

**T.C.**  
**GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ**  
**MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SAF MAGNEZYUMUN MİKROARK OKSİDASYON**  
**YÖNTEMİYLE YÜZEY MODİFİKASYONU**

Salih DURDU  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
MALZEME BİLİMİ ve MÜHENDİSLİĞİ  
ANABİLİM DALI

GEBZE

2010

**T.C.**  
**GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ**  
**MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SAF MAGNEZYUMUN MİKROARK OKSİDASYON**  
**YÖNTEMİYLE YÜZEY MODİFİKASYONU**

Salih DURDU  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
MALZEME BİLİMİ ve MÜHENDİSLİĞİ  
ANABİLİM DALI

DANIŞMAN  
Doç. Dr. Metin USTA

GEBZE  
2010



## YÜKSEK LİSANS TEZİ JÜRİ ONAY SAYFASI

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 30/12/2009 tarih ve 2009/41 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 07/01/2010 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Salih DURDU' nun tez çalışması Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

### JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Doç. Dr. Metin USTA

ÜYE : Prof. Dr. Ali ATA

ÜYE : Doç. Dr. Babür ÖZÇELİK

### ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ...../...../20... tarih ve ...../..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

## ÖZET

### TEZ BAŞLIĞI: SAF MAGNEZYUMUN MİKROARK OKSİDASYON YÖNTEMİYLE YÜZEY MODİFİKASYONU

YAZAR ADI : SALİH DURDU

Bu çalışmada saf magnezyum metali; saf su,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , KOH (1 no' lu çözelti) ve saf su,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , KOH (2 no' lu çözelti) içeren elektrolit çözeltiler içerisinde mikroark oksidasyon yöntemiyle kaplandı. Mikroark oksidasyon kaplama işlemi, sodyum silikat ve sodyum fosfat içerikli farklı çözeltiler içerisinde 0.060, 0.085 ve 0.140  $\text{A}/\text{cm}^2$  akım yoğunluklarında 5, 10, 20, 30, 40, 50 ve 60 dakika süre ile gerçekleştirildi. Kaplama parametrelerinden; kaplama zamanı, akım yoğunluğu ve elektrolit çözelti kompozisyonunun kaplamanın büyüme kinetiğine, faz kompozisyonuna, mikro yapısına, sertliğine, yüzey pürüzlülüğüne, altlık malzemeye yapışmasına, aşınma ve korozyon özelliklerine olan etkisi incelenmiştir. Sodyum silikat içeren elektrolit çözeltisinde mikroark oksidasyon yöntemiyle kaplanan numunelerin kaplama kalınlığı 4.8 ile 73.5  $\mu\text{m}$  arasında değişmektedir. Sodyum fosfat içeren elektrolit çözeltisinde mikroark oksidasyon yöntemiyle kaplanan numunelerin kaplama kalınlığı 9.7 ile 88  $\mu\text{m}$  arasında değişmektedir. Sodyum silikat içeren elektrolit çözeltisi içerisinde üretilen kaplamaların sertliği 262 HV ile 573 HV arasında, sodyum fosfat içeren elektrolit çözeltisi içerisinde üretilen kaplamaların sertliği 173 HV ile 299 HV arasında değişmektedir. Mikroark oksidasyon yöntemiyle saf magnezyum yüzeyinde oluşturulan fazlar, sodyum silikat içeren çözelti için spinel  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  (Forsterite) ve MgO (Periclase) ve sodyum fosfat içeren çözelti için  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$  (Farringtonite) ve MgO (Periclase) olarak tespit edildi. Kaplamaların altlık metale olan yapışma mukavemetleri, artan akım yoğunluğu ve kaplama süresi ile birlikte artmaktadır. Mikroark oksidasyon kaplama işleminden sonra yüzey pürüzlülüğü, artan akım yoğunluğu ve kaplama süresi ile birlikte artmaktadır. Aşınma ve korozyon deneyleri sonucunda mikroark oksidasyon yöntemiyle kaplanan saf magnezyum numunelerin, aşınma ve korozyon dirençlerinin arttığı tespit edilmiştir.

## SUMMARY

**TITLE OF THE THESIS : SURFACE MODIFICATION OF PURE  
MAGNESIUM BY MICROARC METHOD**

**AUTHOR : SALIH DURDU**

In this study, surface of pure magnesium was coated in different aqueous solution that consist of pure water,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , KOH called as a first solution and pure water,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , KOH called as a second solution by microarc oxidation method. Microarc oxidation was carried out for 5, 10, 20, 30, 40, 50 and 60 minutes at 0.060, 0.085 and 0.140  $\text{A}/\text{cm}^2$  current densities in sodium silicate solutions and sodium phosphate solutions. The influence of the coating parameters such as the oxidation time, the current density and electrolyte concentration on the kinetic, phase composition, microstructure, hardness, surface roughness, adhesion to substrates, wear and corrosion of the coating were investigated. Experimental results showed that the thickness of the microarc oxidized coatings changed with the time and temperature. The average thickness of the microarc oxidized coatings ranged from 4.8 to 73.5  $\mu\text{m}$  for sodium silicate solution and from 9.7 to 88  $\mu\text{m}$  for sodium phosphate solution with some scatters. The average hardness of the microarc oxidized coatings was between 262 HV and 573 HV for sodium silicate solution and between 173 HV and 299 HV for sodium phosphate solution. The dominant phases formed on the pure magnesium were found to be a mixture of spinel  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  (Forsterite) and MgO (Periclase) for sodium silicate solution and  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$  (Farringtonite) and MgO (Periclase) for sodium phosphate solution. Adhesion strengths of coatings were increased with increasing current density and duration time. After microarc oxidation, surface roughness of the samples were increased with increasing current density and duration time. Wear and corrosion resistance in all microarc oxidized coatings samples was considerably improved in relation to the untreated specimen.

## TEŞEKKÜR

Tez çalışmam sırasında bana her konuda yardımcı olan ve üzerimde büyük emeği bulunan Sayın Hocam Doç. Dr. Metin USTA' ya teşekkür ederim.

Tez çalışmam sırasında bilgi ve deneyimlerini benimle paylaşan ve her konuda yardımını gördüğüm Sayın Hocam Yrd. Doç. Dr. Aytekin POLAT' a teşekkür ederim.

Tez çalışmam sırasında desteğini her zaman hissettiğim Sayın Hocam Prof. Dr. Orhan ŞAHİN' e teşekkür ederim.

Tez çalışmam sırasında ortak olarak deneysel çalışmalar yaptığımız ve tecrübelerinden faydalandığım Sayın Prof. Dr. A. Hikmet ÜÇİŞİK ve Doç. Dr. Hong LIANG hocalarıma teşekkür ederim.

Tez çalışmam için gerekli olan deneysel çalışmalarında bana yardımcı olan Arş. Gör. Salim Levent AKTUĞ, Uzman Ahmet NAZIM, Uzman Ömer Faruk DENİZ, Âdem ŞEN ve Eyüp AKAGÜNDÜZ' e teşekkür ederim.

Hayatımın her anında yanımda olan, maddi ve manevi olarak desteğini esirgemeyen aileme çok teşekkür ederim.

Bu tez çalışması 107M476 no' lu TÜBİTAK-MAG projesi tarafından desteklenmiştir.

# İÇİNDEKİLER

	<b><u>Sayfa</u></b>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
TABLolar DİZİNİ	xvii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	2
2.1. Saf Magnezyumun Özellikleri	2
3. MİKROARK OKSİDASYON	5
3.1. Mikroark Oksidasyon Kaplama Yönteminin Tarihçesi	5
3.2. Mikroark Oksidasyon Prosesi	6
3.3. Mikroark Oksidasyon Yönteminde Model Kavramları	7
3.4. Mikroark Oksidasyon Yönteminin Fiziksel ve Kimyasal Esasları	12
3.4.1. Fenomenoloji	12
3.4.2. Akım-Voltaj Karakteristikleri	13
3.4.3. Voltaj-Zaman Karakteristiği	14
3.5. Mikroark Oksidasyon Yönteminin Görüntülenmesi	15
4. AŞINMA	17
4.1. Aşınma Tanımı	17
4.2. Aşınma Parametreleri	18
4.2.1. Malzeme Seçimi	19
4.2.2. Yüzey Pürüzlülüğü	19
4.2.3. Sertlik	19
4.2.4. Yüzey İşlemleri	20
4.2.5. Yağlama	20
4.2.6. Temas Geometrisi	20
4.2.7. Çevre	20
4.2.8. Zaman	21

4.3.	Aşınma Mekanizmaları	21
4.3.1.	Adhesif Aşınma	21
4.3.2.	Abrasif Aşınma	23
4.3.3.	Tek-Çevrim Deformasyon Aşınması	24
4.3.4.	Tekrar Eden Deformasyon Aşınması	25
4.3.5.	Oksidatif Aşınma Prosesi	26
4.3.6.	Termal Aşınma Prosesi	27
4.3.7.	Tribofilm Aşınma Prosesi	27
4.3.8.	Atomik Aşınma Prosesi	28
5.	KOROZYON	29
5.1.	Korozyon Tanımı	29
5.2.	Magnezyum ve Alaşımlarında Görülen Korozyon	29
5.2.1.	Çukurcuk Korozyonu	30
5.2.2.	Çatlak Korozyonu	31
5.2.3.	Taneler Arası Korozyon	31
5.2.4.	İplik Biçiminde Korozyon	32
5.2.5.	Gerilmeli Korozyon Çatlaması	32
5.2.6.	Galvanik Korozyon	33
5.3.	Korozyon Hızı	33
5.4.	Korozyon Hızını Ölçmede Kullanılan Yöntemler	34
5.4.1.	Kütle Azalması Yöntemi	34
5.4.2.	Tafel Ekstrapolasyon Yöntemi	34
5.4.3.	Lineer Polarizasyon Yöntemi	36
5.4.4.	Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS)	38
6.	ÇALIŞMANIN AMACI	40
7.	DENEYSEL ÇALIŞMALAR	41
7.1.	Deneylerde Kullanılan Altlık Malzemeler	41
7.2.	Mikroark Oksidasyon (MAO) Kaplama Sistemi	41
7.3.	Mikroark Oksidasyon (MAO) Kaplama İşlemi	42
7.4.	Kaplama Kalınlığı	45
7.5.	Yüzey Pürüzlülüğü	45
7.6.	Metalografik İncelemeler	45
7.7.	Sertlik Ölçümleri	45

7.8.	X- Işınları Kırınımı Analizi	46
7.9.	Mikro Yapı Karakterizasyonu	46
7.10.	Çizik Testi	46
7.11.	Aşınma Deneyi	46
7.12.	Korozyon Deneyi	47
8.	SONUÇLAR VE İRDELENMESİ	48
8.1.	Kaplama Kinetiği	48
8.2.	X- Işınları Kırınımı Analizi	53
8.3.	Kaplamaların Mikro Yapı Karakterizasyonu	64
8.3.1.	Kaplamaların Yüzey Morfolojisi	64
8.3.2.	Kaplamaların Kesit Alan Morfolojisi	79
8.4.	Kaplama Sertliği	93
8.5.	Kaplamaların Yapışma Mukavemetinin Çizik Testi ile Ölçülmesi	97
8.6.	Kaplama Yüzey Pürüzlülüğü	104
8.7.	Aşınma Deneyi	115
8.8.	Korozyon	128
9.	SONUÇLAR	137
	KAYNAKLAR	139
	ÖZGEÇMİŞ	145

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Mg	: Magnezyum
nm	: Nanometre
J	: Enerji
$\Omega$	: Ohm
$^{\circ}\text{C}$	: Santigrad derece
K	: Kelvin derece
$^{\circ}\text{F}$	: Fahrenheit derece
$\alpha_T$	: Termal uzama katsayısı
MPa	: Mega paskal
GPa	: Giga paskal
kg	: Kilogram
g	: Gram
m	: Metre
$\text{cm}^2$	: santimetre kare
$\text{cm}^3$	: Santimetre küp
W	: İş
V	: Voltaj
A	: Amper
$\text{A}/\text{cm}^2$	: Akım yoğunluğu
$\mu\text{m}$	: Mikrometre
dk	: Dakika
$\theta$	: X-ışını geliş açısı
HV	: Vickers sertliği
$\mu$	: Ortalama sürtünme katsayısı
N	: Newton
$F_n$	: Normal kuvvet
$F_t$	: Sürtünme kuvveti
$L_c$	: Kritik yük
$L_{c1}$	: Çatlak oluşumuna neden olan kritik yük
$L_{c2}$	: Kaplamanın kalkmasına neden olan kritik yük
$R_a$	: Ortalama yüzey pürüzlülüğü

- $E_{kor}$  : Korozyon potansiyeli  
 $i_{kor}$  : Korozyon akımı  
 $\beta$  : Tafel eğimi  
 $\beta_a$  : Anodik tafel eğimi  
 $\beta_c$  : Katodik tafel eğimi  
MAO : Mikroark Oksidasyon  
PEO : Plazma Elektrolitik Oksidasyon  
XRD : X-ışınları kırınımı  
SEM : Taramalı elektron mikroskobu  
HSP : Hegzagonal sıkı paket

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
3.1. Mikro plazma dielektrik kaplama kırıldıktan sonra oluşan proseslerin aşamaları; (a) mikro plazma kırılması, (b) mikro plazma kırıldıktan sonra oluşan kaplamanın (OCC) bölgesel parçası, (1) termal etki, (2) kaynaşmış metal altlık	11
3.2. Sulu çözeltilerin elektrolizlerinde elektrot prosesleri	12
3.3. Plazma elektroliz prosesleri için iki tip akım-voltaj diyagramı:deşarj (boşalma) fenomeni geliştirilmiştir (a) elektrot' a yakın alanda ve (b) elektrot yüzeyinde dielektrik filmde	13
3.4. MAO prosesinde toplam anodik oluşum voltaj eğrisi	14
4.1. Tribolojik sistem ve elemanları	18
4.2. Adhezyon Aşınması	22
4.3. Abrasif Aşınma Çeşitleri: (a) İki elemanlı abrasif aşınma, (b) Üç elemanlı abrasif aşınma, (c) Erozyon	24
4.4. Tek-çevrim deformasyon mekanizmaları: (a) çizme, (b) kesme, (c) kama oluşumu, (d) mikro çatlak, (e) mikro yorulma	25
4.5. Tekrar eden deformasyon mekanizması	26
4.6. Oksidatif aşınma modeli	27
5.1. Çukurcukların kesit alan şekillerinin varyasyonları (a) dar ve derin, (b) eliptik, (c) geniş ve sığ, (d) yüzey altı, (e) altı oyuk, (f) mikro yapısal yönlenmeyle belirlenen şekiller	31
5.2. Katodik polarizasyon ölçümü	35
5.3. Tafel ekstrapolasyonunda görülen paslanmaz metalin uygulanan akım katodik polarizasyon eğrisi	36
5.4. Uygulanan akım-lineer polarizasyon eğrisi	37
5.5. Elektrokimyasal empedans spektroskopisine kıyasla uygulanan potansiyel ve meydana gelen harici akım	39
7.1. Mikroark Oksidasyon Kaplama Cihazı (1. Elektrolit banyosu; 2. Soğutma suyu geçiş haznesi; 3. Hava Üfleme Borusu (elektroliti karıştırmak için); 4. Elektrolit; 6. Vana; 7. Filtre; 8. Pompa; 9. Vana; 10. Eşanjörlü Tank; 11. Numune; 12. Kompresör; 13. Gaz	42

- 8.1.** Silikat içerikli 1 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde mikroark oksidasyon yöntemiyle üretilen kaplamaların ortalama kaplama kalınlıklarının, akım yoğunluğu ve kaplama süresi ile değişimi 49
- 8.2.** Fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde mikroark oksidasyon yöntemiyle üretilen kaplamaların ortalama kaplama kalınlıklarının, akım yoğunluğu ve kaplama süresi ile değişimi 49
- 8.3.** Silikat içerikli 1 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde (a)  $0.060 \text{ A/cm}^2$ , (b)  $0.085 \text{ A/cm}^2$  ve (c)  $0.140 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluklarında 5, 10, 20, 30, 40, 50 ve 60 dakika süreyle kaplanan numunelerin X-ışınları kırınımı analizi sonuçları. 56
- 8.4.** Fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde (a)  $0.060 \text{ A/cm}^2$ , (b)  $0.085 \text{ A/cm}^2$  ve (c)  $0.140 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluklarında 5, 10, 20, 30, 40, 50 ve 60 dakika süreyle kaplanan numunelerin X-ışınları kırınımı analizi sonuçları. 59
- 8.5.** Silikat içerikli 1 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde,  $0.060 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğunda, farklı sürelerde üretilen kaplamalara ait yüzey SEM fotoğrafları. 68
- 8.6.** Silikat içerikli 1 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde,  $0.085 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğunda, farklı sürelerde yapılan kaplamalara ait yüzey SEM fotoğrafları. 70
- 8.7.** Silikat içerikli 1 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde,  $0.140 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğunda, farklı sürelerde yapılan kaplamalara ait yüzey SEM fotoğrafları. 72
- 8.8.** Fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde,  $0.060 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğunda, farklı sürelerde yapılan kaplamalara ait yüzey SEM fotoğrafları. 74
- 8.9.** Fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde,  $0.085 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğunda, farklı sürelerde yapılan kaplamalara ait yüzey SEM fotoğrafları. 76
- 8.10.** Fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde,  $0.140 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğunda, farklı sürelerde yapılan kaplamalara ait yüzey SEM fotoğrafları. 78

- 8.11.** Silikat içerikli 1 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde,  $0.060 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğunda, farklı sürelerde yapılan kaplamalara ait kesit alan SEM fotoğrafları. 81
- 8.12.** Silikat içerikli 1 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde,  $0.085 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğunda, farklı sürelerde yapılan kaplamalara ait kesit alan SEM fotoğrafları. 83
- 8.13.** Silikat içerikli 1 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde,  $0.140 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğunda, farklı sürelerde yapılan kaplamalara ait kesit alan SEM fotoğrafları. 85
- 8.14.** Fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde,  $0.060 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğunda, farklı sürelerde yapılan kaplamalara ait kesit alan SEM fotoğrafları. 87
- 8.15.** Fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde,  $0.085 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğunda, farklı sürelerde yapılan kaplamalara ait kesit alan SEM fotoğrafları. 89
- 8.16.** Fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde,  $0.140 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğunda, farklı sürelerde yapılan kaplamalara ait kesit alan SEM fotoğrafları. 91
- 8.17.** Silikat içerikli 1 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde farklı akım yoğunluğu ve kaplama sürelerinde kaplanan numunelerin ortalama sertlik değerlerindeki değişim 95
- 8.18.** Fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde farklı akım yoğunluğu ve kaplama sürelerinde kaplanan numunelerin ortalama sertlik değerlerindeki değişim 95
- 8.19.** Silikat içerikli 1 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde  $0.085 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğunda 30 dakika süre ile kaplanan numunenin çizik testi sonucunda 50x büyütmede optik mikroskop görüntüleri: (a)  $L_{c1} = 48.315 \text{ N}$  (ilk çatlağın oluştuğu yük); (b)  $L_{c2} = 62.565$  98
- 8.20.** Fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde  $0.085 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğunda 30 dakika süre ile kaplanan numunenin çizik testi sonucunda 50x büyütmede optik mikroskop görüntüleri: (a)  $L_{c1} = 12.257 \text{ N}$  (ilk çatlağın oluştuğu yük); (b)  $L_{c2} = 78.490$  99

- 8.21.** 1 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde farklı akım yoğunluğu ve kaplama sürelerinde kaplanan numunelerin ortalama yüzey pürüzlülüğü değişimleri 105
- 8.22.** 2 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde farklı akım yoğunluğu ve kaplama sürelerinde kaplanan numunelerin ortalama yüzey pürüzlülüğü değişimleri 105
- 8.23.** Silikat içerikli 1 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde  $0,060 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğunda üretilen kaplamaların yüzey topografyalarını gösteren profilometre resimleri 109
- 8.24.** Silikat içerikli 1 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde  $0,085 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğunda üretilen kaplamaların yüzey topografyalarını gösteren profilometre resimleri 110
- 8.25.** Silikat içerikli 1 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde  $0,140 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğunda üretilen kaplamaların yüzey topografyalarını gösteren profilometre resimleri 111
- 8.26.** Fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde  $0,060 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğunda üretilen kaplamaların yüzey topografyalarını gösteren profilometre resimleri 112
- 8.27.** Fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde  $0,085 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğunda üretilen kaplamaların yüzey topografyalarını gösteren profilometre resimleri 113
- 8.28.** Fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde  $0,140 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğunda üretilen kaplamaların yüzey topografyalarını gösteren profilometre resimleri 114
- 8.29.** Saf magnezyumun aşınma sonucu oluşan iz yapısının (a) 100x ve (b) 1000x büyütmelemlerde çekilen SEM fotoğrafları 115
- 8.30.** Silikat içerikli 1 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde,  $0,060 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğunda, farklı sürelerde yapılan kaplamalara ait aşınma izi SEM fotoğrafları 118
- 8.31.** Silikat içerikli 1 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde,  $0,085 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğunda, farklı sürelerde yapılan kaplamalara ait aşınma izi SEM fotoğrafları 119

- 8.32.** Silikat içerikli 1 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde,  $0.140 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğunda, farklı sürelerde yapılan kaplamalara ait aşınma izi SEM fotoğrafları 120
- 8.33.** Fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde,  $0.060 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğunda, farklı sürelerde yapılan kaplamalara ait aşınma izi SEM fotoğrafları 121
- 8.34.** Fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde,  $0.085 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğunda, farklı sürelerde yapılan kaplamalara ait aşınma izi SEM fotoğrafları 122
- 8.35.** Fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde,  $0.140 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğunda, farklı sürelerde yapılan kaplamalara ait aşınma izi SEM fotoğrafları 123
- 8.36.** 1 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde farklı akım yoğunluklarında ve kaplama sürelerinde üretilen kaplamaların aşınma oranlarının değişimi 126
- 8.37.** 2 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde farklı akım yoğunluklarında ve kaplama sürelerinde üretilen kaplamaların aşınma oranlarının değişimi 126
- 8.38.** Silikat içerikli 1 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde farklı akım yoğunluğu ve kaplama sürelerinde üretilen seramik kaplamalara ve kaplanmamış magnezyuma ait tafel ekstrapolasyon eğrileri (a)  $0.060 \text{ A/cm}^2$ , (b)  $0.085 \text{ A/cm}^2$  ve (c)  $0.140 \text{ A/cm}^2$  130
- 8.39.** Fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde farklı akım yoğunluğu ve kaplama sürelerinde üretilen seramik kaplamalara ve kaplanmamış magnezyuma ait tafel ekstrapolasyon eğrileri (a)  $0.060 \text{ A/cm}^2$ , (b)  $0.085 \text{ A/cm}^2$  ve (c)  $0.140 \text{ A/cm}^2$  133

## TABLOLAR DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Saf magnezyum' a ait atomik özellikler	2
4.1. Genel aşınma mekanizmaları	21
7.1. Bu çalışmada kullanılan saf magnezyumun kimyasal kompozisyonu (% ağırlıkça)	41
7.2. Kaplama parametreleri	44
7.3. İki farklı elektrolit çözeltisi için akım yoğunluğuna bağlı kaplama süreleri	44
8.1. Silikat içerikli 1 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde farklı akım yoğunluğu ve kaplama sürelerinde kaplanan numunelere ait ortalama kaplama kalınlık değerleri	51
8.2. Fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde farklı akım yoğunluğu ve kaplama sürelerinde kaplanan numunelere ait ortalama kaplama kalınlık değerleri	51
8.3. Silikat içerikli 1 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde artan akım yoğunluğu ve kaplama süresi ile birlikte artan kaplama kalınlığına bağlı olarak, kaplamada oluşan fazların X-ışınları kırınımı analizi ile faz analiz haritası sonuçları: <b>2:</b> MgO (Periclase), <b>3:</b> Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> (Forsterite)	62
8.4. Fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde artan akım yoğunluğu ve kaplama süresi ile birlikte artan kaplama kalınlığına bağlı olarak, kaplamada oluşan fazların X-ışınları kırınımı analizi ile faz analiz haritası sonuçları: <b>2:</b> MgO (Periclase), <b>4:</b> Mg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (Farringtonite)	62
8.5. Silikat içerikli 1 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde farklı akım yoğunluğu ve kaplama sürelerinde kaplanan numunelerin ortalama kaplama sertlik değerleri	96
8.6. Fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde farklı akım yoğunluğu ve kaplama sürelerinde kaplanan numunelerin ortalama kaplama sertlik değerleri	96
8.7. Silikat içerikli 1 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde 0.060 A/cm <sup>2</sup> akım yoğunluğunda ve farklı sürelerde üretilen kaplamalara ait çizik testi sonuçları	102

- 8.8.** Silikat içerikli 1 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde  $0.085 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğunda ve farklı sürelerde üretilen kaplamalara ait çizik testi sonuçları 102
- 8.9.** Silikat içerikli 1 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde  $0.140 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğunda ve farklı sürelerde üretilen kaplamalara ait çizik testi sonuçları 102
- 8.10.** Fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde  $0.060 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğunda ve farklı sürelerde üretilen kaplamalara ait çizik testi sonuçları 103
- 8.11.** Fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde  $0.085 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğunda ve farklı sürelerde üretilen kaplamalara ait çizik testi sonuçları 103
- 8.12.** Fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde  $0.140 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğunda ve farklı sürelerde üretilen kaplamalara ait çizik testi sonuçları 103
- 8.13.** Silikat içerikli 1 no' lu elektrolit çözeltisi içinde farklı akım yoğunluğu ve kaplama sürelerinde kaplanan numunelere ait ortalama yüzey pürüzlülüğü değerleri 106
- 8.14.** Fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltisi içinde farklı akım yoğunluğu ve kaplama sürelerinde kaplanan numunelere ait ortalama yüzey pürüzlülüğü değerleri 106
- 8.15.** Silikat içerikli 1 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde farklı akım yoğunlukları ( $0.060 \text{ A/cm}^2$ ,  $0.085 \text{ A/cm}^2$  ve  $0.140 \text{ A/cm}^2$ ) ve kaplama sürelerinde (30dk, 40 dk, 50 dk ve 60 dk) üretilen kaplamaların ve kaplamasız saf Mg' nin aşınma oranları 127
- 8.16.** Fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde farklı akım yoğunlukları ( $0.060 \text{ A/cm}^2$ ,  $0.085 \text{ A/cm}^2$  ve  $0.140 \text{ A/cm}^2$ ) ve kaplama sürelerinde (30dk, 40 dk, 50 dk ve 60 dk) üretilen kaplamaların ve kaplamasız saf Mg' nin aşınma oranları 127
- 8.17.** Silikat içerikli 1 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde  $0.060 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğunda kaplanan numunelerin  $0.42 \text{ M NaCl}$  çözeltisi içerisinde,  $1 \text{ mV/sn}$  tarama hızında,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ' de alınan polarizasyon eğrilerinden elde edilen korozyon parametreleri 131

- 8.18.** Silikat içerikli 1 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde  $0.085 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğunda kaplanan numunelerin  $0.42 \text{ M NaCl}$  çözeltisi içerisinde,  $1 \text{ mV/sn}$  tarama hızında,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ' de alınan polarizasyon eğrilerinden elde edilen korozyon parametreleri 131
- 8.19.** Silikat içerikli 1 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde  $0.140 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğunda kaplanan numunelerin  $0.42 \text{ M NaCl}$  çözeltisi içerisinde,  $1 \text{ mV/sn}$  tarama hızında,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ' de alınan polarizasyon eğrilerinden elde edilen korozyon parametreleri 131
- 8.20.** Fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde  $0.060 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğunda kaplanan numunelerin  $0.42 \text{ M NaCl}$  çözeltisi içerisinde,  $1 \text{ mV/sn}$  tarama hızında,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ' de alınan polarizasyon eğrilerinden elde edilen korozyon parametreler 134
- 8.21.** Fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde  $0.085 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğunda kaplanan numunelerin  $0.42 \text{ M NaCl}$  çözeltisi içerisinde,  $1 \text{ mV/sn}$  tarama hızında,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ' de alınan polarizasyon eğrilerinden elde edilen korozyon parametreler 134
- 8.22.** Fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde  $0.140 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğunda kaplanan numunelerin  $0.42 \text{ M NaCl}$  çözeltisi içerisinde,  $1 \text{ mV/sn}$  tarama hızında,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ' de alınan polarizasyon eğrilerinden elde edilen korozyon parametreler 134

# 1. GİRİŞ

Magnezyum ve alaşımları; otomotiv, gemi inşaatı, havacılık sanayi ve biyomedikal uygulamalar gibi çeşitli sanayi alanlarında yaygın olarak kullanılır [Gray and Luan, 2002]. Magnezyum alaşımları yüksek mukavemet/ağırlık oranı gibi oldukça iyi mekanik özellikleri ve talaşlı imalat kolaylığı açısından maliyet verimliliğinden dolayı, otomotiv endüstrisinde motor gövdelerindeki parçalarının yapımında kullanılır [Wang et all, 2005].

Magnezyum alaşımlarının uygulama alanları, düşük aşınma ve korozyon direncinden dolayı sınırlıdır [Wu et all, 2007]. Bu sorunların üstesinden gelmek için, mikroark oksidasyon (MAO) yöntemi olarak bilinen yüzey modifikasyon işlemi uygulanır. Mikroark oksidasyon yöntemi maliyet ve verimliliği nedeniyle rekabet gücü yüksektir. Ayrıca bu yöntem çevrecidir ve kaplama, altlık malzemeye kuvvetli bir yapışma özelliği gösterir.

Saf magnezyum yüzeyine mikroark oksidasyon yöntemiyle kaplama yapılma çalışması daha önce Shi ve arkadaşları tarafından NaOH, Na<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> ve NaF içerikli çözeltide [Shi et all, 2008], mikroark oksitlenen numuneler sol-gel TiO<sub>2</sub> ile kaplanarak “Hanks Solüsyonu” olarak bilinen karışımda korozyon direnci incelenmiştir. Mu ve Han tarafından K<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub>, CH<sub>3</sub>COONa.3H<sub>2</sub>O, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O içerikli çözeltide saf magnezyum yüzeyine mikroark oksidasyon yöntemiyle kaplama yapılmıştır [Mu and Han, 2008]. Bu çalışmada ise mikroark oksidasyon kaplama yöntemi kullanılarak saf megnezyum yüzeyine Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>.5H<sub>2</sub>O, KOH ve Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, KOH içeren çözeltilerde kaplamalar yapılmıştır.

## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1. Saf Magnezyumun Özellikleri

Magnezyum, bütün yapısal metaller içinde en hafif olanıdır. Magnezyumun ticari alaşımları geniş bir uygulama alanında başarılı olarak kullanılmaktadır. Yerkabuğunun % 2.7' si magnezyumdan oluşmaktadır. Magnezyum doğada metalik formda oluşmamasına rağmen, magnezyum bileşikleri dünya çapında oluşmakta ve çoğu ülkede magnezyum cevheri ticari miktarlarda bulunmaktadır. Magnezyumun en yaygın cevherleri karbonatlardır ( dolomit ( $MgCO_3.CaCO_3$ ) ve magnesit ( $MgCO_3$ ) ) [Avedesian and Baker, 1999].

Magnezyum, toprak metali olarak sınıflandırılır. Periyodik tabloda 3. Grupta bulunur. Bu nedenle de magnezyumun elektronik yapısı berilyum, kalsiyum, stronsiyum, baryum ve radyum' un elektronik yapısına benzer [Friedrich and Mordike, 2006]. Tablo 2.1' de saf magnezyum' a ait atomik özellikler verilmektedir.

**Tablo 2.1.** Saf magnezyum' a ait atomik özellikler [Avedesian and Baker, 1999].

Element Sembolü	Mg
Atom Numarası	12
Serbest Atomlar	(2) (8) 2
Orbital Elektron Yapısı	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$
Atom Ağırlığı	24,305 g/mol
Atomik Çap	0,320 nm
Atomik Hacim	$14 \text{ cm}^3/\text{mol}$
Atomik İzotoplar	78,99% $Mg^{24}$ (ağırlık= 23,98504 g/mol)
	10,00 % $Mg^{25}$ (ağırlık= 24,98585 g/mol)
	11,01 % $Mg^{26}$ (ağırlık= 25,98259 g/mol)

Magnezyum, hegzagonal sıkı paket kristal yapısına sahiptir. Saf magnezyumun oda sıcaklığında hesaplanan kafes parametreleri:  $a = 0.32092 \text{ nm}$  ve  $c = 0.52105 \text{ nm}$  dir. Magnezyumun  $c/a$  oranı, ideal 1.633 değerine yakın, 1.6232' dir. Bu nedenle

magnezyum, mükemmel olarak kabul edilecek düzeyde sıkı paket yapıya sahiptir. Saf magnezyumun kafes parametresi artan sıcaklıkla artar. Kafes parametresinin sıcaklığa bağlılığı aşağıda verildiği gibidir [Friedrich and Mordike, 2006].

$$a = 0.32075 + (7.045\Delta T + 0.0047\Delta T^2) \times 10^{-6} \text{ nm} \quad (2.1)$$

$$c = 0.52076 + (11.758\Delta T + 0.0080\Delta T^2) \times 10^{-6} \text{ nm} \quad (2.2)$$

Çok kristal yapıdaki magnezyumun doğrusal termal uzama katsayısı ( $\alpha_T$ ) ortamın sıcaklık aralığına bağlıdır. Baker' e göre, doğrusal uzama katsayısı ( $\alpha_T$ ), 0 °C ile 550 °C arasındaki sıcaklıklarda, sıcaklığa bağlı olarak aşağıdaki gibi ifade edilir [Baker, 1967]:

$$\alpha_T = (25.0 + 0.0188\Delta T) \times 10^{-6} \text{ C}^{-1} \quad (2.3)$$

Magnezyum, çekme mukavemeti (160 MPa), elastik modülü (% 99.98 saflık için dinamik: 44 GPa ve statik 40 GPa; % 99.80 saflık için dinamik: 45 GPa ve statik: 43 GPa) ve düşük yoğunluğundan dolayı geniş bir yapısal uygulama alanında kullanılır. Saf magnezyumun poisson oranı 0.35' tir. Magnezyum nispeten iyi bir elektriksel iletkenliğe (38.6 % IACS) ve termal iletkenliğe (154.5 W/m.K) sahiptir. Ayrıca elastik titreşimleri emmek için kullanılan, çok yüksek sönüm kapasitesine sahiptir. Tek kristal magnezyumun 20 °C (68 °F) sıcaklıkta elektriksel direnci, a eksenini boyunca 45.3 nΩ.m ve c eksenini boyunca 37.8 nΩ.m' dir. Sıcaklık katsayısı a eksenini boyunca 0.165 nΩ.m/K ve c eksenini boyunca 0.143 nΩ.m/K' dir [Metals Handbook, 2003; Avedesian and Baker, 1999]. Saf magnezyum' un 20 °C (68 °F) deki özgül ağırlığı 1.738 g/cm<sup>3</sup>, tür. 649.5 °C' deki ergime noktasında özgül ağırlığı 1.65 g/cm<sup>3</sup>, tür. Saf magnezyum ergime noktasında iken hacimce % 4.2' lik bir uzama olur. Saf magnezyumun 20 °C' de sabit basınç altında, spesifik ısı kapasitesi ( $C_p$ ) 1.0125 kJ/kg.K' dir. Spesifik ısı kapasitesi artan sıcaklıkla artar. Saf magnezyumun J/mol.K biriminden spesifik ısı kapasitesinin sıcaklığa bağlılığı aşağıdaki gibi ifade edilir [Friedrich and Mordike, 2006]:

$$C_p = 26.19 - 1.01 \times 10^{-3} T - 1.60 \times 10^5/T + 8.41 \times 10^{-6} T^2 \quad (2.4)$$

Magnezyum ve alaşımlarının korozyon dirençleri, maruz kaldıkları ortamdaki film oluşumuna bağlıdır. Film' in oluşum, çözünme ya da kimyasal değişim hızı; ortamla ve ayrıca magnezyumdaki metalik alaşımlama ajanlarındaki impüriteler ile değişir [Revie, 2000]. Saf magnezyumun elektrokimyasal eşitliği 126 mg/C, hidrojen karşı standart elektrot potansiyeli -2.4 V, 25 °C' de NaCl çözeltisinde aşırı doymuş kalomel elektroda karşı elektrolitik çözelti potansiyeli 1.63 mV' dir [Avedesian and Baker, 1999].

Magnezyum, ağırlığının hafif olması ve yüksek mukavemet/ağırlık oranından dolayı, uçak ve güdümlü silah endüstrisinde ve otomotiv sanayinde kullanılır. Magnezyumun; yüksek sertlik/ağırlık oranı, kolay işlenebilirlik, yüksek sönüm kapasitesi ve döküm kalitesi gibi özelliklerinden dolayı yeni uygulama alanları oluşmaktadır. Magnezyum, gaz soğutma reaktörlerinde uranyum için muhafaza edici malzeme olarak kullanılır. Magnezyum ve alaşımları katodik koruma için, kendini feda ederek anot olarak kullanılır. Magnezyum farklı uygulamalar için başka metallere alaşımlandırılarak kullanılır [Revie, 2000].

## 3. MİKROARK OKSİDASYON

### 3.1. Mikroark Oksidasyon Kaplama Yönteminin Tarihçesi

Deşarj (boşalma) olayı, elektroliz ile beraber 100 yıldan daha uzun bir süre önce Sluginov tarafından keşfedilmesine rağmen [Sluginov, 1880], detaylı olarak 1930' lu yıllarda Günterschultze ve Betz tarafından çalışıldı [Günterschultze and Betz, 1937]. Plazma elektroliz' in pratik faydalarından ilk olarak 1960' lı yıllarda McNiell ve Gruss, Nb içeren elektrolitte kadmiyum anot üzerine kadmiyum niobate biriktirmek için kıvılcım boşalması (spark discharge) kullandığında, yararlanıldı [McNiell and Nordbloom, 1958, McNiell and Gruss, 1966]. 1970' li yıllarda Markov ve arkadaşları tarafından ark deşarj (boşalma) şartları altında alüminyum anot üzerine oksit biriktirme geliştirildi ve çalışıldı [Markov and Markova, 1976, Nikolaev et all, 1977]. Daha sonra bu teknik geliştirildi ve “mikroark oksidasyon” olarak tanımlandı [Markov et all, 1983]. 1980' li yıllarda Rusya' da Snezhko ve arkadaşları [Snezhko et all, 1980-Snezhko et all, 1983], Markov ve arkadaşları [Markov et all, 1983-Malyshv et all, 1985], Fyedorov ve diğerleri [Fyedorov, 1987], Gordienko ve arkadaşları [Rudnev and Gordienko, 1987, Gordienko et all, 1989] ve Almanya' da Kurze ve arkadaşları [Kurze et all, 1982, Kurze et all, 1986] endüstriyel uygulamaların olduğu yerlerde yüzey deşarjlarının faydalarındaki olasılıklardan yararlanarak farklı metaller üzerine oksit biriktirme çalıştılar [Saakian et all, 1986-Kurze et all]. Bu alanda hem ABD hem de Çin' deki araştırmacılar dâhil olmuştur [Gradkovsky and Bayles 1974, Xue et all, 1998]. Proses fenomenolojisindeki eksik bilgiler ve bazen eksik anlamların yüzünden farklı terminoloji kullanılmıştır, aynı teknikte çoğunlukla kullanılan; “mikro plazma oksidasyon”, “anot spark elektroliz”, “plazma elektrolitik anot davranışı”, “kıvılcım boşalması altında anot oksidasyonu” örnekleri “plazma elektrolitik oksidasyonu (PEO)” tanımlamada yaygın olarak kullanılır.

### 3.2. Mikroark Oksidasyon Prosesi

Mikroark oksidasyon veya diğerk bir deyişle mikro deşarj oksidasyon işlemineni yeni bir yöntem olup, metal ve alaşımlarının yüzeylerini kuvvetlendiren yüzey işlemlerinden bir tanesidir. Özellikle MAO elektrolit banyolarında meydana getirilen, elektrokimyasal işlem olan, geleneksel anodizasyon işleminden türetilen elektrolitik plazma işlemidir. MAO işlemi yüksek aşınma dirençli, korozyon dirençli, ısı dirençli elektrik yalıtkanlı ve dekoratif gösterişli çok fonksiyonlu seramik benzeri kaplamalar meydana getirir. Anodizasyonun tersine, MAO zayıf alkali çözelti içerisinde yaklaşık 1000 V ve asimetrik alternatif akım veya darbeli akımda meydana getirilir. Mikroark oksidasyonu anodizasyondan ayıran en önemli özellik elektrolit içerisinde işlem altında bulunan taban malzemesi yüzeyinde düzensiz olarak hareket eden elektriksel mikro deşarjların bulunmasıdır. Bu durumda mikro deşarjlar işlem altındaki kaplamada, elektrolit ve taban malzemesinde termal, plazma-kimyasal ve hidrodinamik etkiler meydana getirir. Oluşan kaplamalarının kompozisyon, yapı ve özellikleri geleneksel anodik oksit tabakalarından çok daha iyidir.

MAO metodu anodizasyon ile kıyaslandığında en önemli avantajı zayıf alkali, çevresel olarak uygun, zararsız elektrolitlerin kullanılmasıdır. Taban malzeme yüzeyinin özel olarak ön işleme tabi tutulmasına gerek yoktur. 400 mikrona kadar oldukça kalın kaplamalar elde edilebilir. MAO işlemi üç ana işlemde oluşur. Kaplamadan önce temizleme (yağların giderilmesi), MAO kaplama işlemi ve kaplama sonrası yıkama. Cihaz üç ana bileşenden oluşur. Bunlar; güç kaynağı, elektrolit ve yıkama banyosu.

MAO teknolojisi alüminyum ve alaşımlarının kaplanması için geliştirilmiş olup; magnezyum, titanyum, tantalyum, niobrium, zirkonyum ve berilyum gibi diğerk valf metallerde de kaplanmasında iyi sonuçlar verir. MAO kaplamaları ev eşyasından, uzay sanayine kadar birçok endüstride uygulanmaktadır. Mikroark oksidasyon işlemi, plazma elektrolitik anodizasyon işleminde olduğu gibi elektrik deşarjlarının katılımıyla ilerler. Fakat birçok önemli farklılıklar vardır. Bunlar;

1. Her iki elektrot elektrolit içerisine daldırılır ve iletken plazma kanalları sadece elektrotlar arasında değil işlem altındaki metal yüzeyleri arasındaki ince elektrot tabakaları arasında oluşur.
2. Mikroark oksidasyon işlemi altındaki plazma ne buhar-hava ne de elektrolit plazmadır.
3. Mikroark oksidasyon altındaki deşarj normal bir kıvılcım (glow) değildir. Yüksek frekanslı kıvılcım ya da ark olup çok karışık yapıdadır.
4. Mikroark oksidasyon daha çok alternatif akım ve yüksek voltaj kullanılarak (yaklaşık 1000 V) zayıf alkali elektrolit içerisinde gerçekleştirilir [Polat, 2008].

### 3.3. Mikroark Oksidasyon Yönteminde Model Kavramları

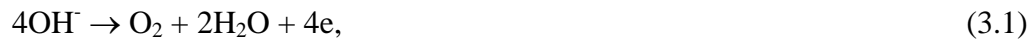
Oksidasyon, anodik voltajın artışı ile elektrot yüzeyinde mikro ark boşalmalarının görünmesi ile gerçekleşir. Mekanizma hakkında farklı görüşler vardır ve bölgesel mikro plazma pozisyonları, metal-oksit film-buhar-gaz fazı-elektrolit sistemini parçalar. Özellikle elektrolit anyonlarından (OH<sup>-</sup> iyonlarını içeren) gelen elektronlar, kaplama yüzeyindeki buhar-gaz tabakasının içerisine girdiğinde, parçalanmanın olduğuna inanılır [Yerokhin et al, 2003]. Eski araştırmacılara göre, kaplama farklı proseslerin sonucu olarak büyür. İkincisi bu kenarlardaki dehidrat anyonların [Magurova and Timoshenko, 1995, Jamada and Mita, 1982], plazma-kimyasal sentezi, deşarj kanallarında plazma bileşenlerin termal ya da termal-elektrokimyasal ve elektrokimyasal reaksiyonu [Yerokhin et al, 2003, Yerokhin et al, 1996, , Timoshenko, 1997, Magurova and Timoshenko, 1995, Jamada and Mita, 1982, Saakiyan et al, 2002, Markov et al, 1994] ile devam eden diğer elektrolit bileşenleriyle boşaltma kanallarına yapışan filmin etkileşimini içerir.

Elektrokimyasal proses, metal malzemelerin mikroark oksidasyonunda kaplamaların büyümesinde eş zamanlı model kavramların bileşenlerinin farklı mekanizmalarına karşı kaplama büyüme prosesleri ile paralel bir şekilde ilerler. Fakat elektrolit; yüksek sıcaklıklarda (3000 °C' den 20000 °C' ye kadar) [Nikolaev et al, 1977, Yerokhin et al, 2003] plazma ve etrafını çevreleyen kaplama alanıyla temas ettiğinde, buharlaşma ve termodinamik prosesler oluşur. Bu yüzden ne MAO

prosesinde kaplama büyümesinde önerilen modern mekanizmalar ne de akım verimliliğini hesaplamada kullanılan Faraday yasası tam olarak doğrudur.

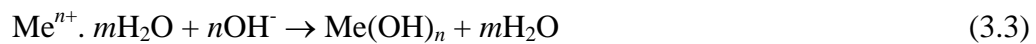
Yeni model kavramları aşağıdaki varsayımları esas alır.

(1) Sürekli dielektrik tabaka oluşumundan sonra anodik yarı çevrim akımında mikrop plazma deşarjları oluşur. Dielektrik tabaka (buhar-gaz tabakası gibi) gözeneklerde buhar-gaz fazı (GBGF) ile kaplanan sürekli organik ya da oksit kaplama olur. GBGF, oksijen evriminin bir sonucu olarak oluşur



Joule ısınmasından dolayı buharlaşma devam eder.

MAO prosesleri ac modunda çalıştırıldığında, anodik reaksiyonlardan dolayı gözeneklerde elektrolit pH' ı önemli ölçüde azalır.



Katodik periyot boyunca yoğun hidrojen evrimi ve elektrolit karıştırılmasından dolayı, joule ısınması bertaraf edilir ve gözeneklerde buhar-gaz fazı (GBGF) yoktur. Bu yüzden dielektrik tabaka oluşumu yoktur. Son faktör, katodik ve anodik yarı periyotlar boyunca elektrotlar arasından eşit yükler geçtiğindeki durumları kapsayan, katodik yarı periyot ac proseslerinde mikroark kırılmaların yokluğunda ve simetrik voltajdan asimetrik voltaja kadar kendiliğinden gelişen geçişler için önemli sebepler arasında yer alır [Magurova and Timoshenko, 1995, Timoshenko and Magurova, 2000].

(2) Kaplama ilk olarak mikro deşarj kanallarında ve komşu kaplama alanlarında büyür. Çünkü bu kanallar; plazma-kimyasal reaksiyonların olduğu, önemli enerjinin serbest bırakıldığı ve basıncın azaldığı yerlerdir.

(3) Herhangi bir iletken malzemenin yüzeyinde kaplama büyüme hızı, mikrodeşarj kanallarında ve mikrodeşarjların yüzey yoğunluğunda serbest bırakılana enerjinin fonksiyonudur.

(4) Bir MAO prosesi boyunca akımdaki azalış, güç modundaki düşüşle sağlanır [Magurova and Timoshenko, 1995, Timoshenko and Magurova, 2000] ya da bu prosenin belirli aralıklarında mikrop plazma deşarjların yoğunluklarında belirli azalmalardan dolayı, kararlı bir anodik voltajda kendiliğinden deşarj kanalında serbest bırakılan enerji azaldığında kendiliğinden olmaz.

(5) Enerji, mikrop plazma deşarj kanallarında serbest kalır ve bu yüzden kaplamaların büyüme hızı kararlı anodik voltaj ile dielektrik kaplamanın zayıf noktalarındaki kırılmaları arasındaki farkın artması ile artar; bu yüzden zayıf noktaların elektriksel mukavemeti azalır.

(6) Buhar-gaz tabakası ya da gözeneklerde buhar-gaz fazının oluşumuyla kaplamanın kırılma voltajıyla kıyaslandığında plazmanın üzerinde oluşan daha yüksek voltajdaki gaz ve buhar-gaz tabakalarından dolayı anodik yarım periyot boyunca elektrot yüzeyinde mikrop plazma deşarjlar ve voltaj titreşimi oluşur.

(7) Kaplama, aşağıdaki nedenlerden dolayı büyür:

(7.1) Plazma-kimyasal ve daha önceki termal-kimyasal reaksiyonlara maruz kalan elektrolit bileşenleri, kaplama ve alaşımlar, deşarj kanallarına girer.

(7.2) Termal dönüşümler ve ilgili plazma bileşenlerinin katılması, bu deşarj kanallarına yakın kaplama alanlarındaki elektrolitle reaksiyona giren mikrodeşarj kanallarından üretilir.

Mikrop plazmanın kırılması sonrasında oluşan aşamaların sırası Şekil 3.1' de gösterilmektedir.

(8) Kaplama büyüme mekanizması ne mikrop plazma kırılmasının fiziksel yapısına ne de kaplamayı oluşturan geometrik plazma şekline bağlıdır.

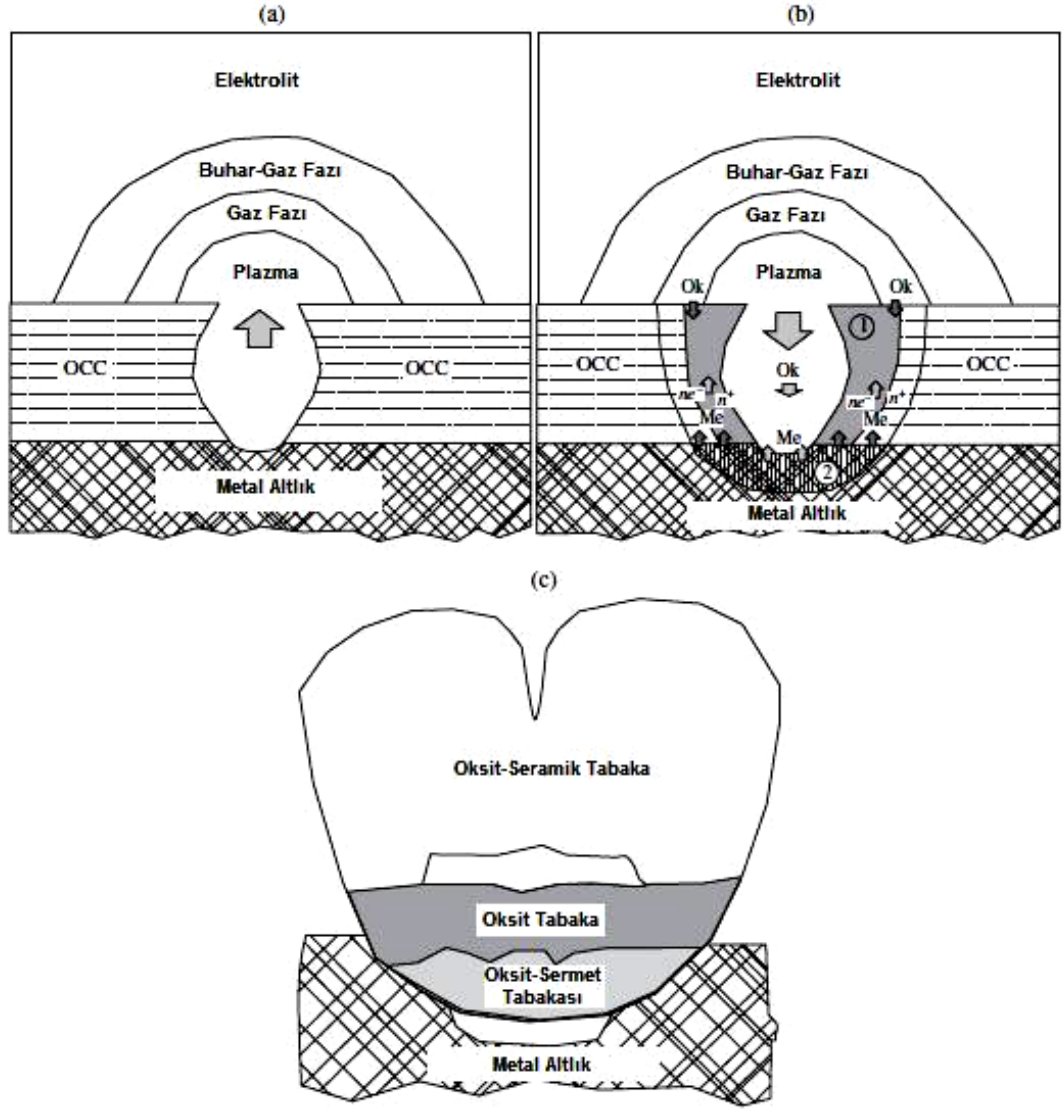
(9) Kaplamanın elektriksel dayanımı ve buhar-gaz fazı, elektrolit kompozisyonuna bağlıdır.

(10) Hareketli mikroplazma deşarjları, elektrot yüzeyinde yüksek akım yoğunluklarında oluşur.

(11) Anot pozisyonundaki metal ve alaşımların mikroark oksidasyonu belirli aşamalardan oluşur. İlk aşamada, (a) kaplamanın kendisi, (b) kaplamada oluşan buhar-gaz tabakası (bu tabaka daha sonra kırılır), (c) gözeneklerde buhar-gaz fazı (GBGF), (d) eş zamanlı GBGF ve kaplama ya da buhar-gaz tabakası gibi “zayıf” kenarlarda mikroplazma deşarjlar meydana geldiğinden metal yüzeyinde nispeten ince bir film büyüyebilir.

Herhangi bir “zayıf” kenardaki muhtemel birincil mikroplazma deşarjlar, öncelikle kalınlığa ve daha sonra gözeneklerin miktarı ve dağılımına, alaşım elementlerinin konfigürasyonlarına, yapılarına ve dağılımına, anodik filmde yapısal hatalara bağlıdır ve bu sebeple mikroplazma deşarjlar; alaşım ve elektrolit yapısı ve kompozisyonunun, MAO prosesindeki elektrik modlarının ve sıcaklığın bir fonksiyonudur. Muhtemelen MAO prosesinin ilk aşaması, kaplamanın dielektrik ve termal kırılmasını takiben, kaplama ya da buhar-gaz tabakasında mikroplazma kırılmalarının oluşumunu kapsar. Fakat kaplama büyüdükçe, voltaj artar ve gözeneklerde buhar-gaz fazı ihtimali daha yüksek olur.

(12) Ark prosesi; kaplama yüzeyinden yeteri kadar uzaktaki elektrolit içerisine plazmanın boşaltılmasıyla sonuçlanan ve deşarj kanallarından yüksek enerjinin uzaklaştırılmasıyla karakterize edilir [Rakoch et al, 2005].

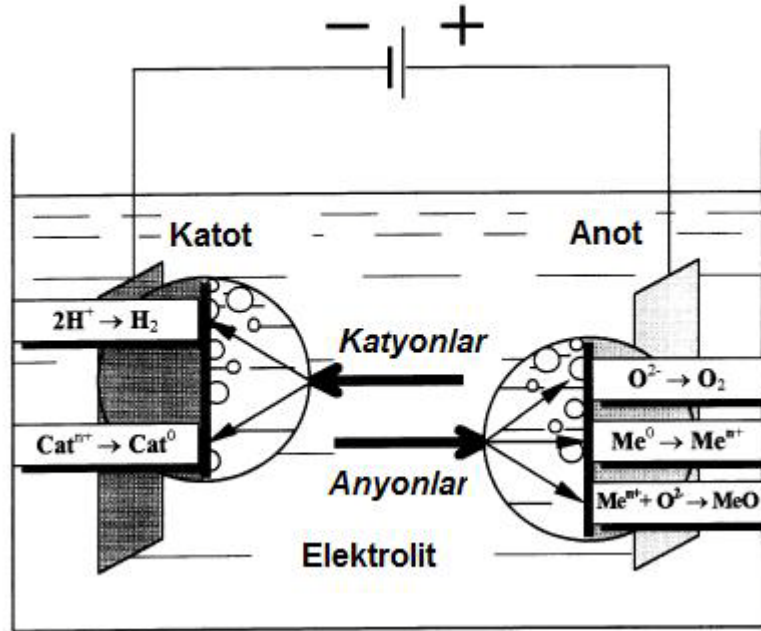


**Şekil 3.1.** Mikro plazma dielektrik kaplama kırıldıktan sonra oluşan proseslerin aşamaları; (a) mikro plazma kırılması, (b) mikro plazma kırıldıktan sonra oluşan kaplamanın (OCC) bölgesel parçası, (1) termal etki, (2) kaynaşmış metal altlık [Rakoch et all, 2005].

### 3.4. Mikroark Oksidasyon Yönteminin Fiziksel ve Kimyasal Esasları

#### 3.4.1. Fenomenoloji

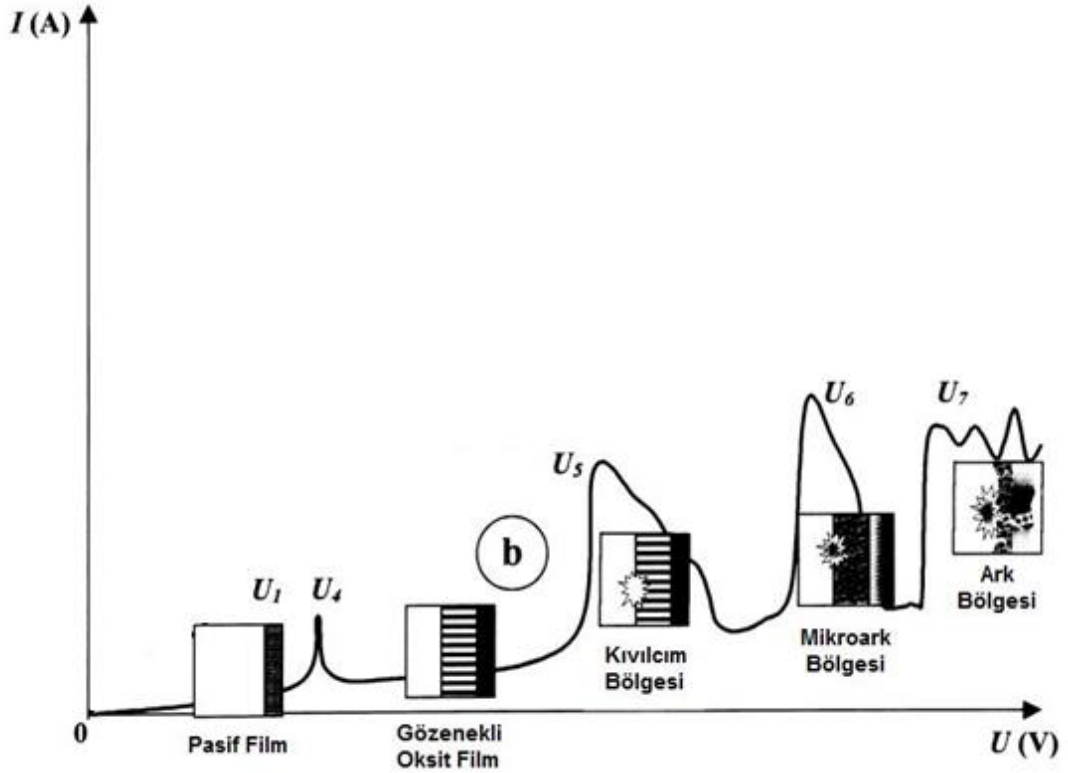
Sulu çözelti elektrolizlerinin, çok sayıda elektrot prosesi ile beraber çalıştığı çok iyi bilinmektedir (bkz. Şekil 3.2). Oksijen gazı çıkışı ya da metal oksidasyonu özellikle anodik yüzeyde meydana gelir. Elektrolit kimyasal aktivitesi üzerine metal açısından bağlı, oksidasyon prosesi yüzeyin çözünmesi veya oksit film oluşumuna yardım edebilir. Ayrıca hidrojen gazı çıkışı ya da katyon indirgenmesi katodik yüzeyde ortaya çıkabilir. “Geleneksel” bir elektrolitik proses çalışıldığında (elektro kaplama, elektro kimyasal işleme, anodizasyon v.b.), elektrot prosesleri genellikle elektrot-elektrolit ara yüzeyinin double-charged tabaka içeren tek faz sınırlı iki fazlı bir sistem ile gösterilebildiği yerde basitleştirilmiş bir model çerçevesinde düşünülür.



Şekil 3.2. Sulu çözeltilerin elektrolizlerinde elektrot prosesleri [Yerokhin et al,1999]

### 3.4.2. Akım-Voltaj Karakteristikleri

Yukarıda bahsedilen proses, elektro kimyasal sistemin karakteristik akım-voltaj profilini etkiler (bkz. Şekil 3.3). “tip-a” sistemi, oksit oluşumunun meydana geldiği yeri gösterir [Duradzhy and Parsadanyan, 1988-Tchernenko et all, 1991]. Nispeten düşük voltajlarda “tip-a” sistemindeki elektrot proseslerinin kinetiği, Faraday kurallarına uyar ve hücrenin akım-voltaj karakteristikleri, Ohm kanuna göre değişir. Bu yüzden voltajın artması, akımın orantılı olarak artmasına neden olur (tip-a sisteminde “0-U<sub>4</sub>” bölgesi). Fakat belirli bir kritik voltajın üzerinde, belirli bir sistemin davranışı önemli ölçüde değişebilir.



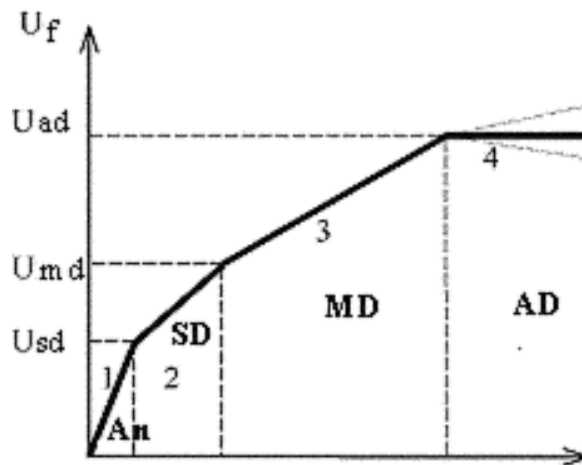
**Şekil 3.3.** Plazma elektroliz prosesleri için iki tip akım-voltaj diyagramı:deşarj (boşalma) fenomeni geliştirilmiştir (a) elektrot yüzeyinde dielektrik filmde [Yerokhin et all, 1999].

Tip-a sisteminin davranışı daha karmaşıktır. Öncelikle pasif film, pratikte malzemenin korozyon potansiyeli ile ilgili olan U<sub>4</sub> noktasından önce çözülmeye

başlar. Daha sonra  $U_4$ - $U_5$  yeniden pasivizasyon bölgesinde gözenekli oksit film büyür.  $U_5$  noktasında oksit filmdeki elektrik alan şiddeti, çarpma (impact) ve tunneling iyonizasyon nedeniyle film boydan boya kırılarak, kritik değerin üzerine çıkar. Bu durumda oksit filmin yüzeyinde hızlı bir şekilde küçük parlak kıvılcımlar parlar.  $U_6$  noktasında etkili iyonizasyon mekanizması; termal iyonizasyon mekanizmasının başlangıcı olarak desteklenir ve daha yavaş, daha büyük ark deşarjları oluşur.  $U_6$ - $U_7$  bölgesinde termal iyonizasyon, kalın oksit filmin şekillenerek negatif şarjla kısmen bloke edilir. Bu etki “mikro arklar” olarak ifade edilen mikro deşarjlar gibi ark deşarjları ile sonuçlanan nispeten düşük güç ve sürelerde belirlenir. “Mikro ark” prosesinden dolayı, film elektrolitteki elementlerle birleşir ve reaksiyona girer.  $U_7$  noktası üzerinde ark mikro deşarjlar, film’ in altlık metale nüfuz etmesi ile oluşur ve filmdeki termal çatlak gibi yıkıcı etkilerle sonuçlanan güçlü ark’ lara dönüşür [Yerokhin et al, 1999].

### 3.4.3. Voltaj-Zaman Karakteristiği

Anodizasyon işleminin başlangıç aşamasında kaplama oluşum eğrisindeki ani voltaj yükselmesi (bkz Şekil 3.4) serbest metal yüzeyinin azalması ve anodik oksit tabaka elektrik direncinin büyümesine tekabül eder.



Şekil 3.4. MAO prosesinde toplam anodik oluşum voltaj eğrisi

Belli bir tabaka kalınlığında (alüminyum için yaklaşık 0,5-1 mikron) kıvılcım deşarjları eş zamanlı oluşan iki işlemle birlikte gözükür. Bunlar; elektrokimyasal oksidasyon ve oluşum altındaki kaplamanın kıvılcımlar tarafından çözünmesidir. Düşük kalınlıktaki kaplamada yüksek ısı kaybından dolayı sadece kıvılcım deşarjları vardır. Film kalınlığının büyümesi ile bu kıvılcım deşarjları mikroark' a dönüşür ve daha yüksek kalınlıklarda ark deşarjlarına dönüşür [Markov et all, 1985]. Altlık malzemenin ve elektrolitin her bir özel kombinasyonu için mikroark deşarjları belirli voltaj ve akım yoğunluklarında oluşur. Daha yüksek değerlerde aniden veya yavaşça ark deşarjlarına dönüşür. Bu durumda görülür deşarjların sayısı azalır parlaklıkları artar, yüzey boyunca hareketlerinin karakteri değişir ve anot [Nikolaev et all, 1977] voltaj oluşum eğrisindeki eğim açısı azalır (bkz. Şekil 3.4). Mikroark deşarjlarının arka dönüşüm sınır değeri olarak 30 mA değerli birim deşarj akımı kabul edilmiştir.

Anodik mikroark deşarjları oksit film yüzeyi ve elektrolit arasında oluşur. Bu durumda anot spotundaki film 1000–2000 °C ye kadar ısınır. Anodik oksit tabakası metal sınırından 5 mikron uzaklıktaki derinlikte spot altında metal sıcaklığı 300 °C ve sınırda ise 500 °C' dir [Tran et all, 1977]. Oluşan metal-oksit-deşarj-elektrolit sistemi iyonik iletkenliğe sahiptir ve MAO esnasında geçen akım özellikle sadece bu deşarj kanalları boyunca geçer [Jung, 1967].

Mikroark deşarjlarının arka dönüşmesinden sonra sıcaklığı 5000 °C ye kadar çıkar ve birim deşarj akımı 2-2,5 kat artar. Ark deşarjlarının gücü kaplamanın erimesi için (altlık malzemeye doğru) yeterlidir. Bu deşarjlar kaplama yüzeyinde oluşur ve belirli bir voltaja ulaştığında kaplamanın tersine tahribi başlar.

### **3.5. Mikroark Oksidasyon Yönteminin Görüntülenmesi**

Akım yoğunluğu, olağan bir mikroark oksidasyon (MAO) kaplama prosesini kontrol altında tutmak için önemli bir parametredir. Genelde plazma elektroliz için istenilen şartlara ulaşmak için akım yoğunluğu 0.01 A/cm<sup>2</sup>' den 0.3 A/cm<sup>2</sup>' ye kadar artırılabilir. Faraday' ın birinci kanununa göre bu durum, kaplamanın büyüme hızını belirler. Kaplama büyürken voltaj hızlı bir şekilde artar, sonra da kararlı durum

plazma şartları sağlanır. Voltaj değişimindeki kritik hız, elektrot yüzeyindeki ( $U_5$ ) kıvılcım boşalması (spark discharge) ile ilişkilidir. Bu değer, metal-elektrolit kombinasyonuna güçlü biçimde bağımlıdır ve 120 V' den 350 V' ye kadar değişir. Prosesin ilk aşamasında kıvılcım, elektrodu çevreleyen homojen bir beyaz ışık olarak görünür. Kaplama büyüdükçe, ışıklar yüzeyde ( $U_6$ ) hızlı biçimde hareket ederek çok sayıda sarı renkli kıvılcımlara dönüşür. Zamanla kıvılcım yoğunluğu azalır fakat güçleri artar. Sonunda birkaç tane kıvılcımın yüzeyde ( $U_7$ ) yavaşça hareket ettiği görülebilir. Zaman zaman güçlü arklar, akım titreşimi ve kaplama hasarına yol açabilir. Bu nedenle genelde MAO prosesinde güçlü bir ark algılandığında güç hemen kesilir [Yerokhin et al, 1999].

## 4. AŞINMA

### 4.1. Aşınma Tanımı

Aşınma için bulunabilen; eksiksiz, kesin ve biçimsel seviyelerde değişen; çok sayıda tanım vardır. Mühendislik anlamında kullanılan aşınma, bir yüzeyin başka bir yüzeye kıyasla göreceli olarak hareketiyle sonuçlanan sürekli hasardır. Aşınmanın sebep olduğu zarar önemli bir noktadır ve aşınmada, yüzeyden malzeme kaybı sınırsızdır. Fakat aşınmanın olduğu yerde bir parçada malzeme kaybı kesinlikle tek taraflı değildir. Bu tanımdaki diğer bir ifade de, ağırlık kaybı olmadan malzeme taşınmasını kapsar. Bu açıklamaya, tekrarlanan dövme işleminde olduğu gibi plastik deformasyona uğrayan bir parçanın geometrisinde ve boyutlarında meydana gelen değişim, örnek olarak verilebilir. Ayrıca üçüncü biçimde kastedilen aşınma, boyutsal değişim ya da ağırlık kaybı olmadan yüzeyde oluşan hasarı kapsar. Bu açıklamaya, yüzeydeki çatlakların büyümesi örnek verilebilir. Bu tip zarar, koruyucu optik saydamlık uygulamaları ile ilgili asıl mühendislik uygulamalarında önemlidir. Aşınma için uygun bu tanımın görüldüğü uygulama yerleri olarak, lens ve uçak pencereleri örnekleri verilebilir. Aşınmada malzeme kaybı (aşınma zararı) sınırsız olmasına rağmen, sınırlamadan aşınmaya devam edilirse, aşınma maddi kayıpla sonuçlanır [Bayer, 2004].

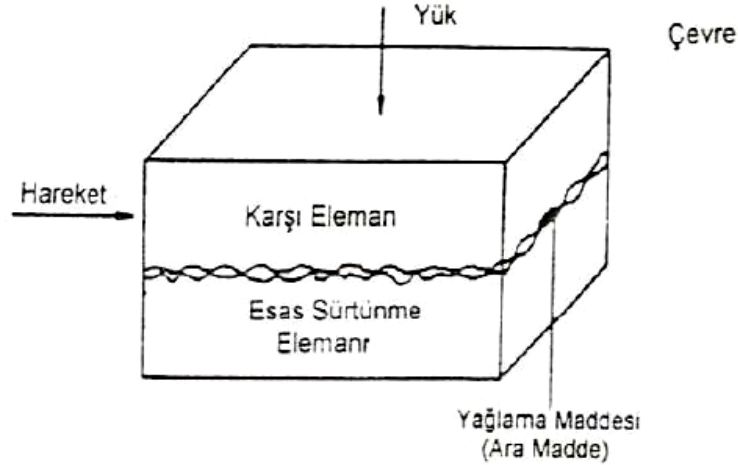
Daha eski aşınma tanımları ve uygulamaya yönelik tanımlarda aşınma çoğunlukla, katı yapılar arasında temas eden kayma ya da haddeleme proseslerinde olduğu gibi, sınırlı temas durumları açısından tanımlanır. Fakat daha önce verilen aşınma tanımında, bu tür sınırlamalar yoktur. Aşınma; katı yüzey ile sıvı ya da buhar ya da katı parçacıklar arasında temas durumlarında olduğu gibi, katı yapılar arasında kayma, haddeleme ve darbeyi içeren temas durumlarını kapsar. Bu tip ikincil durumlardaki aşınma genelde boşluk, çamur ya da katı parçacık erozyonu durumlarında olduğu gibi erozyonun bir biçimi olarak işaret edilir [Bayer, 2004].

Bu değerlendirmeler en azından uygulama ve tasarım mühendisliği şartlarında, aşınmanın ne olduğunu gösterir. Mühendisler, tasarımcılar ve kullanıcılar aşınan

parçalar için çoğunlukla “eskimiş” tabirini kullanırlar. Aslında bu tabir daha uzun süre çalışmayacak ya da kırılan parçalar için kullanılır. Bu içerikte bir parça iki küçük parçaya kırıldığı için ya da şiddetli korozyona maruz kaldığı için, parça ya da cihaz daha uzun süre fonksiyonlarını yerine getiremez. Aşınmanın tanımı bakımından bu iki kusur (korozyon ve kırılma) aşınma kusuru olarak düşünülmez. Korozyon göreceli harekete sebep olmadığı için, aşınma değildir. Yukarıda ifade edildiği gibi kırılma kırığı ve yorulma kırığı, yüzey olgusundan çok yapı olgusu olduğu için aşınma türlerinden sayılmazlar ve oluşan bu iki mekanizmada, parçanın göreceli hareketi ve teması gerekmez [Bayer, 2004].

## 4.2. Aşınma Parametreleri

Aşınma davranışını; uygulanan yük, yüzey pürüzlülüğü, sertlik, kayma hızı, kayma mesafesi, zaman ve çevrim sayısı gibi çeşitli faktörler etkiler. Şekil 4.1’ de tribolojik sistem ve elemanları gösterilmektedir.



**Şekil 4.1.** Tribolojik sistem ve elemanları [Eş, 2004].

Aşınan ve aşındıran malzeme birlikte “aşınma çifti” olarak tanımlanır. Aşınma çifti arasındaki “ara malzeme” sert taneli, sıvı, gaz ve buhar halinde olabilir. Aşınma parçacıkları da, ara malzeme gibi etki yaparak aşınma olayına katılabilirler. Aşınma çifti ile ara malzemeye birlikte “aşınma kombinasyonu” denilir. Aşınma çifti arasındaki izafi hareket, aşınmanın çeşidini belirtir. Aşınma olayı sırasında bunların

büyüklüğü, yönü ve süresi (zaman ve kayma yolu) ve hız ile sıcaklık değişimi tespit edilir. Yük statik, dinamik ve darbe şeklinde olabilir. Aynı zamanda, büyüklük ve yönü de değişebilir. Pratikte genellikle birçok aşınma çeşidi, bir arada etki yaptıklarından dolayı buna “kombine aşınma” da denilmektedir. Aşınma mekanizmasını etkileyen diğer faktörleri incelenirse;

#### **4.2.1. Malzeme Seçimi**

Aşınma dayanımını arttırmak için birbiriyle temas halinde çalışan parçaların malzemeleri farklı seçilmelidir. Aynı malzemelerin aşınma çifti olarak kullanılması durumunda birbiriyle kaynak yapabilme özelliğinden dolayı, iki farklı malzeme kullanılarak adhesif aşınması büyük ölçüde önlenir.

#### **4.2.2. Yüzey Pürüzlülüğü**

Aşınma prosesinde yüzey pürüzlülüğü, görünür temas alanının çok küçük bir bölümünde katı yapılar arasında teması sınırlar [Stachowiak and Batchelor, 2005]. Yüzey pürüzlülüğünün, kuru yüzeylerin sürtünme katsayısı üzerine etkisi çok az ya da hiç tutarlı değildir [Ludema, 1996]. Yüzey pürüzlülüğü arttıkça kontak noktaları (yükü taşıyacak olan gerçek alan) azaldığı için aşınma miktarı artacaktır. Bunun aksine pürüzsüz sayılabilecek bir yüzeyde aşınma artıklarının kalabilmesi ve sürtünen iki yüzeyin arasındaki çekim kuvvetinin fazla olması da adhesif ve abrasif aşınmalarını arttıracaktır. Yüzey pürüzlülüğünün artmasına bağlı olarak abrasif ve adhesif aşınma oranları artar [Brushan, 2002].

#### **4.2.3. Sertlik**

Diğer faktörler sabit kalmak üzere sertliğin artırılması aşınma miktarını azaltır. Malzemelerin abrasif aşınma direncinin esası sertliktir ve genelde sert malzemelerin yumuşak malzemelere kıyasla daha az aşındığı kabul edilir [Stachowiak and Batchelor, 2005].

#### 4.2.4. Yüzey İşlemleri

Yüzeyde kimyasal, elektro-kimyasal veya termo-kimyasal metotlarla oluşturulacak tabakalar birlikte çalışan iki metal arasındaki sürtünme katsayısını ve tutunabilme özelliğini azaltıcı etki yaptıkları için, aşınmaya karşı olumlu yönde katkıda bulunurlar. Bu işlemlerde elde edilecek reaksiyon tabakası metal matrisine rijit bir şekilde tutunarak çeşitli çalışma şartlarında yüzeyden koparak abrasif etki oluşturmamalıdır.

#### 4.2.5. Yağlama

Yağlama, aşınmaya karşı alınabilecek en ekonomik ve kolay tedbirdir. Yağlayıcı maddenin görevi sürtünen yüzeyler arasındaki metal-metal sürtünmesi yerine sıvı-metal sürtünmesini sağlamaktır. Kullanılan yağlayıcılar, yağlama özelliğini uzun süre muhafaza edebilecek ve mümkün olduğu kadar yüksek sıcaklıklara kadar yağlama görevini sürdürebilecek niteliklere sahip olmalıdır.

#### 4.2.6. Temas Geometrisi

Sürtünme elemanlarının temas geometrisi aşınma miktarını etkiler. Aşınma artıklarını iki yüzey arasından dışarı çıkarmaları kolaylaştıkça parçaların abrazyon aşınması azalır.

#### 4.2.7. Çevre

Aşınma miktarına diğer bir etkende çevredir. Atmosferde bulunan oksijen yüzeyde koruyucu oksit tabakası oluşturur. Ortam olarak soy gaz (argon v.b) kullanıldığında oksit oranı azalacaktır. Bu oksit tabakalarının koparılmasıyla metal-metal teması oluşur ve parça adhesif aşınmaya uğrar. Nem, abrasif aşınma hızında önemli bir etkiye sahiptir. Genelde ortamdaki nem miktarı arttıkça abrasif aşınma oranı artar [Stachowiak and Batchelor, 2005]. Bağıl nem oranı arttıkça sürtünme katsayısı azalmakta, dolayısıyla aşınma miktarı düşmektedir

#### 4.2.8. Zaman

Metal yüzeyinin yorulması ve deformasyon sertleşmesi devir sayısına, frekansa ve toplam zamana bağlıdır. Dolayısıyla yüzeyin aşınması zaman, frekans ve devir sayısının fonksiyonu olmaktadır. Anlaşılacağı gibi aşınma olayının pek çok değişkeni mevcuttur. Bu yüzden aşınmanın kontrolü ve ona karşı alınacak tedbirler oldukça güçtür.

### 4.3. Aşınma Mekanizmaları

Aşınma genelde sekiz farklı türde kategorize edilir. Tablo 4.1' de genel aşınma mekanizmaları verilmektedir.

**Tablo 4.1.** Genel aşınma mekanizmaları [Bayer, 2004]

1. Adhesif (Adhezyon) Aşınma
2. Abrasif (Abrasyon) Aşınma
3. Tek-Çevrim Deformasyon Aşınması
4. Tekrarlanan-Çevrim Deformasyon Aşınması
5. Oksidasyon (korozyon, kimyasal) Aşınma Prosesi
6. Termal Aşınma Prosesi
7. Tribofilm Aşınma Prosesi
8. Atomik Aşınma Prosesi

#### 4.3.1. Adhesif Aşınma

Adhesif ya da adhezyon aşınma çeşidini kapsayan genel aşınma mekanizma türleri, aşağıdaki şekilde tanımlanabilir. Temel olarak, iki yüzey birbirine temas ettiğinde, parçacıklar bir yüzeyden diğer yüzeye yapışırlar. İki yüzeyden biri diğerine göre hareket ettiğinde, aşınmanın olduğu kenarlarda bir yüzeyin diğer yüzeyin dışındaki malzemeleri çekmesiyle aşınma oluşur [Bayer, 2004]. Şekil 4.2' de adhezyon aşınmasını gösteren resim verilmektedir.

Adhesif aşınma ile ilgili yapılan deneylerden aşağıdaki sonuçlar çıkarılmıştır.

- Adhezyon aşınması, benzer veya kolay alaşım yapabilen malzemeler arasında meydana gelmektedir.
- Olay, yüzeylerin izafi hızına ve normal kuvvete bağlıdır. Pratik bakımdan nispeten yüksek hızlarda ve yüklerde görülen bir aşınma şeklidir.
- Oksit veya nemden oluşan doğal tabakanın aşınma üzerinde etkisi büyüktür. Temiz yüzeylerde aşınma daha küçük hızlarda ve yüklemelerde ortaya çıkar.
- Yağlamanın etkisi çok büyüktür. Yüzeylere yapışmış yağ tabakası adhezyon aşınmasını büyük ölçüde önler.
- Yüzeylerden birinin sertliği diğerine göre büyük ise, kaynak bağlarını kopması yumuşak malzemede olur ve yumuşak malzeme, sert malzemenin yüzeyine taşınır.
- Kalay (Sn), selenyum (Se), arsenik (As) ve tellür (Te) gibi metallerde adhezyon aşınması görülmemiştir.
- Yüzeyler arasında sert malzeme parçacıkları, yani abrazyon aşınması meydana getirecek koşullar bulunuyorsa adhezyon aşınması oluşmaz. Bu nedenle adhezyon aşınması, yüzeyler arasında abrazif bir etkenin bulunmaması halinde oluşan bir aşınma türü olarak ifade edilmektedir [Eş, 2004].

Adhezyon aşınmasını önlemek için alınması gereken önlemler:

- Eş çalışacak malzeme çiftleri uygun seçilmelidir.
- İyi bir yağlama yöntemi sağlanmalı ve uygun yağlayıcı maddeler ile katkıları kullanılmalıdır [Eş, 2004].



Şekil 4.2. Adhezyon Aşınması [Bayer, 2004].

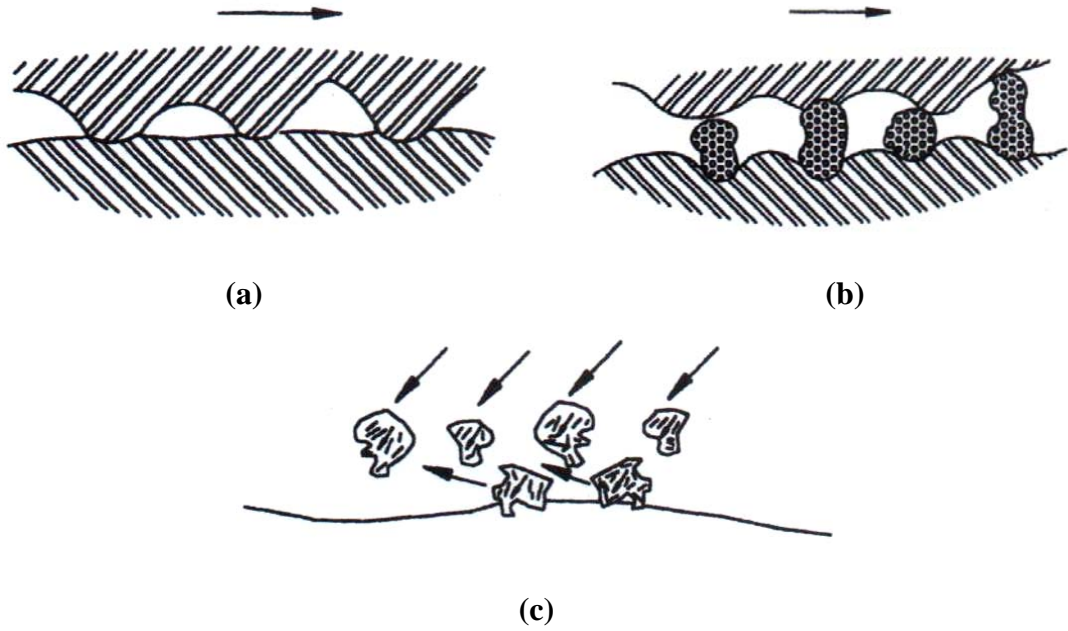
### 4.3.2. Abrasif Aşınma

Abrasif aşınma, katı bir malzemeye kendi sertliğine eşit ya da daha sert bir malzeme parçacıkları yüklendiğinde oluşur [Stachowiak and Batchelor, 2005]. Abrasif ya da abrazyon aşınma mekanizması, sert parçacıklar ya da sert tümseklerden oluşan deformasyon mekanizmasıdır. Bu mekanizma diğer mekanizmalardan oldukça farklıdır; öncelikle fiziksel tipte değildir. Fakat sert parçacıklarla benzersiz aşınma özelliğinden dolayı ve çoğu durumlarda aşınmanın bu tipi önemli ve baskın olduğu için dikkate değer bir mekanizmadır [Bayer, 2004].

Abrasif ve erozyon terimleri, abrasif aşınma mekanizması için yaygın olarak kullanılır. İki yüzey gerektiren durumlarda, aşınma mekanizması genellikle abrasif olarak ifade edilir. İki elemanlı abrasif aşınma, bir yüzeye tümseklerin ya da sert parçacıkların tutunmasıyla meydana gelen aşınmadır. Üç elemanlı abrasif aşınma, yüzeyler arasında parçacıkların tutunmadığı aşınmadır. Erozyon terimi, sadece bir yüzey gerektiğinde abrasif aşınma durumlarını ilgilendirir. Üç elemanlı abrasif aşınma durumunda abrasif tanelerin hareketi daha kolaydır ve bu sebeple her zaman aşınma olmayabilir [Bayer, 2004]. Üç elemanlı abrasif aşınma oranı, iki elemanlı abrasif aşınma oranından daha düşüktür. Şekil 4.3' de abrasif aşınma durumları için resimler gösterilmektedir.

Abrazyon aşınmasını önlemek için alınacak önlemler:

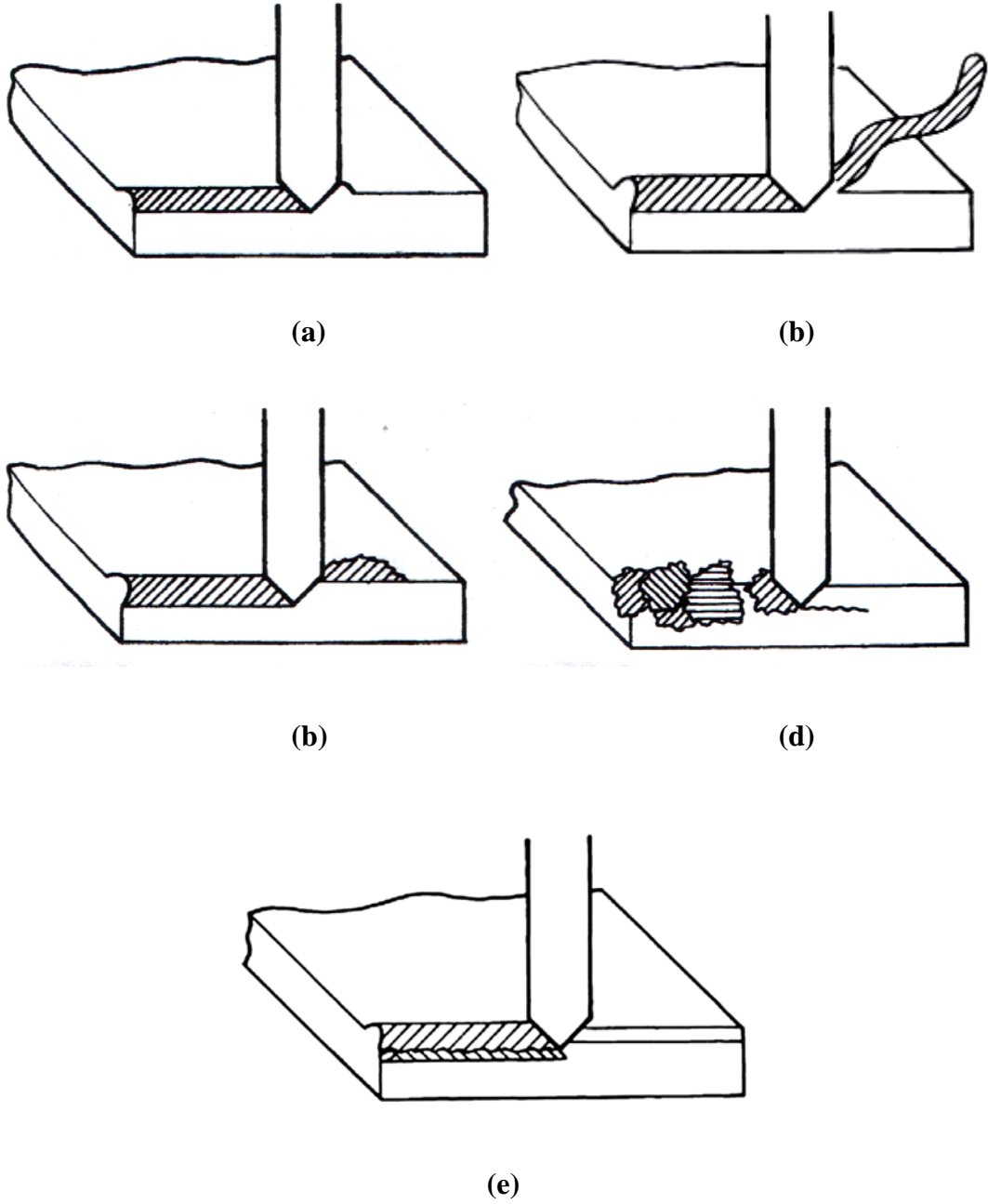
- Yüzeyler sertleştirilmelidir.
- Dışarıdan sert maddelerin yüzeyler arasına girmesi iyi bir sızdırmazlık tertibatıyla önlenmelidir.
- Makineler ve sistemler, talaştan ve diğer pisliklerden sık sık temizlenmelidir [Eş, 2004].



**Şekil 4.3.** Abrasif Aşınma Çeşitleri: (a) İki elemanlı abrasif aşınma, (b) Üç elemanlı abrasif aşınma, (c) Erozyon [Bayer, 2004].

### 4.3.3. Tek-Çevrim Deformasyon Aşınması

Tek-çevrim deformasyon aşınması; plastik deformasyon, yüzeyden kalıcı yer değiştirme veya yüzeyden tek bir seferde malzemeyi uzaklaştıran deformasyon mekanizmasıdır. Tek-çevrim deformasyon aşınması, abrasif aşınmanın bir türüdür. Tek-çevrim deformasyon aşınması, mekanik aşınma türlerinden birisidir. Bu proses daha yumuşak bir yapının daha sert bir yapıya kadar nüfuz etmesinden kaynaklanır. Kayma durumu için bu mekanizmanın yaygın oluşum şekilleri Şekil 4.4' te; çizme, kama oluşumu, kesme, mikro çatlak ve mikro yorulma durumları oluşumu gösterilmektedir. Tek-çevrim deformasyon mekanizmasında, parçacıklar aşınma yüzeyinden daha sert olduğunda baskın mekanizma abrasif ve erosif aşınmadır. [Bayer, 2004].

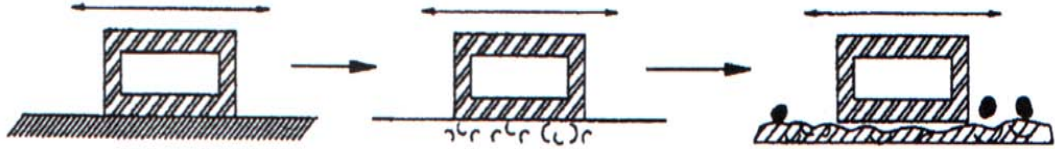


**Şekil 4.4.** Tek-çevrim deformasyon mekanizmaları: (a) çizme, (b) kesme, (c) kama oluşumu, (d) mikro çatlak, (e) mikro yorulma [ASM Handbook, Vol. 18, 1992].

#### 4.3.4. Tekrar Eden Deformasyon Aşınması

Tekrar eden deformasyon mekanizması, sürekli olarak deformasyonun gerçekleştiği abrasif aşınma mekanizmasıdır. Tekrar eden deformasyon aşınması, mekanik aşınma türlerinden birisidir. Bu mekanizma; sürünme, sıkıştırma durumu ve yüzey altı akışı gibi ilerleyen deformasyon mekanizmalarını kapsar. Tekrar eden

deformasyon mekanizması, belirli hareket türüne sınırsızdır. Tekrar eden deformasyon mekanizması kayma, haddeleme ya da darbenin sonucu olarak oluşabilir. Tekrar eden deformasyon mekanizmasında iki yapı arasında temas sınırsızdır, ancak bu mekanizma yüzey ile abrasif parçacıklar arasında temas sonucu oluşabilir. Bu mekanizmada aşınma yüzeyi, parçacıklardan daha serttir [Bayer,2004]. Şekil 4.5’ te tekrar eden deformasyon mekanizması gösterilmektedir.

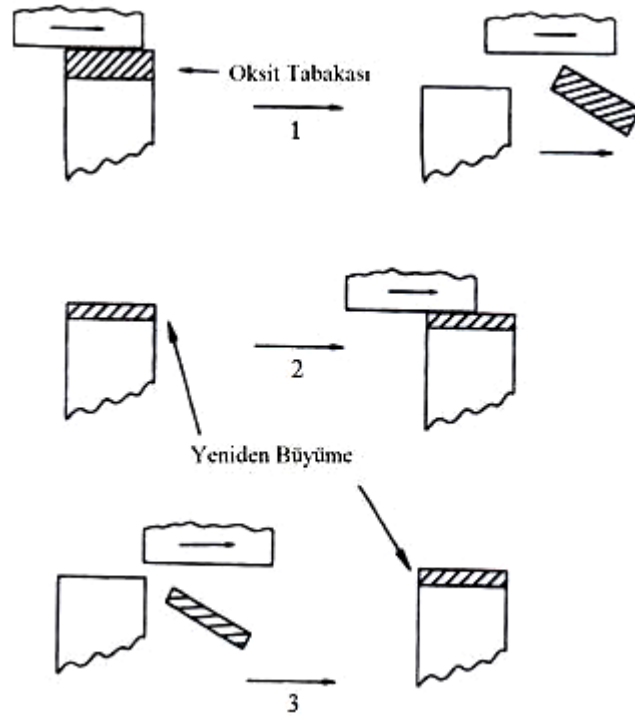


Şekil 4.5. Tekrar eden deformasyon mekanizması [Bayer, 2004].

#### 4.3.5. Oksidatif Aşınma Prosesi

Bu mekanizmada aşınma, pürüzlerin arasında kayma teması sonucunda oksit tabakasının devamlı olarak uzaklaştırılmasıyla oluşur. Yüzeydeki temas noktaları arasında, aşındırılan yüzey alanlarında oksit yeniden büyür ve sonradan oluşan pürüzlü oksit tabakası tekrar uzaklaştırılır [Bayer, 2004].

Şekil 4.6’ da gösterilen oksidatif aşınma model için en zayıf nokta, altlık metal ile oksit arasındaki ara yüzeydir ve yüzeydeki kayma sonucunda daha çok zayıf yapışan kaplama gibi oksit tabakası pul pul soyulur.



**Şekil 4.6.** Oksidatif aşınma modeli [Bayer, 2004].

### 4.3.6. Termal Aşınma Prosesi

Termal aşınma prosesleri yüzeylerin birbirine kıyasla hareketleri sonucunda aşınmaya yol açan, doğrudan sürtünme ve histerisis ısınma ile ilgili proseslerdir. Çoğu malzemeler için termal aşınma prosesleri, genellikle yüzeylerin birbirine göre kayması sonucunda sürtünmeden kaynaklanan ısınmayı kapsayan durumlarda sınırlıdır [Bayer, 2004].

### 4.3.7. Tribofilm Aşınma Prosesi

Tribofilm aşınma prosesleri, yüzeylerden kütle kaybı ya da tribofilmlerden malzeme kaybı yoluyla tribosistemi oluşturan aşınma prosesleridir. Tribofilm aşınma proseslerinde, yüzeye giren tabakadan koruyucu filme kadar aşınan parçalardan malzeme kaybedilir [Bayer, 2004].

#### **4.3.8. Atomik Aşınma Prosesi**

Atomik aşınma mekanizmaları, bir yüzeyde birbirinden farklı atomların veya moleküllerin uzaklaşmasına dayanan mekanizmalardır. Elektrik boşalması, difüzyon ve buharlaşma gibi olaylar bu mekanizma ile açıklanabilir [Bayer, 2004].

## 5. KOROZYON

### 5.1. Korozyon Tanımı

Korozyon; genel olarak maddelerin, özel olarak metal ve alaşımların çevrenin çeşitli etkileriyle kimyasal ve elektrokimyasal değişime uğraması ya da fiziksel çözünme sonucu aşınması olarak tanımlanır. Kimileri korozyonun sadece metallerde sınırlanmasında direnmekte iseler de, metal ve alaşımların dışındaki endüstride yapı malzemesi olarak seramik, plastik, kauçuk, emaye ve cam; güneş ışınları ve kimyasal etkilerle parçalanır, çelik fırınlarının astarları çeşitli etkenlerle aşınır ve yüksek sıcaklıkta erime yoluyla metallerin elde edilmesinde bir metal diğeri içinde çözünür [Üneri, 1998].

Korozyonda anodik reaksiyon, metalin kendi iyonlarına yükseltgenmesidir. Genel olarak aşağıdaki şekilde gösterilir:



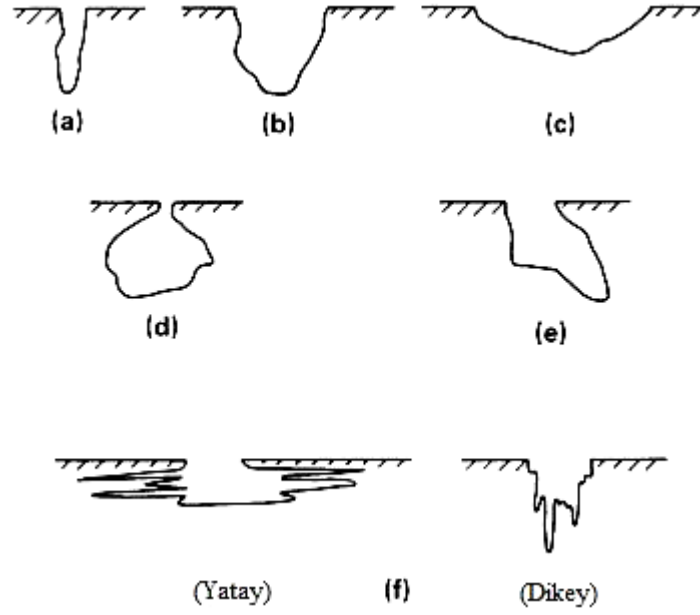
### 5.2. Magnezyum ve Alaşımlarında Görülen Korozyon Türleri

Magnezyum bazlı malzemeler, korozyona karşı oldukça duyarlıdır. Esasen, olumsuz çevre koşullarının varlığı ( yılın soğuk aylarında yollara yayılan tuzun neden olduğu etkiler gibi ) ve SO<sub>2</sub> gibi havayı kirleten etkilerin, magnezyum bazlı malzemelerin kullanımında büyük bir kuşku duyulmasına yol açar. Genel anlamda buradaki sorun sadece magnezyumun korozyonu değildir, bunun yanında galvanik korozyon sonuçları da vardır. Magnezyum genelde diğer elementlerle alaşımlandırılarak kullanılır. Magnezyum bazlı malzemelerde, soy bileşenler (çelik gibi) ile metal bazlı bileşen arasında temas olduğu için, temas noktalarında potansiyel farklılıkları ortaya çıkar. Yukarıda açıklanan ortam şartlarında (tuzlu su vs.), magnezyum bazlı metal anot olarak ve aşınmaya uğrayarak, galvanik korozyona neden olur [Friedrich and Mordike, 2006].

Magnezyum ve alaşımlarında genelde görülen korozyon türleri; çukurcuk korozyonu, çatlak korozyonu, taneler arası korozyon, iplik biçiminde korozyon, gerilmeli korozyon çatlağı ve galvanik korozyon türleridir.

### **5.2.1. Çukurcuk Korozyonu**

Çukurcuk korozyonu, yüzeyin büyük bir kısmının korozyondan hemen hemen etkilenmemesine rağmen, bir malzemenin ayrıık alanları korozyondan kaynaklı aşınmaya maruz kaldığında oluşur. Homojen korozyona maruz kalan yüzeyin tüm parçaları tahminen aynı hızda yok olduğundan, homojen korozyonun morfolojisine karşı çukurcuk korozyonu sonucu oluşan yüzey morfolojisi farklıdır. Esasen, bütün metaller ve alaşımlar bazı deneysel Şartlar altında çukurcuk korozyonuna maruz kalırlar. Çukurcuk korozyonu için temel gereksinim, uygun evresel Şartlarda malzeme için pasif bir tabakanın bulunmasıdır. Çukurcuk korozyonu, metal yüzeyindeki bölümler pasifliklerini kaybettiklerinde ve hızla çözündüklerinde oluşur. Pasiflikteki bu kayıp çoğunlukla yüzeyde ya kimyasal veya fiziksel olarak heterojen biçimde oluşur [Baboian, 2005]. Şekil 5.1' de farklı türlerde çukurcuk korozyonu oluşumları gösterilmektedir.



**Şekil 5.1.** Çukurcukların kesit alan şekillerinin varyasyonları (a) dar ve derin, (b) eliptik, (c) geniş ve sığ, (d) yüzey altı, (e) altı oyuk, (f) mikro yapısal yönlenmeye belirlenen şekiller [ASM Metals Handbook, Vol. 13, 1992].

### 5.2.2. Çatlak Korozyonu

Çatlak korozyonu; flanşlı bağlantılar, tabakalı bağlantılar ve korozyon tortusu altı gibi dış çevreye doğrudan maruz bırakılmayan metal bölgelerinde oluşur. Çatlak korozyonuna maruz kalan metaller farklı bir yüzey filmiyle korunurlar. Katodik indirgenme reaksiyonlarının daha fazla olduğu yerlerde yüzey filmiyle korunmayan alaşımların çatlak bölgesinin çevresi korozyona uğramaya meyillidir. Bu bağlamda, çukurcuk ile çatlak korozyonu arasında çok fazla benzerlik vardır. Çatlak korozyonu belirli bir alaşım sınıfının özelliklerine bağlı olarak belirtilmemeli; tercihen verilen bir çevre şartına alaşımın tepkisinin sonucudur [Baboian, 2005].

### 5.2.3. Taneler Arası Korozyon

Kaynak, üretim ve hatalı ısıl işlem gibi termal işlemler, metal ve alaşımların tane sınırlarındaki kompozisyonu değiştirebilir. Taneler arası korozyon, çok taneli yapılarda tane sınırları boyunca bölgesel metal çözünmesidir [Perez, 2004].

Taneler arası korozyonu, örgü sınırlarındaki katkılar, örgü sınırı bölgelerinde alaşım katkı malzemelerinden birinin artması ya da be elementlerden birinin azalmasından kaynaklanabilir [Üneri, 1998].

Taneler arası korozyonun en belirgin özelliği kütle azalmasının çok küçük olmasına karşın korozyon hızının örgü sınırı bölgelerinde çok yüksek oluşudur. Korozyon örgü sınırlarında alaşımın tüm kesiti boyunca ilerler. Yapının dış görünümü ve ölçülerinde bir değişiklik görülmez, ama alaşım örgü sınırları boyunca korozyona uğradığı bölgede mekanik dayanımını yitirir [Üneri, 1998].

#### **5.2.4. İplik Biçiminde Korozyon**

İplik biçiminde korozyon genellikle koruyucu bir kaplama uygulanmış metal yüzeylerde görülür. Mg-Al alaşımlarında oluşumu, yüksek direnç oksit filmlerinde doğal bir şekilde oluşabildiğini gösterir. İplik biçiminde korozyon saf magnezyumda görülmez; bu da korozyon oluşumu ve davranışında alaşım elementlerinin güçlü bir etkiye sahip olduğunu gösterir. Bu korozyon türünde önemli değişkenler; sıcaklık, malzeme yapısı ve mikro galvanik hücrenin polarizasyonudur [Revie, 2000].

#### **5.2.5. Gerilmeli Korozyon Çatlaması**

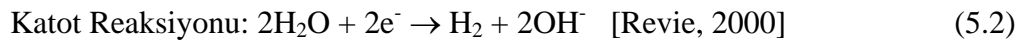
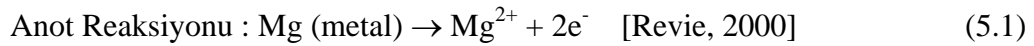
Gerilmeli korozyon çatlaması, dış ya da iç gerilim kuvvetleri ile yerel korozyonların ortak etkisi sonucudur. Basma kuvveti ise gerilmeli korozyon çatlaması üzerinde inhibitör etkisi yapar. Gerilmeli korozyon çatlaması bazen tane sınırları ya da kaymış düzlemlerde metaller arası çökmelerle ilgilidir [Üneri, 1998].

Saf magnezyum gerilmeli korozyon çatlamasından etkilenmez. Mg-Al alaşımları, magnezyum alaşımları içinde gerilmeli korozyon çatlamasından en fazla etkilenen alaşımdır ve alüminyum miktarı arttıkça gerilmeli korozyon çatlamasına karşı duyarlılığı artar. Mg-Zn alaşımları, orta seviyede etkilenir ve ne Al ne de Zn içeren Mg alaşımları gerilmeli korozyon çatlamasına karşı en dirençli malzemelerdir [Revie, 2000].

### 5.2.6. Galvanik Korozyon

Korozif ya da iletken bir ortama birbirine benzemeyen iki metal daldırılırsa aralarında genellikle bir potansiyel farkı doğar. Böyle iki metal birbirlerine bir iletkenle bağlandığı zaman ya da başka türlü birbirlerine bağlanırlarsa bu potansiyel farkı altında elektronlar birinden diğerine doğru akar. Korozyona karşı dayancı az olan metalin korozyonu bağlanmamış duruma oranla genellikle artar ve daha dayançlı olanın korozyonu azalır. Az dayançlı metal anot, daha dayançlı metal katot olur. Bu tip korozyonlarda katot ya hiç korozyona uğramaz ya da çok az korozyona uğrar. Elektrik akımı birbirine benzemeyen metallerle ilgili olduğundan bu tip korozyona galvanik korozyon denir [Üneri, 1998].

Magnezyum alaşımlarında görülen galvanik korozyon genellikle iki temel sebebe dayandırılabilir. Bunlar: (1) aşırı ağır metal seviyesi ya da akı kirlenmesinden dolayı düşük alaşım kalitesi ve (2) düşük tasarım ve montaj uygulamalarıdır [Revie, 2000].



### 5.3. Korozyon Hızı

Metal ve alaşımlarının korozyona karşı dirençlerini birbirleri ile karşılaştırabilmek için her birinin korozyon hızı nicel olarak verilebilmelidir. Korozyon hızını hesaplamada kullanılan yaygın metot, bilinen uzun bir zamanda korozif bir çevreye bırakılan malzemenin ağırlık kaybına uğratılıp, kütle kaybının hesaplanmasıdır. Korozyon hızı, birim zamanda korozyon derinliğindeki artış (difüzyon hızı, mil/yıl) olarak ya da birim zamanda birim yüzey alanında korozyona uğrayan metal miktarı (ağırlık kaybı, g/m<sup>2</sup>.yıl) olarak ifade edilir [ASM Metals Handbook, Vol. 13, 1992].

## 5.4. Korozyon Hızını Ölçmede Kullanılan Yöntemler

Korozyon hızı başlıca kütle azalması yöntemi ile belirlenir. Ancak bu yöntemle korozyon hızının belirlenmesi uzun zaman alır ve ortalama bir hız verir. Elektrokimyasal yöntemlerle korozyon hızını ölçmek için; tafel ekstrapolasyon yöntemi, lineer polarizasyon yöntemi ve alternatif akım empedans ölçme yöntemi kullanılır [Üneri, 1998].

### 5.4.1. Kütle Azalması Yöntemi

Korozyon deneyinde parçaların korozyon hızlarını hesaplamak için kullanılan en yaygın metotlardan birisi kütle azalması yöntemidir. Parçalar temizlenir ve yüzeyde korozyon ürünleri uzaklaşacağından deneyden önce ve sonra tartılır. Çark testlerinde ve dönme dolap deneylerinde korozyon hızları sadece ağırlık kaybı yöntemiyle belirlenebilir. Prensip bu yöntem, korozyon hızlarını izlemek için ve bütün laboratuvar yöntemlerinde kullanılabilir [Revie, 2000].

Ağırlık kaybı kullanılarak korozyon hızı Eş. 5.3' teki gibi hesaplanır.

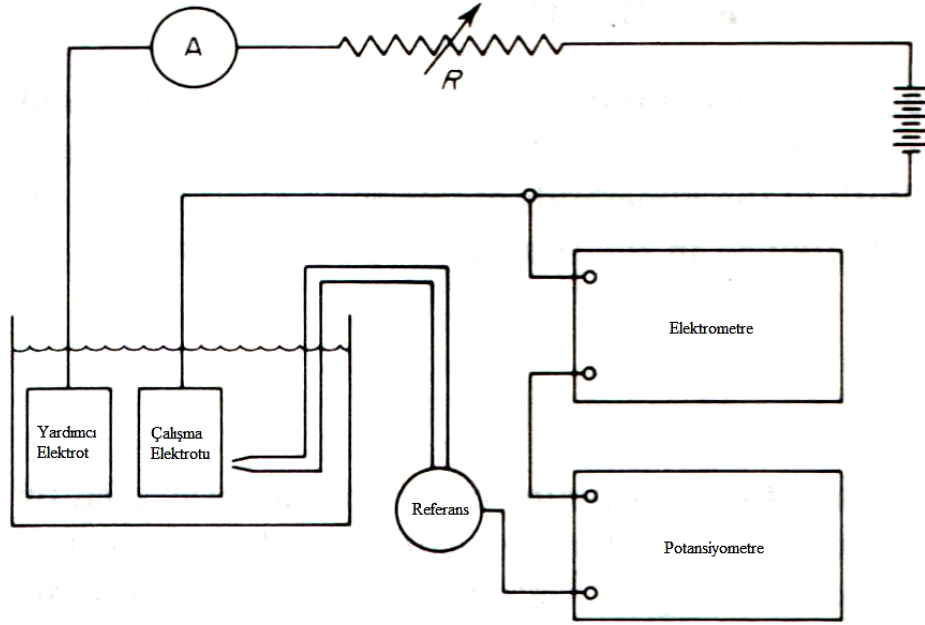
$$\text{Korozyon Hızı (mm/yıl)} = (w \times 10^4/a) \cdot (0.365/\rho) \quad (5.3)$$

Burada:  $w$  ağırlık kaybı (g);  $a$  yüzey alanı (cm<sup>2</sup>) ve  $\rho$  yoğunluktur (g/cm<sup>3</sup>).

### 5.4.2. Tafel Ekstrapolasyon Yöntemi

Tafel ekstrapolasyon yöntemi korozyon hızını belirlemede karma potansiyel teoriyi kanıtlamak için Wagner ve Traud tarafından kullanıldı. Bu yöntem, katodik ya da anodik polarizasyon ölçümlerinden elde edilen verileri kullanır. Deneysel olarak ölçümü daha kolay olduğu için, katodik polarizasyon verileri tercih edilir. Şekil 5.2' de katodik polarizasyon ölçümü için şematik bir resim gösterilmektedir. Metal numune, çalışma elektrotu olarak ifade edilir ve katodik akım, platin gibi bir

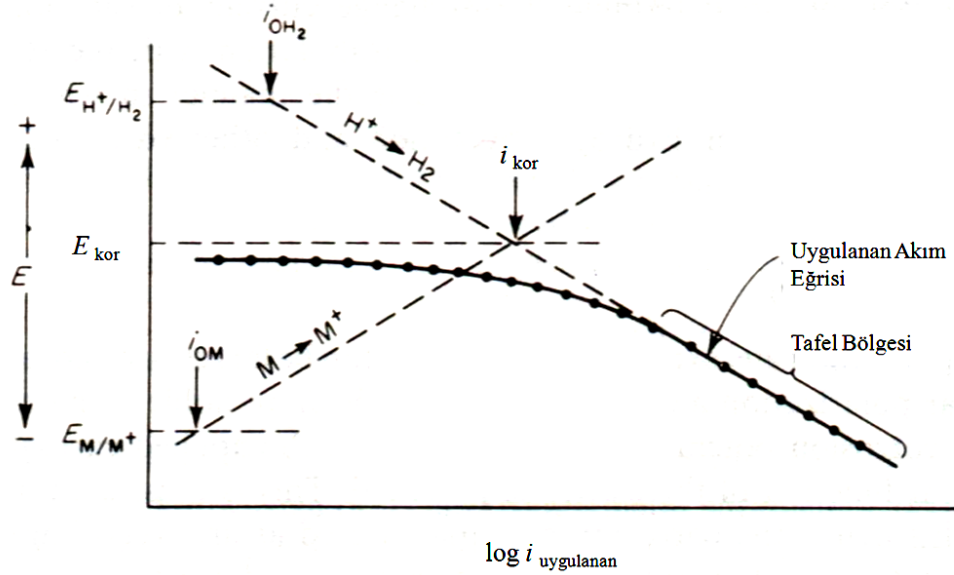
takım inert malzemeden oluşan referans elektrotla karşılanır. Akım, ampermetre ile ölçülür. Referans elektrotla kıyasla çalışma elektrotunun potansiyeli, potansiyometre-elektrometre akımı ile ölçülür. Pratikte değişken direnç (R) değeri azaldıkça akım artar; farklı değerlerdeki potansiyel ve akım eş zamanlı ölçülür [Fontana, 1987].



**Şekil 5.2.** Katodik polarizasyon ölçümü [Fontana, 1987].

Katodik akım uygulamasından önce voltmetre, referans elektrotla kıyasla numunenin korozyon potansiyelini gösterir. Elektrotun potansiyeli uygulanan akıma karşı logaritmik olarak çizilirse, Şekil 5.3' teki resme benzer bir şekil oluşur. Uygulanan akım polarizasyon eğrisi, noktalarla ve katı bir çizgiyle gösterilir. Düşük akımlarda eğri non-lineer yapıdadır, fakat daha yüksek akımlardaki eğri yarı logaritmik grafik lineer olur. İndirgenme prosesiyle ilgili akım ile oksidasyon ya da çözünme prosesiyle ilgili akım arasındaki fark, uygulanan akıma eşittir.  $i_{\text{katodik}} = i_{\text{indirgenme}} - i_{\text{oksidasyon}}$  eşitliği ve Şekil 5.3' ün her ikisi de incelendiğinde, toplam anodik akım ihmal edildiğinden, uygulanan akımın toplam katodik akıma yaklaşmaya başladığı nispeten daha yüksek akım yoğunluklarında açıkça görülür. Gerçek pratikte korozyon potansiyelinden daha aktif uygulamalı polarizasyon eğrisi, yaklaşık 50 mV' da yarı logaritmik grafikte lineer olur. Bu lineerlik bölgesi, Tafel bölgesi olarak ifade edilir. Şekil 5.3' te hidrojen gelişimi ve metal çözünmesi ile ilgili

toplam anodik ve katodik polarizasyon eğrileri, noktali çizgiler olarak birbiri üzerlerine gelirler. Uygulanan akım yoğunluğu ve hidrojen gelişiminin aslında aynı olduğu nispeten yüksek akım yoğunluklarında görülebilir. Polarizasyon ölçümlerinde olduğu gibi korozyon hızını belirlemek için tafel bölgesine korozyon potansiyelinden ulaşılır. Korozyon potansiyelinde hidrojenin gelişim hızı, metal çözünme hızına eşittir ve bu konu, akım yoğunluğu olarak ifade edilen sistemin korozyon hızıyla ilgilidir [Fontana, 1987].



**Şekil 5.3.** Tafel ekstrapolasyonunda görülen paslanmaz metalin uygulanan akım katodik polarizasyon eğrisi [Fontana, 1987].

İdeal şartlar altında, tafel ekstrapolasyon yönteminin doğruluk payı klasik ağırlık kaybı yönteminden daha fazladır. Bu yöntemle aşırı derecede düşük korozyon hızlarını ölçmek mümkündür ve sürekli olarak sistemde korozyon hızını izlenebilir (bir polarizasyon eğrisi 10 dakikada ya da daha az sürede ölçülebilir) [Fontana, 1987].

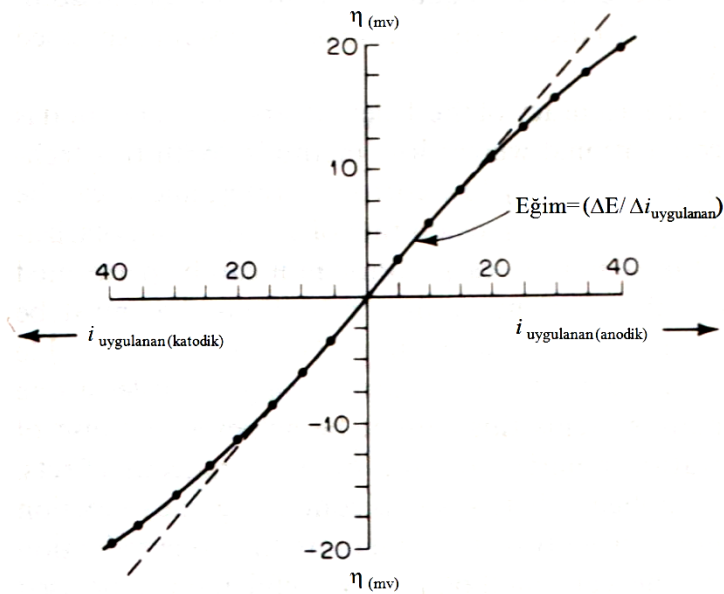
### 5.4.3. Lineer Polarizasyon Yöntemi

Lineer polarizasyon yöntemi kullanılarak, tafel ekstrapolasyon yönteminin dezavantajlarının üstesinden gelenebilir. Şekil 5.4' te görüldüğü üzere, 10 mV ya da daha yüksek korozyon potansiyelinde uygulanan akım yoğunluğunun, elektrot potansiyelinin lineer bir fonksiyonu olduğu görülür. Şekil 5.4' te korozyon

potansiyeli, aşırı voltaj referans noktası olarak kullanılır ve uygulanan anodik ve katodik voltaja karşı aşırı voltaj grafiği lineer ölçekte gösterilir. Bu grafik, Şekil 5.3' te gösterilen ilk 20 mV' daki polarizasyon eğrisini tekrar gösterir. Bu lineer polarizasyon eğrisinin eğimi aşağıda Eş. 5.4' te gösterilen denklemden sistemin kinetik parametreleri ile ilgilidir:

$$\frac{\Delta E}{\Delta i_{\text{uygulanan}}} = \frac{\beta_a \beta_k}{2.3(i_{\text{kor}})(\beta_a + \beta_k)} \quad (5.4)$$

Burada  $\beta_a$  ve  $\beta_k$  sırasıyla anodik ve katodik reaksiyonların Tafel eğimleridir.  $\Delta E/\Delta i_{\text{uygulanan}}$  ifadesi ohm (volt/amper) olarak verilir. Reaksiyonlar için  $\beta$  değerleri biliniyorsa, korozyon hızı Eş. 5.4' ten hesaplanabilir.



**Şekil 5.4.** Uygulanan akım-lineer polarizasyon eğrisi [Fontana, 1987].

Lineer polarizasyon eğrisinin eğimi ( $\Delta E/\Delta i_{\text{uygulanan}}$ ),  $i_{\text{kor}}$  ile kontrol edilir ve Eş. 5.4' te gösterilen  $\beta$  değerlerinin değişimine kıyasla bağımsızdır.

$$\frac{\Delta E}{\Delta i_{\text{uygulanan}}} = \frac{0.026}{i_{\text{kor}}} \quad (5.5)$$

Elektrot-kinetik parametreleri bilinmeyen bir sistemin korozyon hızını hesaplamak için Eş. 5.5 kullanılabilir.

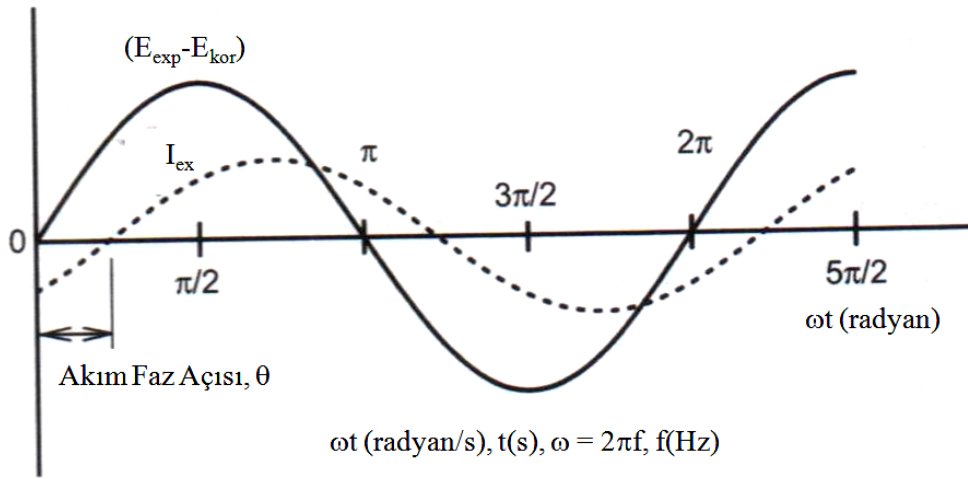
Özellikle lineer polarizasyon yöntemlerinde, elektrokimyasal korozyon hızı ölçümlerinin avantajları aşağıda maddelerle verilmiştir:

- 1- Hızlı korozyon hızı ölçümlerine olanak tanınır ve farklı proses akımlarında korozyon hızı ölçülebilir.
- 2- Bu yöntemler, çok düşük korozyon hızlarında ölçüldüğünde tam olarak kullanılabilir. Düşük korozyon hızlarının ölçümü özellikle atık ve impürite sorunlarının olduğu nükleer, ilaç ve yiyecek sanayide önemlidir.
- 3- Elektrokimyasal korozyon hızı ölçümleri, ağırlık kaybı yöntemlerinin görsel olarak kontrol edilemediği yapıların korozyon hızlarının ölçümlerinde kullanılabilir [Fontana, 1987].

#### 5.4.4. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS)

Korozyon hızını belirlemede kullanılan bu yöntem, uygulanan bir frekans aralığı üzerinde alternatif akım (ac) empedansının ölçümünü temel alır. Uygulanabilir cihazların gelişimi ve korozyon prosesi ile elektrokimyasal hücre performansında kazanılan ek bilgi yöntemin kapasitesini arttırdığı için, yöntem hızla gelişir. Bu yöntem genelde zamanla değişen uygulamaları,  $E_{\text{kor}}$  ile ilgili potansiyel farklılıklarını,  $I_{\text{ex}}$  ölçümünü ve sistemin empedansı ( $Z$ ) ile empedans faz açısının ( $\delta$ ) belirlenmesini içerir. Şekil 5.5' te gösterildiği gibi, uygulanan alternatif akım potansiyeli ( $E_{\text{exp}} - E_{\text{kor}}$ ) genelde sinüsoidal' dir. Elektrokimyasal hücreye "denk" olarak düşünülen elektriksel akımda kapasitif ya da indükleyici elementler (tercihen direnç gösteren elementler) gibi davranış gösteren fiziksel proseslerden dolayı, Şekil 5.5' te gösterildiği gibi, her frekansta ölçülen harici akım ( $I_{\text{ex}}$ ) uygulanan potansiyel ile faz dışında olabilir. Sonuç olarak, sistemin empedansı uygulanan potansiyel ile

faz dışında olabilir. EIS analizinde sistemin empedansı ( $Z$ ) ve empedans ile uygulanan potansiyel arasındaki faz açısı ( $\delta$ ), uygulanan frekansın bir fonksiyonu olarak hesaplanır. Daha sonra bu nicelikler, hücre ile bağlantılı olan elektrokimyasal, kimyasal ve fiziksel prosesler arasındaki ilişki ile açıklanır. Maksimum sayıda bilgi ortaya çıkarmak için, empedans ve faz açısı geniş bir frekans aralığında hesaplanır [Stansbury and Buchanan, 2004].



**Şekil 5.5.** Elektrokimyasal empedans spektroskopisine kıyasla uygulanan potansiyel ve meydana gelen harici akım [Stansbury and Buchanan, 2004].

## 6. ÇALIŞMANIN AMACI

Saf magnezyum yüzeyine mikroark oksidasyon yöntemiyle kaplama yapılmasında amaçlanan başlıca konular şunlardır:

- Saf magnezyum yüzeyine, hazırlanan farklı çözeltiler kullanılarak MAO yöntemiyle seramik kaplama yapılabilecek mi?
- Kaplama süresi ve akım yoğunluğunun, kaplama kalınlığı ve yüzey pürüzlülüğü üzerine etkisi nasıl olacak?
- Oluşan kaplamaların sertlik değerleri ne olacak?
- Saf magnezyuma kıyasla kaplamaların aşınma dirençleri nasıl bir değişim gösterecek?
- Saf magnezyuma kıyasla kaplamaların, tuzlu su ortamında korozyon dirençleri nasıl olacak?
- Farklı çözeltiler ile hazırlanan kaplamalar arasında; kaplama kalınlığı, yüzey pürüzlülüğü, oluşan fazlar, sertlik, aşınma oranı ve korozyon davranışları nasıl bir farklılık gösterecek?

## 7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 7.1. Deneylerde Kullanılan Altlık Malzemeler

Bu çalışmada altlık malzemesi olarak ağırlıkça % 99,96 saflıkta magnezyum metali kullanıldı. Saf magnezyuma ait kimyasal kompozisyon Tablo 7.1' de verilmektedir.

**Tablo 7.1.** Bu çalışmada kullanılan saf magnezyumun kimyasal kompozisyonu (% ağırlıkça)

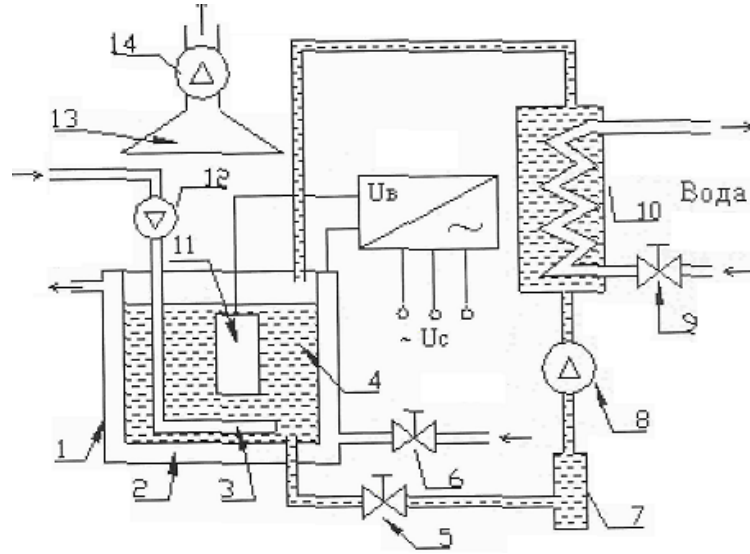
Kimyasal Kompozisyon ( % ağırlıkça )							
Mg	Al	Ag	Ca	Fe	Mn	Si	Zn
99,96	0,0045	0,0009	0,0004	0,0037	0,0054	0,148	0,004

Mikroark oksidasyon yüzey kaplama işleminden önce magnezyum numuneler 50 mm x 25 mm x 5 mm, 68 mm x 25 mm x 5 mm ve 75 mm x 25 mm x 5 mm boyutlarında olacak şekilde üç farklı boyutta kesildi. Kesilen numuneler 180, 400, 800 ve 1200 no' lu zımparalar ile zımparalanıp, saf su ve aseton ile temizlendikten sonra 70 °C' yi aşmayacak şekilde sıcak havayla kurutuldu.

### 7.2. Mikroark Oksidasyon (MAO) Kaplama Sistemi

Kaplamalar “ Mikro Ark Oksidasyon ” (MAO) yöntemi kullanarak Şekil 7.1' de gösterilen MDO-100WS su soğutmalı mikroark oksidasyon kaplama cihazında yapıldı. Alternatif akımla çalışan cihazın gücü 100 kW olup en fazla 300 ampere kadar akım çekeabilmekte ve anotla katot arasında 0-1000V aralığında potansiyel uygulayabilmektedir. Mikroark oksidasyon kaplama sisteminde; numune anot, paslanmaz çelik plaka ise katot olarak bağlandı. Numune uygun bir kaplama aparatına vida ile bağlandıktan sonra, çözelti içerisine daldırılarak kaplamanın yapılacağı kazana sabitlendi. Kaplama işlemi boyunca çözelti, hava üfleme borusu ile karıştırılarak kaplama boyunca homojen olarak kalması sağlanmıştır. Kaplama

esnasında çözeltinin ısınmasını önlemek ve sıcaklığın sabit kalması için soğutma suyu devir daimi yapılmıştır.



**Şekil 7.1.** Mikroark Oksidasyon Kaplama Cihazı: 1. Elektrolit banyosu; 2. Soğutma suyu geçiş haznesi; 3. Hava Üfleme Borusu (elektroliti karıştırmak için); 4. Elektrolit; 5. Vana; 6. Vana; 7. Filtre; 8. Pompa; 9. Vana; 10. Eşanjörlü Tank; 11. Numune; 12. Kompresör; 13. Gaz.

### 7.3. Mikroark Oksidasyon (MAO) Kaplama İşlemi

Mikroark oksidasyon (MAO) kaplama işlemi için ideal çözelti kompozisyonu ve kaplama süreleri, daha evvel yapılan bir dizi deney sonucu belirlenmiştir.

Mikroark oksidasyon (MAO) kaplama işlemi; 5 g/L  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (sodyum silikat), 1 g/L KOH (potasyum hidroksit), saf su (silikat içerikli 1 no' lu elektrolit çözeltisi) ve 5 g/L  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  (sodyum fosfat), 1 g/L KOH (potasyum hidroksit), saf su (fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltisi) bileşimlerinden oluşan iki farklı çözeltide gerçekleştirildi. Silikat içerikli 1 no' lu elektrolit çözeltisini hazırlamak için, saf su içerisine önce  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  eklenir ve saf suda tamamen çözününceye kadar karıştırılır ardından çözeltiye KOH eklenerek tekrar karıştırılır ve çözelti hazırlanır. Fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltisini hazırlamak için, saf su içerisine önce  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  eklenir ve saf suda tamamen çözününceye kadar karıştırılır ardından

çözeltiye KOH eklenerek tekrar karıştırılır ve çözelti hazırlanır. Numune uygun aparata bağlanıp, çözelti kazanına sabit bir şekilde bağlandıktan sonra sisteme güç verilerek çalıştırılır. Elektrolit içerisine daldırılan numuneye oldukça düşük anodik potansiyel uygulandığında metal/elektrolit ara yüzeyinde dielektrik pasif oksit filmi oluşur. İlk aşamada, düşük iletkenlik bölgesindeki dielektrik kararlılığın kaybedilmesinin neticesinde oksit tabakasının içerisinde deşarj kanalları oluşur. Bu durumda, küçük parıldayan kıvılcımların oksit film yüzeyi boyunca hızlı bir şekilde hareket ettiği gözlenir. Deşarj kanalları içerisindeki sıcaklık oluşan elektron çarpışmaları tarafından 10000 °K kadar ısınır. Güçlü elektrik alanının varlığından dolayı elektrolit içerisindeki anyonik bileşimler kanal içerisine çekilir. Bununla birlikte, aynı anda yüksek sıcaklıktan dolayı altlıktaki magnezyum eriyerek altlıktan dışarı çıkar ve kanal içerisine girer. Böylece, bu işlem neticesinde plazma kanalları oluşur. İkinci aşamada, kanal içerisinde plazma kimyasal reaksiyonları oluşur. Bu durum kanalların içerisinde basıncın yükselmesine yol açar. Plazma kanalları bu basıncı dengelemek için genişler. Aynı zamanda, elektrik alanının varlığından dolayı zıt yüklü iyonların ayrılması meydana gelir. Katyonlar, elektrostatik kuvvetler tarafından kanallardan dışarı çıkarılarak elektrolit içerisine itilir. Son aşamada, deşarj kanalları soğur ve reaksiyon ürünleri deşarj kanal duvarlarına çöker. Bu işlem çok sayıda farklı bölgelerde tekrar ederek kaplama kalınlığında artışa neden olur.

Silikat içerikli 1 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde; sodyum silikat ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), potasyum hidroksit (KOH) ve saf su karışımından oluşan elektrolit çözeltisi içerisine daldırılan numuneler  $0.060 \text{ A/cm}^2$ ,  $0.085 \text{ A/cm}^2$  ve  $0.140 \text{ A/cm}^2$  üç farklı akım yoğunluğu değerlerinde ve her bir akım yoğunluğu için 5 dk, 10 dk, 20 dk, 30 dk, 40 dk, 50 dk ve 60 dk' lık sürelerde kaplandı. Gücün kesilmesinden 1 dakika sonra numuneler sistemden alınarak, aparatından çıkarılıp saf su ile yıkanıp ve ılık hava ile kurutulmuştur.

Fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde; sodyum fosfat ( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ), potasyum hidroksit (KOH) ve saf su karışımından oluşan elektrolit çözeltisi içerisine daldırılan numuneler  $0.060 \text{ A/cm}^2$ ,  $0.085 \text{ A/cm}^2$  ve  $0.140 \text{ A/cm}^2$  üç farklı akım yoğunluğu değerlerinde ve her bir akım yoğunluğu için 5 dk, 10 dk, 20 dk, 30 dk, 40 dk, 50 dk ve 60 dk' lık sürelerde kaplandı. Gücün kesilmesinden 1 dakika sonra

numuneler sistemden alınarak, aparatından çıkarılıp saf su ile yıkanıp ve ılık hava ile kurutulmuştur.

Tablo 7.2' de farklı elektrolit çözeltileri, akım yoğunlukları ve kaplama süreleri için kaplama parametreleri verilmiştir.

**Tablo 7.2.** Kaplama parametreleri

Kaplama Altlık Malzemesi	Ağ. % 99.96 Mg
1 No' lu Elektrolit Kompozisyonu	5 gr/lt $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 1 gr/lt KOH, saf su
2 No' lu Elektrolit Kompozisyonu	5 gr/lt $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , 1 gr/lt KOH, saf su
Kaplama Süresi (dk)	5, 10, 20, 30, 40, 50, 60
Kaplama Akım Yoğunluğu ( $\text{A}/\text{cm}^2$ )	0.060, 0.085, 0.140

İki farklı elektrolit çözeltisi için, deney esnasında her bir akım yoğunluğunda gerçekleştirilen kaplama süreleri Tablo 7.3' de verilmiştir.

**Tablo 7.3.** İki farklı elektrolit çözeltisi için akım yoğunluğuna bağlı kaplama süreleri

Akım Yoğunluğu ( $\text{A}/\text{cm}^2$ )	1 No'lu Çözelti	2 No'lu Çözelti
	Kaplama Süresi (dk)	
0,060	5, 10, 20, 30, 40, 50, 60	5, 10, 20, 30, 40, 50, 60
0,085	5, 10, 20, 30, 40, 50, 60	5, 10, 20, 30, 40, 50, 60
0,140	5, 10, 20, 30, 40, 50, 60	5, 10, 20, 30, 40, 50, 60

Kaplama işlemi esnasında akım değerleri sisteme bağlanan pens ampermetre, sıcaklık çözelti içerisine daldırılmış termokapıl tel ve anot-katot voltaj değerleri doğrudan cihazdan okunmuştur.

## 7.4. Kaplama Kalınlığı

Kaplama kalınlıkları “Fischer Dualscope MP20” marka cihaz kullanılarak eddy akım kayıpları yöntemi ile ölçülmüştür. Her bir numune için kaplama kalınlık değeri numune yüzeyinden 20 farklı noktadan alınmıştır.

## 7.5. Yüzey Pürüzlülüğü

Yüzey pürüzlülüğü değerleri “Veeco Dektak 8” marka mekanik profilometre kullanılarak belirlenmiştir. Profilometre elmas sivri ucun kaplama yüzeyinde gezdirilmesi ile ucun yüzeydeki girinti ve çıkıntılardan geçirilerek kaplamanın yüzey profinin çıkarılması prensibi ile çalışır. Kaplanmış ve kaplanmamış numunelerin yüzeylerinde 1000  $\mu\text{m}$  x 1000  $\mu\text{m}$  lik bir alan taraması sonucu 32 farklı noktadan 3 boyutta tarama yapılarak yüzey profili ve ortalama yüzey pürüzlülüğü değerleri (Ra) alınmıştır. Veriler cihaz ile entegre olarak çalışan bilgisayar yazılımından alınmıştır.

## 7.6. Metalografik İncelemeler

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) muayenesinden önce numuneler kesit alanlarından görüntü almak amacıyla kaplama yönüne dik olacak şekilde “Struers Discotom 5” marka cihaz kullanılarak SiC disk ile kesilip, epoksi reçine ile kalıba alındı. Kalıplanan numuneler “Struers LaboPol 5” marka cihaz kullanılarak 180, 400, 800, 1200 ve 2500 no’ lu zımparalar ile zımparalandıktan sonra 1  $\mu\text{m}$  koloidal silika ile parlatıldı.

## 7.7. Sertlik Ölçümleri

Mikro sertlik ölçümü için, numuneler kaplama yönüne dik bir şekilde SiC disk ile kesildi. Mikro sertlik ölçümleri 30 g ve 50 g yük altında “ZEISS Axio Imager M1m” model optik mikroskop’ a adapte edilen “Anton Paar MHT-10” mikro sertlik cihazı ile ölçülmüştür.

## 7.8. X- Işınları Kırınımı Analizi

Kaplanmış numunelerin faz tayini; “Bruker D8 Advance” marka cihaz kullanılarak, dalga boyu 1,541 Å, Cu K $\alpha$  radyasyon kaynağı 2 $\theta$  üzerinde 20 dereceden 80 dereceye kadar 2 derece/dk hızla tarama yapılarak kırınımına uğramış X-ışınları demeti toplanarak faz tayini yapılmıştır.

## 7.9. Mikro Yapı Karakterizasyonu

Mikroark oksidasyon yöntemiyle seramik kaplanan numunelerin; yüzey ve kesit alan mikro yapı incelemeleri “Philips XL30 SFEG” marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak yapılmıştır.

## 7.10. Çizik Testi

Mikroark oksidasyon (MAO) yöntemiyle üretilen seramik kaplamaların, altlık metal malzemeye olan yapışma mukavemetini ölçmek amacıyla çizik testi yapılmıştır. Kaplamalar “Rockwell C” elmas uç ile 1 N’ dan 175 N’ a kadar artan (değişken) yük altında 5 mm boyunca çizildikten sonra, optik mikroskop altında ilgili bölgeler incelenerek; ilk çatlak veya hasarın oluştuğu kritik yük, Lc<sub>1</sub> kritik yükü; ilk yontulmanın ya da kaplamanın yüzeyden atıldığı kritik yük, Lc<sub>2</sub> kritik yükü ve kaplamanın tabakalar halinde taban malzemesinden tamamen ayrıldığı kritik yük de Lc<sub>3</sub> kritik yükü olarak tanımlanmıştır.

## 7.11. Aşınma Deneyi

Mikroark oksidasyon (MAO) yöntemiyle seramik kaplanan ve kaplanmamış numunelerin aşınma oranı ve sürtünme katsayısını ölçmek için “CSM Tribometer” marka aşınma testi cihazı kullanıldı. Her bir numune 3 N yük altında, 0,3 m/sn kayma hızında, 300 m mesafe boyunca, 6 mm çapında Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aşındırıcı bilye kullanılarak kuru sürtünme ortamında aşındırıldı. Aşınma izleri “Veeco Dektak 8” marka cihaz kullanılarak ölçüldü. Her bir numune için 1000  $\mu$ m x 1000  $\mu$ m lik

alanlarda aşınma izleri taranarak ortalama değerleri ölçülmüş ve bu değerler aşınma cihazı yazılımına girilerek aşınma oranları tespit edilmiştir.

## 7.12. Korozyon Deneyi

Mikroark oksidasyon yöntemiyle seramik kaplanan ve kaplanmamış numunelerin korozyon deneyleri “Volta Lab PGZ 402” marka potansiyostat kullanılarak yapılmıştır. Korozyon deneyleri saf su ve ağırlıkça % 3,5 NaCl içeren çözeltide yapılmıştır. Mikroark oksidasyon yöntemiyle kaplanmış ve kaplanmamış her bir numunenin korozyon dirençlerini belirlemek amacıyla 30 mm x 15 mm x 2mm boyutlarında numuneler hazırlanmış ve NaCl çözeltisine açık 1,04 cm<sup>2</sup> yüzey alanına sahip hücreye bağlandıktan sonra NaCl çözeltisinde 1 saat süreyle ve 25 ± 0,1 °C’ de bekletilmiştir. Korozyon dirençlerini ölçmek için, potansiyodinamik polarizasyon test yöntemi kullanılmıştır. Korozyon deneylerine başlamadan evvel uygun potansiyel aralıklarını tespit etmek için, en ince ve en kalın numunelerin 24 saat boyunca açık devre potansiyelleri incelendi. Tafel polarizasyon eğrileri, -2000 mV’ den -1200 mV’ ye kadar 1 mV/sn tarama hızında, 25 ± 0,1 °C’ de ölçülmüştür.

Korozyon deneylerinde klasik üç elektrotlu hücre kullanılmıştır. Hücre camdan yapılmış bir hücre olup atmosfere açık şartlarda çalışma elektrotu, karşıt (platin) elektrotu ve referans (K/KCl kalomel) elektrot olmak üzere üç elektrottan oluşmaktadır. Çalışma elektrotu deney yapılacak numunenin yerleştirildiği 1,04 cm<sup>2</sup> yüzey alanına sahip numune tutucu, karşıt elektrot olarak 2,5 cm<sup>2</sup> yüzey alanına sahip platin elektrot ve referans elektrot olarak ta K/KCl kalomel elektrot kullanılmıştır. Hücre ortamında mekanik karıştırıcı kullanılarak çözelti içerisinde oluşan korozyon ürünlerinin yüzeyden uzaklaştırılması ve NaCl çözeltisinin homojen kalması sağlanmıştır.

Korozyon deneyleri sonrasında her numunenin yüzeyi “ZEISS Axio Imager M1m” model optik mikroskop ile 100X büyütmede incelenmiştir. Böylece korozyon öncesi ve sonrasında yüzeyde oluşan değişimler gözlenmiştir.

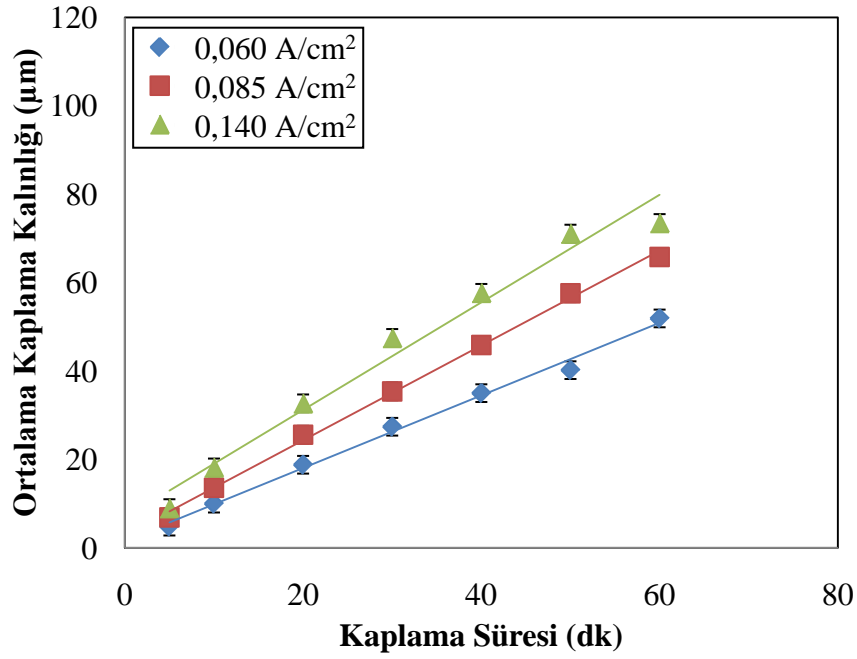
## 8. SONUÇLAR VE İRDELENMESİ

### 8.1. Kaplama Kinetiği

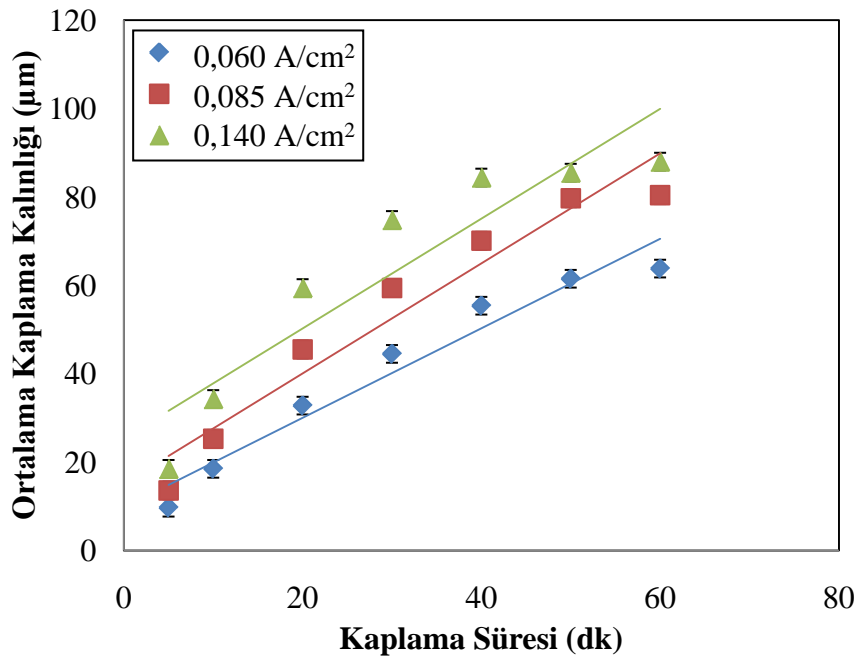
Şekil 8.1 silikat içerikli 1 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde, Şekil 8.2 fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde mikroark oksidasyon yöntemiyle saf magnezyum yüzeyine yapılan kaplamaların kalınlıklarının, akım yoğunluğu ve kaplama süresi ile değişimini göstermektedir. Şekil 8.1 ve Şekil 8.2' de sırasıyla silikat içerikli 1 no' lu ve fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltileri içerisinde kaplanan numunelerin kaplama kalınlıklarının, artan akım yoğunluğu ve kaplama süresi ile birlikte arttığı görülmektedir. Akım yoğunluğu, mikroark oksidasyon yöntemi için önemli bir faktördür ve akım yoğunluğu arttıkça kaplama kalınlığı artar [Zhaohua et all, 2006].

Şekil 8.1' de silikat içerikli 1 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde kaplanan numunelerin kaplama kalınlıkları incelendiğinde, akım yoğunluğu ve kaplama süresinin artması ile birlikte kaplama kalınlığının arttığı görülmektedir. Silikat içerikli 1 no' lu elektrolit çözeltisinde aynı kaplama süresi için  $0,060 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğunda oluşan kaplama kalınlığı  $0,140 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğunda oluşan kaplama kalınlığından daha düşüktür. Ayrıca aynı akım yoğunluğu değerinde kaplanan numuneler için kaplama süresi arttıkça kaplama kalınlığının arttığı görülmektedir.

Şekil 8.2' de fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde kaplanan numunelerin kaplama kalınlıkları incelendiğinde, akım yoğunluğu ve kaplama süresinin artması ile birlikte kaplama kalınlığının arttığı görülmektedir. Fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltisinde aynı kaplama süresi için  $0,060 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğunda oluşan kaplama kalınlığı  $0,140 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğunda oluşan kaplama kalınlığından daha düşüktür. Ayrıca aynı akım yoğunluğu değerinde kaplanan numuneler için kaplama süresi arttıkça kaplama kalınlığının arttığı görülmektedir.



**Şekil 8.1.** Silikat içerikli 1 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde mikroark oksidasyon yöntemiyle üretilen kaplamaların ortalama kaplama kalınlıklarının, akım yoğunluğu ve kaplama süresi ile değişimi



**Şekil 8.2.** Fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde mikroark oksidasyon yöntemiyle üretilen kaplamaların ortalama kaplama kalınlıklarının, akım yoğunluğu ve kaplama süresi ile değişimi

Her iki elektrolit çözeltisinde akım yoğunluğu  $0.060 \text{ A/cm}^2$ ' den  $0.140 \text{ A/cm}^2$ ' ye arttırılınca kaplamaların oluşum hızları artmıştır. Lineer hız sabiti birim zamanda oluşan ortalama kaplama kalınlığı ( $\mu\text{m/dk}$ )' dir. Silikat içerikli 1 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde  $0.060 \text{ A/cm}^2$ ,  $0.085 \text{ A/cm}^2$  ve  $0.140 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluklarında üretilen kaplamalar için lineer hız sabitleri sırasıyla  $0.856 \mu\text{m/dk}$ ,  $1.071 \mu\text{m/dk}$  ve  $1.172 \mu\text{m/dk}$ ' dir. Fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde  $0.060 \text{ A/cm}^2$ ,  $0.085 \text{ A/cm}^2$  ve  $0.140 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluklarında üretilen kaplamalar için lineer hız sabitleri sırasıyla  $0.984 \mu\text{m/dk}$ ,  $1.214 \mu\text{m/dk}$  ve  $1.264 \mu\text{m/dk}$ ' dir. Mikroark oksidasyon kaplamaların kinetiği ara yüzey kontrollüdür ve genellikle uygulanan akım yoğunluğuna bağlıdır. Elektrolit sıcaklığı ve anot-katot elektrotlar arası mesafenin etkisi önemsizdir. Kaplama kinetiğinde akım yoğunluğu ve kaplama süresi doğrusal olarak değişir [Krishna et all, 2003].

Aynı akım yoğunluğu ve kaplama süresi için, fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltisinde silikat içerikli 1 no' lu elektrolit çözeltisine kıyasla lineer hız sabiti daha büyüktür. Bu nedenle fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltisinde silikat içerikli 1 no' lu elektrolit çözeltisine kıyasla kaplama kinetiği daha hızlıdır. Mikroark oksidasyon yönteminde akım arttıkça, mikroark oksidasyon sisteminin direnci azalır fakat oksit filmin kalınlığı akım ile artar. Artan akım ile mikroark kıvılcıklarının sayısı azalır ve gücü artar. Daha yüksek akım kaynağı daha yüksek akım akışı sağladığı için daha yüksek gerilimdeki azalma oksit film üzerinde gerçekleşmiş olacak ve sonuç olarak daha çok mikroark deşarj kanalları çok daha düşük dirençte elektriksel yollar sağlayacaktır. Daha kalın kaplamalarda, oksit filmin gerisinin direnci daha yüksek olur fakat oksit filmin verimli direnci artan akım ile gitgide daha azalır [Lee et all, 2008]. Bu nedenle artan akım ile kaplama daha hızlı büyür.

Tablo 8.1 ve Tablo 8.2 iki farklı elektrolit çözeltisi için incelendiğinde, aynı akım yoğunluğu ve kaplama süresinde, fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde üretilen kaplamaların silikat içerikli 1 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde üretilen kaplamalara kıyasla daha kalın kaplama olduğu görülmektedir.

**Tablo 8.1.** Silikat içerikli 1 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde farklı akım yoğunluğu ve kaplama sürelerinde kaplanan numunelere ait ortalama kaplama kalınlık değerleri.

Elektrolit	Kaplama Süresi (dk)	Ortalama Kaplama Kalınlığı ( $\mu\text{m}$ )		
		0,060 ( $\text{A}/\text{cm}^2$ )	0,085 ( $\text{A}/\text{cm}^2$ )	0,140 ( $\text{A}/\text{cm}^2$ )
Silikat içerikli 1 No' lu Elektrolit Çözeltisi	5	4,8	6,9	9
	10	10	13,6	18,2
	20	18,8	25,6	32,7
	30	27,4	35,4	47,5
	40	35	45,9	57,7
	50	40,2	57,6	71,1
	60	51,9	65,8	73,5

**Tablo 8.2.** Fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde farklı akım yoğunluğu ve kaplama sürelerinde kaplanan numunelere ait ortalama kaplama kalınlık değerleri.

Elektrolit	Kaplama Süresi (dk)	Ortalama Kaplama Kalınlığı ( $\mu\text{m}$ )		
		0,060 ( $\text{A}/\text{cm}^2$ )	0,085 ( $\text{A}/\text{cm}^2$ )	0,140 ( $\text{A}/\text{cm}^2$ )
Fosfat içerikli 2 No' lu Elektrolit Çözeltisi	5	9,7	13,6	18,5
	10	18,5	25,3	34,3
	20	32,8	45,5	59,4
	30	44,5	59,4	74,8
	40	55,4	70,1	84,4
	50	61,5	79,7	85,5
	60	63,8	80,4	88

Tablo 8.1 ve Tablo 8.2' de verilen ortalama kaplama kalınlığı sonuçları incelendiğinde, mikroark oksidasyon kaplama faz kompozisyonunu belirlemede akım yoğunluğunun kaplama süresine kıyasla daha baskın bir parametre olduğu görülmektedir. Silikat içerikli 1 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde  $0.060 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğunda 20 dakika kaplama işlemine tabi tutulan numunenin kaplama kalınlığı ( $18,8 \text{ }\mu\text{m}$ ), silikat içerikli 1 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde  $0.140 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğunda 10 dakika kaplama işlemine tabi tutulan numunenin kaplama kalınlığına ( $18,2 \text{ }\mu\text{m}$ ) kıyasla daha yüksektir. Benzer biçimde fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde  $0.085 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğunda 30 dakika kaplama işlemine tabi tutulan numunenin kaplama kalınlığı ( $59,4 \text{ }\mu\text{m}$ ) ile fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde  $0.140 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğunda 20 dakika kaplama işlemine tabi tutulan numunenin kaplama kalınlığı ( $59,4 \text{ }\mu\text{m}$ ) eşittir.

Tablo 8.1 ve Tablo 8.2' de verilen akım yoğunlukları ve kaplama süreleri incelendiğinde, fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde hazırlanan kaplamaların silikat içerikli 1 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde hazırlanan kaplamalara kıyasla daha kalın kaplamalar olduğu görülmektedir. Fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltisinde  $0.085 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğunda 60 dakika süre ile kaplanan numunelerde kaplama kalınlığı  $80,4 \text{ }\mu\text{m}$  iken silikat içerikli 1 no' lu elektrolit çözeltisinde  $0.085 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğunda 60 dakika süre ile kaplanan numunelerde kaplama kalınlığı  $65,8 \text{ }\mu\text{m}$  dir.

Bu sonuçlara bakarak, lineer hız sabitleri ile kaplama kalınlıkları arasında doğrusal bir ilişki olduğu sonucuna varılır.

## 8.2. X- Işınları Kırınımı Analizi

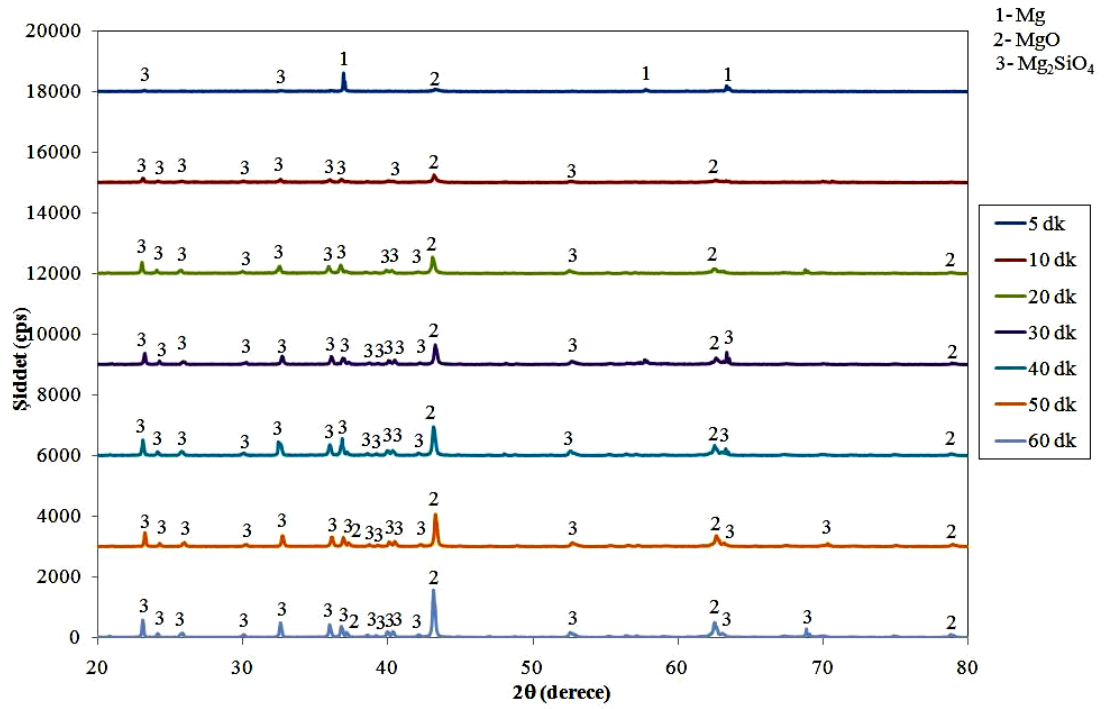
Kaplama faz yapısı; yüzeyin mekanik ve tribolojik performansını ve korozyon direncini belirleyen en önemli faktörlerden biridir. Bu nedenle bileşimleri farklı iki çözelti içerisinde, farklı akım yoğunlukları ve farklı sürelerde mikroark oksidasyon yüzey kaplama işlemine tabi tutulan saf magnezyum numunelerin yüzeyinde oluşan tabakadaki mevcut fazların tespiti için, X-ışınları kırınımı analizi yapılmıştır.

Şekil 8.3' de silikat içerikli 1 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde  $0.060 \text{ A/cm}^2$ ,  $0.085 \text{ A/cm}^2$  ve  $0.140 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluklarında 5, 10, 20, 30, 40, 50 ve 60 dakika süreyle kaplanan numunelere ait X-ışını kırınımı analizi sonuçları verilmiştir.

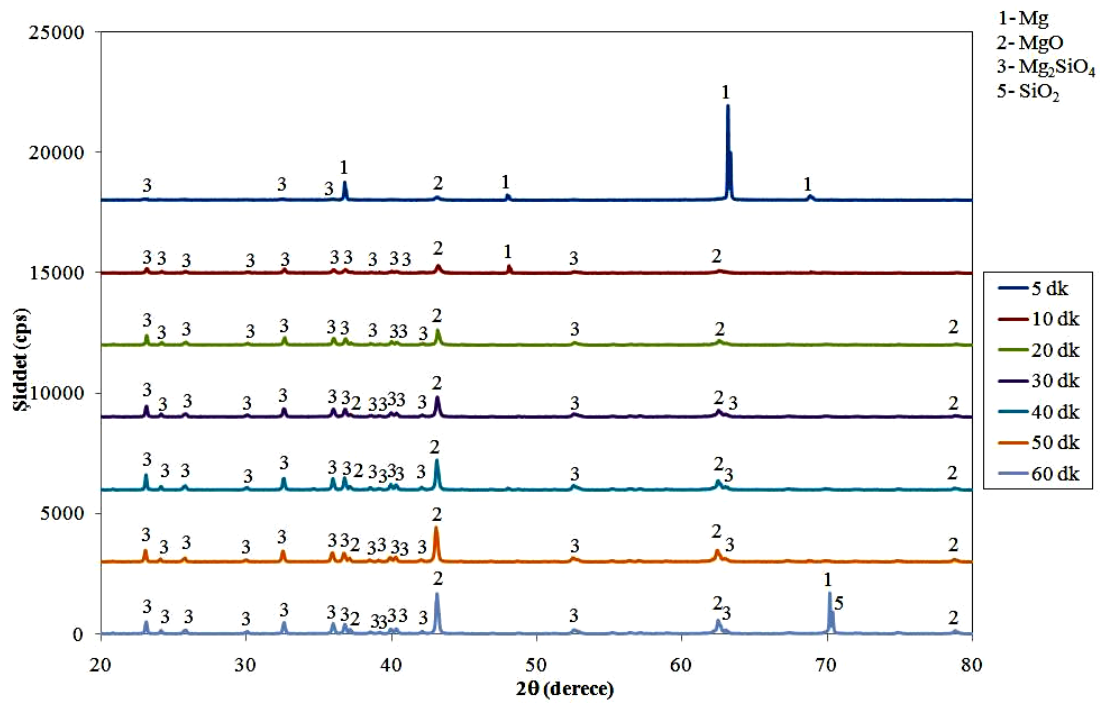
Silikat içerikli 1 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde  $0.060 \text{ A/cm}^2$ ,  $0.085 \text{ A/cm}^2$  ve  $0.140 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluklarında 5, 10, 20, 30, 40, 50 ve 60 dakika süreyle kaplanan numunelerin X-ışını kırınımı analizi sonuçlarında, tüm numunelerin yüzeylerinde MgO (Periclase) ve baskın olarak spinel  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  (Forsterite) fazları olduğu görülmektedir. Aynı akım yoğunluklarında artan süreye bağlı olarak, her numune için, yüzeyde oluşan MgO (Periclase) ve spinel  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  (Forsterite) fazlarının şiddetlerinin artış gösterdiği görülmektedir. Aynı akım yoğunluğu değerleri için, 60 dakika süreyle kaplanan numunelerin yüzeylerinde MgO (Periclase) ve spinel  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  (Forsterite) fazlarına ait en şiddetli pikler Şekil 8.3' de görülmektedir.

Aynı kaplama sürelerinde artan akım yoğunluğuna bağlı olarak MgO (Periclase) ve spinel  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  (Forsterite) fazlarına ait piklerin şiddetleri arttığı görülmektedir. Aynı kaplama süreleri için,  $0.140 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğu değerinde kaplanan numunelerin yüzeylerinde oluşan MgO (Periclase) ve spinel  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  (Forsterite) fazlarına ait piklerin şiddetleri  $0.060 \text{ A/cm}^2$  ve  $0.085 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluklarında kaplanan numunelerin yüzeylerinde oluşan piklere kıyasla oldukça yüksektir.

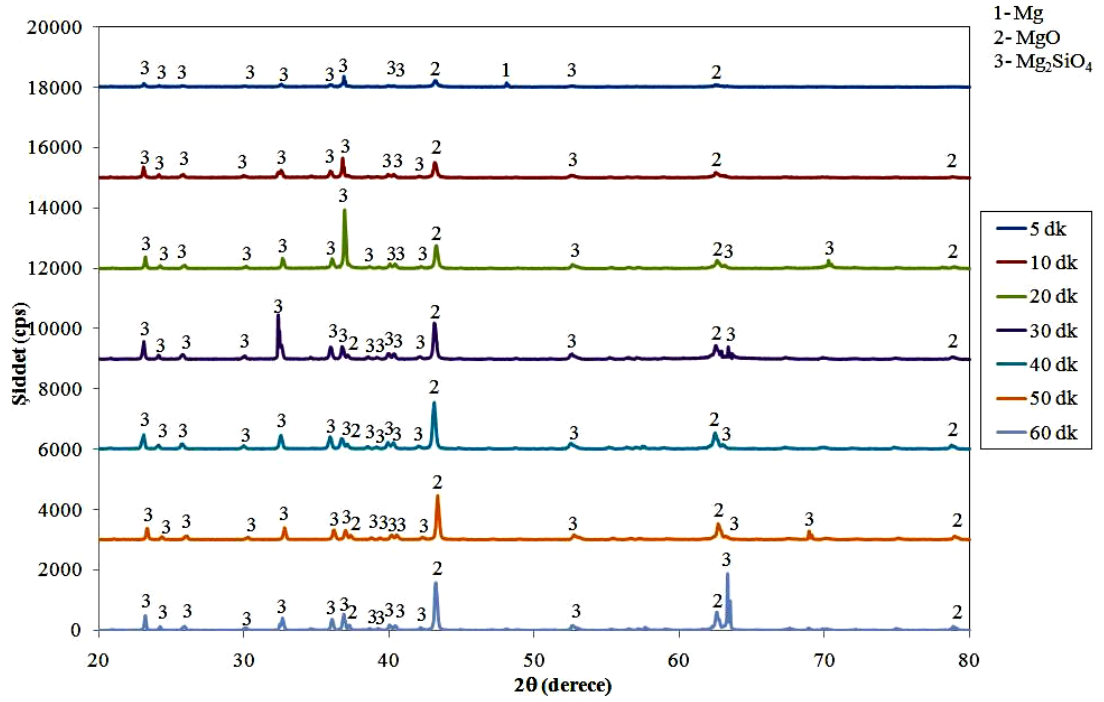
Silikat içerikli 1 no' lu elektrolit çözültisi içerisinde  $0.060 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğunda 5. dakikadan itibaren MgO (Periclase) ve spinel  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  (Forsterite) fazları oluşmaya başlamakta ve de artan kaplama süresi ve akım yoğunluğuyla birlikte şiddeti artmaktadır. Mikroark oksidasyon kaplama yönteminde aynı kaplama süresinde; artan akım yoğunluğu ile yüzeyde oluşan MgO (Periclase) ve spinel  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  (Forsterite) fazlarının daha hızlı oluştuğu ve daha şiddetli pikler oluşturduğu Şekil 8.3' de görülmektedir.



(a)



(b)



(c)

**Şekil 8.3.** Silikat içerikli 1 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde (a) 0.060 A/cm<sup>2</sup>, (b) 0.085 A/cm<sup>2</sup> ve (c) 0.140 A/cm<sup>2</sup> akım yoğunluklarında 5, 10, 20, 30, 40, 50 ve 60 dakika süreyle kaplanan numunelerin X-ışınları kırınımı analizi sonuçları.

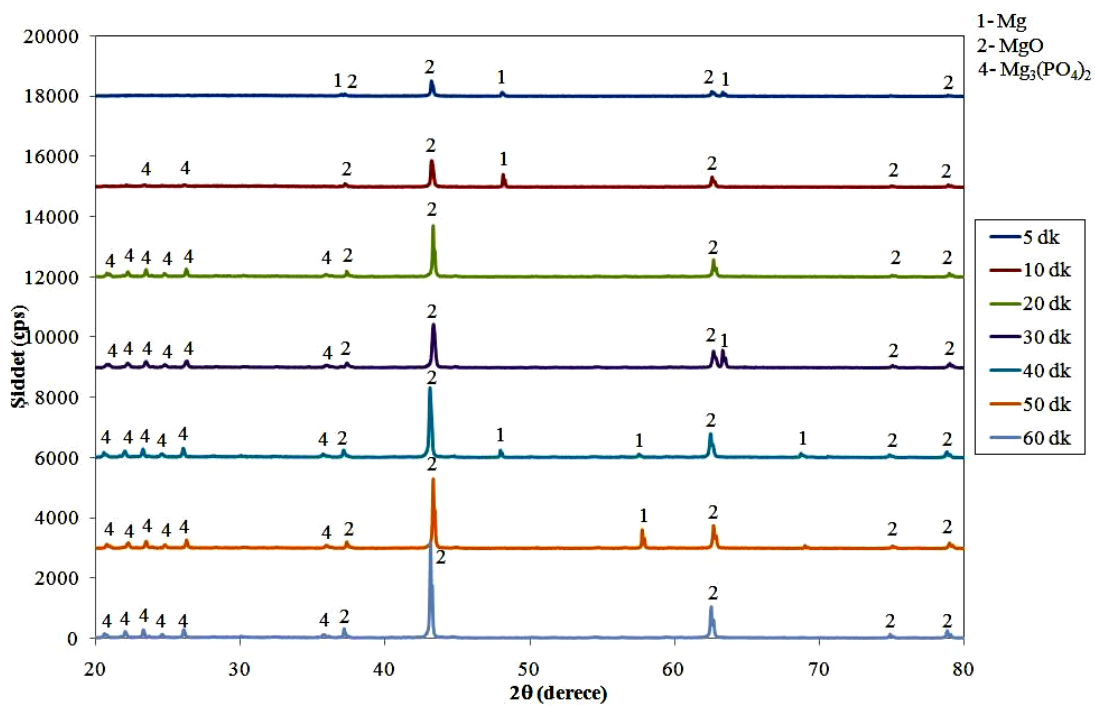
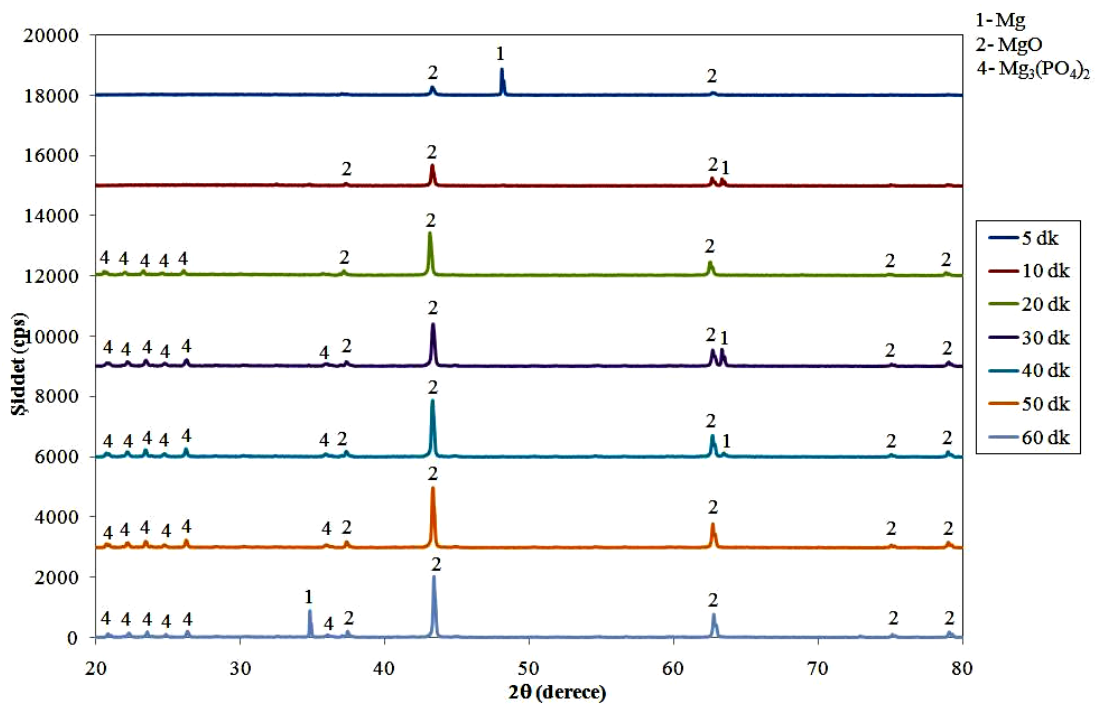
Şekil 8.3 detaylı bir şekilde incelendiğinde aynı kaplama sürelerinde kaplama yüzeyinde oluşan MgO (Periclase) ve spinel Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (Forsterite) fazlarına ait en şiddetli piklerin 0,140 A/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğunda oluştuğu, en düşük şiddette piklerin ise 0,060 A/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğunda oluştuğu görülmektedir. Silikat içerikli 1 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde kaplanan numunelerin yüzeylerinde MgO (Periclase) ve spinel Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (Forsterite) fazları baskın bir şekilde oluşmaktadır.

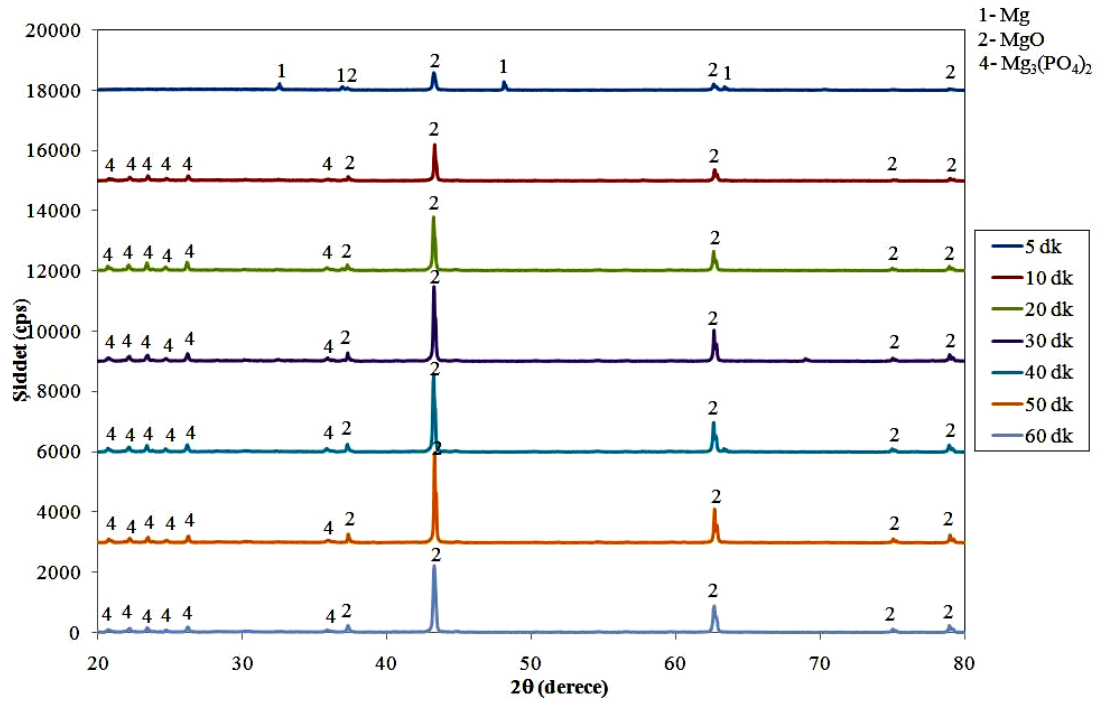
Şekil 8.4' de fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde 0.060 A/cm<sup>2</sup>, 0.085 A/cm<sup>2</sup> ve 0.140 A/cm<sup>2</sup> akım yoğunluklarında 5, 10, 20, 30, 40, 50 ve 60 dakika süreyle kaplanan numunelere ait X-ışını kırınımı analizi sonuçları verilmiştir.

Fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde 0.060 A/cm<sup>2</sup>, 0.085 A/cm<sup>2</sup> ve 0.140 A/cm<sup>2</sup> akım yoğunluklarında 5, 10, 20, 30, 40, 50 ve 60 dakika süreyle kaplanan numunelerin X-ışınları kırınımı analizi sonuçlarında, tüm numunelerin yüzeylerinde baskın olarak MgO (Periclase) ve Mg<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (Farringtonite) fazları olduğu görülmektedir. Aynı akım yoğunluklarında artan süreye bağlı olarak, her numune için, yüzeyde oluşan MgO (Periclase) ve Mg<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (Farringtonite) fazlarının şiddetlerinin artış gösterdiği görülmektedir. Aynı akım yoğunluğu değerleri için, 60 dakika süreyle kaplanan numunelerin yüzeylerinde MgO (Periclase) ve Mg<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (Farringtonite) fazlarına ait en şiddetli pikler Şekil 8.4' de görülmektedir.

Aynı kaplama sürelerinde artan akım yoğunluğuna bağlı olarak MgO (Periclase) ve Mg<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (Farringtonite) fazlarına ait piklerin şiddetleri arttığı görülmektedir. Aynı kaplama süreleri için, 0.140 A/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğu değerinde kaplanan numunelerin yüzeylerinde oluşan MgO (Periclase) ve Mg<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (Farringtonite) fazlarına ait piklerin şiddetleri 0.060 A/cm<sup>2</sup> ve 0.085 A/cm<sup>2</sup> akım yoğunluklarında kaplanan numunelerin yüzeylerinde oluşan piklere kıyasla oldukça yüksektir.

Fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltisinde 0.060 A/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğunda 5. dakikadan itibaren MgO (Periclase) fazı oluşmaya başlamakta ve de artan kaplama süresi ve akım yoğunluğuyla birlikte şiddeti artmaktadır. Mg<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (Farringtonite) fazı ilk olarak 0.060 A/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğunda 20. dakikadan itibaren oluşmakta ve artan kaplama süresi ile şiddeti artmaktadır. Mg<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (Farringtonite) fazı 0.085 A/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğunda 10. dakikadan itibaren az miktarda oluşmaya başlar ve artan kaplama süresi ile şiddeti artmaktadır. Mg<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (Farringtonite) fazı 0.140 A/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğunda 10. dakikadan itibaren oluşmaya başlar ve artan kaplama süresi ile şiddeti artmaktadır. Mikroark oksidasyon kaplama yönteminde aynı kaplama süresinde, artan akım yoğunluğu ile yüzeyde oluşan MgO (Periclase) ve





(c)

**Şekil 8.4.** Fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde (a) 0.060 A/cm<sup>2</sup>, (b) 0.085 A/cm<sup>2</sup> ve (c) 0.140 A/cm<sup>2</sup> akım yoğunluklarında 5, 10, 20, 30, 40, 50 ve 60 dakika süreyle kaplanan numunelerin X-ışınları kırınımı analizi sonuçları.

Mg<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (Farringtonite) fazları daha hızlı oluştuğu ve daha şiddetli pikler oluşturduğu Şekil 8.4' te görülmektedir.

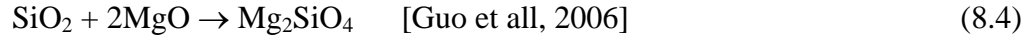
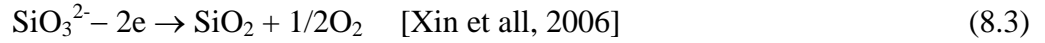
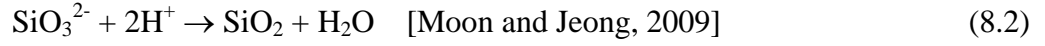
Şekil 8.4 detaylı bir şekilde incelendiğinde aynı kaplama sürelerinde kaplama yüzeyinde oluşan MgO (Periclase) ve Mg<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (Farringtonite) fazlarına ait en şiddetli piklerin 0,140 A/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğunda oluştuğu, en düşük şiddette piklerin ise 0,060 A/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğunda oluştuğu görülmektedir. Fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde kaplanan numunelerin yüzeylerinde MgO (Periclase) fazı Mg<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (Farringtonite) fazına kıyasla daha baskın bir şekilde oluşmaktadır.

X-ışınları kırınımı analizi sonuçlarında,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  içeren elektrolitten hazırlanan mikroark oksidasyon kaplamalarda baskın olan fazlar MgO (Periclase) ve spinel  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  (Forsterite),  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  içeren elektrolit çözeltisinden hazırlanan mikroark oksidasyon kaplamalarda baskın olarak MgO (Periclase) ve  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$  (Farringtonite) fazları saptandı.  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  içeren mikroark oksidasyon kaplamalarda kaplama kalınlığı arttıkça, Mg' ye ait piklerin şiddetleri azalır [Liang et all, 2009]. Mg' ye ait bazı güçlü piklerin başlıca görülme sebebi, çeşitli gözenek ve çatlaklardan oluşan gözenekli yapı ve kalın anodik filmde kaynaklanmaktadır [Cao et all, 2008]. Kaplama işlemi esnasında altlık metalde ergiyen saf Mg' nin yüzeye yakın noktalarda deşarj kanallarında reaksiyona girmemesinden dolayı X-ışını pikleri görülmektedir.

Silikat içerikli 1 no' lu ve fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltileri içerisinde üretilen kaplamalarda oluşan kübik MgO (Periclase) fazının oluşum mekanizması, konversiyonel anodizasyon teknolojisindeki oluşum mekanizmasına benzer. Aynı anda altlık metalden film/elektrolit ara yüzeyine kadar  $\text{Mg}^{2+}$  nin dışa göçü ve elektrolitten altlık metal/film ara yüzeyine kadar  $\text{O}^{2-}$  nin içe göçü ile film/elektrolit ve altlık metal/film ara yüzeyinde meydana gelen MgO oluşumu (8.1)' de gösterilmektedir [Guo et all, 2006].



Silikat içerikli 1 no' lu elektrolit çözeltisinde hazırlanan kaplamalarda oluşan spinel  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  (Forsterite) fazı elektrolitteki  $\text{SiO}_3^{2-}$  anyonlarının deşarj kanallarına nüfuz etmesi ve mikroark oksidasyon prosesi boyunca altlık metal ile reaksiyonu sonucu oluşur. Mikrospark bölgesinde anlık sıcaklığın binlerce dereceye ulaştığı tahmin edilir, bu yüzden plazma kimyasal etkileşimlerle üretilen oksit ürünler kararlı bir kimyasal termodinamik özelliğe sahiptir [Liang et all, 2007]. Mikroark oksidasyon prosesinde yüksek sıcaklık etkisinden dolayı  $\text{SiO}_2$  ve MgO (Periclase)' nun ikisi de anında ergimiş duruma gelirler. Elektrolitin soğutma etkisi altında, mikroark kıvılcımları dışa vurulduğunda yüksek sıcaklık faz dönüşümü  $\text{SiO}_2$  ve aşırı miktarda MgO (Periclase) arasında oluşur ve sonuç olarak  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  (Forsterite) ve MgO (Periclase) karışımına dönüşür [Guo et all, 2006].



Fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltisinde hazırlanan kaplamalarda oluşan  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$  (Farringtonite) fazı elektrolitteki  $\text{PO}_4^{3-}$  iyonlarının deşarj kanallarına nüfuz etmesi ve mikroark prosesi boyunca altlık metal ile reaksiyonu sonucu oluşur.



Silikat içerikli 1 no' lu ve fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltileri içerisinde kaplanan numunelerin her ikisinde de kübik MgO (Periclase) fazı oluşur. Fakat 2 no' lu elektrolit çözeltisinde hazırlanan kaplamaların yüzeyinde oluşan MgO (Periclase) fazı daha şiddetli pikler oluşturur. Mikroark oksidasyon; yüksek sıcaklık ve anlık basınç altında sinterleme ile amorf MgO' yu kübik yapıya oksitler [Narulkar et all, 2007]. MgO' nun ergime sıcaklığı 2800 °C' dir. Bu durumda, mikroark deşarj kanallarında sıcaklığın çok yüksek olduğu sonucuna varılır. Artan akım yoğunluğu kaplamanın büyüme hızını artırır. Bu yüzden kaplamanın kalınlığı arttıkça, kaplamada gitgide daha fazla miktarda MgO (Periclase) ve spinel  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  (Forsterite) oluşur [Zhaohua et all, 2006].

Mikroark oksidasyon yöntemiyle silikat içerikli 1 no' lu elektrolit çözeltisinde, farklı akım yoğunluğu ve farklı kaplama sürelerinde üretilen kaplamaların X-ışınları kırınımı analizinden elde edilen faz analiz sonuçlarının kaplama süresi ile değişimini gösteren faz analiz haritası Tablo 8.3' de verilmektedir. Aynı zamanda fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltisinde, farklı akım yoğunluğu ve farklı kaplama sürelerinde üretilen kaplamaların X-ışınları kırınımı analizinden elde edilen faz analiz sonuçlarının kaplama süresi ile değişimini gösteren faz analiz haritası Tablo 8.4' de verilmektedir.

**Tablo 8.3.** Silikat içerikli 1 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde artan akım yoğunluğu ve kaplama süresi ile birlikte artan kaplama kalınlığına bağlı olarak, kaplamada oluşan fazların X-ışınları kırınımı analizi ile faz analiz haritası sonuçları:

2: MgO (Periclase), 3: Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (Forsterite)

Elektrolit	Kaplama Süresi (dk)	Ortalama Kaplama Kalınlığı (µm)			Kaplamada Oluşan Fazlar		
		0,060 A/cm <sup>2</sup>	0,085 A/cm <sup>2</sup>	0,140 A/cm <sup>2</sup>	0,060 A/cm <sup>2</sup>	0,085 A/cm <sup>2</sup>	0,140 A/cm <sup>2</sup>
Silikat içerikli 1 No' lu Elektrolit Çözeltisi	5	4,8	6,9	9	2, 3	2, 3	2, 3
	10	10	13,6	18,2	2, 3	2, 3	2, 3
	20	18,8	25,6	32,7	2, 3	2, 3	2, 3
	30	27,4	35,4	47,5	2, 3	2, 3	2, 3
	40	35	45,9	57,7	2, 3	2, 3	2, 3
	50	40,2	57,6	71,1	2, 3	2, 3	2, 3
	60	51,9	65,8	73,5	2, 3	2, 3	2, 3, 5

**Tablo 8.4.** Fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde artan akım yoğunluğu ve kaplama süresi ile birlikte artan kaplama kalınlığına bağlı olarak, kaplamada oluşan fazların X-ışınları kırınımı analizi ile faz analiz haritası sonuçları:

2: MgO (Periclase), 4: Mg<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (Farringtonite)

Elektrolit	Kaplama Süresi (dk)	Ortalama Kaplama Kalınlığı (µm)			Kaplamada Oluşan Fazlar		
		0,060 A/cm <sup>2</sup>	0,085 A/cm <sup>2</sup>	0,140 A/cm <sup>2</sup>	0,060 A/cm <sup>2</sup>	0,085 A/cm <sup>2</sup>	0,140 A/cm <sup>2</sup>
Fosfat içerikli 2 No' lu Elektrolit Çözeltisi	5	9,7	13,6	18,5	2	2	2
	10	18,5	25,3	34,3	2	2, 4	2, 4
	20	32,8	45,5	59,4	2, 4	2, 4	2, 4
	30	44,5	59,4	74,8	2, 4	2, 4	2, 4
	40	55,4	70,1	84,4	2, 4	2, 4	2, 4
	50	61,5	79,7	85,5	2, 4	2, 4	2, 4
	60	63,8	80,4	88	2, 4	2, 4	2, 4

Tablo 8.3 ve Tablo 8.4' de verilen kaplama kalınlıkları ve faz kompozisyon sonuçları incelendiğinde, mikroark oksidasyon kaplama faz kompozisyonunu belirlemede akım yoğunluğunun kaplama süresine kıyasla daha baskın bir parametre olduğu görülmektedir. Silikat içerikli 1 no' lu elektrolit çözeltisinde  $0.060 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğunda 20 dakika kaplama işlemine tabi tutulan numunenin kaplama kalınlığı ( $18,8 \text{ }\mu\text{m}$ ), silikat içerikli 1 no' lu elektrolit çözeltisinde  $0.140 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğunda 10 dakika kaplama işlemine tabi tutulan numunenin kaplama kalınlığına ( $18,2 \text{ }\mu\text{m}$ ) kıyasla daha yüksektir. Fakat  $0,140 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğunda 10 dakika süre ile kaplanan numunede oluşan Spinel  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  (Forsterite) ve MgO (Periclase) fazlarının miktarı  $0.060 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğunda 20 dakika süre ile kaplanan numunedeki faz miktarından daha fazladır. Benzer biçimde fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltisinde  $0.085 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğunda 30 dakika kaplama işlemine tabi tutulan numunenin kaplama kalınlığı ( $59,4 \text{ }\mu\text{m}$ ) ile fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltisinde  $0.140 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğunda 20 dakika kaplama işlemine tabi tutulan numunenin kaplama kalınlığı ( $59,4 \text{ }\mu\text{m}$ ) eşittir. Fakat  $0,140 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğunda 20 dakika süre ile kaplanan numunede oluşan MgO (Periclase) ve  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$  (Farringtonite) fazlarının miktarı  $0.085 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğunda 30 dakika süre ile kaplanan numunede oluşan faz miktarından daha fazladır.

Tablo 8.3 ve Tablo 8.4' de verilen akım yoğunlukları ve kaplama süreleri incelendiğinde, fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde üretilen kaplamalarda, silikat içerikli 1 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde üretilen kaplamalara kıyasla daha fazla miktarda MgO (Periclase) fazı oluşmaktadır. Fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde  $0.085 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğunda 10 dakika süre ile kaplanan numunelerde kaplama kalınlığının ( $25,3 \text{ }\mu\text{m}$ ) silikat içerikli 1 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde  $0.085 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğunda 20 dakika süre ile kaplanan numunelerde kaplama kalınlığına ( $25,6 \text{ }\mu\text{m}$ ) kıyasla düşük olmasına rağmen, fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltisinde oluşan MgO (Periclase) fazının miktarı daha fazla olduğu görülmektedir.

## 8.3. Kaplamaların Mikro Yapı Karakterizasyonu

### 8.3.1. Kaplamaların Yüzey Morfolojisi

Kaplama yüzey morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak incelenmiştir. Şekil 8.5, Şekil 8.6 ve Şekil 8.7' de silikat içerikli 1 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde sırasıyla 0.060 A/cm<sup>2</sup>, 0.085 A/cm<sup>2</sup> ve 0.140 A/cm<sup>2</sup> akım yoğunluklarında, Şekil 8.8, Şekil 8.9 ve Şekil 8.10' da fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde sırasıyla 0.060 A/cm<sup>2</sup>, 0.085 A/cm<sup>2</sup> ve 0.140 A/cm<sup>2</sup> akım yoğunluklarında üretilen kaplamalara ait yüzey SEM fotoğraflarının artan kaplama süresi ile değişimi gösterilmektedir.

Mikroark oksidasyon prosesinde kaplama süresi ve akım yoğunluğu arttıkça mikro deşarjların boyutu daha büyük, yoğunluğu ise daha düşüktür. Mikro deşarjlar, anodik oksit filmde zayıf kenar içinden dielektrik kırılmayla üretildiği için, MAO kaplama kalınlığının artmasıyla kaplamadaki zayıf kenarların sayısının azaldığı söylenebilir. Mikro deşarj boyutlarının kaplama süresi ve akım yoğunluğu ile artması, galvanostatik anotlama şartlarında daha yüksek akım geçmesi sayesinde, deşarj kanal sayılarının azalmasıyla açıklanabilir [Moon and Jeong, 2009]. Mikroark prosesi boyunca uygulanan voltaj, bariyer tabakasının kırılması için gerekli kritik voltajı aştığında yüzeyde çok sayıda görünür kıvrımlar oluşur. Yüzeydeki bir kıvrım söndüğünde, ergimiş maddelerin deşarj kanalından püskürtülmesiyle kaplama yüzeyinde krater' e benzeyen delikli bir yapı görünür. Bu yüzden numunenin yüzeyinde gözenekli ve kaba bir yapı şekillenir. Artan kaplama süresi ile kıvrımlar gittikçe büyür fakat sayıları azalır. Bu sonuçlar; mikroark oksidasyon prosesi ile üretilen kaplamaların yüzey morfolojisinin genelde MAO prosesi boyunca kıvrımların gelişimine bağlı olduğunu gösterir [Xu et al, 2008].

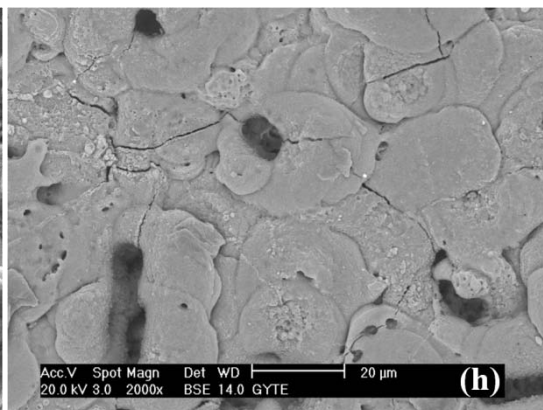
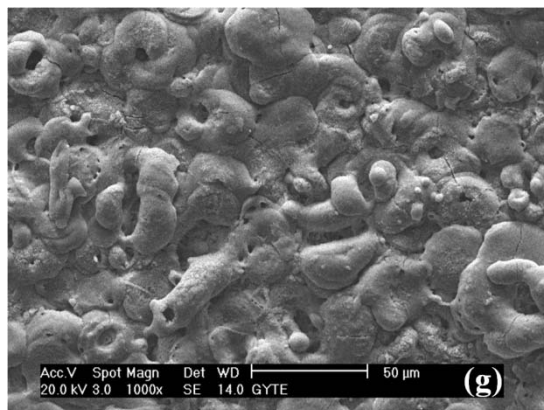
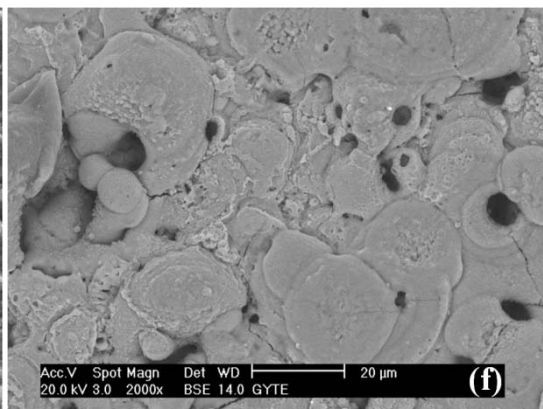
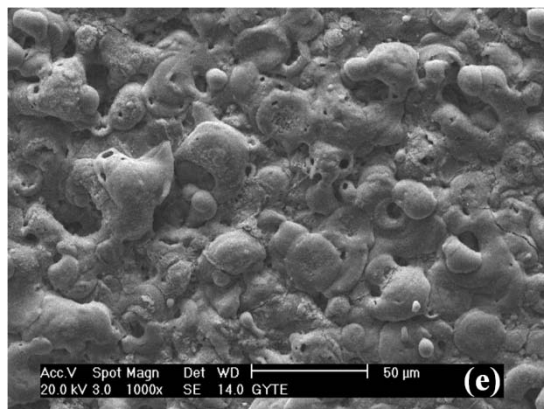
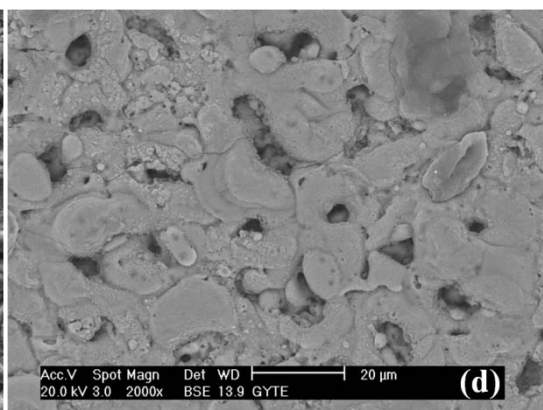
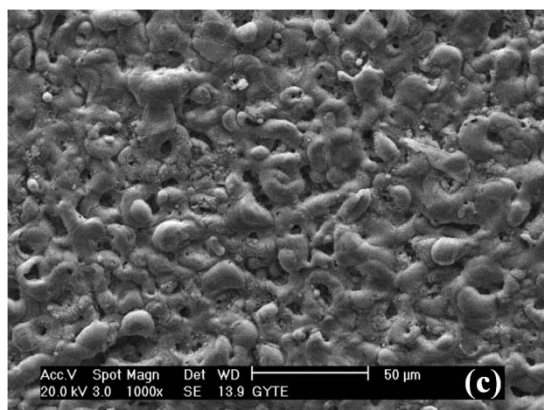
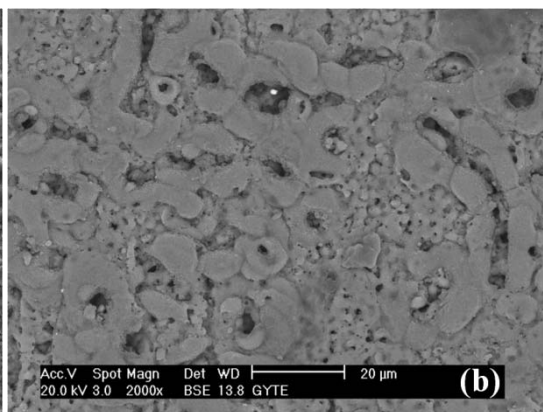
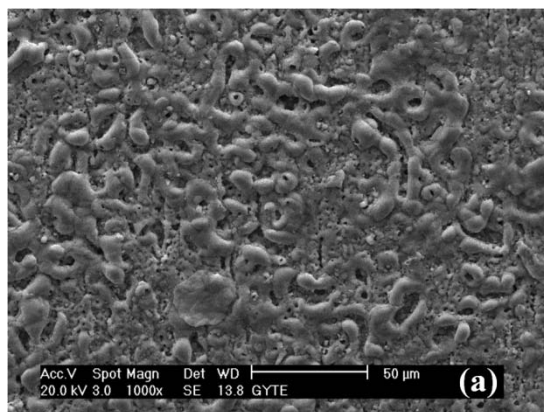
Silikat içerikli 1 no' lu ve fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltileri içerisinde üretilen kaplamaların yüzey SEM fotoğrafları incelendiğinde; artan akım yoğunluğu ve kaplama süresi ile yüzeyde oluşan kraterimsi tane boyutu ve gözenek boyutunun arttığı, gözeneklerin sayısının ise azaldığı görülmektedir. Aynı akım yoğunluğu için, iki farklı elektrolit çözeltisi içerisinde düşük kaplama sürelerinde yüzeyde oluşan

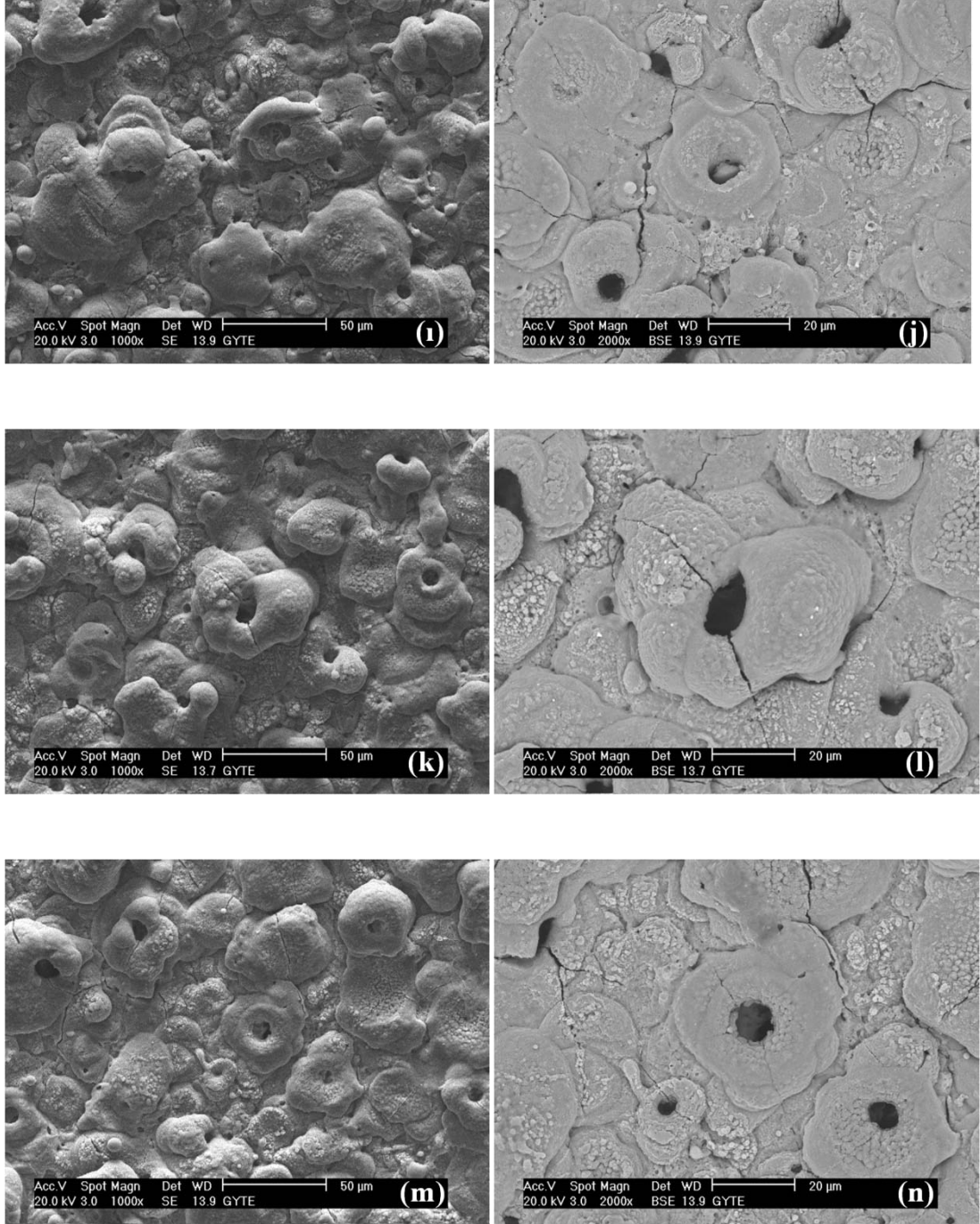
deşarj kanalları çok sayıda ve oldukça ince boyutlarda gelişigüzel biçimde yapıya dağılmıştır. Kaplama süresinin artması ile yüzeyde oluşandeşarj kanallarının sayısı azalmakta ve boyutları artmaktadır. Mikroark oksidasyon kaplama yüzeyinde çeşitli boyutlarda krater ve delikler oluşur. Kaplama kalınlığının artması ile kraterler daha da büyür. Mikroark oksidasyon prosesi boyunca yüzeyde çok sayıdadeşarj kanalları oluşarak, pürüzlü ve gözenekli yüzey baskın hale gelir. Daha kalın kaplamalarda aynı noktada deney zamanının arttırılmasıyla daha büyük taneler oluşur. Ayrıca kaplama yüzeyindeki küçük gözenekler ince kıvılcımlarla oluşur ve kaplama yüzeyindeki plazmadeşarjlarının sürekli etkisi iç gerilmelere neden olur [Jin et all, 2009].

Ayrıca kaplama süresi ve akım yoğunluğu arttıkça termal gerilimlerden kaynaklanan çatlaklar oluşmakta ve sürenin artması ile çatlaklar büyümektedir. Ancak yüzeyde çatlakların oluşmasında, akım yoğunluğu kaplama süresine kıyasla daha baskın bir faktördür. Silikat içerikli 1 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde  $0.060 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğunda 20. dakikadan itibaren belirgin olarak çatlaklar oluşmaya başlarken,  $0.085 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğunda 10. dakikada ve  $0.140 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğunda 5. dakikada çatlakların oluştuğu SEM fotoğraflarından görülmektedir. Benzer şekilde fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde  $0.060 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğunda 10. dakikadan itibaren belirgin olarak çatlaklar oluşmaya başlarken,  $0.085 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğunda 5. dakikada ve  $0.140 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğunda 5. dakikada çatlakların oluştuğu SEM fotoğraflarından görülmektedir. Akım yoğunluğunun artmasına bağlı olarak her iki elektrolit çözeltisinde de yüzeyde oluşan kıvılcımların şiddeti artmakta ve buna bağlı olarakdeşarj kanalları büyümektedir. Ayrıca akım yoğunluğu yüksek olan kaplamaların yüzeylerinde oluşandeşarj kanallarının kenarlarında yüksek voltaj ve termal gerilimlerden kaynaklanan çatlaklar oluşmaktadır. Akım yoğunluğu yüksek olan kaplamaların yüzeyleri daha gözenekli ve daha kabadır. Mikroark oksidasyon prosesi boyunca magnezyum yüzeyinde oluşan iç kıvılcımlar, sinterlenmiş malzemede hapsolmuş küresel gaz kabarcıkları olan ve tıpkı sinterlenmiş seramiğin oluşumu gibi gözenekli görünen kaplamaları oluşturur. Film büyümesinde oksijen kabarcıklarının hapsolmesi ve filmin homojen olmayan biçimde büyümesi, seramik kaplamaların aşırı derecede gözenekli olmasına yol açar. Mikroark bölgesinde anlık sıcaklığın birkaç bin dereceye çıkabileceği hesaplanmıştır, bu yüzden elektrolitin çevresi

ergimiş okside kıyasla nispeten soğuktur. Ayrıca soğutucu olarak da görev yapan elektrolitin, ergimiş oksidi hızlı katılaştırmasından kaynaklanan termal gerilimlerin sonucu olarak kaplama yüzeyinde çatlaklar oluşur [Guo et all, 2005]. Mikroark oksidasyon prosesinin kendi doğası gereği kaplamayı yoğunlaştırmasına rağmen bölgesel ergiyik kanal, bir tane çekme boşluğu ve termal çatlak üretir [Barik et all, 2005].

Fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde üretilen kaplamaların yüzeylerinde oluşan gözenekler silikat içerikli 1 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde üretilen kaplamaların yüzeylerinde oluşan gözeneklere kıyasla daha küçük boyutta, daha fazla sayıda ve daha belirgin olarak görülmektedir. Silikat ve fosfat elektrolit içerisinde üretilen numunelerin yüzey morfolojilerindeki farklılıklar, mikroark oksidasyon (MAO) prosesi boyunca yüzeyde oluşan mikro kıvrımların karakteristikleri ile ilgilidir. MAO prosesi boyunca fosfat elektrolit içerisinde oluşan kıvrım sayısı, silikat elektrolit içerisinde oluşan kıvrım sayısından daha fazladır. Bu durumda deşarj kanallarındaki soğumadan sonra, fosfat elektrolit içerisinde üretilen numunelerde daha fazla sayıda mikro gözenekler oluşur. Fakat aynı akım yoğunluğunda, silikat elektrolit içerisinde daha az sayıda mikro kıvrım oluşur ve tek bir deşarjın enerjisini arttırır [Liang et all, 2007]. Aynı akım yoğunluğu ve kaplama süresi için, fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde hazırlanan kaplamaların yüzeylerinde çatlaklar daha hızlı ve kısa zamanda oluşur.  $0.060 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğunda silikat içerikli 1 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde hazırlanan kaplamalarda ilk çatlaklar 20. dakikada oluşmaya başlarken, aynı akım yoğunluğunda fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde hazırlanan kaplamalarda ilk çatlakların 10. dakikada oluşmaya başladığı görülmektedir. Bu durum daha evvel de belirtilen fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde kaplama kinetiğinin daha yüksek olmasından kaynaklanır. Çünkü kaplama kinetiğinin artmasına bağlı olarak kaplama kalınlığı artmakta ve termal gerilimlerden kaynaklanan çatlaklar oluşmaktadır.



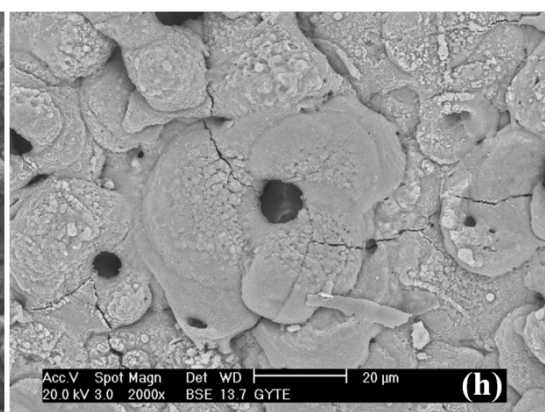
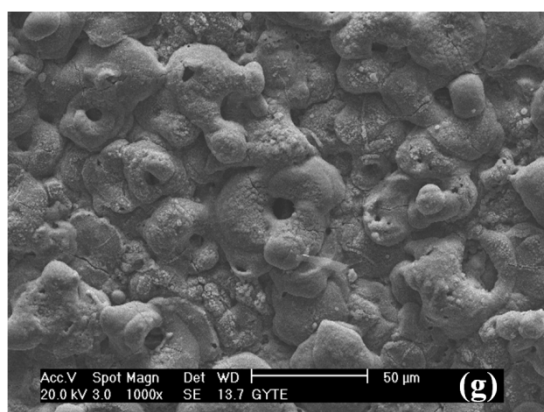
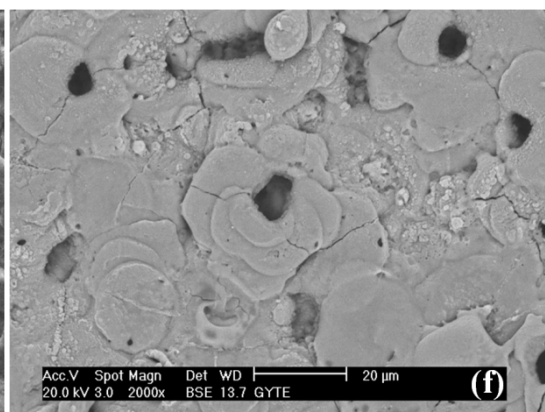
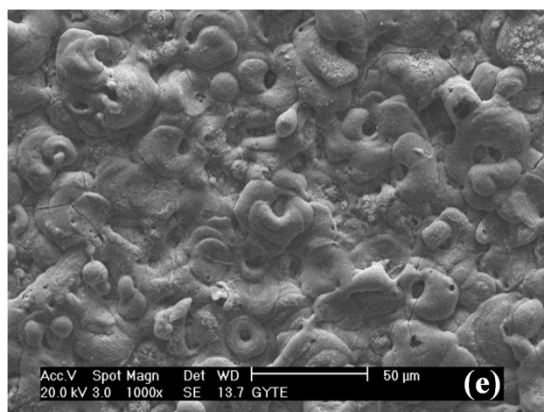
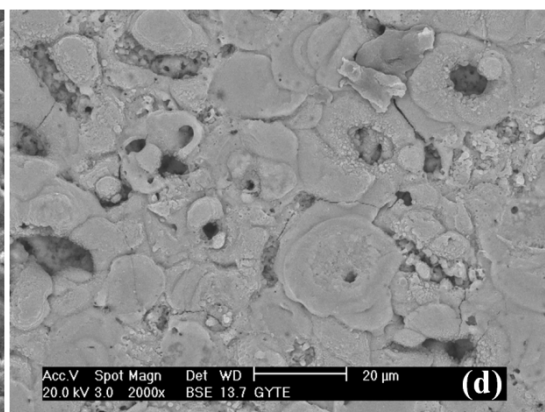
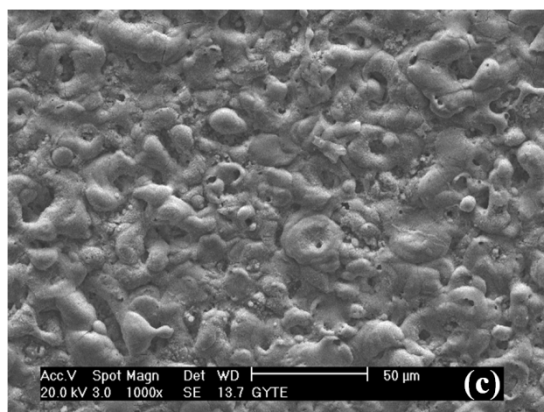
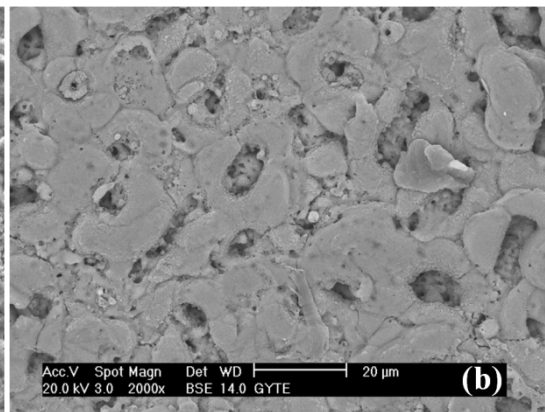
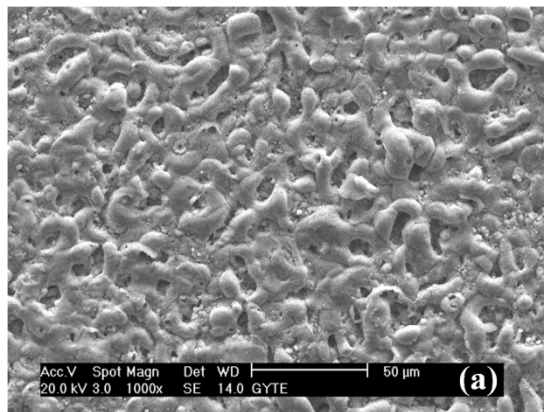


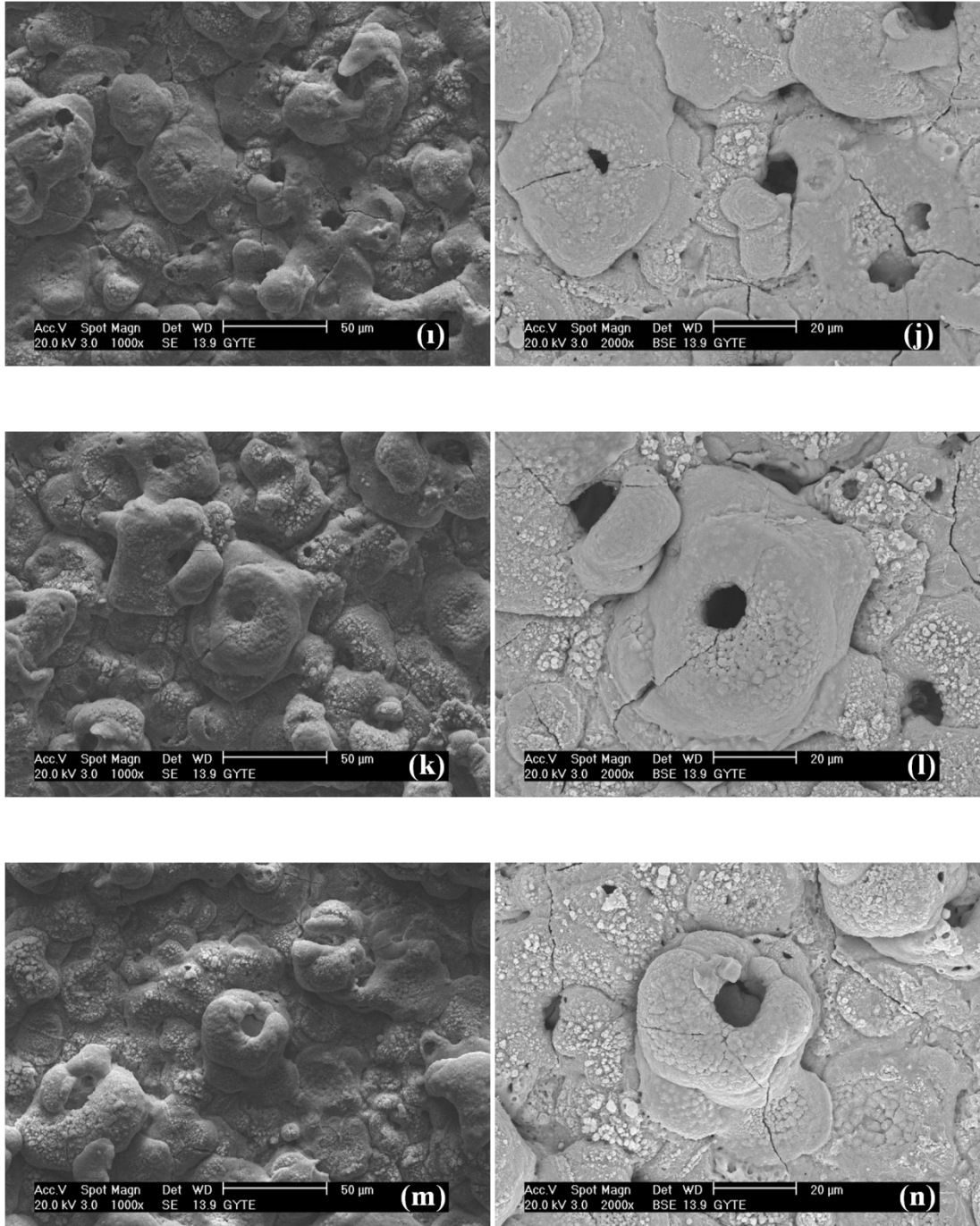
**Şekil 8.5.** Silikat içerikli 1 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde,  $0.060 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğunda, farklı sürelerde üretilen kaplamalara ait yüzey SEM fotoğrafları.

(SE): (a) 5 dk, (c) 10 dk, (e) 20 dk, (g) 30 dk, (i) 40 dk, (k) 50 dk, (m) 60 dk.

(BSE): (b) 5 dk, (d) 10 dk, (f) 20 dk, (h) 30 dk, (j) 40 dk, (l) 50 dk, (n) 60 dk.

Şekil 8.5' de artan kaplama süresi ile gözenekler azalıp, boyutları artmaktadır. Proses esnasında oluşan termal gerilimlerden dolayı 20. dakikadan itibaren çatlaklar oluşup artan kaplama süresi ile hızla büyümektedir.



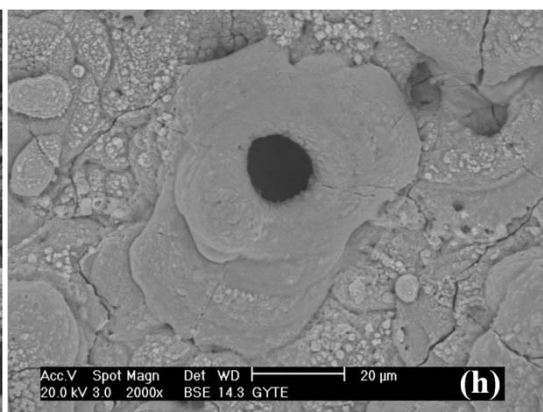
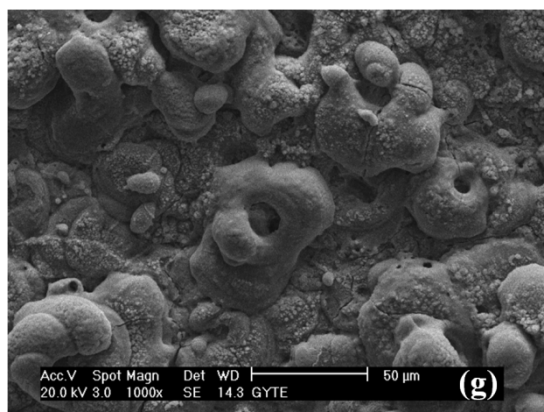
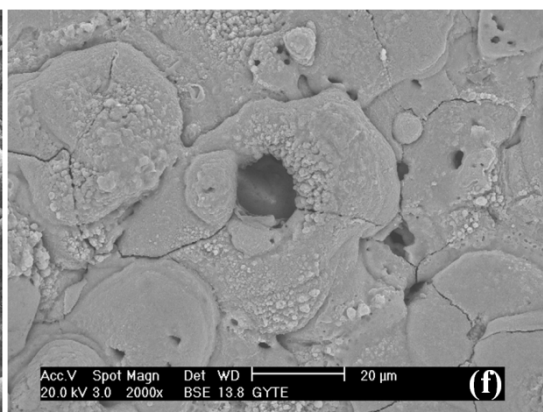
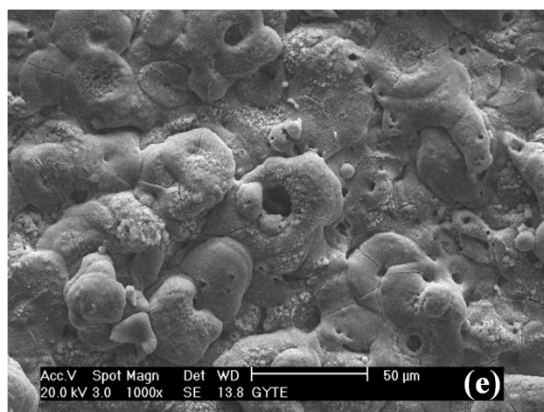
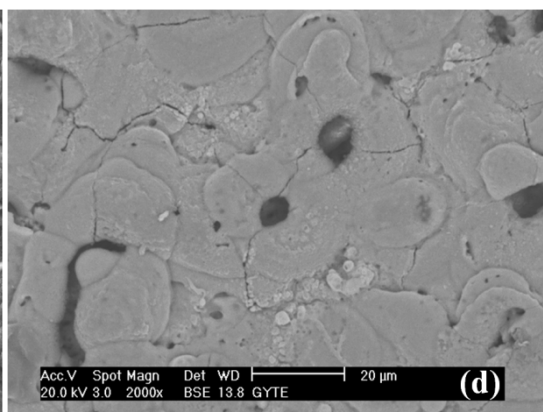
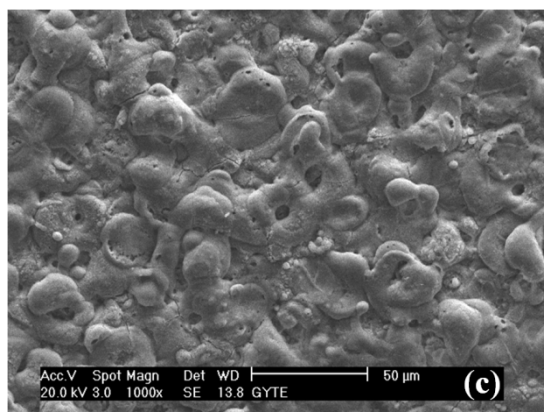
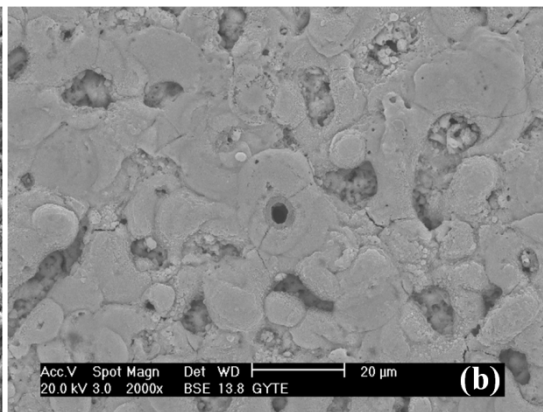
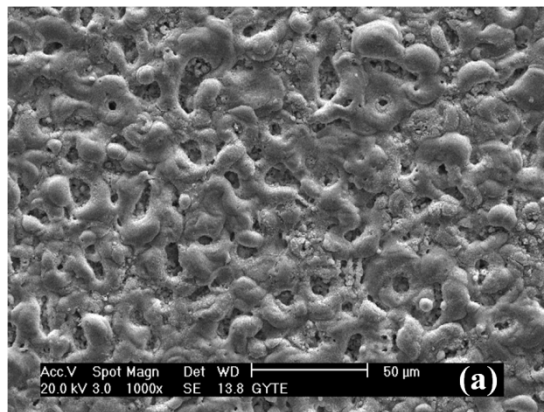


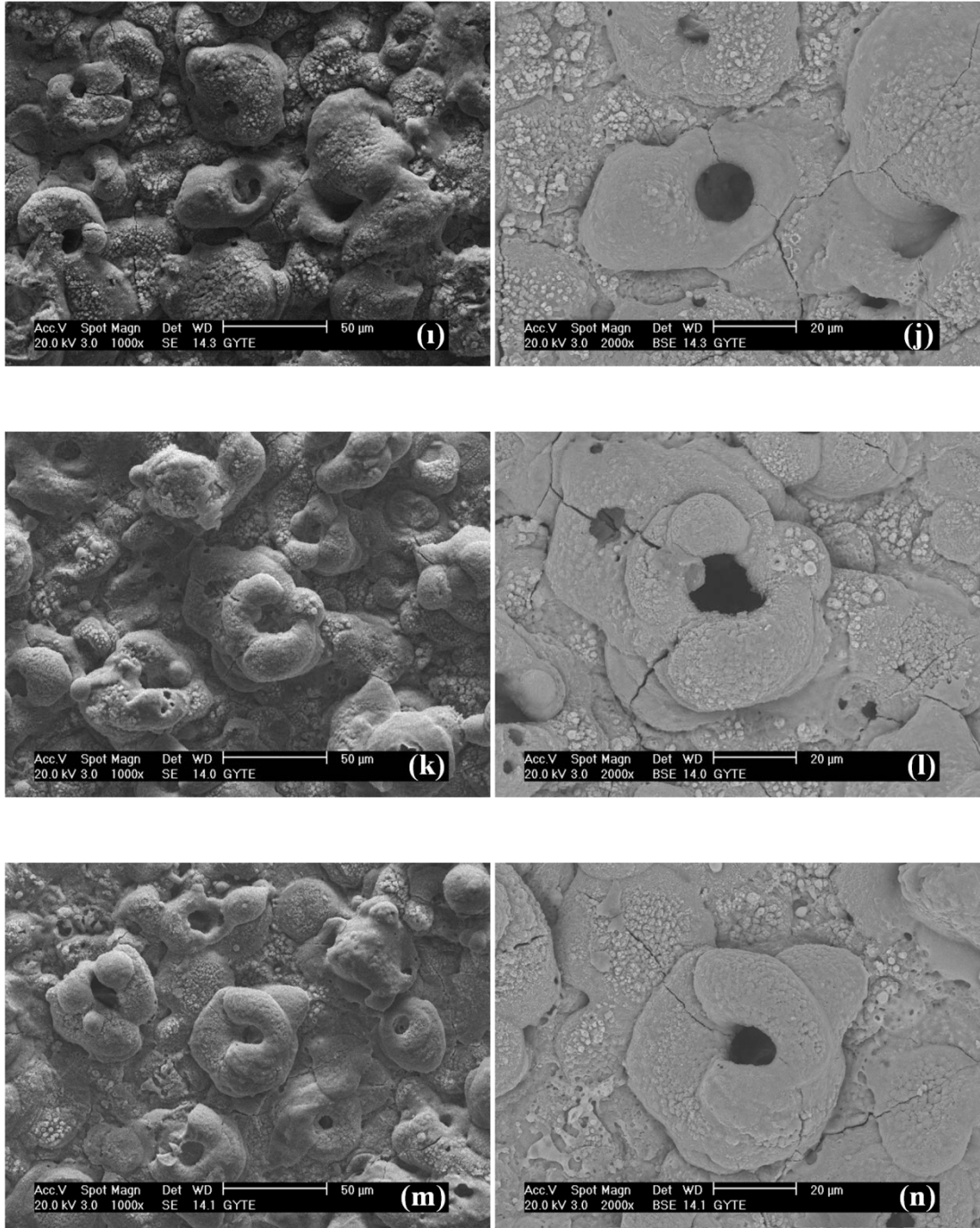
**Şekil 8.6.** Silikat içerikli 1 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde,  $0.085 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğunda, farklı sürelerde yapılan kaplamalara ait yüzey SEM fotoğrafları.

(SE): (a) 5 dk, (c) 10 dk, (e) 20 dk, (g) 30 dk, (i) 40 dk, (k) 50 dk, (m) 60 dk.

(BSE): (b) 5 dk, (d) 10 dk, (f) 20 dk, (h) 30 dk, (j) 40 dk, (l) 50 dk, (n) 60 dk.

Şekil 8.6' da artan kaplama süresi ile gözenekler azalıp, boyutları artmaktadır. Proses esnasında oluşan termal gerilimlerden dolayı 10. dakikadan itibaren çatlaklar oluşup artan kaplama süresi ile hızla büyümektedir.



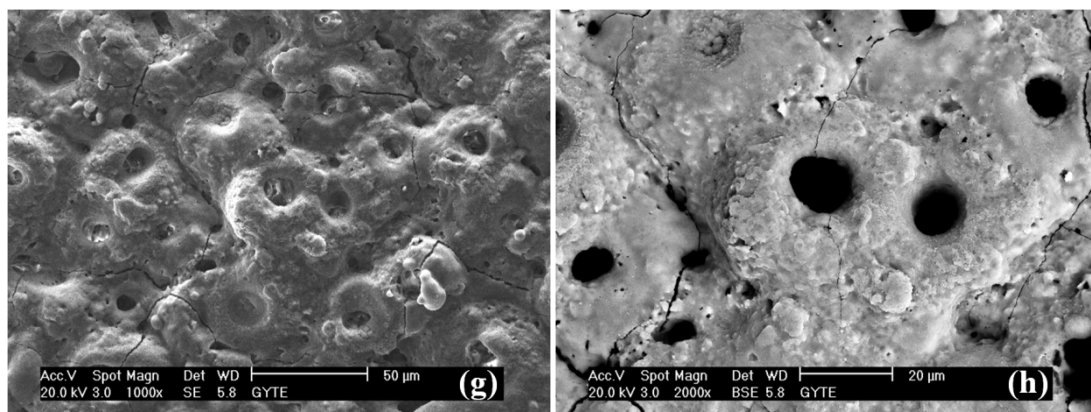
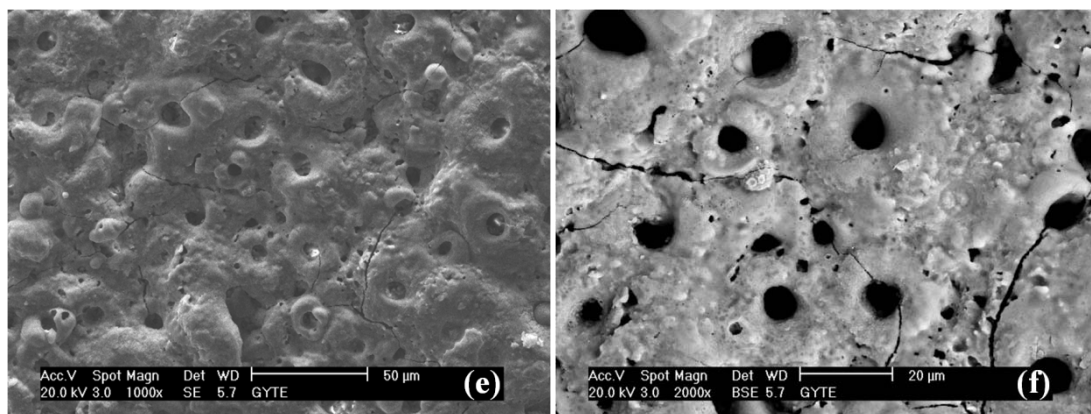
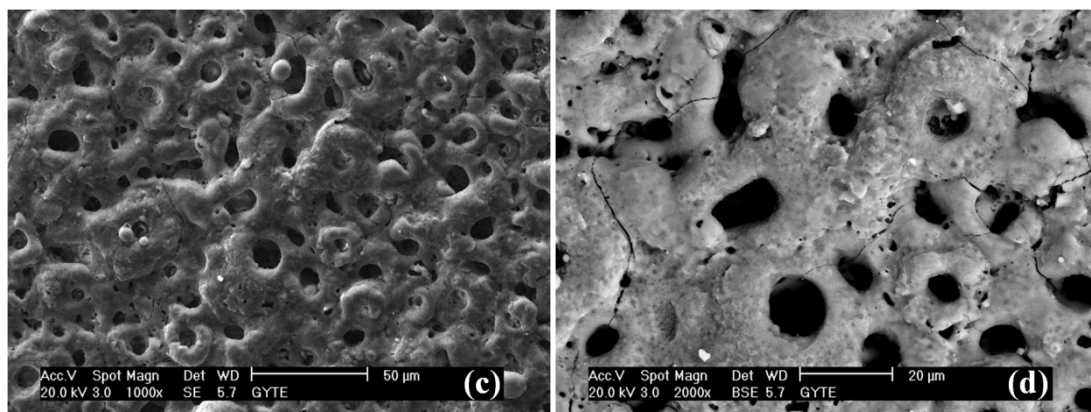
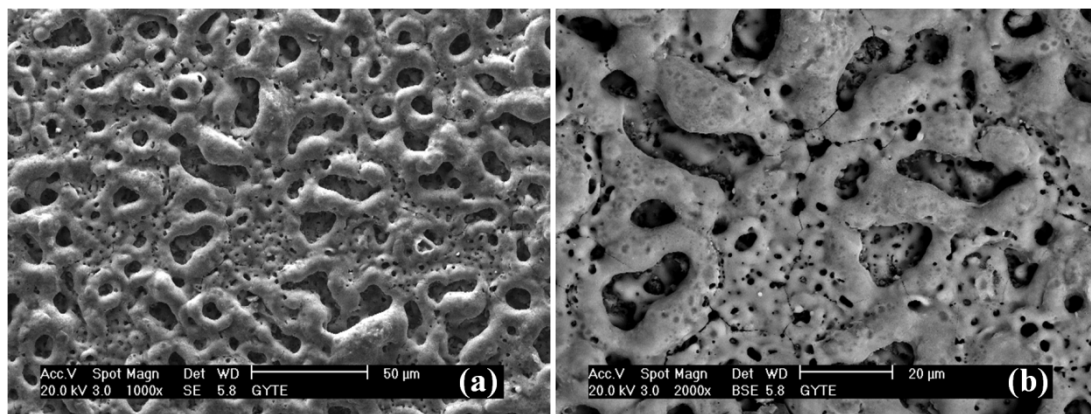


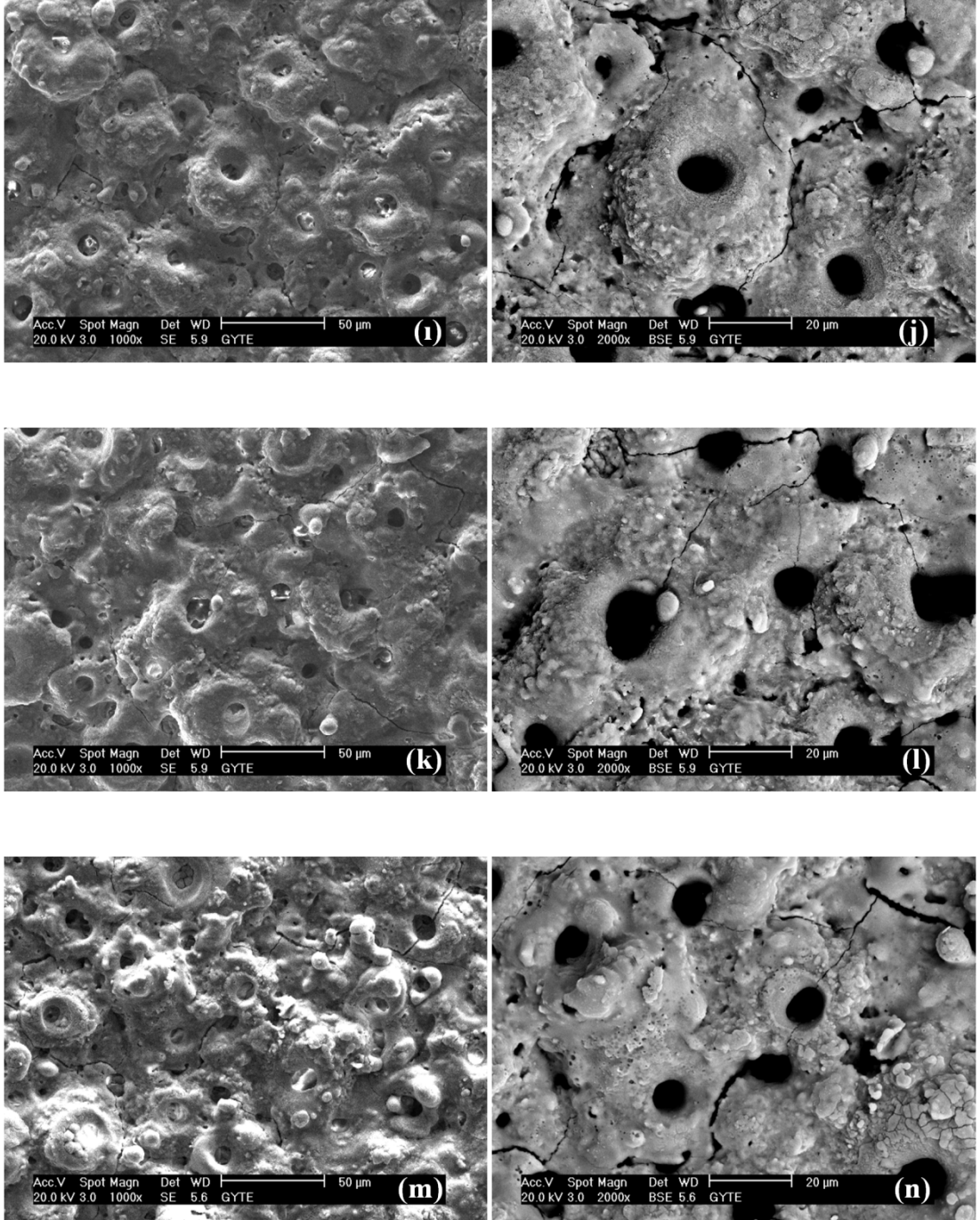
**Şekil 8.7.** Silikat içerikli 1 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde,  $0.140 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğunda, farklı sürelerde yapılan kaplamalara ait yüzey SEM fotoğrafları.

(SE): (a) 5 dk, (c) 10 dk, (e) 20 dk, (g) 30 dk, (i) 40 dk, (k) 50 dk, (m) 60 dk.

(BSE): (b) 5 dk, (d) 10 dk, (f) 20 dk, (h) 30 dk, (j) 40 dk, (l) 50 dk, (n) 60 dk.

Şekil 8.7' de artan kaplama süresi ile gözenekler azalıp, boyutları artmaktadır. Proses esnasında oluşan termal gerilimlerden dolayı 5. dakikadan itibaren çatlaklar oluşup artan kaplama süresi ile hızla büyümektedir.



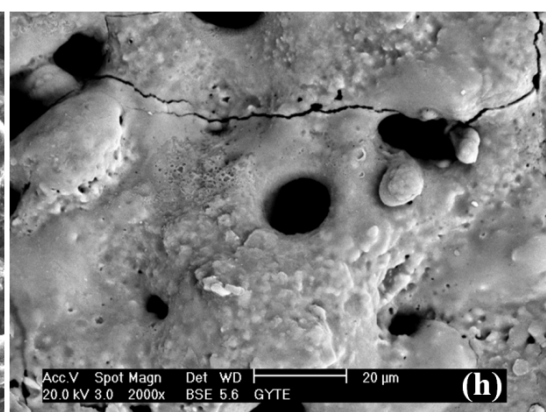
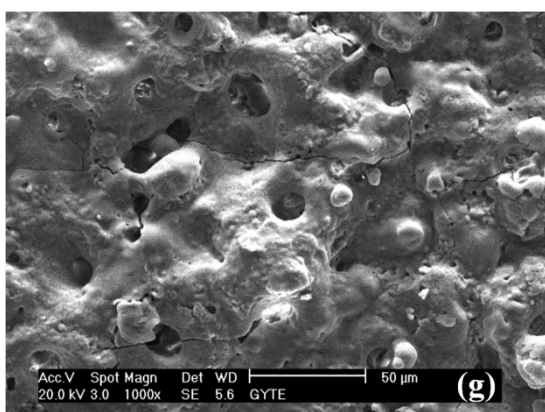
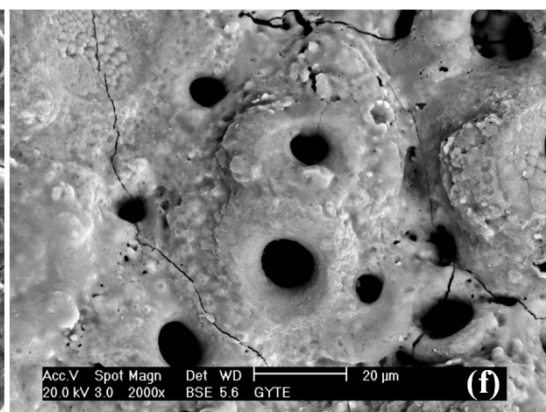
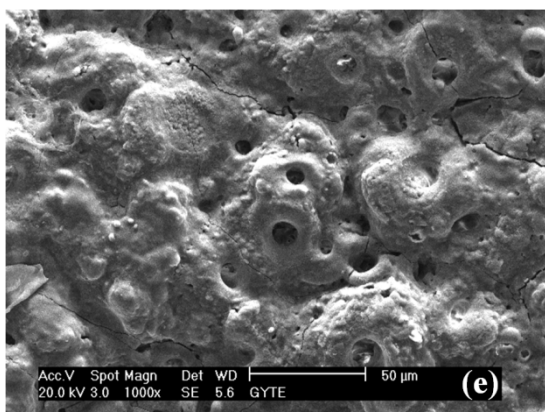
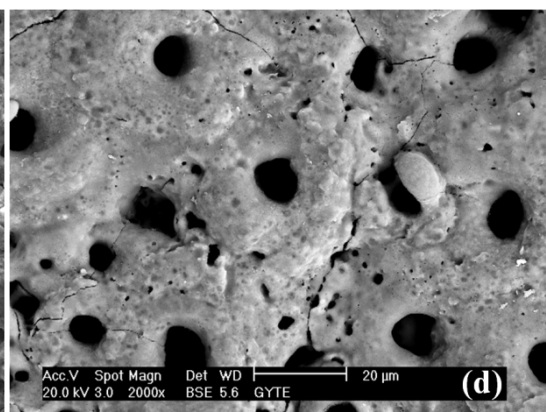
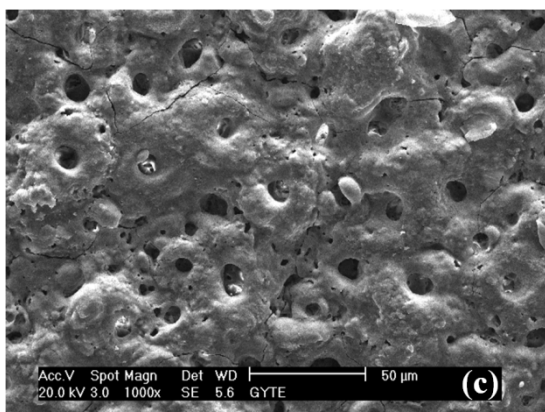
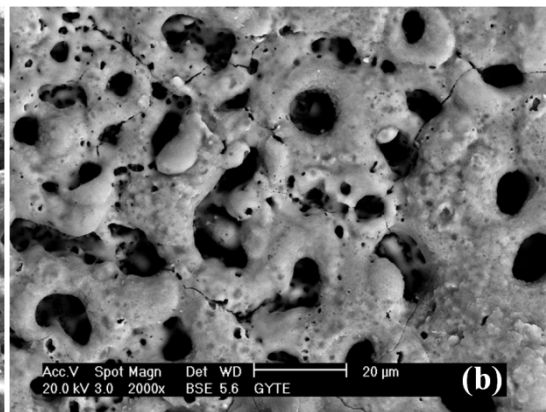
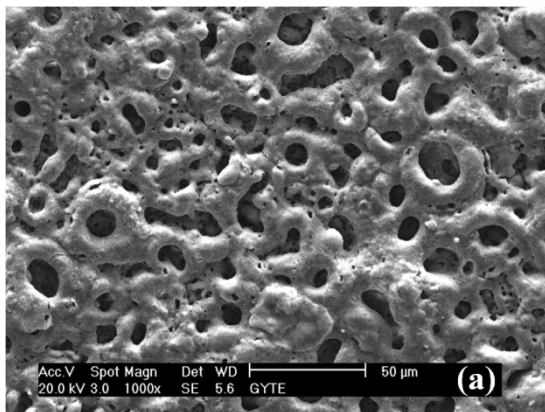


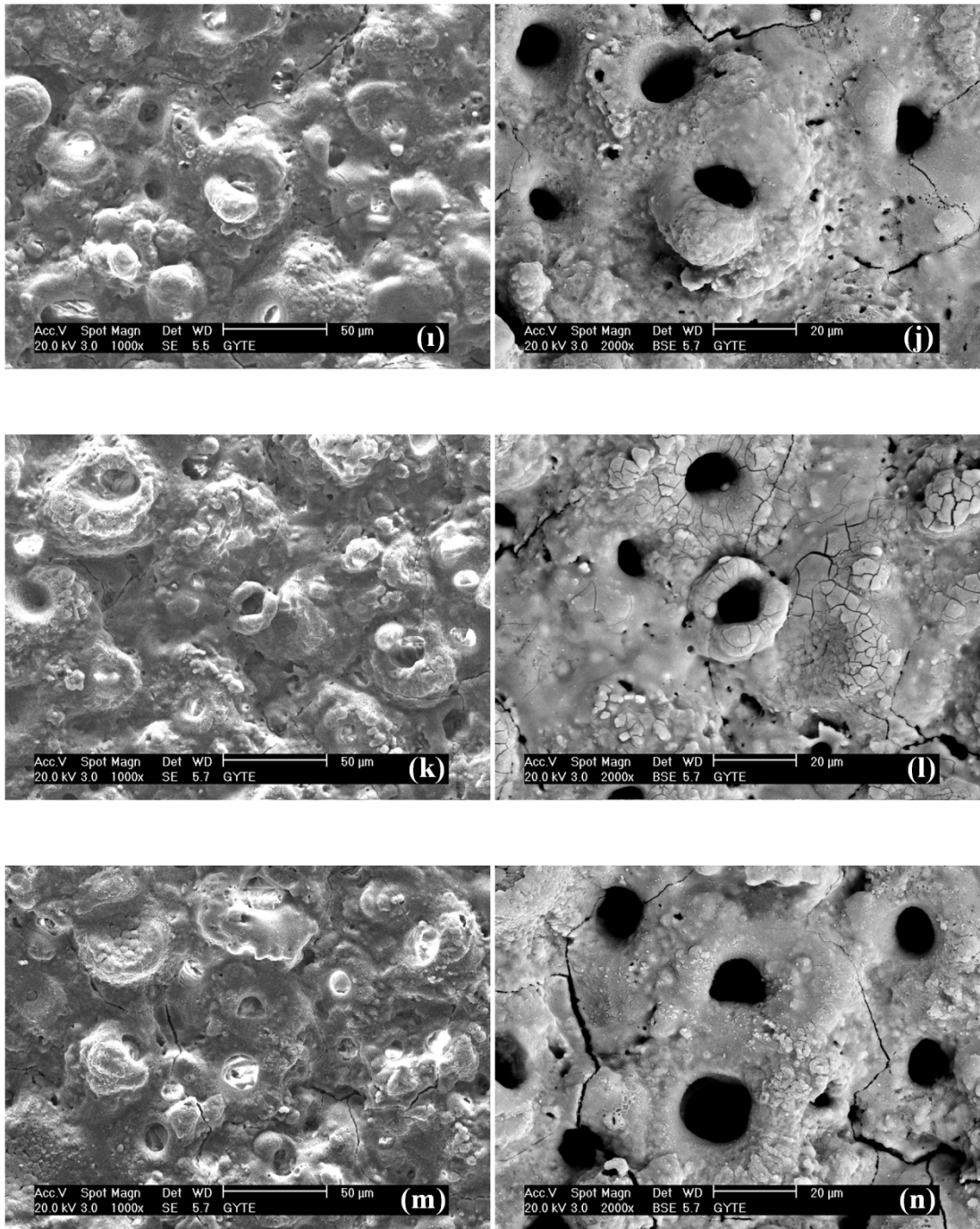
**Şekil 8.8.** Fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde,  $0.060 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğunda, farklı sürelerde yapılan kaplamalara ait yüzey SEM fotoğrafları.

(SE): (a) 5 dk, (c) 10 dk, (e) 20 dk, (g) 30 dk, (i) 40 dk, (k) 50 dk, (m) 60 dk.

(BSE): (b) 5 dk, (d) 10 dk, (f) 20 dk, (h) 30 dk, (j) 40 dk, (l) 50 dk, (n) 60 dk.

Şekil 8.8' de artan kaplama süresi ile gözenekler azalıp, boyutları artmaktadır. Proses esnasında oluşan termal gerilimlerden dolayı 10. dakikadan itibaren çatlaklar oluşup artan kaplama süresi ile hızla büyümektedir.



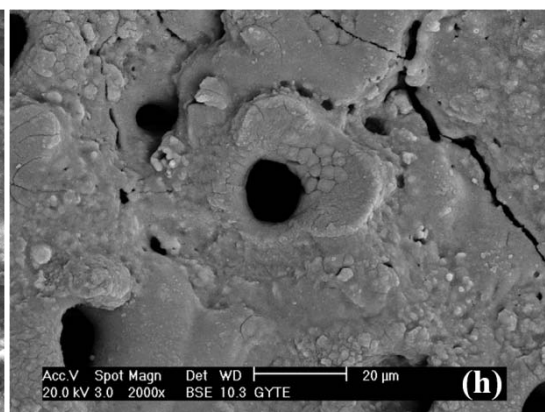
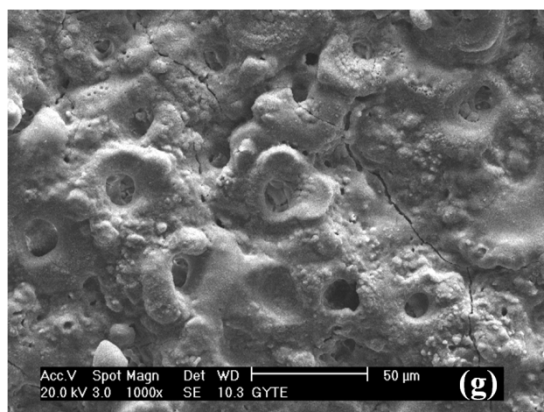
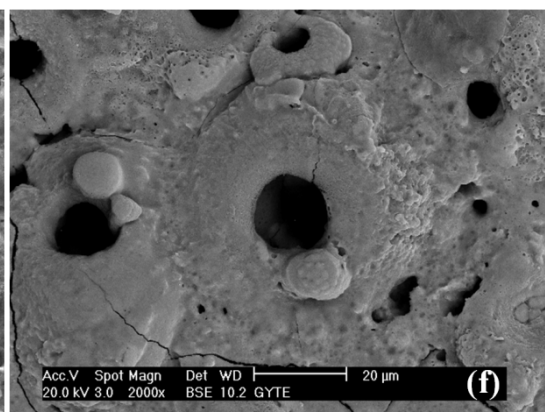
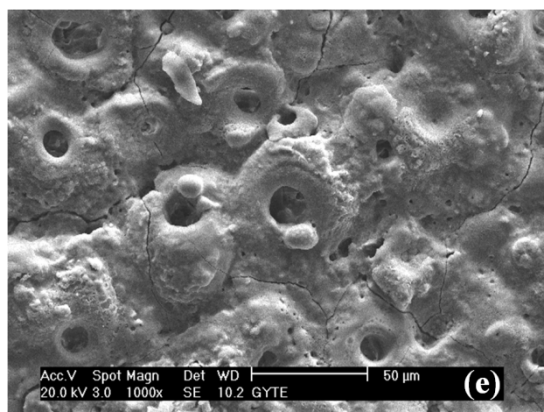
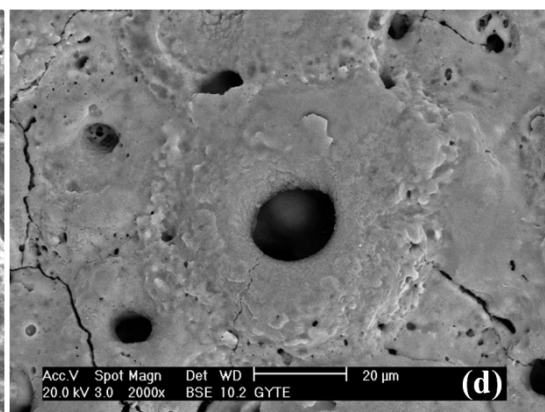
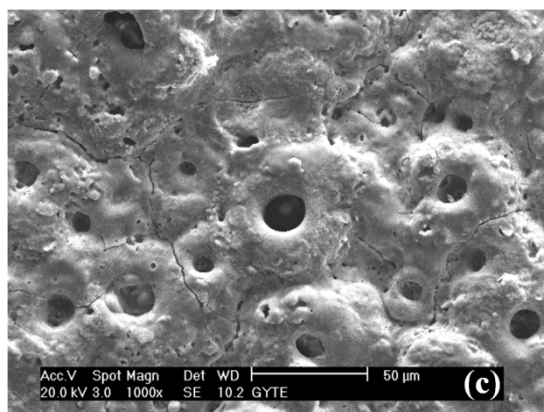
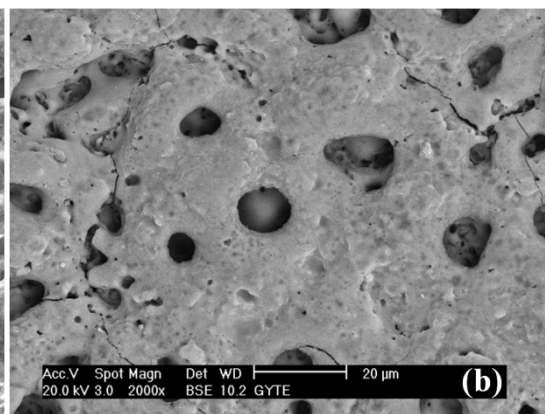
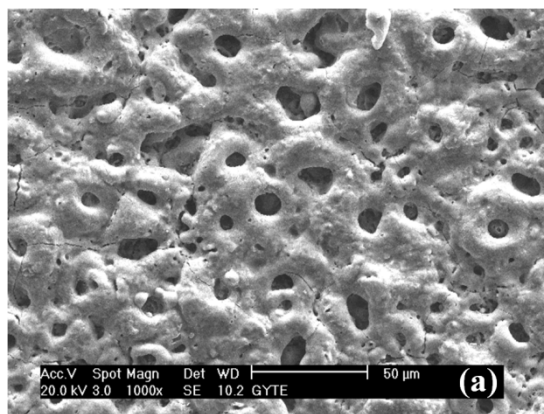


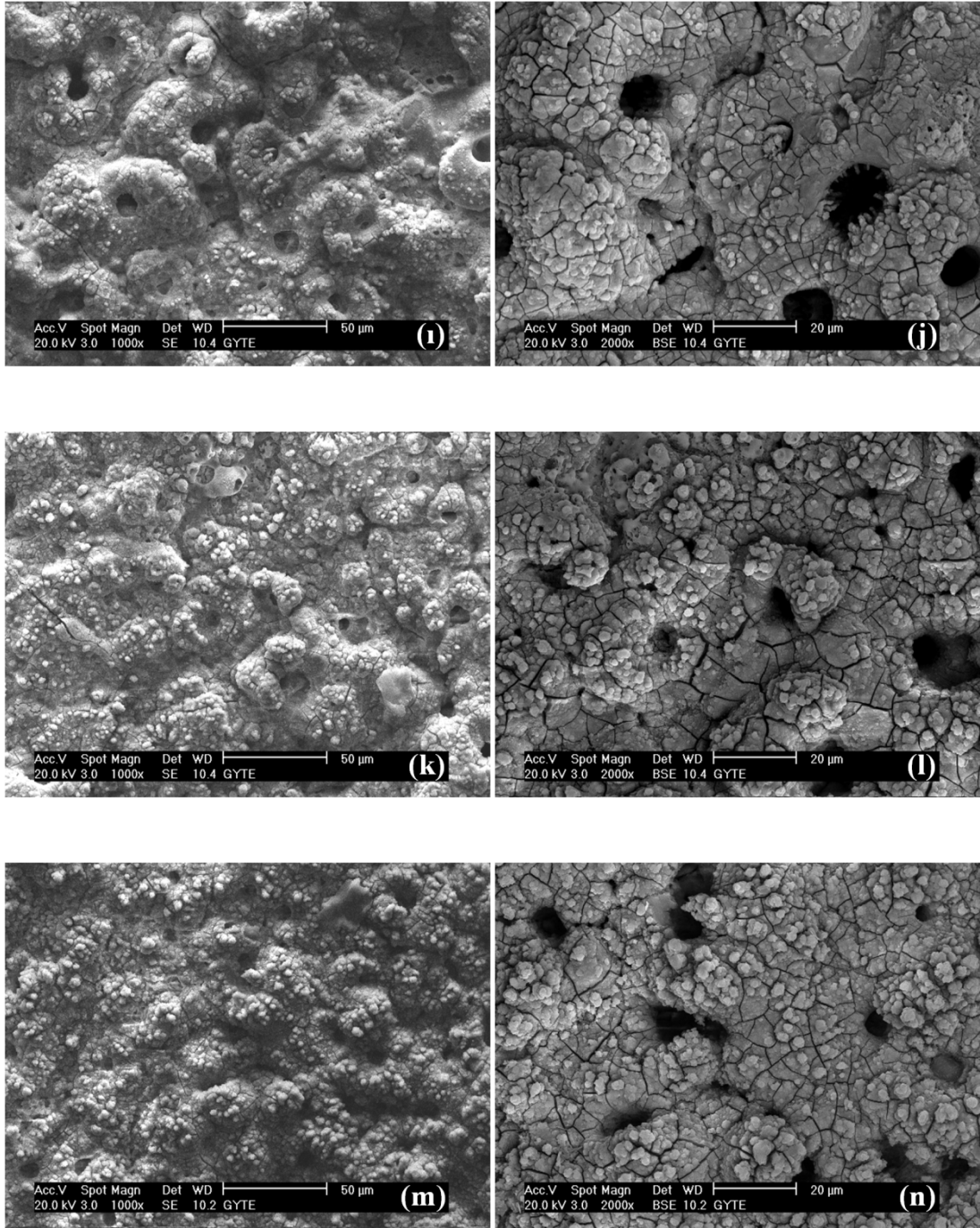
**Şekil 8.9.** Fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde,  $0.085 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğunda, farklı sürelerde yapılan kaplamalara ait yüzey SEM fotoğrafları.

(SE): (a) 5 dk, (c) 10 dk, (e) 20 dk, (g) 30 dk, (i) 40 dk, (k) 50 dk, (m) 60 dk.

(BSE): (b) 5 dk, (d) 10 dk, (f) 20 dk, (h) 30 dk, (j) 40 dk, (l) 50 dk, (n) 60 dk.

Şekil 8.9' da artan kaplama süresi ile gözenekler azalıp, boyutları artmaktadır. Proses esnasında oluşan termal gerilimlerden dolayı 5. dakikadan itibaren çatlaklar oluşup artan kaplama süresi ile hızla büyümektedir.





**Şekil 8.10.** Fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde,  $0.140 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğunda, farklı sürelerde yapılan kaplamalara ait yüzey SEM fotoğrafları.

(SE): (a) 5 dk, (c) 10 dk, (e) 20 dk, (g) 30 dk, (i) 40 dk, (k) 50 dk, (m) 60 dk.

(BSE): (b) 5 dk, (d) 10 dk, (f) 20 dk, (h) 30 dk, (j) 40 dk, (l) 50 dk, (n) 60 dk.

Şekil 8.10' da artan kaplama süresi ile gözenekler azalıp, boyutları artmaktadır. Proses esnasında oluşan termal gerilimlerden dolayı 5. dakikadan itibaren çatlaklar oluşup artan kaplama süresi ile hızla büyümektedir.

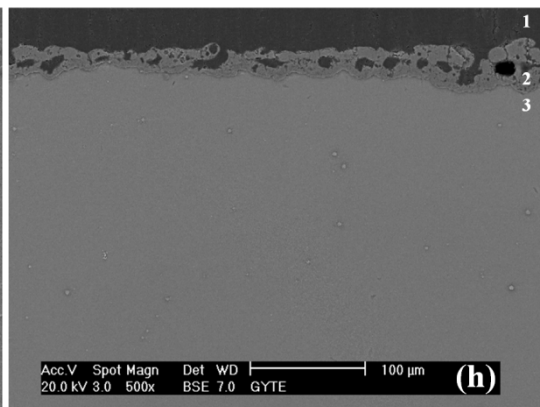
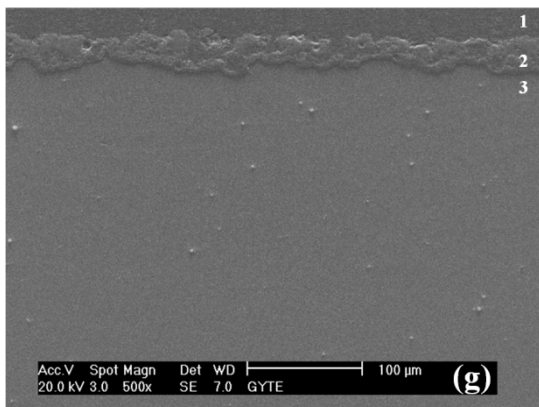
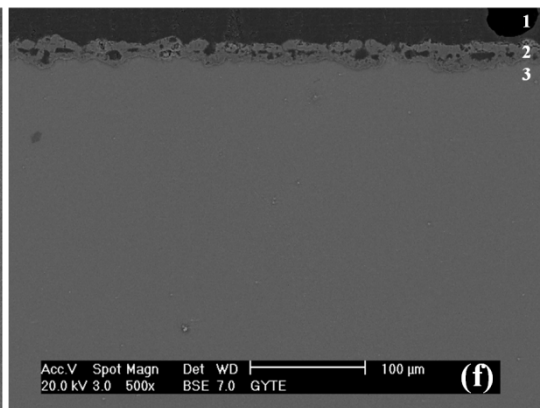
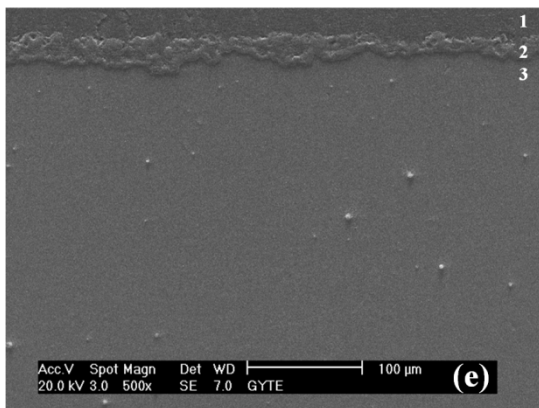
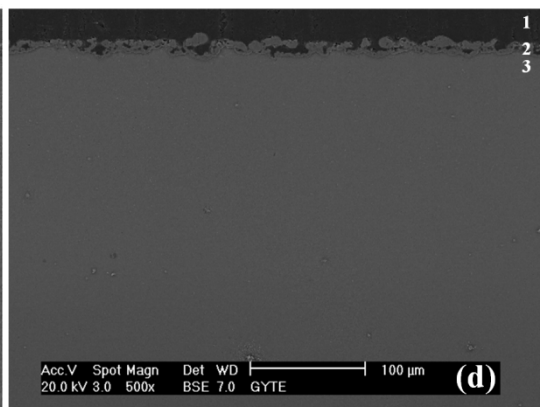
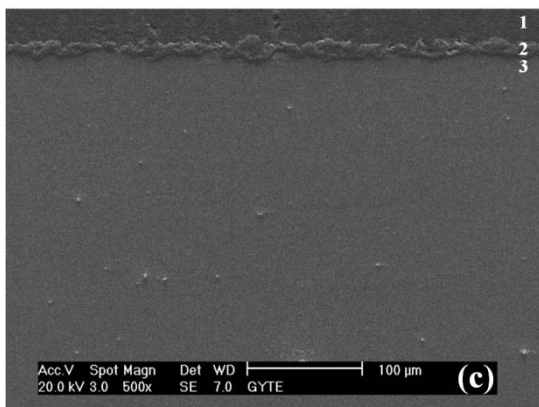
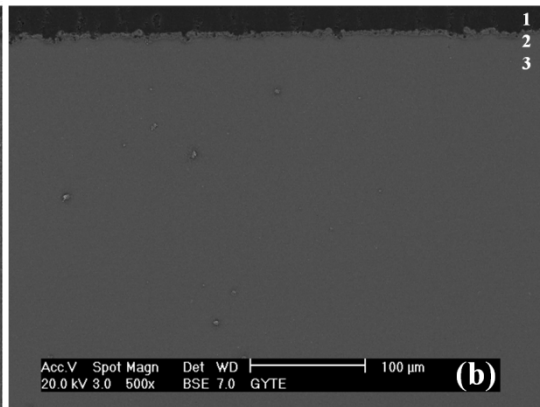
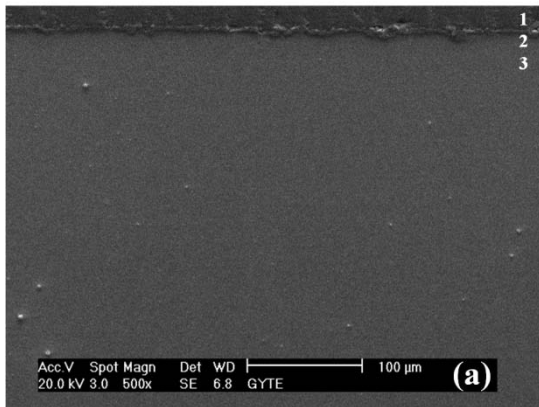
### 8.3.2. Kaplamaların Kesit Alan Morfolojisi

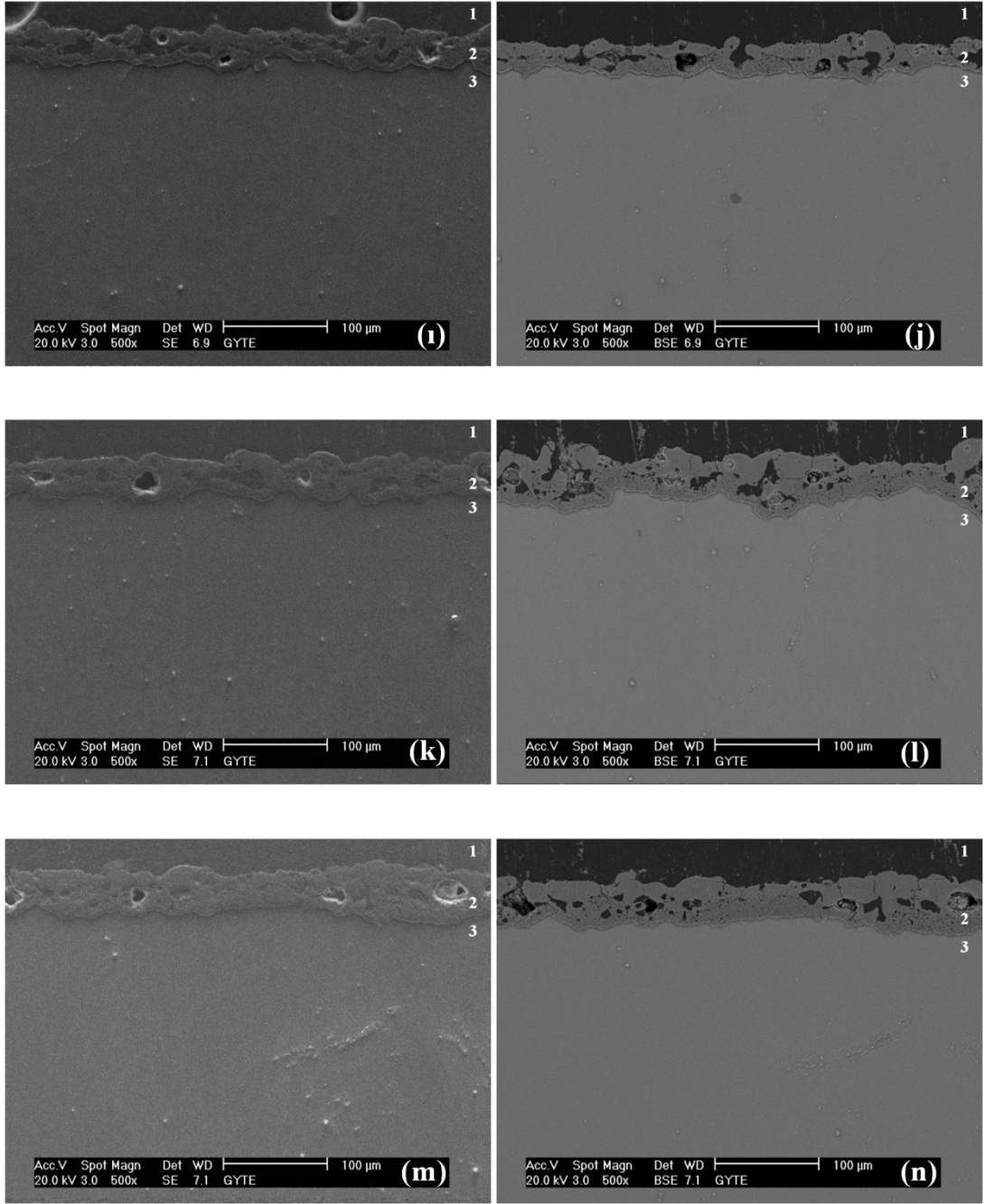
Kaplama kesit alan morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak incelenmiştir. Şekil 8.11, Şekil 8.12 ve Şekil 8.13' te silikat içerikli 1 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde sırasıyla 0.060 A/cm<sup>2</sup>, 0.085 A/cm<sup>2</sup> ve 0.140 A/cm<sup>2</sup> akım yoğunluklarında, Şekil 8.14, Şekil 8.15 ve Şekil 8.16' da fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde sırasıyla 0.060 A/cm<sup>2</sup>, 0.085 A/cm<sup>2</sup> ve 0.140 A/cm<sup>2</sup> akım yoğunluklarında üretilen kaplamalara ait kesit alan SEM fotoğraflarının artan kaplama süresi ile değişimi gösterilmektedir. Kaplama fotoğraflarında; (1) no' lu bölge epoksi reçine bölgesini, (2) no' lu bölge mikroark oksidasyon kaplama bölgesini, (3) no' lu bölge altlık metal bölgesini göstermektedir.

Silikat içerikli 1 no' lu ve fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltileri içerisinde 0.060 A/cm<sup>2</sup>, 0.085 A/cm<sup>2</sup> ve 0.140 A/cm<sup>2</sup> akım yoğunluklarında üretilen kaplamalar için kaplama süresi arttıkça kaplama kalınlığının arttığı kesit alan SEM fotoğraflarından görülmektedir. SEM fotoğrafları incelendiğinde akım yoğunluğu ve kaplama süresi arttıkça, kaplama kalınlığı artmakta ve gittikçe daha yoğun bir kaplama yapısı oluşmaktadır. Ayrıca her iki elektrolit çözeltisi içerisinde üretilen kaplamalarda akım yoğunluğu ve kaplama süresi arttıkça yüzey pürüzlülüklerindeki artış görülmektedir.

Daha evvel kaplama kinetiği (bkz. Bölüm 8.1) ve kaplama yüzey pürüzlülüğü (bkz. Bölüm 8.6) bölümlerinde açıklanan sonuçlarla uyumlu olarak; aynı akım yoğunluğu ve kaplama sürelerinde, 2 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde üretilen kaplamaların 1 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde üretilen kaplamalara kıyasla daha kalın (bkz. Bölüm 8.1), daha pürüzlü (bkz. Bölüm 8.6) ve daha gözenekli yapıda olduğu kesit alan SEM fotoğraflarından açıkça görülmektedir.

Aynı akım yoğunluğu ve kaplama sürelerinde üretilen kaplamalar için; 2 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde üretilen kaplamaların, 1 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde üretilen kaplamalara kıyasla altlık metale daha iyi yapışma gösterdiği (bkz. Bölüm 8.5) kesit alan SEM fotoğraflarından da görülmektedir.

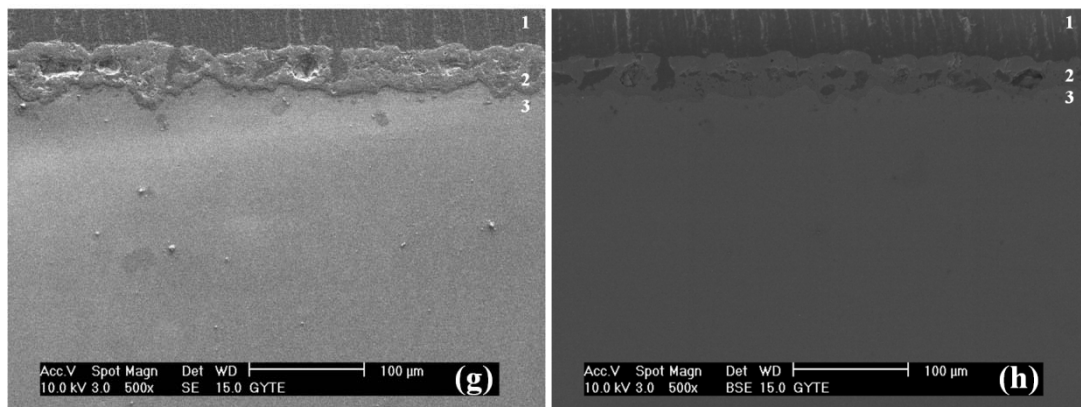
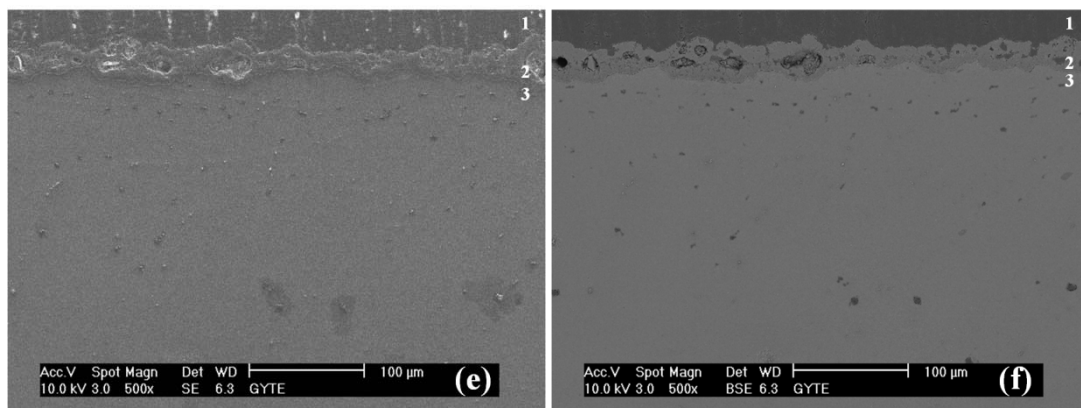
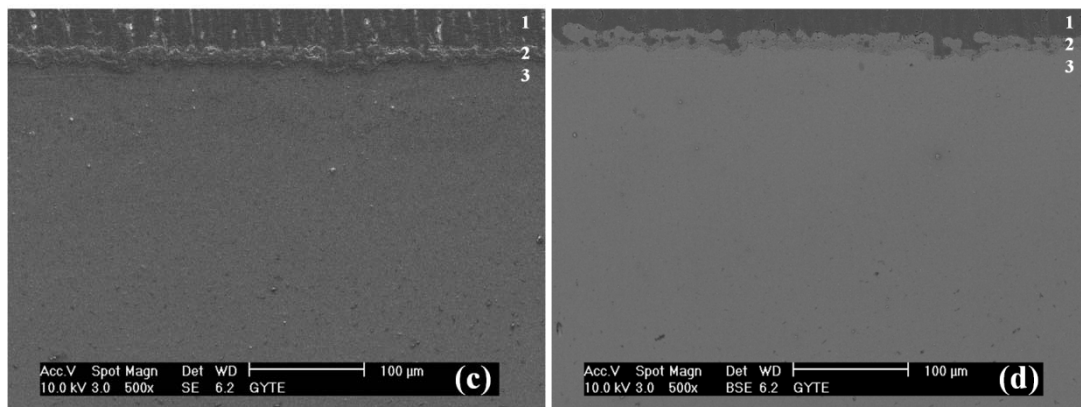
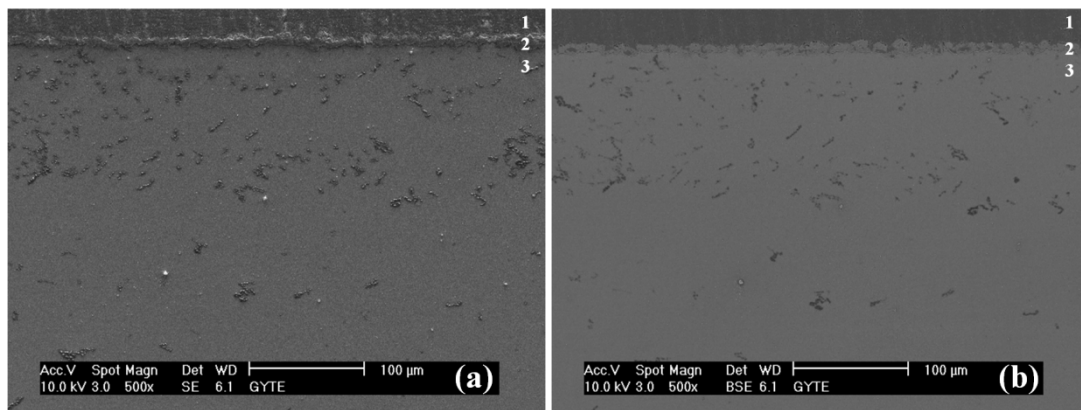


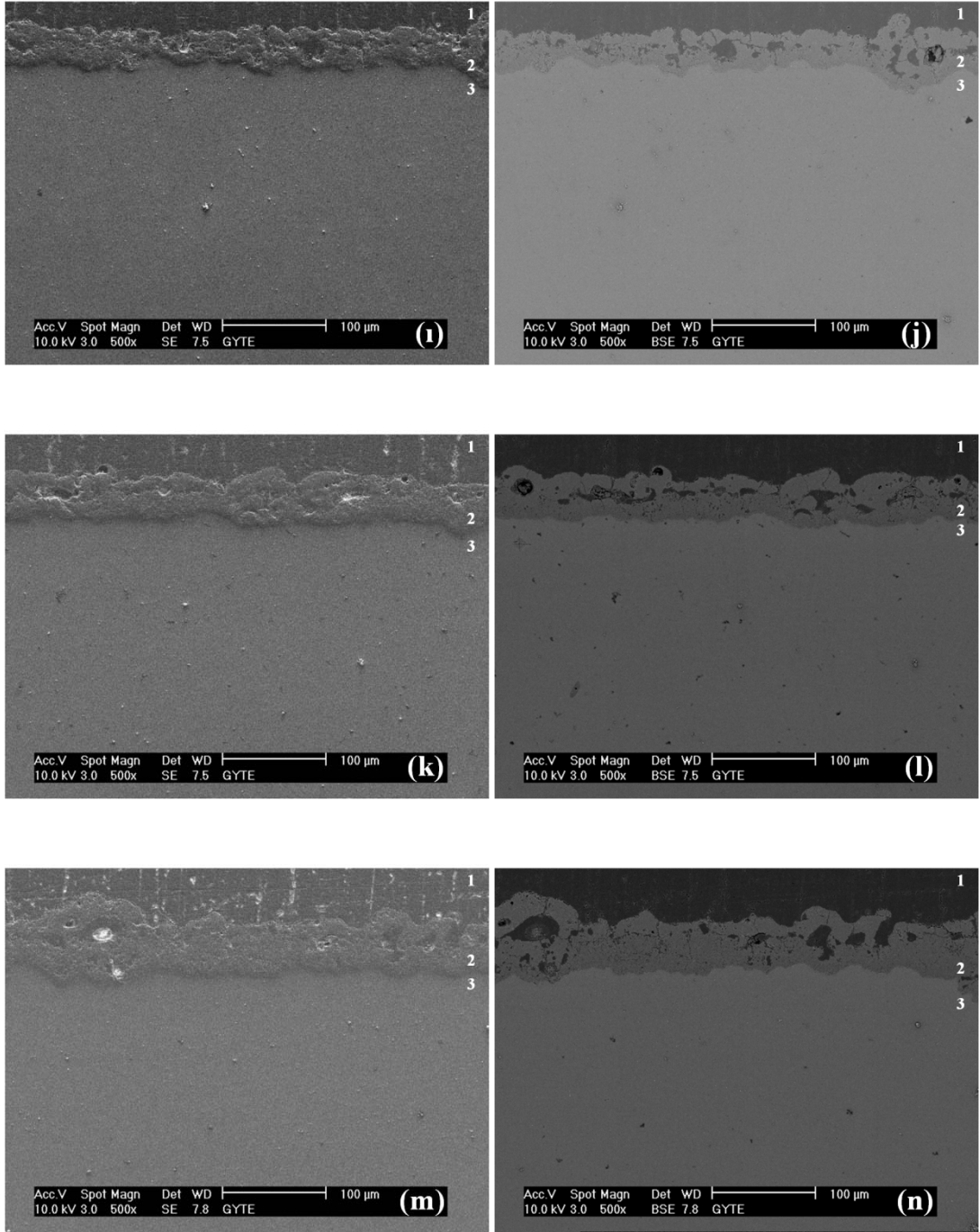


**Şekil 8.11.** Silikat içerikli 1 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde,  $0.060 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğunda, farklı sürelerde yapılan kaplamalara ait kesit alan SEM fotoğrafları.

(SE): (a) 5 dk, (c) 10 dk, (e) 20 dk, (g) 30 dk, (i) 40 dk, (k) 50 dk, (m) 60 dk.

(BSE): (b) 5 dk, (d) 10 dk, (f) 20 dk, (h) 30 dk, (j) 40 dk, (l) 50 dk, (n) 60 dk.

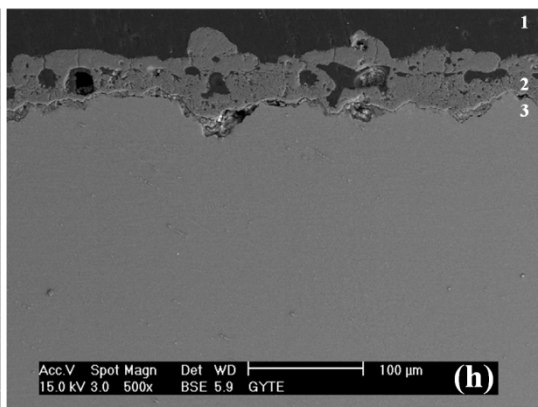
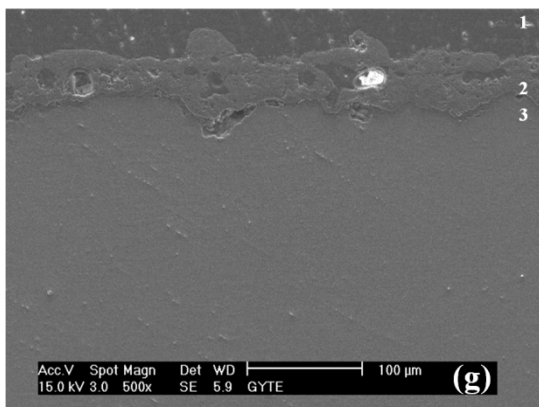
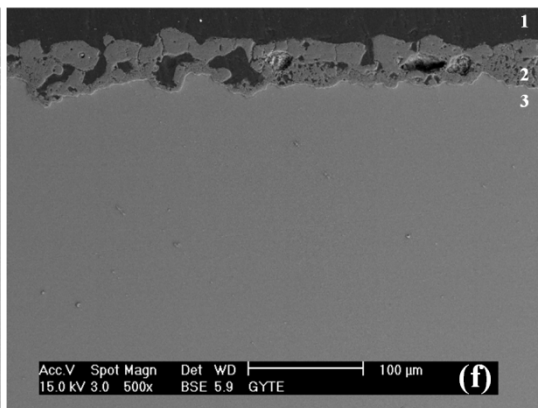
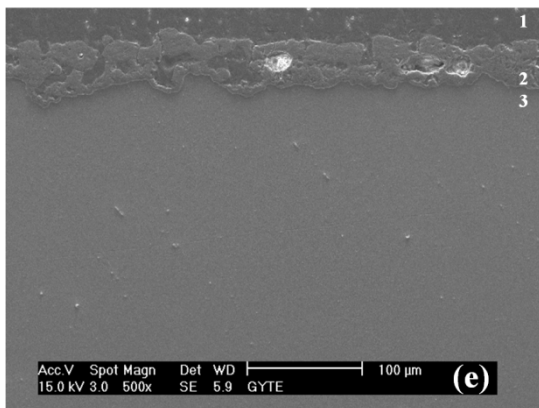
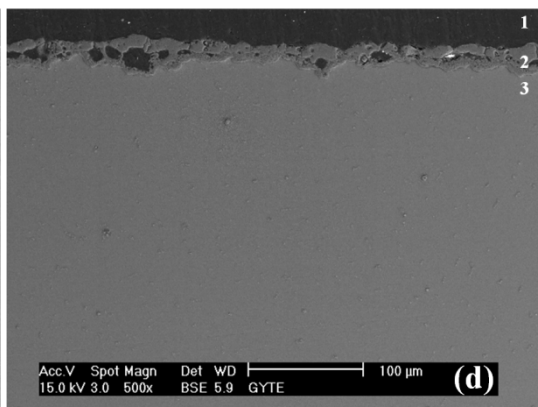
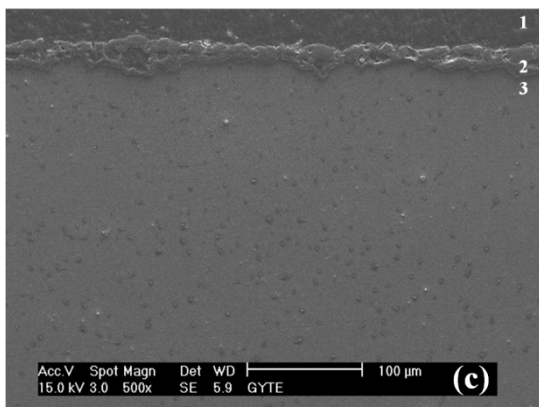
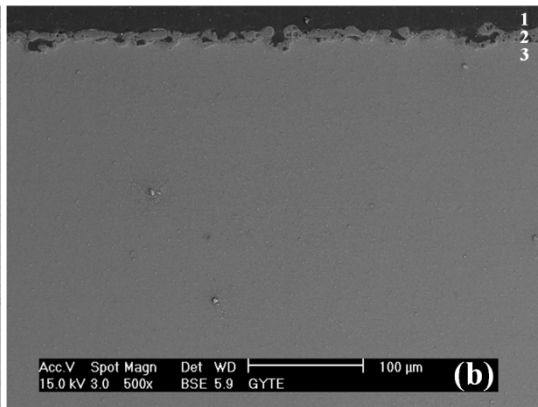
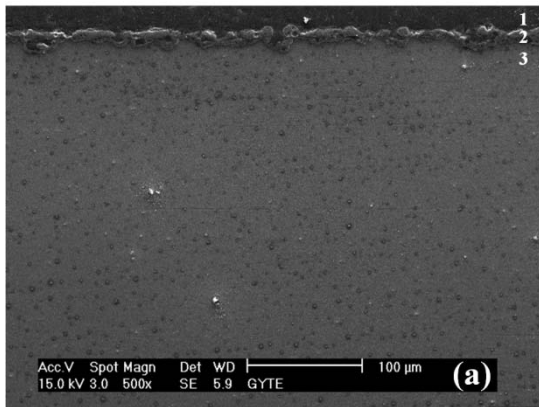


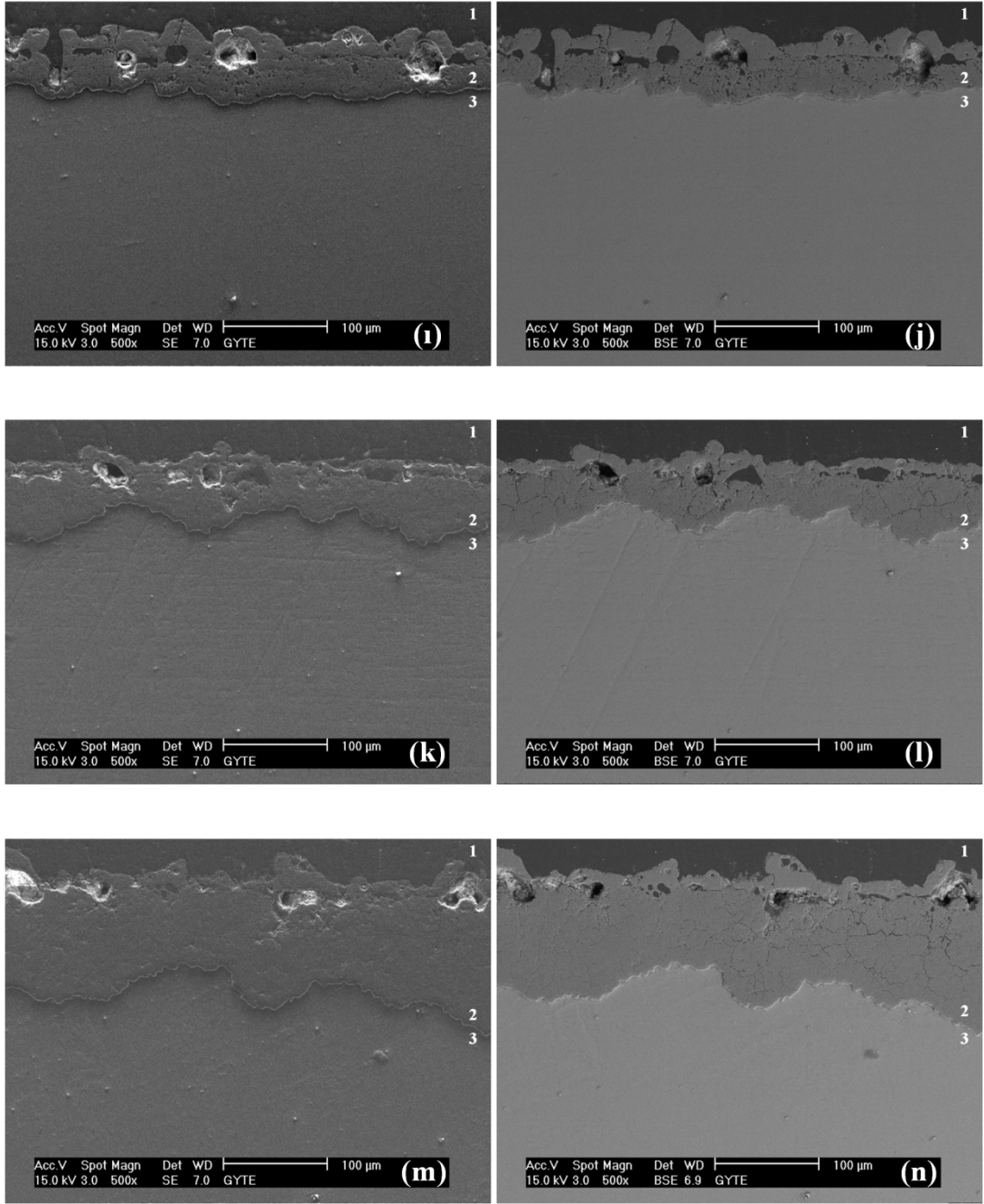


**Şekil 8.12.** Silikat içerikli 1 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde,  $0.085 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğunda, farklı sürelerde yapılan kaplamalara ait kesit alan SEM fotoğrafları.

(SE): (a) 5 dk, (c) 10 dk, (e) 20 dk, (g) 30 dk, (i) 40 dk, (k) 50 dk, (m) 60 dk.

(BSE): (b) 5 dk, (d) 10 dk, (f) 20 dk, (h) 30 dk, (j) 40 dk, (l) 50 dk, (n) 60 dk.

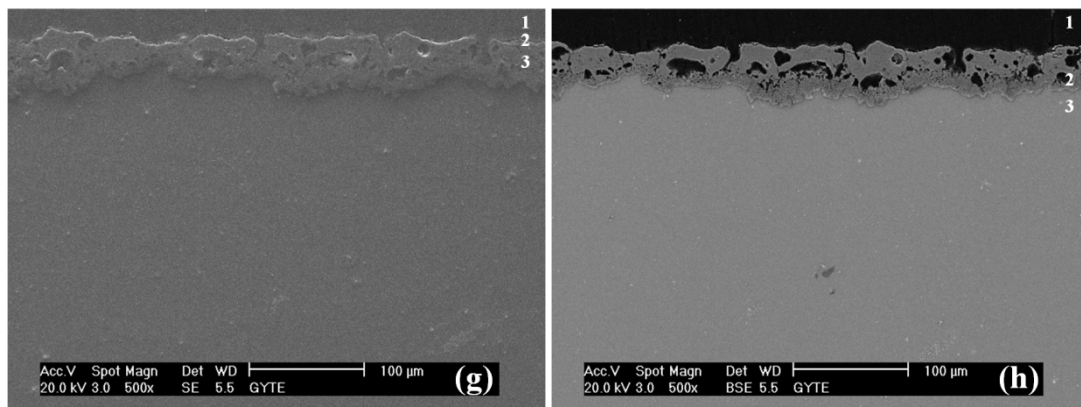
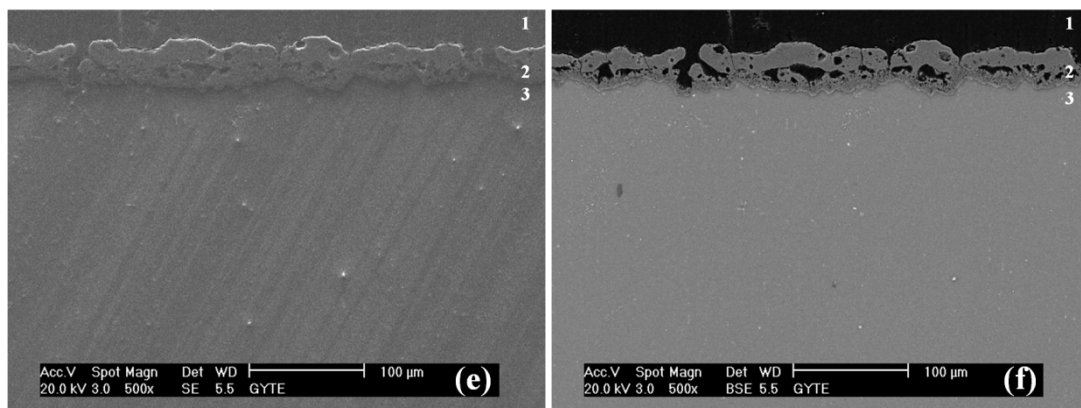
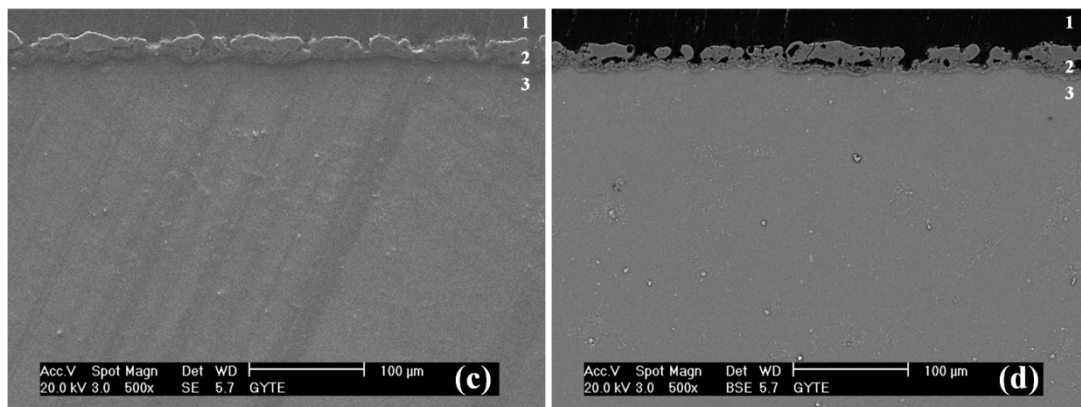
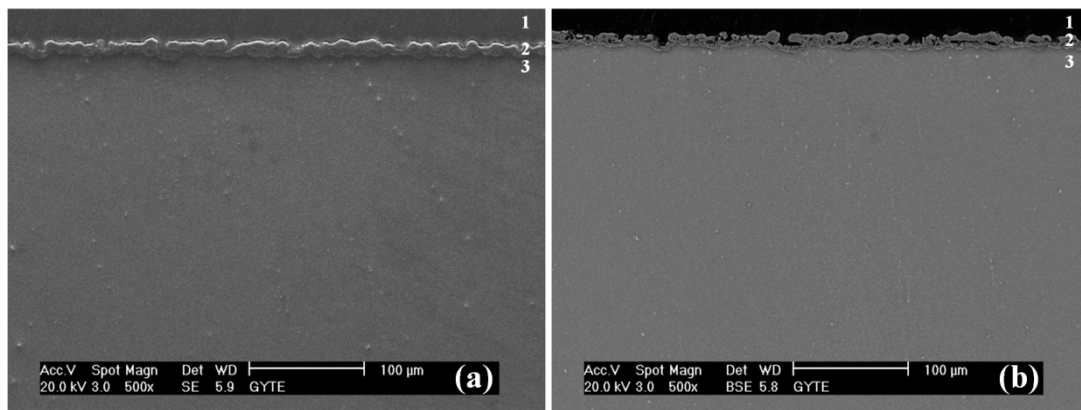


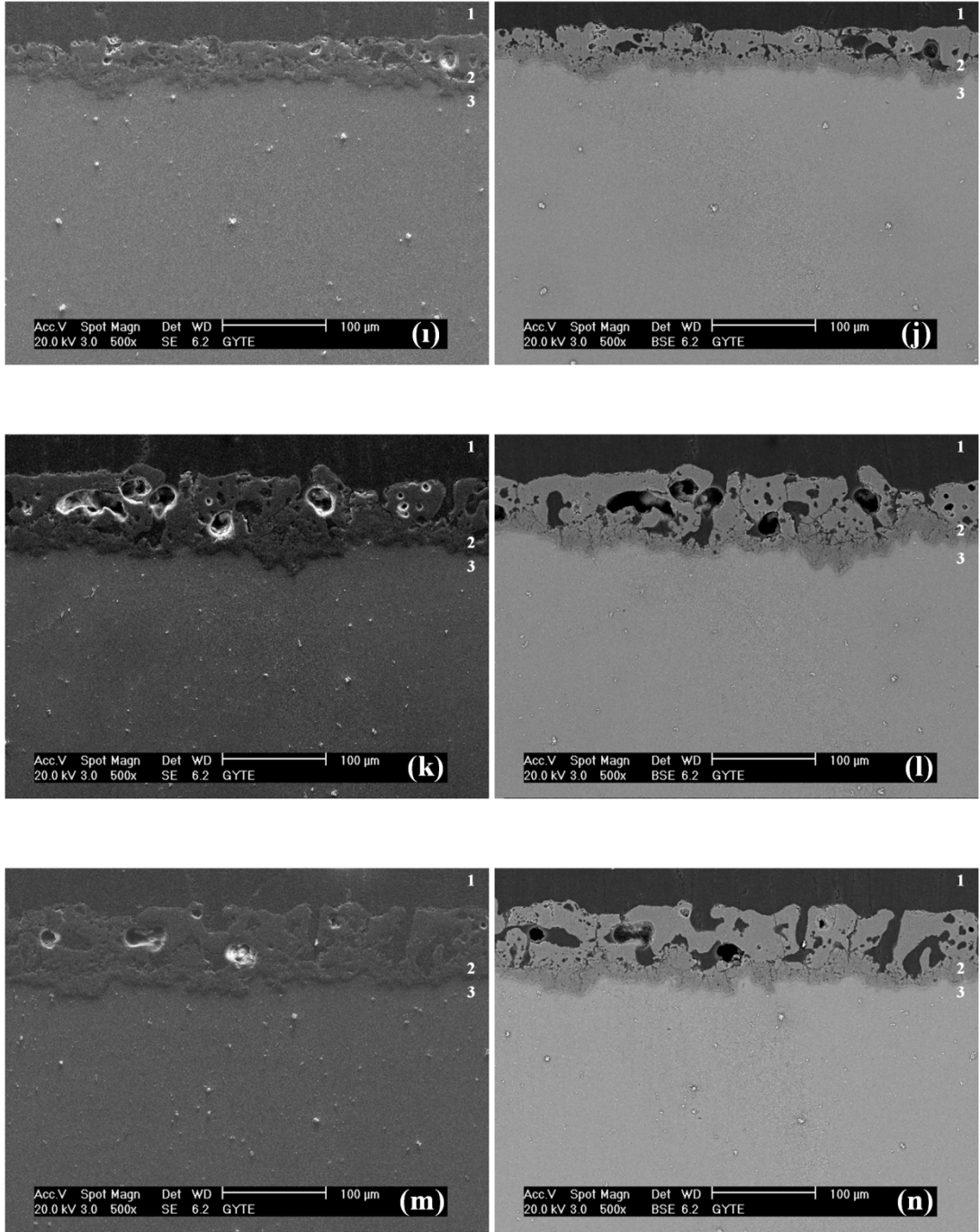


**Şekil 8.13.** Silikat içerikli 1 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde,  $0.140 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğunda, farklı sürelerde yapılan kaplamalara ait kesit alan SEM fotoğrafları.

(SE): (a) 5 dk, (c) 10 dk, (e) 20 dk, (g) 30 dk, (i) 40 dk, (k) 50 dk, (m) 60 dk.

(BSE): (b) 5 dk, (d) 10 dk, (f) 20 dk, (h) 30 dk, (j) 40 dk, (l) 50 dk, (n) 60 dk.

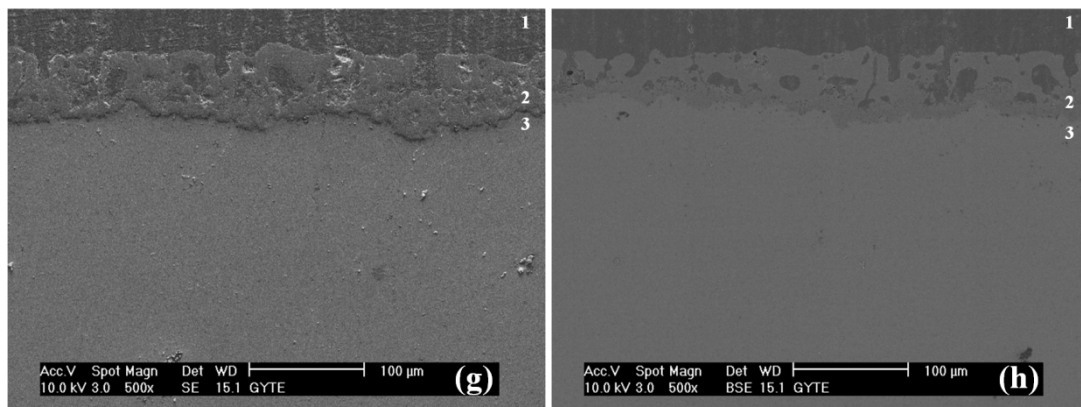
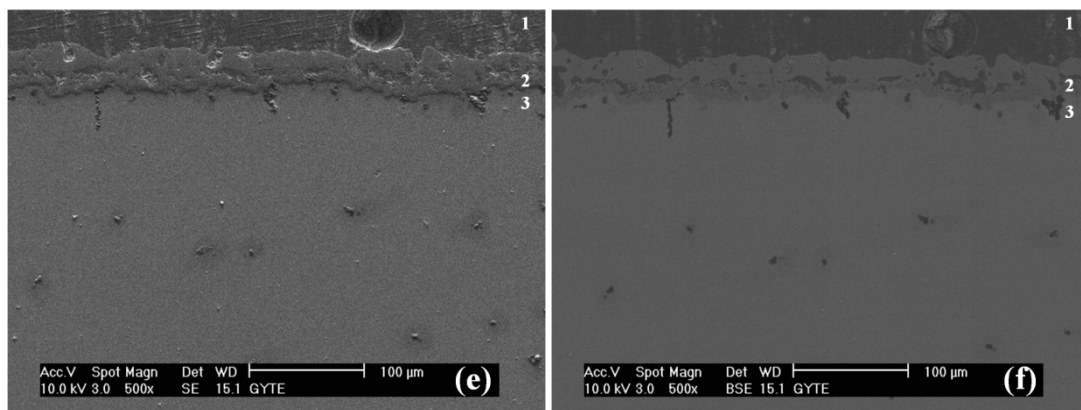
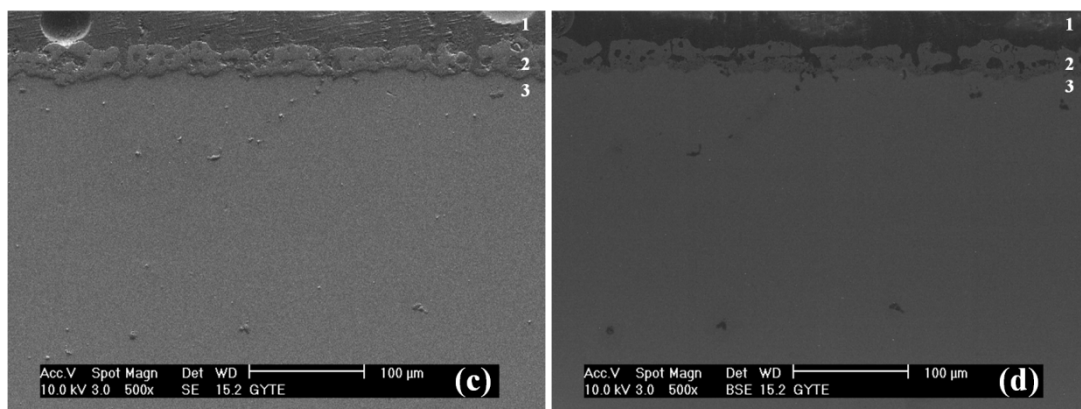
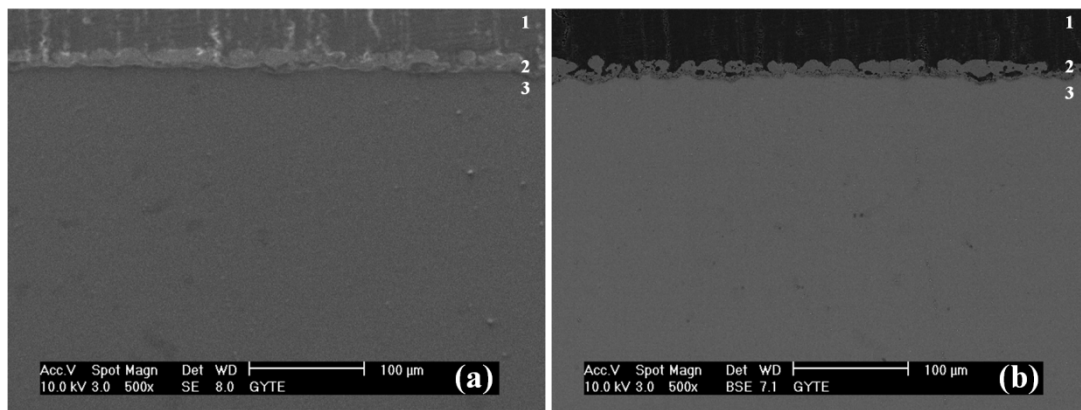


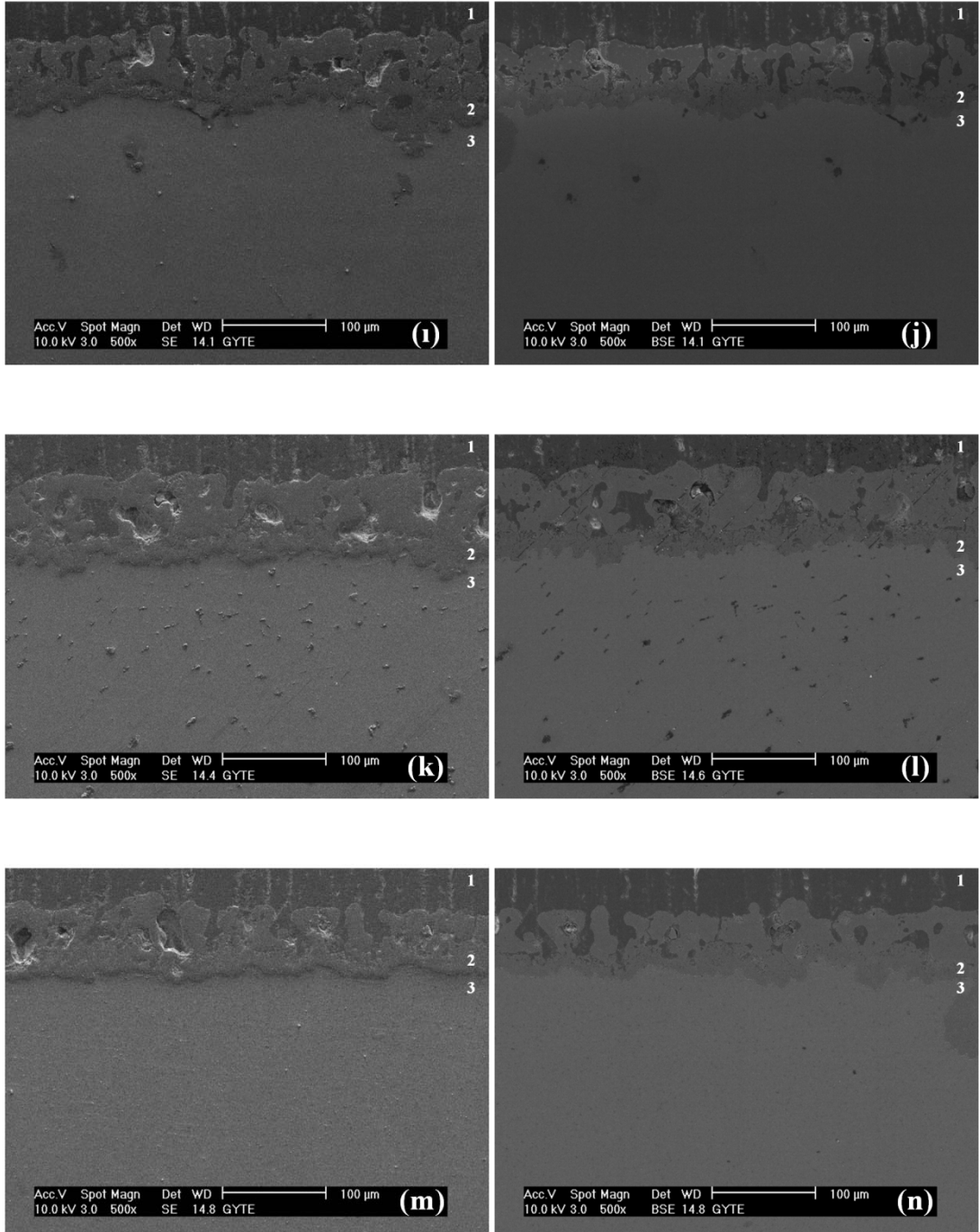


**Şekil 8.14.** Fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde,  $0.060 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğunda, farklı sürelerde yapılan kaplamalara ait kesit alan SEM fotoğrafları.

(SE): (a) 5 dk, (c) 10 dk, (e) 20 dk, (g) 30 dk, (i) 40 dk, (k) 50 dk, (m) 60 dk.

(BSE): (b) 5 dk, (d) 10 dk, (f) 20 dk, (h) 30 dk, (j) 40 dk, (l) 50 dk, (n) 60 dk.

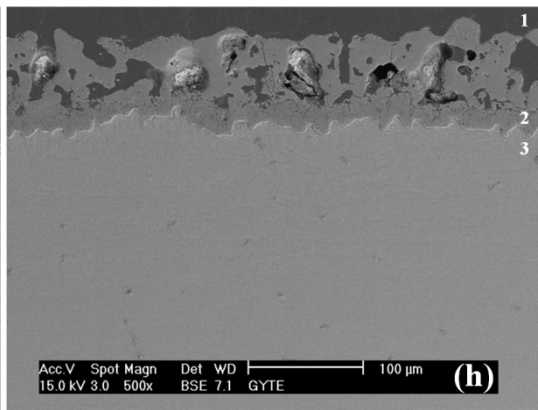
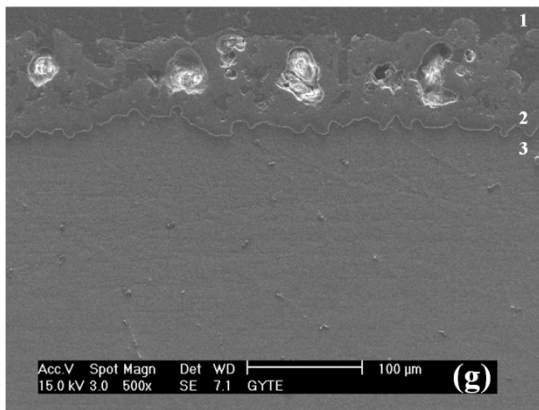
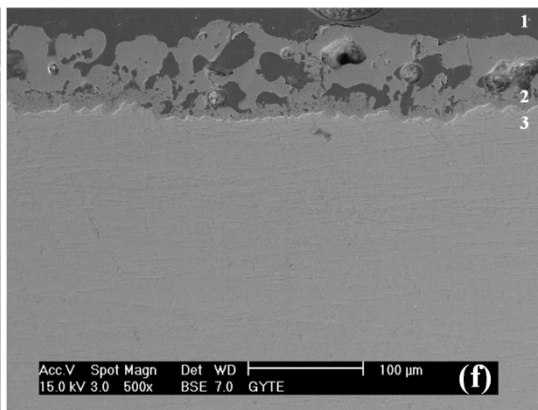
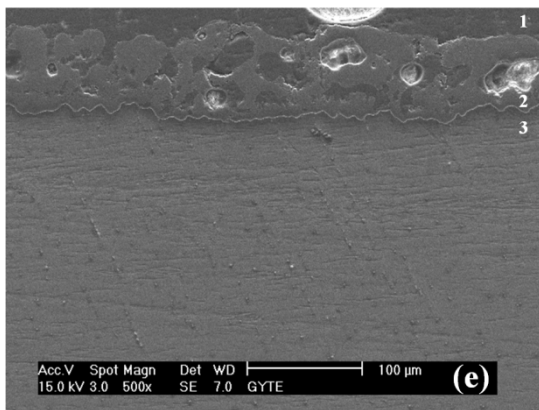
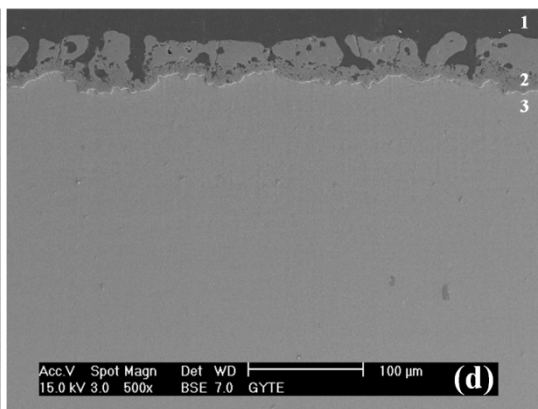
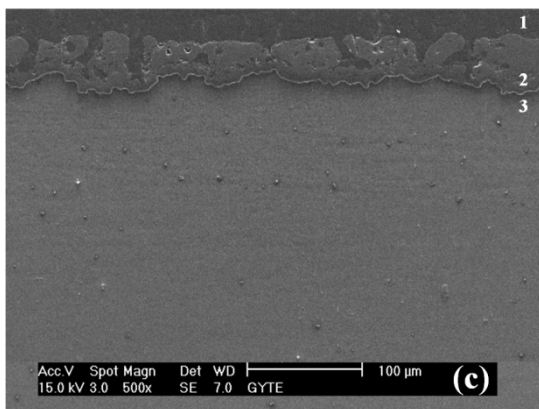
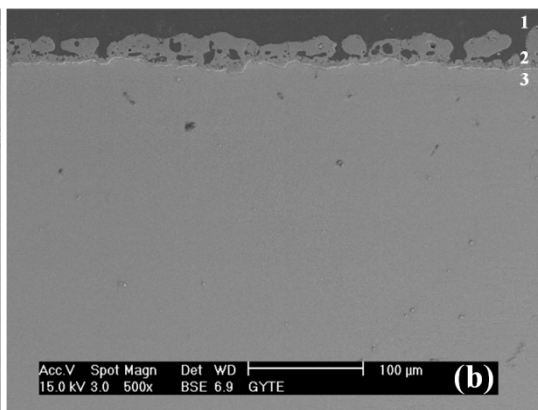
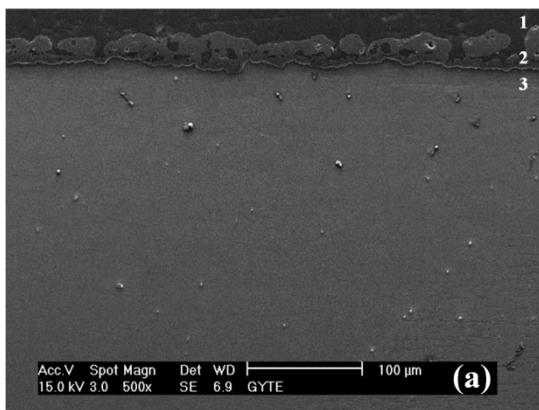


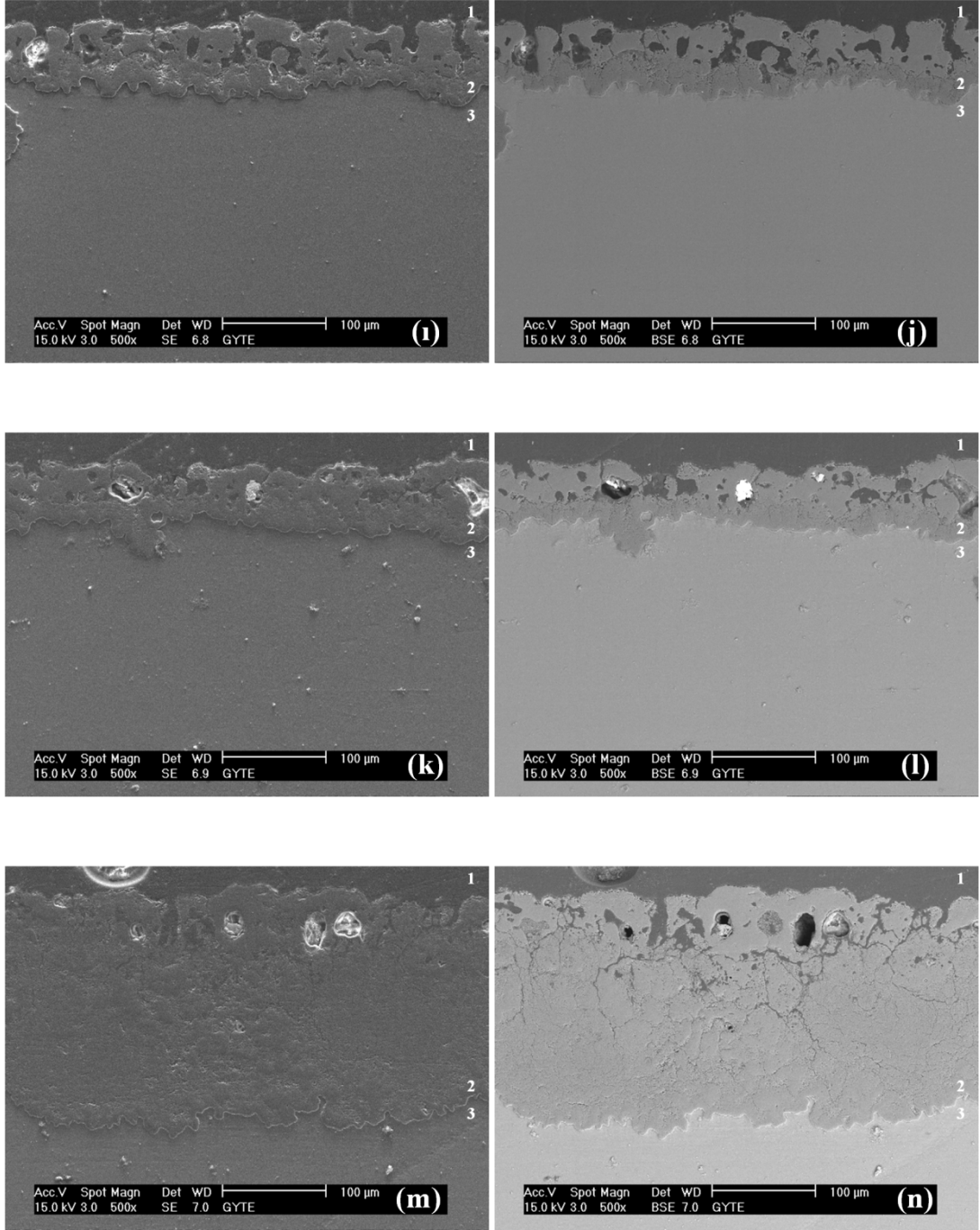


**Şekil 8.15.** Fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde,  $0.085 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğunda, farklı sürelerde yapılan kaplamalara ait kesit alan SEM fotoğrafları.

(SE): (a) 5 dk, (c) 10 dk, (e) 20 dk, (g) 30 dk, (i) 40 dk, (k) 50 dk, (m) 60 dk.

(BSE): (b) 5 dk, (d) 10 dk, (f) 20 dk, (h) 30 dk, (j) 40 dk, (l) 50 dk, (n) 60 dk.





**Şekil 8.16.** Fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde,  $0.140 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğunda, farklı sürelerde yapılan kaplamalara ait kesit alan SEM fotoğrafları.

(SE): (a) 5 dk, (c) 10 dk, (e) 20 dk, (g) 30 dk, (i) 40 dk, (k) 50 dk, (m) 60 dk.

(BSE): (b) 5 dk, (d) 10 dk, (f) 20 dk, (h) 30 dk, (j) 40 dk, (l) 50 dk, (n) 60 dk.

Şekil 8.11, Şekil 8.12 ve Şekil 8.13' te silikat içerikli 1 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde üretilen kaplamalarda artan kaplama süresi ile kaplama kalınlığı, yüzey pürüzlülüğü ve gözenekli dış yüzey miktarı artarken daha yoğun bir kaplama yapısı oluşur. Kaplama süresinin artmasına bağlı olarak yapıda oluşan çatlaklar büyüdüğü görülmektedir.

Şekil 8.14, Şekil 8.15 ve Şekil 8.16' da fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde üretilen kaplamalarda artan kaplama süresi ile kaplama kalınlığı, yüzey pürüzlülüğü ve gözenekli dış yüzey miktarı artarken daha yoğun bir kaplama yapısı oluşur. Kaplama süresinin artmasına bağlı olarak yapıda oluşan çatlaklar büyüdüğü görülmektedir.

## 8.4. Kaplama Sertliği

Şekil 8.17' de silikat içerikli 1 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde sırasıyla 0.060 A/cm<sup>2</sup>, 0.085 A/cm<sup>2</sup> ve 0.140 A/cm<sup>2</sup> akım yoğunluklarında 30, 40, 50 ve 60 dakika süre ile kaplanmış ve kaplanmamış numunelere ait ortalama sertlik değerlerindeki değişim gösterilmektedir. Şekil 8.18' de fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde sırasıyla 0.060 A/cm<sup>2</sup>, 0.085 A/cm<sup>2</sup> ve 0.140 A/cm<sup>2</sup> akım yoğunluklarında 30, 40, 50 ve 60 dakika süre ile kaplanmış ve kaplanmamış numunelere ait ortalama sertlik değerlerindeki değişim gösterilmektedir. Her iki elektrolit çözeltisi içerisinde üretilen kaplamalar oldukça gözenekli yapıda olduğu için ve kaplama homojen bir yapı göstermediği için, altlık malzemedен belirli bir mesafede yoğun kaplama bölgelerinden sertlik değerleri alınmıştır. Daha sonra her bir kaplama için bulunan sertlik değerlerinin ortalaması alınmıştır.

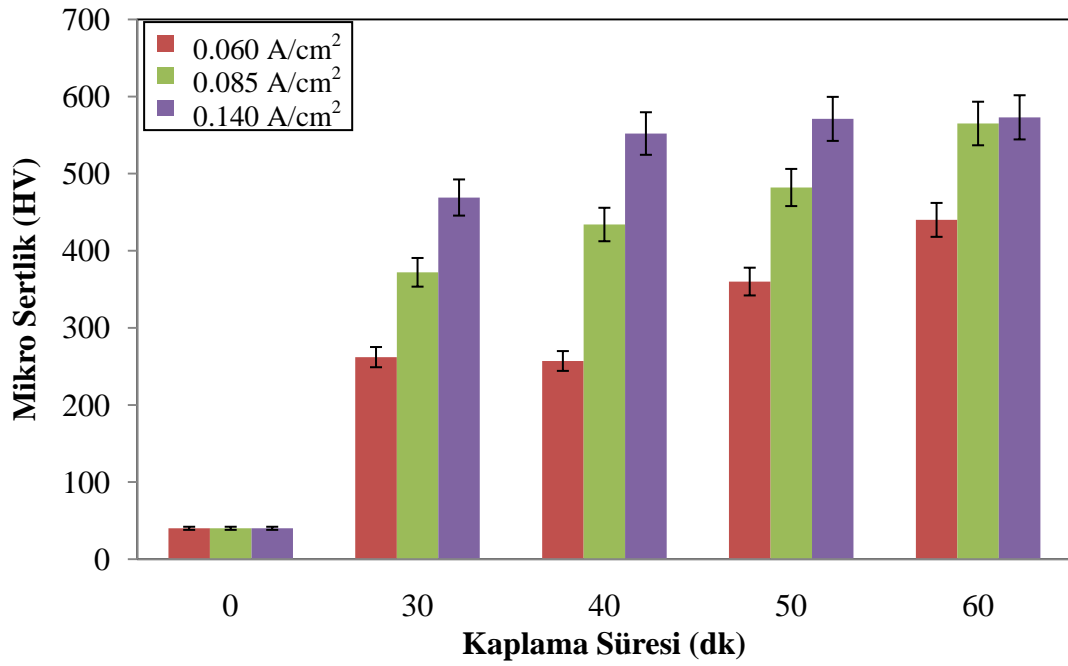
Şekil 8.17' de silikat içerikli 1 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde kaplanan numunelerin akım yoğunluğu ve kaplama süresi arttıkça, kaplamaların ortalama sertlik değerlerinin arttığđı görölmektedir. Silikat içerikli 1 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde kaplanan numunelerde aynı akım yoğunluğu değerini için, kaplama süresi arttıkça, kaplamaların ortalama sertlik değerini artmaktadır. 0.060 A/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğuunda 30 dakika süreyle kaplanan numunenin ortalama kaplama sertliği 262 HV iken aynı akım yoğunluğuunda 60 dakika süreyle kaplanan numunenin ortalama kaplama sertliği 440 HV' dir. Benzer biçimde aynı kaplama süresi için, akım yoğunluğu arttıkça kaplamaların ortalama sertlik değerini artmaktadır. Sırasıyla 0.060 A/cm<sup>2</sup>, 0.085 A/cm<sup>2</sup> ve 0.140 A/cm<sup>2</sup> akım yoğunluklarında 50 dakika süreyle kaplanan numunelerin ortalama kaplama sertlik değerleri 360 HV, 482 HV ve 571 HV' dir. Saf magnezyuma ait ortalama sertlik değerini 40 HV' dir. 1 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde kaplanan numunelerin en düşük ve en yüksek ortalama kaplama sertlik değerleri sırasıyla 262 HV ve 573 HV' dir. Bu durumda 1 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde mikroark oksidasyon yöntemiyle üretilen kaplamalarda en az 7 kat ve en fazla 14 kat arasında sertlik artırılmaktadır. Daha evvel açıklanan X-ışınları kırınımı analizi sonuçlarında, 1 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde üretilen kaplamaların yapısında Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (Forsterite) ve MgO (Periclase) fazları tespit

edilmişti. 1 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde üretilen kaplamalarda sertliği sağlayan faz  $Mg_2SiO_4$  (Forsterite) fazıdır.

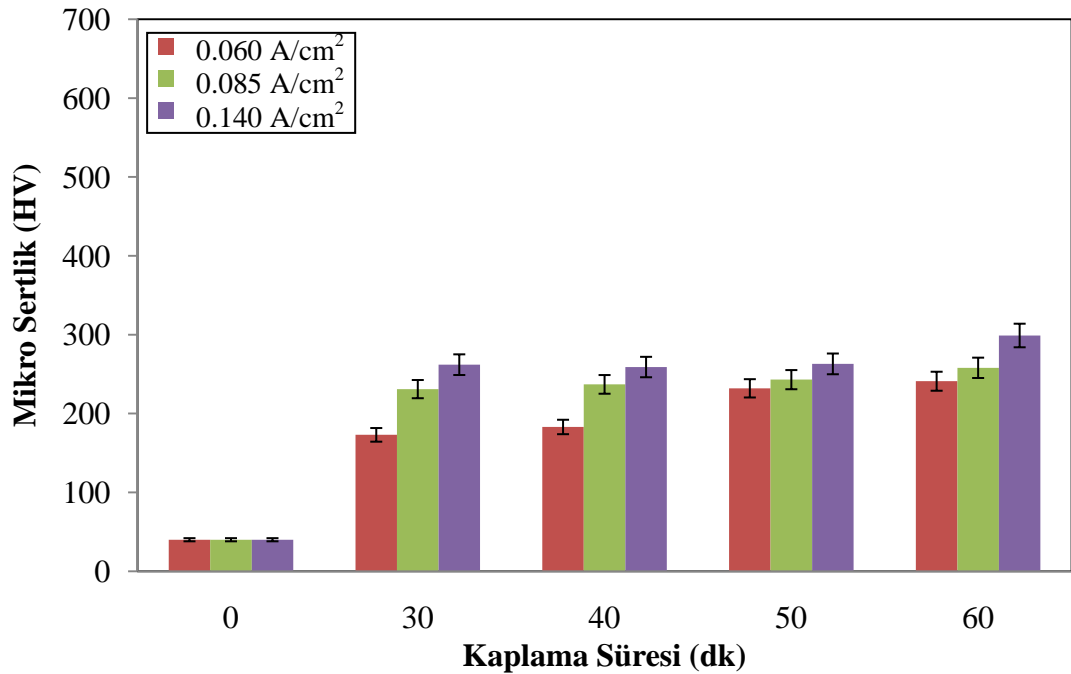
Şekil 8.18' de fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde kaplanan numunelerin akım yoğunluğu ve kaplama süresi arttıkça, kaplamaların ortalama sertlik değerlerinin arttığı görülmektedir. Fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde kaplanan numunelerde aynı akım yoğunluğu değeri için, kaplama süresi arttıkça, kaplamaların ortalama sertlik değeri artmaktadır.  $0.085 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğunda 30 dakika süreyle kaplanan numunenin ortalama kaplama sertliği 231 HV iken aynı akım yoğunluğunda 60 dakika süreyle kaplanan numunenin ortalama kaplama sertliği 258 HV' dir. Benzer biçimde aynı kaplama süresi için, akım yoğunluğu arttıkça kaplamaların ortalama sertlik değeri artmaktadır. Sırasıyla  $0.060 \text{ A/cm}^2$ ,  $0.085 \text{ A/cm}^2$  ve  $0.140 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluklarında 40 dakika süreyle kaplanan numunelerin ortalama kaplama sertlik değerleri 183 HV, 237 HV ve 259 HV' dir. Saf magnezyuma ait ortalama sertlik değeri 40 HV' dir. 2 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde kaplanan numunelerin en düşük ve en yüksek ortalama kaplama sertlik değerleri sırasıyla 173 HV ve 299 HV' dir. Bu durumda 2 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde mikroark oksidasyon yöntemiyle üretilen kaplamalarda en az 4 kat ve en fazla 7 kat arasında sertlik artırılmaktadır.

Aynı akım yoğunluğu ve kaplama süresi için silikat içerikli 1 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde üretilen kaplamaların sertlik değerleri, fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde üretilen kaplamaların sertlik değerlerine kıyasla daha yüksektir. Bu durum 1 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde üretilen kaplamaların yapısında bulunan  $Mg_2SiO_4$  (Forsterite) fazında kaynaklanır. Genelde  $Mg_2SiO_4$  (Forsterite) fazı MgO (Periclase) fazından daha serttir [Ding et all, 2007].

MAO prosesinde akım yoğunluğu ve kaplama süresi arttıkça, kaplamaların ortalama sertlik değerleri artar [Mu and Han, 2008]. Bu durum artan akım yoğunluğu ve kaplama süresi ile kaplama yoğunluğunun artmasından kaynaklanmaktadır. Daha evvel açıklanan kesit alan SEM fotoğraflarından da her bir çözelti için, akım yoğunluğu ve kaplama süresi arttıkça, daha yoğun bir kaplama bölgesi oluştuğu görülmektedir.



**Şekil 8.17.** Silikat içerikli 1 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde farklı akım yoğunluğu ve kaplama sürelerinde kaplanan numunelerin ortalama sertlik değerlerindeki değişim



**Şekil 8.18.** Fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde farklı akım yoğunluğu ve kaplama sürelerinde kaplanan numunelerin ortalama sertlik değerlerindeki değişim

Tablo 8.5 ve Tablo 8.6' da sırasıyla silikat içerikli 1 no' lu ve fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltileri içerisinde farklı akım yoğunluğu ve kaplama sürelerinde üretilen kaplamalara ait ortalama kaplama sertlik değerleri verilmektedir.

**Tablo 8.5.** Silikat içerikli 1 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde farklı akım yoğunluğu ve kaplama sürelerinde kaplanan numunelerin ortalama kaplama sertlik değerleri

Elektrolit	Kaplama Süresi (dk)	Ortalama Kaplama Sertliği (HV)		
		0.060 A/cm <sup>2</sup>	0.085 A/cm <sup>2</sup>	0.140 A/cm <sup>2</sup>
Silikat içerikli 1 No' lu Elektrolit Çözeltisi	0	40	40	40
	30	262	372	469
	40	257	434	552
	50	360	482	571
	60	440	565	573

**Tablo 8.6.** Fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde farklı akım yoğunluğu ve kaplama sürelerinde kaplanan numunelerin ortalama kaplama sertlik değerleri

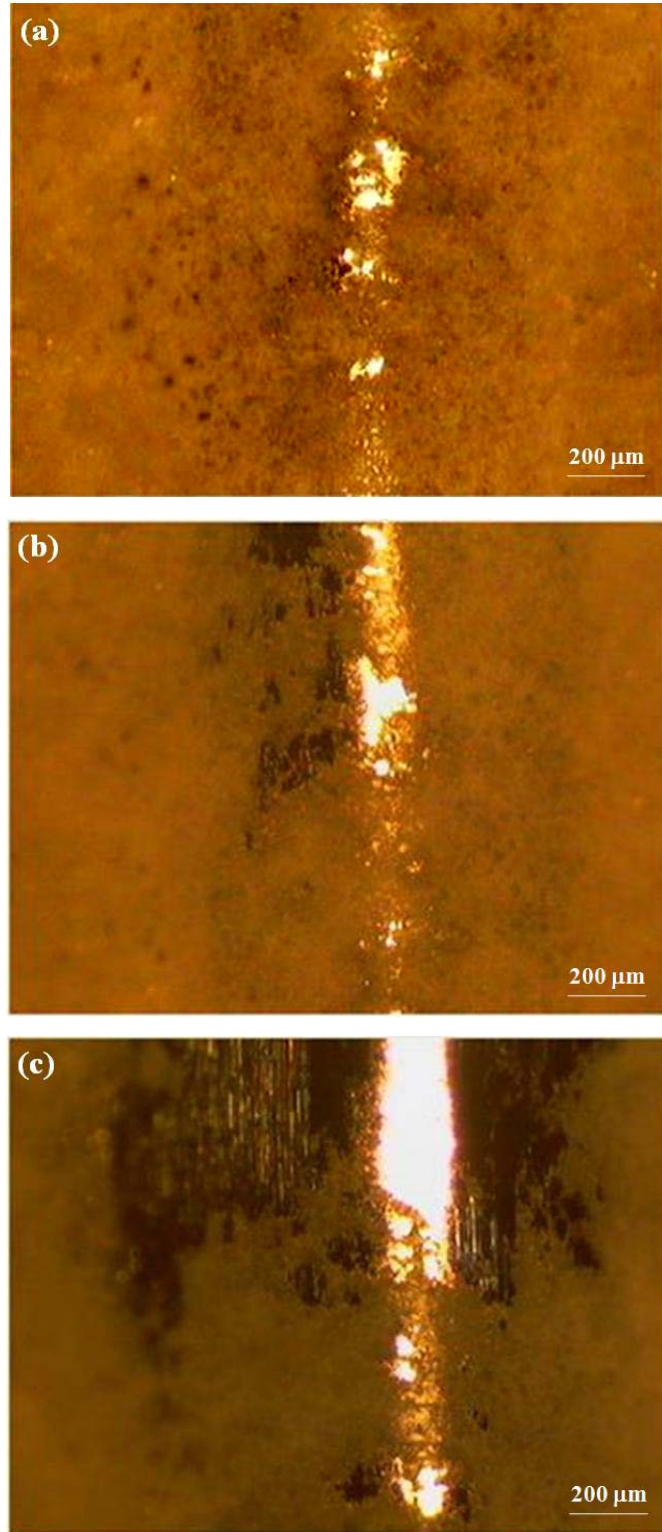
Elektrolit	Kaplama Süresi (dk)	Ortalama Kaplama Sertliği (HV)		
		0.060 A/cm <sup>2</sup>	0.085 A/cm <sup>2</sup>	0.140 A/cm <sup>2</sup>
Fosfat içerikli 2 No' lu Elektrolit Çözeltisi	0	40	40	40
	30	173	231	262
	40	183	237	259
	50	232	243	263
	60	241	258	299

## 8.5. Kaplamaların Yapışma Mukavemetinin Çizik Testi ile Ölçülmesi

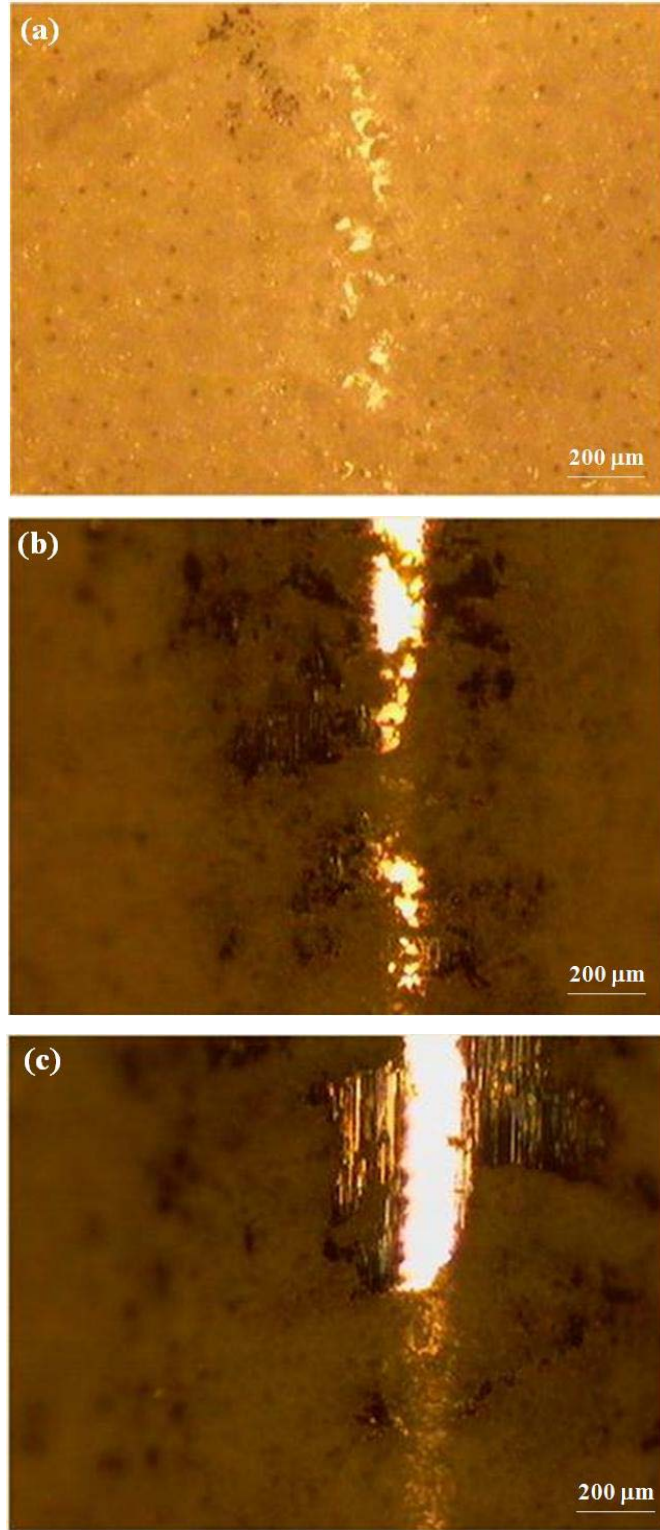
Mikroark oksidasyon (MAO) yöntemiyle üretilen kaplamaların taban malzemelerine karşı yapışma mukavemetlerini değerlendirmek amacıyla çizik deneyleri (scratch test) yapılmıştır. Kaplamalar “Rockwell C” elmas uç ile 1 N’ dan 175 N’ a kadar artan (değişken) yük altında 5 mm boyunca çizildikten sonra, optik mikroskop altında ilgili bölgeler incelenerek; ilk çatlak veya hasarın oluştuğu kritik yük,  $Lc_1$  kritik yükü; ilk yontulmanın ya da kaplamanın yüzeyden atıldığı kritik yük,  $Lc_2$  kritik yükü ve kaplamanın tabakalar halinde taban malzemesinden tamamen ayrıldığı kritik yük de  $Lc_3$  kritik yükü olarak tanımlanmıştır.  $Lc_1$ ,  $Lc_2$  ve  $Lc_3$  yüklerinde yer alan  $F_n$ , kritik yükün belirlendiği andaki normal yük ve  $F_t$  ise sürtünme kuvvetidir.

Şekil 8.19’ da, silikat içerikli 1 no’ lu elektrolit çözeltisi içerisinde  $0.085 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğunda 30 dakika süre ile kaplanan numunenin  $Lc_1$ ,  $Lc_2$  ve  $Lc_3$  kritik yükleri altında kaplamada meydana getirdiği hasarlara ait 50x büyütmede çekilen optik mikroskop resimleri verilmiştir. Benzer biçimde Şekil 8.20’ de, fosfat içerikli 2 no’ lu elektrolit çözeltisi içerisinde  $0.085 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğunda 30 dakika süre ile kaplanan numunenin  $Lc_1$ ,  $Lc_2$  ve  $Lc_3$  kritik yükleri altında kaplamada meydana getirdiği hasarlara ait 50x büyütmede çekilen optik mikroskop resimleri verilmiştir. Ayrıca diğer kaplamalar için de çizik testi yapılmış fakat bunlara ait optik mikroskop resimleri verilmemiştir. Burada her iki elektrolit çözeltisi içerisinde üretilen kaplamalarda; ilk çatlağın oluştuğu, kaplamanın yüzeyden atıldığı ve kaplamanın tabakalar halinde yüzeyden atıldığı resimler sırasıyla (a), (b) ve (c)’ de verilmektedir.

Çizik testi esnasında ölçülen  $Lc_1$ ,  $Lc_2$  ve  $Lc_3$  kritik yükleri her bir kaplamaya ait karakteristik değerlerdir. Kritik yük değerlerinin artması ile çatlak oluşumu ve kaplamanın yüzeyden ayrılması için gerekli yük değeri artacaktır. Bu nedenle, daha yüksek kritik yük, kaplamanın yapışma özelliklerinin iyileşmesi anlamına gelmektedir.



**Şekil 8.19.** Silikat içerikli 1 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde  $0.085 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğunda 30 dakika süre ile kaplanan numunenin çizik testi sonucunda 50x büyütmede optik mikroskop görüntüleri: (a)  $L_{c1} = 48.315 \text{ N}$  (ilk çatlağın oluştuğu yük); (b)  $L_{c2} = 62.565$



**Şekil 8.20.** Fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde  $0.085 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğunda 30 dakika süre ile kaplanan numunenin çizik testi sonucunda 50x büyütmede optik mikroskop görüntüleri: (a)  $L_{c1} = 12.257 \text{ N}$  (ilk çatlağın oluştuğu yük); (b)  $L_{c2} = 78.490$

Çizme testi sonucu izin iç kısmında oluşan bozulma kohazif, kenarında oluşan bozulma ise adeziftir. Kaplamanın bozulması yontma, çakıl taşı şeklinde atma ya da altlık malzemesinden kabuk şeklinde ayrılma gibi olur. Çizme testi boyunca izin her iki tarafında başlayan ve ilerledikçe daha da büyüyen yontmalar tespit edilmiştir [Polat, 2008].

Çoğu araştırmacılar, mikroark oksidasyon yöntemi kullanılarak üretilen kaplamaların taban malzemesine çok yüksek bir yapışma mukavemeti sağladığını savunmaktadır [Wang et al., 2004]. Bu çalışmada MAO yöntemiyle üretilen kaplamalarda artan kaplama süresi ile kaplama kalınlığının artmasına bağlı olarak, kaplamanın taban malzemesine daha iyi yapıştığı sonuçlardan açıkça görülmektedir. Burada her bir elektrolit çözeltisi içerisinde üretilen kaplamalarda akım yoğunluğu ve kaplama süresi arttıkça kaplama, taban malzemesine daha iyi yapışma göstermektedir. Literatürde bu konu ile ilgili yapılan çalışmalarda; mikro çentik testleri ile ölçüldüğü üzere, oksit tabakasının taban malzemesine etkili biçimde yapışması, kaplama kalınlığının artması ile artar. [Yerokhin et al., 1999].

Tablo 8.7, Tablo 8.8 ve Tablo 8.9' daki sonuçlar incelendiğinde silikat içerikli 1 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde üretilen kaplamalarda akım yoğunluğu ve kaplama süresi arttıkça kaplama kalınlığının artmasına bağlı olarak, kaplamanın taban malzemesine daha iyi yapışma gösterdiği görülmektedir. 1 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde üretilen kaplamalar içerisinde taban malzemesine en güçlü yapışma  $0.140 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğunda 60 dakika süre ile üretilen kaplamada gözlenmiştir. Bu kaplama için  $L_{c1}$  (103,209 N),  $L_{c2}$  (122,378 N) ve  $L_{c3}$  (141,223 N) en büyük kritik yükler olarak elde edilmiştir (bkz. Tablo 8.9).

Tablo 8.10, Tablo 8.11 ve Tablo 8.12' deki sonuçlar incelendiğinde fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde üretilen kaplamalarda akım yoğunluğu ve kaplama süresi arttıkça kaplama kalınlığının artmasına bağlı olarak, kaplamanın taban malzemesine daha iyi yapışma gösterdiği görülmektedir. 2 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde üretilen kaplamalar içerisinde taban malzemesine en güçlü yapışma  $0.140 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğunda 60 dakika süre ile üretilen kaplamada gözlenmiştir. Bu kaplama için  $L_{c1}$  (154,060 N), ilk çatlak oluştuğu en büyük kritik

yük olarak elde edilmiş fakat kaplamada hiçbir şekilde kırılma gözlenememiştir (bkz. Tablo 8.11). 2 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde kaplanan numunelerde  $0.085 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğunda 60 dakika,  $0.140 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğunda 40, 50 ve 60 dakika süre ile kaplanan numunelerde hiçbir şekilde kırılma gözlenememiştir. Bu numunelerde kaplama kalınlığının oldukça büyük olmasından dolayı kaplama, taban malzemesine daha iyi bir yapışma sergiler ve çizici uç daha artan yüke rağmen daha derine inemez.

Genel olarak iki farklı elektrolit çözeltisi içerisinde üretilen kaplamalar incelenecek olursa; fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde üretilen kaplamaların, silikat içerikli 1 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde üretilen kaplamalara kıyasla taban malzemesine daha iyi yapıştığı görülür. Yaklaşık olarak birbirine yakın kaplama kalınlıklarına sahip olan numuneler incelendiğinde; 2 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde  $0.085 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğunda 30 dakika süre ile kaplanan numunenin taban malzemesine olan yapışma mukavemeti ( $L_{c3} = 130,667 \text{ N}$ ), 1 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde  $0.085 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğunda 50 dakika süre ile kaplanan numunenin taban malzemesine olan yapışma mukavemetine ( $L_{c3} = 108,033 \text{ N}$ ) kıyasla daha büyüktür. Burada kaplama kalınlıkları birbirine yakın olduğu halde genel olarak 2 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde üretilen kaplamaların, 1 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde üretilen kaplamalara kıyasla taban malzemesine daha iyi yapıştığı sonucu çıkarılır. Kesit alan SEM fotoğraflarında; 2 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde üretilen kaplamaların altlık malzemeye kök salan bir yapı şeklinde bağlandığı görülmektedir. Aynı akım yoğunluğu ve kaplama sürelerinde üretilen kaplamalar için, 2 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde üretilen kaplamaların 1 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde üretilen kaplamalara kıyasla altlık malzemeye daha iyi yapıştığı, kesit alan SEM fotoğrafları tarafından da açıkça desteklenmektedir.

Düşük akım yoğunluğu ve kaplama sürelerinde üretilen kaplamaların kalınlıkları incedir. Akım yoğunluğu ve kaplama süresinin artması ile kaplama kalınlığı artmakta ve buna paralel olarak kaplama daha da yoğun bir yapıya dönüşmekte ve altlık malzemeye daha iyi yapışmaktadır. Sonuç olarak, kaplama kalınlığı arttıkça yüzeyden kaplamayı kaldırmak için gerekli olan kuvvet artmaktadır.

**Tablo 8.7.** Silikat içerikli 1 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde  $0.060 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğunda ve farklı sürelerde üretilen kaplamalara ait çizik testi sonuçları

Kaplama Süresi (dk)	Kaplama Kalınlığı ( $\mu\text{m}$ )	Kritik Yük $L_{c1}$ (N)		Kritik Yük $L_{c2}$ (N)		Kritik Yük $L_{c3}$ (N)	
		Fn	Ft	Fn	Ft	Fn	Ft
30	27,4	47,083	14,554	58,837	20,088	84,000	33,204
40	35,0	49,653	14,253	62,134	18,999	92,794	36,669
50	40,2	55,991	14,732	66,817	21,430	93,359	36,094
60	51,9	57,021	16,102	70,309	21,307	96,582	34,683

**Tablo 8.8.** Silikat içerikli 1 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde  $0.085 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğunda ve farklı sürelerde üretilen kaplamalara ait çizik testi sonuçları

Kaplama Süresi (dk)	Kaplama Kalınlığı ( $\mu\text{m}$ )	Kritik Yük $L_{c1}$ (N)		Kritik Yük $L_{c2}$ (N)		Kritik Yük $L_{c3}$ (N)	
		Fn	Ft	Fn	Ft	Fn	Ft
30	35,4	48,315	10,467	62,565	17,273	93,924	38,731
40	45,9	53,071	12,794	67,759	18,931	102,913	42,614
50	57,6	63,258	17,239	71,648	24,149	108,033	41,142
60	65,8	64,718	17,917	86,611	43,416	97,914	39,738

**Tablo 8.9.** Silikat içerikli 1 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde  $0.140 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğunda ve farklı sürelerde üretilen kaplamalara ait çizik testi sonuçları

Kaplama Süresi (dk)	Kaplama Kalınlığı ( $\mu\text{m}$ )	Kritik Yük $L_{c1}$ (N)		Kritik Yük $L_{c2}$ (N)		Kritik Yük $L_{c3}$ (N)	
		Fn	Ft	Fn	Ft	Fn	Ft
30	47,5	62,995	15,753	83,328	25,066	99,300	32,498
40	57,7	85,077	31,498	101,850	40,251	119,390	49,333
50	71,1	81,282	29,101	107,051	39,114	132,335	53,244
60	73,5	103,209	34,437	122,378	45,751	141,223	55,333

**Tablo 8.10.** Fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde  $0.060 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğunda ve farklı sürelerde üretilen kaplamalara ait çizik testi sonuçları

Kaplama Süresi (dk)	Kaplama Kalınlığı ( $\mu\text{m}$ )	Kritik Yük $L_{c1}$ (N)		Kritik Yük $L_{c2}$ (N)		Kritik Yük $L_{c3}$ (N)	
		Fn	Ft	Fn	Ft	Fn	Ft
30	44,5	9,783	1,623	72,294	21,985	93,824	34,019
40	55,4	20,211	3,924	76,478	22,622	95,391	38,402
50	61,5	28,171	7,602	79,916	28,430	96,519	47,922
60	63,8	34,293	8,506	82,446	26,512	104,494	45,929

**Tablo 8.11.** Fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde  $0.085 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğunda ve farklı sürelerde üretilen kaplamalara ait çizik testi sonuçları

Kaplama Süresi (dk)	Kaplama Kalınlığı ( $\mu\text{m}$ )	Kritik Yük $L_{c1}$ (N)		Kritik Yük $L_{c2}$ (N)		Kritik Yük $L_{c3}$ (N)	
		Fn	Ft	Fn	Ft	Fn	Ft
30	59,4	14,257	3,082	78,490	25,156	130,667	56,175
40	70,1	46,814	10,739	92,189	31,581	137,018	63,236
50	79,7	53,159	17,479	117,910	39,299	134,212	53,148
60	80,4	80,078	20,013	152,513	63,182	-	-

**Tablo 8.12.** Fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde  $0.140 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğunda ve farklı sürelerde üretilen kaplamalara ait çizik testi sonuçları

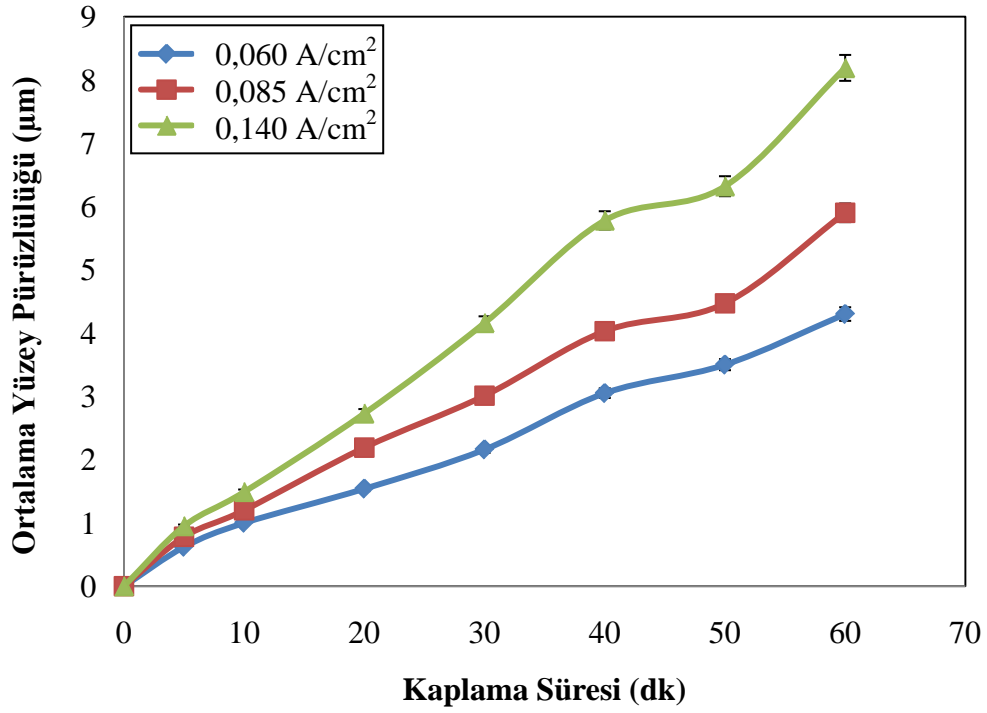
Kaplama Süresi (dk)	Kaplama Kalınlığı ( $\mu\text{m}$ )	Kritik Yük $L_{c1}$ (N)		Kritik Yük $L_{c2}$ (N)		Kritik Yük $L_{c3}$ (N)	
		Fn	Ft	Fn	Ft	Fn	Ft
30	74,8	57,041	15,965	85,010	34,101	118,630	52,025
40	84,4	112,131	45,039	138,438	53,758	-	-
50	85,5	120,238	47,402	136,204	51,155	-	-
60	88,0	154,060	58,690	-	-	-	-

## 8.6. Kaplama Yüzey Pürüzlülüğü

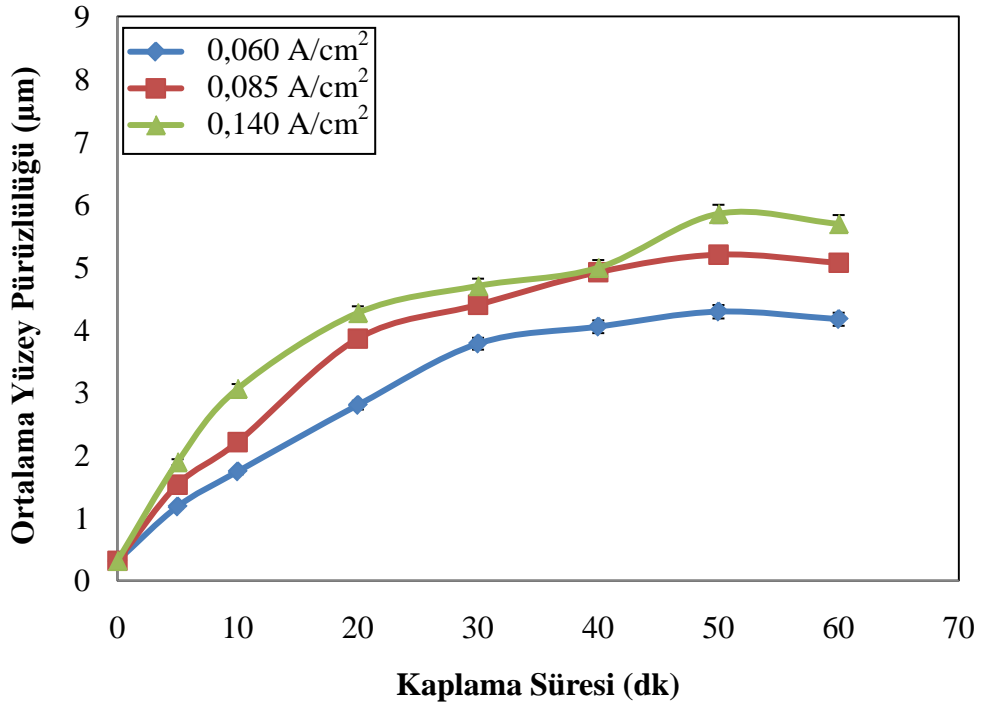
Numunelerin kaplama öncesi ve sonrası yüzey pürüzlülükleri “Veeco Dektak 8” marka mekanik profilometre ile ölçülmüştür. Şekil 8.21’ de 1 no’ lu elektrolit çözeltisi içerisinde farklı akım yoğunluklarında, Şekil 8.22’ de 2 no’ lu elektrolit çözeltisi içerisinde farklı akım yoğunluklarında kaplanan numunelerin ortalama yüzey pürüzlülük değerlerinin kaplama süresi ile değişimi gösterilmektedir.

Saf Mg yüzeyine mikroark oksidasyon yöntemiyle yapılan kaplamaların yüzey pürüzlülüğü değerleri, artan akım yoğunluğu ve kaplama süresi ile birlikte artmaktadır. Silikat içerikli 1 no’ lu ve fosfat içerikli 2 no’ lu elektrolit çözeltileri içerisinde akım yoğunluğu ve kaplama süresinin artması ile birlikte kaplama kalınlığı ve yüzeyde oluşan mikroarkdeşarj kanallarının çapı artarken, sayıları azalır. Bu nedenle, altlık saf Mg en düşük yüzey pürüzlülüğüne sahip iken, akım yoğunluğu ve kaplama süresinin artması ile birlikte kaplama yüzey pürüzlülüğü artmaktadır.

Mikroark oksidasyon kaplama prosesinin ilk evrelerinde, kaplama yüzeyinde farklı boyutlarda çok sayıda krater tane yapısı vardır. Ayrıca MAO prosesinde numune yüzeyindedeşarj kanallarından kaynaklanan çok sayıda gözenek vardır. Deşarj kanallarının ilk aşamalarda yapıya homojen dağılmasından dolayı ince kaplamalar düşük yüzey pürüzlülüğü gösterir. Kaplama kalınlığı arttıkçadeşarj kanallarının sayısı azalarak, kaplama homojen olmayan bir yapıya dönüşür ve yüzey pürüzlülüğü kademeli olarak artar. Kaplama süresinin artmasına bağlı olarak krater tane boyutları kademeli olarak artar ve kaplama yüzeyi daha kaba bir hal alır [Krishna et all, 2003, Wang et all, 2003]. MAO kaplama prosesinde akım yoğunluğunun artması ile yüzeyde oluşan mikroark kıvılcımlarının şiddetleri artar ve kaplama ilerledikçe yüzeyde oluşandeşarj kanalları büyüyerek, sayıları azalır. Ayrıca yüzeyde gerilimlerden kaynaklanan çatlaklar oluşur. Böylece akım yoğunluğu ve kaplama süresinin artmasına bağlı olarak kaplama yüzey pürüzlülüğü artar. Akım yoğunluğu ve kaplama süresinin artması ile kaplama kalınlığı ve kaplama yüzey pürüzlülüğü doğrusal olarak artmaktadır. Daha ince kaplamalar daha düşük yüzey pürüzlülüğüne ve daha kalın kaplamalar daha yüksek yüzey pürüzlülüğüne sahiptir [Sundararajan and Krishna, 2003].



**Şekil 8.21.** 1 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde farklı akım yoğunluğu ve kaplama sürelerinde kaplanan numunelerin ortalama yüzey pürüzlülüğü değişimleri



**Şekil 8.22.** 2 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde farklı akım yoğunluğu ve kaplama sürelerinde kaplanan numunelerin ortalama yüzey pürüzlülüğü değişimleri

Tablo 8.13 ve Tablo 8.14' de sırasıyla silikat içerikli 1 no' lu ve fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde farklı akım yoğunluğu ve kaplama sürelerinde üretilen kaplamalara ait ortalama yüzey pürüzlülüğü (Ra) değerleri verilmektedir.

**Tablo 8.13.** Silikat içerikli 1 no' lu elektrolit çözeltisi içinde farklı akım yoğunluğu ve kaplama sürelerinde kaplanan numunelere ait ortalama yüzey pürüzlülüğü değerleri

Elektrolit	Kaplama Süresi (dk)	Ortalama Yüzey Pürüzlülüğü ( $\mu\text{m}$ )		
		0,060 A/cm <sup>2</sup>	0,085 A/cm <sup>2</sup>	0,140 A/cm <sup>2</sup>
Silikat içerikli 1 No' lu Elektrolit Çözeltisi	0	0.3157	0.3157	0.3157
	5	0,62	0,78	0,95
	10	1	1,2	1,49
	20	1,54	2,19	2,73
	30	2,16	3,01	4,16
	40	3,05	4,03	5,78
	50	3,5	4,47	6,32
	60	4,3	5,9	8,19

**Tablo 8.14.** Fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltisi içinde farklı akım yoğunluğu ve kaplama sürelerinde kaplanan numunelere ait ortalama yüzey pürüzlülüğü değerleri

Elektrolit	Kaplama Süresi (dk)	Ortalama Yüzey Pürüzlülüğü ( $\mu\text{m}$ )		
		0,060 A/cm <sup>2</sup>	0,085 A/cm <sup>2</sup>	0,140 A/cm <sup>2</sup>
Fosfat içerikli 2 No' lu Elektrolit Çözeltisi	0	0,3157	0,3157	0,3157
	5	1,18	1,53	1,89
	10	1,74	2,21	3,06
	20	2,8	3,86	4,27
	30	3,78	4,4	4,7
	40	4,05	4,92	4,99
	50	4,29	5,2	5,85
	60	4,17	5,07	5,69

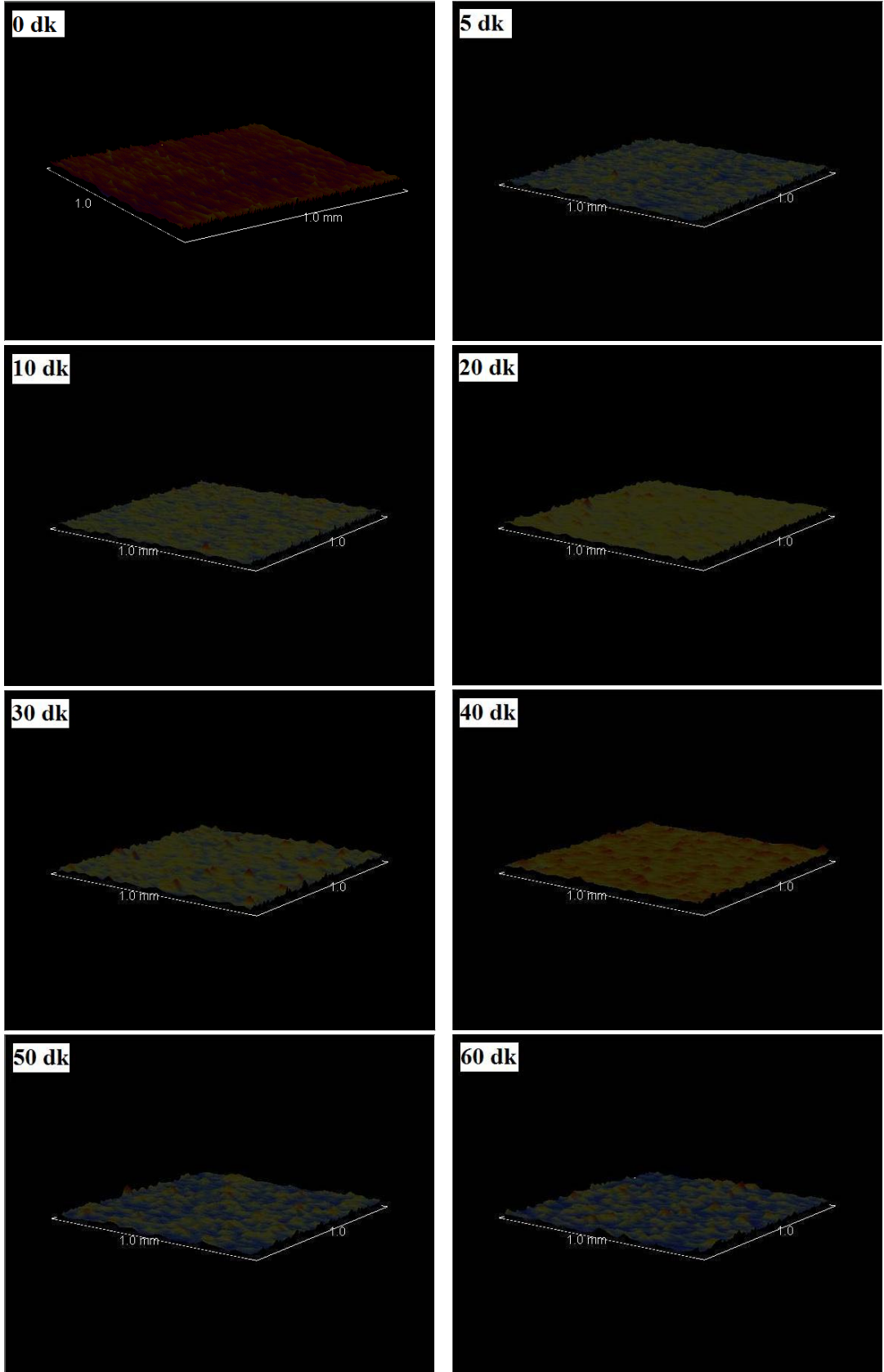
Şekil 8.21' de silikat içerikli 1 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde kaplanan numunelerin, akım yoğunluğu ve kaplama süresi arttıkça ortalama yüzey pürüzlülük değerlerinin arttığı görülmektedir. Silikat içerikli 1 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde kaplanan numunelerden en düşük ortalama yüzey pürüzlülüğü değeri  $0.060 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğunda 5 dakika süreyle kaplanan numunede, en yüksek ortalama yüzey pürüzlülüğü değeri de  $0.140 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğunda 60 dakika süreyle kaplanan numunede gözlenmiştir.

Şekil 8.22' de fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde kaplanan numunelerin, akım yoğunluğu ve kaplama süresi arttıkça ortalama yüzey pürüzlülük değerlerinin arttığı görülmektedir. Fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde kaplanan numunelerden en düşük ortalama yüzey pürüzlülüğü değeri  $0.060 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğunda 5 dakika süreyle kaplanan numunede, en yüksek ortalama yüzey pürüzlülüğü değeri de  $0.140 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğunda 50 dakika süreyle kaplanan numunede gözlenmiştir. Ancak fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde  $0.060 \text{ A/cm}^2$ ,  $0.085 \text{ A/cm}^2$  ve  $0.140 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluklarında 50 dakika süreyle kaplanan numunelerin ortalama yüzey pürüzlülüğü değerleri 60 dakika süreyle kaplanan numunelere kıyasla daha büyüktür. Kaplama kalınlığı maksimum değere ulaştıktan sonra oksit film ilk defa yarılarak şekillenir ve kalınlığın azalması ile sonuçlanan numune yüzeyinde büyük delikler görünür. Deney süresi daha da uzatılırsa oksit film ikinci kez yüzeyde şekillenir ve kaplama kalınlığı sürekli olarak azalır [Narulkar et al, 2007]. Kaplama kalınlığının azalmasına bağlı olarak kaplama yüzey pürüzlülüğü azalır.

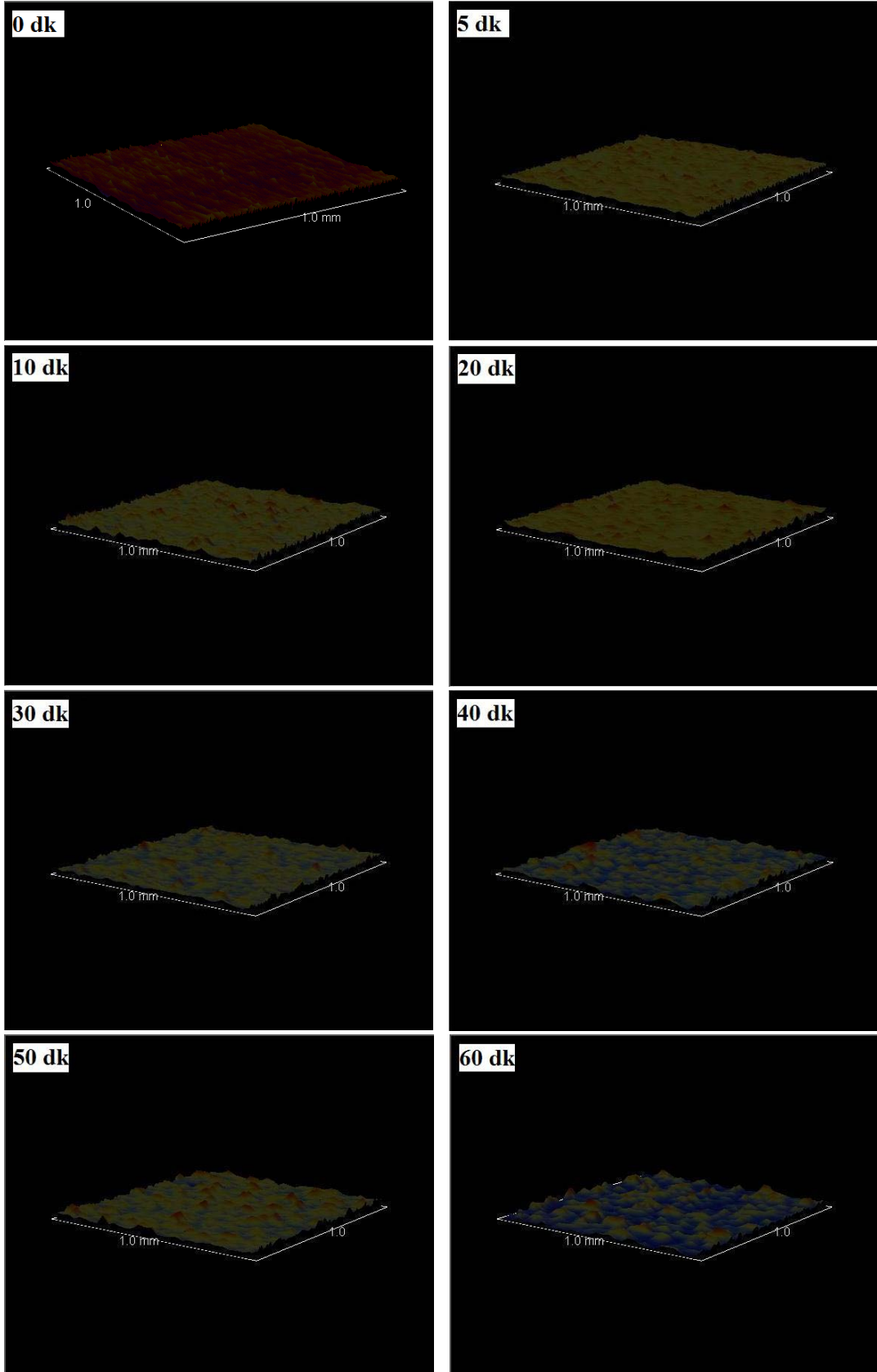
Fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde kaplanan numunelerin ortalama yüzey pürüzlülüğü değerleri silikat içerikli 1 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde kaplanan numunelere kıyasla daha yüksektir. Bu durum daha evvel belirtilen fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde kaplama kinetiğinin daha hızlı olması ve dolayısıyla kaplama kalınlığının daha yüksek olmasından kaynaklanır. Fakat fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde tüm akım yoğunluk değerlerinde 60 dakika süre ile kaplanan numunelerin ortalama yüzey pürüzlülük değerleri, silikat içerikli 1 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde tüm akım yoğunluk değerlerinde 60 dakika süre ile kaplanan numunelerin ortalama yüzey

pürüzlülük değerlerine kıyasla daha düşüktür. Bu durum daha önce belirtildiği gibi, fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde 60 dakika süreyle kaplanan numunelerin yüzeylerindeki kaplamaların kırılmasından kaynaklanan kaplama yüzey pürüzlülüğünün azalması olarak açıklanabilir.

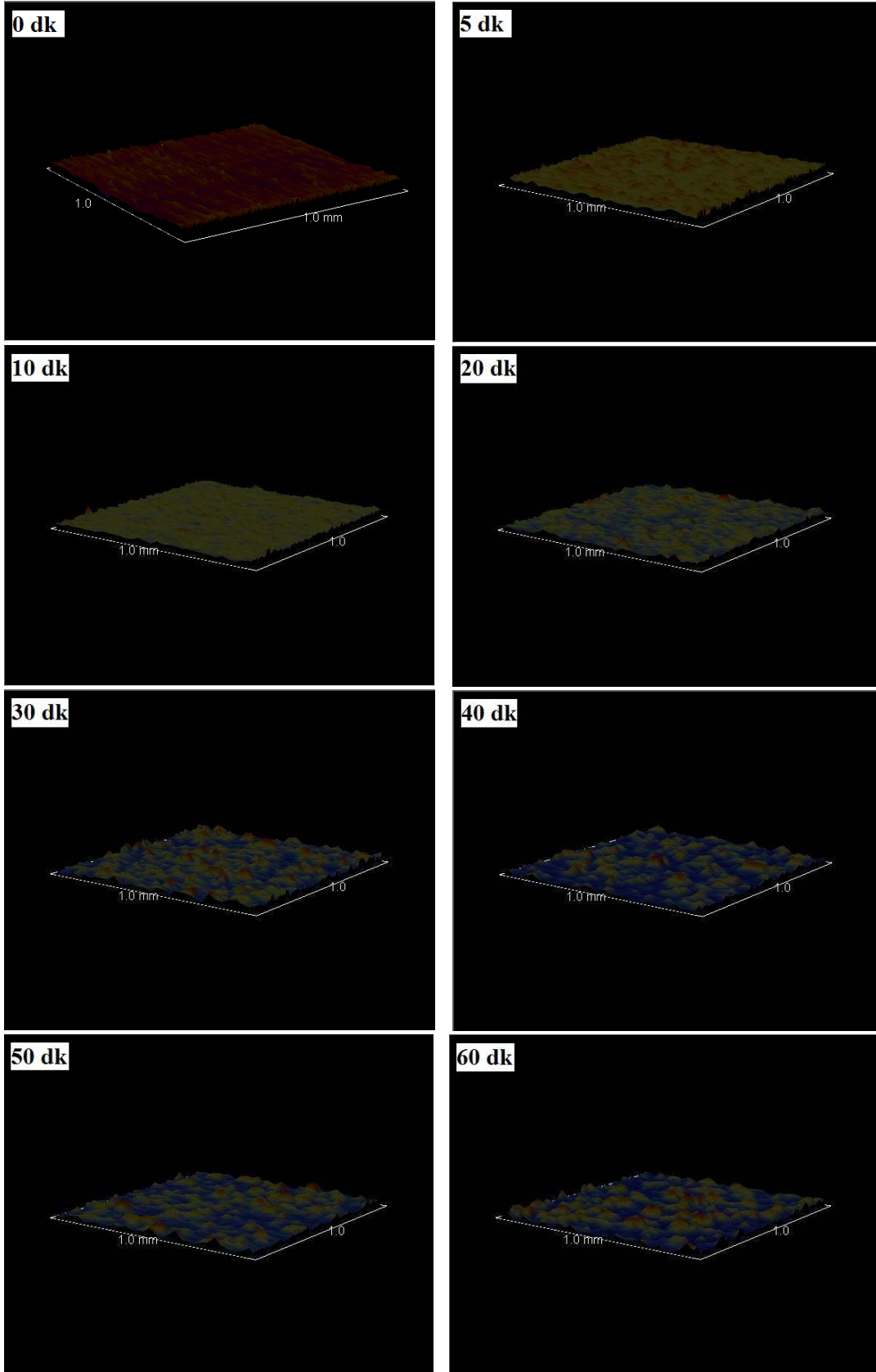
Şekil 8.23, Şekil 8.24 ve Şekil 8.25' de sırasıyla silikat içerikli 1 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde  $0.060 \text{ A/cm}^2$ ,  $0.085 \text{ A/cm}^2$  ve  $0.140 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluklarında kaplanan numunelerin, artan kaplama süresi ile yüzey morfolojilerinde meydana gelen değişimleri gösteren resimler verilmiştir. Şekil 8.26, Şekil 8.27 ve Şekil 8.28' de fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde  $0.060 \text{ A/cm}^2$ ,  $0.085 \text{ A/cm}^2$  ve  $0.140 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluklarında kaplanan numunelerin, artan kaplama süresi ile yüzey morfolojilerinde meydana gelen değişimleri gösteren resimler verilmiştir. Şekil 8.23, Şekil 8.24, Şekil 8.25, Şekil 8.26, Şekil 8.27 ve Şekil 8.28' deki yüzey resimleri incelendiğinde, her iki elektrolit çözeltisinde de artan akım yoğunluğu ve kaplama süresi ile yüzeyin kabalaştığı açıkça görülmektedir.



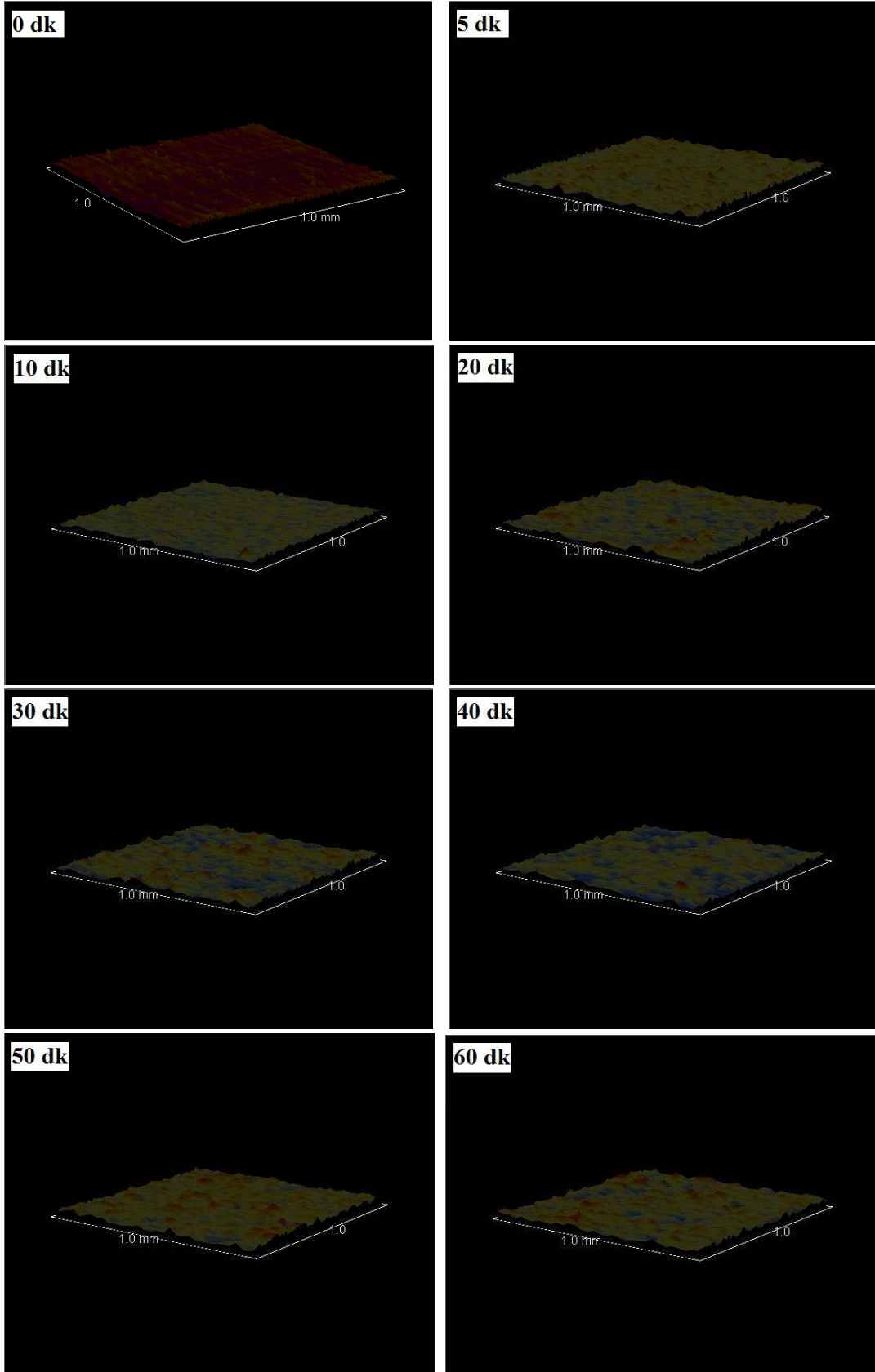
**Şekil 8.23.** Silikat içerikli 1 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde  $0,060 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğunda üretilen kaplamaların yüzey topografyalarını gösteren profilometre resimleri



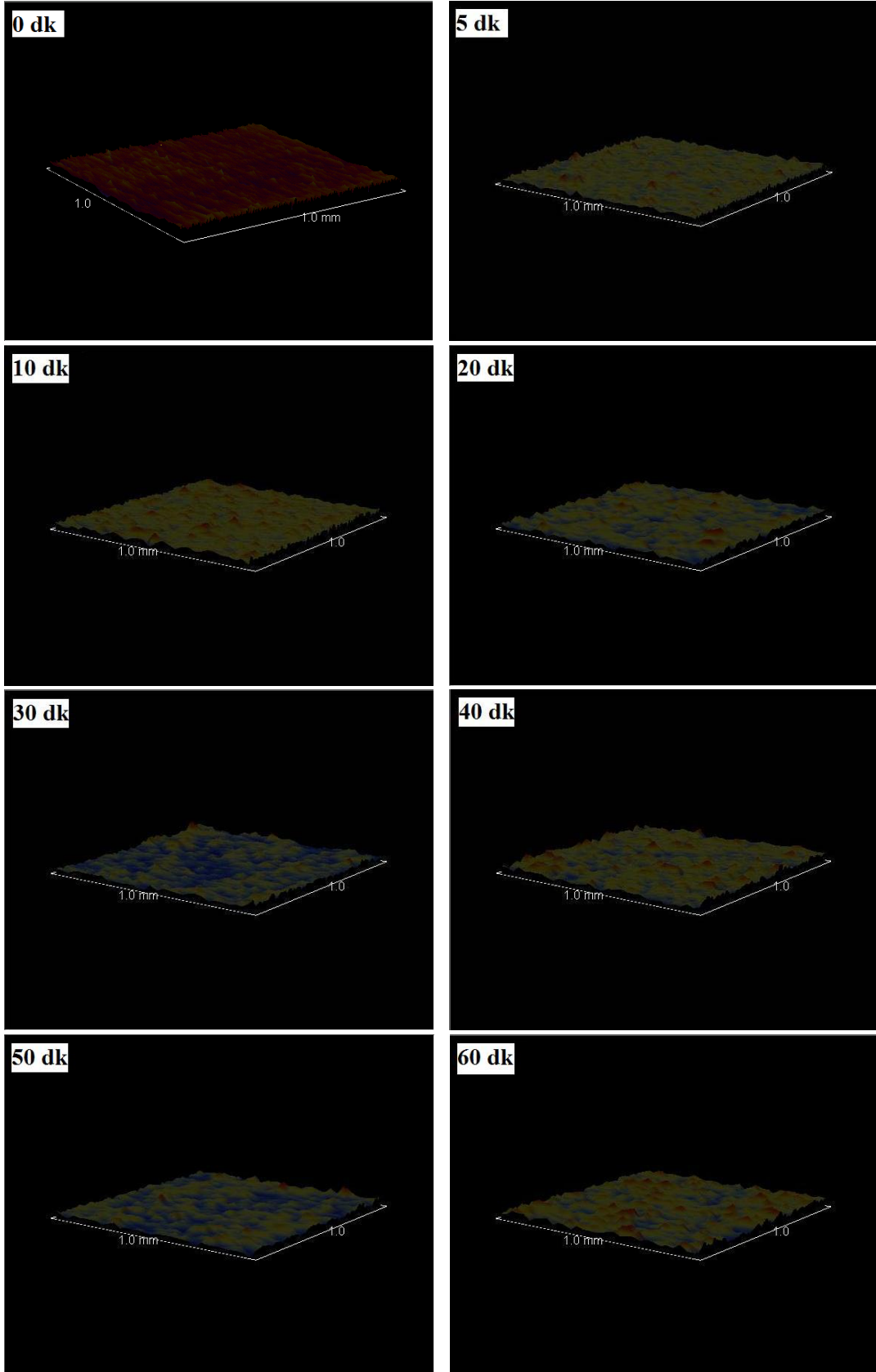
**Şekil 8.24.** Silikat içerikli 1 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde  $0,085 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğunda üretilen kaplamaların yüzey topografyalarını gösteren profilometre resimleri



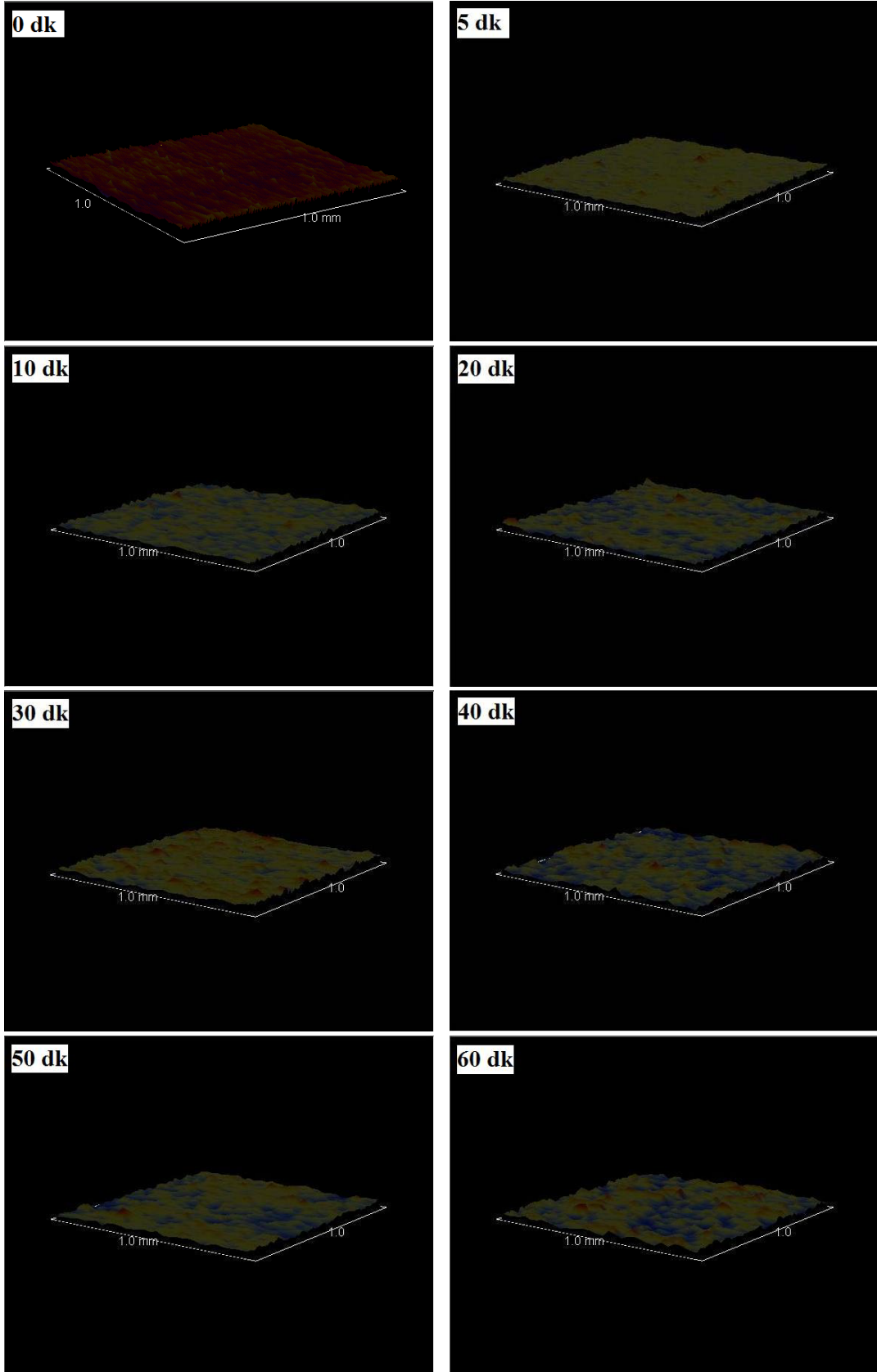
**Şekil 8.25.** Silikat içerikli 1 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde  $0,140 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğunda üretilen kaplamaların yüzey topografyalarını gösteren profilometre resimleri



**Şekil 8.26.** Fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde  $0,060 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğunda üretilen kaplamaların yüzey topografyalarını gösteren profilometre resimleri



**Şekil 8.27.** Fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde  $0,085 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğunda üretilen kaplamaların yüzey topografyalarını gösteren profilometre resimleri

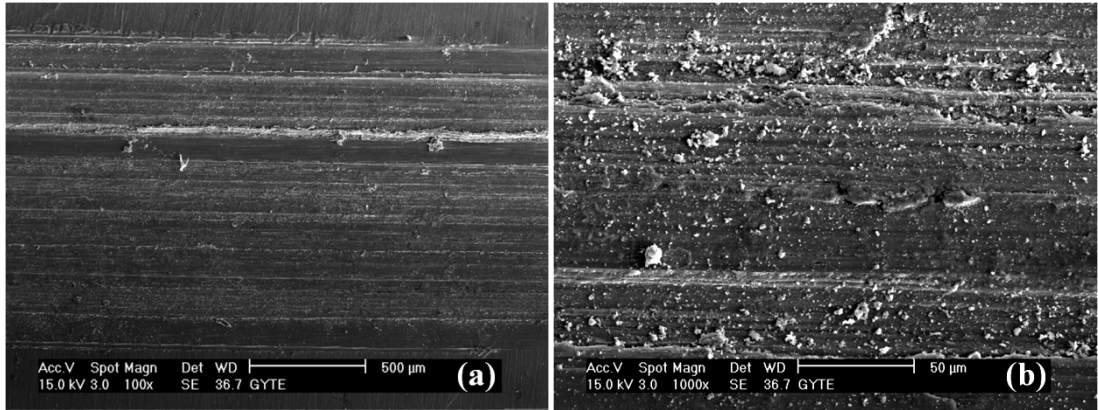


**Şekil 8.28.** Fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde  $0,140 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğunda üretilen kaplamaların yüzey topografyalarını gösteren profilometre resimleri

## 8.7. Aşınma Deneyi

Mikroark oksidasyon (MAO) yöntemiyle üretilen seramik kaplamaların ve kaplanmamış saf magnezyumun aşınma dirençlerini ölçmek amacıyla 6 mm çapında alümina ( $Al_2O_3$ ) bilye kullanılarak, 3 N yük altında ve 300 m boyunca kuru ortam koşullarında aşınma deneyleri yapılmıştır. Aşınma deneyleri, disk üzerinde bilye yöntemine göre çalışan salınım hareketli (reciprocating) aşınma test cihazında kuru sürtünme koşullarında gerçekleştirilmiştir. Test sonucunda ortalama sürtünme katsayısı bilgisayar vasıtasıyla doğrudan ölçülmüştür. Aşınma hacmi, kaplamaların aşınan yüzey profillerinden elde edilmiştir. Aşınma direncinin belirlenmesinde, daha önce bahsedilen kaplama faz yapısı ve kaplama sertlikleri oldukça fazla etkiye sahiptir. Aşınma sonuçlarının açıklanmasında bu özelliklerden daha detaylı biçimde yararlanılacaktır.

Saf magnezyum' a yapılan aşınma testi sonucunda aşınma oranı,  $6,426 \times 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{N.m}$  ve ortalama sürtünme katsayısı ( $\mu$ ), 0,383 olarak tespit edilmiştir. Saf magnezyum' a yapılan aşınma testi sonucunda, aşındırıcı bilye ( $Al_2O_3$ ) aşındırılan malzemedan (Mg) daha sert olduğu için, adhezif tipte aşınma görülür. Şekil 8.29' da saf magnezyum' un aşınma sonucu oluşan iz yapısı açıkça görülmektedir.



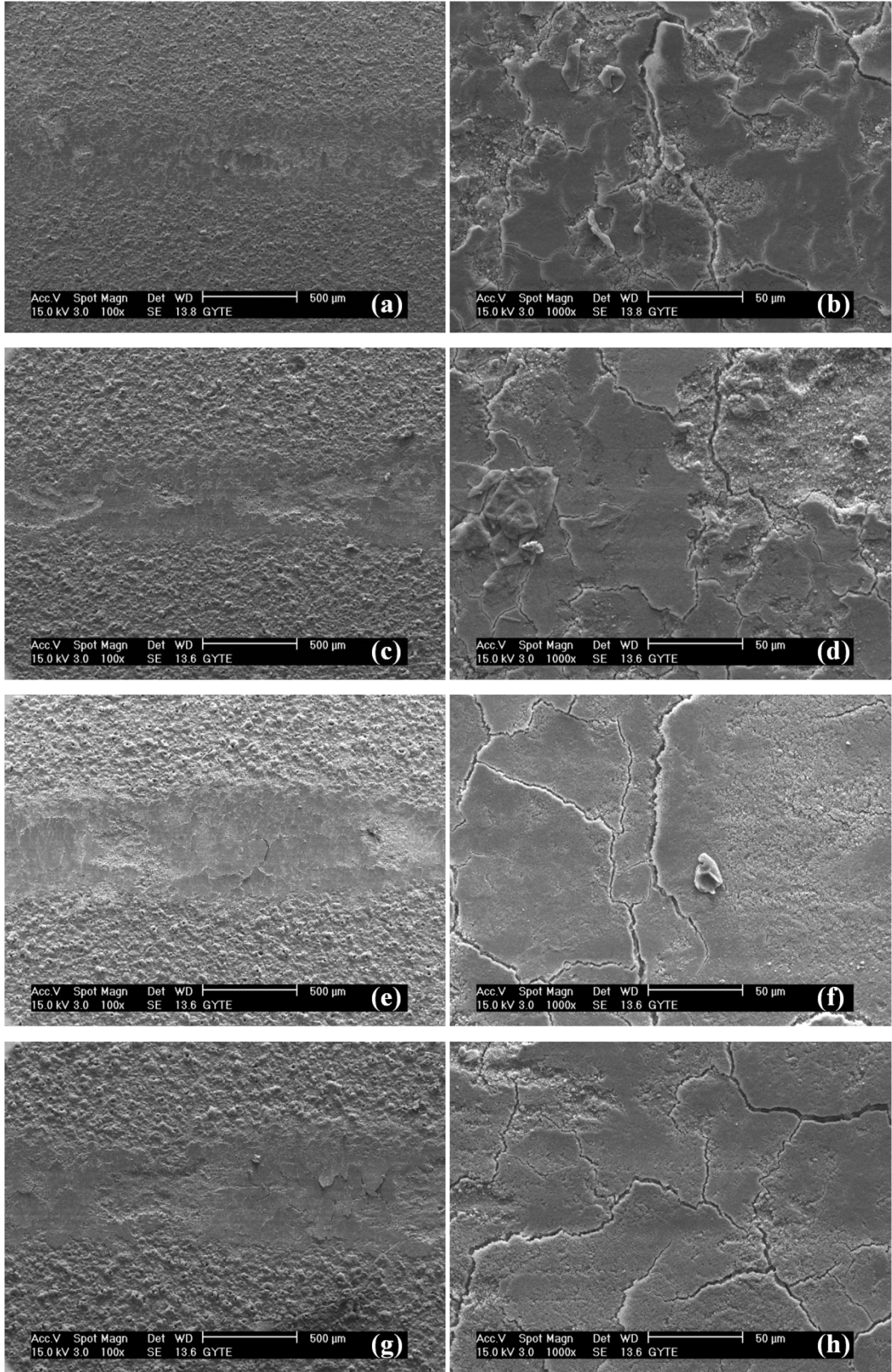
**Şekil 8.29.** Saf magnezyumun aşınma sonucu oluşan iz yapısının (a) 100x ve (b) 1000x büyütmelede çekilen SEM fotoğrafları

Mikroark oksidasyon yöntemiyle üretilen seramik kaplamaların yüzeyi oldukça pürüzlüdür. Öte yandan aşınan yüzeyler, ince kırıntı şeklindeki parçalarla pürüzsüzleştirilir. Aşınma izi içerisinde mikro çatlak yapıları vardır (bkz. Şekil 8.30, Şekil 8.31, Şekil 8.32, Şekil 8.33, Şekil 8.34 ve Şekil 8.35). Bu durumda aşınma mekanizmasının, abrasif ve mikro çatlakla ilişkili olduğu sonucu çıkarılır [Baxi et al, 2008]. MAO yöntemiyle üretilen kaplamalar yüksek sertlikleri ve mikro gözenekli yapılarından dolayı, magnezyum ve alaşımlarına kıyasla mükemmel bir aşınma direnci sağlarlar [Guo et al, 2009].

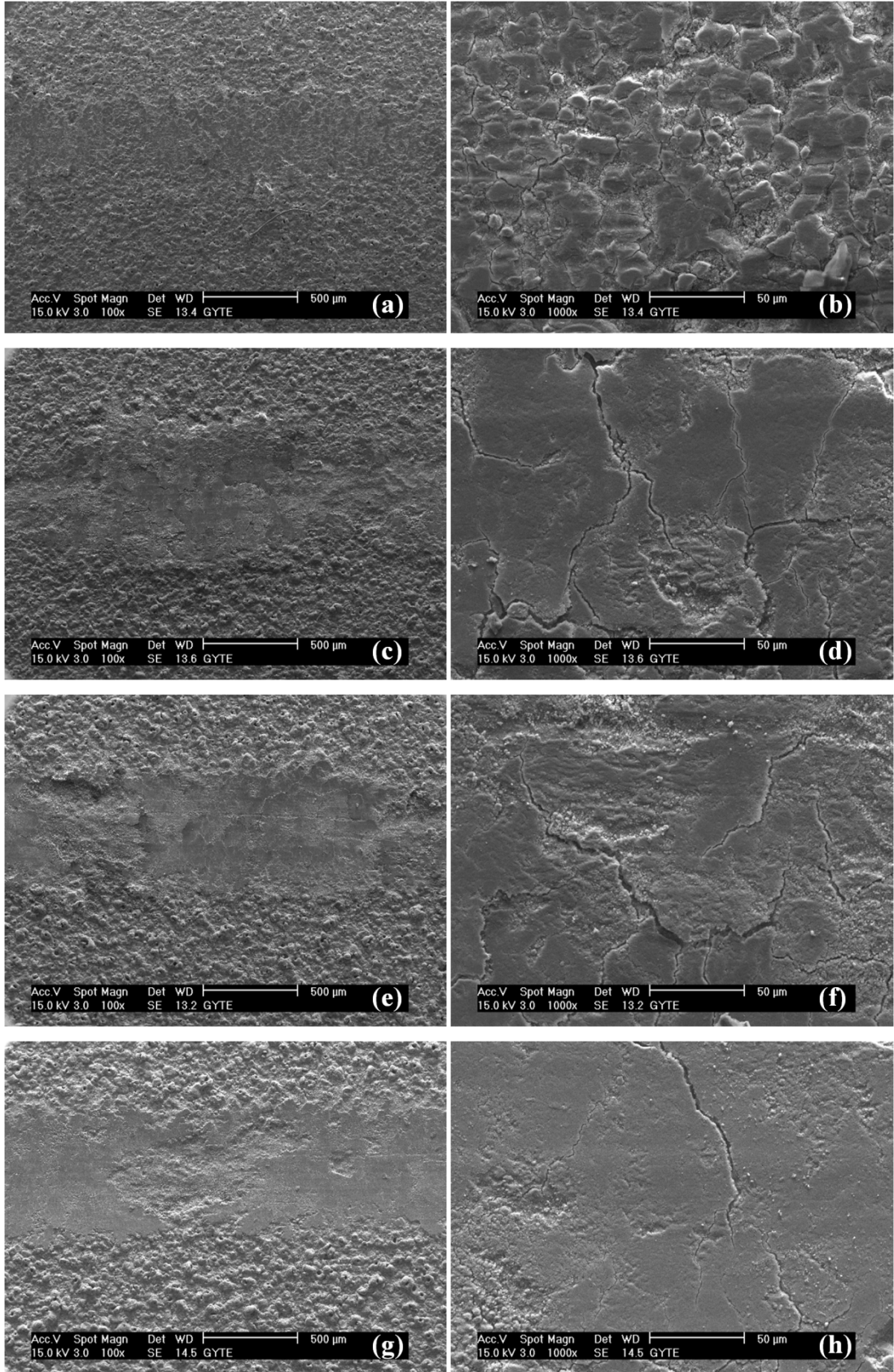
Şekil 8.34, Şekil 8.35 ve Şekil 8.36' da silikat içerikli 1 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde sırasıyla 0.060 A/cm<sup>2</sup>, 0.085 A/cm<sup>2</sup> ve 0.140 A/cm<sup>2</sup> akım yoğunluklarında; Şekil 8.37, Şekil 8.38 ve Şekil 8.39' da fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde sırasıyla 0.060 A/cm<sup>2</sup>, 0.085 A/cm<sup>2</sup> ve 0.140 A/cm<sup>2</sup> akım yoğunluklarında ve farklı kaplama sürelerinde üretilen kaplamaların, kuru ortam aşınma deneyi koşullarında 3 N yük altında oluşan yüzey SEM fotoğrafları verilmektedir. MAO kaplamaların dış yüzeyi nispeten düşük sertlik, oldukça pürüzlü, gözenekli ve gevşek bir yapıda olduğu için, aşınma sonucunda aşağıda gösterilen SEM fotoğraflarından görüldüğü üzere yoğun tabaka ortaya çıkar. Aşınma izi SEM fotoğraflarından da görüldüğü üzere, MAO kaplamalarda abrasif aşınma gözlenmiştir. Aşınma deneyi esnasında aşındırıcı bilye, pürüzlü kaplama yüzeyini kaldırır ve kopan parçacıklardan dolayı abrasif tipte aşınma gözlenir. Aşınma izi SEM fotoğrafları incelendiğinde yüzeyde çatlakların oluştuğu görülmektedir. Akım yoğunluğu ve kaplama süresinin artması ile kaplama yüzeyinde oluşan gözenekli ve pürüzlü tabaka artarak, aşınma sonucu daha büyük mikro çatlaklar oluşmaktadır. Ayrıca bazı kaplamalarda aşınma sonucu bölgesel olarak mikro çatlakların birleşerek kaplamaların kazınarak yüzeyden atıldığı kaplama hasarları oluşmaktadır.

Düşük akım yoğunluğu ve düşük kaplama sürelerinde üretilen kaplamaların aşınma sonucu yüzeylerinde oluşan mikro çatlaklar, küçük ve çok sayıdadır. Akım yoğunluğu ve kaplama süresinin artması ile kaplama sertliğinin artmasına bağlı olarak yapıda oluşan mikro çatlakların sayısında azalma gözlenmiş fakat mikro çatlaklar oldukça büyük ve geniş bir yapıdadır. Bu durum akım yoğunluğu ve kaplama süresinin artması ile kaplama sertliğinin artmasından kaynaklanmaktadır.

Aynı akım yoğunluğu ve kaplama sürelerinde üretilen kaplamalar için fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde üretilen kaplamaların sertlik değerleri silikat içerikli 1 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde üretilen kaplamalara kıyasla daha düşüktür (bkz. Bölüm 8.4). Bu yüzden fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde üretilen kaplamalar, silikat içerikli 1 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde üretilen kaplamalara kıyasla daha fazla aşınır. Sonuç olarak silikat içerikli 1 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde üretilen kaplamalara kıyasla fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde üretilen kaplamaların aşınma yüzeyleri daha geniş ve düzdür.

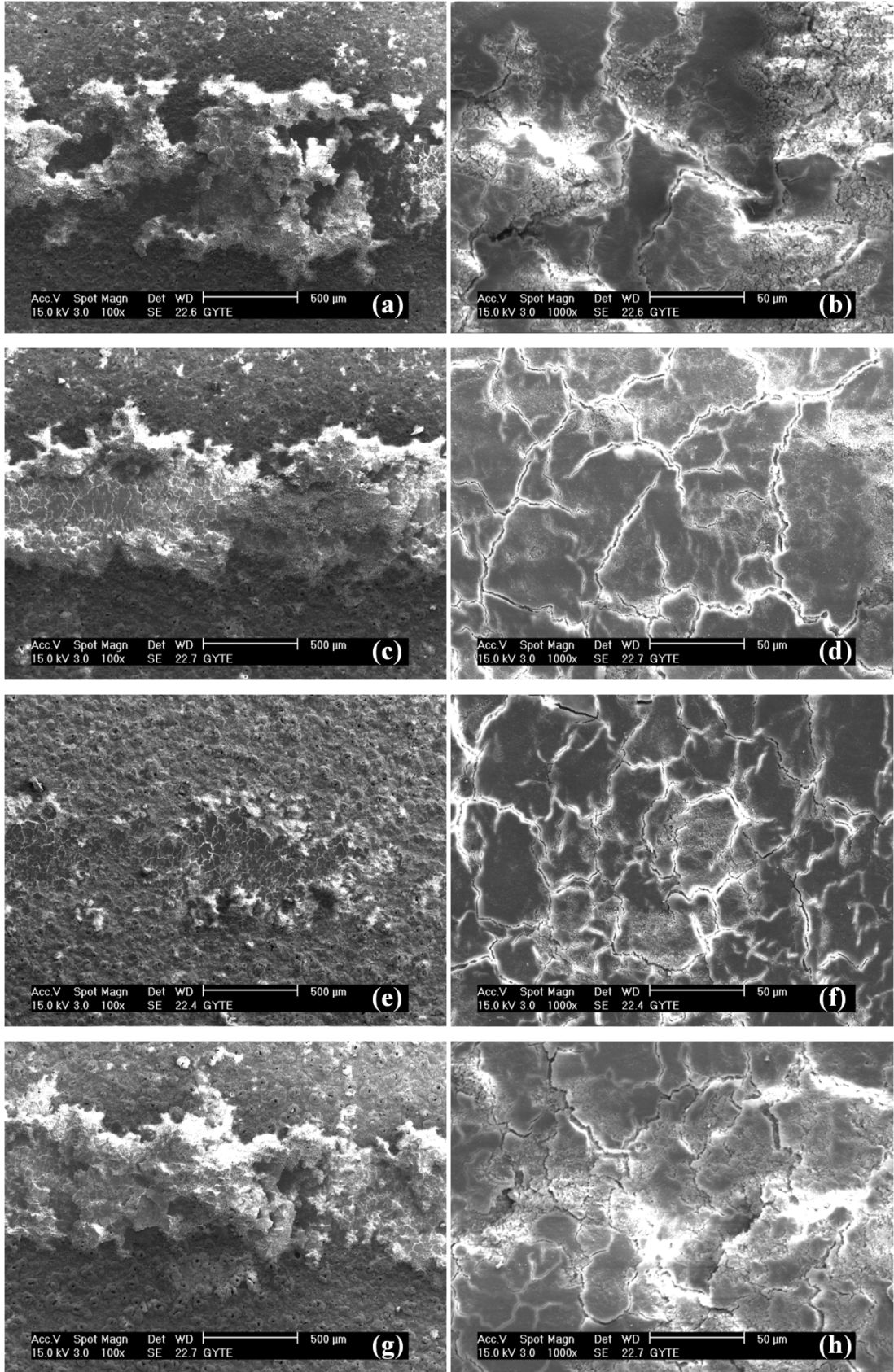


**Şekil 8.30.** Silikat içerikli 1 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde,  $0.060 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğunda, farklı sürelerde yapılan kaplamalara ait aşınma izi SEM fotoğrafları: (a) 30 dk, (c) 40 dk, (e) 50 dk, (g) 60 dk

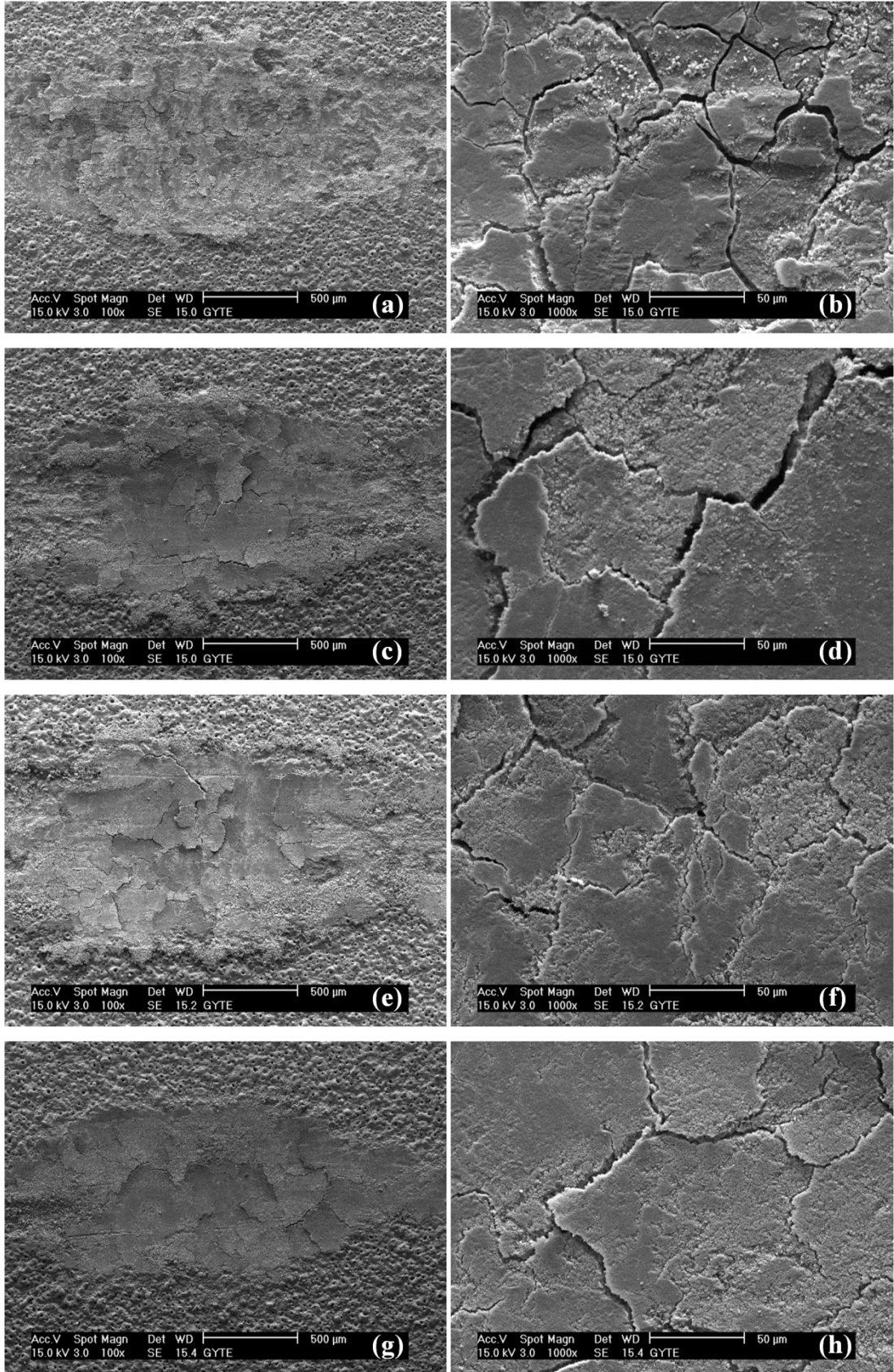


**Şekil 8.31.** Silikat içerikli 1 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde,  $0.085 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğunda, farklı sürelerde yapılan kaplamalara ait aşınma izi SEM fotoğrafları:

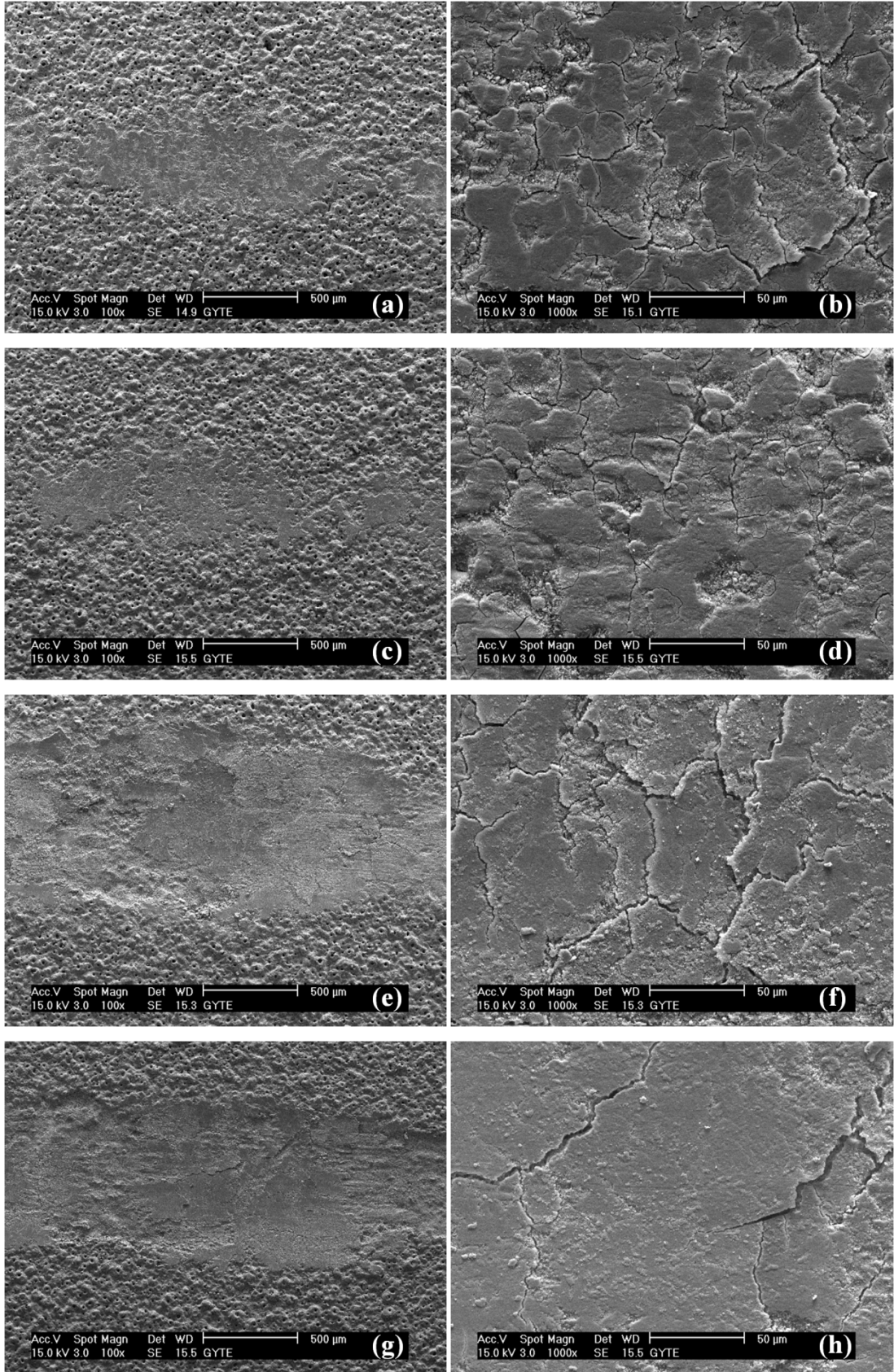
(a) 30 dk, (c) 40 dk, (e) 50 dk, (g) 60 dk



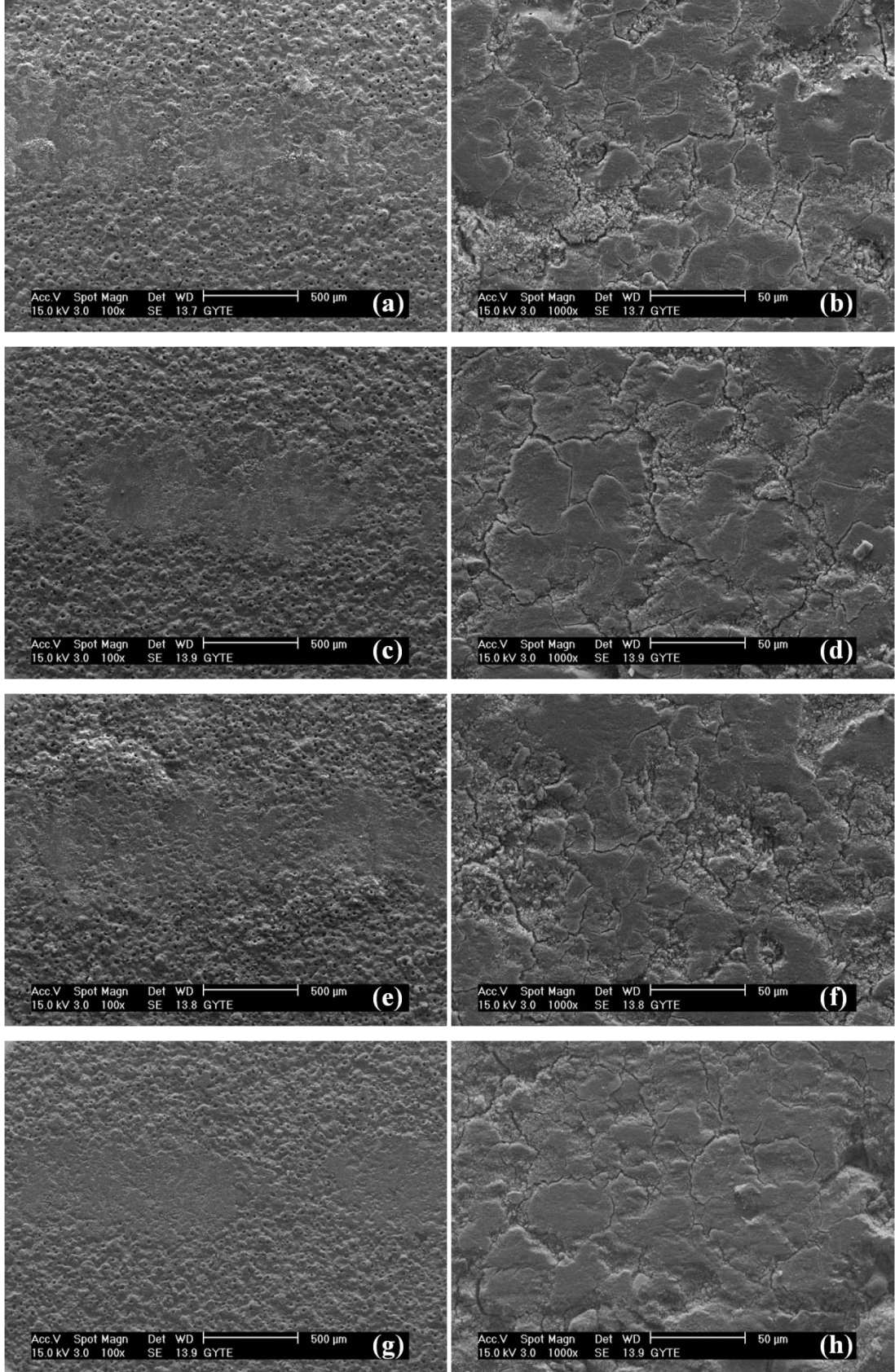
**Şekil 8.32.** Silikat içerikli 1 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde,  $0.140 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğunda, farklı sürelerde yapılan kaplamalara ait aşınma izi SEM fotoğrafları: (a) 30 dk, (c) 40 dk, (e) 50 dk, (g) 60 dk



**Şekil 8.33.** Fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde,  $0.060 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğunda, farklı sürelerde yapılan kaplamalara ait aşınma izi SEM fotoğrafları: (a) 30 dk, (c) 40 dk, (e) 50 dk, (g) 60 dk



**Şekil 8.34.** Fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde,  $0.085 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğunda, farklı sürelerde yapılan kaplamalara ait aşınma izi SEM fotoğrafları: (a) 30 dk, (c) 40 dk, (e) 50 dk, (g) 60 dk



**Şekil 8.35.** Fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde,  $0.140 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğunda, farklı sürelerde yapılan kaplamalara ait aşınma izi SEM fotoğrafları: (a) 30 dk, (c) 40 dk, (e) 50 dk, (g) 60 dk

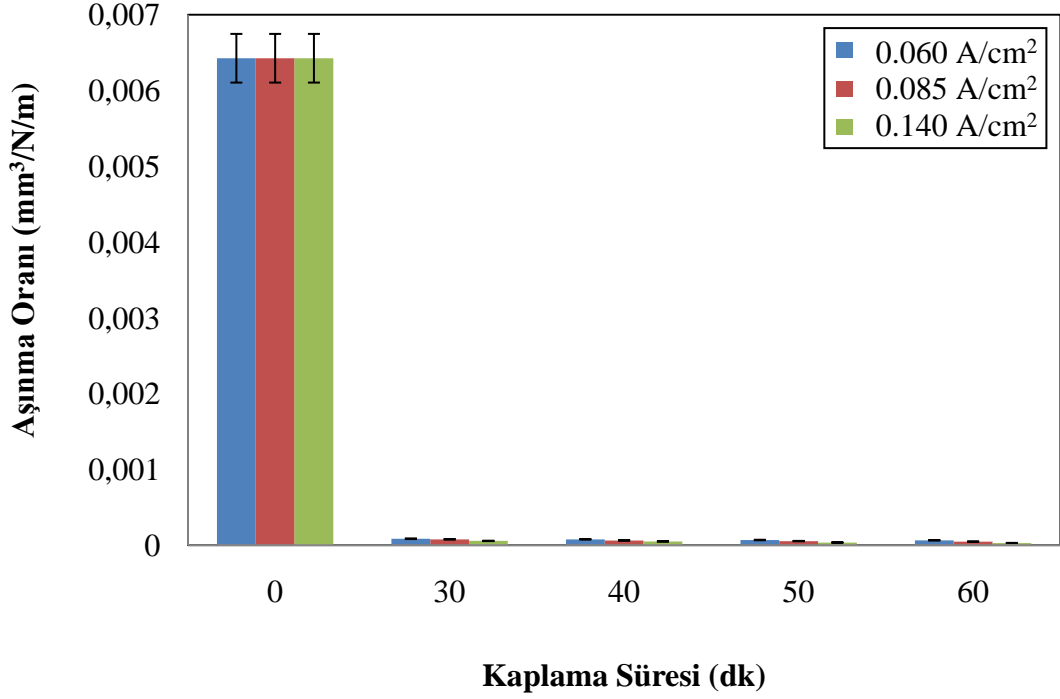
Mikroark oksidasyon (MAO) yöntemiyle silikat içerikli 1 no' lu ve fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltileri içerisinde, farklı akım yoğunlukları ( $0.060 \text{ A/cm}^2$ ,  $0.085 \text{ A/cm}^2$  ve  $0.140 \text{ A/cm}^2$ ) ve kaplama sürelerinde (30 dk, 40 dk, 50 dk ve 60 dk) üretilen seramik kaplamalara ve kaplanmamış numunelere ait aşınma oranının değişimi sırasıyla Şekil 8.36 ve Şekil 8.37' de verilmektedir. Silikat içerikli 1 no' lu ve fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltileri içerisinde farklı akım yoğunluğu ve kaplama sürelerinde üretilen seramik kaplamalara ait aşınma oranı değerleri sırasıyla Tablo 8.15 ve Tablo 8.16' da verilmektedir.

Silikat içerikli 1 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde üretilen kaplamalara yapılan aşınma testi sonucunda, artan akım yoğunluğu ve kaplama süresi ile birlikte aşınma oranının azaldığı görülmektedir. Silikat içerikli 1 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde üretilen kaplamalarda; en yüksek aşınma oranı  $0.060 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğunda, 30 dk süre ile üretilen kaplamalarda  $0,0851 \times 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{N.m}$  ve en düşük aşınma oranı  $0.140 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğunda, 60 dk süre ile üretilen kaplamalarda  $0,0289 \times 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{N.m}$  olarak bulunmuştur. Saf magnezyum' a kıyasla silikat içerikli 1 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde üretilen kaplamaların aşınma direncinin önemli oranda arttırıldığı sonucuna varılmıştır. Silikat içerikli 1 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde üretilen kaplamalarda, akım yoğunluğu ve kaplama süresi arttıkça yapıda bulunan  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  (Forsterite) ve  $\text{MgO}$  (Periclase) fazlarının miktarı artmakta ve kaplamadaki  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  (Forsterite) fazı aşınmaya karşı direnci arttırmaktadır. Ayrıca artan akım yoğunluğu ve kaplama süresi kaplamada bulunan  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  (Forsterite) fazının miktarının arttırarak, kaplama sertliğini arttırmakta ve dolayısıyla aşınma oranı gittikçe azalmaktadır.

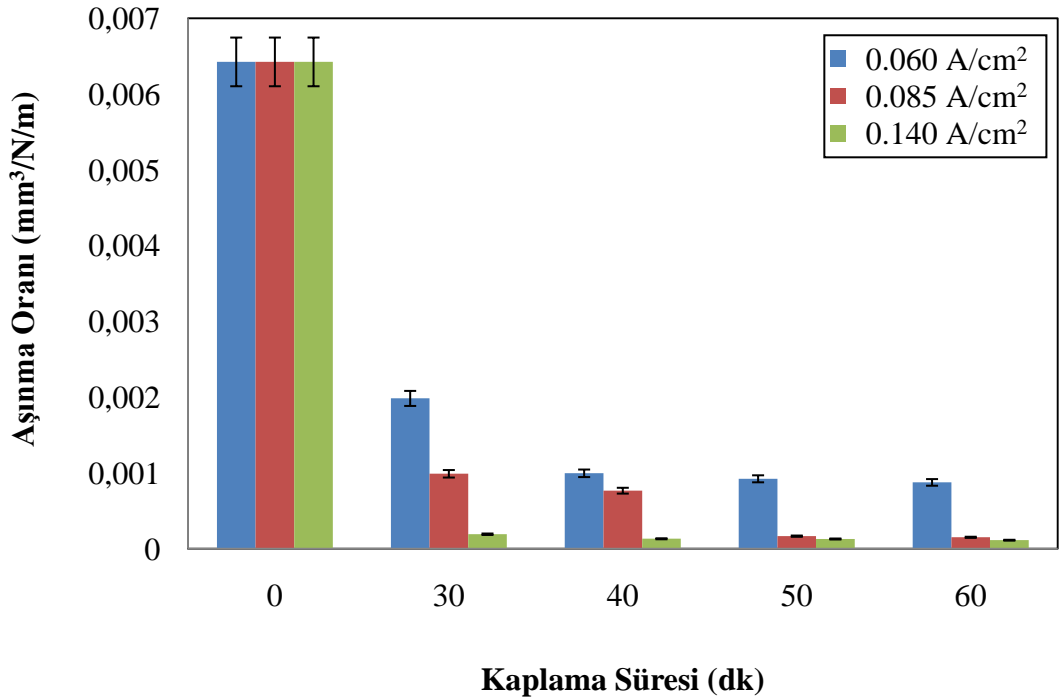
Fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde üretilen kaplamalara yapılan aşınma testi sonucunda, artan akım yoğunluğu ve kaplama süresi ile birlikte aşınma oranının azaldığı görülmektedir. Fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde üretilen kaplamalarda; en yüksek aşınma oranı  $0.060 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğunda, 30 dk süre ile üretilen kaplamalarda  $1,985 \times 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{N.m}$  ve en düşük aşınma oranı  $0.140 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğunda, 60 dk süre ile üretilen kaplamalarda  $0,114 \times 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{N.m}$  olarak bulunmuştur. Saf magnezyum' a kıyasla fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde üretilen kaplamaların aşınma direnci, silikat

içerikli 1 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde üretilen kaplamaların aşınma direnci kadar yüksek olmasa da önemli ölçüde artırılmıştır. Fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde üretilen kaplamalarda, akım yoğunluğu ve kaplama süresi arttıkça yapıda bulunan  $Mg_3(PO_4)_2$  (Farringtonite) ve MgO (Periclase) fazlarının miktarı artmakta ve kaplamadaki bu fazların miktarının artması, aşınma direncini arttırmaktadır. Ayrıca artan akım yoğunluğu ve kaplama süresi ile kaplama sertliği artar ve aşınma oranı azalır.

Mikroark oksidasyon (MAO) yöntemiyle aynı akım yoğunluğu ve kaplama sürelerinde silikat içerikli 1 no' lu ve fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltileri içerisinde üretilen kaplamaların aşınma oranları incelendiğinde, silikat içerikli 1 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde üretilen kaplamaların daha az aşındıkları görülür. Bu durum silikat içerikli 1 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde üretilen kaplamaların yapısında bulunan  $Mg_2SiO_4$  (Forsterite) fazından kaynaklanmaktadır.  $Mg_2SiO_4$  fazı, kaplama yapısının sertliğini artırarak aşınmaya karşı daha dirençli bir yapı sağlar. Silikat içerikli 1 no' lu elektrolit içerisinde üretilen kaplamaların yapısı daha sert ve daha yoğun (bkz. Bölüm 8.3.2) bir yapıda olduğu için, aşınmaya karşı daha dirençli bir yapı özelliği sağlar [Liang et all, 2007]. Sonuç olarak; aynı akım yoğunluğu ve kaplama sürelerinde üretilen kaplamalar için, silikat içerikli 1 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde üretilen kaplamalar fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde üretilen kaplamalara kıyasla aşınmaya karşı daha dirençlidir.



**Şekil 8.36.** 1 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde farklı akım yoğunluklarında ve kaplama sürelerinde üretilen kaplamaların aşınma oranlarının değişimi



**Şekil 8.37.** 2 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde farklı akım yoğunluklarında ve kaplama sürelerinde üretilen kaplamaların aşınma oranlarının değişimi

**Tablo 8.15.** Silikat içerikli 1 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde farklı akım yoğunlukları ( $0.060 \text{ A/cm}^2$ ,  $0.085 \text{ A/cm}^2$  ve  $0.140 \text{ A/cm}^2$ ) ve kaplama sürelerinde (30dk, 40 dk, 50 dk ve 60 dk) üretilen kaplamaların ve kaplamasız saf Mg' nin aşınma oranları

Elektrolit	Kaplama Süresi (dk)	Aşınma Oranı ( $\text{mm}^3/\text{N/m}$ )		
		$0,060 \text{ A/cm}^2$	$0,085 \text{ A/cm}^2$	$0,140 \text{ A/cm}^2$
Silikat içerikli 1 No' lu elektrolit Çözeltisi	0	0,006426	0,006426	0,006426
	30	0,00008508	0,00007698	0,00005644
	40	0,00007725	0,00006248	0,0000496
	50	0,00006817	0,00005392	0,00003517
	60	0,00006428	0,00004698	0,00002891

**Tablo 8.16.** Fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde farklı akım yoğunlukları ( $0.060 \text{ A/cm}^2$ ,  $0.085 \text{ A/cm}^2$  ve  $0.140 \text{ A/cm}^2$ ) ve kaplama sürelerinde (30dk, 40 dk, 50 dk ve 60 dk) üretilen kaplamaların ve kaplamasız saf Mg' nin aşınma oranları

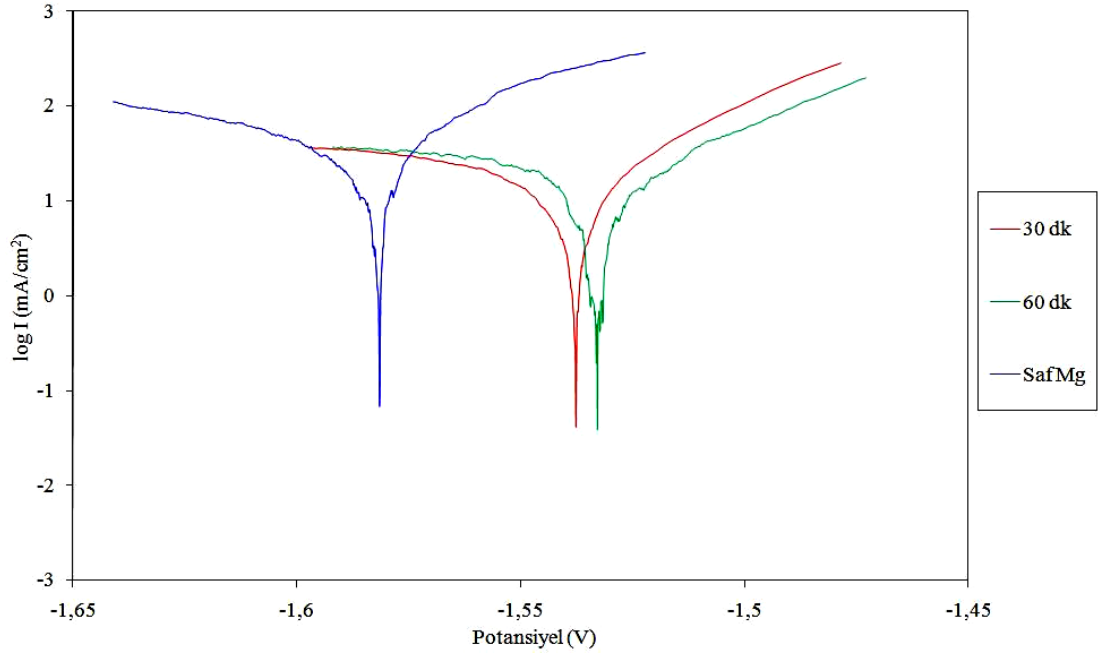
Elektrolit	Kaplama Süresi (dk)	Aşınma Oranı ( $\text{mm}^3/\text{N/m}$ )		
		$0,060 \text{ A/cm}^2$	$0,085 \text{ A/cm}^2$	$0,140 \text{ A/cm}^2$
Fosfat içerikli 2 No' lu elektrolit Çözeltisi	0	0,006426	0,006426	0,006426
	30	0,001985	0,0009904	0,0001927
	40	0,0009968	0,0007674	0,0001327
	50	0,0009242	0,0001672	0,0001299
	60	0,0008767	0,0001522	0,0001139

## 8.8. Korozyon

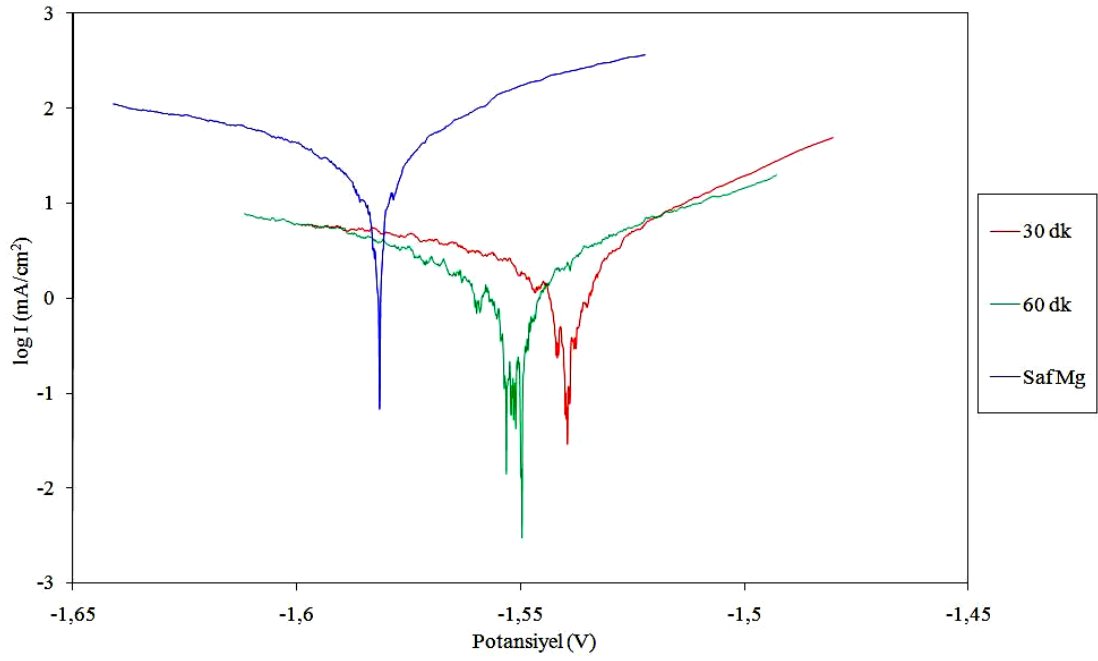
Kaplanmamış saf magnezyum ve silikat içerikli 1 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde farklı akım yoğunluğu ( $0.060 \text{ A/cm}^2$ ,  $0.085 \text{ A/cm}^2$  ve  $0.140 \text{ A/cm}^2$ ) ve kaplama sürelerinde (30 dk ve 60 dk) üretilen kaplamalara ait tafel ekstrapolasyon eğrileri Şekil 8.38' de verilmiştir. Kaplanmamış saf magnezyum ve fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde farklı akım yoğunluğu ( $0.060 \text{ A/cm}^2$ ,  $0.085 \text{ A/cm}^2$  ve  $0.140 \text{ A/cm}^2$ ) ve kaplama sürelerinde (30 dk ve 60 dk) üretilen kaplamalara ait tafel ekstrapolasyon eğrileri Şekil 8.39' da verilmiştir. Korozyon potansiyelleri  $1 \text{ mV/s}$  hızda alınmış ve  $0.42 \text{ M NaCl}$  çözeltisinde 1 saat bekletildikten sonra potansiyel eğrileri elde edilmiştir.

Tablo 8.17, Tablo 8.18 ve Tablo 8.19' da sırasıyla farklı akım yoğunluğu ve kaplama sürelerinde silikat içerikli 1 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde, Tablo 8.20, Tablo 8.21 ve Tablo 8.22' de sırasıyla farklı akım yoğunluğu ve kaplama sürelerinde fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde kaplanmış magnezyum numunelerin kaplama kalınlıkları, korozyon akım yoğunlukları ( $i_{kor}$ ), korozyon potansiyelleri ( $E_{kor}$ ), polarizasyon direnci ( $R_p$ ), anodik ( $\beta_a$ ) ve katodik tafel eğimleri ( $\beta_k$ ) verilmiştir.

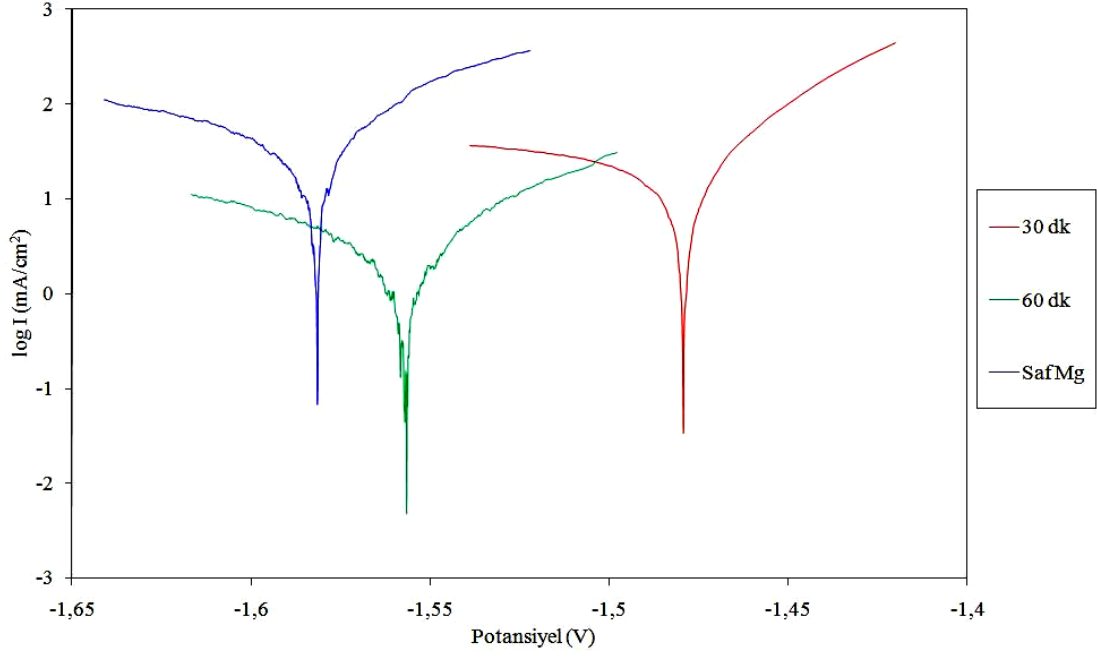
Kaplanmış numunelerin korozyon potansiyeli ve korozyon akım yoğunluğu kaplamaların korozyon koruma özelliklerini karakterize etmekte çok sık bir şekilde kullanılır. Kaplamaların yüksek korozyon potansiyeli ve düşük korozyon akım yoğunluğu kaplamaların düşük korozyon hızına ve iyi korozyon direncine sahip olduğunu gösterir [Polat, 2008]. Artan akım yoğunluğu ve kaplama süresi ile birlikte doğrusal olarak değişmemesine rağmen, MAO kaplamalara genel olarak bakıldığında altlık metale kıyasla korozyon dirençleri önemli ölçüde arttırılmıştır. Saf magnezyuma kıyasla silikat içerikli 1 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde üretilen kaplamaların korozyon dirençleri, 2 ila 32 kat arasında arttırılmıştır. Saf magnezyuma kıyasla fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde üretilen kaplamaların korozyon dirençleri, 2 ila 7 kat arasında arttırılmıştır.



(a)



(b)



(c)

**Şekil 8.38.** Silikat içerikli 1 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde farklı akım yoğunluğu ve kaplama sürelerinde üretilen seramik kaplamalara ve kaplanmamış magnezyuma ait tafel ekstrapolasyon eğrileri (a)  $0.060 \text{ A/cm}^2$ , (b)  $0.085 \text{ A/cm}^2$  ve (c)  $0.140 \text{ A/cm}^2$

**Tablo 8.17.** Silikat içerikli 1 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde 0.060 A/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğunda kaplanan numunelerin 0.42 M NaCl çözeltisi içerisinde, 1 mV/sn tarama hızında, 25 °C' de alınan polarizasyon eğrilerinden elde edilen korozyon parametreleri

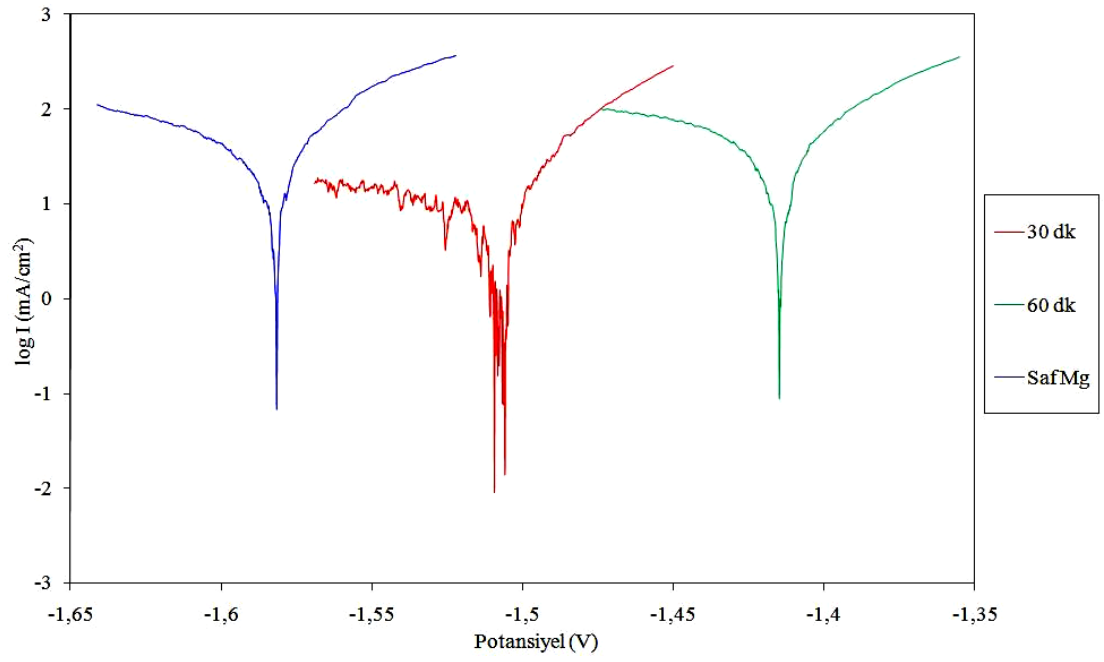
Kaplama Süresi (dk)	Kaplama Kalınlığı (μm)	E <sub>kor</sub> (mV)	R <sub>p</sub> (Ω.cm <sup>2</sup> )	i <sub>kor</sub> (μA/cm <sup>2</sup> )	β <sub>a</sub> (mV)	β <sub>k</sub> (mV)	Korozyon (μm/yıl)
0	0	-1581.5	484.18	64.9188	76.3	-309.5	1481.0
30	27.4	-1537.8	921.64	15.2901	44.6	-137.7	348.8
60	51.9	-1532.6	285.92	13.6513	51.2	-108.7	311.4

**Tablo 8.18.** Silikat içerikli 1 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde 0.085 A/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğunda kaplanan numunelerin 0.42 M NaCl çözeltisi içerisinde, 1 mV/sn tarama hızında, 25 °C' de alınan polarizasyon eğrilerinden elde edilen korozyon parametreleri

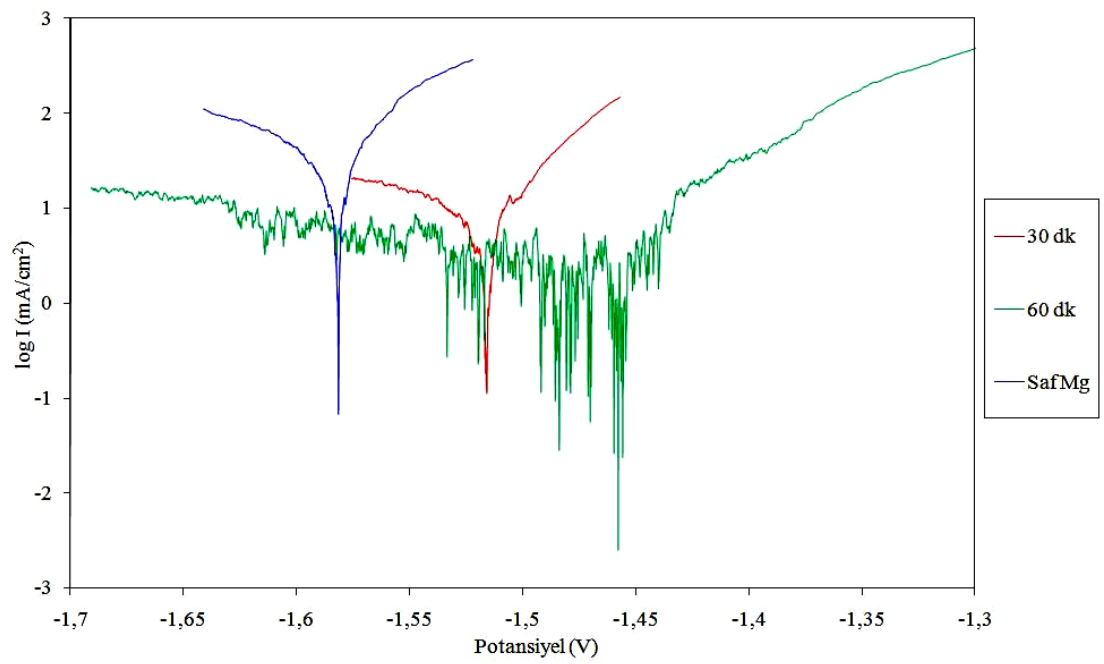
Kaplama Süresi (dk)	Kaplama Kalınlığı (μm)	E <sub>kor</sub> (mV)	R <sub>p</sub> (Ω.cm <sup>2</sup> )	i <sub>kor</sub> (μA/cm <sup>2</sup> )	β <sub>a</sub> (mV)	β <sub>k</sub> (mV)	Korozyon (μm/yıl)
0	0	-1581.5	484.18	64.9188	76.3	-309.5	1481.0
30	35.4	-1538.9	1980	2.5934	44.5	-160	59.16
60	65.8	-1552.9	-1407.16	2.0637	62.1	-102.7	47.07

**Tablo 8.19.** Silikat içerikli 1 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde 0.140 A/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğunda kaplanan numunelerin 0.42 M NaCl çözeltisi içerisinde, 1 mV/sn tarama hızında, 25 °C' de alınan polarizasyon eğrilerinden elde edilen korozyon parametreleri

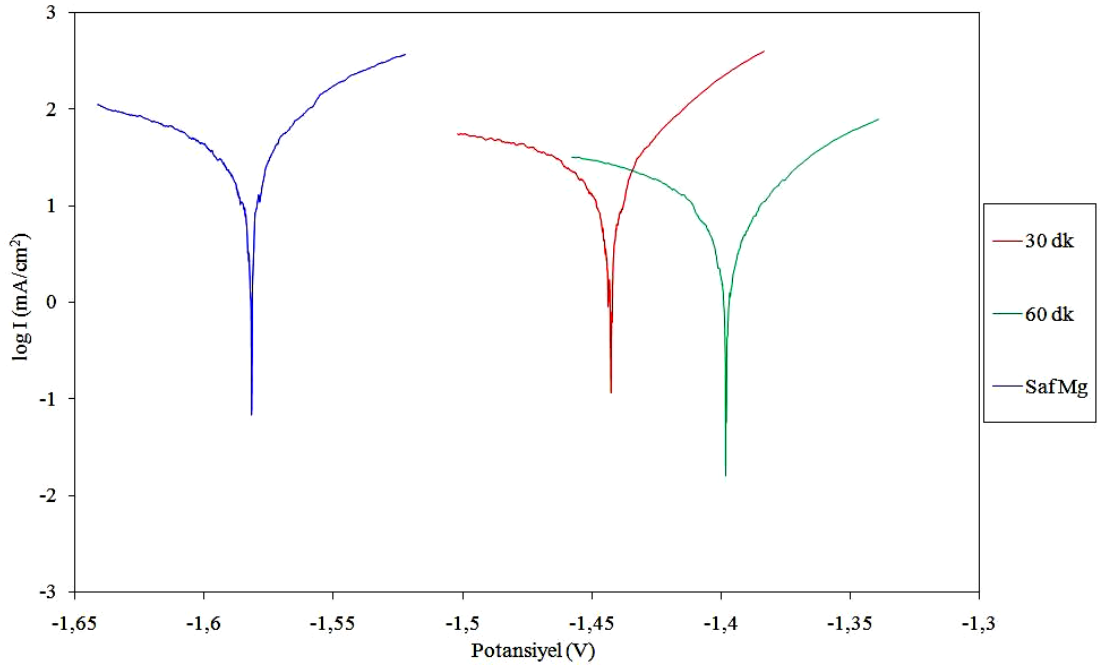
Kaplama Süresi (dk)	Kaplama Kalınlığı (μm)	E <sub>kor</sub> (mV)	R <sub>p</sub> (Ω.cm <sup>2</sup> )	i <sub>kor</sub> (μA/cm <sup>2</sup> )	β <sub>a</sub> (mV)	β <sub>k</sub> (mV)	Korozyon (μm/yıl)
0	0	-1581.5	484.18	64.9188	76.3	-309.5	1481.0
30	47,5	-1479.4	775.02	26.9523	47.2	-433.7	614.8
60	73,5	-1556.7	-5778.98	4.4818	74.1	-155.1	102.2



(a)



(b)



(c)

**Şekil 8.39.** Fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde farklı akım yoğunluğu ve kaplama sürelerinde üretilen seramik kaplamalara ve kaplanmamış magnezyuma ait tafel ekstrapolasyon eğrileri (a)  $0.060 \text{ A/cm}^2$ , (b)  $0.085 \text{ A/cm}^2$  ve (c)  $0.140 \text{ A/cm}^2$

**Tablo 8.20.** Fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde  $0.060 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğunda kaplanan numunelerin  $0.42 \text{ M NaCl}$  çözeltisi içerisinde,  $1 \text{ mV/sn}$  tarama hızında,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ' de alınan polarizasyon eğrilerinden elde edilen korozyon parametreler

Kaplama Süresi (dk)	Kaplama Kalınlığı ( $\mu\text{m}$ )	$E_{\text{kor}}$ (mV)	$R_p$ ( $\Omega.\text{cm}^2$ )	$i_{\text{kor}}$ ( $\mu\text{A/cm}^2$ )	$\beta_a$ (mV)	$\beta_k$ (mV)	Korozyon ( $\mu\text{m/yıl}$ )
0	0	-1581.5	484.18	64.9188	76.3	-309.5	1481.0
30	44,5	-1509.6	64.12	11.1095	36.7	-264.4	253.4
60	63,8	-1414.9	296.99	49.6968	66.4	-187.6	1133

**Tablo 8.21.** Fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde  $0.085 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğunda kaplanan numunelerin  $0.42 \text{ M NaCl}$  çözeltisi içerisinde,  $1 \text{ mV/sn}$  tarama hızında,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ' de alınan polarizasyon eğrilerinden elde edilen korozyon parametreler

Kaplama Süresi (dk)	Kaplama Kalınlığı ( $\mu\text{m}$ )	$E_{\text{kor}}$ (mV)	$R_p$ ( $\Omega.\text{cm}^2$ )	$i_{\text{kor}}$ ( $\mu\text{A/cm}^2$ )	$\beta_a$ (mV)	$\beta_k$ (mV)	Korozyon ( $\mu\text{m/yıl}$ )
0	0	-1581.5	484.18	64.9188	76.3	-309.5	1481.0
30	59,4	-1516.3	1330	10.3861	50.4	-190.7	236.9
60	80,4	-1492.5	-218.88	9.4284	111.8	-798.1	215.0

**Tablo 8.22.** Fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde  $0.140 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğunda kaplanan numunelerin  $0.42 \text{ M NaCl}$  çözeltisi içerisinde,  $1 \text{ mV/sn}$  tarama hızında,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ' de alınan polarizasyon eğrilerinden elde edilen korozyon parametreler

Kaplama Süresi (dk)	Kaplama Kalınlığı ( $\mu\text{m}$ )	$E_{\text{kor}}$ (mV)	$R_p$ ( $\Omega.\text{cm}^2$ )	$i_{\text{kor}}$ ( $\mu\text{A/cm}^2$ )	$\beta_a$ (mV)	$\beta_k$ (mV)	Korozyon ( $\mu\text{m/yıl}$ )
0	0	-1581.5	484.18	64.9188	76.3	-309.5	1481.0
30	74,8	-1442.8	59.24	33.7318	53.6	-265.3	769.5
60	88	-1398.0	1770	13.3465	74.8	-146.3	304.4

Her iki elektrolit çözeltisi içerisinde üretilen kaplamaların korozyon dirençleri, kaplanmamış saf magnezyuma kıyasla önemli ölçüde arttırılmıştır. Saf magnezyum için korozyon potansiyeli -1581.5 mV ve korozyon akım yoğunluğu  $64.9188 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  dir. Silikat içerikli 1 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde üretilen kaplamalarda sırasıyla korozyon potansiyeli en az -1556.7 mV ve en fazla -1479.4 mV arasında, korozyon akım yoğunluğu en az  $2.0637 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  ve en fazla  $26.9523 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  arasında değişmektedir. Fosfat içerikli içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde üretilen kaplamalarda sırasıyla korozyon potansiyeli en az -1516.3 mV ve en fazla -1398.0 mV arasında, korozyon akım yoğunluğu en az  $9.4284 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  ve en fazla  $49.6968 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  arasında değişmektedir.

Her iki elektrolit çözeltisi içerisinde artan akım yoğunluğu ve kaplama süresinde üretilen kaplamaların kalınlıkları doğrusal olarak artmaktadır. Fakat kaplamaların kalınlığında artışa rağmen, korozyon potansiyeli ve korozyon akım yoğunluğu değerlerinin doğrusal bir şekilde artmadığı görülmektedir. Bu durumun kaplama yüzeylerinin oldukça gözenekli olmasından ve buna bağlı olarak korozyon deneyi esnasında yüzeydeki gözenekli yapıda gaz kabarcıklarının oluşarak direnç oluşturmasından dolayı kaynaklandığı düşünülmektedir.

Nispeten daha büyük gerilmelerin sebep olduğu mikro çatlak gibi bölgesel kusurlar ince kaplamalardan daha çok kalın kaplamalarda oluşur. Bu kusurlar korozyon iyonlarının kaplama içerisine girmesi için geçit görevi yapar ve aynı zamanda oksit kaplamalarının korozyon direncini kötüleştirir. Doğal olarak, yapısal hataları daha fazla olan kalın kaplamalar daha az kusurlu ince kaplamalardan daha az korozyon direnci gösterir. Genel olarak aynı akım yoğunluğu ve kaplama sürelerinde silikat içerikli 1 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde üretilen kaplamaların, fosfat içerikli 2 no' lu elektroli çözeltisi içerisinde üretilen kaplamalara kıyasla korozyon dirençlerinin daha iyi olduğu söylenebilir. Aynı akım yoğunluğu ve kaplama sürelerinde üretilen kaplamalar için silikat içerikli elektrolit çözeltisi içerisinde üretilen kaplamaların kalınlıklarının daha ince olmasına rağmen yukarıda belirtilen sebeplerden dolayı daha iyi korozyon direnci gösterdiği sonucuna varılır.

Genel olarak NaCl çözeltisi içerisinde, silikat içerikli elektrolit çözeltisi içerisinde üretilen kaplamaların yapısında bulunan  $Mg_2SiO_4$  (Frosterite) fazının, fosfat içerikli elektrolit çözeltisi içerisinde üretilen kaplamaların yapısında bulunan  $Mg_3(PO_4)_2$  (Farringtonite) fazından daha az çözünmesinden dolayı korozyona karşı daha dirençli olduğu sonucuna varılır.

## 9. SONUÇLAR

Mikroark oksidasyon yöntemi kullanılarak, silikat (1 no' lu) ve fosfat içeren (2 no' lu) elektrolit çözeltileri içerisinde farklı akım yoğunluğu ( $0.060 \text{ A/cm}^2$ ,  $0.085 \text{ A/cm}^2$  ve  $0.140 \text{ A/cm}^2$ ) ve kaplama sürelerinde (5 dk, 10 dk, 20 dk, 30 dk, 40 dk, 50 dk ve 60 dk) ağırlıkça % 99.96 saflıktaki magnezyum metalinin yüzeyi seramik kaplandı. Daha sonra bu kaplamaların; kalınlıkları, faz yapıları, mikro yapıları, yüzey yapıları, sertlikleri, altlık metale karşı yapışma mukavemetleri, yüzey pürüzlülükleri, aşınma ve korozyon dirençleri incelendi ve aşağıdaki sonuçlar elde edildi.

1. Her iki elektrolit çözeltisi içerisinde üretilen kaplamaların kalınlıkları; akım yoğunluğu ve kaplama süresinin artması ile artmaktadır. Aynı akım yoğunluğu ve kaplama süresinde üretilen kaplamalar için, fosfat içerikli elektrolit çözeltisi içerisinde üretilen kaplamalar daha kalındır.
2. Silikat içerikli elektrolit çözeltisi içerisinde üretilen kaplamaların yapısında  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  (Forsterite) ve  $\text{MgO}$  (Periclase) fazları, fosfat içerikli elektrolit çözeltisi içerisinde üretilen kaplamaların yapısında  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$  (Farringtonite) ve  $\text{MgO}$  (Periclase) fazları oluşmaktadır. Akım yoğunluğu ve kaplama süresi arttıkça, her iki elektrolit çözeltisi içerisinde üretilen kaplamaların kalınlıkları arttığından yüzeyde oluşan bu fazların şiddetleri de artmaktadır.
3. Her iki elektrolit çözeltisi içerisinde üretilen kaplamaların yüzeyleri oldukça gözenekli bir yapıdadır. Aynı akım yoğunluğu ve kaplama süresinde üretilen kaplamalar için, fosfat içerikli elektrolit çözeltisi içerisinde üretilen kaplamaların yüzeyi oluşan gözenekler daha az sayıda ve daha küçük yapıdadır ve yüzeyinde oluşan çatlaklar daha büyük ve fazla sayıdadır.
4. Silikat içerikli elektrolit çözeltisi içerisinde üretilen kaplamaların sertlikleri 262 HV ( $0.060 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğu ve 30 dk) ile 573 HV ( $0.140 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğu ve 60 dk) arasında, fosfat içerikli elektrolit çözeltisi içerisinde üretilen kaplamaların sertlikleri 173 HV ( $0.060 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğu ve 30 dk) ile 299 HV ( $0.140 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğu ve 60 dk) arasında değişmektedir. Aynı akım yoğunluğu ve kaplama süresinde üretilen kaplamalar için, silikat içerikli elektrolit çözeltisi içerisinde üretilen kaplamaların

yapısında bulunan  $Mg_2SiO_4$  (forsterite) fazı sertliği büyük oranda arttırmaktadır.

5. Her iki elektrolit çözeltisi içerisinde üretilen kaplamaların altlık metal malzemeye karşı yapışma mukavemetleri, artan akım yoğunluğu ve kaplama süresi ile birlikte artmaktadır. Aynı akım yoğunluğu ve kaplama süresinde üretilen kaplamalar için, fosfat içerikli elektrolit çözeltisi içerisinde üretilen kaplamaların yapışma mukavemeti silikat içerikli elektrolit çözeltisi içerisinde üretilen kaplamaların yapışma mukavemetine kıyasla daha iyidir.
6. Her iki elektrolit çözeltisi içerisinde üretilen kaplamaların yüzey pürüzlülükleri; akım yoğunluğu ve kaplama süresinin artması ile artmaktadır.
7. Her iki elektrolit çözeltisi içerisinde üretilen kaplamaların aşınma oranları, artan akım yoğunluğu ve kaplama süresi ile birlikte azalmaktadır. Aynı akım yoğunluğu ve kaplama sürelerinde üretilen kaplamalar için, silikat içerikli elektrolit çözeltisi içerisinde üretilen kaplamaların yapısında bulunan  $Mg_2SiO_4$  (Forsterite) fazının sağladığı yüksek sertlikten dolayı, aşınma direnci fosfat içerikli elektrolit çözeltisi içerisinde üretilen kaplamalara kıyasla daha iyidir.
8. Silikat içerikli 1 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde üretilen kaplamaların korozyona karşı dirençleri fosfat içerikli 2 no' lu elektrolit çözeltisi içerisinde üretilen kaplamalara kıyasla daha yüksektir.

## KAYNAKLAR

1. Gray, J.E., Luan, B., Protective coatings on magnesium and its alloys - a critical review. *Journal of Alloys and Compounds*. 2002 Apr 18; 336(1-2): 88-113.
2. Wang, Y.Q., Zheng, M.Y., Wu, K., Microarc oxidation coating formed on SiCw/AZ91 magnesium matrix composite and its corrosion resistance. *Materials Letters*. 2005 Jun; 59(14-15): 1727-31.
3. Wu, K., Wang, Y.Q., Zheng, M.Y., Effects of microarc oxidation surface treatment on the mechanical properties of Mg alloy and Mg matrix composites. *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 2007 Feb 25; 447 (1-2): 227-32.
4. Mu, W., Han, Y., Characterization and properties of the MgF<sub>2</sub> - ZrO<sub>2</sub> composite coatings on magnesium prepared by micro-arc oxidation, *Surface and Coatings Technology* 202 (2008) 4278–4284.
5. Shi, P., Ng, W.F., Wong, M.H., Cheng, F.T., Improvement of corrosion resistance of pure magnesium in Hanks' solution by microarc oxidation with sol-gel TiO<sub>2</sub> sealing, *Journal of Alloys and Compounds* 469 (2009) 286–292.
6. Avedesian, M.M., Baker, H., *Magnesium and magnesium alloys (ASM Specialty Handbook)*, 1999, 3-4, 7-11.
7. Friedrich, H.E., Mordike, B.L., *Magnesium Technology: Metallurgy, Design Data, Applications*, 2006, 63-67.
8. *Metals Handbook*, 2003.
9. *Physical Properties of Magnesium and Magnesium Alloys*. The Dow Chemical Company, Midland, MI, 1967.
10. Revie, R.W., *Uhlig's Corrosion Handbook (2nd Edition)*, 2000, 793-794.
11. Sluginov, N.P., *J. Russ. Phys. Chem. Soc.*, 12 1–2 Phys. (1880), 193, in Russian.
- A. Gunterschultze, Betz, H., *Electrolytkondensatoren*, Krayn, Berlin, 1937.
12. McNiell, W., Nordbloom, G.F., US Patent 2 854 390, September 30, 1958.
13. McNiell, W., Gruss, L.L., US Patent 3 293 158, 1966.
14. Markov, G.A., Markova, G.V., USSR Patent 526 961, Bul. Inv. 32, 1976.

15. Nikolaev, A.V., Markov, G.A., Peshchevitskij, B.I., *Izv. SO AN SSSR. Ser. Khim. Nauk* 5 (12) (1977) 32, in Russian.
16. Markov, G.A., Tatarchuk, V.V., Mironova, M.K., *Izv. SO AN SSSR. Ser. Khim. Nauk* 3 (7) (1983) 34, in Russian.
17. Snezhko, L.A., Beskrovnyj, L.A., Nevkrytyj, Yu.M., Tchernenko, V.I., *Zashch. Met.* 16 (3) (1980) 365, in Russian.
18. Snezhko, L.A., Pavlus, S.G., Tchernenko, V.I., *Zashch. Met.* 20 (4) (1984) 292, in Russian.
19. Tchernenko, V.I., Snezhko, L.A., Tchernova, C.B., *Zashch. Met.* 20 (3) (1984) 454, in Russian.
20. Markov, G.A., Mironova, M.K., Potapova, O.G., *Izv. AN SSSR. Ser. Neorgan. Mater.* 19 (7), 1110, (1983) in Russian.
21. Petrosyants, A.A., Malyshev, V.N., Fyedorov, V.A., Markov, G.A., *Trenie Iznos* 5 (2), 350, (1984) in Russian.
22. Malyshev, V.N., Bulychev, S.I., Markov, G.A., Fyedorov, V.A., Petrosyants, A.A., Kudinov, V.V., Shorshorov, M.H., *Fiz. Khim. Obrab. Mater.* (1) 82, (1985) in Russian.
23. Fyedorov, V.A., Belozarov, V.V., Velikosel'skaya, N.D., Bulychev, S.I., *Fiz. Khim. Obrab. Materialov*, 4, 92, (1988) in Russian.
24. Rudnev, V.S., Gordienko, P.S., preprint no. 3384-B87, Inst. Khimii DVO AN SSSR, Vladivostok, 1987, in Russian.
25. Khrisanfova, O.A., Gordienko, P.S., preprint no. 2986-B89, Inst. Khimii DVO AN SSSR, Vladivostok, 1987, in Russian.
26. Gordienko, P.S., Nedozorov, P.M., Volkova, L.M., T.P., *Zashch. Met.* 25 (1) 125, (1989) in Russian.
27. Kurze, P., Krysmann, W., Marx, G., Wiss, Z., *Tech. Hochsch. Karl-Marx-Stadt* 24, 139, (1982).
28. Dittrich, K.H., Krysmann, W., Kurze, P., Schneider, H.G., *Cryst. Res. Technol.* 19 (1), 93, (1984)
29. Krysmann, W., Kurze, P., Dittrich, K.H., Schneider, H.G., *Cryst. Res. Technol.* 19 (7), 973, (1984).
30. Kurze, P., Schreckenbach, J., Schwarz, T., Krysmann, W., *Metallobin erflaeche*, 40 (12), 539, (1986).

31. Yerokhin, A.L., Snishko, L.O., Gurevina, N.L., et al., J. Phys. D: Appl. Phys., 2003, vol. 36, p. 2110.
32. Magurova, Yu.V. and Timoshenko, A.V., Zashch. Met., 1995, vol. 31, no. 4, p. 414.
33. Jamada, M. and Mita, J., Chem. Lett., 1982, no. 5, p. 759.
34. Yerokhin, A.L., Lyubimov, V.V., and Ashitkov, R.V., Fiz. Khim. Obrab. Mater., 1996, no. 5, p. 39.
35. Timoshenko, A.V., Pakoch, A.G., and Mikoelyan, A.S., Zashchita ot korrozii. Nemetallicheskie pokrytiya izharostoikie materialy (Corrosion Protection. Nonmetallic Coatings and Heat-Resistant Materials), Moscow: Karavella, 1997.
36. Saakiyan, L.S., Efremov, A.P., and Epel'fel'd, A.V., Zashch. Met., 2002, vol. 38, no. 2, p. 185.
37. Markov, G.A., Shulepko, E.K., Terleeva, O.P., and Slonova, A.I., Elektrokimiya, 1994, vol. 30, no. 1, p. 22.
38. Timoshenko, A.V. and Magurova, J.V., Rev. Met. Madrid, 2000, vol. 36, no. 5, p. 323.
39. Rakoch, G., Khokhlov, V.V., Bautin, V.A., Lebedeva, N.A., Magurova, Yu.V. and Bardin, I.V., Model Concepts on the Mechanism of Microarc Oxidation of Metal Materials and the Control over This Process, Protection of Metals, 2006, Vol. 42, No. 2, pp. 158–169.
40. Yerokhin, A.L., Nie, X., Leyland, A., Matthews, A., Dowey, S.J., Plasma electrolysis for surface engineering, Surface and Coatings Technology 122 (1999) 73–93.
41. Markov, G.A, Terleeva, O.P., Shulepko, E.K., “Microarc methods and applying protective coatings collection of Works” MINHiGP. 185, 54-64, (1985).
42. Jung, L., “Anodic oxide film” LD: *Energy*, 232, (1967).
43. Polat, A., 2017A, 6061 ve 7039 Alüminyum Alaşımlarının Mikroark Oksidasyon Yüzey Kaplama Yöntemi İle Sert Seramik Kaplanması, Doktora Tezi, 2008.
44. Bayer, R.G., Mechanical Wear Fundamentals and Testing, Revised and Expanded, 2004.

45. Eş, M., Dişli Çark Malzemelerinin Aşınma Karakteristiklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, 2004.
46. Gwidon, W., Stachowiak, Andrew W. Batchelor, Engineering Tribology (Third Edition), 2005.
47. Ludema, K.C., Friction, Wear, Lubrication, 1996.
48. Brushan, B., Introduction to tribology, 2002.
49. ASM Handbook, Volume 18, Friction, Lubrication, and Wear, 1992.
50. Friction and wear of partially stabilized zirconia: Basic science and practical applications.
51. Prof. Dr. Saadet Üneri, Korozyon ve Önlenmesi, Poyraz Ofset (1998), Ankara.
52. Baboian, R., Corrosion Tests and Standards Application and Interpretation (2nd Edition), 2005.
53. ASM Metals Handbook, Volume 13, Corrosion, 1992.
54. Perez, N., Electrochemistry and Corrosion Science, 2004.
55. Fontana, M.G., Corrosion Engineering (Third Edition), 1987.
56. Stansbury, E.E., and Buchanan, R.A., Fundamentals of Electrochemical Corrosion, 2004.
57. Zhaohua, J., Xiaobin, Z. and Zhongping, Y., Preparation of micro-arc oxidation coatings on magnesium alloy and its thermal shock resistance property, RARE METALS, Vol. 25, No. 3, Jun 2006, p. 270.
58. Krishna, L.R., Somaraju, K.R.C., Sundararajan, G., The tribological performance of ultra-hard ceramic composite coatings obtained through microarc oxidation, Surface and Coatings Technology, 163 –164 (2003) 484–490.
59. Lee, Y.K., Lee, K., Jung, T., Study on microarc oxidation of AZ31B magnesium alloy in alkaline metal silicate solution, Electrochemistry Communications, 10 (2008) 1716–1719.
60. Liang, J., Srinivasan, P.B., Blawert, C., Störmer, M., Dietzel, W., Electrochemical corrosion behaviour of plasma electrolytic oxidation coatings on AM50 magnesium alloy formed in silicate and phosphate based electrolytes, Electrochimica Acta, 54 (2009) 3842–3850.
61. Cao, F.H., Lin, L.Y., Zhang, Z., Zhang, J.Q., Cao, C.N., Environmental friendly plasma electrolytic oxidation of AM60 magnesium alloy and its

- corrosion resistance, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 18 (2008) 240-247.
62. Guo, H.F., An, M.Z., Huo, H.B., Xu, S., Wu, L.J., Microstructure characteristic of ceramic coatings fabricated on magnesium alloys by MAO in alkaline silicate solutions, Applied Surface Science 252 (2006) 7911–7916.
  63. Liang, J., Hu, L., Hao, J., Characterization of microarc oxidation coatings formed on AM60B magnesium alloy in silicate and phosphate electrolytes, Applied Surface Science 253 (2007) 4490–4496
  64. Moon, S., Jeong, Y., Generation mechanism of microdischarges during plasma electrolytic oxidation of Al in aqueous solutions, Corrosion Science 51 (2009) 1506–1512.
  65. Xin, S.G., Song, L.X., Zhao, R.G., Hu, X.F., Composition and thermal properties of the coating containing mullite and alumina, Materials Chemistry and Physics 97 (2006) 132–136.
  66. Narulkar, V.V., Prakash, S. and Chandra, K., Ceramic coated Y1 magnesium alloy surfaces by microarc oxidation process for marine applications, Bull. Mater. Sci., Vol. 30, No. 4, August 2007, pp. 399–402.
  67. Xu, J.L., Liu, F., Wang, F.P., Yu, D.Z., Zhao, L.C., Microstructure and corrosion resistance behavior of ceramic coatings on biomedical NiTi alloy prepared by micro-arc oxidation, Applied Surface Science 254 (2008) 6642–6647.
  68. Jin, F.Y., Wang, K., Zhua, M., Shen, L.R., Li, J., Hong, H.H., Chu, P.K., Infrared reflection by alumina films produced on aluminum alloy by plasma electrolytic oxidation, Materials Chemistry and Physics 114 (2009) 398–401.
  69. Guo, H., An, M., Xu, S., Huo, H., Formation of oxygen bubbles and its influence on current efficiency in micro-arc oxidation process of AZ91D magnesium alloy, Thin Solid Films 485 (2005) 53 – 58.
  70. Barik, R.C., Wharton, J.A., T, R.J.K., Wood, K.R., Stokes, R.L. Jones, Corrosion, erosion and erosion–corrosion performance of plasma electrolytic oxidation (PEO) deposited Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings, Surface & Coatings Technology 199 (2005) 158– 167.
  71. Ding, J., Liang, J., Hu, L.T., Hao, J.C., Xue, Q.J., Effects of sodium tungstate on characteristics of microarc oxidation coatings formed on magnesium alloy

- in silicate-KOH electrolyte, *Trans. Nonferrous Met. SOC. China* 17(2007) 244-249.
72. Wang, Y., Lei, T., Jiang, B., Guo, L., Growth, microstructure and mechanical properties of microarc oxidation coatings on titanium alloy in phosphate-containing solution, *Applied Surface Science* 233 (2004) 258–267.
  73. Wang, Y.M., Jia, D.C., Guo, L.X., Lei, T.Q., Jiang, B.L., Effect of discharge pulsating on microarc oxidation coatings formed on Ti6Al4V alloy, *Materials Chemistry and Physics* 90 (2005) 128–133.
  74. Sundararajan, G., Krishna, L.R., Mechanisms underlying the formation of thick alumina coatings through the MAO coating technology, *Surface and Coatings Technology* 167 (2003) 269–277.
  75. Baxi, J., Kar, P., Liang, H., Polat, A., Usta, M., Ucisik, A.H., Tribological characterization of microarc oxidized alumina coatings for biological applications, *Vacuum* 83 (2009) 217–222.
  76. Guo, J., Wang, L., Liang, J., Xue, Q., Yan, F., Tribological Behavior of Plasma Electrolytic Oxidation Coating on Magnesium Alloy with Oil Lubrication at Elevated Temperatures, *Journal of Alloys and Compounds* 481 (2009) 903–909.

## ÖZGEÇMİŞ

Salih DURDU 1986 yılında Giresun' da doğdu. 1999-2002 eğitim-öğretim yıllarında Giresun Lisesi' nde orta öğretimini tamamladı. 2002 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği bölümünde başladığı lisans eğitimini 2007 yılında bölüm ikinciliği ile tamamladı. 2008 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği bölümünde yüksek lisans eğitimine başladı. 2009 yılından itibaren Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği bölümünde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.