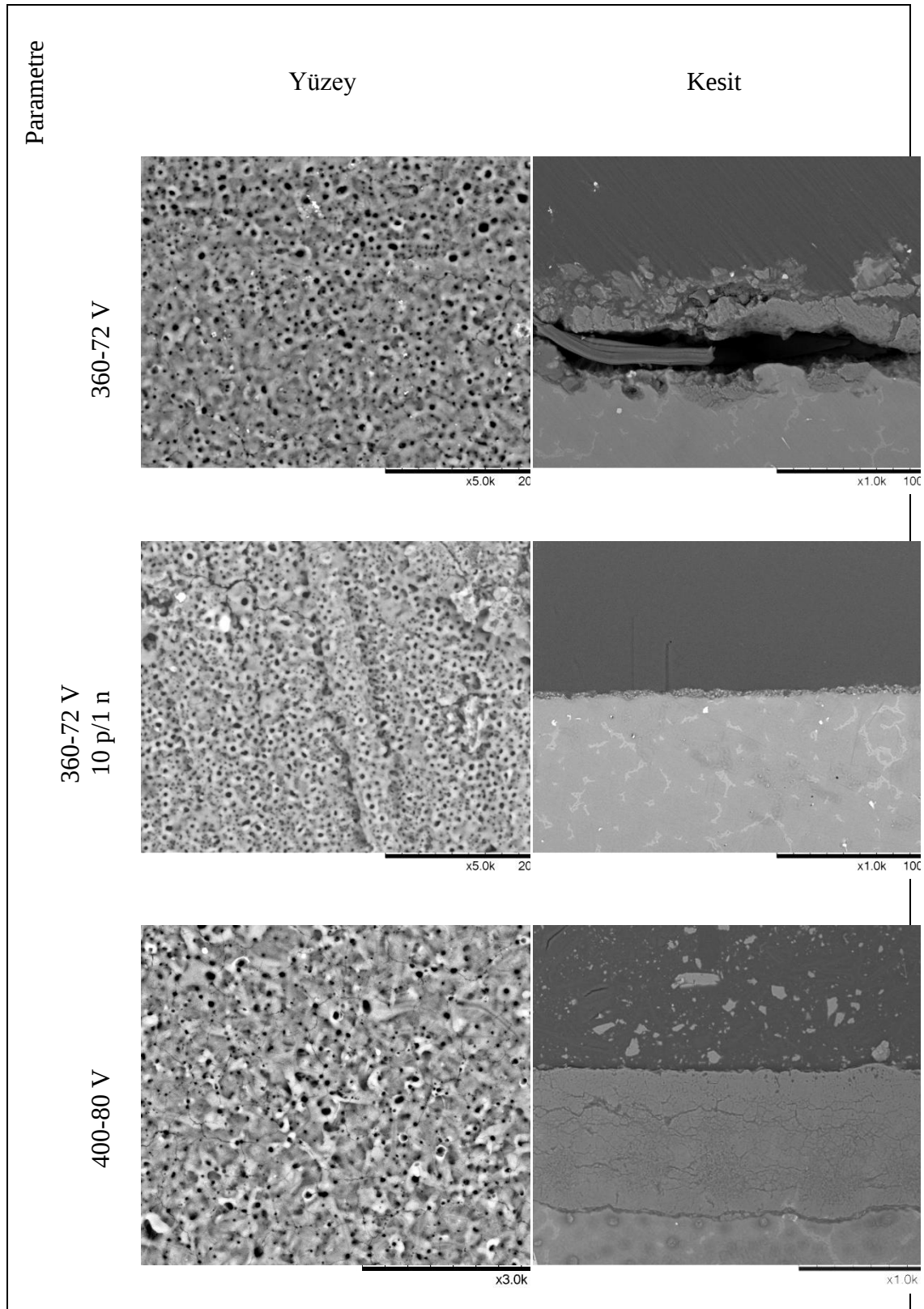


**Şekil 6.7 :** Gerilim ve vuruş kontrollü yapılan denemelerin kaplama kalınlığı ve yüzey pürüzlülüğünü gösterir grafik.



**Şekil 6.8 :** Vuruş parametresi eklendikten sonra kaplama içeriğini gösterir grafik.

Şekil 6.8’de sunulmuş olan elementel analizde ise vuruş parametresi eklendiğinde alüminyum oranının kaplama kalınlığından bağımsız olarak yükseldiği gözlemlenmektedir. Kaplama kalınlığının yeterli olmadığı, bu deneylerde zaman parametresi yükseltilerek kalınlığın arttırılabileceği fikri akıllara gelmektedir. Ancak bu durumda da seramik tabakanın uzun süre ark işlemine, dolayısıyla uzun süre yüksek sıcaklığa maruz kalacağı için kaplamanın içinde ve dış yüzeyinde çatlaklara neden olacağı unutulmamalıdır.

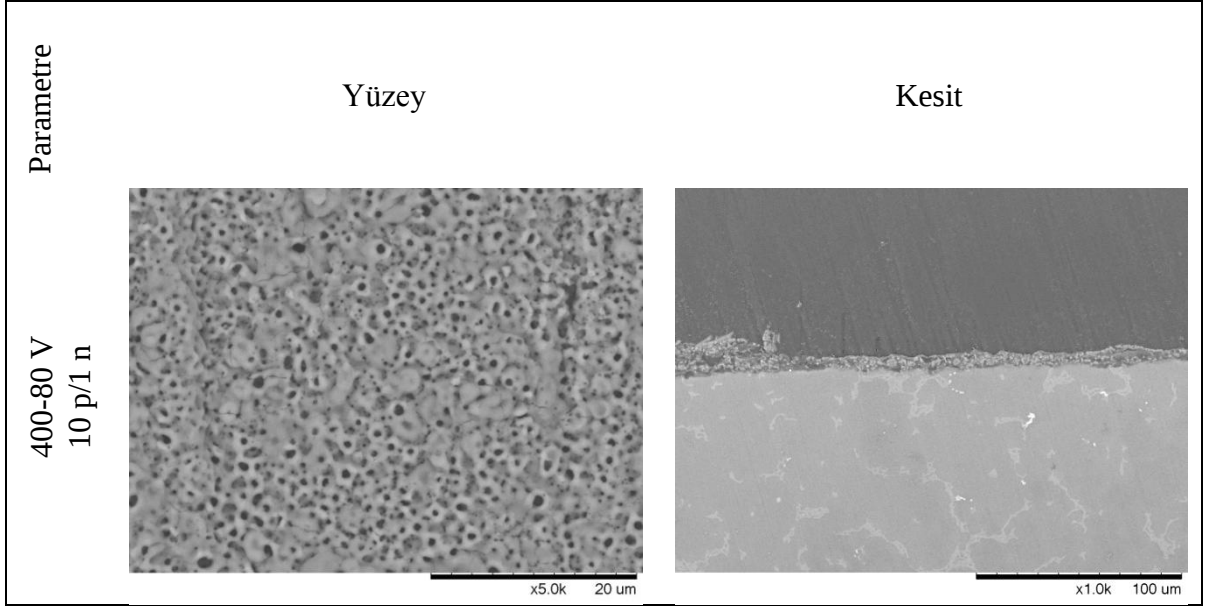


**Şekil 6.9 :** Vuruş kontrollü deneyler için SEM görüntüleri.

Numunelerin yüzey görüntülerine bakıldığında 360-72 V gerilim uygulanan numunenin por yoğunluğunun yaklaşık aynı olduğu ancak kaplama kalınlığının

azaldığı görülmektedir. Öyle ki; çıplak metalin üzerindeki zımpara çizgileri kaplama yüzeyinden bile belli olmaktadır. Bunun yanında 1/1, 10/1 pozitif ve negatif vuruşun olduğu numunelerde ince olmasına rağmen yüzeye tutunmakta sıkıntı çekmeyen bir kaplama elde edildiği görülmektedir.

400-80 V gerilim değerine sahip numuneler yüzey görüntüleri olarak birbirine yakın olsa da vuruş parametresinin etkisi kesit görüntülerinde yine karşımıza çıkmaktadır.

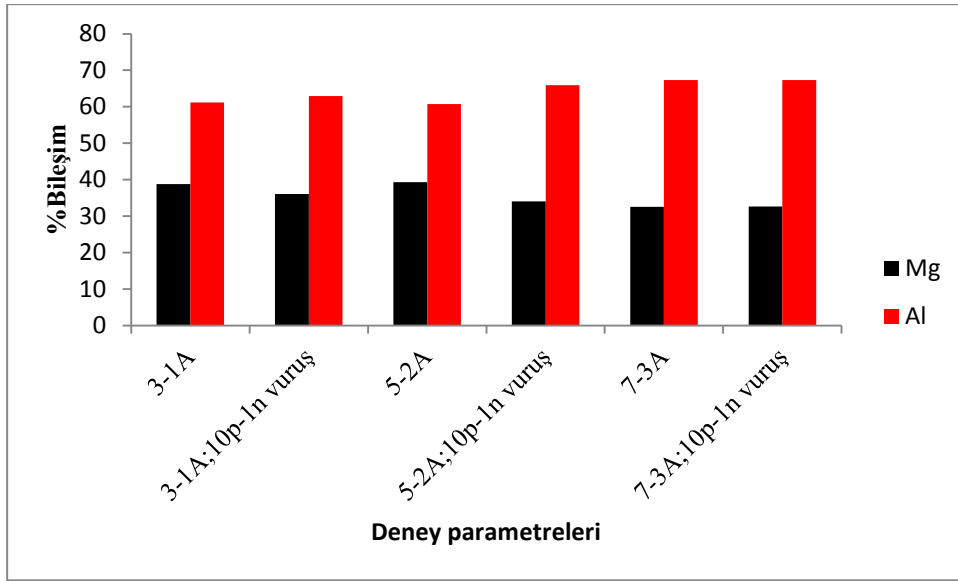


**Şekil 6.9(devam):** Vuruş kontrollü deneyler için SEM görüntüleri.

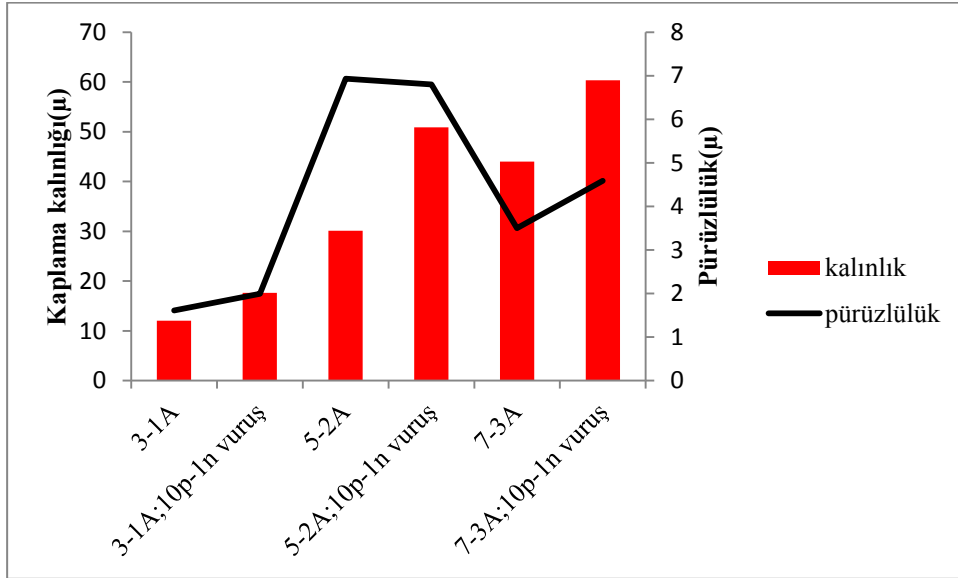
Pozitif vuruş değeri yüksek olan numunenin yine oldukça ince bir oksit tabakasına sahip olduğu görülmektedir. Gerilim parametresinin bulunduğu vuruş kontrollü deneyler için yapılan analizlerde ve sonuç değerlendirmelerinde görülmektedir ki bu bölümden çıkarabilecek en iyi sonuç gerilim değerleri girilerek vuruş kontrollü yapılan deneylerde yüzey görüntülerinde herhangi bir değişim gözlemlenmemiş ancak kaplama kalınlığı açısından çok önemli bir fark ortaya koymuştur.

Vuruş kontrollü yapılan denemelerde bir de akım faktörü üzerinde durulmuştur. Bunun için aynı çalışma aralığında akım kontrollü numuneler vuruş kontrollü numunelerle birleştirilmiştir.

Akım parametresine bağlı vuruş kontrollü deneylerde Şekil 6.11’de verilen kaplama kalınlığı ve pürüzlülük grafikleri incelendiğinde gerilim parametresine bağlı grafiklerin tam tersi bir durum ortaya konulduğu görülmektedir. Akıma bağlı deneylerde vuruş parametresi eklendiğinde kaplama kalınlığının arttığı, dolayısıyla pürüzlülüğün de artmış olduğu görülmektedir. Bunun yanında Şekil 6.10’da verilen elementel analiz sonuçlarından da görülmektedir ki pozitif vuruş değerlerinin 10/1



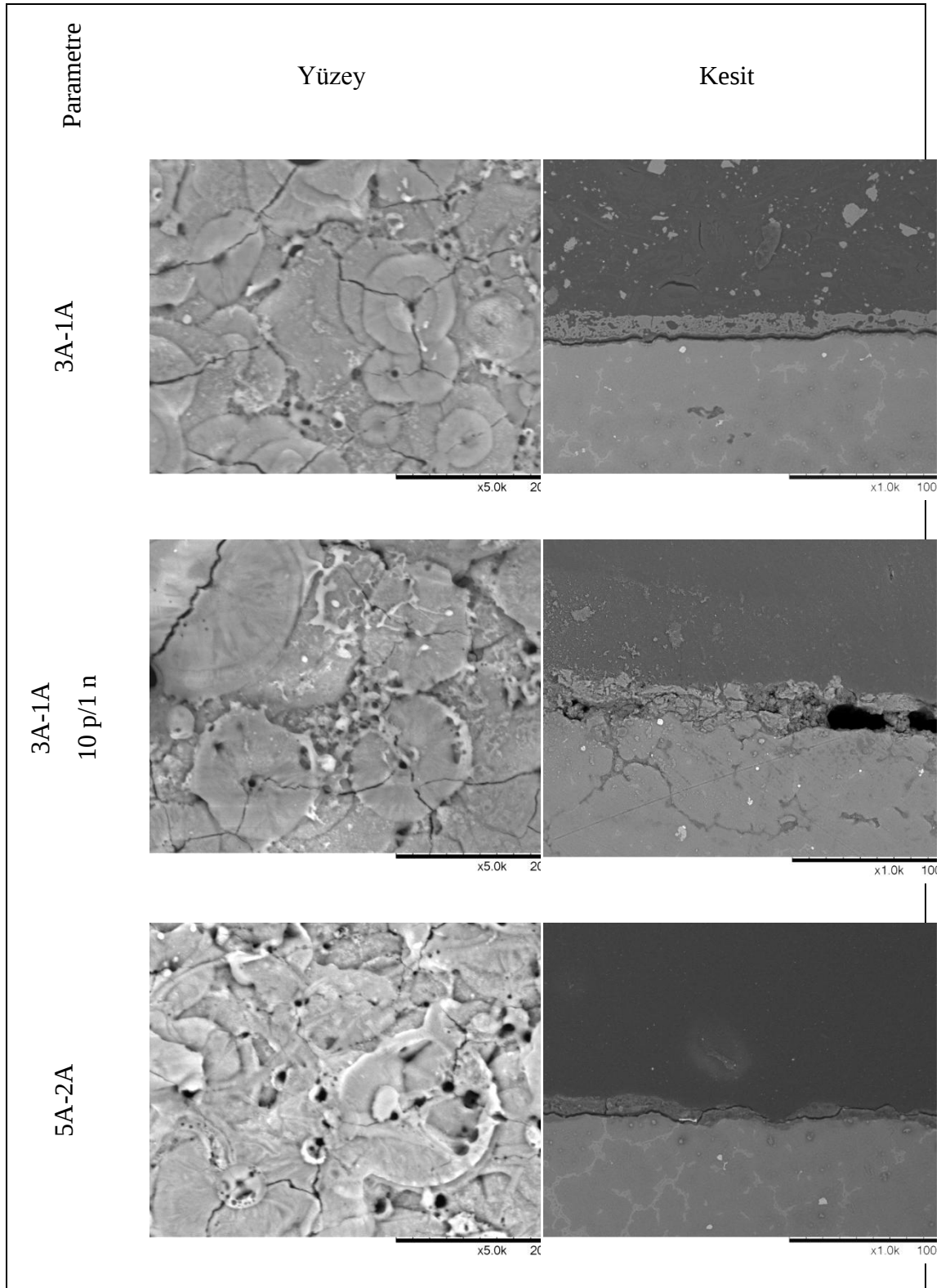
**Şekil 6.10 :** Akım ve vuruş kontrollü denemelerin yüzey içeriğini gösterir grafik.



**Şekil 6.11 :** Akım ve vuruş kontrollü denemelerin kaplama kalınlığı ve yüzey pürüzlülüğünü gösterir grafik.

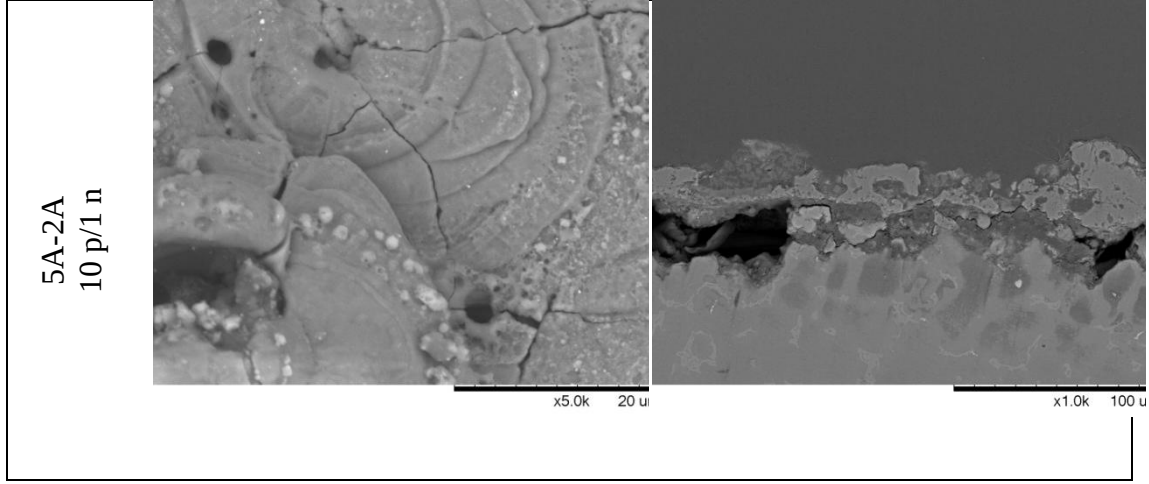
olduğu denemelerde yüzeydeki alüminyum miktarı da fark edilebilir derecede artmıştır.

Akım ve vuruş kontrollü deneylerde Şekil 6.12’de sunulan yüzey fotoğrafları incelendiğinde yalnızca akım parametresine bağlı olarak yapılan denemelerin az olan por miktarı vuruş parametresi de eklenince daha da azaldığını göstermektedir. Bunun yanında akım kontrollü deneylerde karşılaşılan yüzeye tutunma problemi vuruş kontrollü denemelerde daha da açığa çıkmıştır. Kesit görüntülerinden tutarlı bir görüntü edilememekle beraber yer yer yüzeyden tamamen ayrılamalar ve



**Şekil 6.12 :** Akım ve vuruş kontrollü denemelere ait yüzey SEM görüntüleri.

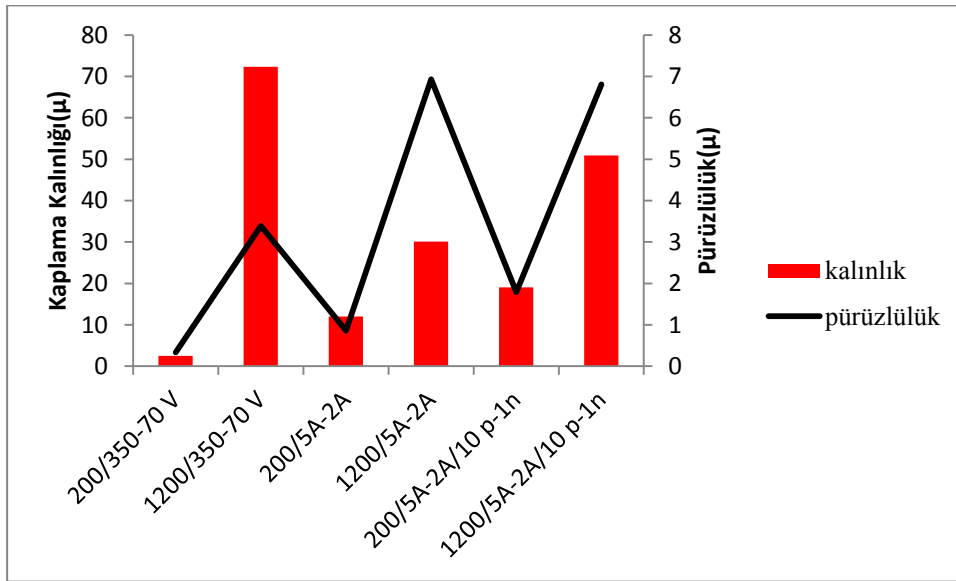
büyükboşluklar gözlenmiştir. Bu durum da kaplamanın mukavemeti açısından büyük bir tehlike oluşturmaktadır. Kaplamanın üzerine yapılacak mekanik bir müdahalede yüzeye tutunamamış oksit tabakasının ayrılmasına ve dolayısıyla korozyona neden olacaktır.



**Şekil 6.12(devam):** Akım ve vuruş kontrollü denemelere ait yüzey SEM görüntüleri.

#### 6.4. Çalışma Rejimi Kontrollü Mikro Ark Oksidasyon Sonuçları

Bu bölümde çalışma rejimi kontrollü yapılan deneylerin yüzey ve kesit karakterizasyonu yapılmıştır.

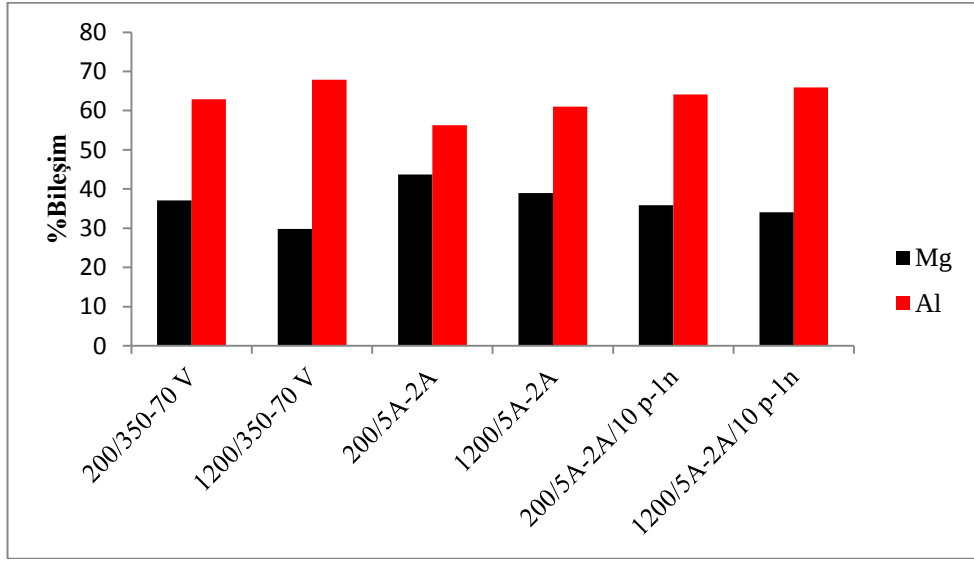


**Şekil 6.13 :** Çalışma rejimi kontrollü denemelerin kaplama kalınlığı ve yüzey pürüzlülüğünü gösterir grafik.

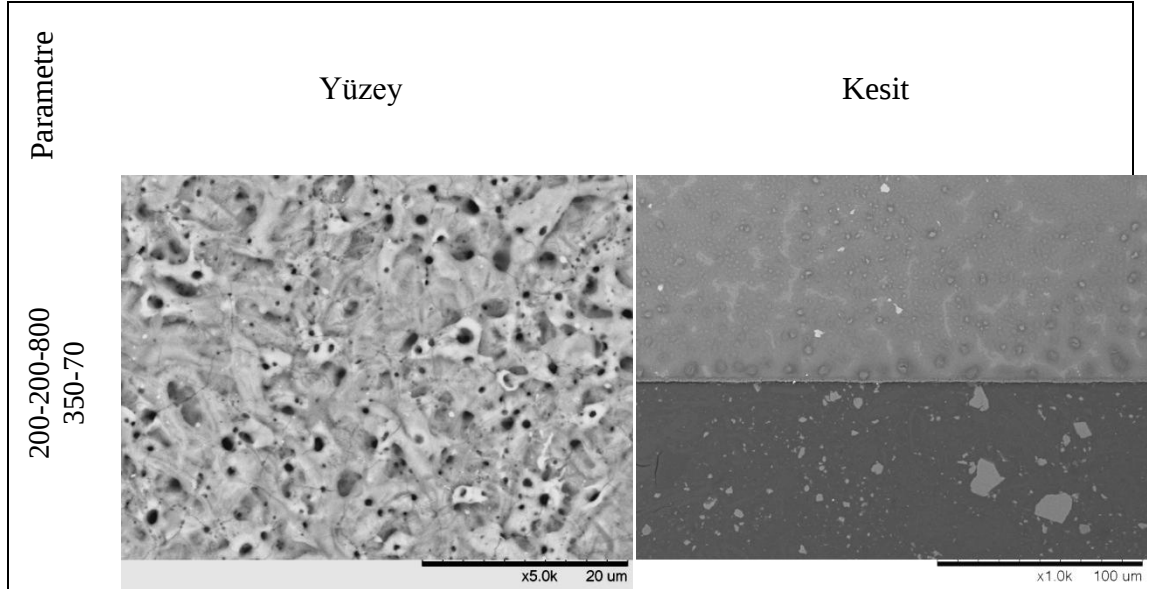
Çalışma rejimi kontrollü yapılan deneylerde gerilim parametresine bağlı olsa da akım parametresine bağlı olsa da aynı seyrinde giden sonuçlara rastlanmıştır. Şekil 6.13'te sunulan verilere göre, kaplama kalınlığı düşük çalışma rejiminde olan deneylerde çalışma rejimi yüksek olan denemelere göre oldukça düşüktür. Yine fark edilmektedir ki; kaplama kalınlığının artması yüzey pürüzlülüğüne doğrudan etkimektedir. Şekil 6.14'teki grafikte verilen elementel analiz sonuçlarına

bakıldığında ise yüksek çalışma rejimi ile yapılan denemelerde yüzeydeki alüminyum miktarı diğerine göre daha da artmıştır.

Denemelerden anlaşıldığı gibi yüksek çalışma rejimi ile hazırlanan numunelerde yüzey olarak daha iyi sonuç elde edilmektedir. Por yoğunluğu daha fazla ve daha homojen bir görüntü vermektedir. Bununla beraber kesit görünümleri sonuç açısından düşük ve yüksek frekansla hazırlanmış numunelerde yaklaşık aynı sonuçlar alınmıştır.



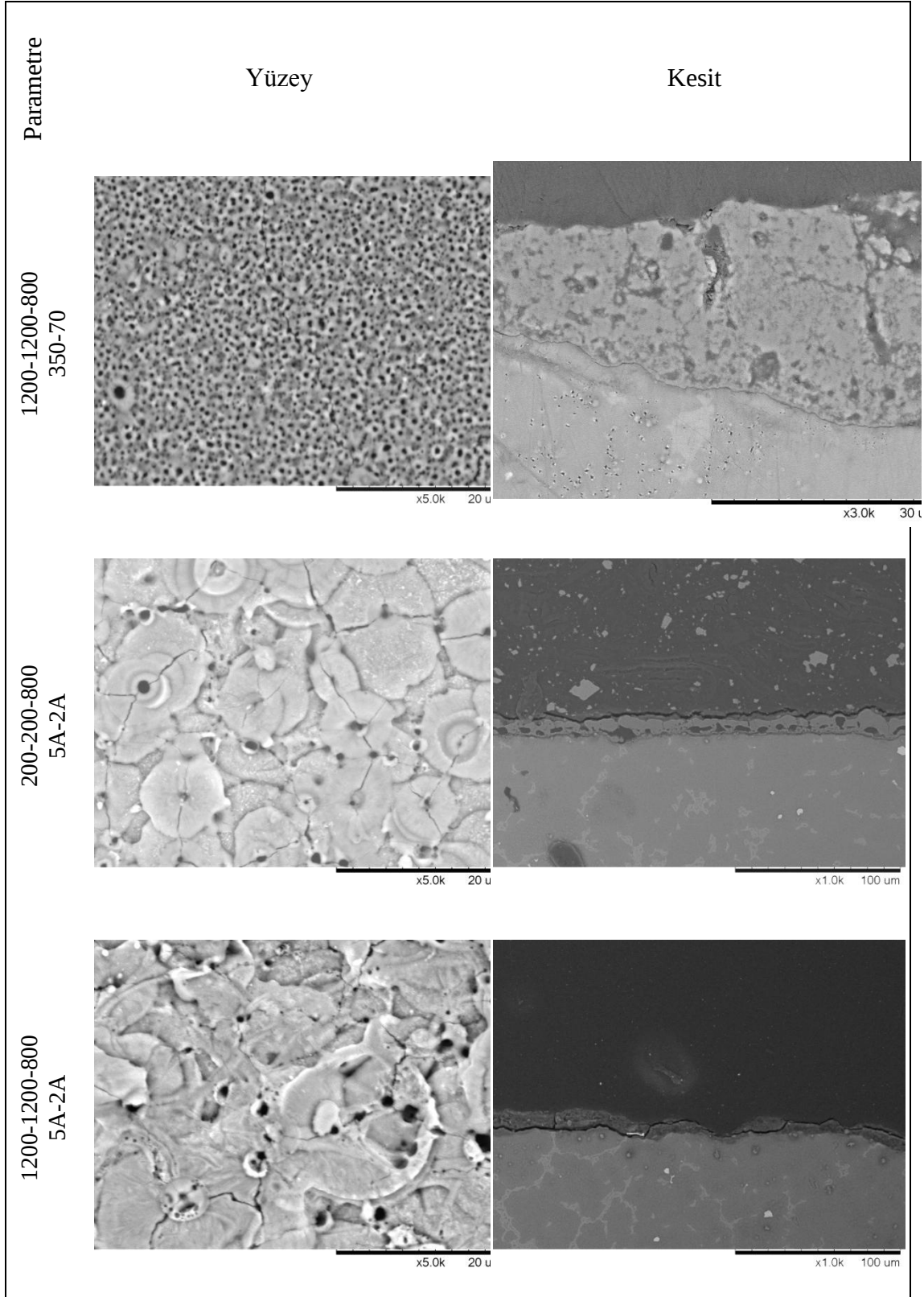
**Şekil 6.14 :** Çalışma rejimi kontrollü denemelerin kaplama içeriğini gösterir grafik.



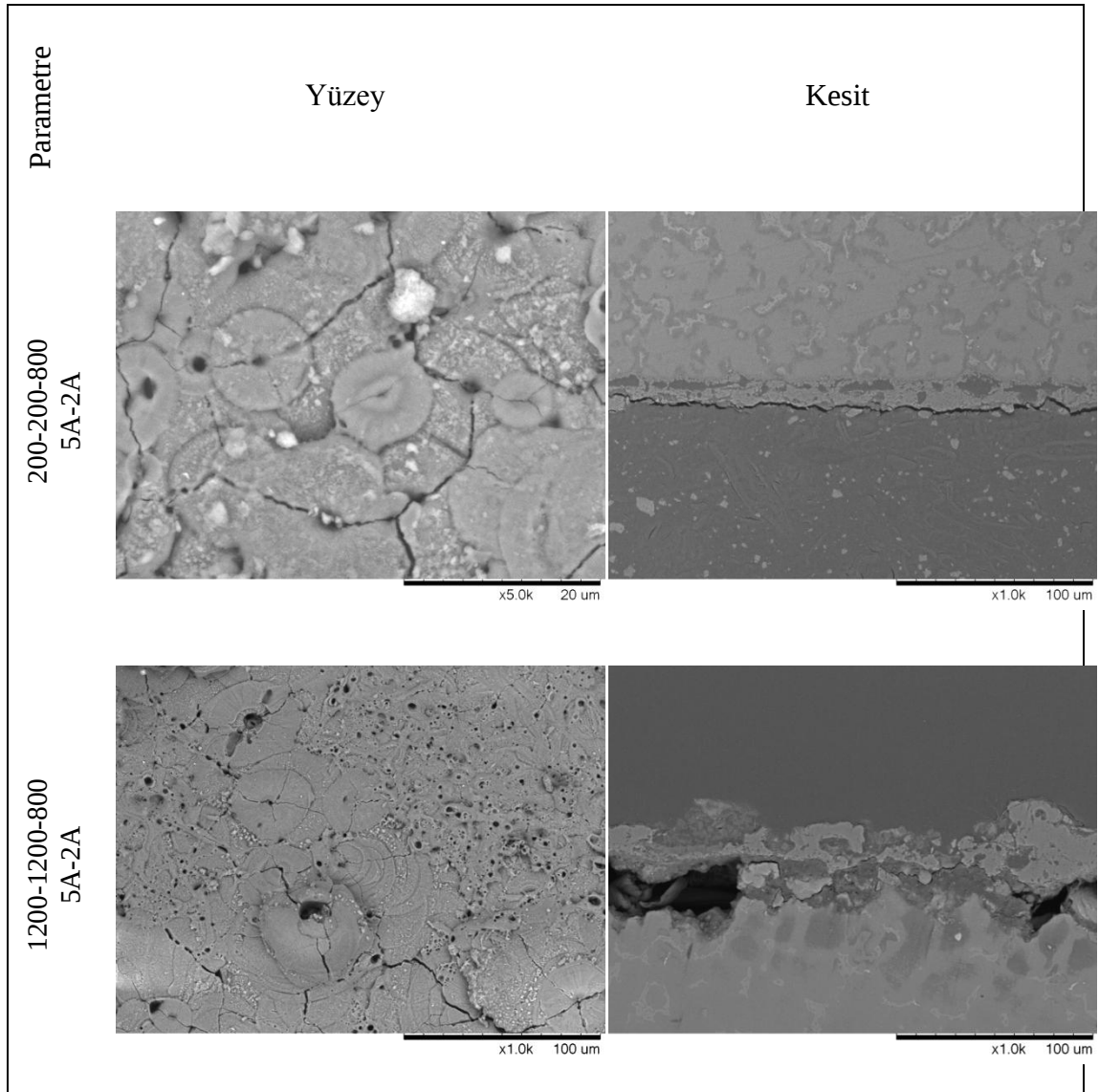
**Şekil 6.15 :** Çalışma rejimi kontrollü denemelerin yüzey ve kesit görüntüleri.

Gerilim parametresine olduğu deneylerde Şekil 6.15'teki kesit görünümünde çok fazla bir fark yaratmasa da akım parametresinin bulunduğu denemelerde yüzeye

tutunma açısından fark yaratacağı düşülmüş olsa da düşük frekanslı numunelerin kesitleri incelendiğinde bu açıdan soruna çözüm olmadığı görülmektedir. Ancak yüksek akım değerinde kaplamada karşılaşılan boşluklar frekans değerleri



**Şekil 6.15(devam):** Çalışma rejimi kontrollü denemelerin yüzey ve kesit görüntüleri.



**Şekil 6.15(devam):** Çalışma rejimi kontrollü denemelerin yüzey ve kesit görüntüleri.

düşürüldüğünde bir nebze olsun azalmıştır.

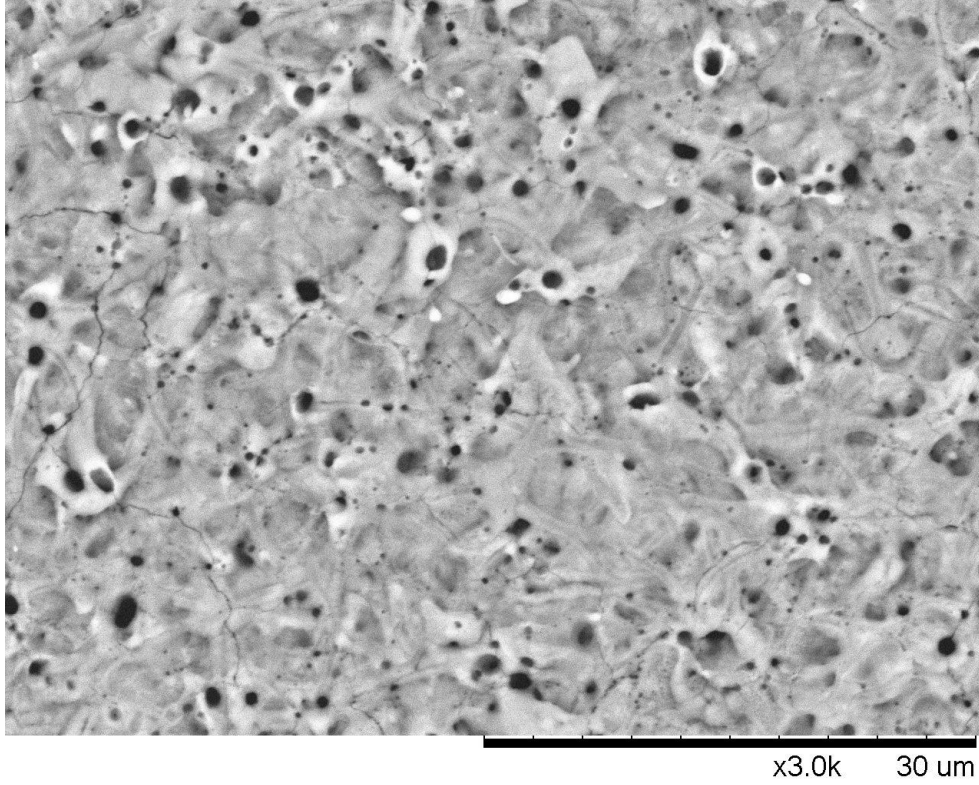
Bu yüzeyde gerçekleşen reaksiyonların çalışma aralığı değerlerinin düşük olması nedeniyle istenilen seviyeye ulaşamaması ve tepkimelerin ilerleyememesi ile açıklanabilmektedir.

### 6.5. Mühürleme Deneyi Sonuçları

Mühürleme denemeleri için akım, gerilim, çalışma rejimi ve vuruş kontrollü yapılan mikro ark işlemi sonuçları değerlendirilip en uygun proses parametreleri belirlenmiştir. Yüzeye tutunma, yüzey pürüzlülüğü, por yoğunluğu ve kaplama kalınlığı sonuçları incelendiğinde mühürleme yöntemi için en uygun proses parametresinin 1200-1200-800 çalışma rejiminde 400-80 V gerilim kontrollü olduğu

ve optimum kaplama kalınlığına ulaşabilmek için proses süresinin 5 dakika ile sınırlı tutulması gerektiği sonucuna varılmıştır.

Mühürleme yöntemi yapılmadan önce mikro ark oksidasyon yapılmış numunenin yüzey görüntüleri taramalı elektron mikroskopunda alınmıştır. Böylece por yoğunluğu gözlemlenebilmiştir. Mühürleme öncesi yüzey görüntüleri Şekil 6.16'da verilmektedir.



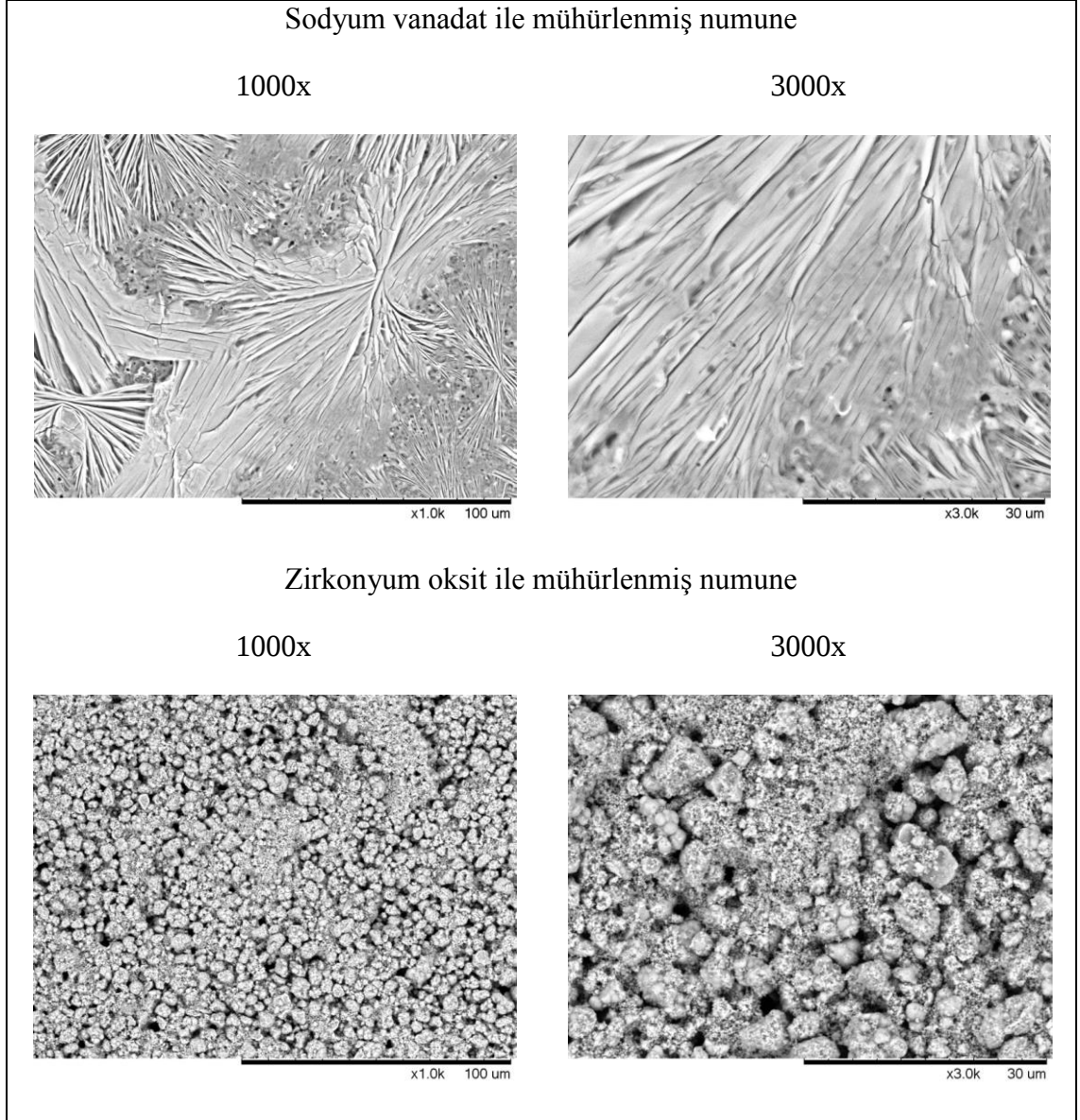
**Şekil 6.16 :** Mühürleme işlemine girmeden önce mikro ark oksidasyonla kaplanmış malzeme yüzeyi.

Gerilim kontrollü yapılan mikro ark oksidasyon işleminde mikro çatlaklara rastlanmış ve oldukça fazla sayıda ve küçük boyutta por gözlenmiştir. Mikro ark oksidasyon işlemi uygulanmış birçok numunenin yüzeyinde mikro çatlaklara rastlanmaktadır. Bu çalışmada mikro çatlaklar nedeniyle de oluşan hasar gelişimi, bu çatlakların da mühürleme yöntemiyle doldurulması ile beraber en aza indirilmesi hedeflenmiştir.

Yüzeyi mikro arkla kaplanmış numuneye, üç mühürleme çözeltisi ile de yapılan denemelerin yüzey görüntüleri Şekil 6.17'de verilmektedir.

Mühürleme işlemi yapılırken 3. kez vakumda bekletmenin ardından numuneler 12 saat süreyle yavaş kurutmaya alınmıştır. 12 saat sonrasında numuneler makro olarak

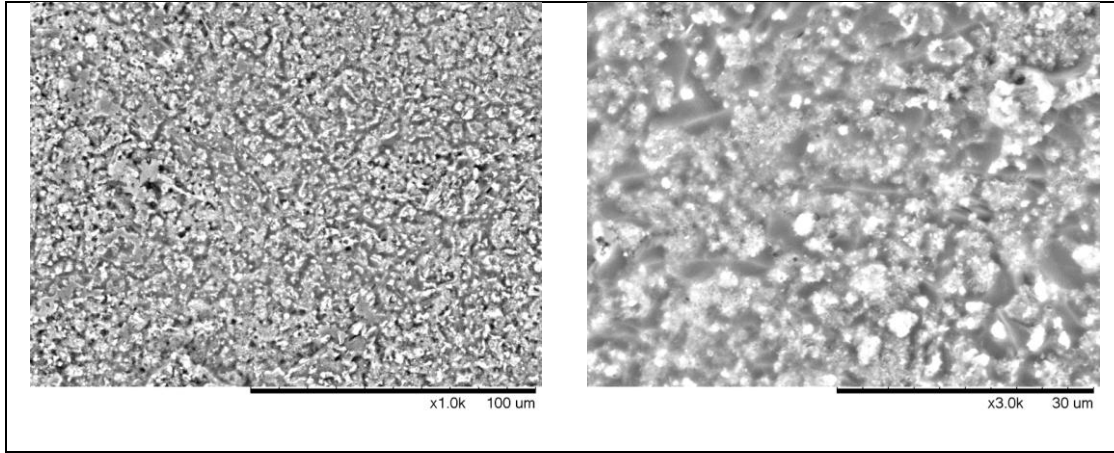
incelendiğinde zirkonyum oksit kaplı numune parlak ancak düzgün olmayan yüzey görüntüsü vermiştir. Mekanik olarak zorlandığında kaplama yüzeyden dökülme eğilimi göstermektedir. Taramalı elektron mikroskopunda çekilen fotoğrafları incelendiğinde ise sodyum vanadat yüzeyde kristal şeklinde birikmiş ve porları büyük ölçüde kapatmıştır.



**Şekil 6.17 :** Üç mühürleme ajanıyla yapılmış denemelerin yüzey görüntüleri.

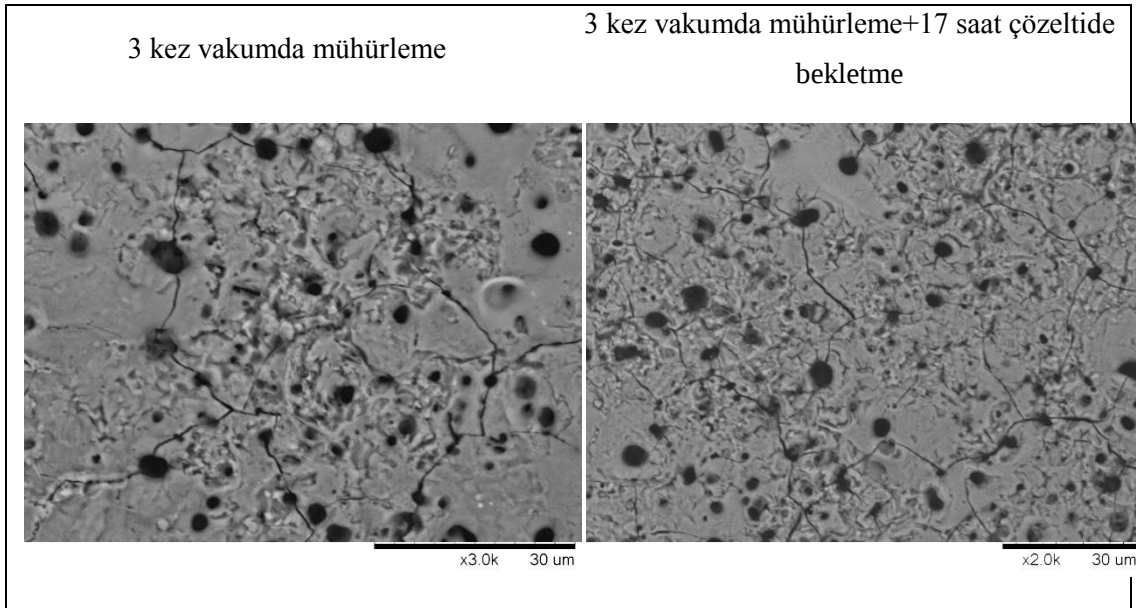
Zirkonyum oksit ile mühürlenmiş numune ise yüzeyde partikül çözelti şeklinde birikmiştir. Mühürleme yüzeyinin de gözenekli yapıda olması mikro ark oksidasyonla kaplanmış yüzeyin tam olarak kapanıp kapanmadığının, gözeneklerinin dolup dolmadığının görülmesine olanak vermemektedir. Sodyum alüminatla mühürlenmiş numunede ise yüzeyin tamamen örtüldüğü ve mühürleme için

hazırlanan kimyasalın yüzeye tam olarak tutunduğu görülmektedir. Sodyum alüminatlı mühürlemede yüzeyde ince bir tabaka birikmiştir. Elementel analizde



**Şekil 6.17(devam):** Üç mühürleme ajanıyla yapılmış denemelerin yüzey görüntüleri. ortaya çıkan grafiklerinden de görülmektedir ki yüzeyde yoğun sodyum ve alüminyum elementlerine rastlanmıştır.

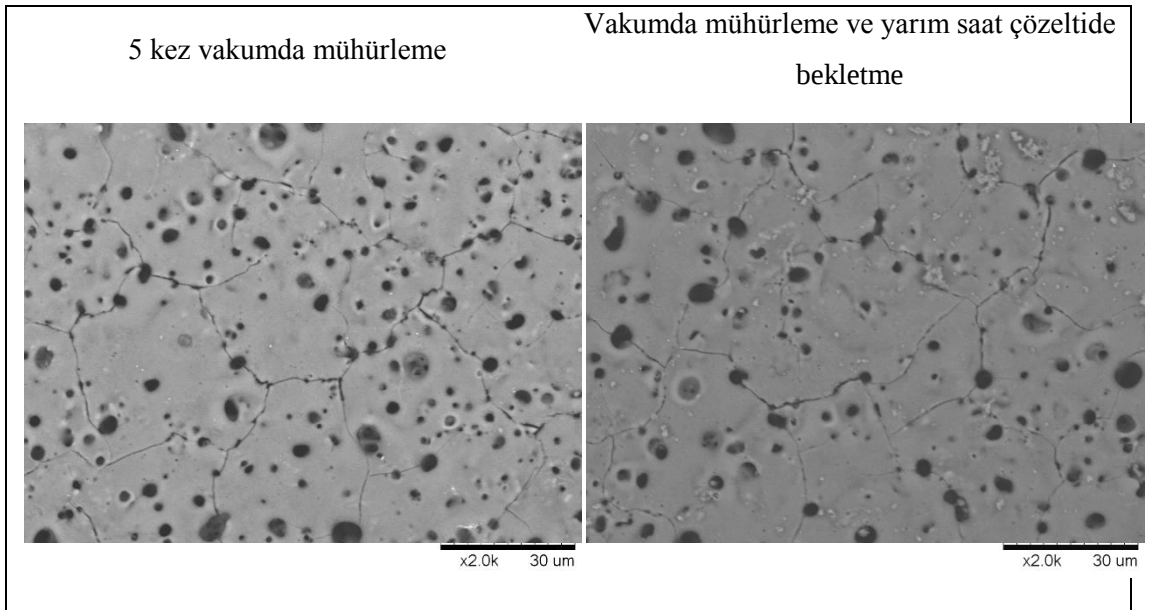
Deneysel çalışmalar bölümünde mühürleme işleminin süresinin bu tabakanın oluşumuna etkisinin incelenmesi için yapılan çalışmalar belirtilmişti. Birkaç kez vakuma alınıp mühürleme için hazırlanan çözeltide bekletilen numunelerin taramalı elektron mikroskopunda yüzey görüntüleri alınmış ve bu şekil 6.18’de sunulmuştur.



**Şekil 6.18 :** Vanadyumlu mühürleme çözeltisiyle yapılan uygulamada sürenin numunenin yüzey görünümüne etkisinin incelenmesi.

Yüzey görüntülerinden anlaşılmaktadır ki mühürleme yönteminde numunenin çözeltinin içinde bekletilmesi por yoğunluğunu nispeten azaltmaktadır. Bu durum, özellikle geniş por çapına sahip numunelerde daha çok geçerlidir. Çözeltinin çökmeye başlamasıyla beraber partiküller boyutlarına göre uygun yerlere yerleşecektir. Ayrıca görülmektedir ki por yoğunluğu az olan bölgelerde mühürleme için kullanılan çözelti tabaka halinde yüzeyde birikmiştir. Ancak unutulmamalıdır ki numuneyi mühürleme çözeltisinde bekletmek vakum kadar iyi sonuç vermemekte ve her mühürleme çözeltisinde yararlı olmamaktadır.

Mühürleme ajanının mühürlemenin sağlıklı olup olmaması hakkındaki çalışmaya ek olarak alüminatlı mühürleme ajanıyla daha fazla deneme yapılmıştır. Öncelikle mühürleme işleminin sayısında değişiklik yapılmış ve 5 kez vakumda mühürleme yapılmış, bunun ardından numune yüzeyinde birikmesini görebilmek amacıyla yarım saat çözeltide bekletilmiştir. Bu deneye istinaden taramalı elektron mikroskopunda çekilen fotoğraflar şekil 6.19’da verilmektedir.



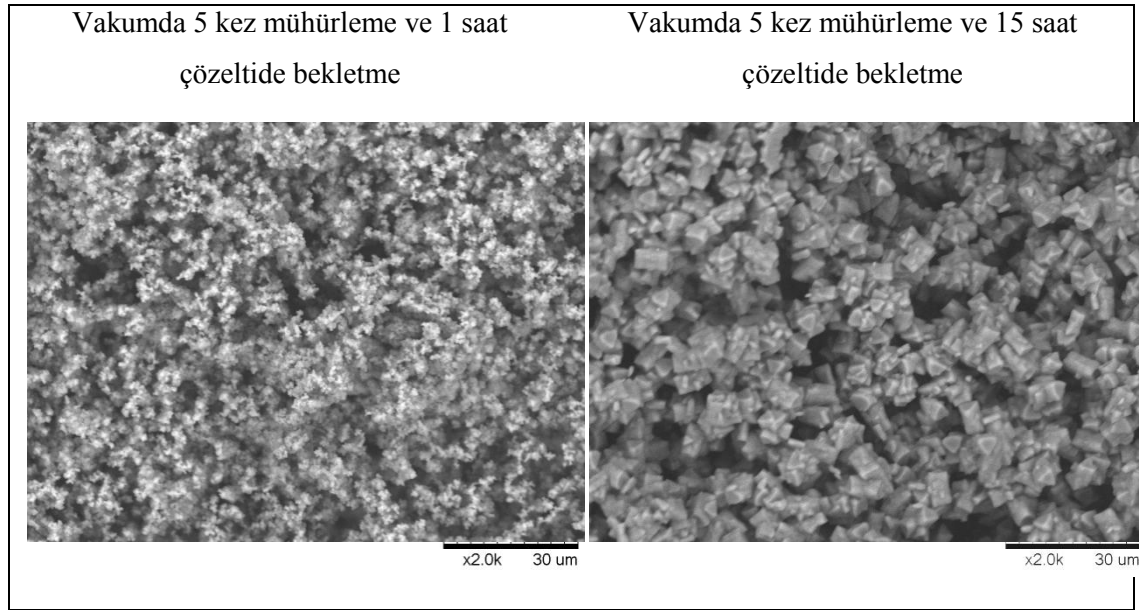
**Şekil 6.19 :** Alüminatlı çözeltide yapılan mühürleme yönteminin farklı sürelerde uygulanmasıyla elde edilen yüzey görüntüleri.

Ayrıca daha önce denenmiş ve yüzeye tutunamayan zirkonyum çözeltisinin yüzeye tam bir yapışma sağlayan sodyum alüminat çözeltisinin içerisine yedirilerek yine vakumda mühürleme ile porlara ve yüzeye emilmesi için çalışma yapılmıştır. Deneme sonucunda zirkonyum tipik özelliğini gösterip yüzeyde porların kapanıp kapanmadığını anlamamıza olanak sağlamamış, bunun yanında yüzeye tutunmamış

ve ayrılmıştır. Zirkonyum ve alüminat çözeltisi ile mühürlenmiş numunenin yüzey görüntüleri şekil 6.20’de verilmektedir.

Bu denemeden çıkarılan sonuca göre alüminatlı mühürleme çözeltisinin vakumla porlara emdirilmesinin daha fazla deneyemeye ihtiyaç duymadığı, çözeltide bekletmenin yüzey görüntüsü açısından daha sağlıklı bir sonuç vermediği kanısına varılmıştır.

Bunun yanında zirkonyumun yüzeye tutunması için yapılan çalışmaların sonucunda çözeltideki kimyasalların yüzeyde tamamen kapatma sağlaması için 1 saatten fazla



**Şekil 6.20 :** Sodyum alüminat çözeltisine zirkonyum katılmasıyla yüzeydeki değişimi gösteren taramalı elektron mikroskobu görüntüleri.

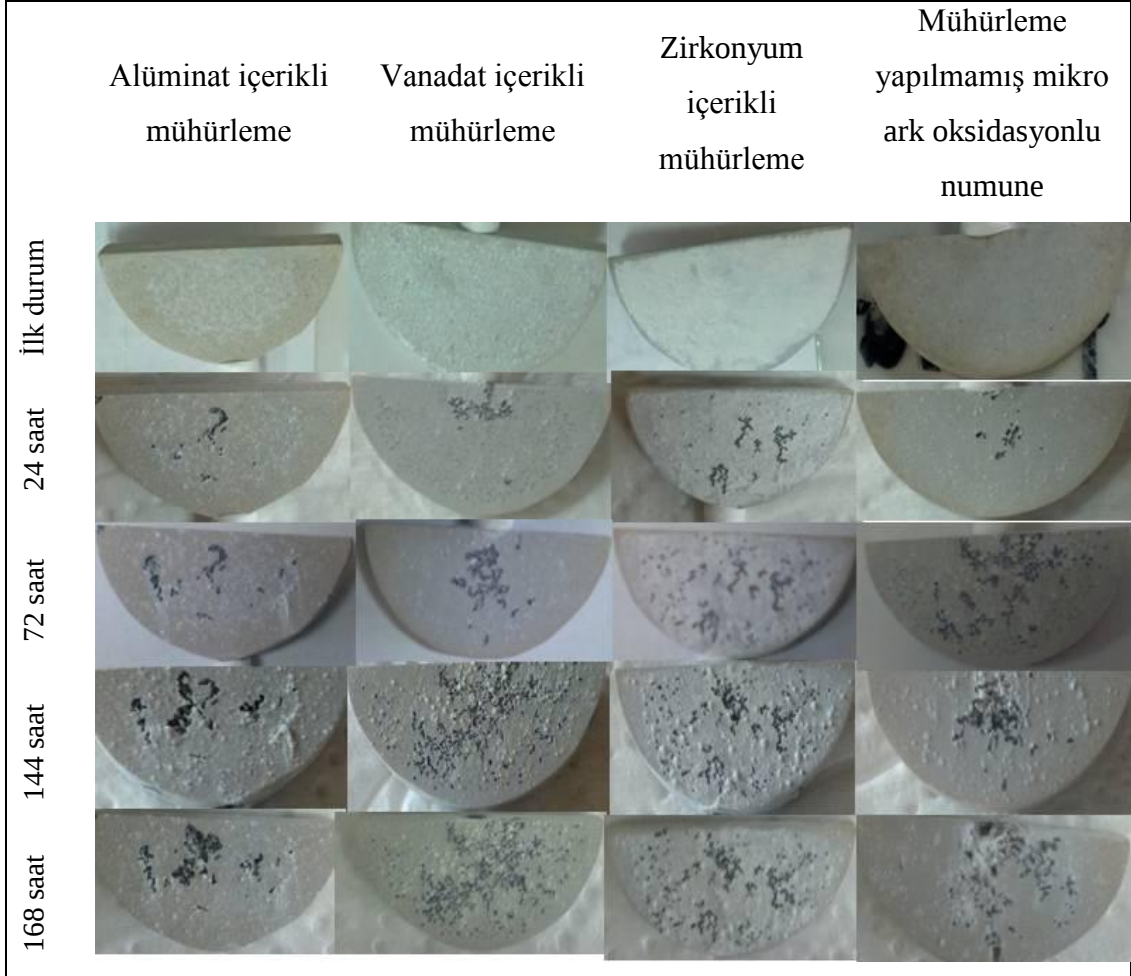
beklemesi gerekmektedir. Böylece yüzeyde yeterli derecede birikme sağlanabilmektedir. Ancak yüzeyde biriken partiküller alüminata rağmen kaplamaya düzgün bir tutunma sağlayamadığı için kuruyunca tabaka halinde yüzeyden dökülmektedir.

Bu denemelerde yüzey tutunmasını etkileyip etkilemeyeceğini görmek adına fırınlama prosesi de denenmiştir. Ancak yüzeye tutunmayan kalın zirkonyum alüminat tabakası, ısının da etkisiyle kendi içinde birbirine yapışık ve kararlı ancak yüzeye karşı oldukça kararsız bir profil sergilemiş ve 2 saat etüvde bekletildikten sonra yüzeyden herhangi bir fiziksel müdahaleye gerek duymaksızın ayrılmıştır.

Mikro ark oksidasyon ve mühürleme işlemlerinden sonra gerçekleştirilen korozyon testi sonucunda, yüzey fotoğrafları baz alındığında beklenen, mühürleme uygulanmış

numunelerin korozyon direncinin yüksek olmasıdır. Ancak mühürleme uygulanmış malzemelerin üçü için de bu durumun geçerli olması beklenmemektedir.

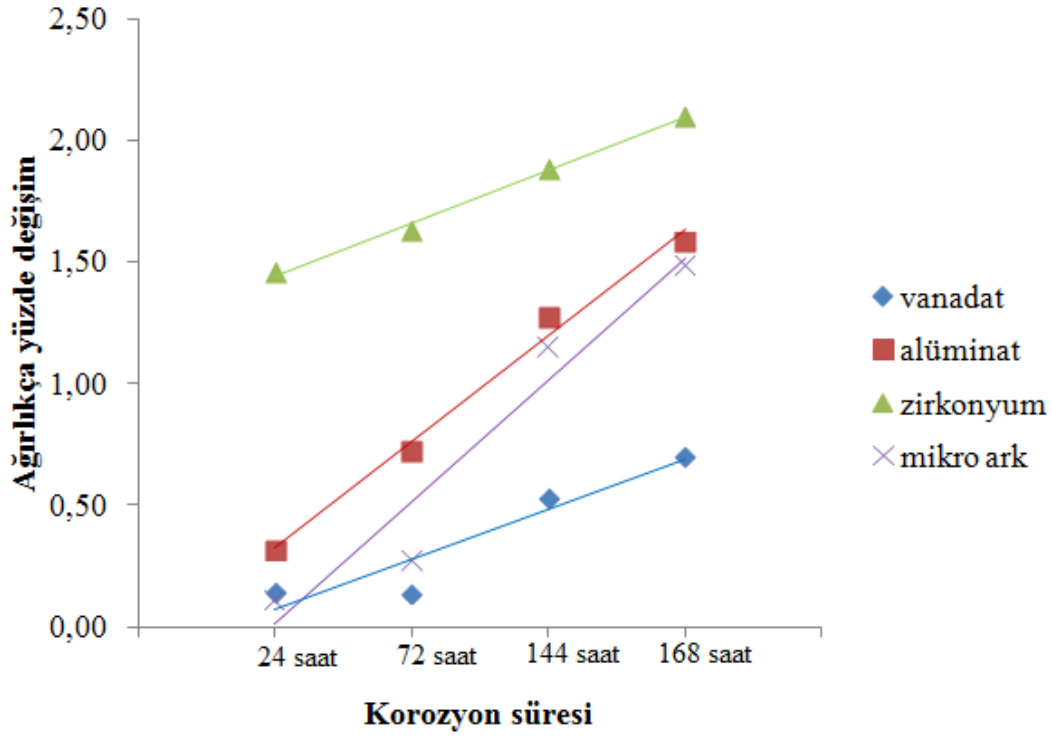
%10luk tuzlu su içerisinde bekletilmiş numunelerin ağırlıkları 24, 72 ve 144 saat sonunda tartılmış ve ilk ağırlıklarıyla kıyaslanmıştır.



**Şekil 6.21 :** Mikro ark oksidasyonla kaplanmış ve değişik çözeltilerle mühürlenmiş numunelerin korozyon testi sonucundaki yüzey görüntüleri.

Yüzey görüntüleri incelendiğinde zirkonyum içerikli çözeltiyle mühürleme yapılmış numune ilk duruma göre oldukça kötü görünmektedir. Şekil 6.22’de verilmiş olan ağırlık kaybı grafiği de bu durumu doğrulamaktadır. Bunun yanında korozyon testi öncesi yüzey görüntüleri en uygun görülen alüminat içerikli çözeltiyle mühürleme yapılmış numune görüntünün kötü olması açısından ikinci gelmektedir. Yine Şekil 6.22’deki grafik incelendiğinde bu durum doğrulanmaktadır. Mühürleme yapılmamış mikro ark oksidasyonlu numune 144 saat sonunda diğer numunelere göre daha iyi görünmektedir. Ancak ağırlık kaybı göz önüne alındığında mikro ark oksidasyonlu numune alüminatlı çözeltiyle mühürlenmiş numuneye yetişmiştir. Buradan

anlaşılabacağı gibi korozyon dayanımı en yüksek olan numune sodyum vanadat çözeltisiyle mühürlenmiş olan numunedir.



**Şekil 6.22 :** Mühürlenmiş ve mühürlenmemiş numunenin %10'luk tuzlu suda kalma süresine bağlı ağırlık kayıpları.

## 7. GENEL SONUÇLAR

Bu bölümde tez çalışması boyunca akım, gerilim, vuruş, çalışma rejimi kontrollü yapılmış mikro ark oksidasyonu işleminin ve mühürleme çözeltisi kontrollü yapılmış mühürleme işleminin deney sonuçları verilmektedir.

1. Akım kontrollü yapılan mikro ark oksidasyon deneyi sonucunda yüzeyde bulunan porlar ergiyen oksit tabakası nedeniyle kapanma eğilimi göstermiş ve kararlılıktan sapmıştır. Kesit görüntüleri incelendiğinde numune boyunca kaplamanın yüzeye tutunmasında zorlandığı gözlemlenmiştir.
2. Gerilim kontrollü mikro ark oksidasyon deneyi kaplama kalınlığı gerilimle orantısız bir şekilde değişmiştir. Ancak kaplamanın yüzeye tutunmasında bir sıkıntı gözlemlenmemiştir. Yüzeyin taramalı elektron mikroskopunda fotoğrafları incelendiğinde aranan porlu yapının elde edildiği görülmüştür.
3. Vuruş kontrollü yapılan mikro ark oksidasyon deneyinde gerilim faktörlü denemelerde vuruş değişkeni kaplama miktarını düşürmüştür. Öyle ki; vuruş faktörü eklenen denemelerde 2 mikron mertebesinde ince kaplama elde edildiği gözlemlenmiştir. Akım ve vuruş kontrollü denemelerde ise porlu yapıdaki düzensizliğin daha da arttığı görülmektedir. Ancak gerilime bağlı yapılan denemelerin tersine vuruş kontrollü denemelerde kaplama miktarının arttığı gözlemlenmiştir.
4. Çalışma rejimi kontrollü yapılan mikro ark oksidasyon deneyinde çalışma rejimi yükseldikçe kaplama kalınlığının arttığı gözlemlenmiştir. Yüzeye tutunma açısından gerilim parametresinin bulunduğu denemelerde bir fark yaratmamıştır. Akım parametresinin bulunduğu denemelerde ise kaplamanın kendi içinde daha kararlı bir duruş sergilemesine ancak yine de yüzeye tutunma için iyi yönde bir etkinin bulunmadığı sonucu çıkmıştır.
5. Mühürleme deneyi sonucunda 3 mühürleme çözeltisinden sodyum alüminat içerikli mühürleme yöntemi tutarlı bir yüzey göstermiştir. Ayrıca vakumda mühürleme işleminin ardından numuneyi çözeltide bekletmenin yüzeyin kararlılığında bir etki etmediği gözlemlenmiştir. Bunun yanında zirkonyum

içerikli mühürleme çözeltisinin bu işlem için uygun olmadığı, hatta yüzeye tutunmasının ek maddeler kullanılmasına rağmen sağlanamadığı sonucuna varılmıştır.

6. Korozyon deneyi sonucunda numunelerin ağırlık kayıpları ve yüzey görünüşleri incelendiğinde, beklenildiği gibi zirkonyum bazlı çözeltide mühürlenmiş numunenin korozyon direncinin yalnız mikro ark oksidasyonlu numuneyle yaklaşık olduğu görülmüştür. Bu dört numuneden korozyon direnci en iyi vanadat bazlı hazırlanmış çözeltiyle mühürlenmiş numune olmuştur.

## REFERANSLAR

- [1] **Kandemir, K. ve Can Ç.** (2002), Otomotiv endüstrisi için magnezyum alaşımlarının kullanım potansiyeli, *Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 9, 37-45.
- [2] **Gupta, M ve Sharon N.** (2011), Magnesium, Magnesium Alloys, And Magnesium Composites, John Wiley & Sons, Inc, New Jersey
- [3] **Friedrich, H. ve Mordike, B.** (2006), Magnesium Technology, Springer, Germany
- [4] **Nejkov, O.i Naboychenko, S. ve Dowson, G.** (2009), Handbook of Nonferrous Metal Powders, Elsevier, Amsterdam
- [5] **Gray, J. ve Luan B.** (2001), Protective coatings on magnesium and its alloys — a critical review, *Journal of Alloys and Compounds*, 336, 88-113.
- [6] **Shand M.** (2006), The Chemistry and Technology of Magnesia, John Wiley & Sons, Inc, New Jersey
- [7] **Kacar, İ.,Öztürk, F.** (2006), Magnezyum Alaşımlarının Şekillendirilmesindeki Son Gelişmeler, *TİMAK-Tasarım İmalat Analiz Kongresi*, Balıkesir
- [8] **Czerwinski, F.**, (2011), Magnesium Alloys - Corrosion and Surface Treatments, InTech, India
- [9] **J.E. Gray, B. Luan** (2002), Protective coatings on magnesium and its alloys — a critical review, *Journal of Alloys and Compounds*, 336, 88–113
- [10] **Özkara, M.**, (2009), 2024 Alüminyum Alaşımının Mikro Ark Oksidasyon Yöntemiyle Kaplanması ve Yüzey Özelliklerinin Geliştirilmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul
- [11] **Sundararajan G. ve Rama K.L.** (2003), Mechanisms underlying the formation of thick alumina coatings through the MAO coating technology, *Surface and Coatings Technology*, 167, 269–277
- [12] **Kalkancı, H.** (2004), Mikro Ark Oksidasyon Teknolojisi ve Alüminyum Alaşımlı Malzemelere Uygulanması, *Yüksek Lisans Tezi*, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya Üniversitesi, Sakarya.
- [13] <<http://www.htc.com/www/smartphones/htc-one-s/>> Alındığı tarih: 25.10.2012
- [14] **Krishna, R., Somaraju, K.R.C. ve Sundararajan, G.** (2003), The effects of sealing on cracking tendency of anodic films on 2024 aluminum alloy after heating up to 300 °C, *Surface and Coatings Technology*, 163 – 164, 484–490.
- [15] **Özkara, M. ve Baydoğan, M.** (2009), Mikro ark oksidasyon işleminde voltaj süresinin 2024 kalite alüminyum alaşımının morfolojik özelliklerine ve aşınma direncine etkisi, 5. *Uluslararası İleri Teknolojiler Sempozyumu Bildirileri*, Türkiye
- [16] **Xu Y., Li K., Yao Z., Jiang Z. ve Zhang M.**, (2009), Micro-arc oxidation coatings on Mg-Li alloys, *Rare Metals*, 28, 160.
- [17] **Liang J., Guoa B., Tiana J., Liua H., Zhoua J. Ve Xua T.**, (2005), Effect of potassium fluoride in electrolytic solution on the structure and properties of microarc oxidation coatings on magnesium alloy, *Applied Surface Science*, 252, 345-351.
- [18] **A.L. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland, A. Matthews, S.J.** (2009), Doweysurf. Coat.Technol. 122, 73.
- [19] **Xue W.B., Deng Z.W., Chen R.Y. ve Zhang T.H.**, (2000), Growth surface of ceramic coatings formed by microarc oxidation on Al-Cu-Mg alloy, *Thin Solid Films*, 372, 114-117

- [20] **Pan Y.K., Chen C.Z., Wang D.G., Yu X. ve Lin Z.Q.**, (2012), Influence of additives on microstructure and property of microarc oxidized Mg–Si–O coatings, *Ceramics International*, 38, 5527-5533.
- [21] **D. Sreekanth, N. Rameshbabu, K. Venkateswarlu**, (2012), Effect of various additives on morphology and corrosion behavior of ceramic coatings developed on AZ31 magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation, *Ceramics International*, 38, 4607–4615
- [22] **Mu W., Han Y.**, (2008), Characterization and properties of the MgF<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> composite coatings on magnesium prepared by micro-arc oxidation, *Surface & Coatings Technology*, 202, 4278-4284
- [23] **Zuo Y., Zhao P., Zhao J.**, (2003), The influences of sealing methods on corrosion behavior of anodized aluminum alloys in NaCl solutions, *Surface and Coatings Technology*, 166, 237-242
- [24] **Öztürk F. ve Kaçar İ.**, (2012) Magnezyum alarımaları ve kullanım alanlarının incelenmesi, *Niğde Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 1, 12-20
- [25] **Hamdya A. , Doenchb I. ve Möhwald H.**, (2011), Smart self-healing anti-corrosion vanadia coating for magnesium alloys, *Progress in Organic Coatings*, 72, 387-393.

## **ÖZGEÇMİŞ**

**Ad Soyad:** Esra SENER

**Doğum Yeri ve Tarihi:** BURSA, 09.01.1987

**E-Posta:** seneresr@gmail.com

**Lisans:** İstanbul Teknik Üniversitesi – Kimya Mühendisliği (2005-2010)

**Mesleki Deneyim ve Ödüller:**

- Kalite Mühendisi – MAN Türkiye A.Ş.
- Araştırma Görevlisi – Doğu Üniversitesi

## **TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR**

- SENER, E., MUHAFFEL, F., ÇİMENÖĞLU, H., .Evaluation of wear properties of oxide coatings on AZ91D magnesium alloy, Metallurgical Engineering Conference (METECH), 2013, TÜRKİYE