

DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SAVUNMA SANAYİNDE AŞIRI KOŞULLARA
MARUZ KALAN HAFİF ALAŞIMLARIN YÜZEY
MODİFİKASYONU**



Hayrani ULUTÜRK

Haziran, 2019
İZMİR

SAVUNMA SANAYİNDE AŞIRI KOŞULLARA MARUZ KALAN HAFİF ALAŞIMLARIN YÜZEY MODİFİKASYONU

Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Yüksek Lisans Tezi

Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim Dalı

Hayrani ULUTÜRK

Haziran, 2019

İZMİR

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

HAYRANİ ULUTÜRK tarafından **PROF. DR. UĞUR MALAYOĞLU** yönetiminde hazırlanan **“SAVUNMA SANAYİİNDE AŞIRI KOŞULLARA MARUZ KALAN HAFİF ALAŞIMLARIN YÜZEY MODİFİKASYONU”** başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof.Dr. Uğur MALAYOĞLU

Yönetici

Doc.Dr. Hüsnügül YILMAZ ATAN

Jüri Üyesi

Dr. Öğrt. Üyesi Bahadır UYUZLUGAN

Jüri Üyesi

Prof.Dr. Kadriye ERTEKİN

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

TEŞEKKÜR

Öncelikle, Yüksek Lisans eğitimim ve tez çalışmalarım boyunca her zaman desteğiyle yanımda olan değerli danışmanım Prof. Dr. Uğur MALAYOĞLU'na yaptığı katkılardan dolayı teşekkür ederim.

Çalışma boyunca bilgi ve deneyimleri ile yol gösteren Arş. Gör. Dr. Kadir Cihan TEKİN'e teşekkürü bir borç bilirim.

Tez çalışmam boyunca desteğini esirgemeyen aileme teşekkür ederim.

Hayrani ULUTÜRK

SAVUNMA SANAYİİNDE AŞIRI KOŞULLARA MARUZ KALAN HAFİF ALAŞIMLARIN YÜZEY MODİFİKASYONU

ÖZ

Bu çalışmada, alüminyum oksit, silisyum oksit, wolfram-titanyum karbür ve titanyum karbür parçacıklar ilave edilerek hazırlanan çözeltilerde, plazma elektrolitik oksidasyon (PEO) yöntemiyle AA7075 alaşımı üzerine seramik kaplamalar geliştirilmiştir. Parçacıkların ilave edildiği ana çözeltinin kimyasal bileşimi, en düşük gözenekliliğe ve en yüksek sertliğe sahip kaplamayı elde etmek için yapılan optimizasyon çalışması sonucunda belirlenmiştir. Kaplamaların faz bileşimi x-ışını kırınımı (XRD) yöntemiyle incelenmiştir. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile kaplamaların yüzey morfolojisi ve kesitin mikroyapısı incelenmiştir. Enerji dağılımlı x-ışını spektrometresi (EDX) sayesinde kaplamaların kimyasal analizi yapılmıştır. Kaplamaların sertlik değerleri mikroVickers sertlik test cihazıyla ölçülmüştür. Kaplama yapılan altlık alaşımların sürtünme ve aşınma davranışını incelemek amacıyla 100Cr6 çelik ve alüminyum oksit bilyelere karşı kuru kaymalı aşınma testleri yapılmıştır. Aşınma testi sonrası yüzey profilometresiyle aşınma profili çıkarılarak aşınan malzeme hacmi hesaplanmıştır. Yapılan testler sonucunda AA7075 alaşımının yüzey sertliği ve aşınma dayanımının üretilen PEO kaplamalarla önemli ölçüde arttığı gözlenmiştir. Kaplamalar yoğun iç tabaka ve gözenekli üst tabakadan oluşmaktadır. Kaplama sertliğinin altlık/kaplama arayüzeyine yakın bölgede yüksek, yüzeye doğru ilerledikçe gözenekliliğin artışından dolayı düştüğü belirlenmiştir. Silisyum oksit parçacık içeren çözeltilerde üretilen kaplamaların diğer kaplamalara göre daha kalın ve pürüzlü olduğu tespit edilmiştir. En düşük aşınma kaybı titanyum karbür içeren çözeltilerde üretilen kaplamada elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: AA7075, plazma elektrolitik oksidasyon, nanoparçacık, kaplama, aşınma, sertlik

SURFACE MODIFICATION OF LIGHT ALLOYS EXPOSED TO EXCESSIVE CONDITIONS IN THE DEFENCE INDUSTRY

ABSTRACT

In this study, ceramic coatings were developed on AA7075 alloy by plasma electrolytic oxidation (PEO) method in different solutions prepared by adding aluminum oxide, silicon oxide, wolfram-titanium carbide and titanium carbide particles. The chemical composition of the base solution to which the particles were added was determined as a result of an optimization study to obtain the lowest porosity and the highest hardness in coating. The phase composition of the coatings was investigated by x-ray diffraction (XRD) method. The surface morphology of the coatings and the microstructure of the cross-section were investigated by scanning electron microscopy (SEM). Chemical analyzes of the coatings were made by means of energy distribution x-ray spectrometry (EDX). The hardness values of the coatings were measured by microVickers hardness tester. In order to examine the friction and wear behavior of the coated substrates, dry sliding wear tests were performed against 100Cr6 steel and alumina balls. After the wear test, the wear profile was obtained by the surface profilometer and the material volume loss was calculated. As a result of the tests, it has been observed that the surface hardness and wear resistance of the AA7075 alloy was significantly increased by the application of PEO coatings. The coatings consist of a dense inner layer and a porous outer layer. It has been determined that the coating hardness increased close to substrate/coating interface while decreasing towards the free surface due to the increased porosity. The coatings produced in silicon oxide particle-containing solutions were found to be thicker and rougher than the other coatings. The lowest wear loss was obtained in the coating produced in titanium-carbide-containing solutions.

Keywords: AA7075, plasma electrolytic oxidation, nanoparticle, coating, wear, hardness

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZ	iv
ABSTRACT.....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	ix
TABLolar LİSTESİ.....	xi
 BÖLÜM BİR - GİRİŞ.....	 1
1.1 Giriş	1
 BÖLÜM İKİ – ALÜMİNYUM VE ALÜMİNYUM ALAŞIMLARI	 3
2.1 Alüminyum 7075 Alaşımına Ait Özellikler	4
 BÖLÜM ÜÇ – YÜZEY MODİFİKASYON YÖNTEMLERİ.....	 6
3.1 Kimyasal dönüşüm kaplamaları	7
3.2 Anotlama	8
3.3 Dönüşüm Kaplama	10
3.4 Akımsız Kaplama	11
3.5 Elektrolitik Kaplama	11
3.6 Emaye	12
3.7 Buhar Biriktirme.....	12
3.7.1 Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD).....	13
3.7.2 Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD)	14
3.8 Termal Püskürtme Kaplama Metodu	15
3.9 Kompozit Polimer Kaplamalar.....	17
3.10 Plazma Elektrolitik Oksidasyon	17

BÖLÜM DÖRT – PLAZMA ELEKTROLİTİK OKSİDASYON 19

4.1 Plazma Elektrolitik Oksidasyon Tekniğinin Tarihçesi ve Gelişimi	19
4.2 PEO ve Anotlama Yöntemlerinin Karşılaştırması	20
4.3 Akım-Voltaj Karakteristikleri	22
4.4 Plazma Elektrolitik Oksidasyon Ekipmanları	23
4.5 PEO Prosesinde Kullanılan Güç Kaynakları	25
4.5.1 Doğru Akım Güç Kaynakları (DC)	25
4.5.2 Titreşimli Doğru Akım Güç Kaynakları	25
4.5.3 Dengelenmemiş Alternatif Akım Güç Kaynakları	26
4.5.4 Heteropolar Titreşimli Güç Kaynakları	26
4.6 PEO Prosesi için Elektrolit Seçimi	26
4.7 PEO Yönteminin Uygulama Alanları	27
4.8 Parçacık Takviyeli PEO Kaplamalar	28

BÖLÜM BEŞ – DENEYSEL ÇALIŞMALAR 36

5.1 Parçacıkların Boyutsal Ölçümü	36
5.2 PEO Kaplama İşlemi	37
5.3 Yapısal İnceleme	40
5.4 Sertlik Ölçümü	40
5.5 Aşınma Testi	41

BÖLÜM ALTI – DENEYSEL SONUÇLAR..... 42

6.1 Parçacıkların Boyutsal Ölçümü ve XRD Analizi	42
6.2 Çözelti Optimizasyonu Çalışması Sonuçları	43
6.3 Parçacık Takviyeli Kaplamaların Yapısal İncelemesi	46
6.3.1 XRD Analizi Sonuçları	46
6.3.2 SEM analizi Sonuçları	48
6.4 Sertlik Ölçümü Sonuçları	54
6.5 Aşınma Testi Sonuçları	56

BÖLÜM YEDİ - SONUÇLAR..... 60

KAYNAKLAR 62



ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 3.1 Anotlama işleminin şematik görünümü	9
Şekil 3.2 Alüminyum metalinin anodik oksidasyonu sonucunda oluşan altıgen şekilli oksit hücrelerin şematik görünümü	9
Şekil 3.3 Ark püskürtme PVD yönteminin şematik gösterimi.....	14
Şekil 3.4 Plazma destekli CVD yönteminin şematik gösterimi	15
Şekil 3.5 Termal püskürtme işlemi	16
Şekil 4.1 PEO kaplamaların gelişimini gösteren basitleştirilmiş zaman çizelgesi.....	20
Şekil 4.2 PEO ve diğer benzer kaplama yöntemleri arasındaki ilişki	21
Şekil 4.3 PEO yönteminin genel akım voltaj-karakteristiği	22
Şekil 4.4 Sulu çözeltilerin elektrolizinde elektrot prosesleri	23
Şekil 4.5 Plazma elektrolitik oksidasyon kaplamaları için kullanılan ekipman.....	24
Şekil 4.6 Alüminyumun PEO işlemi için test edilen farklı çözeltilerin akım-voltaj ilişkisi. Anodik polarizasyon, (1) hızlı metal çözünmesi, (2) yavaş metal çözünmesi, (3) dar voltaj aralığında metal pasifleşmesi, (4) geniş pasifleşme aralığı ile karmaşık davranış.....	27
Şekil 5.1 Parçacıkların boyutsal ölçümü için kullanılan test cihazı.....	37
Şekil 5.2 Parçacık boyutlarını ölçmek için hazırlanan farklı parçacık ilaveli sulu çözeltiler	37
Şekil 5.3 PEO kaplama ünitesi.....	38
Şekil 6.1 Parçacıkların tane boyutu analizi sonuçları	42
Şekil 6.2 PEO işleminde kullanılan parçacıkların XRD analizi sonuçları.....	43
Şekil 6.3 Optimizasyon çalışması sonucunda üretilen kaplamaların arakesit SEM görüntüleri	44
Şekil 6.4 PEO kaplamaların XRD analizi sonuçları	47
Şekil 6.5 Katkısız ve parçacık takviyeli kaplamaların yüzeyinden alınan SEM görüntüleri	49
Şekil 6.6 WTC-1 kaplamanın yüzey SEM görüntüsü ve EDX analizi sonucu.....	50
Şekil 6.7 Katkısız ve parçacık takviyeli kaplamaların arakesit görüntüleri.....	52

Şekil 6.8 SO-1 ve SO-3 kaplamaların kesitinde kalınlık boyunca alüminyum ve silisyum miktarının değişimi	53
Şekil 6.9 Kaplamaların kalınlık boyunca vurulan sertlik izlerinin optik mikroskop görüntüleri	55
Şekil 6.10 Kaplamaların kesitten kalınlık boyunca ölçülen sertlik değerleri.....	55
Şekil 6.11 Altlık alaşım, kaplamaların ve çelik bilyenin aşınma hızı değerleri.....	57
Şekil 6.12 Alüminyum oksit bilyeye karşı yapılan testlerde altlık AA7075 ve kaplamaların yüzeyinde oluşan aşınma izi profilleri.....	57
Şekil 6.13 Çelik bilyeye karşı yapılan aşınma testlerinde kaplama yüzeyinde ve bilyede oluşan aşınma izlerinin optik mikroskop görüntüleri	58
Şekil 6.14 Alüminyum oksit bilyeye karşı yapılan aşınma testlerinde kaplama yüzeyinde ve bilyede oluşan aşınma izlerinin optik mikroskop görüntüleri	59

TABLÖLAR LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 2.1 Saf alüminyumun özellikleri.....	3
Tablo 2.2 Alüminyum alaşımlarının sınıflandırılması	4
Tablo 2.3 AA7075 kimyasal bileşimi	5
Tablo 3.1 Alüminyum alaşımlarına uygulanan yüzey modifikasyonu yöntemleri.....	6
Tablo 3.2 Termal püskürtme prosesi.....	16
Tablo 4.1 Geleneksel DC anotlama ve PEO kaplama tekniği arasındaki genel karşılaştırma	21
Tablo 4.2 Nanoparçacık ilaveli PEO yöntemi ile uygulanmasına yönelik güncel çalışmalar.....	29
Tablo 5.1 Optimizasyon çalışmalarında kullanılan çözeltilerin bileşimi.....	39
Tablo 5.2 Parçacık takviyeli PEO kaplamalarda kullanılan çözeltilerin içeriği ve kaplama işlem parametreleri.....	40
Tablo 6.1 Optimizasyon çalışması sonucunda elde edilen kaplamaların kalınlık ve sertlik değerleri	46
Tablo 6.2 Elde edilen XRD sonuçlarına göre kaplamaların içerdiği fazlar	48
Tablo 6.3 Kaplamaların yüzeyinden alınan EDX analizi sonuçları	50
Tablo 6.4 Kaplama kalınlıkları ve yüzey pürüzlülüğü değerleri.....	53

BÖLÜM BİR

GİRİŞ

1.1 Giriş

Alüminyum ve alaşımları yüksek özgül mukavemet, düşük yoğunluk ve kolay şekillendirilebilme özellikleri sebebiyle havacılık ve savunma sanayinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Hafif metaller arasında alüminyum, yüksek elektrik ve ısı iletkenliği, yüksek atmosferik korozyon direnci sayesinde kritik öneme sahiptir (Yürektürk, 2013; Wen et al. 2013; Nalbantoğlu, 2016).

Dünyada korozyon ve aşınmadan kaynaklı kayıplar milli gelirin %3,5-5'ini oluşturmaktadır (Özcan, 2014). Araştırmacılar bu kayıpları ortadan kaldırmak amacıyla çeşitli yüzey işlem yöntemlerini kullanarak malzemelerin aşınma ve korozyon direnci gibi özelliklerini iyileştirmeye çalışmaktadır. Kayıpları azaltmak maksadıyla yapılan işlemler sayesinde her geçen gün daha yüksek performansa sahip malzemeler üretilerek istenilen özelliklerin bir arada olması sağlanmaktadır. Pek çok mühendislik alanında malzemelerin çevresel etkilere karşı korunabilmesi için yüzey özelliklerinin iyileştirilmesi veya yüzeylerin bir tabaka ile kaplanması yaygın olarak uygulanmaktadır. Bunların arasında seramik kaplamalar, malzemenin korozyona, aşınmaya ve yüksek sıcaklığa karşı dayanımını artırmak maksadıyla kullanılmaktadır. Seramik kaplamalar metallere göre daha yüksek sertlik sergilediği için yüksek aşınma direnci sağlanabilir. Bunun yanında kolay şekillendirilebilme ve tokluk gibi metal altlığın sahip olduğu diğer bazı özellikler de korunabilmektedir. Son zamanlarda malzeme hasarını önlemek ve yüzey özelliklerini geliştirmek maksadıyla yapılan kaplama işlemleri zorunlu bir ihtiyaca dönüşmüştür. Seramik kaplama için kullanılan bazı yüzey işlem yöntemleri; anotlama, termal püskürtme, plazma elektrolitik oksidasyon (PEO), kimyasal buhar biriktirme (CVD) ve fiziksel buhar biriktirme (PVD) olarak verilebilir (Aygün, 2015).

PEO veya diğer adıyla mikro ark oksidasyon (MAO) teknolojisi, karmaşık geometriye sahip parçaların kaplanmasına imkân vermesi ve çevreye duyarlı olması

nedeniyle hafif metallerin kaplanmasında diğ er kaplama yöntemlerine kıyasla son yıllarda daha yaygın olarak kullanılmaktadır. Yeni sayılabilecek PEO yöntemi, alkali    zelti içerisine daldırılan Al, Mg, Ti, Zr, Nb gibi metallerin ve bunların alaşımlarının yüzeyinde oksit oluşturma ve buna bağlı olarak altlık malzemesinin fiziksel özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla uygulanmaktadır. Bu süreç altlık olarak kullanılan hafif alaşımların yüzeylerinde oksit tabakasının biriktirilmesi şeklinde gerçekleşir. PEO yönteminde altlığın kimyasal dönüşümüyle oksit tabakası b y t ld ğ nden dolayı, altlık metal malzemeyle kaplama arasında yüksek yapışma mukavemeti sağlanır. Ayrıca seramik benzeri oksit kaplamanın yüksek sertliği sayesinde altlık metalin aşınma direncinde kayda değer seviyede artış gözlenmektedir.

Bu tez kapsamında savunma sanayiinde kullanılan AA7075 alüminyum alaşımı üzerinde PEO yöntemiyle sert aşınmaya dayanıklı kaplamalar üretilmesi hedeflenmektedir. Aşınma dayanımını artırmak amacıyla    zelti içerisine silisyum oksit, alüminyum oksit, titanyum karbür, wolfram-titanyum karbür parçacıkları ilave edilmiştir.

BÖLÜM İKİ

ALÜMİNYUM VE ALÜMİNYUM ALAŞIMLARI

Alüminyumun endüstriyel boyutta ilk üretimi 1886 senesinde Charles Martin Hall ve Fransa 'da Paul T. Heroult'un birbirlerinden bağımsız olarak uyguladıkları elektroliz yöntemi ile gerçekleşmiştir. Günümüzde de uygulanmakta olan elektroliz yöntemi, alüminyum endüstrisinin başlangıç yılı kabul edilir. 1892 yılında K.J. Bayer'in boksitten alümina elde edilmesini sağlayan Bayer Prosesini keşfetmesi ile alüminyumun endüstriyel ölçüde üretimi oldukça kolaylaşmıştır (Özcan, 2014).

Alüminyum alaşımlarının sanayide yaygın olarak kullanılmasının en önemli sebepleri, alüminyumun yüksek özgül mukavemet, düşük yoğunluk, yüksek atmosferik korozyon direnci ve kolay şekillendirme özelliklerine sahip olmasıdır. Bu özelliklerinin yanı sıra, hafif metaller arasında büyük öneme sahip olan alüminyum diğer metallerle beraber çekme dayanımı yüksek alaşım oluşturabilmektedir (Yürektürk, 2013). Alüminyum alaşımlarının fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikleri alaşım elementlerine ve mikro yapısına göre değişiklik gösterir. Alüminyum alaşımlarında yaygın olarak kullanılan alaşım elementleri bakır, mangan, silisyum, magnezyum ve çinkodur (Nalbantoğlu, 2016). Tablo 2.1'de Saf alüminyuma ait bazı mekanik ve fiziksel özellikler verilmiştir.

Tablo 2.1 Saf alüminyumun özellikleri (Yürektürk, 2013; Nalbantoğlu, 2016)

Atom numarası	13
Atom ağırlığı (g/mol)	26,97
Ergime sıcaklığı(°C)	660
Yeniden kristalleşme sıcaklığı (°C)	150-300
Çekme mukavemeti (MPa)	40-90
Akma mukavemeti (MPa)	10-30
Kopma uzaması (%)	30-40
Young modülü (GPa)	72
Kesme modülü (GPa)	27
Kristal düzeni	Yüzey merkezli kübik (YMK)
Yoğunluğu (g/cm ³)	2,7
Buharlaşma sıcaklığı(°C)	2450
Özgül ısı (cal/g)	0,224

Alüminyum alaşımları, dövme alüminyum ve döküm alüminyum alaşımları olarak iki grupta sınıflandırılabilir. İçerdikleri alaşım elementlerine bağlı olarak dövme alüminyum alaşımları standart haline getirilmiştir. Alüminyum alaşımlarının simgesi ve alaşım elementleri bu standartlarla gösterilmiştir. Dört rakam ile ifade edilen alüminyum alaşımlarından dövme alüminyum alaşımları, kullanılan elemente bağlı olarak özellikleriyle Tablo 2.2’de gösterilmiştir (Yürektürk, 2013; Nalbantoğlu, 2016).

Tablo 2.2 Alüminyum alaşımlarının sınıflandırılması (Nalbantoğlu, 2016; Özcan, 2014)

Alaşımın Simgesi	Alaşımın Elementi	Açıklama	Isıl İşlem Uygulanabilirliği
1XXX	Saf Alüminyum	Kimya ve elektrik endüstrisinde kullanılmaktadır.	Uygulanmıyor
2XXX	Cu	Yüksek mukavemetiyle havacılık alanında kullanılmaktadır.	Uygulanıyor
3XXX	Mn	Boru, sıvı tankları ve mimari uygulamalar için kullanılmaktadır.	Uygulanmıyor
4XXX	Si	Kaynaklı yapılarda, levha ve otomobil parçaları üretiminde kullanılmaktadır.	Uygulanmıyor/ Uygulanıyor
5XXX	Mg	Tuzlu su korozyonuna karşı direnci yüksektir.	Uygulanmıyor
6XXX	Mg-Si	Yüksek şekillendirilme kabiliyetine sahip bu alaşımlar ekstrüzyon ile üretilen parçaların imalatında kullanılır.	Uygulanıyor
7XXX	Zn	Bu seri, Al alaşımlarının en yüksek mukavemete sahip olanıdır. Uçak parçaları yapımında kullanılır.	Uygulanıyor
8XXX	Li	Uçak ve uzay yapılarında kullanılır. İyi yorulma direnci ve iyi tokluk özelliklerine sahiptir. Diğer Al alaşımları kıyaslandığında üretim maliyetleri yüksektir	Uygulanıyor

2.1 Alüminyum 7075 Alaşımına Ait Özellikler

Zn, Cu ve Mg içeren 7XXX serisi alüminyum alaşımlarının ısıl işlemler ile özellikleri geliştirilerek yüksek dayanıma sahip alaşımlar elde edildiği için uzay-havacılık ve otomobil sektörü başta olmak üzere birçok alanda kullanılmaktadır (Özcan, 2014). Ancak 7XXX serisi alüminyum alaşımları, 5XXX ve 6XXX alaşım grupları ile karşılaştırıldığında daha düşük atmosferik korozyon direnci sergilemektedir. Bu sebeple genellikle kaplama işlemi uygulanarak kullanılırlar. Nispeten düşük atmosferik korozyon direncinin yanı sıra 7XXX serisi alaşımlar,

düşük tokluk sergiler ve gerilmeli korozyon çatlağı daha kolay ilerleyebilmektedir. 7XXX grubu alaşımlarının bahsi geçen dezavantajlarının üstesinden gelmek için çeşitli ısıt işlemler ile dayanım kazandırılmaktadır (Bozkuş, 2010). Isıt işleme bağı olarak yüksek dayanım özellikleri sergileyen 7XXX serisi alüminyum alaşımları içerisinde AA7075 dikkati çekmektedir. AA7075 alaşımının kimyasal bileşimi Tablo 2.3'te gösterilmektedir. AA7075 havacılık ve uzay endüstrisindeki uygulamaları, yüksek dayanım/birim ağırlık oranı (özgül dayanım) sergilemesi nedeniyle oldukça yaygındır (Özcan, 2014).

Tablo 2.3 AA7075 kimyasal bileşimi (ASM International, 1990)

Element	Si	Fe	Cu	Mg	Mn	Cr	Zn	Ti
Minimum (ağ. %)	-	-	1,2	2,1	-	0,18	5,1	-
Maksimum (ağ. %)	0,4	0,5	2	2,9	0,3	0,28	6,1	0,2

BÖLÜM ÜÇ

YÜZEY MODİFİKASYON YÖNTEMLERİ

Makine parçalarının uzun ömürlü olması, sadece parçanın bütününe ilişkin malzeme özelliklerine bağlı değil, aynı zamanda parça yüzeyinin tasarım ve özelliklerine de dayandığı bilinmektedir. Malzemelerin korozyon ve aşınma direncini geliştirmek, dolayısıyla parçaların servis ömrünü arttırmak için çoğunlukla yüzey modifikasyon yöntemleri kullanılmaktadır (Shibe ve Chawla, 2014).

Alüminyum ve alüminyum alaşımlarının yüzey özelliklerini geliştirmek amacıyla uygulanan çeşitli yüzey modifikasyon yöntemleri Tablo 3.1’de gösterilmiştir.

Tablo 3.1 Alüminyum alaşımlarına uygulanan yüzey modifikasyonu yöntemleri (Totten ve MacKenzie, 2003)

Yüzey modifikasyon	
Yöntemler	Prosesler
Kimyasal dönüşüm kaplamaları	Alkali kromat, Cr-, Zr-, Ti-kromat, Fosfatlama, Elektroforetik kromat, vb.
Anotlama, sert anotlama, boyama	Asidik (Sülfürik, Kromik, Oksalik, Borik), Alkali, Sert Anotlama, vb.
Dönüşüm kaplama	Çinkolama, Kalaylama
Akımsız kaplama	Ni-P-SiC, Ni-P-B-PTFE vb.
Elektrolitik kaplama	Cu, Ni, Cr, Zn, Sn, Fe, Fe-P veya Ni-P-SiC, Ni-B, Ni-W-B, vb.
Emaye	Camsı Emaye, vb
Buhar biriktirme	PVD, CVD
Termal püskürtme kaplamaları	Fe, Ni-Cr, Ni-Al,-Ni,Cr, Mo
Organik/Polimer kaplamalar	Floro-polimer, PTFE (Poli-Tetra-Floro-Etilen)

Bu bölümde alüminyum ve alaşımlarının aşınma ve korozyondan korunması amacıyla uygulanan yüzey modifikasyon yöntemleri incelenmektedir. Kullanılan yöntemlerin plazma elektrolitik oksidasyon yöntemine kıyasla ne tür avantaj ve dezavantajlara sahip olduğu ayrıca özetlenmektedir.

3.1 Kimyasal dönüşüm kaplamaları

Dönüşüm kaplamaları, metal yüzeyinin uygun kimyasallar ile reaksiyonu sayesinde üretilen sıvı ortamda düşük çözünürlüğe sahip olan oksit, fosfat veya kromat bileşiklerinden oluşan yüzey katmanlarıdır (Davis, 1999). Altlık metalin yüzeyindeki kaplama çevreye karşı bariyer görevi görerek altlık metalin korozyona uğramasını engeller (Milosev ve Frankel, 2018). Anodik oksit kaplamalardan farklı olarak dönüşüm kaplama yönteminde, alüminyum yüzeyinde kimyasal oksidasyon-indirgeme reaksiyonu gerçekleşirken anotlama işleminde ise elektrokimyasal reaksiyon gerçekleşir (Davis, 1999).

Dönüşüm kaplamaların avantajları;

- Özelikle organik bir kaplamayla birlikte kullanıldığında gelişmiş korozyon direnci sağlar.
- Organik kaplamaların daha iyi yapışması için uygun yüzey oluşturur.
- Orta seviyede aşınma direnci sağlar.
- Üstün soğuk şekillendirme özelliklerine sahiptir.
- Çeşitli renklendirme işlemleri sayesinde dekoratif bir yüzey oluşturur.

Dönüşüm kaplamaları ayrıca anodik oksit kaplamalardaki hasarlı alanların onarımı için kullanılır. Ancak dönüşüm kaplamalar düşük yapışma mukavemetine sahip olduğu için üstüne yapıştırıcıların uygulanacağı yüzeylerde kullanılmamalıdır. Diğer taraftan anodik oksit kaplamalar yüksek yapışma mukavemetinden dolayı dönüşüm kaplamalara kıyasla yapıştırıcı uygulanacak yüzeyler için daha elverişlidir (Davis, 1999).

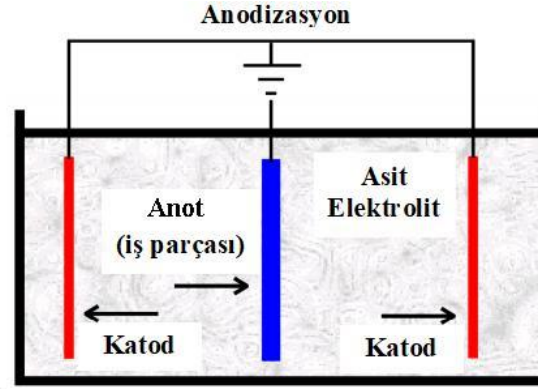
Kromat dönüşüm kaplamaları, oksit veya fosfat kaplamalara kıyasla daha üstün korozyon direnci sergiler. Oksit ve fosfat kaplamalar yaygın olarak alüminyum için boya astarı olarak kullanılır (Davis, 1999). Kromat dönüşüm kaplamaları genellikle alüminyumun korozyon direncini arttırmak için kullanılır. Çoğu dönüşüm kaplaması suda yavaşça çözünür ve bu ortamda sınırlı koruma sağlar, ancak deniz atmosferinde ve yüksek nemli ortamlarda mükemmel koruma sağlarlar. Kromat kaplamaların

sağladığı koruma kalınlık arttıkça doğrusal olarak artar ancak belli bir kalınlık değerinden sonra gözenekli ve yapışma mukavemeti çok düşük kaplama oluşarak korozyon direncini kötüleştirir. Kromat kaplamaların yüksek korozyon direnci, kaplamalardaki hem altı değerlikli (Cr^{6+}) hem de üç değerlikli krom (Cr^{3+}) varlığına bağlanır. Üç değerlikli kromun kaplama içerisinde çözünmez hidratlanmış oksit olarak mevcut olduğuna inanılmaktadır. Diğer taraftan altı değerlikli krom, klorür gibi maddeleri içeren korozif ortamlarda kaplamaya "kendi kendini iyileştirme" özelliği sağlar. Altı değerlikli krom korozyon sonrası indirgenerek çözünmez üç değerlikli krom bileşiklerine dönüşür.

Kromat dönüşüm kaplama işleminin uygulandığı temel alüminyum parçaları olarak; uzay ve havacılık yapı bileşenleri (oluklar ve dış cephe panelleri), ekstrüzyon (pencere ve kapı çerçeveleri), eşanjör parçaları ve kaplar (içecek kutuları) verilebilir (Davis, 1999).

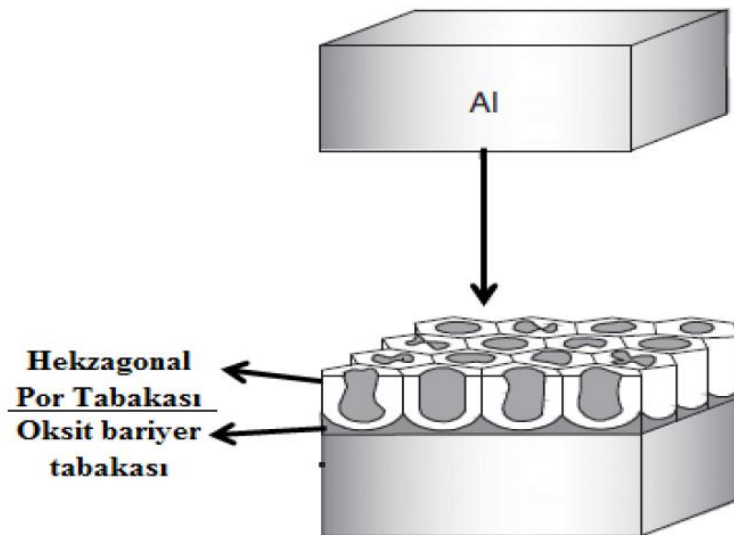
3.2 Anotlama

Tüm anotlama işlemlerinde temel reaksiyon, bir elektrolitik hücrede anot olarak bağlanan alüminyum metalinin alüminyum oksite dönüştürülerek yüzeydeki oksit filminin kalınlaştırılmasıdır (Totten ve MacKenzie, 2003). Anotlama işleminin şematik görünümü Şekil 3.1’de verilmiştir. Anotlama yönteminde işlemler sırasıyla; 1) mekanik ön işlem (kumlama vb), 2) yağdan arındırma, 3) asitle temizleme, 4) AC veya DC akımla anotlama ve 5) son işlem olarak da mühürlemedir (Gray ve Luan, 2002).



Şekil 3.1 Anotlama işleminin şematik görünümü (Yunus, Rahman ve Ramesh, 2012)

Kromik asit, sülfürik asit, oksalik asit, fosforik asit, borik asit ve bu asit karışımlarının bazıları anotlama işlemlerinde en yaygın kullanılan çözeltilerdir. Bu çözeltilerden kromik asit ve sülfürik asit endüstride yaygın olarak kullanılır. Sert anotlama işleminde sadece sülfürik asit veya katkılarıyla beraber kullanılır (Totten ve MacKenzie, 2003). Anotlamayla üretilen kaplamaların kalınlığı çözelti bileşimine bağlı olarak 5 μm 'den başlayıp 100 μm 'nin üzerine çıkabilmektedir (Henley, 1982). İnce anodik oksit kaplamalar özellikle boya ve organik filmlerin ön işlemlerinde tercih edilir (Totten ve MacKenzie, 2003).



Şekil 3.2 Alüminyum metalinin anodik oksidasyonu sonucunda oluşan altıgen şekilli oksit hücrelerin şematik görünümü

Anodik oksit filmi, metal-kaplama arayüzündeki bariyer oksit tabakadan ve bu tabakanın üzerindeki gözenekli oksit tabakadan oluşmaktadır. Kaplamanın gözenekli dış kısmı, her birinin merkezinde gözenek bulunan altıgen şekilli oksit hücrelerden oluşur (Şekil 3.2). Bu gözenekleri kapatarak alüminyumun çevresi ile reaksiyonuna engel olmak amacıyla oksit kaplama hafif asidik sıcak su, saf su, sıcak dikromat çözeltisi veya bir nikel asetat çözeltisi içinde mühürlenir. Bu kaplamaların atmosferik ve tuzlu suya direnci oldukça yüksektir (Davis, 1999).

Elektrolitik çöktürme yöntemine kıyasla anodizasyon yönteminde, altlık yüzeyi kimyasal dönüşüme uğratarak mevcut oksit tabakası kalınlaştırıldığı için üretilen kaplamaların yapışma mukavemeti daha yüksek olmaktadır. Oluşan kaplamalar sert ve aşınmaya dayanıklıdır ve belli bir dereceye kadar korozyon direnci sağlar. Ayrıca mikro-gözenekler içerdiği için sonradan yüzeye uygulanacak boya benzeri kaplamaların yapışma özelliğinin gelişmesinde de kullanılırlar (Yunus, ve diğer., 2012).

Anotlamadan önce yapılan mekanik ön işlemler nedeniyle altlık alaşımın yüzeyinde inklüzyon, gözenek ve yapısal hataların oluşması sonucunda korozyon eğilimi artabilmektedir. Bu yöntemin diğer dezavantajı ise alaşımın yorulma mukavemetinin kalın oksit filmlerinin uygulanmasıyla düşmesidir. Ayrıca yüzeyde oluşan çok sert ve kırılgan bir tabaka istenilen mekanik özellikleri sergileyemeyecektir (Gray ve Luan, 2002).

3.3 Dönüşüm Kaplama

Alüminyumun üzerine uygulanan elektrolitik kaplamaların birçoğunda, modifiye zinkat (çinko asidi) çözeltileri ile hazırlanan basit, ucuz ve güvenilir bir teknik olan kimyasal çinko daldırma işlemi kullanılır. Bu yöntem, anotlama yönteminin ön işlemlerinden ve standart daldırma işleminden daha ucuzdur. Alkali zinkat çözeltisindeki reaksiyonlar, alkali çözeltide alüminyumun elektrokimyasal çözünmesi ve çinko birikmesinden oluşmaktadır. Zinkat çözeltileri normalde çinko

oksit ve kostik soda içerir. Bu bileşenlerin oranı, daldırma süresi ve sıcaklığı zinkat filminin fiziksel durumu üzerinde büyük etkiye sahiptir (Davis, 1999).

3.4 Akımsız Kaplama

Uzay-havacılık ve elektronik endüstrisinde, elektrolitik kaplama uygulamak için elverişsiz şekildeki alüminyum kısımlara kimyasal olarak nikel kaplanır. Ancak akımsız kaplama maliyetli olduğu için, uygun olan durumlarda geleneksel elektrolitik kaplama tercih edilmektedir. Elektrolitik kaplamada olduğu gibi, akımsız kaplamada da kusur ve gözeneklerin varlığı, kaplamaya göre daha aktif olan alüminyum altlığın galvanik korozyonuna neden olabilir (Davis, 1999).

3.5 Elektrolitik Kaplama

Elektrolitik kaplamalar malzemeye aşınma veya erozyon direnci sağlarken elektrik iletkenliği, lehimleme ve sürtünme özelliklerini de geliştirir. Elektrolizle kaplanmış metal kaplamalar korozyona direnç sağlamak için kullanılmasına rağmen, anodik kaplamalar gibi diğer kaplamalar çoğu atmosferik ortamlarda korozyona karşı daha yüksek direnç sağlar ve bu sebepten çok daha yaygın olarak kullanılır (Davis, 1999).

Alüminyum metali oksijene karşı yüksek duyarlılığa sahip olduğu için üzerinde hızlı bir şekilde geçirgen olmayan oksit filmi oluşur ve bundan dolayı alüminyum esaslı malzemelerin yaygın olarak kullanılan daha ağır metallere kıyasla elektrolizle kaplanması oldukça zordur. Alüminyumun elektroliz yöntemiyle kaplanmasında kullanılan metaller alüminyuma kıyasla daha soy olduğu için kaplama içerisinde oluşacak boşluk benzeri kusurlar alüminyumun bölgesel galvanik korozyonuna neden olur (Davis, 1999).

3.6 Emaye

Görünümü iyileştirmek ve metal yüzeyini korumak için ürünlere uygulanan cam kaplamalardır. Boyadan farklı olarak cam kaplama altlık metaline eriyerek birleşir (Davis, 1999).

Alüminyum üzerine emaye uygulanması, alüminyum ve alaşımlarının yüksek termal genleşme oranı nedeniyle uygulanması zor ve sık kullanılmayan bir yöntemdir. Emaye kaplamada kullanılan temel malzemeler boraks, kuvars, feldspat florittir. Bunlar nitrik ve karbonat bileşikleri karışımları veya kurşun, nikel, kobalt ve antimon gibi metal oksit karışımlarından oluşur (Totten ve MacKenzie, 2003). Alüminyumun yüksek kurşun içeren emayeler ile kaplanması, asit ve hava koşullarına direnç ve iyi mekanik özellikler kazandırır. Fosfat emayeler genel olarak alkali ve sulu ortamlara dayanıklı değildir, ancak iyi asit direncine sahiptirler ve nispeten düşük sıcaklıklarda erirler. Baryum emayeler kurşun veya fosfat camları kadar düşük sıcaklıkta erime göstermezler, fakat iyi kimyasal dayanıklılık sergilerler. Tanklar ve kaplar, mimari paneller, pişirme kapları ve tabelalar dahil olmak üzere alüminyum ürünler; görünümü, kimyasal direnci veya hava koşullarına dayanıklılığı arttırmak için emayeyle kaplanabilir (Davis, 1999).

3.7 Buhar Biriktirme

Koruyucu kaplamalar sıvı fazdan farklı olarak gaz fazından üretilebilir. Yöntemin olumsuz etkileri daha azdır, ancak maliyetleri genellikle yüksektir. Buhar biriktirme yöntemiyle üretilen kaplamalar genel olarak metalik kaplamalardır (Gray ve Luan, 2002). Buhar biriktirme prosesi iki kategoride incelenir:

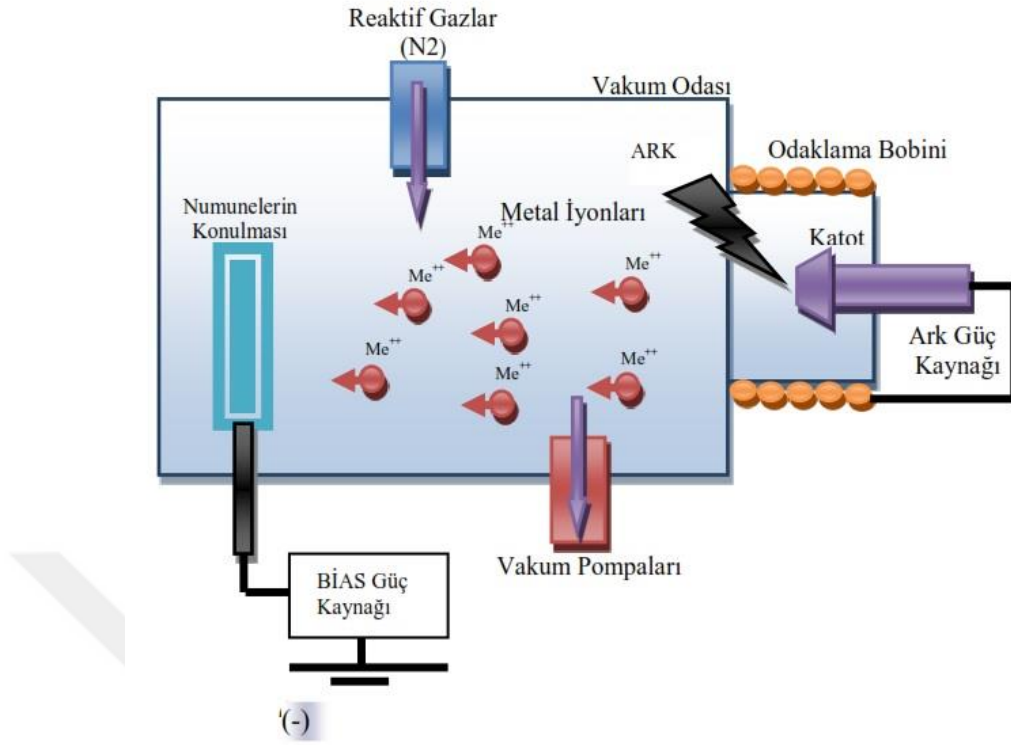
- Fiziksel Buhar Biriktirme (Physical Vapor Deposition/PVD)
- Kimyasal Buhar Biriktirme (Chemical Vapor Deposition/CVD)

3.7.1 Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD)

Bu yöntem; vakum altındaki malzeme atomlarının yüzeyden buharlaştırılarak veya sıçratılarak ayırmaya, daha sonrasında kaplanacak olan altlık malzeme yüzeyine biriktirilmesine (atomik veya iyonik) dayanır. PVD yönteminde kaplama malzemesi atomik, moleküler veya iyonik formda yüzeye iletilir, kimyasal olarak değil fiziksel olarak katı, sıvı ve gaz kaynağından elde edilir (Shibe ve Chawla, 2014).

PVD yöntemi; buharlaşma, saçılma ve iyon kaplama (iyon bombardımanı) şeklinde üç ana teknik içerir. Yoğun, sert bir kaplama oluşturur (Yunus, ve diğer., 2012).PVD işlemi, CVD işlemine kıyasla malzeme özelliklerini etkilemeden düşük sıcaklıklarda yapılır. Ayrıca, kaplamanın tamamlanmasından sonra mikro yapı ve ana malzemenin özellikleri etkilenmez (Shibe ve Chawla, 2014).

PVD teknikleri, buharlaştırma, sıçratma, plazma oluşturma teknikleri olarak üç grupta incelenebilir. Bu tekniklerin birbirinden farkı ise; farklı buharlaştırma yöntemleri uygulanması veya kaplanacak parçaya vakum odasına göre negatif potansiyel uygulaması (BIAS) ve plazma kullanımı gibi uygulamalardır. Yaygın olarak kullanılan Ark Püskürtme PVD sisteminin şematik gösterimi Şekil 3.3'de sunulmuştur (Aytaç ve Malayoğlu, 2018).



Şekil 3.3 Ark püskürtme PVD yönteminin şematik gösterimi (Aytaç ve Malayoğlu, 2018)

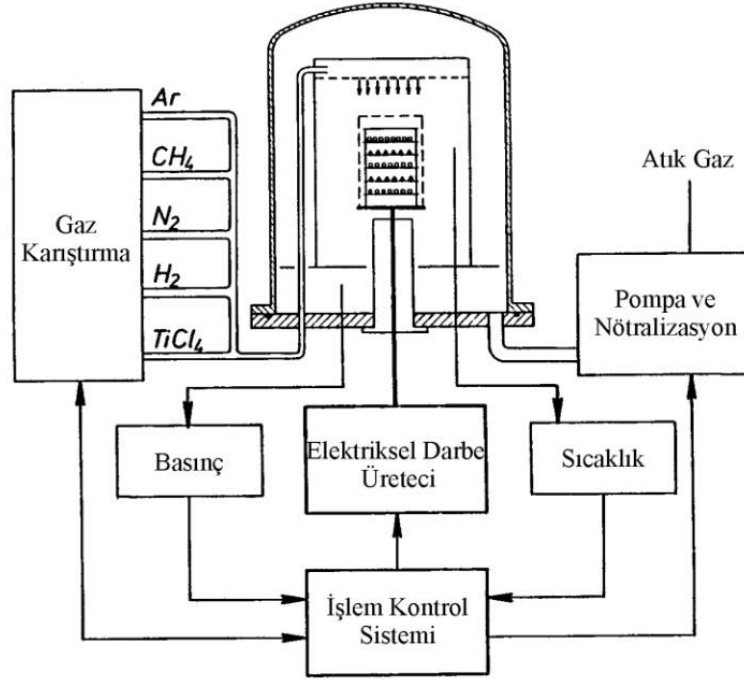
3.7.2 Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD)

Kimyasal buhar biriktirme (CVD), bir katının ısıtılmış bir yüzeyde gaz fazından kimyasal bir reaksiyon yoluyla biriktirilmesi olarak tanımlanabilir. Bu teknik; refrakter malzemelerin erime noktalarının altında biriktirilmesini, neredeyse teorik yoğunluğun elde edilmesini, tane büyüklüğü ve oryantasyonunun kontrolünü, atmosferik basınçta işlemi gerçekleştirmeyi ve yüksek yapışma mukavemeti elde edilmesini sağlar (Gray ve Luan, 2002).

Bu işlemde, termal enerji kaplama odasındaki gazları ısıtır ve biriktirme reaksiyonunu harekete geçirir, daha sonra bu reaktan gaz karışımı (gaz prekürsörleri ve reaktif buhar olarak da bilinen kaplama malzemesi karışımı) altlığa çarpar. Şekil 3.4’de CVD Prosesi şematik gösterimi verilmiştir (Yunus, ve diğer., 2012).

Bu proseste, fiziksel buhar biriktirme (PVD) yöntemine kıyasla görüş hattı sınırlı olmadığı için çok derin oyuklar, yüksek en boy oranlı delikler ve karmaşık şekiller

kaplanabilir. Elde edilebilecek yüksek biriktirme oranı nedeniyle, kalın kaplamalar üretilebilir. Ancak, CVD prosesi 600 °C sıcaklığın üzerinde termal kararlılığa sahip olan altlık malzemeler ile sınırlıdır. Bu işlemin diğer bir dezavantajı, kapalı bir sistemin kullanılmasını gerektiren kimyasal öncüllerin zehirli nitelikte olmasıdır (Gray ve Luan, 2002).



Şekil 3.4 Plazma destekli CVD yönteminin şematik gösterimi

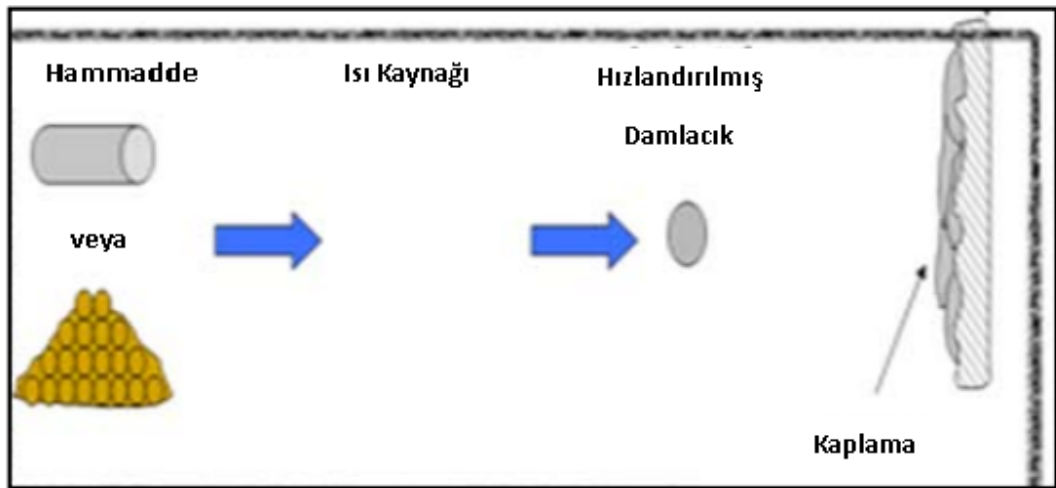
3.8 Termal Püskürtme Kaplama Metodu

Termal püskürtme teknolojisi, otomotiv endüstrisinde kullanılan alüminyum alaşımlı parçaların yüzey modifikasyonunda tercih edilmektedir (Totten ve MacKenzie, 2003). Termal püskürtme işlemleri Tablo.3.2’de gösterildiği gibi yanma ve elektriksel işlemler olarak sınıflandırılabilir (Shibe ve Chawla, 2014).

Tablo 3.2 Termal püskürtme prosesi

Termal Püskürtme Prosesi	
Yanma	Elektrik
Düşük Hızlı Alev Püskürtme (Tel veya Toz)	Plazma Püskürtme
Püskürtme Tabancası	Elektrik Ark Püskürtme
Yüksek Hızlı Hava Yakıtlı (HVOF) Termal Püskürtme	
Yüksek Hızlı Oksijen Yakıtlı (HVOF) Termal Püskürtme	

Termal püskürtme işleminin şematik görünümü Şekil 3.5'de verilmiştir. Termal püskürtme işleminde kaplanacak malzeme tel veya toz hammadde şeklinde kullanılmaktadır. Termal püskürtme kaplamaları, tamamen ergimiş veya kısmen erimiş halde püskürtülen damlacıkların yüzeye art arda çarpması, ardından yassılaşıp hızla soğuması ve yüzeyde katılaşması sonucunda oluşur. (Shibe ve Chawla, 2014).



Şekil 3.5 Termal püskürtme işlemi (Shibe ve Chawla, 2014)

Bu yöntemde, elektrik veya yanma ısısıyla eriyen neredeyse her türlü malzemenin kaplaması oluşturabilir. Termal püskürtme yöntemi sayesinde aşınmış veya hasar görmüş parçanın özelliklerini veya boyutlarını değiştirmeden yeniden kaplayarak işlev kazandırılabilir. Yöntemin en büyük dezavantajı ise işlemin görüş hattı olmasıdır ve özellikle kaplanacak yüzey püskürtme yönüne paralel uzanırsa küçük derin boşluklar kaplanamaz. Çoğu yüzey işleminde olduğu gibi, termal püskürtme kaplaması uygulanmadan önce yapışma mukavemetini artırmak için yüzey hem temizlenmeli hem de pürüzlendirilmelidir. Bu kaplamalar ile pürüzsüz bir

yüzey elde etmek için taşlama veya parlatma benzeri son işlem yapılması gereklidir. Bu tekniğin son bir dezavantajı, işlem sırasında toz, duman ve gürültünün ürettiği sağlık ve güvenlik sorunlarıdır (Gray ve Luan, 2002).

3.9 Kompozit Polimer Kaplamalar

Katı yağlayıcı içeren kompozit polimer kaplamalar, alüminyum alaşımlarının sürtünme katsayısının azaltılması, aşınma direncinin artırılması ve aşınma sırasındaki korozyonun önlenmesi için uygulanmaktadır. PTFE (Poli-Tetra-Floro-Etilen), grafit veya molibden disülfür (MoS_2) katı yağlayıcıları içeren çeşitli kaplama filmleri, motor pistonları gibi alüminyum parçaların sürtünmesini azaltmak ve yakıt tüketimini azaltmak için yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu uygulamayla sürtünme kuvvetinin %11 oranında azaldığı ve mil başına tüketilen yakıt miktarında %0,4 oranında iyileşme sağlandığı bildirilmiştir. Floro-polimer yaygın olarak kullanılan sürtünmeyi azaltan polimerik kaplama malzemesi olarak bilinir ve hafif yük uygulamaları için kullanılır. Kaplama işlemi genellikle ön temizleme işlemiyle başlar. Daha sonra yüzey durumuna bağlı olarak, yapışma mukavemetini artırmak için mekanik pürüzlendirme işlemi veya kimyasal ön işlemler uygulanır. Son aşama olarak kompozit polimer kaplama püskürtme yöntemiyle uygulanır ve ardından ısıtılma işlemine tabi tutulur (Totten ve MacKenzie, 2003).

3.10 Plazma Elektrolitik Oksidasyon

Yukarıda anlatıldığı üzere alüminyum alaşımların aşınma ve korozyon dayanımını geliştirmek için birçok teknik vardır. Fakat bu tekniklerin dezavantajları nedeniyle yüzey mühendisliğinde çevre dostu ve üstün yüzey özellikleri sunan yeni bir prosese ihtiyaç duyulmaktadır.

Plazma Elektrolitik Oksidasyon (PEO) tekniği, mikro ark oksidasyon (MAO), anodik kıvılcım biriktirme (ADS), anodik plazma oksidasyon (ANOF) gibi isimlerle anılmaktadır. Bunun nedeni ise aynı senelerde dünyanın farklı bölgelerinde çalışılmış olmasıdır. PEO yöntemi alüminyum, titanyum, zirkonyum gibi hafif

metallerin yüzeyinde seramik benzeri oksit tabakalar oluşturarak aşınma ve korozyon dayanımını artırmak için kullanılır. Bu teknikte çalışma parçası anot olarak alkali çözeltiye daldırılır ve yüzeyinde plazma deşarj oluşturmak için yüksek voltaj kullanılır. PEO prosesiyle ilgili detaylı bilgi Bölüm Dört'te verilmektedir.



BÖLÜM DÖRT

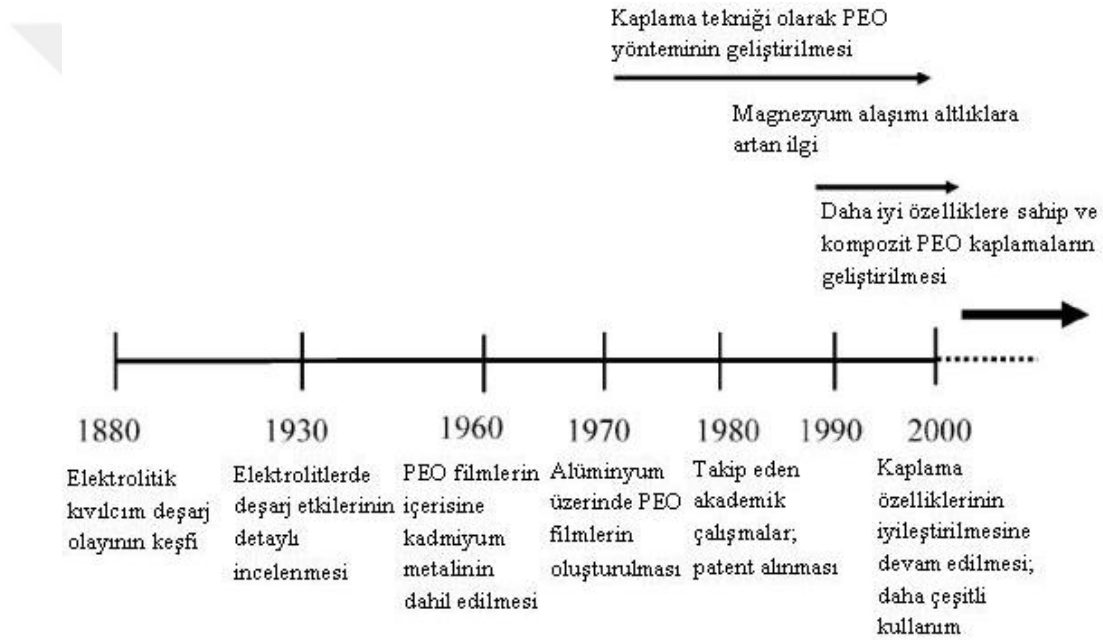
PLAZMA ELEKTROLİTİK OKSİDASYON

4.1 Plazma Elektrolitik Oksidasyon Tekniğinin Tarihçesi ve Gelişimi

Plazma elektrolitik oksidasyon (PEO), çeşitli yüksek voltaj elektrokimyasal işlemlerini tanımlamak için kullanılan ve “mikro ark oksidasyon”, “anodik kıvılcım biriktirme”, “mikroplazma oksidasyon” ve “plazma anotlama” ile aynı prosesi ifade eden genel bir terimdir. PEO, magnezyum, alüminyum ve titanyum gibi valf metallerin (üzerinde oksit tabakası oluştuğunda diyot veya doğrultucu gibi davranış gösteren metaller) yüzeyinde plazma destekli anodik oksidasyonu esas alarak seramik benzeri kalın oksit tabakaların oluşturulmasına imkan tanıyan çevre dostu bir yüzey kaplama teknolojisidir. PEO işlemi esnasında anotlamadan farklı olarak çok daha yüksek voltaj uygulandığı için anot yüzeyindeki oksit filminde dielektrik kırılma meydana gelir ve bunun sonucunda yüzeyde mikro boyutta plazma deşarjlar oluşur. Plazma deşarjların yüksek sıcaklığı sayesinde deşarj kanallarının çevresindeki amorf oksit malzemesi sinterlenerek mekanik özellikleri iyileştirilmiş daha yoğun ve kristalin fazlara dönüşür.

PEO kaplamaların geliştirilmesi için basitleştirilmiş bir zaman çizelgesi, Şekil 4.1’de gösterilmektedir (Walsh ve diğer., 2009). Metallerin anotlanması sırasında deşarj olayı Sluginov tarafından bir asırdan daha önce keşfedilmiş ve 1930’larda Gunterschultze ve Betz tarafından detaylı bir şekilde çalışılsa da, pratik olarak 1960’larda, McNiell ve Gruss tarafından kullanılmıştır. McNiell ve Gruss, potasyum niyobat içeren sulu çözelti içinde kadmiyum anot üzerine kadmiyum niyobatu çökeltmek için kıvılcım deşarjı yöntemini kullandı. 1970’li yıllarda Markov ve arkadaşları tarafından da, ark deşarjı içeren anodik oksitleme yöntemiyle alüminyum anot üzerine çalışmalar yapıldı. Daha sonra bu teknik geliştirilerek Markov ve arkadaşları tarafından ‘mikro ark oksidasyon’ olarak adlandırıldı. 1980’lerde, Rusya’da Snezhko ve arkadaşları, Markov ve arkadaşları, Fyedorov ve arkadaşları, Gordienko ve arkadaşları, çeşitli metaller üzerinde oksit biriktirme için plazma deşarj kullanımını daha ayrıntılı olarak incelemiştir. Almanya’da Kurze ve arkadaşları

tarafından sanayi uygulamaları için ilk defa kullanıldığı belirtilmiştir (Yerokhin, Nie, Leyland, Matthews ve Dowey, 1999). 1970’lerde ve 1980’lerde, alüminyum alaşımları üzerinde koruyucu oksit tabaka sağlamak için PEO yöntemi kullanılmıştır. Hafif metallerin PEO kaplanması konusundaki öncü çalışmaların çoğu, Rusya’daki araştırmacılar tarafından gerçekleştirildi. 1970’lerden bu yana PEO teknolojisine uluslararası katkılar yapılmıştır. 1980’lerde PEO teknolojisinde uluslararası faaliyetlerin devam ettiği görüldü ve son yirmi yılda PEO’nun yüzey mühendisliği uygulamasına doğru ilerlediği görüldü. Günümüzde PEO güç kaynakları ve hafif alaşımların PEO yöntemi ile kaplanması konusundaki çalışmalar yapılmaktadır (Walsh ve diğer., 2009; Yerokhin ve diğer., 1999)

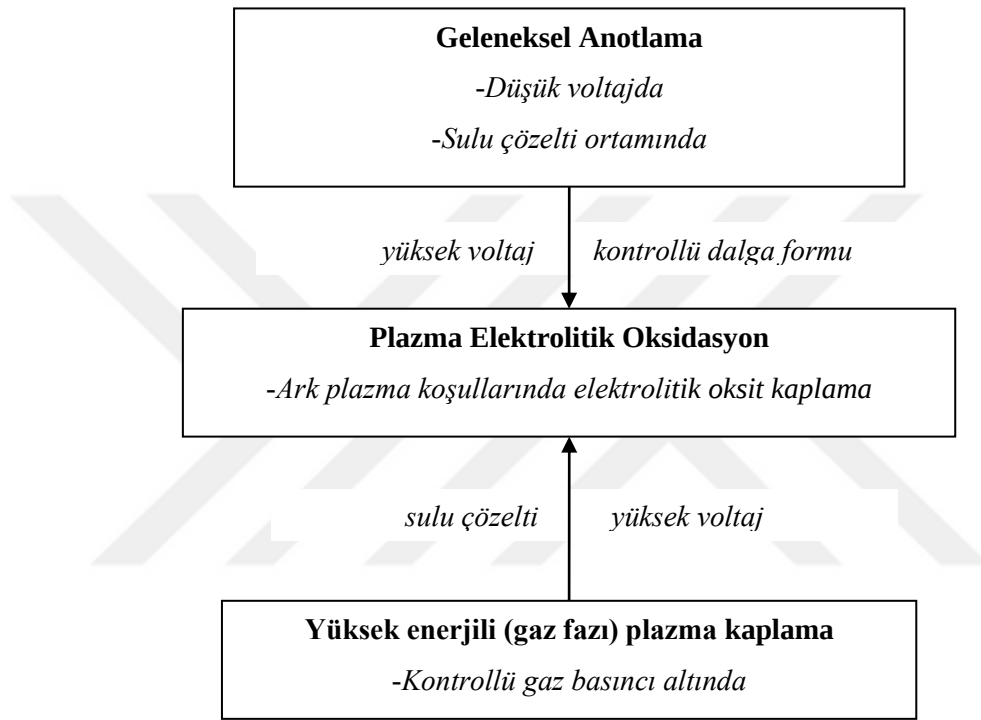


Şekil 4.1 PEO kaplamaların gelişimini gösteren basitleştirilmiş zaman çizelgesi (Walsh ve diğer., 2009)

4.2 PEO ve Anotlama Yöntemlerinin Karşılaştırması

PEO yöntemi anotlamaya kıyasla daha yakın zamanda geliştirilen bir yüzey mühendisliği teknolojisidir. Anotlama, geleneksel olarak doğru akım (DC) elektrolizi kullanılarak yapılır. İş parçası, güç kaynağına anot olarak bağlanıp asit çözeltisi içerisinde (sülfürik asit, en yaygın kullanılan) gerçekleştirilir. Anotlamadan farklı olarak PEO yönteminde, yüksek voltajda çalışan alternatif akım (AC) veya doğru

akım güç kaynağı kullanılarak alkali çözeltilerde kaplama işlemi yapılır. Şekil 4.2’de belirtildiği gibi yüksek voltaj uygulaması gerektiren PEO işlemi, sulu çözeltilerde ve düşük voltajda uygulanan anotlama işlemi ile kuru şartlar altında kontrollü bir gaz basınç odasında gerçekleştirilen yüksek enerjili plazma kaplaması arasında bir teknoloji olarak gösterilebilir. PEO’nun geleneksel DC anotlamaya kıyasla genel özellikleri Tablo 4.1’de vurgulanmıştır (Walsh ve diğer., 2009)



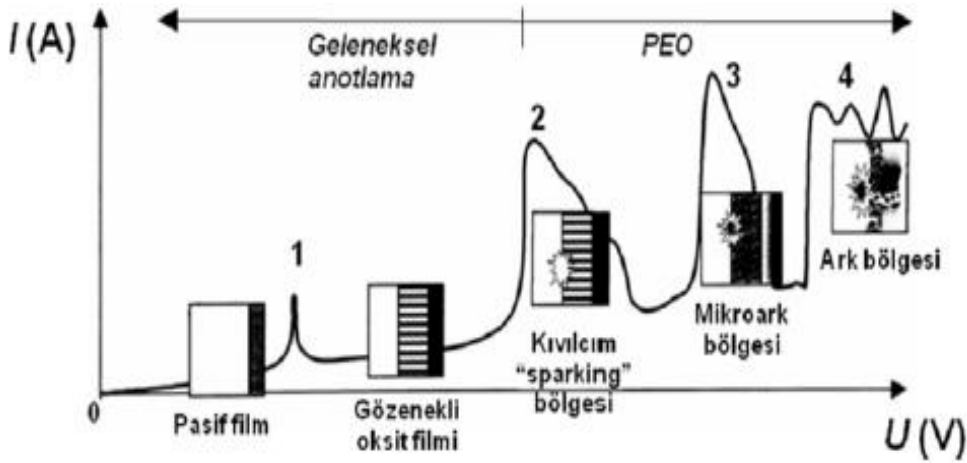
Şekil 4.2 PEO ve diğer benzer kaplama yöntemleri arasındaki ilişki (Walsh ve diğer., 2009)

Tablo 4.1 Geleneksel DC anotlama ve PEO kaplama tekniği arasındaki genel karşılaştırma

Özellik	Geleneksel DC anotlama	PEO teknikleri
Uygulanan voltaj, V	20–80	120–300
Akım yoğunluğu, A dm ⁻² ,	<10	<30
Yüzey ön işlem	Kritik	Daha az kritik
Yaygın kullanılan çözeltiler	Sülfürik, kromik veya fosforik asit	Nötr/alkali, pH 7-12 çözeltiler
Maksimum ölçek	> günlük 1000 m ²	< günlük 10 m ²
İntermetalik içeren alaşımları kaplama kabiliyeti	Nispeten zayıf	Gelişmiş
Oksit kalınlığı, µm	<10	<200
Sertlik	Orta dereceli	Nispeten yüksek
Alt tabakaya yapışma	Orta dereceli	Çok yüksek
Sıcaklık kontrolü	Kritik	Çok önemli değil

4.3 Akım-Voltaj Karakteristikleri

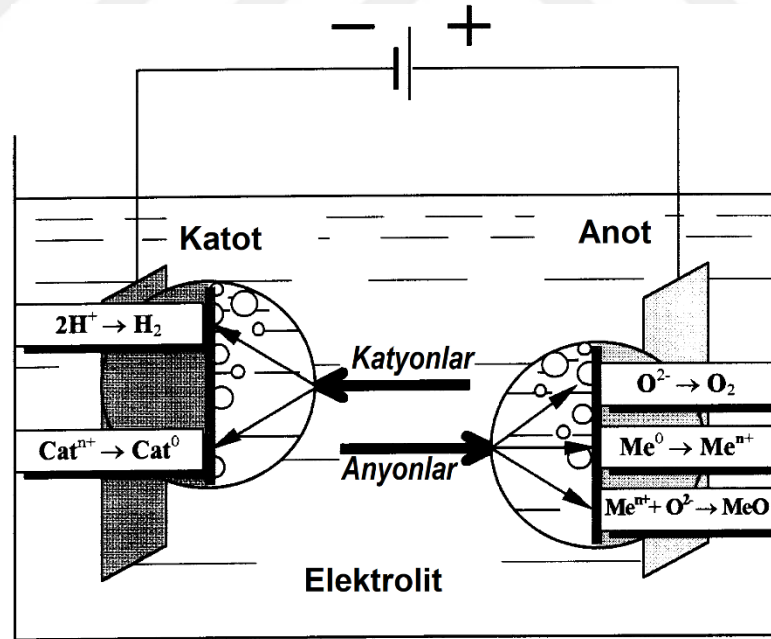
PEO yönteminin genel akım-voltaj karakteristiği Şekil 4.3’de detaylı olarak gösterilmiştir. Şekilde görüldüğü üzere 1 noktasına kadar metal yüzeyindeki pasif film tabakası Ohm kurallarına uygun davranış sergiler ve bu noktadan sonra çözünmeye başlar. Pratikte bahsi geçen çözünmeye başladığı değer korozyon potansiyeline tekabül etmektedir. 1-2 aralığında yeniden pasifleşme ile gözenekli oksit tabakası oluşur, bu aralıkta voltaj düşüşü meydana gelir. 2 noktasında elektrik alan kuvveti kritik değeri aşar ve bu değerin üstünde darbe ve tünelleme iyonlaşması sebebiyle oksit film kırılır. Oksit film yüzeyinde hızlıca hareket eden parlak kıvılcımlar meydana gelir ve bu durum büyümeye yardımcı olur. 3 noktasında darbe iyonlaşması, termal iyonlaşma süreçleri nedeniyle daha yavaş ancak büyük arkdeşarjları görülür. 3-4 aralığında kalınlaşmış oksit filmin büyük bir kısmında negatif yük artışıyla birlikte termal iyonlaşma engellenir. Bölge 4’de mikro-arkların gücü artar metal içerisine ilerler ve filmin termal olarak kırılmasına yol açarak hasara sebebiyet verebilirler. 2 noktasındaki voltaj değerleri geleneksel anotlamayı temsil eder ve PEO yöntemi daha yüksek voltaj değerlerinde yapılır (Tekin, Çakmak ve Malayoğlu, 2008).



Şekil 4.3 PEO yönteminin genel akım voltaj-karakteristiği

4.4 Plazma Elektrolitik Oksidasyon Ekipmanları

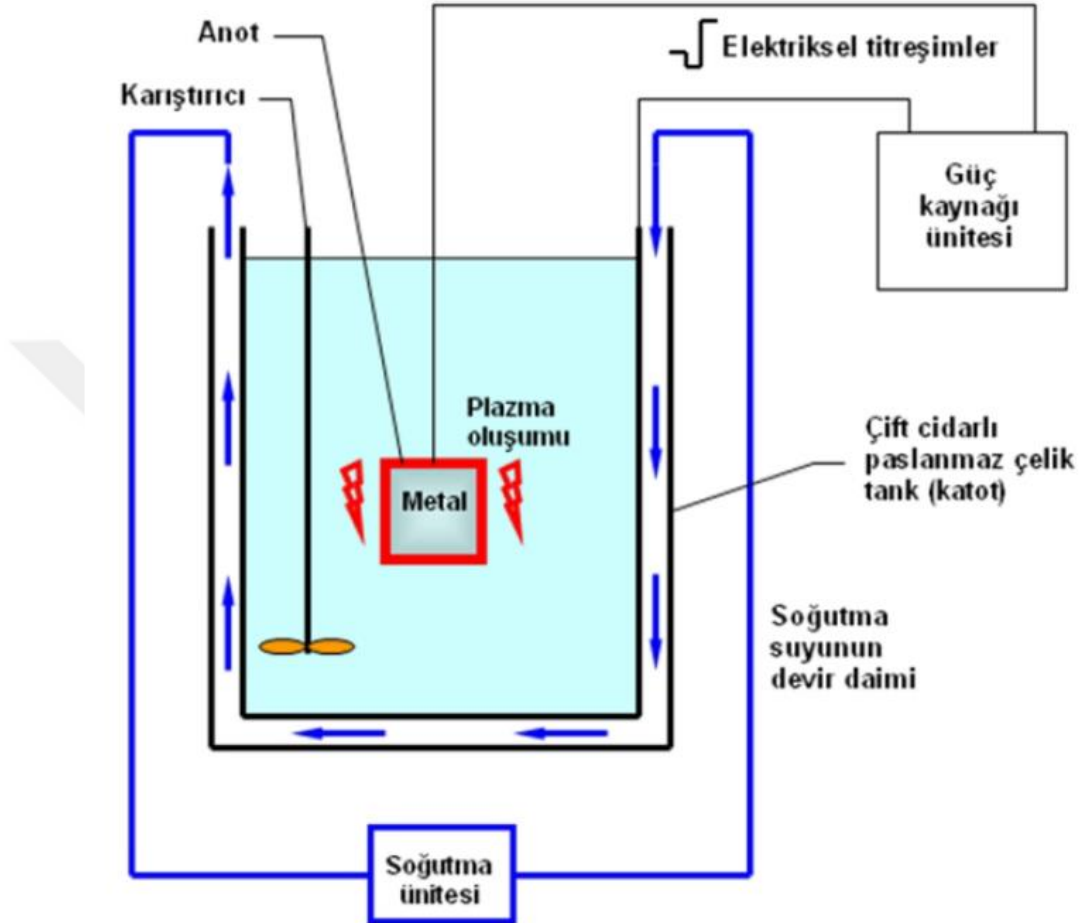
Plazma elektrolitik oksidasyon geleneksel anotlama işleminden geliştirilmiştir. Bundan dolayı anotlama ve plazma elektrolitik oksidasyon ekipmanları aşırı benzerlik göstermektedir. Sulu çözeltilerin elektrolizinin birkaç elektrot ile yapıldığı bilinmektedir (Şekil 4.4). Özellikle, anot yüzeyinde gaz halindeki oksijenin açığa çıkması ve/veya metal oksidasyonu gerçekleşir. Metalin kimyasal aktivitesine bağlı olarak oksidasyon işlemi, ya yüzeyde metalin çözünmesine ya da oksit filmi oluşumuna yol açabilmektedir. Katodik yüzey üzerinde ise hidrojen ve/veya kation indirgenmesinin açığa çıkması gerçekleşir. Geleneksel bir elektrolitik işlem incelendiğinde (örneğin elektrolizle kaplama, elektrokimyasal işlem, anotlama vb.), elektrot prosesi genellikle elektrot-elektrolit ara yüzünün çift yüklü bir tabakadan oluşan tek bir faz sınırına sahip iki fazlı sistem (yani metal-elektrolit veya oksit elektrolit çift) ile temsil edilebildiği basitleştirilmiş bir model çerçevesinde değerlendirilir (Yerokhin ve diğer., 1999).



Şekil 4.4 Sulu çözeltilerin elektrolizinde elektrot prosesleri (Yerokhin ve diğer., 1999)

PEO yönteminde kullanılan sistem Şekil 4.5’de gösterilmektedir. Hava ortamında yüzeyinde kararlı oksit tabakası oluşturan metal, güç kaynağına anot olarak bağlanır. Genellikle paslanmaz çelikten üretilen tank, devreyi tamamlamak üzere katot olarak

görev yapar. Sıvı çözeltiye gerekli olan homojenliği sağlamak için karıştırıcı kullanılır. Metal yüzeyindeki plazma oluşumundan kaynaklanan sıcaklık artışlarını engellemek için soğutma ünitesi kullanılır (Tekin ve diğer., 2008).



Şekil 4.5 Plazma elektrolitik oksidasyon kaplamaları için kullanılan ekipman (Tekin ve diğer., 2008)

PEO kaplamaları alanındaki araştırmalar, iki ana çalışma parametresine odaklanma eğilimindedir;

- (i) akım modu (güç kaynakları) seçimi
- (ii) elektrolit seçimi

4.5 PEO Prosesinde Kullanılan Güç Kaynakları

PEO yönteminde farklı tipde güç kaynakları kullanılmaktadır. Bunlar doğru akım, titreşimli doğru akım, dengelenmemiş alternatif akım ve heteropolar titreşimli akım tipinde güç kaynaklarıdır (Yerokhin ve diğer., 1999).

Uygulanan sabit akım, kontrol kolaylığı nedeniyle en yaygın kullanılan yöntemdir, ancak eksiklikleri olabilir; sınırlı yoğun oksit kalınlığı, kaba ve gözenekli mikro yapılara yol açabilir. Bu durumda korozyon dayanımı olumsuz yönde etkilemektedir. Kıvılcım deşarj davranışını, kaplama mikro yapısını, oksit kaplama kalınlığını, kompozisyonu ve yüzey özelliklerini geliştirmek için diğer akım dalga formları da araştırılmıştır. Örnek olarak; plazma deşarj şiddetini yükseltip oksit kaplamanın büyüme hızını artıran pozitif ve negatif akımlı darbeli polarizasyon, alternatif akım modu, serbestçe düşürülen akım ve kademeli düşürülen sabit akım verilebilir. Her iki düşürülen akım modu, oksit kaplamanın morfolojisini önemli ölçüde artırabilir, bu da iyileştirilmiş bir kaplama performansı sağlar (Walsh ve diğer., 2009).

4.5.1 Doğru Akım Güç Kaynakları (DC)

PEO işlemini kontrol etme olasılığı, yüzey deşarj özelliklerini düzenlemede zorluklar nedeniyle sınırlıdır. Bu nedenlerden dolayı, DC güç kaynakları yalnızca basit şekilli bileşenler ve ince kaplamalar için kullanılır (Yerokhin ve diğer., 1999).

4.5.2 Titreşimli Doğru Akım Güç Kaynakları

Titreşimli doğru akım uygulaması, işlemin kontrollü bir şekilde kesilmesine izin verir ve dolayısıyla arkın yüzeydeki süresi ayarlanabilir. Aynı zamanda titreşim formu da değiştirilebilir. Bu özelliklerin her ikisi de işlem sırasındaki ısı koşullarının kontrol edilmesini ve kaplama kompozisyonun yapısının değişmesini sağlar. Titreşimli akım kaynağı kullanımı, elektriksel olarak yüklü bir çift tabakanın

oluşumu dolayısıyla elektrot yüzeyinin ek polarizasyonuna sebep olabilir.(Yerokhin ve diğer., 1999).

4.5.3 Dengelenmemiş Alternatif Akım Güç Kaynakları

Elektrotun ilave polarizasyonu, alternatif akım güç kaynakları uygulanarak önlenabilir, bununla birlikte ark kesintisi yoluyla geliştirilmiş proses kontrolü olasılığı korunur. Ayrıca, dengesiz alternatif akımın yani farklı genliklere sahip pozitif ve negatif alternatif bir akımın uygulanması, kontrol edilen kaplama çökmesi aralığının uzatılmasını mümkün kılar (Yerokhin ve diğer., 1999).

4.5.4 Heteropolar Titreşimli Güç Kaynakları

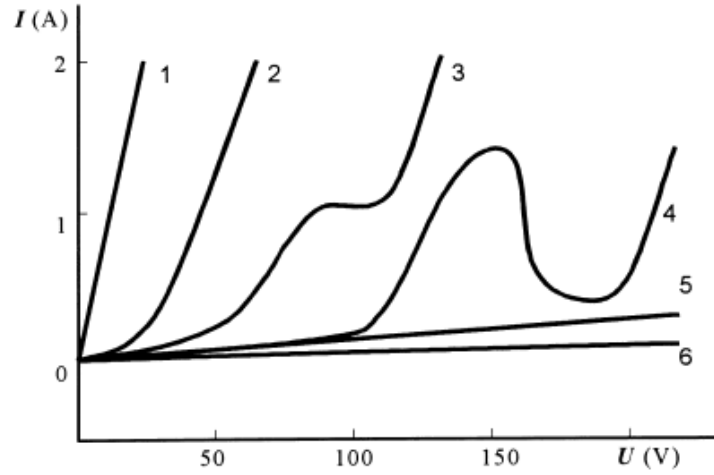
Daha yüksek güç ve/veya frekans aralığı sağlamak için heteropolar titreşimli güç kaynakları kullanılabilir. Bunlar, tersinir tristör veya transistör dönüştürücülere dayanır. Dikdörtgen veya kesikli sinüzoidal darbe şekillerinin üretilmesine rağmen, transistörler, programlanmış darbe şekillerinde, genliklerde ve sürelerde ilave esneklik sunar (Yerokhin ve diğer., 1999).

4.6 PEO Prosesi için Elektrolit Seçimi

PEO kaplamalar için son derece geniş aralıkta elektrolit bileşimleri kullanılmıştır. Elektrolit bileşimleri genellikle biriken oksit kaplamanın bileşimini etkileyebilir ve malzemenin kıvılcım voltajını değiştirebilir (Yerokhin ve diğer., 1999).

PEO prosesinin gerçekleştirilmesi için metal-elektrolit seçiminin dikkatlice yapılması gerekir. Elektrolit seçimi, metal pasifleşmesi incelemek için yaygın olarak kullanılan polarizasyon testi verilerine göre gerçekleştirilebilir. Alüminyum alaşımları üzerindeki oksit kaplamaların üretiminde kullanılabilecek elektrolitler 6 grupta incelenir ve Şekil 4.6'te bu gruplar görsel olarak sunulmuştur: (Yerokhin ve diğer., 1999; Tekin ve diğer., 2008).

- 1.Alüminyumun hızlı çözünmesini sağlayan tuz çözeltileri: NaCl, NaClO₃, NaOH, HCl, NaNO₃
- 2.Alüminyumun yavaş çözünmesini sağlayanlar: H₂SO₄, (NH₄)₂S₂O₈, Na₂SO₄
- 3.Dar voltaj aralığında metal pasifleşmesi sağlayan elektrolitler: Sodyum asetat ve fosforik asit
- 4.Karmaşık davranış sergileyen florür elektrolitler: KF, NaF
- 5.Metalin hafif pasifleşmesini sağlayan elektrolitler
- 6.Metalin güçlü pasifleşmesini sağlayan elektrolitler: borik asitler, karbonik ve fosforik asit tuzları, inorganik polimerler (örneğin silikatlar, alüminatlar, tungstat, molibdat) ve alkali metallerin fosfatları



Şekil 4.6 Alüminyumun PEO işlemi için test edilen farklı çözeltilerin akım-voltaj ilişkisi. Anodik polarizasyon, (1) hızlı metal çözünmesi, (2) yavaş metal çözünmesi, (3) dar voltaj aralığında metal pasifleşmesi, (4) geniş pasifleşme aralığı ile karmaşık davranış

4.7 PEO Yönteminin Uygulama Alanları

PEO kaplamalar mükemmel aşınma, sürtünme, korozyon ve termal özellikleri sayesinde tekstil makinelerinde, havacılık parçalarında ve gaz / yağ çıkarma ve arıtma makinelerinde kullanılmaktadır (Yerokhin ve diğer., 1999). PEO yönteminin geniş uygulama alanı, altlık üzerindeki oluşan geliştirilmiş kimyasal ve fiziksel özellikler sağlayan sert oksit kaplamasıyla ilişkilendirilir. PEO yönteminin yüzey özelliklerine katkısı;

- i.aşırı sertlik, aşınma ve korozyon direnci,
 - ii.son katmanlar (örn. boyalar ve polimerler) için uygun yapışma yüzeyi oluşturması,
 - iii.termal bariyer kaplamalar ve ısı dağıtıcılar için ısıl direnç
 - iv.hücre büyümesi için biyouyumluluk ve implant entegrasyonu özelliği
 - v.elektriksel yalıtım için dielektrik özellikler, kapasitörler
- olarak özetlenebilir (Walsh ve diğer., 2009).

4.8 Parçacık Takviyeli PEO Kaplamalar

Son zamanlarda alüminyum ve alüminyum alaşımlarının PEO yöntemi ile kaplamasında önemli gelişmeler olmasıyla birlikte, deneysel çalışmalarda kaplamaların mikroyapısı, mekanik özellikleri, aşınma ve korozyon dirençleri araştırılmıştır. Nanoparçacık takviyeli PEO kaplamaların uygulanmasına yönelik güncel çalışmalar Tablo 4.2’de verilmiştir. Tablo 4.2’de numaralandırılmış makaleler kaplama parametreleri, nanoparçacık tipleri ve yapılan deneyler verilmiştir. Bu makaleler aracılığıyla nanoparçacıkların kaplama özelliklerine etkisi kısaca açıklanacaktır.

1 numaralı çalışmada; PEO yönteminde SiO_2 ve ZrO_2 nanoparçacıkların kullanılması sayesinde mikro gözeneklerin ve çatlakların azaldığı ayrıca korozyon direncinin geliştiği tespit edilmiştir. Mikroyapısal analizler göre, nanoparçacıkların çatlakları doldurma ve kaplamalardaki gözenekleri tıkama eğiliminde olduğundan söz edilmiştir. Gözenekliliğin, SiO_2 ya da ZrO_2 nanoparçacıkları dahil edildiğinde ~%2,62, her iki nanoparçacık birlikte kullanıldığında %7.61 oranında azaldığı gözlenmiştir. Buna göre, nanoparçacıkların birleştirilmesiyle kaplamanın korozyon direncinin geliştiği, nanoparçacıkların kaplamaların mikroyapısal özelliklerini değiştirebildiği öne sürülmüştür. Özetlemek gerekirse her iki nanoparçacığın birlikte kullanımı, mikrogözenekleri ve çatlakları doldurucu olarak etki ettiği bunun sonucunda mikroyapısal kusurları en aza indirdiği belirlenmiştir. (Fatimah, Kamil, Kwon, Kaseem ve Ko, 2017).

Tablo 4.2 Nanoparçacık ilaveli PEO yöntemi ile uygulanmasına yönelik güncel çalışmalar

No	Malzeme	Tip	Akım Yoğunluğu	Süre(dk.)	Nanoparçacık	Çözelti	Yapılan Test
1	6061 Al	AC	130 mA/cm ²	10	SiO ₂ -ZrO ₂	5,6 g/l KOH, +2,12g/l K ₃ PO ₄	Korozyon
2	AZ31B Mg	DC	27,5 A/cm ²	5,10,15,20	WC	4 g/l Na ₃ PO ₄ .12H ₂ O, +1,5g/l KOH	Korozyon, Aşınma testi
3	7075 Al	AC	100mA/cm ²	5	MoO ₂ - ZrO ₂	6g/l KOH + 4g/l Na ₂ SiO ₃	Korozyon
4	7075 Al	DC	150mA/cm ²	10	Al ₂ O ₃ - ZrO ₂	3 g/l Na ₂ SiO ₄ + 6g/l KOH	Korozyon
5	7075 Al	DC	150mA/cm ²	10	CeO ₂	3g/l Na ₂ SiO ₄ +6g/l KOH	Tuz Püskürtme, Kazıma testi, Korozyon,
6	7075 Al	Darbeli- akım modu	5,6A/dm ²	60	TiO ₂	10g/l Na ₂ SiO ₃ +2g/l KOH+ 3g/l TiO ₂ + 3g/lNa ₂ WO ₄	Korozyon
7	7075 Al	DC	150mA/cm ²	60	TiO ₂	10g /l Na ₂ SiO ₃ +2g/l KOH	Korozyon, Nanoindentasyon Sertlik Testi
8	7075 Al	Tek ve çift kutuplu	5,6A/dm ²	60	TiO ₂	10g/l Na ₂ SiO ₃ +2g/l KOH	Korozyon,
9	6063 Al	DC	15A/dm ²	60	TiO ₂	1g/l KOH+ 10g/l Na ₂ SiO ₃	Vickers Mikro Sertlik, Kazıma Testi
10	Ti	-	15, 30A/dm ²	20	CeO ₂	3g/l KOH+ 6g/lNa ₂ SiO ₃	Korozyon, Vickers Mikro Sertlik
11	Ti	-	-	5,1	ZrO ₂	5g/l Na ₃ PO ₄ .12H ₂ O	Mikro Sertlik
12	Al (%99,5)	DC	150mA/cm ²	15	TiO ₂	4g/l Na ₂ SiO ₃ .5H ₂ O	Fotokatalitik Aktivite Testi
13	7075 Al	-	200mA/cm ²	15	CNT	0,08mol/lNa ₂ SiO ₃	Korozyon
14	Saf Mg	AC	200mA/cm ²	40	ZrO ₂	0,025 M Na ₂ SiO ₃ .5H ₂ O+0,05M KOH	Mikroyapı İncelemesi
15	AZ31 Mg	Çift kutuplu	0,22; 0,09 A/cm ²	1,3,10,20	SiC	12g/lNa ₂ SiO ₃ .9H ₂ O+15g/l(NaPO ₃) ₆	Aşınma testi, Korozyon

2 numaralı çalışmada; aşınma ve elektrokimyasal testlerin sonucuna göre WC nanoparçacık ilavesiyle oluşturulan kaplamaların aşınma ve korozyon direncinin daha iyi olduğu ortaya çıkmıştır. Buna ek olarak, kaplama süresinin arttırılmasıyla kaplamaların aşınma ve korozyon davranışlarının geliştiği belirtilmiştir. Kaplama kalınlığı arttıkça, PEO kaplamaların yük taşıma kapasitelerinin artması nedeniyle aşınma direncinin geliştiği belirtilmiştir (Nasiri Vatan, ve Adabi, 2017)

3 numaralı çalışmada; 7075 alüminyum alaşımı üzerinde MoO_2 ve ZrO_2 parçacıkları çözeltiye eklenerek PEO kaplamalar üretilmiştir. PEO işlemi sırasında Na_4MoO_4 metal tuzunun dekompozisyonu sonucu MoO_2 parçacıkların yapıya dahil olduğu, ancak ZrO_2 parçacıkların elektroforesis ve ergimiş Al_2O_3 malzemeye fiziksel karışması sonucunda kaplama yapısına katıldığı ortaya çıkmıştır. Potansiyodinamik polarizasyon testlerinin sonuçlarına göre, oksit filmine dahil edilen MoO_2 ve ZrO_2 partiküller yapısal kusurların bastırılmasında önemli bir rol oynadığı için korozyon direnci artmıştır (Kaseem, Lee ve Ko, 2016).

4 numaralı çalışmada; $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{m-ZrO}_2$ nanoparçacık ilaveli PEO kaplamaların AA7075'in üzerinde üretimi, korozyon direncinin arttırılması ve stearik asit / miristik asit yüzey işlemi kullanılarak hidrofobik bir üst tabaka oluşturulması gerçekleştirilmiştir. Kaplama kalınlığının nanoparçacıkların eklenmesiyle arttığı ve en yüksek $26 \pm 1 \mu\text{m}$ kalınlığının sadece $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ nanoparçacık ilave edilen PEO kaplamasında elde edildiği gözlenmiştir. Elektrokimyasal çalışmalara göre $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ve m-ZrO_2 ilaveli numunelerin, nanoparçacık ilavesiz PEO kaplanmış numuneden $\approx 10^4$ kat daha düşük korozyon akım yoğunluğu sergilediği ortaya koyulmuştur. Nanoparçacık takviyeli PEO kaplamanın ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ve m-ZrO_2 içeren kaplamalar) tuz püskürtme testinde 336 saat dayandığı belirtilmiştir. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ takviyeli PEO kaplamanın dielektrik kırılma potansiyeli, m-ZrO_2 takviyeli PEO kaplamadan çok daha yüksek olduğu belirtilmiştir. Bu durumun kaplama yüzeyinde kararlı $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ nanoparçacıklarının entegrasyonundan kaynaklanabileceği belirtilmiştir. Stearik asit ile modifiye edilmiş $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ takviyeli numune en yüksek E_{corr} değeri (763 mV) ve en düşük i_{corr} değerini ($2,93 \times 10^{-6} \mu\text{A}/\text{cm}^2$) sergilemiştir. Stearik asit ile modifiye edilmiş $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ takviyeli PEO numuneleri, miristik asit ile modifiye edilmiş $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

takviyeli PEO numunelerine göre daha yüksek korozyon koruması sağlamıştır. Bu durum, aşındırıcı klor iyonlarının kaplamalara sızmasını engelleyen numunenin kapalı gözenek morfolojisine bağlanmıştır. Sert ve kararlı α -Al₂O₃ nanoparçacıklarının eklenmesi ve ardından stearik asit muamelesi ile hidrofobik modifikasyonun yapılması, NaCl koşullarında havacılık uygulaması için kullanılan 7075 alüminyum alaşımı için mükemmel bir korozyon koruması sağladığı belirtilmektedir (Arunnelliappan ve diğer., 2018).

5 numaralı çalışmada; pasif korozyon koruması ve aktif korozyon koruması sağlamak için PEO ve EPD (elektroforetik biriktirme) yöntemleri birleştirilerek AA7075 altlığın üzerinde kaplama çalışması yapılmıştır. Bu çalışma, ilk kez PEO yöntemini EPD ile birleştirerek AA 7075 üzerinde Al₂O₃-CeO₂ kompozit kaplamanın geliştirildiğini bildirmiştir. PEO tarafından oluşturulan Al₂O₃ filmi ile pasif koruma ve EPD tarafından kaplamaya dahil edilecek inhibitör CeO₂ malzemesi ile aktif koruma sağlandığı belirtilmiştir. Üretilen kaplamaların korozyon davranışı incelendiğinde, CeO₂ takviyeli PEO-EPD kompozit kaplamasının PEO kaplamasıyla kıyaslandığında 10³ kat daha yüksek polarizasyon direnci (R_p) ve 10³ kat daha düşük i_{corr} değerlerini sergilediği ortaya çıkmıştır. PEO-EPD yöntemi ile üretilen Al₂O₃-CeO₂ kompozit kaplaması 336 saat boyunca tuz püskürtme testinde güvenilir bir şekilde kaldığı belirtilmiştir. CeO₂ nanoparçacıklarının kullanılması, korozyon direncindeki iyileşmenin yanı sıra, kaplama-altlık sisteminin yapışma kuvvetini arttırmıştır. Bu sonuçlar, PEO-EPD yöntemi ile kaplanan Al₂O₃/CeO₂ kompozitinin, havacılık alüminyum alaşımının 7075 etkin korozyon korumasını sağlamak için güvenilir bir yöntem olduğunu ve kromat dönüşüm kaplamalarının alternatifi bir kaplama işlemi olması öngörüldüğünü kanıtlamıştır (Arunnelliappan, Ashfaq, Ramakrishna ve Rameshbabu, 2016).

6 numaralı çalışmada; darbeli akım rejimlerinin, hem titanyum oksit parçacıkları hem de sodyum tungstat içeren çözeltilerde AA7075 alaşımı üzerinde oluşturulan PEO kaplamaların mikroyapı ve korozyon performansları üzerine olan etkisi incelenmiştir. Katkı maddesi olarak TiO₂ nanoparçacıkları (30 nm) içeren ve sodyum tungstat ilave edilerek hazırlanan elektrolit içerisinde, üç farklı akım dalga formu

(Katodik çevrim; %0, %20 ve %40) kullanılarak PEO kaplamalar üretilmiştir. Elektrolite sodyum tungstat eklenmesi PEO yönteminin tüm aşamaları sırasında voltajı düşürmüştür. PEO yönteminde tungstat iyonlarının katkısı ve daha yüksek katodik çevrim kullanılması sonucunda daha az gözenekli bir morfoloji ortaya çıkmıştır. Katodik çevrim artırıldığında, kaplamaların büyüme hızı da artmıştır. Dalga formunun katodik çevrimi, sadece kaplamaların morfoloji ve gözenek yapısını değil aynı zamanda kaplamaların kimyasal bileşimini de değiştirmiştir. Bipolar dalga formunda kaplanan numuneler tek kutuplu dalga formu ile elde edilenden daha iyi korozyon performansı göstermiştir. Bipolar dalga formları tarafından büyütülen kaplamalar pasif davranış göstermiştir. Daha geniş katodik çevrim uygulanan kaplama için, polarizasyon testi sırasında çok yüksek polarizasyon potansiyellerinde bile bölgesel korozyon belirtisi olmadan daha güçlü pasifleşme gözlemlenmiştir. Bipolar dalga formu kullanılarak üretilen kaplamaların iç tabaka dirençleri, tek kutuplu dalga formu kullanılarak üretilen kaplamaların iç tabaka direncinden önemli ölçüde yüksektir. TiO_2 nanoparçacık içeren kaplamaların daha homojen olduğu ve dalga boylarından etkilenmediği ortaya çıkmıştır. Yüzey kalınlığı ölçümü sonuçlarına göre bipolar dalga formları, tek kutuplu olanlardan daha yüksek kaplama kalınlığı sağlamıştır (Hakimizad ve diğer., 2018).

7 numaralı çalışmada, kompozit kaplamalar oluşturmak için farklı derişimlerde TiO_2 nanoparçacıkları (~40 nm) silikat bazlı elektrolite eklenmiştir. TiO_2 nanoparçacıklarının elektrolite eklenmesiyle, derişimden bağımsız olarak düşük gözenekliliğe sahip kaplamaların oluştuğu ortaya çıkmıştır. Bu nanoparçacıklar kaplama yapısına gömülmüş ve esas olarak kaplamanın üst kısımlarına homojen bir şekilde dağıtılmıştır. PEO kompozit kaplamalar, parçacık takviyesiz PEO kaplamalara kıyasla daha düşük gözeneklilik içeriğine sahip olduklarından, sertlik ve tokluk gibi üstün mekanik özellikler ve üstün korozyon davranışı göstermiştir. Bununla birlikte, TiO_2 nanoparçacıklarının derişiminin artması, kaplama gözenekliliğinin azaltılmasında önemli bir rol oynamadığı için bütün kompozit kaplamaların benzer bir korozyon davranışı gösterdiği belirtilmiştir. TiO_2 nanoparçacıkların PEO işlemi esnasında ergiyerek oluşan alüminyumun dağılımını sağladığı ve kaplamanın daha yoğun ve sert olmasına neden olduğu ortaya çıkmıştır.

TiO₂ nanoparçacık kullanımı ile korozyon akım yoğunluğu ve gözeneklilik miktarının azaldığı, tüm mekanik özelliklerin geliştiği belirtilmiştir. Ayrıca kaplamalarda kullanılan TiO₂ oranı değişse de pürüzlülük oranının çok değişmediği belirtilmiştir (Bahramian, Raeissi ve Hakimizad, 2015).

8 numaralı çalışmada, darbeli dalga formlarının (tek kutuplu ve çift kutuplu), 7075 alüminyum alaşımı üzerinde oluşturulan Al₂O₃ ve Al₂O₃ / TiO₂ nanokompozit PEO kaplamaların yüzey morfolojisi, bileşimi ve korozyon davranışları üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Numuneler %20 ve %40'lık katodik çevrimli üç farklı tek kutuplu ve çift kutuplu dalga formları kullanılarak kaplandı. Akım dalga biçimi tek kutupludan çift kutupluya değiştirildiğinde, hem Al₂O₃ hem de Al₂O₃ / TiO₂ nanokompozit kaplamaların yüzey morfolojisinde kratere biçimli gözenek yapısı oluşmuştur. Katodik çevrimin, kaplamaların kalınlığını, pürüzlülüğünü, polarizasyon direncini ve uzun vadeli korozyon direncini artırabileceği belirtilmiştir. Sonuçlara göre TiO₂ nanoparçacıkların eklenmesiyle krater biçimli gözenek yapıların ortaya çıktığı, ayrıca kaplamalarda korozyon korumasını bozabilecek daha geniş mikro gözeneklere ve daha fazla mikro çatlaklara neden olduğu ortaya koyulmuştur. %40 katodik çevrimli çift kutuplu dalga formu kullanılarak üretilen kaplamalarda iç katmanın en yüksek direnci ve en yüksek korumayı sağladığı ayrıca düşük gözeneklilik nedeniyle, uzun vadeli korozyon koruması sağlamada da etkili olduğu belirtilmiştir (Hakimizad ve diğer., 2017).

9 numaralı çalışmada; kaplamalar, AA6063 alüminyum alaşımı üzerinde, farklı derişimlerde TiO₂ nanoparçacık ilavesi içeren silikat elektrolitlerinde PEO kaplamalar üretilmiştir. Nanoparçacık derişiminin PEO kaplamaların yapısal ve mekanik özellikleri üzerindeki etkileri analiz edilmiştir. Kaplamaların ortalama mikro-sertlik değeri ve yapışma mukavemeti, 3,2 g/l nanoparçacık derişimine çıkarılmasıyla artmış, nanoparçacık derişimi 4,0 g/l ile hazırlanan kaplama için bu değerler düşmüştür. En düşük sürtünme katsayısı (0,67) ve yüksek aşınma direnci, 3,2 g/l nanoparçacık derişimi ile hazırlanan kaplamada elde edilmiştir (Li, Song ve Ji, 2013).

10 numaralı çalışmada; titanyum altlık üzerinde nadir toprak elementi içeren CeO₂-katkılı kompozit PEO kaplamalar oluşturulmuştur. Çalışmada akım yoğunluğu ve CeO₂ derişiminin etkisi incelenmiştir. Kompozit kaplanan yüzeyin sertliği artırılmış ve korozyon dayanımı iyileştirilmiştir. CeO₂ eklenmesiyle kompozit kaplamaların yüzey pürüzlülüğü başlangıçta azalmış, daha sonra artan CeO₂ derişimiyle yüzey pürüzlülüğü artmıştır aynı zamanda kompozit kaplamaların kalınlığı da artmıştır. 4 g/l CeO₂ derişimde kaplamaların sertliği 609HV değerine yükseltilmiş ve 6 g/l CeO₂ derişimde korozyon akım yoğunluğu $5,58 \times 10^{-7}$ A değerine düşürülmüştür. Artan akım yoğunluğu ve artan CeO₂ derişimiyle gözeneklerin sayısının azaldığı ancak boyutların arttığı belirtilmiştir (Di, Guo, Lv, Yu ve Li, 2015)

11 numaralı çalışmada; farklı derişimde ZrO₂ nanoparçacık ilavesi yapılan çözeltelerde, elektroforetik çöktürme (EPD) destekli PEO yöntemiyle titanyum altlık üzerinde TiO₂-ZrO₂ nanoyapılı kompozit kaplamalar üretilmiştir. Titanyum altlıkların yüzey sertliğinin artırılması ve mikroyapı-özellik ilişkisinin oluşturulması üzerine çalışmalar yapılmıştır. TiO₂-ZrO₂ kompozit katmanlarının yüzey sertliğinin zirkonya derişimindeki artış ile arttığı gözlenmiştir. EPD destekli PEO tekniğinin kullanılmasıyla, titanyum altlıkların yüzey sertliği 190 HV değerinden 700 HV değerine başarıyla arttırılmıştır (Yousefipour, Akbari ve Bayati, 2013)

12 numaralı çalışmada; TiO₂ nanoparçacık içeren elektrolitte PEO tekniği kullanılarak alüminyum altlık üzerinde kaplamalar elde edilmiştir. Üretilen kaplamaların yüzey morfolojisi, kimyasal ve faz bileşimlerinin elektrolit bileşimine ve işlem süresine bağlı olduğu bulunmuştur. Kaplanan yüzeylere fotokatalitik aktivite testleri yapılmıştır. PEO işlem süresi ve TiO₂ nanoparçacıkların derişimine bağlı olarak fotokatalitik özelliğın değıştığı belirtilmiştir. Elde edilen kaplamaların gözeneklerinin büyüklüğü, PEO işlem süresinin artmasıyla artmıştır. Elektrolit içerisindeki TiO₂ nanoparçacıkların derişimi 2 g/l'nin üzerine çıktığında ve/veya Na₂WO₄·2H₂O konsantrasyonu 0,2 g/l'nin üzerine çıktığında fotoaktivite özelliğinde önemli bir düşüş gözlenmiştir. (Tadic, Stojadinovic, Radic, Grbic ve Vasilic, 2016).

13 numaralı çalışmada; PEO yöntemi ile AA7075 alaşımı üzerinde oluşturulan, karbon nanotüp (CNT) katkılı oksit tabakanın korozyon direnci ve mikro yapısı incelenmiştir. Potansiyodinamik testlere göre, CNT içeren PEO kaplamalar, CNT içermeyen kaplamadan daha iyi korozyon özellikleri göstermiştir. Bu durum CNT'lerin oksit tabakasına dahil edilmesiyle gözenek yoğunluğunun önemli ölçüde azalması ile ilişkilendirilmiştir. CNT'lerin eklenmesiyle düşük gözenek yoğunluğuna sahip bir oksit tabakası elde edilmiş ve CNT katkılı oksit tabakasının korozyon direnci önemli ölçüde geliştirilmiştir (Lee, Jo, Lee, Yoo ve Shin, 2011).

14 numaralı çalışmada; PEO yöntemi ile magnezyum altlık üzerinde oluşturulan monoklinik zirkonya nanoparçacık ilaveli kaplamalar incelenmiştir. Sonuçlara göre, kaplamalar iç ve dış olmak üzere iki ana katman içermektedir. İç katmanlar nispeten ince bir gözeneklilik göstermiştir. Her iki katman kaplama büyüdükçe kalınlaşmaktadır. İç katman kaplamanın yaklaşık %40'ını oluşturmakta ve toplam kaplama kalınlığı 40µm'dir. İç tabakadaki silisyum derişimi dış tabakaya göre daha azdır. İç kaplama tabakasında nispeten daha az miktarda zirkonyum bulunmaktadır (Arrabal ve diğer., 2008).

15 numaralı çalışmada; PEO kaplamalar SiC nanoparçacıkları içeren bir süspansiyon içinde AZ31 magnezyum alaşım altlığı üzerinde gerçekleştirilmiştir. Nanoparçacık ilavesi kaplamaların büyüme hızlarını arttırmıştır. SiC içermeyen kaplamalarda “zayıf alanlar” oluşmuştur ve bu da kaplamaların aşınma performansını önemli ölçüde düşürmüştür. Buna karşın, SiC nanoparçacık ilaveli kaplamalarda “zayıf alanlar” bulunmamış ve bu da kaplamaların mükemmel bir aşınma performansı göstermesini sağlamıştır. PEO işlemlerinde yüksek akım yoğunluklarında hazırlanan kaplamalar daha yüksek aşınma kaybı göstermiştir. AZ31 magnezyum alaşımının korozyon direnci SiC takviyeli PEO kaplamalarla kaplandıktan sonra büyük ölçüde iyileştirilmiştir (Yu, Cao ve Cheng, 2015).

BÖLÜM BEŞ

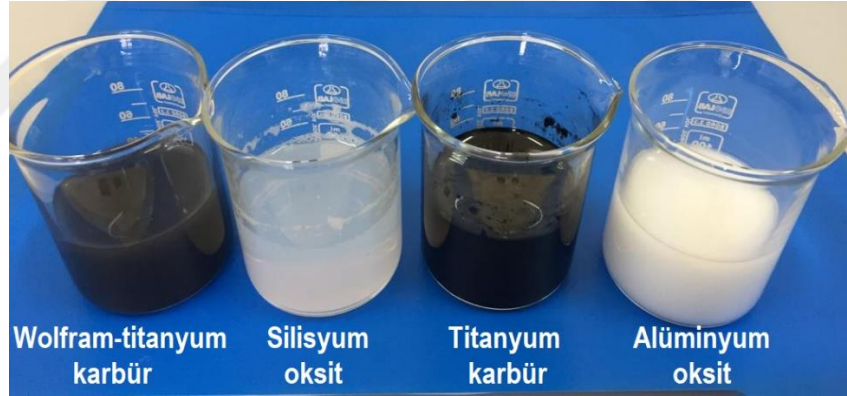
DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1 Parçacıkların Boyutsal Ölçümü

PEO kaplama işleminde kullanılmak üzere üretici firmadan tedarik edilen parçacıkların boyutsal ölçümü için Malvern Panalytical marka Zetasizer Nano ZS cihazı kullanılmıştır (Şekil 5.1). Dinamik ışık saçılımı ilkesiyle çalışan bu cihazla 0,3 nm ile 10 µm arasındaki nano- ve mikro-boyutlu parçacıkların boyutsal ölçümü yapılmaktadır. Ölçüm öncesinde parçacıkların saf su veya alkol benzeri sıvılar içerisinde topaklanma olmadan dağıtılması gerektiği için alüminyum oksit, titanyum karbür ve wolfram-titanyum karbür parçacıkları, 0,5 g/l sodyum dodesil sülfat (SDS) içeren 50 ml saf su çözeltisine ilave edilerek Bandelin Sonopuls ultrasonik homojenizatör yardımıyla 10 dak süresince karıştırılmıştır. Silisyum oksit parçacıkların saf su içerisinde ıslatılabilirliği düşük olduğu için öncelikle etanol içinde spatül yardımıyla mekanik olarak karıştırılmış daha sonra bu karışımın üzerine 0,5 g/l sodyum dodesil sülfat (SDS) içeren 50 ml saf su çözeltisi ilave edilerek ultrasonik karıştırıcıyla 10 dak boyunca karıştırılmıştır. Parçacıkları içeren çözeltiden belirli bir miktar şırıngayla alınarak cihazın ölçüm kabına aktarılmış ve boyut dağılımı ölçülmüştür. Şekil 5.2’de parçacıkları içeren çözeltiler gösterilmektedir.



Şekil 5.1 Parçacıkların boyutsal ölçümü için kullanılan test cihazı (Kişisel arşiv, 2019)



Şekil 5.2 Parçacık boyutlarını ölçmek için hazırlanan farklı parçacık ilaveli sulu çözeltiler (Kişisel arşiv, 2019)

5.2 PEO Kaplama İşlemi

AA7075 alüminyum alaşımından üretilmiş 25 mm çapında silindir çubuk, SiC kesme diski ile 10 mm kalınlığında parçalara ayrılarak altlık numuneleri elde edilmiştir. Numunelerin yüzeyleri sırasıyla 240, 400, 800 ve 1200 grit su zımparasıyla zımparalanıp daha sonra asetonla ultrasonik banyoda temizlenmiş ve sıcak havayla kurutulmuştur.

Parçacık takviyesi yapılacak PEO kaplama çözeltisinin bileşimini belirlemek amacıyla öncelikle optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. Optimizasyon çalışmalarında farklı derişimlerde sodyum metasilikat pentahidrat ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ve potasyum hidroksit (KOH) içeren çözelti hazırlanarak kaplamalar üretilmiştir. Oluşturulan kaplamaların içerisinde en az gözenekli mikroyapıya sahip, kalın ve yüksek sertliğe sahip olan kaplama seçilerek en uygun silikat ve hidroksit oranı belirlenmiştir. Seçilen çözelti içerisinde, kaplamanın mikroyapı ve mekanik özelliklerini iyileştirmek amacıyla sodyum pirofosfat dekahidrat ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), sodyum tetraborat dekahidrat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), sodyum tartarat tetrahidrat ($\text{C}_4\text{H}_4\text{KNaO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), hidrojen peroksit (H_2O_2 , %35 w/w) ve borik asit (H_3BO_3) kimyasalları ayrı ayrı eklenmiştir. Optimizasyon çalışmasında kullanılan kimyasalların detayları Tablo 5.1’de gösterilmiştir. Tüm kaplama işlemlerinde alternatif akım (AC) kaynağına ve kaplama banyosuna sahip Keronite G2 kaplama ünitesi kullanılmıştır (Şekil 5.3). PEO prosesinde kaplama banyosuna daldırılan altlık numuneye 10 dak süresince 20 A/dm^2 sabit akım yoğunluğu uygulanmış sonraki 50 dak boyunca akım yoğunluğu azaltılarak kaplama işlemi sonlandırılmıştır. İşlem sonrası kaplanan numune saf suyla yıkanıp sıcak havayla kurutulmuştur.



Şekil 5.3 PEO kaplama ünitesi (Kişisel arşiv, 2019)

Tablo 5.1 Optimizasyon çalışmalarında kullanılan çözeltilerin bileşimi

Kaplama kodu	Çözelti bileşimi ve derişimi		
1	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, (3,5 g/l)	KOH, (1 g/l)	
2	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, (7 g/l)	KOH, (1 g/l)	
3	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, (3,5 g/l)	KOH, (2 g/l)	
4	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, (7 g/l)	KOH, (2 g/l)	
5	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, (10,5 g/l)	KOH, (4 g/l)	
6	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, (3,5 g/l)	KOH, (4 g/l)	
7	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, (7 g/l)	KOH, (4 g/l)	
8	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, (10,5 g/l)	KOH, (1 g/l)	
9	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, (10,5 g/l)	KOH, (2 g/l)	
10	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, (7 g/l)	KOH, (4 g/l)	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, (3,35 g/l)
11	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, (7 g/l)	KOH, (4 g/l)	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, (3,8 g/l)
12	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, (7 g/l)	KOH, (4 g/l)	$\text{C}_4\text{H}_4\text{KNaO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, (2,7 g/l)
13	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, (7 g/l)	KOH, (4 g/l)	H_2O_2 , %35 w/w (5 ml/l)
14	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, (7 g/l)	KOH, (4 g/l)	H_3BO_3 , (2 g/l)

Parçacık takviyesi yapılacak ana kaplama çözeltisi, 7 g/l sodyum metasilikat pentahidrat ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), 4 g/l potasyum hidroksit (KOH) ve 2,7 g/l potasyum sodyum tartarat tetrahidrat ($\text{C}_4\text{H}_4\text{KNaO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) olarak belirlenmiştir. Parçacık takviyeli kaplamaları hazırlamak için, öncelikle 100 ml saf su içerisine parçacıkların topaklanmadan dağılmasını sağlamak amacıyla 0,5 g/l SDS ilave edilmiştir. Hazırlanan bu çözeltiye alüminyum oksit, titanyum karbür ve wolfram-titanyum karbür parçacıkları, 1 g/l ve 3 g/l derişimlerinde ilave edilmiştir. Silisyum oksit parçacıkların saf su içerisinde ıslatılabilirliği düşük olduğu için öncelikle etanol içinde spatül yardımıyla mekanik olarak karıştırılmış daha sonra SDS içeren saf su içerisine diğer nanoparçacıklarla aynı oranlarda ilave edilmiştir. Hazırlanan parçacık ilaveli çözeltiler Bandelin Sonopuls ultrasonik homojenizatör yardımıyla 4 dak boyunca karıştırılmıştır. Daha sonra parçacık ilaveli çözelti ayrıca hazırlanan ana çözelti içerisine eklenerek 20 dak boyunca ultrasonik olarak karıştırılmıştır. PEO kaplama işlemine ait detaylı bilgiler Tablo 5.2’de verilmiştir.

Tablo 5.2 Parçacık takviyeli PEO kaplamalarda kullanılan çözeltilerin içeriği ve kaplama işlem parametreleri

Kaplama kodu	Parçacık takviyesi ve derişimi	Ana çözelti içeriği	Kaplama işlem süresi	Uygulanan akım yoğunluğu
Katkısız	-	7 g/l sodyum metasilikat	60 dak	20 A/dm ² -10 dak <20 A/dm ² - 50 dak
SO-1	Silisyum oksit, 1 g/l	pentahidrat,		
SO-3	Silisyum oksit, 3 g/l			
AO-1	Alüminyum oksit, 1 g/l	4 g/l potasyum hidroksit,		
AO-3	Alüminyum oksit, 3 g/l	2,7 g/l potasyum sodyum tartarat		
WTC-1	Wolfram-titanyum karbür, 1 g/l	tetrahidrat		
TC-1	Titanyum karbür, 1 g/l			

5.3 Yapısal İnceleme

Kaplamaların yüzey pürüzlülüğü Ambios XP-2 yüzey profilometresinde ölçülmüştür. Kaplamaların yüzey morfolojisinin incelenmesi ve arakesit mikroyapı görüntülerinin elde edilmesi için JEOL 6060 taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Kaplanmış numuneler kesme diskiyle kesilip epoksi reçineyle kalıba alınarak arakesit incelemesi için numuneler hazırlanmıştır. Daha sonra zımparalama ve elmasla parlatma işlemlerinden geçirilerek SEM incelemesi öncesinde kesit yüzeyi altın filmle kaplanmıştır. Kaplamaların kimyasal analizi için enerji dağılımlı x-ışını spektrometresi (EDX) kullanılmıştır. Parçacıkların ve kaplamaların faz analizi Rigaku D-Max X-ışını difraktometresiyle yapılmıştır.

5.4 Sertlik Ölçümü

Altlık alaşımının ve kaplamaların sertlik değerleri, Shimadzu mikroVickers sertlik cihazında 0,025 kg yük uygulanarak ölçülmüştür. Sertlik ölçümü ara kesit numunelerinde kaplama kalınlığı boyunca belirli mesafe aralıklarında iz vurularak yapılmıştır.

5.5 Aşınma Testi

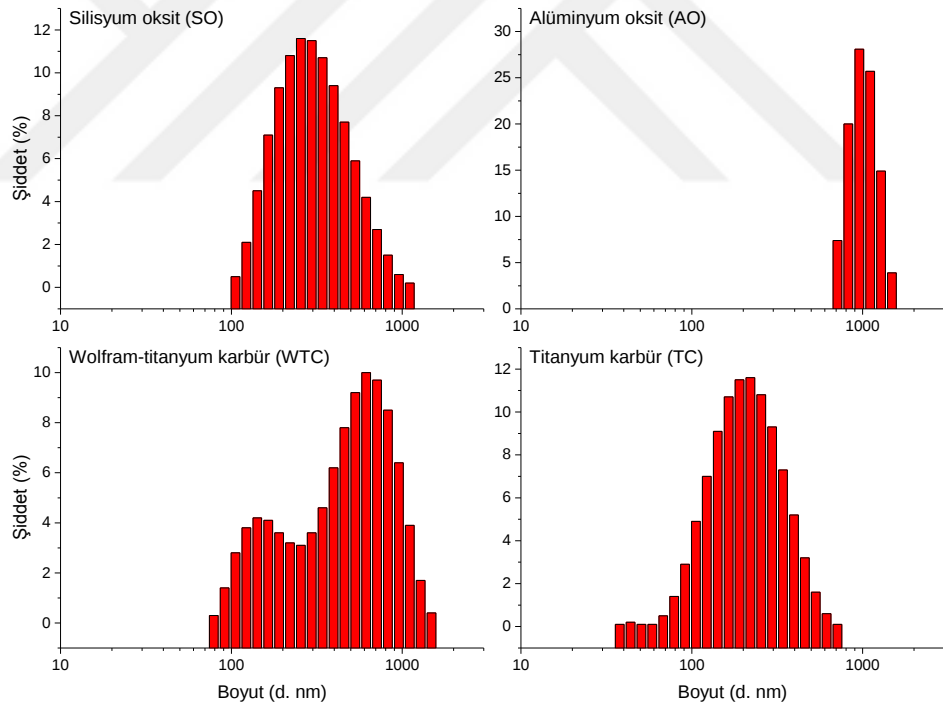
Altlık alaşım ve kaplanmış numunelerin aşınma testlerinde CSM Instruments marka standart tribometre kullanılmıştır. Kuru kaymalı aşınma testleri 10 N sabit yük altında, 10 mm stroke mesafesiyle, 6 mm çapındaki 100Cr6 çelik ve alüminyum oksit bilyelere karşı yapılmıştır. Toplam aşınma mesafesi ve kayma hızı sırasıyla 200 m ve 0,06 m/s olarak belirlenmiştir. Aşınma testi sonrasında altlık numunelerin ve bilyelerin aşınan yüzeyleri optik mikroskop altında incelenmiştir. Kaplanmış numuneyle yapılan aşınma testlerinde, çelik bilye üzerinde oluşan aşınma izinin çapı ölçülerek ASTM G99 test standardına göre hacim kaybı hesaplanmıştır. Altlık alaşımın ve kaplamaların aşınma izinin profili Ambios XP-2 yüzey profilometresiyle çıkarılmış ve aşınma sonrası hacimsel malzeme kaybı hesaplanmıştır.

BÖLÜM ALTI

DENEYSEL SONUÇLAR

6.1 Parçacıkların Boyutsal Ölçümü ve XRD Analizi

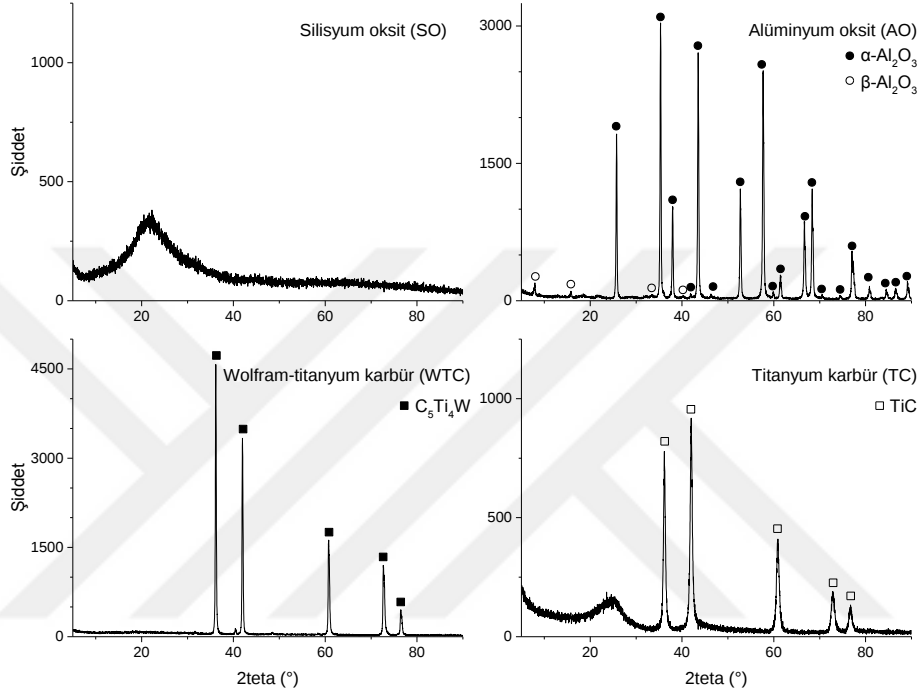
PEO kaplama işleminde kullanılan parçacıkların boyutsal dağılımı ve yüzdeleri Şekil 6.1’de gösterilmiştir. Silisyum oksit (SO), alüminyum oksit (AO), wolfram-titanyum karbür (WTC) ve titanyum karbür (TC) parçacıkların ortalama boyutları sırasıyla 272 nm, 1493 nm, 417 nm ve 195 nm ölçülmüştür. En düşük parçacık boyutuna sahip malzemenin titanyum karbür olduğu ayrıca diğer malzemelere kıyasla alüminyum oksidin ortalama boyutunun mikro ölçekte olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 6.1 Parçacıkların tane boyutu analizi sonuçları

Şekil 6.2’deki parçacıkların XRD analiz sonuçları incelendiğinde, silisyum oksit malzemenin spektrumunda kristalin faza ait herhangi pik olmadığı, sadece 10°-30° arasında geniş bir tepenin olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuca göre silisyum oksit

malzemenin amorf yapıda olduğu ortaya çıkmıştır. Alüminyum oksit malzemenin çoğunlukla α - Al_2O_3 ve çok az miktarda β - Al_2O_3 , titanyum karbür malzemenin TiC, ve wolfram-titanyum karbür malzemenin $\text{C}_5\text{Ti}_4\text{W}$ kristalin faz yapılarına sahip olduğu belirlenmiştir.

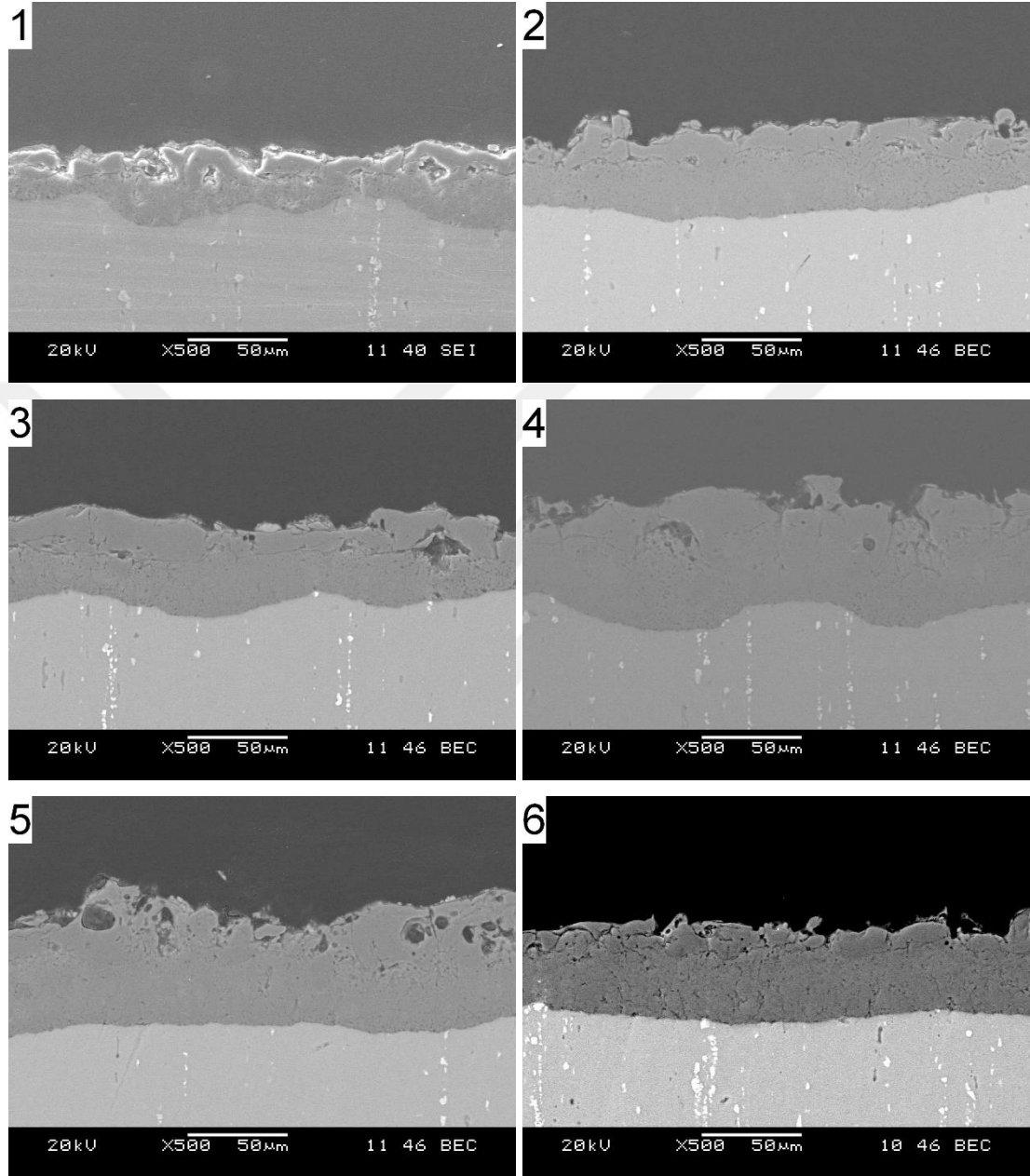


Şekil 6.2 PEO işleminde kullanılan parçacıkların XRD analizi sonuçları

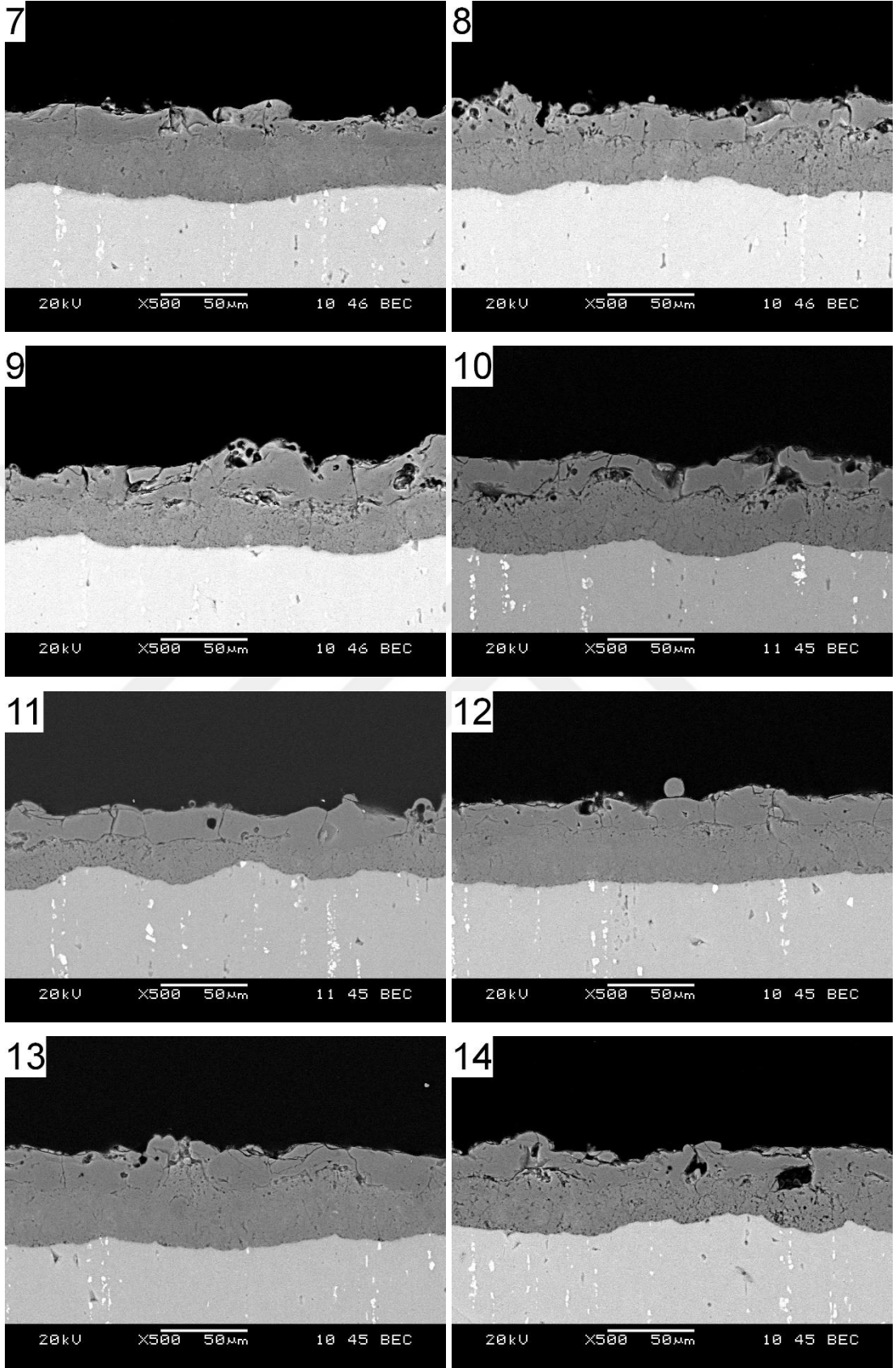
6.2 Çözelti Optimizasyonu Çalışması Sonuçları

Optimizasyon çalışmaları sonucunda elde edilen kaplamaların SEM arakesit görüntüleri Şekil 6.3'te gösterilmiştir. SEM görüntülerinden ölçülen kaplama kalınlıkları ve kesit üzerinden iz vurularak hesaplanan ortalama kaplama sertlikleri de Tablo 6.1'de verilmiştir. Sadece silikat ve hidroksit içeren çözeltilerde üretilen 1-9 arasındaki kaplamaların SEM arakesit görüntüleri incelendiğinde ve sertlik sonuçlarına bakıldığında, gözenekliliği az ve yüksek sertliğe sahip olan 7 numaralı kaplama çözeltisinin geliştirmeye açık olduğu tespit edilmiştir. Bu çözelti içerisine ilave edilen kimyasallarla üretilen 10-14 arasındaki kaplamaların içerisinde en yoğun mikroyapıya sahip ve yüksek sertlikteki 12 numaralı kaplamanın çözeltisi ana

Çözelti olarak belirlenmiştir. Silikat, hidroksit ve tartarat içeren 12 numaralı kaplama çözeltisi, parçacık takviyesi yapılmak için ana çözelti (katkısız) olarak belirlenmiştir.



Şekil 6.3 Optimizasyon alışması sonucunda üretilen kaplamaların arakesit SEM görüntüleri



Şekil 6.3 devamı

Tablo 6.1 Optimizasyon çalışması sonucunda elde edilen kaplamaların kalınlık ve sertlik değerleri

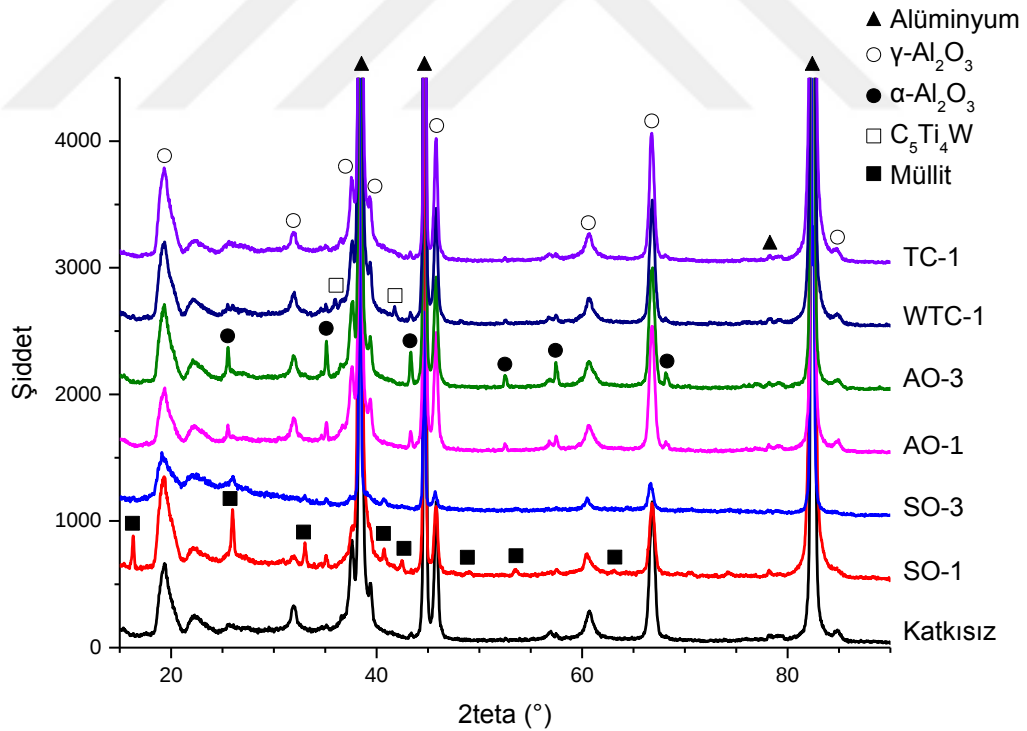
Kaplama kodu	Kalınlık (μm)	Mikrosertlik (HV 0,025)
1	35,6 $\pm$ 6,0	862 $\pm$ 36
2	46,7 $\pm$ 4,2	690 $\pm$ 103
3	45,2 $\pm$ 3,8	792 $\pm$ 52
4	56,5 $\pm$ 5,1	785 $\pm$ 93
5	56,5 $\pm$ 6,4	779 $\pm$ 83
6	45,1 $\pm$ 0,4	804 $\pm$ 56
7	49,1 $\pm$ 1,1	859 $\pm$ 21
8	52,5 $\pm$ 7,1	763 $\pm$ 88
9	56,0 $\pm$ 4,9	836 $\pm$ 36
10	49,0 $\pm$ 5,2	915 $\pm$ 111
11	45,2 $\pm$ 13,3	921 $\pm$ 169
12	49,0 $\pm$ 1,1	1243 $\pm$ 95
13	50,6 $\pm$ 3,2	1071 $\pm$ 109
14	46,4 $\pm$ 6,1	998 $\pm$ 183

6.3 Parçacık Takviyeli Kaplamaların Yapısal İncelemesi

6.3.1 XRD Analizi Sonuçları

Katkısız ve parçacık takviyesi yapılarak üretilen PEO kaplamaların XRD spektrumları ve faz analiz sonuçları Şekil 6.4 ve Tablo 6.2’de gösterilmiştir. X-ışınları kaplamadan geçerek altlık alaşıma ulaşabildiği için XRD spektrumunda alüminyum metale ait pikler görülmektedir. Tüm kaplamalarda, altlık alaşımında bulunan alüminyumun oksitlenerek sinterlenmesi sonucunda yarı-kararlı $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ fazının oluştuğu gözlenmiştir. Yarı-kararlı $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ fazı 1050 °C sıcaklığın üzerinde termodinamik açıdan kararlı olan $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ fazına dönüşmektedir (Lamouri ve diğer., 2017). Yapılan analizlerde kararlı $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ fazına ait piklerin şiddeti $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ fazına kıyasla daha az olduğu için kaplama yapısında daha az miktarda bulunduğu tespit edilmiştir. SDS ile çevrelenmiş negatif yüklü alüminyum oksit parçacıkları PEO işlemi sırasında anot yüzeyine yönlendirilerek kaplama içerisine dahil olması sonucunda AO-1 ve AO-3 kaplamaların yapısındaki $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ miktarının arttığı ortaya çıkmıştır. Silisyum oksit parçacık içeren çözeltide üretilen kaplamalarda, özellikle SO-1 kaplamanın yapısında müllit fazının olduğu tespit edilmiştir. Ana kaplama

çözeltisinde sodyum metasilikat pentahidrat olmasına karşın diğer kaplamalarda müllit fazı tespit edilmemiştir. Bu nedenle amorf silisyum oksit parçacıkların kaplama içerisine dahil olup alüminyum oksitle reaksiyona girmesi sonucunda müllit fazını oluşturduğu düşünülmektedir. PEO işleminde plazma deşarjı sırasında plazma termokimyasal ve elektrokimyasal reaksiyonlar meydana gelir. Çözelti içerisindeki yüzey aktif maddeyle çevrelenmiş halde olan amorf silisyum oksit parçacıkları, elektriksel alan kuvvetiyle alüminyum yüzeyine doğru hareket ederek kaplamanın yüzeyinde birikir. Amorf yapıdaki silisyum oksit parçacıklar, plazma deşarjının ürettiği yüksek sıcaklık nedeniyle yarı-kararlı γ -Al₂O₃ fazının içerisine doğru yayılır ve bunun sonucunda müllit (3Al₂O₃·2SiO₂) fazının oluşması sağlanır (Xin, Song, Zhao ve Hu, 2006). Diğer taraftan, SO-3 kaplamada, çözelti içerisindeki parçacık derişimi yüksek olduğundan daha fazla amorf silisyum oksidin biriktiği ve kristalin fazlara ait piklerin şiddetinin bu nedenle azaldığı düşünülmektedir. WTC-1 kaplamada çözelti içerisindeki C₅Ti₄W faz yapısındaki parçacıkların faz dönüşümüne uğramadan yapıya dahil olduğu gözlenmiştir.



Şekil 6.4 PEO kaplamaların XRD analizi sonuçları

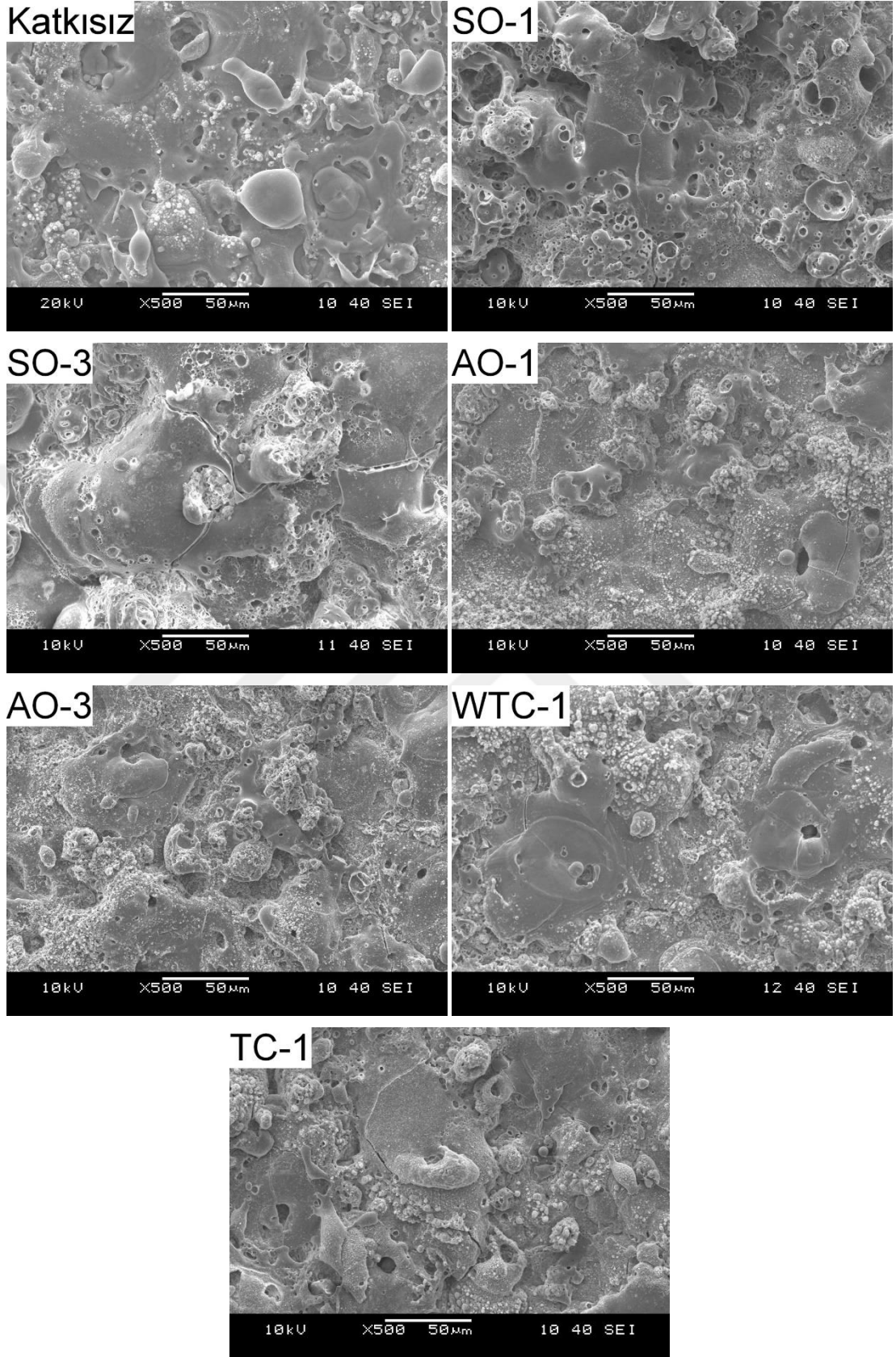
Tablo 6.2 Elde edilen XRD sonuçlarına göre kaplamaların içerdiği fazlar

Kaplamalar	İçerdiği Fazlar
Katkısız	γ -Al ₂ O ₃ , α -Al ₂ O ₃
SO-1	γ -Al ₂ O ₃ , α -Al ₂ O ₃ , Müllit
SO-3	γ -Al ₂ O ₃ , α -Al ₂ O ₃ , Müllit
AO-1	γ -Al ₂ O ₃ , α -Al ₂ O ₃
AO-3	γ -Al ₂ O ₃ , α -Al ₂ O ₃
WTC-1	γ -Al ₂ O ₃ , α -Al ₂ O ₃ , C ₅ Ti ₄ W
TC-1	γ -Al ₂ O ₃ , α -Al ₂ O ₃

6.3.2 SEM analizi Sonuçları

Kaplamaların yüzey morfolojilerini gösteren SEM görüntüleri Şekil 6.5’de verilmiştir. Genel olarak yüzey morfolojisi incelendiğinde, PEO işlemi sırasında meydana gelen plazma deşarj kanallarının oluşturduğu mikrogözenekler tüm kaplamalarda görünmektedir. Bu deşarj kanallarının içerisinden yüzeye doğru basıncın etkisiyle püskürtülen ergimiş haldeki metal oksit malzeme, çözeltiyle temas etmesi durumunda deşarj kanalı çevresinde katılaşarak birikir. Bunun sonucunda kaplamaların yüzeyinde sinterlenmiş oksit malzeme görüntüsü elde edilir. Ayrıca kaplamaların yüzeyinde hızlı soğuma nedeniyle termal çatlakların oluştuğu görülmektedir.

EDX yöntemiyle kaplamaların yüzeyinden alınan kimyasal analiz sonuçları Tablo 6.3’de verilmiştir. Tüm kaplamalarda silisyum elementinin bulunması ana çözeltideki silikat iyonlarının (SiO_3^{2-}) yüksek oranda yapıya katıldığını göstermektedir. SO-1 ve SO-3 kaplamalarda amorf silisyum oksit silikat iyonlarıyla birlikte yapıya katıldığı için katkısız kaplamaya kıyasla daha yüksek miktarda silisyum içerdiği ve alüminyum içeriğinin azaldığı gözlenmiştir. Çözeltideki α -Al₂O₃ parçacıkların oranı arttıkça yapıya dahil olan silisyumun azaldığı diğer taraftan alüminyumun arttığı görülmüştür. WTC-1 ve TC-1 kaplamalarda çözelti içerisinden wolfram ve titanyum içeren parçacıkların yapıya dahil olduğu görülmektedir.

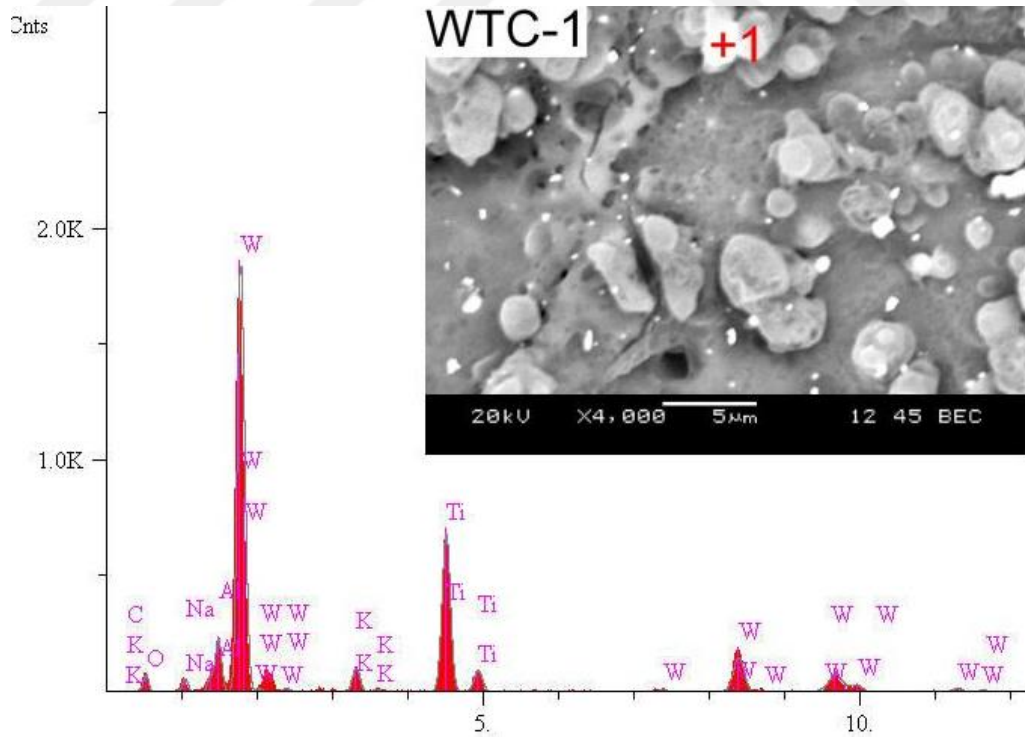


Şekil 6.5 Katkısız ve parçacık takviyeli kaplamaların yüzeyinden alınan SEM görüntüleri

Tablo 6.3 Kaplamaların yüzeyinden alınan EDX analizi sonuçları

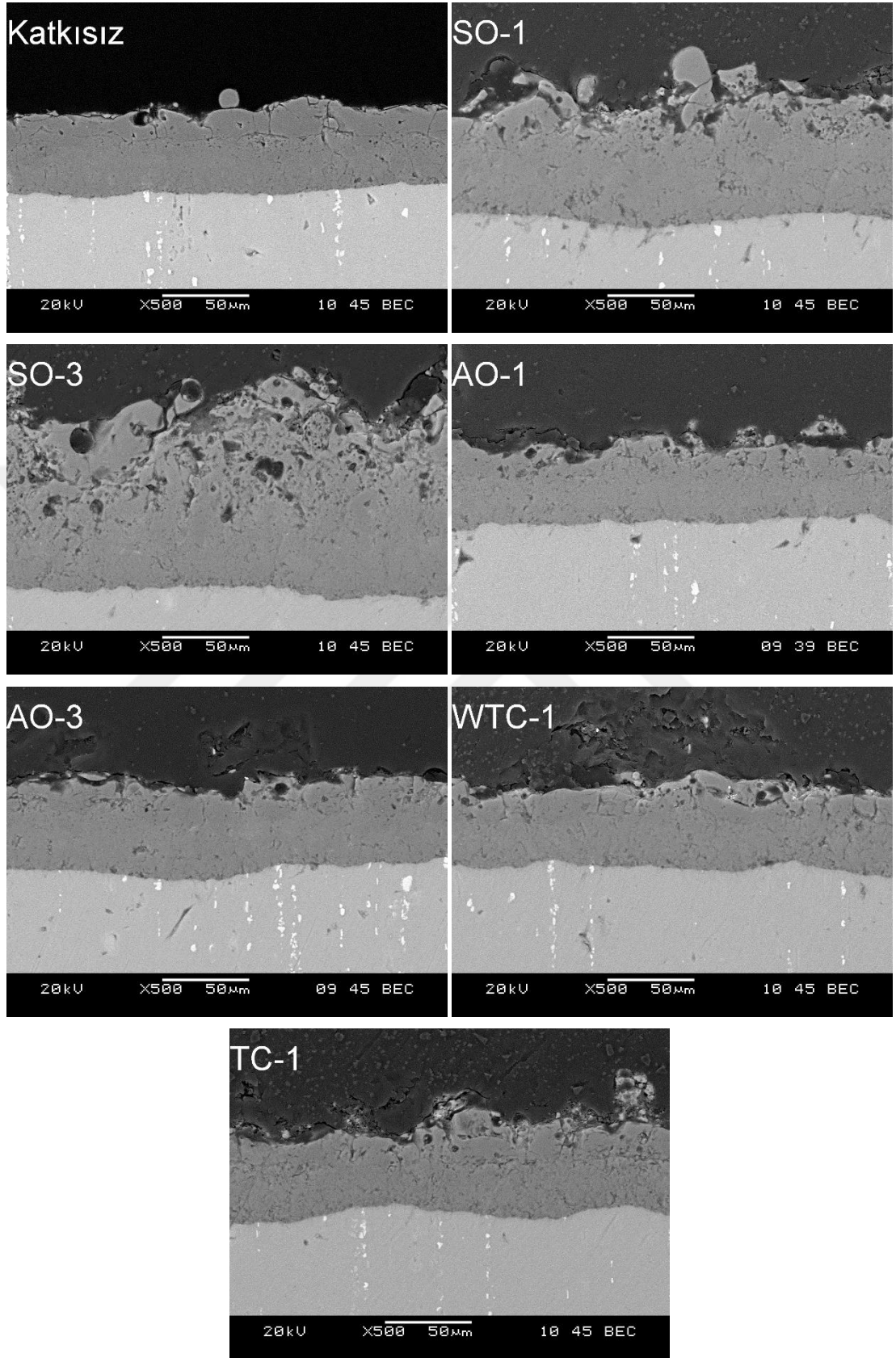
Element (% ağırlık)	Katkısız	SO-1	SO-3	AO-1	AO-3	WTC-1	TC-1
O	18,94	20,5	23,26	19,93	19,52	17,93	18,41
Na	0,61	0,77	0,81	0,24	0,19	0,38	0,81
Mg	1,02	0,56	0,31	0,82	0,78	0,78	0,74
Al	42,37	27,75	16,63	44,73	49,06	36,8	32,29
Si	29,3	42,04	52,03	27,77	23,39	26,69	27,98
K	4,8	5,79	5,58	3,46	4,44	4,17	4,93
Ti	-	-	-	-	-	1,16	6,38
Zn	2,96	2,59	1,38	3,05	2,62	2,88	2,24
W	-	-	-	-	-	4,93	-
C	-	-	-	-	-	4,28	6,22

WTC-1 kaplamanın yüzeyinden alınan yüksek büyütme SEM görüntüsü ve EDX analizi sonucu Şekil 6.6’de verilmiştir. Geri saçılmış elektronlarla alınan SEM görüntüsünde açık renkli bölgelerin wolfram ve titanyum elementlerince zengin olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuç çözelti içerisine ilave edilen nanoparçacıkların başarılı bir şekilde kaplama bünyesine dahil olduğunu göstermektedir.



Şekil 6.6 WTC-1 kaplamanın yüzey SEM görüntüsü ve EDX analizi sonucu

Kaplamaların arakesit görüntüleri Şekil 6.7’de gösterilmektedir. Kesit görüntülerinden ölçülen kaplama kalınlıkları ve profilometreyle ölçülen pürüzlülük değerleri Tablo 6.4’de verilmiştir. Kaplamaların geneline bakıldığında, yoğun alt tabaka ile göreceli olarak daha gözenekli ve pürüzlü üst tabakadan meydana geldikleri görülmektedir. Çözeltiye parçacık ilavesi yapılmasıyla yüzey pürüzlülüğünün arttığı gözlenmiştir. Katkısız kaplamayla karşılaştırıldığında, silisyum oksit parçacık içeren çözeltide üretilen kaplamaların kalınlığının önemli ölçüde arttığı ancak diğer parçacık malzemelerin ilavesiyle elde edilen kaplamaların neredeyse benzer kalınlığa sahip oldukları tespit edilmiştir. SO-1 ve SO-3 kaplamalar birbiriyle kıyaslandığında, artan parçacık derişimiyle daha az gözenekli ve kalın bir alt tabakanın oluştuğu, ancak üst tabakanın daha gözenekli ve pürüzlü hale geldiği belirlenmiştir.

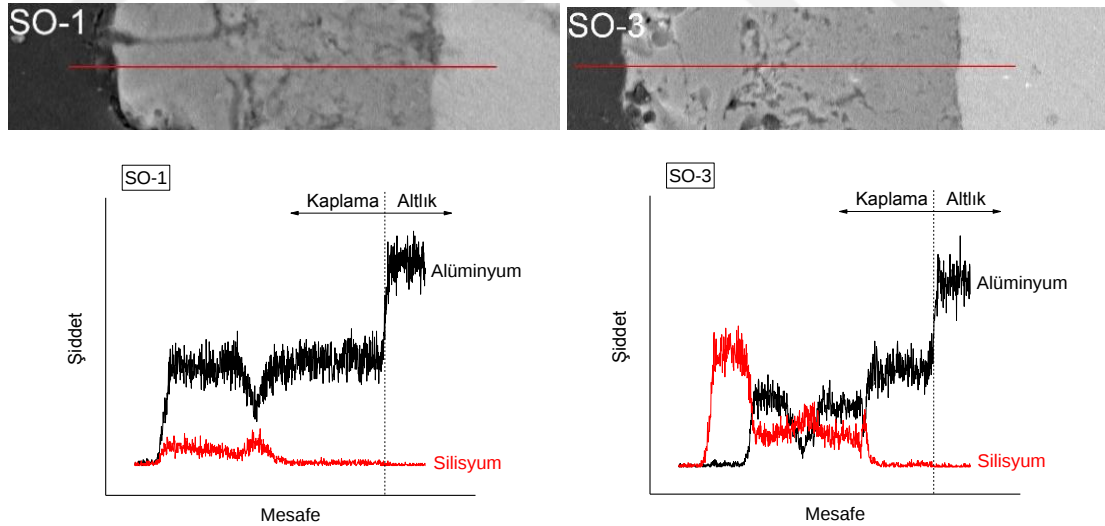


Şekil 6.7 Katkısız ve parçacık takviyeli kaplamaların arakesit görüntüleri

Tablo 6.4 Kaplama kalınlıkları ve yüzey pürüzlülüğü değerleri

	Katkısız	SO-1	SO-3	AO-1	AO-3	WTC-1	TC-1
Kalınlık(μm)	49,1	64,3	107,3	46,6	49,2	49,1	48,5
Ra(μm)	4,22	8,10	13,03	4,91	5,53	5,91	6,28

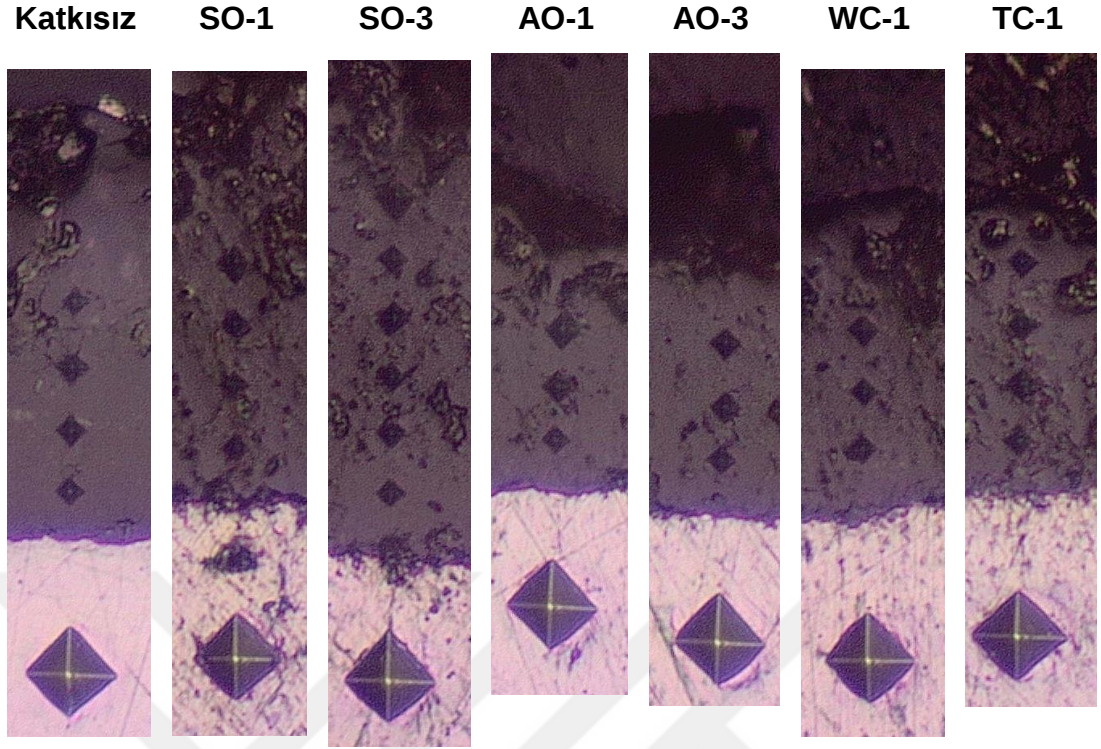
SO-1 ve SO-3 kaplamaların kesiti boyunca alüminyum ve silisyumun miktarının göreceli olarak değişimi Şekil 6.8’de verilmiştir. Silisyumun yüzeye yakın bölgelerde yüksek oranda bulunduğu ve altlığa doğru ilerledikçe miktarının azaldığı ortaya çıkmıştır. Diğer taraftan alüminyumun silisyuma göre tam tersi bir profile sahip olduğu görülmektedir. Bu sonuçlara bakıldığında, kaplamaların yüzeyine yakın bölgede parçacıkların daha fazla biriktiği ortaya çıkmıştır. Kaplamada plazma deşarjı esnasında altlık malzeme oksitlenir ve ergiyik halde yüksek basıncın etkisiyle çözelti/kaplama arayüzüne doğru hareket eder. Bu esnada çözeltideki iyonlar ve parçacıklar elektriksel alanın etkisiyle plazma deşarj kanalı içerisine doğru hareket ederek plazma içindeki ergimiş oksit malzemeye birleşerek yüzeyde katılaşır ve birikir. Arakesit görüntülerindeki kalınlık artışı ve EDX sonuçları incelendiğinde kaplama içerisine en fazla silisyum oksit parçacıkların dahil olduğu görülmektedir.



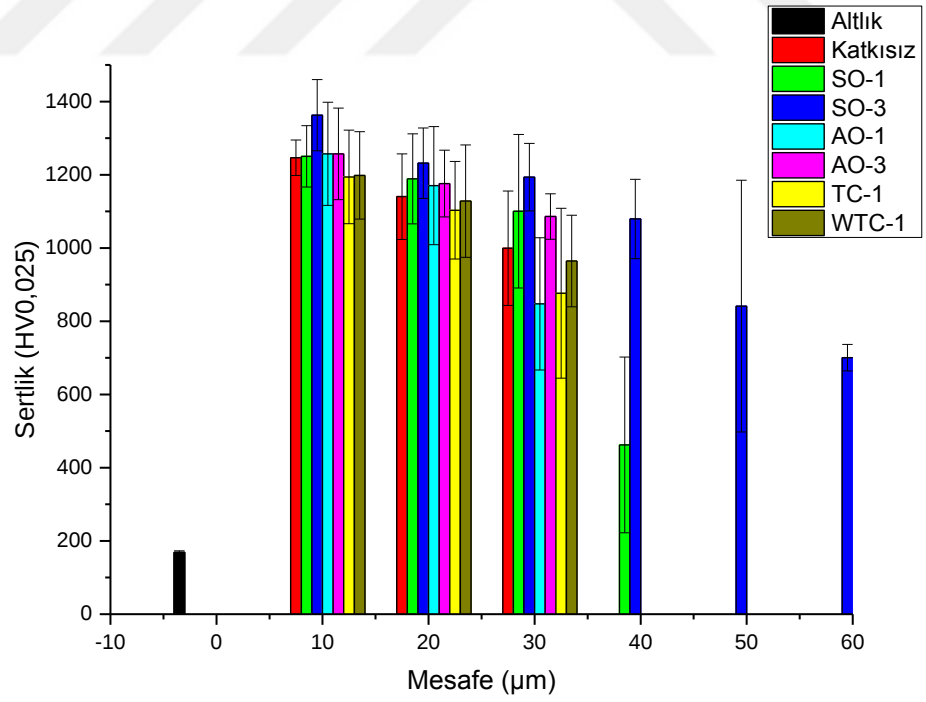
Şekil 6.8 SO-1 ve SO-3 kaplamaların kesitinde kalınlık boyunca alüminyum ve silisyum miktarının değişimi

6.4 Sertlik Ölçümü Sonuçları

Kaplamaların kesiti boyunca belirli aralıklarla vurulan mikroVickers sertlik izleri ve ölçülen sertlik değerleri sırasıyla Şekil 6.9 ve Şekil 6.10'da gösterilmiştir. Altlık AA7075 alaşımıyla karşılaştırıldığında, kaplamaların yapısında kristalin seramik fazların bulunması sayesinde sertlik değerlerinin kayda değer oranda arttığı görülmektedir. Kaplamaların altlığa yakın olan bölgesinde sertliğin yüksek, yüzeye yakın bölgelerde ise düşük olduğu belirlenmiştir. Bunun temel sebebi arakesit görüntülerinde görüldüğü üzere kaplama/altlık arayüzeyinden yüzeye doğru ilerledikçe kaplama gözenekliliğinin artmasıdır (Krell ve Schädlich, 2001). SO-1 ve SO-3 kaplamalarda yüzeye yakın bölgede gözeneklilik arttığı için mesafeye bağlı sertlik düşüşü diğer kaplamalara kıyasla daha fazladır. Sertliğin SO-1 ve SO-3 kaplamalarda aşırı düşmesinin diğer bir sebebi olarak yüzeye yakın bölgede amorf silisyum oksit ve müllit fazının oluşumu gösterilebilir. Amorf silisyum oksit (7,12 Gpa) ve müllit (15 Gpa) fazlarının sertliğinin, alüminyum oksit (korund: 23 Gpa) malzemenin sertliğinden daha düşük olduğu bilinmektedir (Kollenberg ve Schneider, 1989; Pitchford, Stearn, Kelly ve Clegg, 2004; McColm, 1990).



Şekil 6.9 Kaplamaların kalınlık boyunca vurulan sertlik izlerinin optik mikroskop görüntüleri

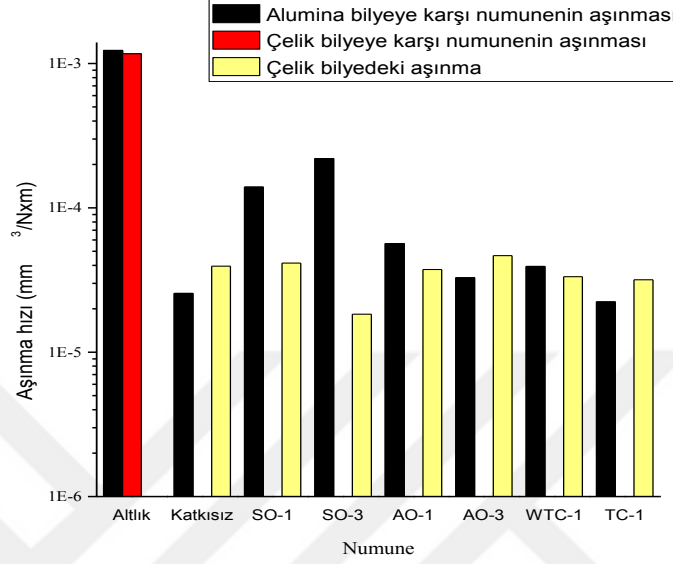


Şekil 6.10 Kaplamaların kesitten kalınlık boyunca ölçülen sertlik değerleri

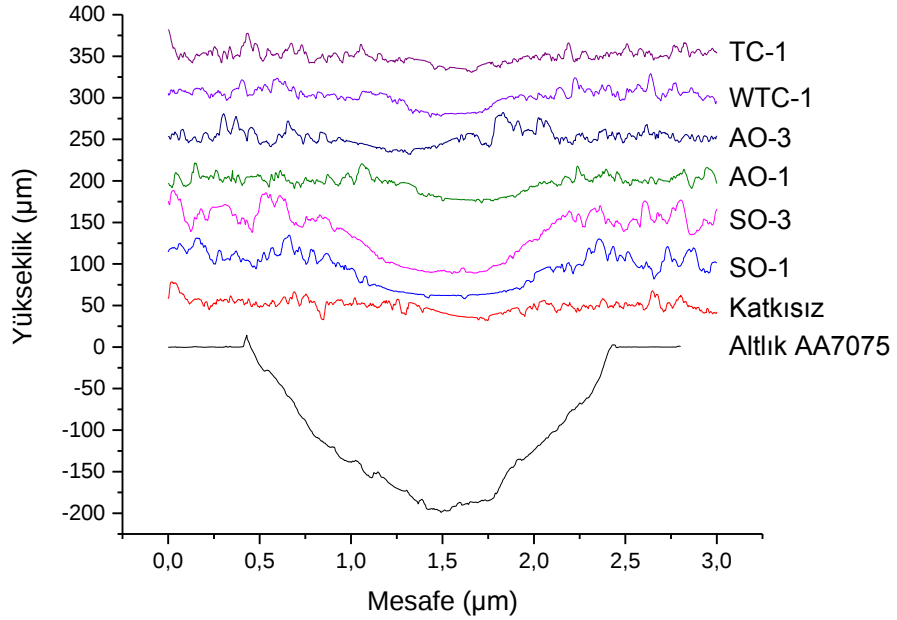
6.5 Aşınma Testi Sonuçları

AA7075 altlık alaşımı ile kaplamaların aşınma hızı değerleri ve aşınma izi profilleri sırasıyla Şekil 6.11 ve Şekil 6.12’de verilmiştir. Ayrıca aşınma testi sonrasında kaplama yüzeylerinde çelik ve alüminyum oksit bilyelerin oluşturduğu aşınma izlerinin optik mikroskop görüntüleri Şekil 6.13 ve Şekil 6.14’de gösterilmiştir. Kaplamasız AA7075 alaşımı, çelik ve alüminyum oksit bilyelere kıyasla daha düşük yüzey sertliğine sahip olduğu için aşınma testi sırasında temas yüzeyinde oluşan kayma gerilmelerinin etkisiyle aşırı plastik deformasyona uğramış ve adeziv aşınmaya maruz kalmıştır. Buna ilave olarak sert aşındırıcı bilye, abraziv aşınmaya sebep olarak altlıkta ciddi oranda malzeme kaybına yol açmıştır. Altlık alaşımın yüzeyinde oluşan aşınma izi incelendiğinde abraziv aşınmayı gösteren derin çizikler görülmekte ve izin kenarlarında metal malzemenin plastik deformasyonu sonucunda yığılmaların olduğu tespit edilmiştir. Diğer taraftan kalın ve sert kaplamanın yük taşıma kapasitesi yüksek olduğu için aşınma testi boyunca yüzeye yakın bölgede oluşan kayma gerilmelerini içerisinde tutar. Bunun sonucunda altlık alaşımın bilyeyle temasını önler ve aşınma direncini artırır. Alüminyum oksit bilyenin oluşturduğu aşınma izi profilleri incelendiğinde, aşınma izi derinliği kaplama kalınlıklarında az olduğu için tüm kaplamaların aşınma testi boyunca altlık yüzeyinde tutunarak alüminyum alaşımın aşırı malzeme kaybına uğramasını önlediği sonucuna varılmıştır. Alüminyum oksit bilyelerin yüzeyinde oluşan izler aşınma kaybını hesaplamak için uygun geometriye sahip olmasa dahi, bilye üzerindeki aşınma yönüne paralel çiziklerin varlığı kaplamaların bilyeyi belli bir miktar aşındırdığını göstermektedir. 100Cr6 çelik bilyeyle yapılan testlerde asıl aşınma kaybının çelik malzemede olduğu görülmüş ancak kaplamanın yüzey profilinde herhangi bir malzeme kaybı izine rastlanmamıştır. Aşınma izleri incelendiğinde çelik bilyenin düz ve çizikli bir aşınma yüzeyine sahip olduğu tespit edilmiştir. Bunun temel nedeni sert PEO kaplama üzerinde bulunan çıkıntıların çeliğin yüzeyinden abraziv aşınmayla malzeme koparmasıdır. Çelik bilye aşırı malzeme kaybına uğrarken kaplama yüzeyindeki çıkıntılar düzleşip sadece ihmal edilebilir düzeyde malzeme kaybına uğramaktadır. SO-1 ve SO-3 kaplamaların diğer kaplamalara kıyasla daha fazla malzeme kaybına uğradığı görülmüştür. Bunun nedeni, SO

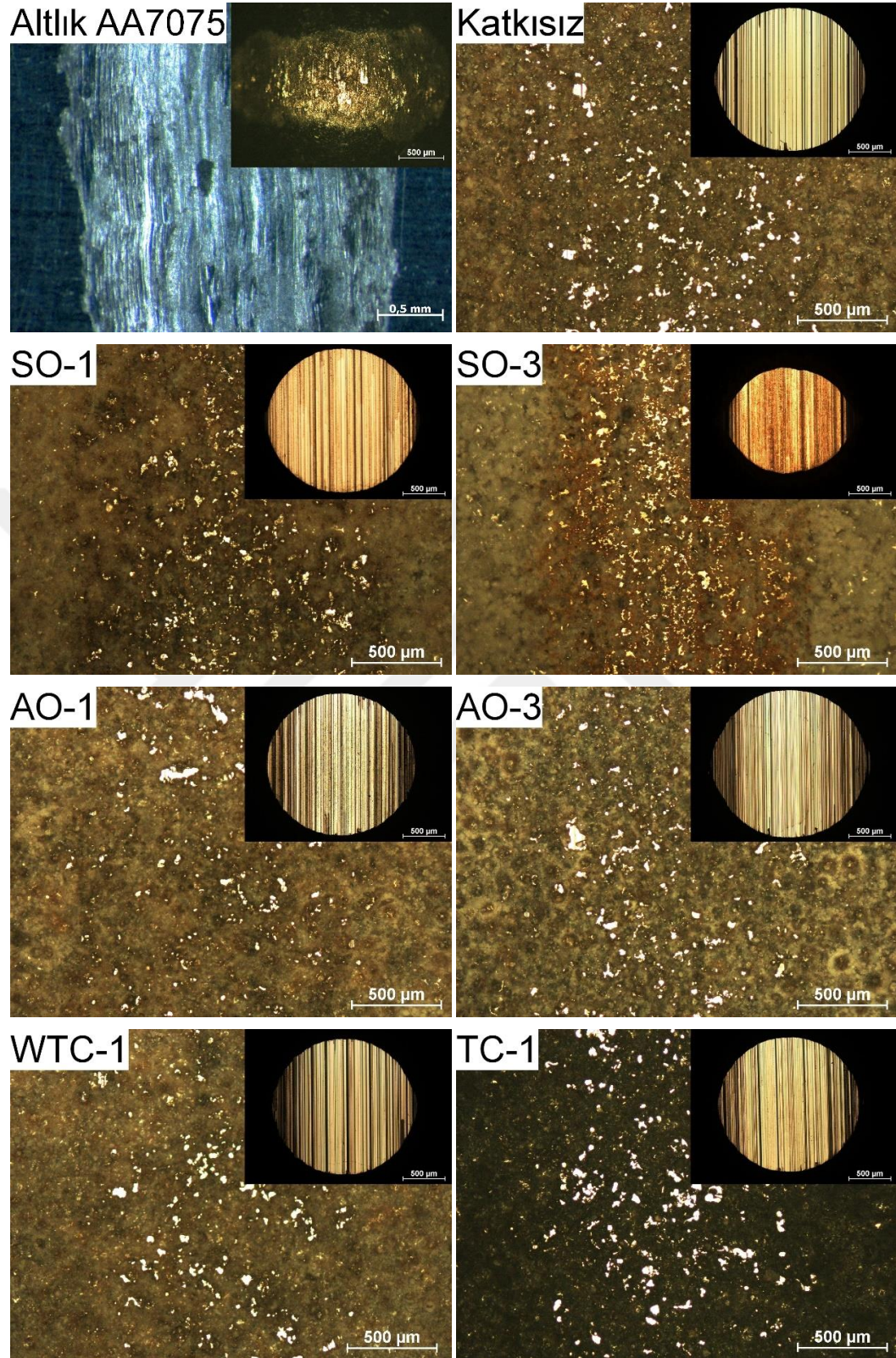
kaplamaların üst tabakasında gözenekliliğin artmasıyla sertliğin düşmesi ve kaplama içindeki kohezyon kuvvetlerinin azalmasıdır. SO haricindeki kaplamaların aşınma hızları benzer olmakla birlikte en düşük aşınma hızı TC-1 kaplamada elde edilmiştir.



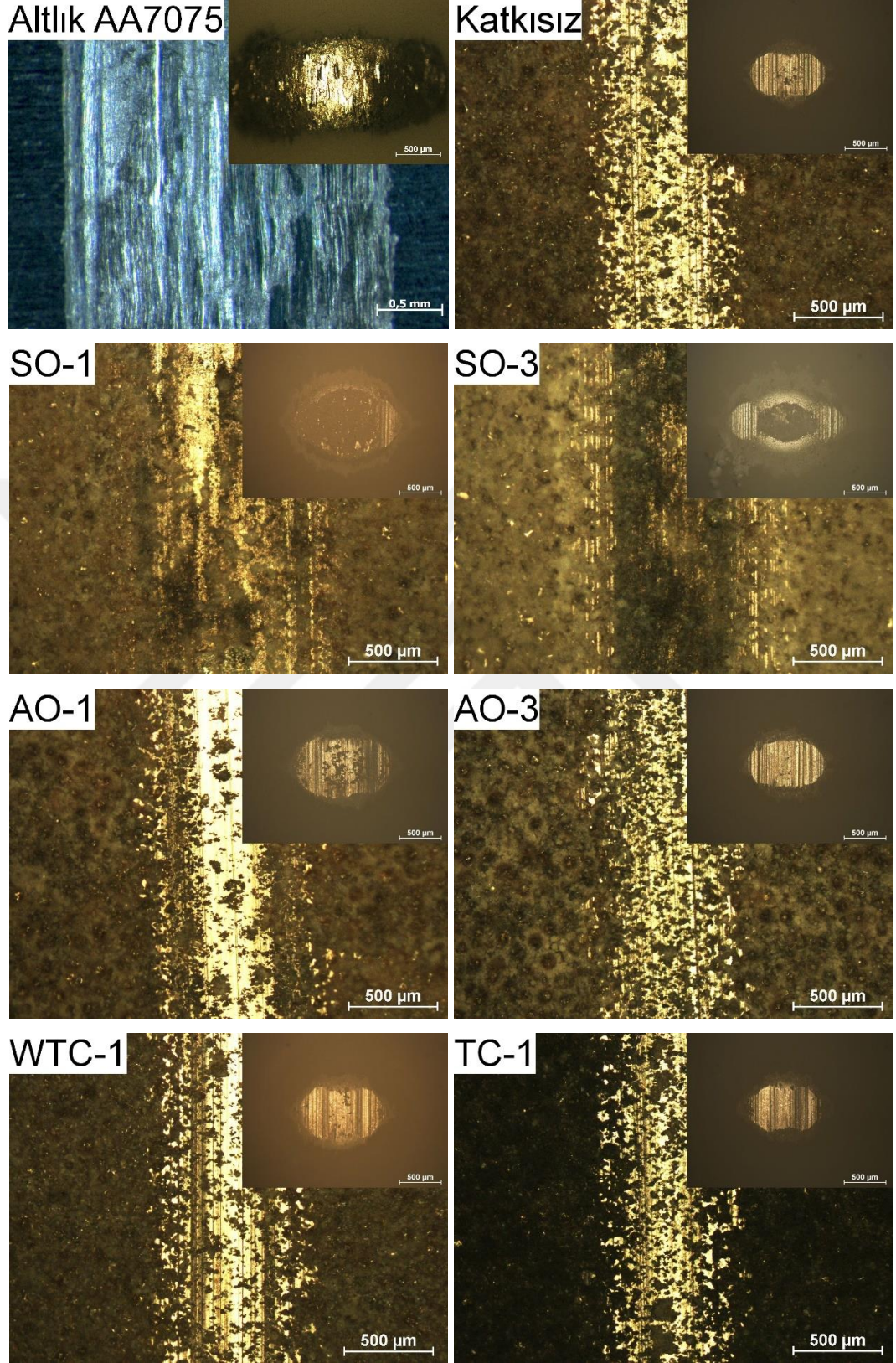
Şekil 6.11 Altık alayım, kaplamaların ve çelik bilyenin aşınma hızı değerleri



Şekil 6.12 Alüminyum oksit bilyeye karşı yapılan testlerde altık AA7075 ve kaplamaların yüzeyinde oluşan aşınma izi profilleri



Şekil 6.13 Çelik bilyeye karşı yapılan aşınma testlerinde kaplama yüzeyinde ve bilyede oluşan aşınma izlerinin optik mikroskop görüntüleri



Şekil 6.14 Alüminyum oksit bilyeye karşı yapılan aşınma testlerinde kaplama yüzeyinde ve bilyede oluşan aşınma izlerinin optik mikroskop görüntüleri

BÖLÜM YEDİ

SONUÇLAR

Alüminyum oksit, silisyum oksit, wolfram-titanyum karbür ve titanyum karbür parçacıklar ilave edilerek hazırlanan çözeltilerde, plazma elektrolitik oksidasyon (PEO) yöntemiyle AA7075 alaşımı üzerine seramik kaplamalar geliştirilmiş, mikroyapı incelemesi, faz analizi, sertlik ölçümü, aşınma testi başarılı bir şekilde uygulanmış ve sonuçlar aşağıda sunulmuştur.

1. Altlık alaşımı üzerinde oluşturulan katkısız ve parçacık takviyeli PEO kaplamaların kalınlık değerleri 46-107 μm aralığında değişmektedir. En kalın kaplamalar silisyum oksit parçacık takviyeli çözeltilerde üretilmiştir.

2. Kaplamaların yoğun alt tabaka ve gözenekli üst tabakadan oluştuğu belirlenmiştir. Silisyum oksit parçacık takviyeli kaplamaların diğerlerine kıyasla daha gözenekli üst tabakaya sahip olduğu ve yüzey pürüzlülüğünün arttığı gözlenmiştir.

3. Faz analizi sonucunda tüm kaplamalarda $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ve az miktarda $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ olduğu tespit edilmiştir. Silisyum oksit parçacık takviyeli kaplamalarda amorf silisyum oksidin yapıya katılmasıyla müllit fazının oluştuğu belirlenmiştir. Wolfram-titanyum karbür kaplamada çözelti içerisindeki parçacıkların yapısal değişime uğramadan yapıya dahil olduğu ortaya çıkmıştır.

4. Kaplamaların sertlik değerlerinin kaplama/altlık arayüzeyine yakın yoğun tabakada yüksek, yüzeye doğru ilerledikçe artan gözeneklilik sebebiyle düşük çıktığı tespit edilmiştir. En yüksek sertlik değerleri 3 g/l silisyum oksit parçacık derişimine sahip çözeltide üretilen kaplamada elde edilmiştir.

5. PEO kaplamaların altlık alaşımın aşınma direncini önemli ölçüde arttırdığı tespit edilmiştir. Yüksek sertlikte kalın oksit tabakasının yük taşıma kapasitesini

arttırdığı ve bu sayede aşınma hızını azalttığı sonucuna varılmıştır. En iyi aşınma direnci titanyum karbür parçacık içeren çözeltide üretilen kaplamada elde edilmiştir.



KAYNAKLAR

- Arrabal, R., Matykina, E., Viejo, F., Skeldon, P., Thompson, G. E., Merino, M. C. (2008). AC plasma electrolytic oxidation of magnesium with zirconia nanoparticles. *Applied Surface Science*, 254, 6937–6942.
- Arunnelliappan, T., Arun, S., Hariprasad, S., Gowtham, S., Ravisankar, B., Rama Krishna, L., Rameshbabu, N. (2018). Fabrication of corrosion resistant hydrophobic ceramic nanocomposite coatings on PEO treated AA7075. *Ceramics International*, 44, 874–884.
- Arunnelliappan, T., Ashfaq, M., Ramakrishna, L., Rameshbabu, N. (2016). Fabrication of corrosion-resistant $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2$ composite coating on AA7075 via plasma electrolytic oxidation coupled with electrophoretic deposition. *Ceramics International*, 42, 5897–5905.
- ASM International. Handbook Committee. 1990. *Metals handbook: properties and selection: Nonferrous alloys and special-purpose materials*. (10. Baskı). Cleveland: ASM International.
- Aygün, A. (2015). *Zirkonyum alaşımlarının sert seramik kaplama ile yüzey modifikasyonu ve elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir.
- Aytaç, A., Malayoğlu, U. (2018). Fiziksel buhar biriktirme yöntemlerinden PVD ve JVD/DVD ince film kaplamaların karşılaştırılması ve DVD kaplama teknolojisinin endüstriyel uygulamaları üzerine kavramsal, akademik ve teorik bir analiz. *Savunma Bilimleri Dergisi*, 17, 132-163
- Bahramian, A., Raeissi, K., Hakimizad, A. (2015). An investigation of the characteristics of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ PEO nanocomposite coating . *Applied Surface Science*, 351, 13–26.

- Bozkuş, S. S. (2010). *Investigation of surface properties of a micro arc oxidized 7075 aluminium alloy*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Davis, J. R. (Ed). (1999) .*Corrosion of aluminum and aluminum alloys*. Cleveland: ASM International.
- Di, S., Guo, Y., Lv, H., Yu, J., Li, Z. (2015). Microstructure and properties of rare earth CeO₂-doped TiO₂ nanostructured composite coatings through micro-arc oxidation. *Ceramics International*, 41, 6178–6186.
- Fatimah, S., Kamil, M. P., Kwon, J. H., Kaseem, M., Ko, Y. G. (2017). Dual incorporation of SiO₂ and ZrO₂ nanoparticles into the oxide layer on 6061 Al alloy via plasma electrolytic oxidation: Coating structure and corrosion properties. *Journal of Alloys and Compound*, 707, 358-364.
- Gray, J. E., Luan, B. (2002). Protective coatings on magnesium and its alloys a critical review. *Journal of Alloys and Compounds*, 336 (1-2), 88-113.
- Hakimizad, A., Raeissia, K., Golozara, M., Lu, X., Blawert, C., Zheludkevich, M. L. (2018). Influence of cathodic duty cycle on the properties of tungsten containing Al₂O₃/TiO₂ PEO nano-composite coatings *Surface & Coatings Technology*, 340, 210–221.
- Hakimizad, A., Raeissi, K., Golozar, M., Lu, X., Blawert, C., Zheludkevich, M. L. (2017). The effect of pulse waveforms on surface morphology, composition and corrosion behavior of Al₂O₃ and Al₂O₃/TiO₂ nano-composite PEO coatings on 7075 aluminum alloy. *Surface & Coatings Technology*, 324, 208–221.
- Henley, V. F. (1982). *Anodic Oxidation of Aluminium and Its Alloys*. Oxford: Pergamon Press.

- Kaseem, M., Lee, Y., Ko, Y. (2016). Incorporation of MoO₂ and ZrO₂ particles into the oxide film formed on 7075 Al alloy via micro-arc oxidation. *Materials Letters*, 182, 260–263.
- Kollenberg, W., Schneider, H. (1989). Microhardness of mullite at temperatures to 1000°. *Journal of the American Ceramic Society*, 72 (9), 1739-1740.
- Krell, A., Schädlich, S. (2001). Nanoindentation hardness of submicrometer alumina ceramics. *Materials Science and Engineering: A*, 307 (1–2), 172-181.
- Lamouri, S., Hamidouche, M., Bouaouadja, N., Belhouichet, H., Garnier, V., Fantozzi, G., Trelkat, J.F. (2017). Control of the γ -alumina to α -alumina phase transformation for an optimized alumina densification, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 56 (2), 47-54.
- Lee, K., Jo, J., Lee, E., Yoo, B., Shin, D. (2011). Incorporation of carbon nanotubes into oxide layer on 7075 Al alloy by plasma electrolytic oxidation. *Journal of The Electrochemical Society*, 158 (10), 325-328.
- Li, H., Song, R., Ji, Z. (2013). Effects of nano-additive TiO₂ on performance of micro-arc oxidation coatings formed on 6063 aluminum alloy. *Transactions of Nonferrous Metals Society China*, 23, 406–411.
- McColm, I. (1990). *Ceramic Hardness*. New York: Springer US.
- Milosev, I., Frankel, G. S. (2018). Review-conversion coatings based on zirconium and/or titanium. *Journal of The Electrochemical Society*, 165 (3), 127-144.
- Nalbantoğlu, S. (2016). *Mikro ark oksidasyon (MAO) yöntemiyle kaplanmış Al2024 alüminyum alaşımının korozyon davranışının incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Erzurum.

- Nasiri Vatan, H., Adabi, M. (2017) Investigation of wear and corrosion resistance of nanocomposite coating formed on AZ31B Mg alloy by plasma electrolytic oxidation. *The International Journal of Surface Engineering and Coatings*, 95 (6), 308-315.
- Özcan, M. E. (2014). *Mikro ark oksidasyon (MAO) yöntemi ile kaplanmış alüminyum alaşımının aşınma davranışının incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Elazığ.
- Pitchford, J. E., Stearn, R. J., Kelly, A., Clegg, W.J. (2004). Effect of oxygen vacancies on the hot hardness of mullite. *Journal of the American Ceramic Society*, 84 (5), 1167-1168.
- Shibe, V., Chawla, V.(2014). A Review of surface modification techniques in enhancing the erosion resistance of engineering components. *International Journal of Research in Mechanical Engineering & Technology*, 4, 92-95.
- Tadic, N., Stojadinovic, S., Radic, N., Grbic, B., Vasilic, R. (2016). Characterization and photocatalytic properties of tungsten doped TiO₂ coatings on aluminum obtained by plasma electrolytic oxidation. *Surface & Coatings Technology*, 305, 192–199.
- Tekin, C. K., Çakmak, E., Malayoğlu, U. (2008). Plazma elektrolitik oksitlenme yöntemiyle hafif metallerin kaplanması, *Mühendis ve Makina*, 49 (582), 3-9.
- Totten, G. E., MacKenzie, D. S. (Ed). (2003). *Handbook of aluminum: Volume 2: Alloy production and materials manufacturing*. Newyork: Marcel Dekker.
- Walsh, F. C., Low, C. T. J., Wood, R. J. K., Stevens, K. T., Archer, J., Poeton, A. R., Ryder, A. (2009). Plasma electrolytic oxidation (PEO) for production of anodised coatings on lightweight metal (Al, Mg, Ti) alloys. *The International Journal of Surface Engineering and Coatings*, 87 (3), 122-135.

- Wen, L., Wang, Y., Jin, Y., Liu, B., Zhou, Y., Sun, D. 2013. Microarc oxidation of 2024 Al alloy using spraying polar and its influence on microstructure and corrosion behavior. *Surface & Coatings Technology*, 228, 92–99.
- Xin, S., Song, L., Zhao, R., Hu, X. (2006) Composition and thermal properties of the coating containing mullite and alumina, *Materials Chemistry and Physics*, 97 (1), 132-136.
- Yerokhin, A. L., Nie, X., Leyland, A., Matthews, A., Dowey, S.J. (1999). Plasma electrolysis for surface engineering. *Surface and Coatings Technology*, 122, 73–93.
- Yousefipour, K., Akbari, A., Bayati, M. R. (2013). The effect of EEMAO processing on surface mechanical properties of the TiO₂–ZrO₂ nanostructured composite coatings. *Ceramics International*, 39, 7809–7815.
- Yu, L., Cao, J., Cheng, Y. (2015) An improvement of the wear and corrosion resistances of AZ31 magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation in a silicate–hexametaphosphate electrolyte with the suspension of SiC nanoparticles. *Surface & Coatings Technology*, 276, 266–278.
- Yunus, M., Rahman, F. J., Ramesh, A. (2012), Recent vistas in engineering surface modification techniques. *International Journal of Mechanical Engineering and Technology*, 3, 92-107.
- Yürektürk, Y. (2013). *Al-6082 Alaşımının mikro ark oksidasyonunda elektrolit katkısı olarak karbon nanotüpün etkileri*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.