

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**MİKRO ARK OKSİDASYON İŞLEMİ UYGULANMIŞ ZA-8 ALAŞIMININ
YÜZEY ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Berkan ÇAMLİBEL

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programı

ARALIK 2017

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**MİKRO ARK OKSİDASYON İŞLEMİ UYGULANMIŞ ZA-8 ALAŞIMININ
YÜZEY ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Berkan ÇAMLİBEL
(521141010)**

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Murat BAYDOĞAN

ARALIK 2017

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 521141010 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Berkan ÇAMLİBEL, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “MİKRO ARK OKSİDASYON İŞLEMİ UYGULANMIŞ ZA-8 ALAŞIMININ YÜZEY ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Murat BAYDOĞAN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

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

Doç. Dr. Erdem ATAR
Gebze Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : 15 Kasım 2017
Savunma Tarihi : 14 Aralık 2017



ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim boyunca bilgi ve deneyimlerini benden esirgemeyen, bana daima yol gösteren ve her konuda destek olan tez danışmanım Prof. Dr. Murat BAYDOĞAN'a, çalışmalarım sırasında bilgi ve tecrübeleriyle yol gösteren, ihtiyacım olduğunda yardımlarını eksik etmeyen Uzm. Faiz MUHAFFEL'e ve Araş. Gör. Yakup YÜREKTÜRK'e, laboratuvar çalışmalarımnda her konuda bana yardımcı olup, değerli vaktini ayıran arkadaşım Yük. Müh. Mert ALTAY'a teşekkür ederim.

Korozyon deneylerine yardımcı olan Karabük Üniversitesi'nden Prof. Dr. Hayrettin AHLATCI'ya ve Burcu ÇETİNTAŞ'a teşekkürlerimi sunarım.

Mekanik Metalurji laboratuvarında çalışmış ve çalışmakta olan tüm arkadaşlarıma, tez çalışmalarım boyunca yardımlarını esirgemedikleri için teşekkür ederim.

Bugünlere gelmemi sağlayan, her konuda yanımda olan, hayatım boyunca desteklerini ve yardımlarını benden esirgemeyen sevgili aileme çok teşekkür ederim.

Aralık 2017

Berkan Çamlıbel
(Metalurji ve Malzeme Mühendisi)



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	v
İÇİNDEKİLER	vii
KISALTMALAR	ix
SEMBOLLER	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET	xvii
SUMMARY	xix
1. GİRİŞ ..	1
2. ÇİNKO-ALUMİNYUM ALAŞIMLARI VE ÖZELLİKLERİ.....	3
2.1 Çinko-Aluminyum Alaşımlarının Kimyasal Bileşimi ve Mikroyapısı	4
2.2 Çinko-Aluminyum Alaşımlarının Kullanım Alanları	8
3. MİKRO ARK OKSİDASYON İŞLEMİ	9
3.1 Mikro Ark Oksidasyon İşleminin Mekanizması	9
3.2 Mikro Ark Oksidasyonun Avantajları ve Dezavantajları.....	11
3.3 Mikro Ark Oksidasyonun Uygulama Alanları	12
4. ÇİNKO VE ÇİNKO ALAŞIMLARININ MİKRO ARK OKSİDASYONU...	13
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	17
5.1 Numune Hazırlama İşlemleri	17
5.2 Mikro Ark Oksidasyon İşlemi.....	17
5.3 Yüzey Karakterizasyonları	18
5.4 Yapışma Deneyleri	19
5.5 Aşınma Deneyleri.....	19
5.6 Korozyon Deneyleri	20
6. DENEYSEL SONUÇLAR.....	21
6.1 Akım Yoğunluğu Ölçümleri.....	21
6.2 Yapısal Karakterizasyon Çalışmaları	22
6.3 Yüzey İncelemeleri	24
6.4 Porozite Analizleri.....	30
6.5 Kesit İncelemeleri	32
6.6 Kaplama Kalınlığı ve Yüzey Pürüzlülüğü Ölçümleri	38
6.7 Mikrosertlik Ölçümleri.....	40
6.8 Yapışma Deneyleri	41
6.9 Aşınma Deneyleri.....	43
6.10 Korozyon Deneyleri	50
7. GENEL SONUÇLAR	55
KAYNAKLAR	57
ÖZGEÇMİŞ.....	61



KISALTMALAR

MAO	: Mikro Ark Oksidasyon
PEO	: Plazma Elektrolitik Oksidasyon
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskobu
XRD	: X-Işınları Difraksiyonu





SEMBOLLER

E_{kor}	: Korozyon potansiyeli
i_{kor}	: Korozyon akım yoğunluğu
β_a	: Beta-a potansiyeli
β_c	: Beta-c potansiyeli
R_p	: Polarizasyon direnci





ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Zamak ve ZA serisi alaşımların kimyasal bileşimi	4
Çizelge 2.2 : Zamak ve ZA serisi alaşımların fiziksel özelliklerinin, bronz, pirinç ve alüminyum alaşımları ile karşılaştırılması	5
Çizelge 2.3 : Zamak ve ZA serisi alaşımların mekanik özelliklerinin, bronz, pirinç ve alüminyum alaşımları ile karşılaştırılması	6
Çizelge 4.1 : S, A ve AB ortamlarında mikro ark oksidasyon işlemine tabi tutulmuş numunelerin kaplama kalınlığı ve yüzey pürüzlülüğü değerleri.....	16
Çizelge 5.1 : Mikro ark oksidasyon işleminde kullanılmak üzere hazırlanan elektrolit ortamları ve bileşimleri.....	17
Çizelge 6.1 : Si, SiP ve P ortamlarında 3, 5 ve 8 dakika MAO işlemine tabi tutulmuş numunelerin ortalama por yoğunluğu değerleri.....	32
Çizelge 6.2 : Kaplamasız numune ile Al, AlP, Si, SiP ve P ortamlarında 5 dakika MAO işlemine tabi tutulmuş numunelerin yapışma dayanımı ve hasar bölgeleri	43
Çizelge 6.3 : Kaplamasız numune ile Al, AlP, Si, SiP ve P ortamlarında 3, 5 ve 8 dakika MAO işlemine tabi tutulmuş numunelerin ortalama aşınma hızı değerleri	43
Çizelge 6.4 : Kaplamasız numune ile Al, AlP, Si, SiP ve P ortamlarında 8 dakika MAO işlemine tabi tutulmuş numunelerin potansiyodinamik polarizasyon sonucu elde edilen korozyon parametreleri	52



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Çinko-aluminyum denge diyagramı.	7
Şekil 3.1 : Mikro ark oksidasyon düzeneğinin şematik gösterimi.	10
Şekil 3.2 : Mikro ark oksidasyon işlemi aşamalarının, akım-voltaj grafiği üzerinde şematik gösterimi.	11
Şekil 3.3 : Mikro ark oksidasyon işlemi aşamalarının, voltaj-zaman grafiği üzerinde şematik gösterimi	11
Şekil 4.1 : KOH elektrolitinde 15 dakika, (a, b) 50 V ve (c, d) 200 V altında kaplanmış numunelerin (a, c) kesit ve (b, d) yüzey SEM fotoğrafları.....	14
Şekil 4.2 : KOH + NaAlO ₂ elektrolitinde 15 dakika, (a, b) 50 V ve (c, d) 200 V altında kaplanmış numunelerin (a, c) kesit ve (b, d) yüzey SEM fotoğrafları.....	14
Şekil 4.3 : KOH + Na ₂ SiO ₃ elektrolitinde 15 dakika, (a, b) 50 V ve (c, d) 200 V altında kaplanmış numunelerin (a, c) kesit ve (b, d) yüzey SEM fotoğrafları.....	15
Şekil 4.4 : S, A ve AB numunelerinin XRD paternleri	15
Şekil 4.5 : (a) S grubu, (b) A grubu ve (c) AB grubu numunelerinin yüzey SEM fotoğrafları	16
Şekil 5.1 : Mikro ark oksidasyon cihazı	18
Şekil 5.2 : Hitachi TM-1000 taramalı elektron mikroskobu.....	19
Şekil 5.3 : Korozyon deneyi hücresi.....	20
Şekil 6.1 : Al, AlP, Si, SiP ve P ortamlarında 5 dakika MAO işlemine tabi tutulmuş numunelerin akım yoğunluğu – işlem süresi eğrileri.....	21
Şekil 6.2 : (a) Kaplanmamış, (b) Si, (c) SiP ortamlarında 8 dakika MAO işlemine tabi tutulmuş numunelere ait XRD paternleri.....	22
Şekil 6.3 : (a) Kaplanmamış, (b) Al, (c) AlP, (d) P ortamlarında 8 dakika MAO işlemine tabi tutulmuş numunelere ait XRD paternleri	23
Şekil 6.4 : (a) Al, (b) AlP, (c) Si, (d) SiP, (e) P ortamlarında 8 dakika süreyle MAO işlemine tabi tutulmuş numunelerin yüzey SEM fotoğrafları.....	25
Şekil 6.5 : Al ortamında (a) 3 dk, (b) 5 dk, (c) 8 dk MAO işlemine tabi tutulmuş numunelerin yüzey SEM fotoğrafları.	26
Şekil 6.6 : AlP ortamında (a) 3 dk, (b) 5 dk, (c) 8 dk MAO işlemine tabi tutulmuş numunelerin yüzey SEM fotoğrafları.	27
Şekil 6.7 : Si ortamında (a) 3 dk, (b) 5 dk, (c) 8 dk MAO işlemine tabi tutulmuş numunelerin yüzey SEM fotoğrafları.	28
Şekil 6.8 : SiP ortamında (a) 3 dk, (b) 5 dk, (c) 8 dk MAO işlemine tabi tutulmuş numunelerin yüzey SEM fotoğrafları.	28
Şekil 6.9 : P ortamında (a) 3 dk, (b) 5 dk, (c) 8 dk MAO işlemine tabi tutulmuş numunelerin yüzey SEM fotoğrafları.	29
Şekil 6.10 : Porozite analizi için kullanılan örnek SEM fotoğrafı.....	31
Şekil 6.11 : (a) Al, (b) AlP, (c) Si, (d) SiP, (e) P ortamlarında 8 dakika süreyle MAO işlemine tabi tutulmuş numunelerin kesit SEM fotoğrafları.....	33

Şekil 6.12 : Al ortamında (a) 3 dk, (b) 5 dk, (c) 8 dk MAO işlemine tabi tutulmuş numunelerin kesit SEM fotoğrafları.....	34
Şekil 6.13 : AlP ortamında (a) 3 dk, (b) 5 dk, (c) 8 dk MAO işlemine tabi tutulmuş numunelerin kesit SEM fotoğrafları.....	35
Şekil 6.14 : Si ortamında (a) 3 dk, (b) 5 dk, (c) 8 dk MAO işlemine tabi tutulmuş numunelerin kesit SEM fotoğrafları.....	36
Şekil 6.15 : SiP ortamında (a) 3 dk, (b) 5 dk, (c) 8 dk MAO işlemine tabi tutulmuş numunelerin kesit SEM fotoğrafları.....	37
Şekil 6.16 : P ortamında (a) 3 dk, (b) 5 dk, (c) 8 dk MAO işlemine tabi tutulmuş numunelerin kesit SEM fotoğrafları.....	38
Şekil 6.17 : Al, AlP, Si, SiP ve P ortamlarında 3, 5 ve 8 dakika MAO işlemine tabi tutulmuş numunelerin kaplama kalınlığı değerleri	38
Şekil 6.18 : Kaplamasız numune ile Al, AlP, Si, SiP ve P ortamlarında 3, 5 ve 8 dakika MAO işlemine tabi tutulmuş numunelerin yüzey pürüzlülüğü değerleri.	39
Şekil 6.19 : Kaplamasız numune ile Si, SiP ve P ortamlarında 3, 5 ve 8 dakika MAO işlemine tabi tutulmuş numunelerin mikrosertlik değerleri.	40
Şekil 6.20 : (a) Al, (b) AlP, (c) Si, (d) SiP, (e) P ortamlarında 5 dakika MAO işlemine tabi tutulmuş numunelerin yapışma deneyi sonrası yüzeylerinin makro fotoğrafları.	42
Şekil 6.21 : Kaplamasız numune ile Al, AlP, Si, SiP ve P ortamlarında 3, 5 ve 8 dakika MAO işlemine tabi tutulmuş numunelerin aşınma hızlarının karşılaştırılması.....	44
Şekil 6.22 : Kaplamasız numune ile Al, AlP, Si, SiP ve P ortamlarında 3, 5 ve 8 dakika MAO işlemine tabi tutulmuş numunelerin relatif aşınma dirençlerinin karşılaştırılması.	45
Şekil 6.23 : Kaplamasız numune ile Al, AlP, Si, SiP ve P ortamlarında 3 dakika MAO işlemine tabi tutulmuş numunelerin sürtünme katsayısı – kayma mesafesi eğrileri.....	47
Şekil 6.24 : Kaplamasız numune ile Al, AlP, Si, SiP ve P ortamlarında 5 dakika MAO işlemine tabi tutulmuş numunelerin sürtünme katsayısı – kayma mesafesi eğrileri.....	47
Şekil 6.25 : Kaplamasız numune ile Al, AlP, Si, SiP ve P ortamlarında 8 dakika MAO işlemine tabi tutulmuş numunelerin sürtünme katsayısı – kayma mesafesi eğrileri.....	48
Şekil 6.26 : Kaplamasız numune ile Al ve AlP ortamlarında 8 dakika MAO işlemine tabi tutulmuş numunelerin aşınma izlerinin SEM fotoğrafları ile aşındırıcı bilya yüzeyinin optik mikroskop fotoğrafları.....	49
Şekil 6.27 : Si, SiP ve P ortamlarında 8 dakika MAO işlemine tabi tutulmuş numunelerin aşınma izlerinin SEM fotoğrafları ile aşındırıcı bilya yüzeyinin optik mikroskop fotoğrafları.....	50
Şekil 6.28 : Kaplamasız numune ile Al, AlP, Si, SiP ve P ortamlarında 8 dakika MAO işlemine tabi tutulmuş numunelerin potansiyodinamik polarizasyon eğrileri.	51
Şekil 6.29 : Kaplamasız numune ile Al ve AlP ortamlarında 8 dakika MAO işlemine tabi tutulmuş numunelerin korozyon deneyi sonrası yüzeylerinin SEM fotoğrafları.	53
Şekil 6.30 : Si, SiP ve P ortamlarında 8 dakika MAO işlemine tabi tutulmuş numunelerin korozyon deneyi sonrası yüzeylerinin SEM fotoğrafları.....	54

MİKRO ARK OKSİDASYON İŞLEMİ UYGULANMIŞ ZA-8 ALAŞIMININ YÜZEY ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Çinko alüminyum alaşımları, yüksek boyutsal kararlılık, yüksek aşınma direnci, seri üretime elverişlilik gibi özellikleri sebebiyle yatak malzemelerinin yapımında, otomotiv, havacılık ve denizcilik sektöründe sıkça kullanılmaktadır. Bu sektörlerde kullanılan malzemelerden, çalıştıkları ortamın agresif koşullarına dayanabilecek düzeyde yeterli mekanik özellikler ile yüksek aşınma ve korozyon direnci beklenmektedir. Çinko alüminyum alaşımları, iyi bir aşınma direncine sahip olmalarına karşın, özellikle yüksek sıcaklıklarda sürünme ve korozyon dirençlerinde düşüş görülmektedir. Gelişen teknolojiyle birlikte daha yüksek sıcaklıkta ve agresif koşullarda, daha uzun süre çalışacak parçalara ihtiyaç duyulmasından ötürü, dayanım özelliklerini geliştirici ek işlemlere ihtiyaç duyulmaktadır.

Yüzey kaplamalarının malzemelerin istenen koşullarda çalışmasına yardımcı yüzey özelliklerini sağlamada önemi büyüktür. Son yıllarda, ekonomik ve çevre dostu olmasıyla öne çıkan mikro ark oksidasyon, malzemelerin yüzeyinde sert, kalın ve poröz bir koruyucu oksit tabakası oluşturmaya yarayan bir yüzey modifikasyon yöntemidir. Anodik oksidasyondan farklı olarak çok daha yüksek potansiyel değerlerinde gerçekleşen bu işlemin esası, bir elektrolit banyosu içine anot olarak batırılan malzemenin yüzeyinde elektrokimyasal reaksiyonlar oluşturulmasına dayanır. İşlem başlangıcında anoda pozitif, katoda negatif voltaj verilmesiyle oluşan potansiyel farkıyla malzeme yüzeyinde hızlıca ince ve yalıtkan bir oksit tabakası oluşur. Voltajın yükselerek kritik bir değeri aşması sonucu yüzeydeki oksit tabakasının dielektrik yapısı bozulur ve bölgesel kıvılcım deşarjlarıyla mikro ark oksidasyon işlemi gerçekleşir. Bölgesel deşarj kanallarının 10^4 K'e kadar çıkabilen sıcaklıkları sebebiyle malzemenin yapısındaki metal hızla oksitlenerek yüzeydeki oksit tabakasını oluşturur. Öte yandan, oda sıcaklığında tutulan elektrolit banyosu içerisindeki iyonlar da, büyüyen oksit tabakasının bu denli yüksek bir sıcaklık farkıyla karşılaşması sonucu katılaşarak yapıya girer ve proses süresince bu döngü devam ederek kaplama kalınlığını artırır. Mikro ark oksidasyon işlemi sonucu elde edilen oksit kaplamaların yapısı ve yüzey özellikleri, kullanılan altlık malzeme, elektrolit banyosunun içeriği ve sıcaklığı, işlem süresi, uygulanan voltaj, akım, frekans ve vuruş oranı gibi proses parametreleriyle doğrudan ilişkilidir. Bu denli fazla miktarda proses parametresinin var oluşu sebebiyle günümüzde, mikro ark oksidasyon yöntemi ile koruyucu oksit tabakası oluşturma proseslerinin iyileştirme çalışmaları halen devam etmektedir.

Bu çalışmada ZA-8 çinko-alüminyum alaşımından hazırlanan numunelere, 30 kW gücünde, doğru akımla çalışan, bipolar güç kaynağı kullanılarak maksimum 350 V pozitif voltaj ve maksimum 70 V negatif voltaj değerlerinde mikro ark oksidasyon işlemi uygulanmıştır. KOH ve NaF bazlı çözeltiye sırasıyla NaAlO_2 (Al ortamı), NaAlO_2 ve Na_3PO_4 (AlP ortamı), Na_2SiO_3 (Si ortamı), Na_2SiO_3 ve Na_3PO_4 (SiP ortamı) ile Na_3PO_4 (P ortamı) eklenerek 5 farklı elektrolit hazırlanmış ve numuneler

her bir elektrolitte 3, 5 ve 8 dakika mikro ark oksidasyon işlemine tabi tutulmuştur. Farklı elektrolit içeriklerinin ve işlem süresinin, kaplama morfolojisini ve yüzey özelliklerini nasıl etkilediği incelenmiştir. Numunelerin yüzey ve kesit incelemeleri, X-ışınları difraksiyonu analizleri, kaplama kalınlığı ve mikrosertlik ölçümleri, yüzey pürüzlülüğü ile ortalama por yoğunluğu ölçümleri yapılmıştır. Ardından numuneler, yapışma, aşınma ve korozyon deneylerine tabi tutulmuştur.

Yapılan deneysel çalışmaların sonuçları değerlendirildiğinde, elde edilen oksit tabakasının özelliklerinin elektrolit içeriğiyle doğrudan ilişkili olduğu gözlenmiştir. Oksit kaplamaların tümünün poröz ve çatlaklı bir yapıda olduğu görülmüştür. Al ve AIP ortamlarında MAO işlemine tabi tutulmuş numunelerin por yapısı, diğer gruplara kıyasla çok daha küçük boyutlu ve düzenli bir dizilimdedir. Por boyut dağılımı, Al ve AIP ortamlarında MAO işlemine tabi tutulmuş numunelerde düşük iken, diğer gruplarda yüksektir. Kaplamaların kesit morfolojilerinin karşılaştırılması sonucu sodyum aluminat katkılı elektrolit ortamları ile sodyum silikat katkılı elektrolit ortamları arasında belirgin farklar olduğu görülmüştür. Por boyutu ve yoğunluğunun yanı sıra, kaplama kalınlıkları arasında da büyük farklara rastlanmıştır. Kapsama kalınlıkları, Al ve AIP ortamlarında MAO işlemine tabi tutulmuş numunelerde yaklaşık 7-10 µm olup, artan işlem süresiyle belirgin bir değişim göstermezken, Si, SiP ve P ortamlarında MAO işlemine tabi tutulmuş numunelerde 20-75 µm arasında değişen ve artan işlem süresiyle orantılı olarak artan kaplama kalınlıkları gözlenmiştir. MAO işlemine tabi tutulmuş numunelerin yüzey pürüzlülüğü değerleri, kaplamasız numuneye göre artmıştır. Daha ince olan Al ve AIP grubu numunelerin yüzey pürüzlülüğü değerlerinin de diğer gruplara göre daha düşük olduğu görülmüştür. Si, SiP ve P ortamlarında MAO işlemine tabi tutulmuş numunelerin yüzey SEM fotoğraflarından hesaplanan ortalama por yoğunluğu değerleri % 5-10 arasında değişmektedir. Numunelerin X-ışınları analizi sonucu, sodyum silikat katkılı elektrolit ortamlarında MAO işlemine tabi tutulmuş numunelerde, MAO işleminin doğası gereği ince kaplama tabakası sebebiyle altlık malzemeden gelen çinko ve alüminyum pikleri dışında herhangi bir kristalin faza rastlanmamıştır. Ancak 25-35°'ler arasında amorf ZnO yapısı izlenmiştir. Sodyum aluminat esaslı elektrolit ortamlarında MAO işlemine tabi tutulmuş numunelerde, kristalin ZnO ve ZnAl₂O₄ fazlarına rastlanırken, P grubunda yalnızca kristalin ZnO fazına rastlanmıştır.

Aşınma deneyleri sonucunda, genel olarak en iyi aşınma performansını 8 dakika MAO işlemine tabi tutulmuş numunelerin verdiği görülmüştür. Aşınma hızları, artan kaplama süresiyle birlikte kaplama kalınlıklarının da artmasından ötürü azalma göstermiştir. Si ve SiP ortamlarında MAO işlemine tabi tutulmuş numunelerin tümünde, aşındırıcı bilya kaplama bütünlüğünü bozup altlık malzemeye ulaşamazken, bu durumun Al ve P gruplarında yalnızca 8 dakika kaplanmış numunelerde geçerli olduğu görülmüştür. AIP grubu numunelerinin ise yüzey ve kesit fotoğraflarında da görülen zayıf ve çatlaklı kaplama yapısı sebebiyle aşınma direnci yetersiz kalmıştır. 8 dakika MAO işlemine tabi tutulan numunelerin korozyon testleri sonucunda kaplamasız numuneye göre tüm numunelerin korozyon dirençlerinde artış görülürken, daha az yüzey çatlağına sahip ve genel olarak daha homojen bir yapıda olan Al ve SiP grubu numunelerinin en düşük korozyon akım yoğunluğu ve dolayısıyla en yüksek polarizasyon direncine sahip olduğu görülmüştür.

INVESTIGATION OF SURFACE PROPERTIES OF MICRO ARC OXIDIZED ZA-8 ALLOY

SUMMARY

Zinc-aluminium alloys are an alloy family which constitutes of zinc and aluminium as the main alloying element. Copper and magnesium are also added in small amounts to achieve desired mechanical properties. Zinc-aluminium alloys are mainly developed for die casting processes in the early 1900s. They possess high as-cast strength, high dimensional stability, excellent load bearing capabilities, good sliding and wear resistance. They were developed to replace traditional cast aluminium, bronze and brass due to their relatively low melting temperatures and overall better mechanical properties. Zinc-aluminium alloys are used in various applications such as automotive, marine and aerospace industry, as well as making of household materials, high resistance coatings, tools, engine parts and load bearing materials.

Zinc-aluminium alloys are first developed as Zamak alloys. This trademark name comes from the initials of the elements in the composition, zinc, aluminium, magnesium and kupfer, being copper in German. Numerous variations of Zamak alloys have been produced with different elemental compositions, with only constant alloying element being the aluminium with a fixed amount of 3.5-4.3% in wt. Recently, newer series of zinc-aluminium alloys called ZA alloys have been developed with more aluminium content than the Zamak series. They also have overall better mechanical properties and lower density than that of Zamak series. They are named according to their aluminium content such as ZA-8 (8% Al in wt.) and ZA-27 (27% in wt.). The main difference in mechanical and physical properties of these alloys are due to the changes in the amount of alloying elements. Aluminium for example, enhances the mechanical properties while reducing the density. Magnesium is added in small amounts to overcome impurities. However, copper addition has both advantages and disadvantages in terms of mechanical properties. It enhances mechanical properties and corrosion resistance of the material but causes dimensional instability, especially in elevated temperatures. Therefore the copper addition is critical depending in which environment the material would be used.

With the recent advances in technology and the need for parts that lasts longer and better, enhanced corrosion and wear resistance is required for such materials. Zinc-aluminium alloys are known to possess quite good wear and corrosion resistance but these properties are being limited by their low temperature thresholds, which the mechanical properties deteriorate above that. To overcome these challenges, a cheap and environmentally friendly surface modification method called micro arc oxidation (MAO), also known as plasma electrolytic oxidation (PEO) can be used to produce hard, porous and protective oxide coatings on the surface of the material.

Micro arc oxidation is an electrochemical surface treatment which is very similar to traditional anodizing process, with only difference being much higher applied potential. The main purpose of this process is that the applied potential can exceed

the dielectric breakdown voltage of the passive oxide layer of the metal, then form micro-dimensional discharge channels. Inside these channels, local plasma reactions occur with the addition of ions from the electrolyte which modify the structure of the oxide layer. Electrical breakdown is a term where the applied potential reaches beyond the dielectric breakdown voltage of the material which causes a sudden reduction in electrical resistance. This results in the insulator material becoming electrically conductive.

Micro arc oxidation is generally used to create protective oxide coatings on valve metals such as magnesium, aluminium and titanium. The resulting coatings show increased hardness, increased wear and corrosion resistance. Micro arc oxidation process has numerous advantages compared to other surface treatment methods. The importance of the sample preparation is not crucial which enables mass production. Electrolytes used in the process are easy to prepare, cheap and eco-friendly. One major disadvantage of micro arc oxidation is the much higher applied potential than the traditional surface treatment methods, such as anodizing. Even though this enhances the coating formation rate which results in thicker coatings, it also increases the production costs and creates a dangerous environment due to the high potential values.

Micro arc oxidation is a relatively new process which has many process parameters that influence the properties of the final product, such as the composition of the material and the electrolyte, temperature of the electrolyte, process time, applied current density and potential. Therefore, it's still being investigated to optimize process parameters in order to create oxide coatings with desired mechanical properties.

Micro-arc oxidation of zinc and zinc based alloys has been rarely studied in the past. The focus of this study is to observe the feasibility of micro-arc oxidation on ZA-8 zinc-aluminium alloy using different electrolytes and different coating times, then to investigate wear and corrosion resistance of the resulting coatings. In this study, micro arc oxidation is applied on standard ZA-8 alloy using different electrolytes. All electrolytes contained KOH and NaF solutions. Then, 5 different electrolyte solutions are prepared with the addition of NaAlO₂, NaAlO₂ with Na₃PO₄, Na₂SiO₃, Na₂SiO₃ with Na₃PO₄ and Na₃PO₄ separately into each KOH, NaF solution. An abbreviation has been assigned to each electrolyte solution according to their main component; Al, AlP, Si, SiP and P respectively. A direct current power supply with bipolar mode has been used. The process has been carried out with a maximum positive voltage of 350 V and a maximum negative voltage of 70 V. Samples are coated in each electrolyte for 3, 5 and 8 minutes. Resulting coatings have been characterized using X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). Coating thickness, surface roughness, microhardness, and porosity values have been measured. After the characterization processes, pullout, wear and corrosion tests have been made to investigate coating resistance.

XRD analysis has shown that all samples consist of ZnO, with Si and SiP groups having an amorphous structure, while Al, AlP and P groups having crystalline structure. This is attributed to silicon preventing the formation of the crystalline zinc oxide in electrolytes with sodium silicate addition. Crystalline ZnAl₂O₄/Al₂O₃ phases have also been found in Al and AlP groups. The SEM micrographs of the coatings show typical MAO coating characteristics. All samples were highly porous and included varying amounts of surface cracks. Surface cracks are most likely resulted

from the thermal stress created during the micro arc oxidation process due to extremely high temperatures on discharge channels (up to 10^4 K) with contrast to electrolyte bath in room temperature. The pores in Al and AlP groups have found to be very small and uniform compared to Si, SiP and P groups. AlP group samples show high amount of surface cracks and coating degeneration compared to Al group. Sodium phosphate addition to sodium aluminate most likely reduced the thermal shock resistance of the coating, resulting wider surface cracks. During the investigation of cross sectional SEM images of the coatings, all samples except AlP group had porous outer layer and dense inner layer. However, AlP group samples have shown wide cracks even in the inner layers of the coating and poor adhesion the surface when compared to the other groups. The largest surface pores are found in samples from the SiP group but their surface was more uniform than that of Si and P groups which include wider pore distribution and more surface cracks.

The porosity measurement has been done using Clemex Vision PE software by importing multiple surface SEM images of the coatings, then coloring the pores with the software in order to calculate porosity. Due to their significantly smaller pore size, Al and AlP groups can not be analyzed. The analysis show that the porosity of the coatings changes between 5-10%. Al and AlP group samples show the thinnest coating values ranging from 7-10 μm while Si, SiP and P group samples had 20-75 μm of coating thickness which increases significantly more than the Al and AlP group on longer process times. The thinnest coatings also have been found to have the smoothest surface. Microhardness tests show that amorphous structured Si and SiP group samples have harder coatings than the crystalline structured P group samples. This is attributed to the lack of slip planes and grain boundaries in the amorphous structure where dislocation movements are much harder which results in increased hardness.

Wear tests revealed that the samples coated for 8 minutes have the lowest wear rate within their respective groups. The alumina ball used in the wear test could not get past through the coating in any of the samples from Si and SiP groups. On the other hand, samples coated for 3 and 5 minutes from Al, AlP and P groups, the substrate material was worn by alumina ball indicating the coatings could not achieve the desired wear resistance. Comparing their relative wear resistances, it is seen that the sample coated for 8 minutes from Si group is 52 times more and the samples coated for 8 minutes from Al and SiP groups are 30 times more wear resistant than the untreated sample.

Corrosion tests conducted on samples coated for 8 minutes show that all of them have higher resistance to polarization than the untreated sample. More uniformly packed Al and SiP group samples had the lowest corrosion current density, therefore the highest resistance to polarization values, due to them having less surface cracks and more uniform, denser structures. The lowest corrosion resistant coating has found to be the sample from AlP group. This result was also parallel to the previous characterizations where the samples from AlP group had coating morphology with more defects and exhibited poorer performance in the wear tests.



1. GİRİŞ

Çinko-aluminyum alaşımları, yüksek boyutsal kararlılık, seri üretime elverişlilik, iyi aşınma direnci gibi özellikleri sebebiyle yatak malzemelerinin yapımında, otomotiv ve havacılık sektörlerinde sıklıkla kullanılmaktadır [1]. Gelişen teknolojiyle birlikte daha agresif ortamlarda ve yüksek sıcaklıklarda çalışan parçaların yüzeylerinin dayanıklılığını sağlamak için kaplamaların önemi büyüktür. Teoride, malzemelerin her zaman daha uzun ömürlü ve yüksek sıcaklıkta çalışabilecek olması istendiğinden, kaplama teknolojisi geliştirilmeye daima müsaittir [2].

İstenen aşınma ve korozyona dirençli yüzey özelliklerini elde etmek için ekonomik ve çevre dostu oluşuyla mikro ark oksidasyon (MAO) yöntemi, son yıllarda önem kazanmış bir prosestir. MAO yönteminin temel amacı, bir elektrolit içine batırılan malzemenin yüzeyinde elektrokimyasal reaksiyonlar meydana getirerek, kalın, sert, poröz ve altlık malzemeye iyi yapışmış koruyucu bir oksit tabakası oluşturmaktır. İşlem sonucu elde edilen seramik kaplamaların yapısı ve mekanik özellikleri, kullanılan elektrolit çözeltisinin içeriği, kaplama süresi, uygulanan akım ve potansiyel değerleri gibi birçok parametre ile ilişkilidir [3].

Diğer yüzey kaplama işlemlerine göre numune ön hazırlık işlemlerinin daha az öneme sahip olması, kullanılan elektrolit içeriklerinin kolay hazırlanabilir, ucuz ve çevre dostu olması, uygulanan voltajın yüksekliği sebebiyle anodik oksidasyon yöntemine göre daha kalın kaplamaların elde edilmesine olanak sağlaması gibi avantajlarla ön plana çıkan mikro ark oksidasyon işleminden, endüstride yatak malzemelerinin, otomotiv, denizcilik ve havacılık endüstrisinde kullanılacak parçaların kaplanması yararlanılmaktadır [4].

MAO yöntemi, genellikle valf metalleri olarak da bilinen, alüminyum, magnezyum ve titanyum alaşımları üzerine uygulanmaktadır. Çinko ve çinko bazlı alaşımlar üzerinde yapılan çalışmaların azlığı dolayısıyla, MAO yönteminin bu malzemelere uygulanabilirliği halen keşfedilmeye müsaittir.

Bu çalışmada, mikro ark oksidasyon yöntemiyle ZA-8 çinko-aluminyum alaşımının yüzey özelliklerinin geliştirilmesi amaçlanmıştır. KOH ve NaF bazlı çözeltiye sırasıyla NaAlO₂ (Al ortamı), NaAlO₂ ve Na₃PO₄ (AlP ortamı), Na₂SiO₃ (Si ortamı), Na₂SiO₃ ve Na₃PO₄ (SiP ortamı) ile Na₃PO₄ (P ortamı) katılarak 5 farklı elektrolit hazırlanmıştır. Numuneler, maksimum 350 V pozitif voltaj ve maksimum 70 V negatif voltaj değerlerinde, her bir elektrolit için 3, 5 ve 8 dakika sürelerde kaplanmıştır. Oluşan oksit tabakalarının karakterizasyonu yapılmış, kaplamaların aşınma ve korozyon davranışları incelenmiştir.



2. ÇİNKO-ALUMİNYUM ALAŞIMLARI VE ÖZELLİKLERİ

Çinko-aluminyum alaşımları, ana alaşım elementi olarak aluminyum ile bileşime az miktarda katılan bakır ve magnezyum elementlerini içeren çinko alaşımlarına verilen isimdir. Çoğunlukla basınçlı döküm yöntemiyle üretilen bu alaşımlar, yüksek boyutsal kararlılık, düşük ergime sıcaklığı, iyi şekillendirilebilirlik ve yüksek aşınma direnci ile düşük üretim maliyetleri dolayısıyla seri üretime yatkınlık gibi özellikleriyle ön plana çıkmaktadır [4].

Elementlerin Almanca baş harflerinden oluşan “Zamak” ticari ismiyle bilinen bu alaşımlar, 1929’da New Jersey Zinc Company tarafından üretilmiştir. Aynı oranlarda aluminyum içeren bu seri, farklı bakır ve magnezyum alaşım oranlarıyla birbirlerinden ayrılır. Bunlardan Zamak 2, en sert ve dayanıklı Zamak alaşımıdır. Zamanla bu özelliklerini en iyi muhafaza edebilen, fakat gevrek hale gelen bir yapıdadır. Zamak serisinin standart alaşımı ise Zamak 3’tür. Fiziksel ve mekanik özellikleri optimum değerde olup, uzun vadede mükemmel dökülebilirlik ve boyutsal kararlılığa sahiptir. Zamak 5 ise Zamak 3 alaşımına göre daha yüksek sertlik, dayanım ve sürünme direnci istenen uygulamalarda kullanılan, Zamak 3’den daha maliyetli ve daha gevrek bir malzemedir [4,5].

Daha yakın zamanda üretilmeye başlanmış ZA serisi çinko-aluminyum alaşımları ise, Zamak alaşımlarından daha yüksek aluminyum içerir ve ZA-8, ZA-12, ZA-27 gibi isimlerle anılır. Bu alaşım grubunda kısaltmadan sonraki sayı, alaşımın kimyasal bileşimindeki aluminyum yüzdesini göstermektedir. Zamak alaşımlarından daha üstün mekanik özelliklere sahip bu yeni seri alaşımlar, aynı alanlarda kullanılan kuma döküm veya basınçlı döküm yöntemleriyle üretilen geleneksel bronz, pirinç ve aluminyum alaşımlarının yerine geçmek için geliştirilmişlerdir [5,6].

ZA-8 alaşımı, düşük yoğunluk, yüksek boyutsal kararlılık, yüksek çekme, sürünme ve yorulma dayanımı gibi öne çıkan özellikleriyle yüzey işlemlerine oldukça yatkındır. ZA-12 alaşımı, ZA-27 alaşımı hariç tüm çinko-aluminyum alaşımları arasında en düşük yoğunluğa sahiptir. Kaplama kabiliyetleri ZA-8 alaşımına göre zayıf olsa da iyi aşınma direnciyle ön plana çıkmaktadır. ZA-27 alaşımı en hafif ve

en sert çinko-aluminyum alaşımı olmasına rağmen, basınçlı dökümle üretilmesi düşük süneklik ve darbe direnci gibi olumsuzlukları da beraberinde getirmektedir. Kuma döküm yöntemi, alaşımın üstün özelliklerini öne çıkarmak için daha uygundur [7].

Çinko-aluminyum alaşımlarının başlıca kısıtlayıcı özelliği, yüksek sıcaklıklarda sürünme ve korozyon dirençlerinde düşüş görülmesidir. Bu özelliklerinin, kimyasal bileşimdeki alaşım elementi oranlarının değiştirilmesiyle ya da koruyucu yüzey kaplamalarıyla iyileştirilebileceği öne sürülmüştür [8].

2.1 Çinko-Aluminyum Alaşımlarının Kimyasal Bileşimi ve Mikroyapısı

Zamak alaşımları, içerdikleri sabit aluminyum oranıyla ZA serisi alaşımlardan ayrılmaktadır. Kimyasal bileşimlerine katılan bakır ve magnezyum oranları değiştirilerek istenen özellikler elde edilmektedir. ZA serisi alaşımlarda ise mekanik ve fiziksel özellikleri asıl etkileyen faktör, bileşimlerindeki aluminyum miktarıdır. Çizelge 2.1’de Zamak ve ZA serisi alaşımların kimyasal bileşimi verilmiştir.

Çizelge 2.1 : Zamak ve ZA serisi alaşımların kimyasal bileşimi [7,9].

Alaşım	% Al	% Cu	% Mg	% Zn
Zamak 2	3,5 – 4,3	2,5 – 3,0	0,02 – 0,05	Kalan
Zamak 3	3,5 – 4,3	<0,25	0,02 – 0,05	Kalan
Zamak 5	3,5 – 4,3	0,75 – 1,25	0,03 – 0,06	Kalan
Zamak 7	3,5 – 4,3	<0,25	0,01 – 0,02	Kalan
ZA-8	8,0 – 8,8	0,8 – 1,3	0,02 – 0,03	Kalan
ZA-12	10,5 – 11,5	0,5 – 1,2	0,02 – 0,03	Kalan
ZA-27	25,0 – 28	2,0 – 2,5	0,012 – 0,2	Kalan

Çinko-aluminyum alaşımlarının kimyasal bileşimlerine katılan aluminyum, bakır ve magnezyum miktarlarının fiziksel ve mekanik özellikleri nasıl etkilediği ve alaşımların bu özelliklerinin, çeşitli bronz, pirinç ve aluminyum alaşımlarıyla karşılaştırılması, Çizelge 2.2 ve Çizelge 2.3’de verilmiştir.

Çizelge 2.2 : Zamak ve ZA serisi alaşımların fiziksel özelliklerinin, bronz, pirinç ve alüminyum alaşımları ile karşılaştırılması [7,10].

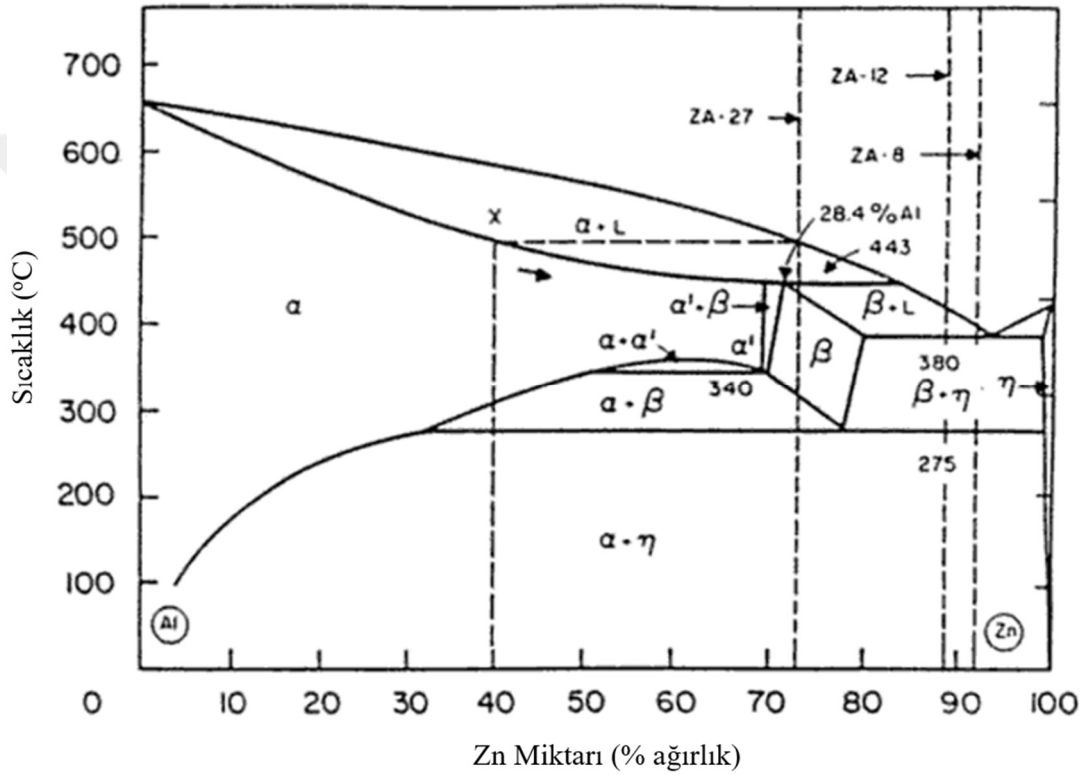
	Çinko						Alüminyum			Pirinç		Bronz
	Zamak 2	Zamak 3	Zamak 5	ZA-8	ZA-12	ZA-27	319	380	356-T6	SAE40	SAE660	SAE64
Döküm Yöntemi	Basınçlı	Basınçlı	Basınçlı	Basınçlı	Basınçlı	Basınçlı	Kum	Basınçlı	Kum	Kum	Kum	Kum
Yoğunluk (g/cm ³)	6,6	6,6	6,7	6,3	6,3	5	2,8	2,74	2,69	8,83	8,93	8,88
Ergime Aralığı (°C)	379-390	381-387	380-386	375-404	377-432	375-484	516-604	538-593	557-613	854-1010	854-977	762-928
Isıl Genleşme Katsayısı (µm/mK)	27,7	27,4	27,4	23,2	24,1	26	21,4	21,2	21,4	18	18	18
Isıl İletkenlik (W/mK)	104,7	113	108,9	115	116	126	113,4	96,2	151	72	59	46,9
Elektriksel İletkenlik (%IACS)	25	27	26	28	28	30	27	27	39	15	12	10
Elektriksel Direnç (µ/cm)	6,85	6,37	6,54	6,2	6,1	5,8	6,4	4,4	6,4	11,5	14,4	17,1

Çizelge 2.3 : Zamak ve ZA serisi alaşımların mekanik özelliklerinin, bronz, pirinç ve alüminyum alaşımları ile karşılaştırılması [7,10].

	Çinko						Alüminyum			Pirinç		Bronz
	Zamak 2	Zamak 3	Zamak 5	ZA-8	ZA-12	ZA-27	319	380	356-T6	SAE40	SAE660	SAE64
Döküm Yöntemi	Basınçlı	Basınçlı	Basınçlı	Basınçlı	Basınçlı	Basınçlı	Kum	Basınçlı	Kum	Kum	Kum	Kum
% 0,2 Akma Dayanımı (MPa)	361	208	295	290	320	371	124	158	186	117	124	124
Çekme Dayanımı (MPa)	397	268	331	374	404	426	186	324	228	255	240	240
Elastisite Modülü (GPa)	85,5	85,5	85,5	85,5	82,7	77,9	73,8	71	72,4	82,7	100	80
% Uzama	7	10	7	8	5	2,5	2	3	3,5	30	20	20
Sertlik (Brinell)	100	82	91	103	100	119	70	70	80	60	65	60
Yorulma Dayanımı, 5×10^6 çevrim (MPa)	58,6	47,6	56,5	103	117	145	69	138	58,6	76	110	90

Çizelge 2.2 ve 2.3'den görüldüğü üzere, ZA alaşımlarında alüminyum miktarının artmasıyla yoğunluk düşüşü görülürken, malzemenin akma ve çekme dayanımı, sertliği, ısı ve elektriksel iletkenliği artmaktadır. Bileşime az miktarda katılan bakır, mekanik özellikleri iyileştirip, korozyon ve sürünme direncini artırırken, yüksek sıcaklıklarda boyutsal kararsızlığa sebep olduğundan, malzemenin kullanılacağı sıcaklığa uygun bileşimde bir alaşım seçilmelidir [7,11].

Şekil 2.1'de çinko-alüminyum denge diyagramı gösterilmiş ve ZA-8, ZA-12, ZA-27 alaşımlarının diyagramdaki yerleri işaretlenmiştir.



Şekil 2.1 : Çinko-alüminyum denge diyagramı [12].

Bu diyagramdan, alaşımdaki alüminyum içeriğinin, katılaşma aralığı ve ergime sıcaklığıyla ilişkili olduğu görülmektedir. Alaşım içerisindeki alüminyum miktarı arttıkça alaşımın ergime sıcaklığı da yükselmektedir. Şekil 2.1'den ZA-8 alaşımının ergime sıcaklığının yaklaşık 400°C olduğu görülmektedir.

Diyagramda alüminyumca zengin faz (α), çinkoca zengin faz (η) ile çinkonun alüminyum içerisinde çözünmesiyle meydana gelen α' ve β fazları yer almaktadır. Katılaşma esnasında öncelikle alaşımın yapısında primer β dendritleri oluşur. Sıvı faz, β dendritlerinin oluşumu ile çinkoca zengin hale gelir ve ardından ötektik sıcaklığın altında, yapıda β dendritlerini çevreleyen $\beta+\eta$ ötektik matriksi oluşur. β

fazının 275°C'nin altında kararsız olması sebebiyle ötektoid dönüşüm gerçekleştirerek $\alpha+\eta$ matriksine dönüşmesiyle birlikte alaşımın oda sıcaklığındaki mikroyapısı meydana gelir [13,14].

ZA alaşımlarının yatak malzemeleri olarak iyi bir performans göstermelerinin sebeplerinden birinin de, birden fazla faz içeren mikroyapısı ve yüzeyde oksidasyon sonucu oluşan Al_2O_3 , ZnO tabakalarının malzemenin yük taşıma ve dayanım kapasitesini artırması olduğu öne sürülmüştür [15].

2.2 Çinko-Aluminyum Alaşımlarının Kullanım Alanları

Çinko-aluminyum alaşımlarının karakteristik özellikleri, düşük maliyetle seri üretime elverişli olmaları, iyi şekil alabilirlik, boyutsal kararlılık ve yüzey işlemlerine yatkınlıktır. Bu özelliklerinden dolayı başta otomotiv ve yapı sektörü olmak üzere, hırdavat, elektrikli mutfak aletleri, oyuncak, spor malzemeleri, beyaz eşya parçaları, dekoratif parçalar ve elektronik cihazların yapımında kullanılırlar. Özellikle ZA serisi alaşımlar, hırdavat, otomobil kapı kolları, motor bileşenleri ve altlık malzemeleri olarak yaygın bir kullanıma sahiptir [2,4]. ZA-8 alaşımları endüstride, yüksek dayanımın gerektiği basınçlı döküm parçaların üretiminde, elektrik tesisatlarında, iş ve tarım makineleri parçalarının yapımında, otomotiv sektöründe ve el aletleri yapımında kullanılmaktadır [7].

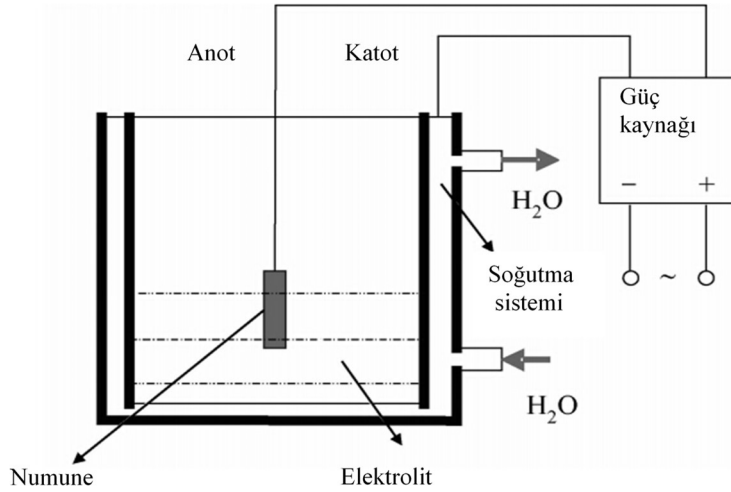
Çinko-aluminyum alaşımları, hali hazırda iyi bir korozyon ve aşınma direncine sahip olmalarından ötürü, gerek agresif ortamlarda çalışacak parçaların yapımında, gerekse başka malzemelerden yapılmış parçaların korozyon ve aşınma direncini geliştirmek için yüzey kaplama malzemesi olarak kullanım alanı bulmaktadır [16].

3. MİKRO ARK OKSİDASYON İŞLEMİ

3.1 Mikro Ark Oksidasyon İşleminin Mekanizması

Mikro ark oksidasyon (MAO) veya diğer adıyla plazma elektrolitik oksidasyon (PEO), metal yüzeyinde kalın, sert, poröz ve yüzeye iyi yapışmış bir seramik koruyucu tabaka oluşturma işlemidir [17]. Anodik oksidasyondan farklı olarak çok daha yüksek voltaj değerlerinde gerçekleştirilir. İşlemin esası, malzemeye uygulanan yüksek voltajın, malzemenin dielektrik bozunum voltajının üstüne çıktığında yüzeyde var olan pasif oksit tabakasının dielektrik yapısını bozarak deşarj kanalları oluşturmaya dayanır. Bu kanallarda bölgesel olarak meydana gelen plazma reaksiyonlarıyla malzeme ve elektrolitten gelen iyonlar yeni bir oksit tabakası oluşturur. Oluşan tabaka, işlem boyunca devam eden reaksiyonlarla daha da kalınlaşır. Hem içeri, hem de dışarı doğru gelişen oksit yapısı, metal yüzeyine çok iyi bir yapışma sağlar [18]. Mikro ark oksidasyon, genellikle alüminyum, magnezyum ve titanyum gibi hafif metallerde uygulanırken, ayrıca çoğu döküm alaşımlarının aşınma ve korozyon dirençlerini artırmak için de kullanılabilir. Mikro ark oksidasyon işlemi sonrası oluşan kaplamalar, yüksek sertlik, yüksek korozyon ve aşınma direnci gösterir. Ancak bu değerler, kullanılan numune, elektrolitin içeriği, kaplama süresi ve uygulanan voltaj gibi birçok proses parametresiyle doğrudan ilişkilidir [18,19].

Mikro ark oksidasyon işlem düzeneği, bir elektrolit banyosu, bu elektrolit içerisine daldırılmış anot, katot, soğutma sistemi ile doğru veya alternatif akım veren güç kaynağından oluşur. Standart bir mikro ark oksidasyon işlem düzeneği Şekil 3.1’de verilmiştir. Mikro ark oksidasyon işlemi, anot numuneye negatif, katoda ise pozitif voltaj verilerek başlatılır. Önce numunenin yüzeyinde var olan pasif oksit tabakası, tıpkı anodik oksidasyon işlemindeki gibi çözünmeye başlar. Malzemenin dielektrik bozunum voltaj değeri aşıldığında, bölgesel deşarjlar oluşmaya başlar ve mikro ark oksidasyonu gerçekleşir. Bu esnada akım, dielektrik bozunumun olduğu bölgelere yoğunlaşarak buralarda yerel oksit kaplamaları meydana getirir. Yeni oluşmuş bu kaplamalar akıma karşı direnci tekrar sağlarken, diğer bölgeler bozunuma halen

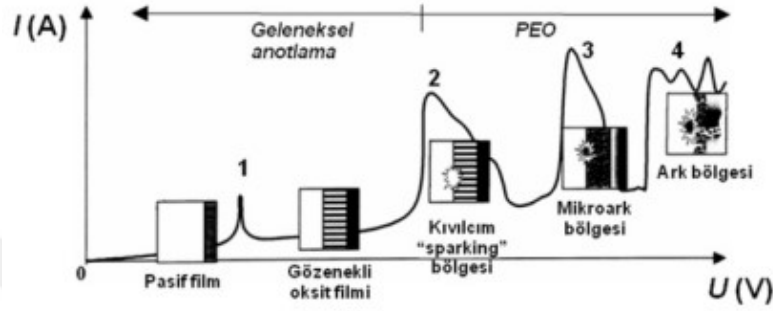


Şekil 3.1 : Mikro ark oksidasyon düzeneğinin şematik gösterimi [20].

yatkın haldedir. Söz konusu oksit filmlerin oluşum ve bozunum döngüleri proses boyunca devam ederek kaplama kalınlığı artırır. Bölgesel deşarjların sıcaklığı 10^4 K değerine kadar çıkabilir. Sıcaklık ve basınçtaki ani artıştan dolayı malzemenin yapısındaki metal ve alaşım elementlerinin deşarj kanallarında oksitlenmesi ve elektrolitten gelen iyonların da yapıya girmesi sonucu nihai oksit tabakası oluşur. Soğutma sistemi, elektrolit banyosunun genellikle 15-30 °C civarında olmasını sağlar. Aradaki bu sıcaklık farkı sebebiyle aniden katılaştan oksit tabakasında porlar ve termal çatlaklar meydana gelebilir. Oluştan seramik kaplamaların arayüzeyle temas eden iç kısmı yoğun ve homojen bir yapıda iken, dış kısmı poröz ve çatlaklıdır. Porlar, kaplamada birikmiş ergiyik oksit yapısının dışarı atıldığı bir nevi mikro-ark deşarj kanalı görevi görmektedir [21,22].

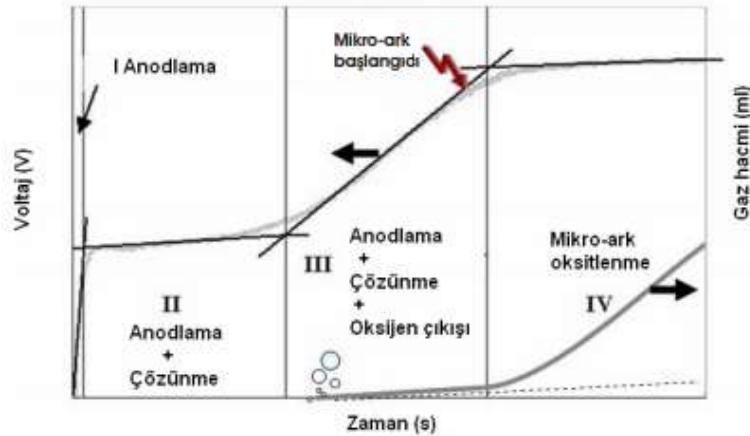
Yerokhin ve arkadaşları [23], mikro ark oksidasyon işlemi boyunca akım-voltaj değişimini bir grafik üzerinde göstererek her bir basamağın mekanizmasını açıklamışlardır. Şekil 3.2’de gösterilen bu grafikte 1 noktasında pasif oksit tabakasının çözünmesi başlar ve 1-2 noktaları arasındaki yeniden pasifleşme bölgesinde yeni bir poröz oksit tabaka meydana gelir. Kritik voltaj değerinin aşılmasıyla dielektrik bozunumun gerçekleştiği 2 noktasında, oksit tabakası bozunarak bölgesel kıvılcımlar meydana getirir. Yüzeyde hızlıca hareket eden bu kıvılcımlar kaplama kalınlığının artmasına sebep olur. 3 noktasında termal iyonizasyon sayesinde daha yavaş fakat büyük ölçekte deşarjlar meydana gelir. 3-4 noktaları arasında ise giderek kalınlaşan oksit tabakanın içinde depolanmış negatif yük sebebiyle termal iyonizasyonun engellenmesi, bahsedilen büyük ölçekli

deşarjların azalmasına sebep olur. Bunun sonucunda zayıflayan ve kısa süreli olarak devam eden mikro-arkdeşarjları, elektrolitten de gelen iyonlarla birlikte nihai oksit tabakasının oluşumu tamamlar. 4 noktasının ötesinde isedeşarjları bloklayıcı negatif bir yükün etkisinin kalmayışından ötürü mikro-arklar poröz yapılı oksit tabakasından iç kısımlara doğru girerek kaplamada termal çatlama gibi hasarlara neden olabilirler [23].



Şekil 3.2 : Mikro ark oksidasyon işlemi aşamalarının, akım-voltaj grafiği üzerinde şematik gösterimi [24].

Mikro ark oksidasyon yönteminin işlem basamaklarının şematik gösterimi Şekil 3.3'de verilmiştir. Snizhko ve arkadaşları [25] yaptıkları çalışmalar sonucu MAO işleminin 4 basamakta gerçekleştiğini ve bunların sırasıyla anodik oksidasyon, anodik oksidasyon ve anodik çözünme, anodik oksidasyon, anodik çözünme ve oksijen çıkışı ile mikro ark oksidasyon olduğunu belirtmişlerdir.



Şekil 3.3 : Mikro ark oksidasyon işlemi aşamalarının, voltaj-zaman grafiği üzerinde şematik gösterimi [24].

3.2 Mikro Ark Oksidasyonun Avantajları ve Dezavantajları

Mikro ark oksidasyon işleminin diğer yüzey kaplama işlemlerine göre birçok avantajı vardır. Numune ön hazırlık işlemlerinin daha az öneme sahip olmasıyla seri

üretime oldukça elverişlidir. Alüminyum, magnezyum ve titanyum başta olmak üzere niyobyum, zirkonyum, tantal, tungsten, çinko gibi geniş bir malzeme grubuna uygulanabilir. Mikro ark oksidasyon işleminde kullanılan elektrolitler kolay hazırlanabilir, ucuz ve çevre dostudur [26]. Geleneksel anodik oksidasyon yöntemiyle elde edilen kaplama kalınlıklarının yeterli olmadığı durumlarda, mikro ark oksidasyon işlemi önem kazanmaktadır. Uygulanan voltajın daha yüksek olması nedeniyle artan kaplama oluşum hızı, anodik oksidasyon yöntemine kıyasla daha kalın kaplamaların elde edilmesine olanak sağlamaktadır.

Mikro ark oksidasyon işleminin, uygulanan yüksek potansiyel değerlerinden ve henüz gelişmekte olan bir teknoloji oluşundan ötürü bazı dezavantajları da bulunmaktadır. Diğer yüzey kaplama işlemlerine kıyasla çok daha fazla enerjiye ihtiyaç duyması sebebiyle, yüksek kapasiteli güç kaynaklarına ihtiyaç vardır. Kullanılan yüksek enerji, üretim maliyetini artırırken, malzeme boyutlarına bağlı olarak tehlikeli bir durum oluşturur. Mikro ark oksidasyon işlemi her ne kadar son yıllarda önem kazansa da, halen gelişmekte ve araştırılmaktadır. Süreci etkileyen proses parametrelerinin çokluğu ve geniş bir malzeme grubuna uygulanabilmesi sebebiyle, üretilen seramik kaplamalarının yapısı ve iyileştirilmesi için çok sayıda çalışmanın yapılması gerekmektedir [27].

3.3 Mikro Ark Oksidasyonun Uygulama Alanları

Mikro ark oksidasyon işlemi ile üretilen kaplamalar yalıtkan özellikte olduğundan elektrik uygulamalarında altlık malzemesi olarak kullanılırlar. Kaplamaların ısı dirençleri yüksek, ısı iletkenlikleri düşüktür. Bu nedenle yüksek termal şok direnci ve yüksek ısıya dayanıklılık gerektiren uzay endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır [27].

Mikro ark oksidasyon işlemi ile üretilen oksit tabakası, asit ve bazlara karşı dirençli oluşu, yüksek sertliği ve aşınma dayanımından ötürü mekanik uygulamalara yatkındır. Bu nedenle otomotiv endüstrisinde hem motor parçaları hem de dış aksamaların kaplanması için geniş bir kullanım alanına sahiptir. Mikro ark oksidasyon işlemi, yüksek aşınma ve korozyon direncinden ötürü, deniz ortamında çalışacak parçaların kaplanması, tekstil uygulamalarında ve kemik protezleri gibi biyomedikal uygulamalarda da kullanım alanı bulmaktadır [28].

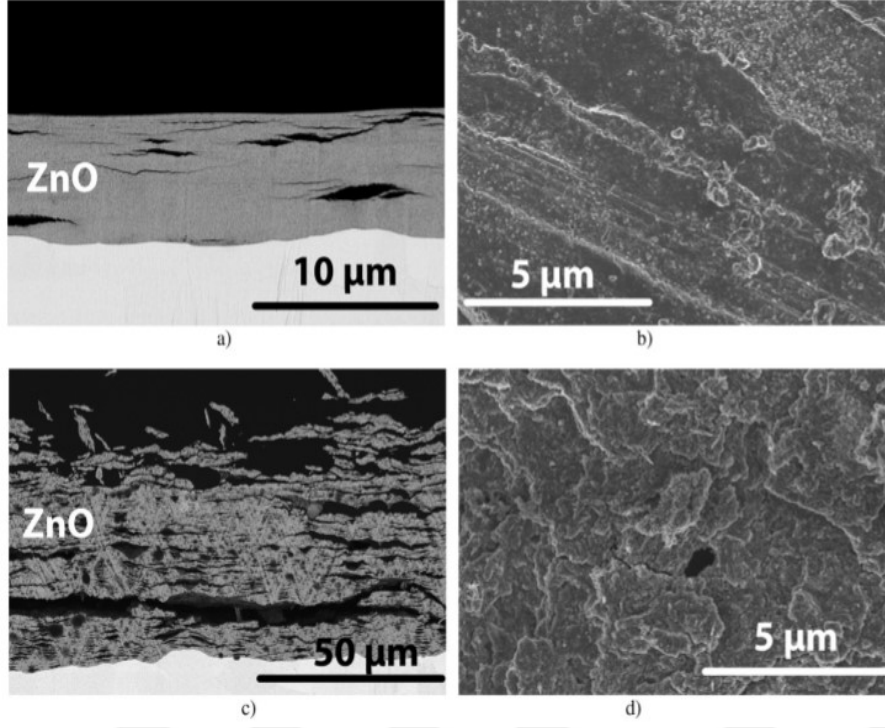
4. ÇİNKO VE ÇİNKO ALAŞIMLARININ MİKRO ARK OKSİDASYONU

Stojadinović ve arkadaşları [29], % 99 saflıkta çinko levhaları, $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ve KOH çözeltisinde, 480 V sabit potansiyel altında mikro ark oksidasyon işlemine tabi tutmuşlardır. Oluşan kaplamaların morfolojisinin işlem süresiyle ilişkili olduğu sonucuna varılmıştır. Kaplamaların başlıca elemental kompozisyonunun Zn, Si ve O olduğu, fazların ise wurtzite yapılı ZnO'dan oluştuğu görülmüştür. Daha uzun işlem sürelerinde yapıda ayrıca Zn_2SiO_4 fazına rastlanmıştır. Ayrıca XRD analizlerinde, kaplamanın poröz yapısından ötürü, X-ışınlarının altlık malzemeye nüfuz etmesiyle Zn piklerine de rastlanmıştır. Elde edilen ZnO ince filmlerinin bant genişliği incelenmiş ve yaklaşık olarak 3,17 eV bulunmuştur. Görülür bölgede oldukça yüksek bir emisyon bant genişliğine sahip olduğu belirtilen yapının, bu nedenle zayıf kristallendiği ve yapısal kusurlara sahip olduğu kanısına varılmıştır.

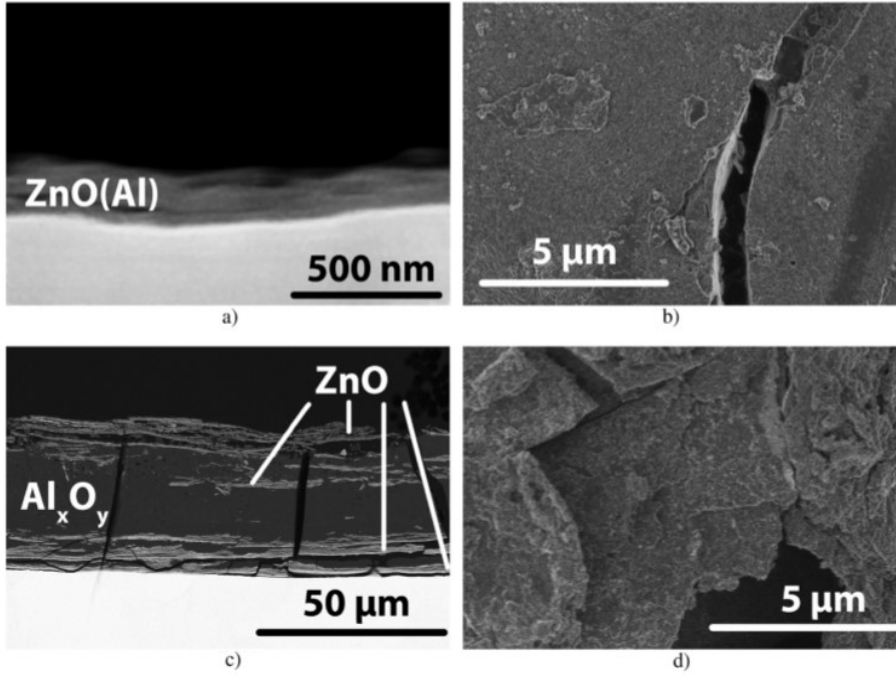
Grigorjeva ve arkadaşları [30], % 99 saflıkta çinko levhalara 1 g/L KOH çözeltisinde önce 250 V – 15 dakika, ardından 700 V – 5 dakika olmak üzere 2 adımda mikro ark oksidasyon işlemi uygulamışlardır. Kaplamaların XRD analizinde wurtzite yapısında ZnO ve altlık malzemeden gelen Zn piklerine rastlanmıştır. Kaplamaların SEM ve TEM fotoğraflarında, yapıda yüksek oranda aglomerasyon ve yüzey kusurları olduğu gözlenmiştir. Partiküllerin nano boyutta olduğu, ancak aglomerasyon sebebiyle homojen boyutta olmadıklarından, kaplamaların gaz geçirgenliklerinin yüksek olduğu görülmüştür.

Rocca ve arkadaşları [31], mikro ark oksidasyon sonucu oluşan oksit kaplamaların morfolojisini etkileyen en önemli parametrelerden biri olan elektrolit katkılarının etkisini incelemiştir. 0,05M KOH çözeltisi ve bu çözeltiye sırasıyla NaAlO_2 ve Na_2SiO_3 katılarak 3 farklı elektrolit hazırlanmıştır. % 99 saflıkta çinko levhalarda, 15 dakika boyunca, 50 ve 200 V potansiyel değerlerinde gerçekleştirilen mikro ark oksidasyon işlemi sonucu elde edilen kaplamaların yüzey ve kesit SEM fotoğrafları Şekil 4.1, 4.2 ve 4.3'de verilmiştir. Kaplama kesitleri incelendiğinde, yüksek potansiyel altındaki kaplamaların dağılmış olduğu görülmüştür. Na_2SiO_3 ve NaAlO_2 katkılı elektrolitlerle gerçekleştirilen kaplama işlemi sonunda kaplamaların çift

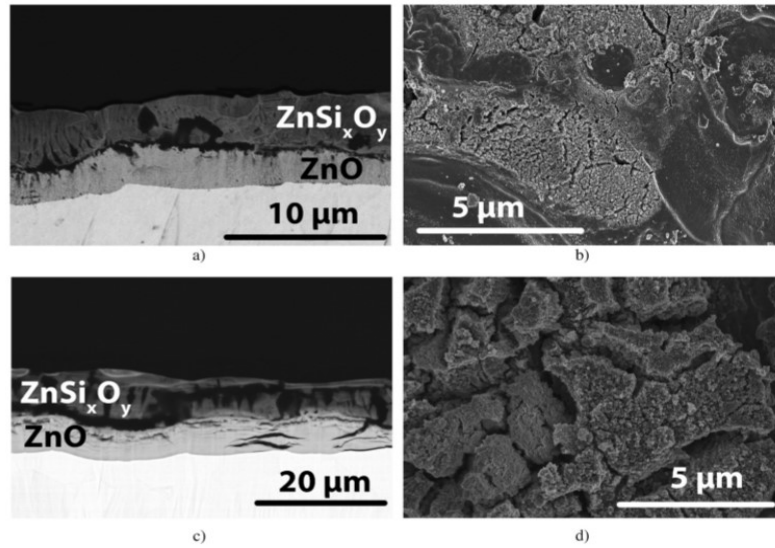
katmanlı oldukları ve arayüzeye zayıf bir yapışma gösterdikleri gözlenmiştir. Elektrolit katkılarının çoğunlukla kaplamanın dış yüzeyinde toplandığı, ZnO tabakasının ise iç kısımda yer aldığı görülmüştür.



Şekil 4.1 : KOH elektrolitinde 15 dakika, (a, b) 50 V ve (c, d) 200 V altında kaplanmış numunelerin (a, c) kesit ve (b, d) yüzey SEM fotoğrafları [31].

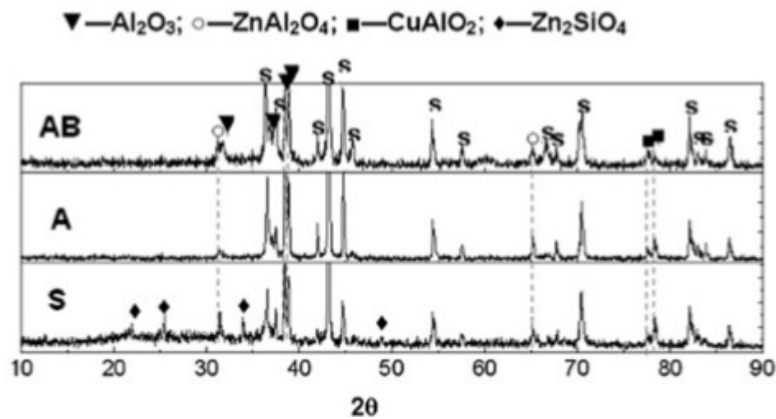


Şekil 4.2 : KOH + NaAlO₂ elektrolitinde 15 dakika, (a, b) 50 V ve (c, d) 200 V altında kaplanmış numunelerin (a, c) kesit ve (b, d) yüzey SEM fotoğrafları [31].



Şekil 4.3 : KOH + Na₂SiO₃ elektrolitinde 15 dakika, (a, b) 50 V ve (c, d) 200 V altında kaplanmış numunelerin (a, c) kesit ve (b, d) yüzey SEM fotoğrafları [31].

Bian ve arkadaşları [32], ZA-27 çinko alüminyum alaşımına mikro ark oksidasyon uygulamış ve farklı elektrolitlerin kaplamaların yapısına, oluşum mekanizmasına ve tribolojik özelliklerine etkilerini incelemiştir. 2,5 x 2,5 x 0,5 cm³ boyutlarında ZA-27 numuneler için, Na₂SiO₃.9H₂O (S ortamı), NaAlO₂.4H₂O (A ortamı) ve NaAlO₂.4H₂O + NaBO₂.4H₂O (AB ortamı) içeren 3 farklı elektrolit hazırlanmıştır. Tüm numuneler, 0,1 A/cm² akım yoğunluğuna sahip doğru akım kaynağı kullanılarak 40 dakika kaplanmıştır. Numunelerin XRD paternleri Şekil 4.4’de verilmiştir.



Şekil 4.4 S, A ve AB numunelerinin XRD paternleri [32].

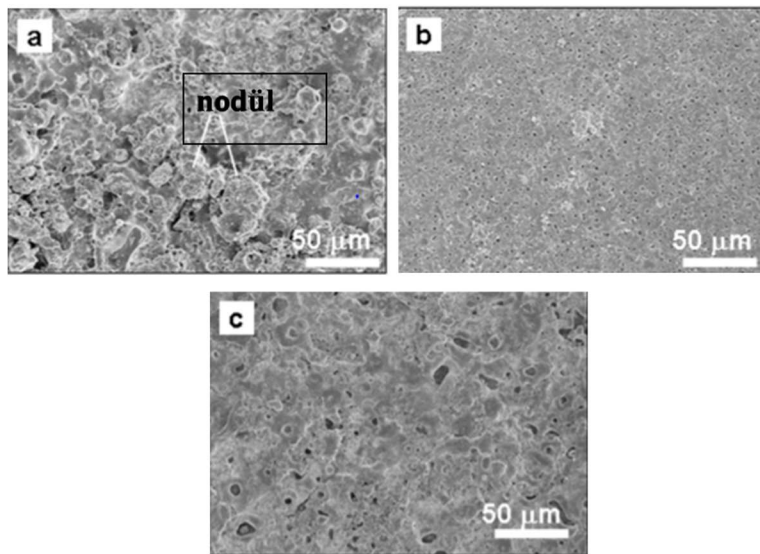
Tüm numunelerde, kaplamaların ince ve poröz yapısından ötürü, Şekil 4.4’de S ile işaretlenmiş altlık malzemeden gelen piklere de rastlanmıştır. A ve AB grupları çoğunlukla ZnAl₂O₄, Al₂O₃ ve CuAlO₂ fazlarından oluşurken, S grubunda bunlara ek olarak Zn₂SiO₄ fazı da görülmüştür. Ancak AB grubunda herhangi bir borlu bileşiğe

rastlanmamıştır. Benzer elektrolit kullanılarak alüminyum alaşımına mikro ark oksidasyon uygulanmış bir başka çalışmada da kaplamada bor bileşiği fazlarına rastlanmamıştır. Ancak yapıdaki oksit miktarı, diğer elektrolitlere kıyasla oldukça artmıştır [32]. Kaplamaların kalınlık ve yüzey pürüzlülüğü değerleri karşılaştırıldığında A grubunun en ince kaplamaya ve en düz yüzeye sahip olduğu görülmüştür. Bu değerler Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1 : S, A ve AB ortamlarında mikro ark oksidasyon işlemine tabi tutulmuş numunelerin kaplama kalınlığı ve yüzey pürüzlülüğü değerleri [32].

Numune Grubu	S	A	AB
Kalınlık (μm)	$11,7 \pm 1,5$	$3,8 \pm 0,5$	$14,5 \pm 2,0$
Yüzey Pürüzlülüğü (μm)	$3,8 \pm 0,1$	$1,7 \pm 0,1$	$3,3 \pm 0,1$

Kaplamaların yüzey SEM fotoğrafları Şekil 4.5’de verilmiştir. S grubu numunesinde nodül şeklinde yapılar gözlenmiştir. EDS analizleri, nodüllü yapıda olan kaplamaların daha fazla Si içerdiğini, diğer yapıların ise Al-Zn-O bileşiklerinden oluştuğunu göstermiştir. A grubu numunelerinin, diğerlerine göre daha homojen bir yapıda ve daha küçük porlara sahip olduğu görülmüştür. Çalışma sonucunda sodyum alüminat/borat elektrolitinin en yüksek, sodyum alüminat elektrolitinin ise en düşük kaplama oluşum hızına sahip olduğu görülmüştür. Sodyum silikat ve sodyum alüminat/borat elektrolitinden üretilen kaplamaların dışta poröz, içte ise yoğun bir yapıda olduğu, sodyum alüminat elektrolitinde ise sadece tekil, yoğun bir yapı olduğu gözlenmiştir [32].



Şekil 4.5 : (a) S grubu, (b) A grubu ve (c) AB grubu numunelerinin yüzey SEM fotoğrafları [32].

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada basınçlı dökümle üretilmiş standart ZA-8 çinko-aluminyum alaşımından (%8,80 Al, %0,90 Cu, %0,045 Mg, %Kalan Zn) hazırlanmış numunelere mikro ark oksidasyon işlemi uygulanmış ve üretilen kaplamalar karakterize edilmiştir. İşlem süresi ve elektrolit içeriğinin üretilen kaplamaların yapısına ve yüzey özelliklerine etkisi incelenerek, kaplamaların aşınma ve korozyon dirençleri karşılaştırılmıştır.

5.1 Numune Hazırlama İşlemleri

Standart ZA-8 çinko-aluminyum alaşımı numuneler 12 mm x 16 mm x 5 mm ebatlarında hazırlanmıştır. Sırasıyla 400, 800, 1200 ve 2500 mesh SiC zımparalarla zımparalanmış ve ardından etil alkol ile temizlenip kurutulmuştur.

5.2 Mikro Ark Oksidasyon İşlemi

Mikro ark oksidasyon işlemi için KOH (Merck), NaF (Merck), NaAlO₂ (Alfa Aesar), Na₂SiO₃ (Sigma Aldrich) ve Na₃PO₄ (Alfa Aesar) kullanılarak 5 farklı elektrolit hazırlanmıştır. Her elektrolit ortamına, bileşimindeki ayırt edici bileşene göre kısaltmalar atanmıştır. Hazırlanan elektrolitlerin bileşimleri Çizelge 5.1’de gösterilmiştir.

Çizelge 5.1 : Mikro ark oksidasyon işleminde kullanılmak üzere hazırlanan elektrolit ortamları ve bileşimleri.

Ortam	Elektrolit Bileşimi			
Al	2 g/L KOH	2 g/L NaF	20 g/L NaAlO ₂	
P	2 g/L KOH	2 g/L NaF	20 g/L Na ₃ PO ₄	
Si	2 g/L KOH	2 g/L NaF	20 g/L Na ₂ SiO ₃	
AlP	2 g/L KOH	2 g/L NaF	10 g/L NaAlO ₂	10 g/L Na ₃ PO ₄
SiP	2 g/L KOH	2 g/L NaF	10 g/L Na ₂ SiO ₃	10 g/L Na ₃ PO ₄

Mikro ark oksidasyon işleminde kullanılan cihaz Şekil 5.1’de görülmektedir. Kaplanmaya hazır numuneler düzeneğe anot olarak yerleştirilmiş, katot olarak paslanmaz çelik kullanılmıştır. 30 kW gücünde, doğru akımla çalışan bipolar güç kaynağı kullanılarak numuneler, maksimum 350 V pozitif voltaj ve maksimum 70 V negatif voltaj değerlerinde, her bir elektrolit içinde 3, 5 ve 8 dakika sürelerde kaplanmıştır.



Şekil 5.1 : Mikro ark oksidasyon cihazı.

5.3 Yüzey Karakterizasyonları

Mikro ark oksidasyon sonrası yapılan yüzey karakterizasyon işlemleri, kaplamaların yüzey ve kesit incelemeleri, porozite incelemeleri, faz analizleri, yüzey pürüzlülüğü ve mikrosertlik ölçümleridir. Kaplamaların faz yapısı, X-ışını difraksiyonu ile incelenmiştir. Taramalar, GBC MMA 027 model X-ışınları cihazında, 28,5 mA, 35 kV güç değerlerinde CuK α tüp kullanılarak, 20-80° arasında, 0,2° artışlarla yapılmıştır. Kaplamaların yüzey ve kesit fotoğrafları Hitachi TM-1000 taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. Kullanılan SEM cihazı Şekil 5.2’de gösterilmiştir. Porozite incelemeleri, Clemex Vision PE yazılımı kullanılarak numunelerin yüzey SEM fotoğrafları üzerinden yapılmıştır. Mikro ark oksidasyon işlemiyle elde edilmiş kaplamaların ortalama por yoğunluğu kantitatif olarak belirlenmiştir. Kaplamaların kesit SEM fotoğraflarından kalınlıkları belirlenmiş, yüzey pürüzlülüğü değerleri Veeco Dektak 6M profilometre kullanılarak ölçülmüştür. Wilson Tukon 1102 mikrosertlik cihazı ile kaplamaların kesitleri

üzerinden standart Vickers piramit uç kullanılarak, 10 gram yük altında mikrosertlik ölçümü yapılmıştır.



Şekil 5.2 : Hitachi TM-1000 taramalı elektron mikroskobu.

5.4 Yapışma Deneyleri

Numunelerin yüzeylerine en az 12 MPa gerilme değerine kadar dayanabilen Henkel Loctite 4090 yapıştırıcı sürülerek ardından çekme cihazında kaplamaların altlık malzemesinden ayrılıp ayrılmadığı, ayrılıyorsa en fazla kaç MPa'lık bir gerilme değerine dayanabildikleri incelenmiştir.

5.5 Aşınma Deneyleri

Tribotechnic marka aşınma cihazı ile karşıt hareketli aşınma deneyleri gerçekleştirilmiştir. Aşındırıcı malzeme olarak 6 mm çapında Al_2O_3 bilya kullanılmıştır. Testler 2 N yük altında, toplam kayma mesafesi 50 m olacak şekilde yapılmıştır. Aşınma genliği 5 mm, aşınma hızı 10 mm/s olarak ayarlanmıştır. Her test sonrasında aşındırıcı bilyanın yüzeyi Leica marka optik mikroskopta incelenmiştir. Aşınma yüzeyleri ise taramalı elektron mikroskobunda incelenmiştir.

Kaplamaların aşınma alanları profilometre ile ölçülmüş ve mikro ark oksidasyon yöntemi ile kaplanmış tüm numunelerin kaplanmamış numuneye göre relatif aşınma dirençleri hesaplanmıştır. Ardından denklem 5.1'de verilen aşınma hızı eşitliği kullanılarak tüm numunelerin aşınma hızları hesaplanmıştır.

$$\text{Aşınma Hızı} = \frac{\text{Aşınma iz alanı} \times \text{Aşınma genliği}}{\text{Toplam kayma mesafesi} \times \text{Yük}} \quad (5.1)$$

Burada aşınma iz alanı mm², aşınma genliği mm, toplam kayma mesafesi m, yük ise N cinsinden olup, aşınma hızının birimi mm³/N.m'dir.

5.6 Korozyon Deneyleri

Korozyon deneyleri, Gamry Instrument PCI4G750 Potentiostat cihazında, %3,5 NaCl çözeltisinde, açık devre potansiyelinin +0,5V ve -0,5V aralığında taranarak gerçekleştirilmiştir. 3 elektrotlu korozyon hücresinde anot olarak numuneler, katot olarak grafit, referans elektrot olarak ise kalomel kullanılmıştır. Tarama hızı 1 mV/s, tarama periyodu 2 saniyedir. Numunelerin korozyona maruz bırakılan alanları 0,6 cm², açık devre potansiyeli ölçüm süresi ise 900 saniyedir. Korozyon deneylerinde kullanılan hücre Şekil 5.3'de gösterilmiştir.



Şekil 5.3: Korozyon deneyi hücresi.

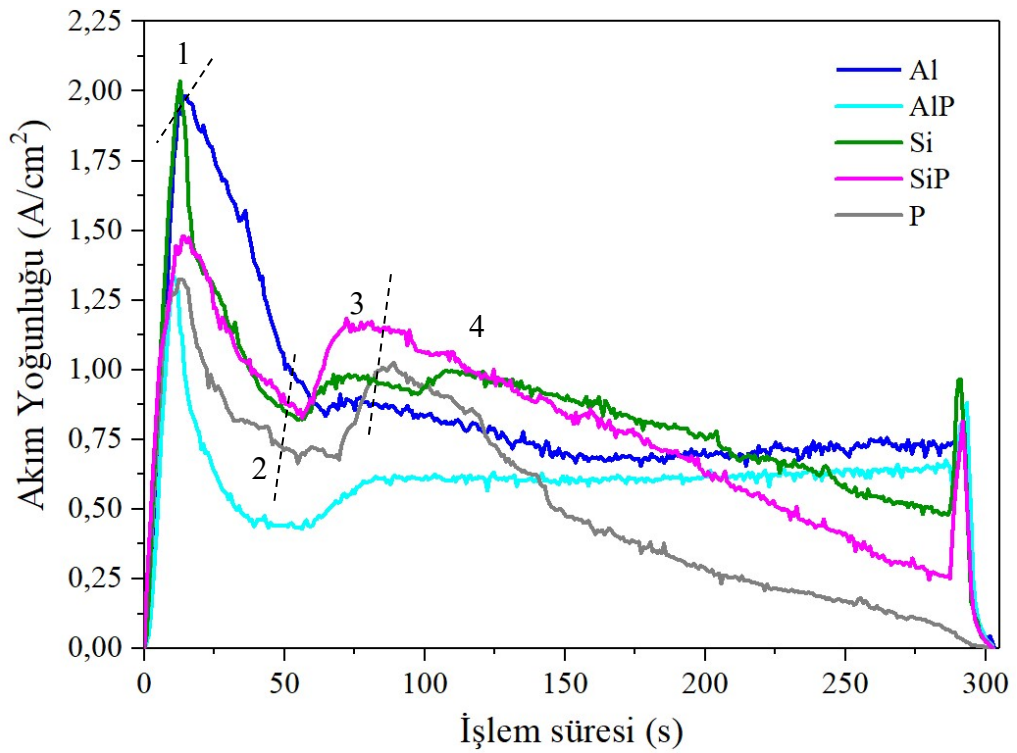
Her bir numune için elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinden korozyon potansiyeli (E_{kor}) ve bu eğrilerin ekstrapolasyonu ile korozyon akım yoğunluğu, anodik ve katodik tafel sabitleri (β_a , β_c) tayin edilmiş ve denklem 5.2'de verilen Stern-Geary eşitliği kullanılarak polarizasyon direnci hesaplanmıştır [33].

$$\text{Polarizasyon Direnci (Rp)} = \frac{\beta_a \times \beta_c}{2,303 \times i_{kor} (\beta_a + \beta_c)} \quad (5.2)$$

6. DENEYSEL SONUÇLAR

6.1 Akım Yoğunluğu Ölçümleri

Al, AlP, Si, SiP ve P ortamlarında 5 dakika MAO işlemine tabi tutulmuş numunelerin akım yoğunluğu değerlerinin işlem süresiyle değişimini gösteren eğriler Şekil 6.1’de verilmiştir.



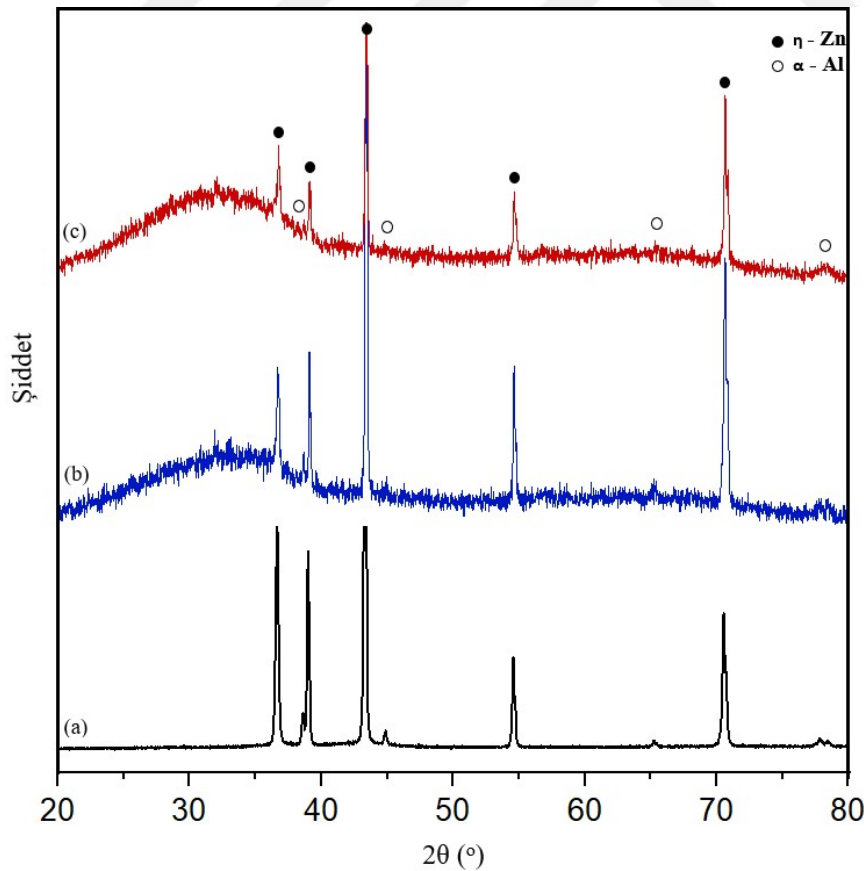
Şekil 6.1 : Al, AlP, Si, SiP ve P ortamlarında 5 dakika MAO işlemine tabi tutulmuş numunelerin akım yoğunluğu – işlem süresi eğrileri.

Mikro ark oksidasyon işlemini Şekil 6.1’de gösterildiği gibi 4 bölüme ayırmak mümkündür [34]. 1 bölgesinde çözünmeye bağlı olarak akım yoğunluğunda ani bir artış görülürken, 2 bölgesinde yüzeyin tekrar pasifleşmesinden dolayı akım yoğunluğunda düşüş görülmüştür. 3 bölgesinde ise oksit tabakasının bozunmasına ve mikro arkların oluşmasına bağlı olarak akım yoğunluğu tekrar yükselmekte, 4. bölgeden itibaren ise gittikçe kalınlaşan oksit tabakası sebebiyle akım yoğunluğunda da devamlı bir düşüş meydana gelmiştir. Bu bölgede, Si, SiP ve P grubu numunelerinin akım yoğunluğu değerlerinin artan işlem süresiyle birlikte giderek

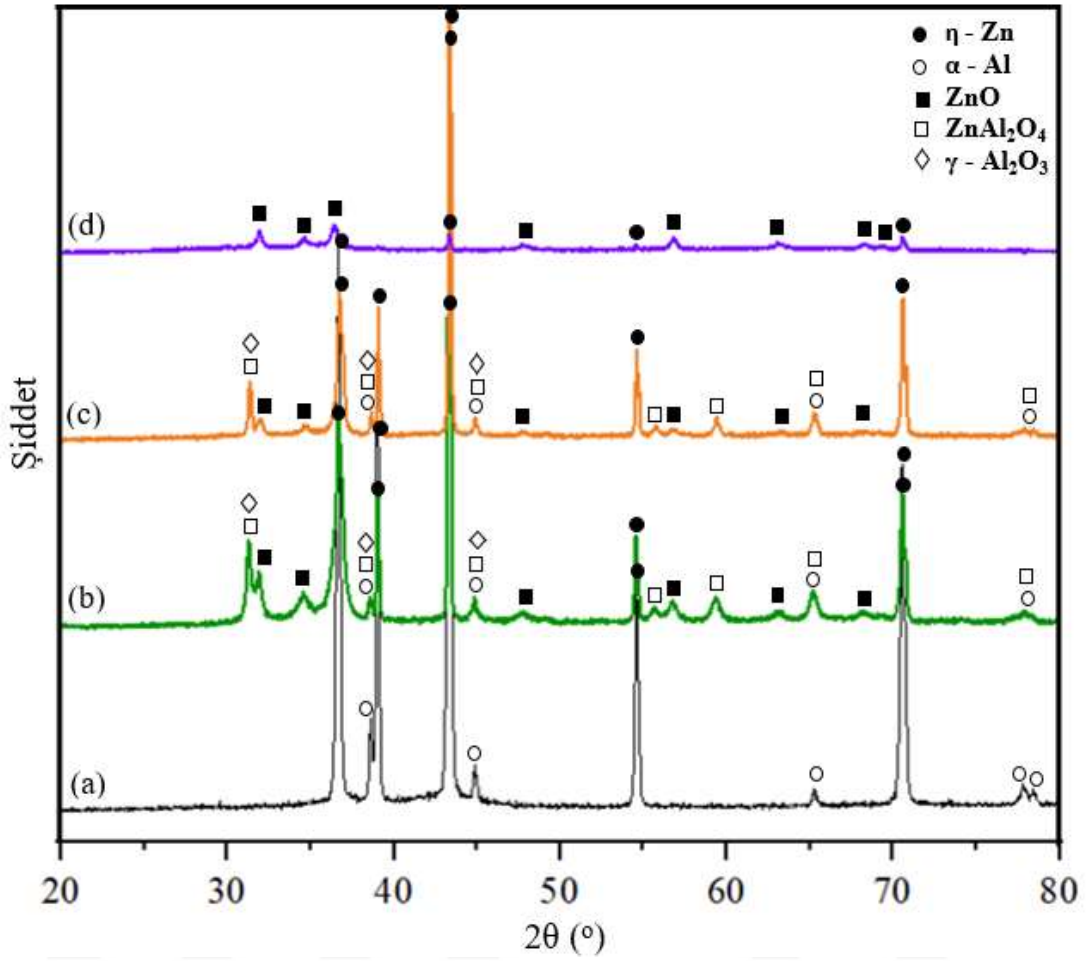
azaldığı görülmekte iken, Al ve AlP grubu numunelerinin, 4 bölgesinde akım yoğunluğu değerlerinin sabit bir seyirde olduğu görülmektedir. Bu durum, Al ve AlP grubu numunelerinin yüzeyindeki oksit tabakasının sürekli bir oluşum-bozunum döngüsünde olduğunu göstermektedir. Bölüm 6.6’da değinilecek olan kaplama kalınlığı incelemelerinde Al ve AlP grubu numunelerinin kaplama kalınlıklarının, Si, SiP ve P grubu numunelerinden daha düşük olması ve artan işlem süresiyle belirgin bir değişiklik göstermemesi de, akım yoğunluğu eğrilerinin işlem boyunca bir noktadan itibaren sabit bir seyirde olmasını açıklar niteliktedir.

6.2 Yapısal Karakterizasyon Çalışmaları

Farklı elektrolitlerin ve işlem süresinin kaplamanın kimyasal yapısını nasıl etkilediğini belirlemek için tüm numunelerin XRD analizi yapılmıştır. Kaplamasız numune ile Si ve SiP grubu numunelere ait XRD paternleri Şekil 6.2’de gösterilmektedir. Al, AlP ve P grubu numunelerinin kimyasal yapısının daha belirgin ve büyük ölçekte incelenebilmesi amacıyla kaplamasız numune ile bu gruplara ait XRD paternleri ayrı olarak Şekil 6.3’de verilmiştir.



Şekil 6.2: (a) Kaplanmamış, (b) Si, (c) SiP ortamında 8 dakika MAO işlemine tabi tutulmuş numunelere ait XRD paternleri.



Şekil 6.3: (a) Kaplanmamış, (b) Al, (c) AlP, (d) P ortamında 8 dakika MAO işlemine tabi tutulmuş numunelere ait XRD paternleri.

Tüm numunelerde, mikro ark oksidasyon işleminin karakteristik özelliği olan poröz ve ince kaplama tabakası sebebiyle yüzeye gönderilen X ışınlarının altlık malzemeye nüfuziyeti sonucu, kaplamasız numunede görülen çinko ve alüminyum piklerine de aynı şekilde rastlanmıştır. Artan işlem süresiyle birlikte artan kaplama kalınlığından ötürü, altlık malzemeden gelen pik şiddetlerinde azalma görülürken, mikro ark oksidasyon sonucu oluşan oksit tabakasındaki fazların pik şiddetlerinde artış görülmüştür.

Al ve AlP grubu numunelerinde ek olarak ZnO ile ZnAl₂O₄ / Al₂O₃ fazlarına rastlanırken, P grubu numunelerinde yalnızca ZnO fazına rastlanmıştır. Fazlar kristalin olsalar da, şiddetleri altlık malzemeden gelen çinko ve alüminyum piklerinden daha düşüktür.

Si ve SiP grubu numunelerinin tümünde altlık malzemeden gelen piklere ek olarak hiçbir faz gözlenmemiştir. Ancak 25° ve 35° arasında amorf bir yapı izlenmiştir. Al,

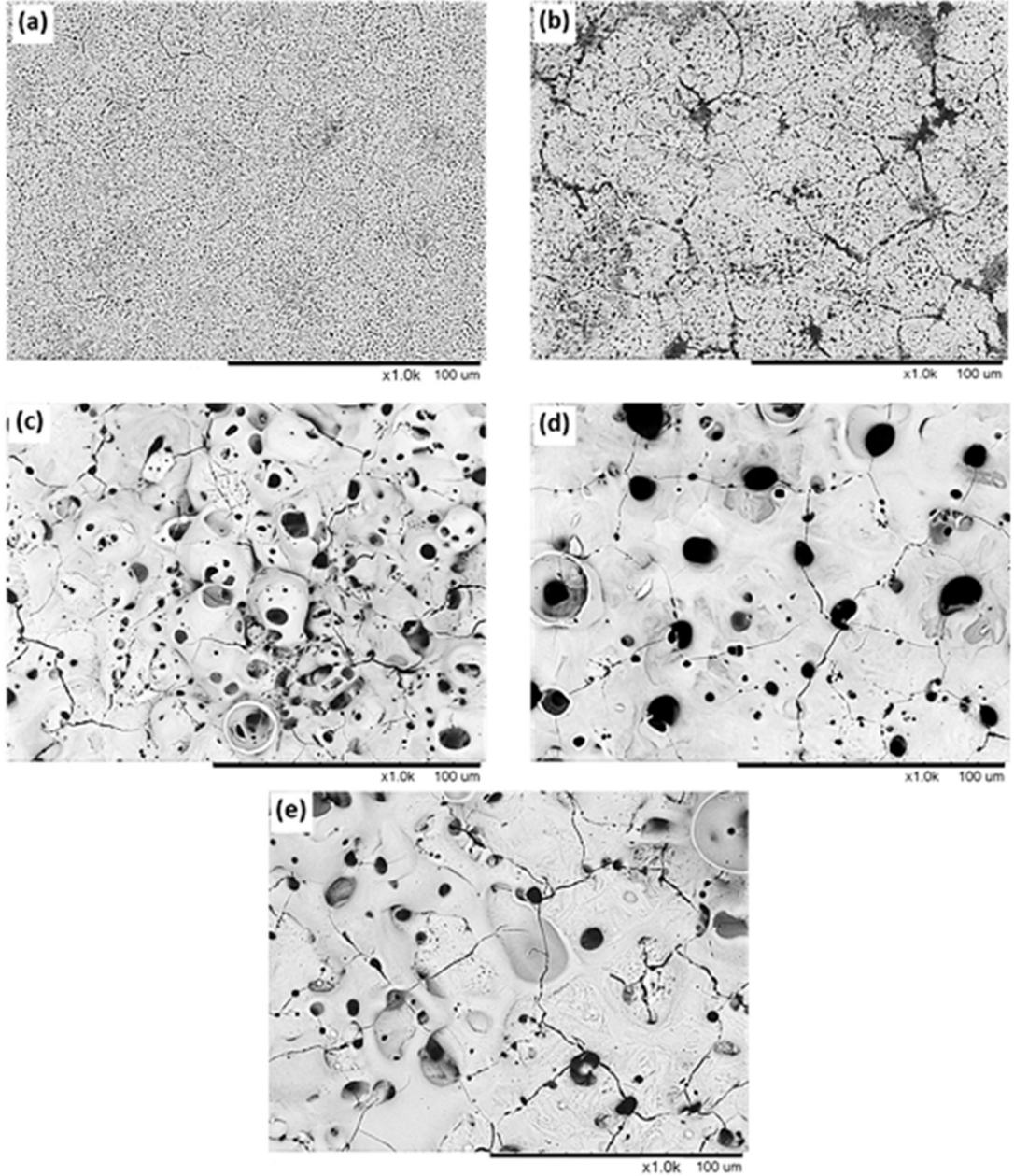
AlP ve P grubunda yaklaşık 32° ve 34° değerlerinde rastlanan kristalin ZnO piklerinden yola çıkarak, buradaki amorf fazın kristalleşmesini tamamlayamamış ZnO fazı olduğu düşünülmektedir. Elektrolite sodyum silikat katkısının kristalin ZnO oluşumunu engelleyici bir etki yaptığı görülmektedir. Ayrıca, mikro ark oksidasyon işlemi esnasındadeşarj bölgelerinde meydana gelen ani ve aşırı sıcaklık yükselmeleri sonucudeşarj kanallarında hızla ergiyen oksit tabakasının, oda sıcaklığındaki elektrolit ile karşılaştığında hızlıca katılaşarak kristallenmeye fırsat bulamaması da ZnO fazının amorf halde kalmasına sebep olmuş olabilir [35].

Si ve SiP grubu numunelerinde silisyum içeren herhangi bir bileşik fazına, P grubu numunelerinde ise fosfor içeren herhangi bir bileşik fazına rastlanmaması ise bu elementlerin işlem süresince kaplama yapısına belirgin bir faz oluşturmaya yeterli miktarlarda geçememesiyle veya çinko ile uygun bir bileşik oluşturmak için yeterli ortam şartlarının oluşmamasıyla açıklanabilir.

6.3 Yüzey İncelemeleri

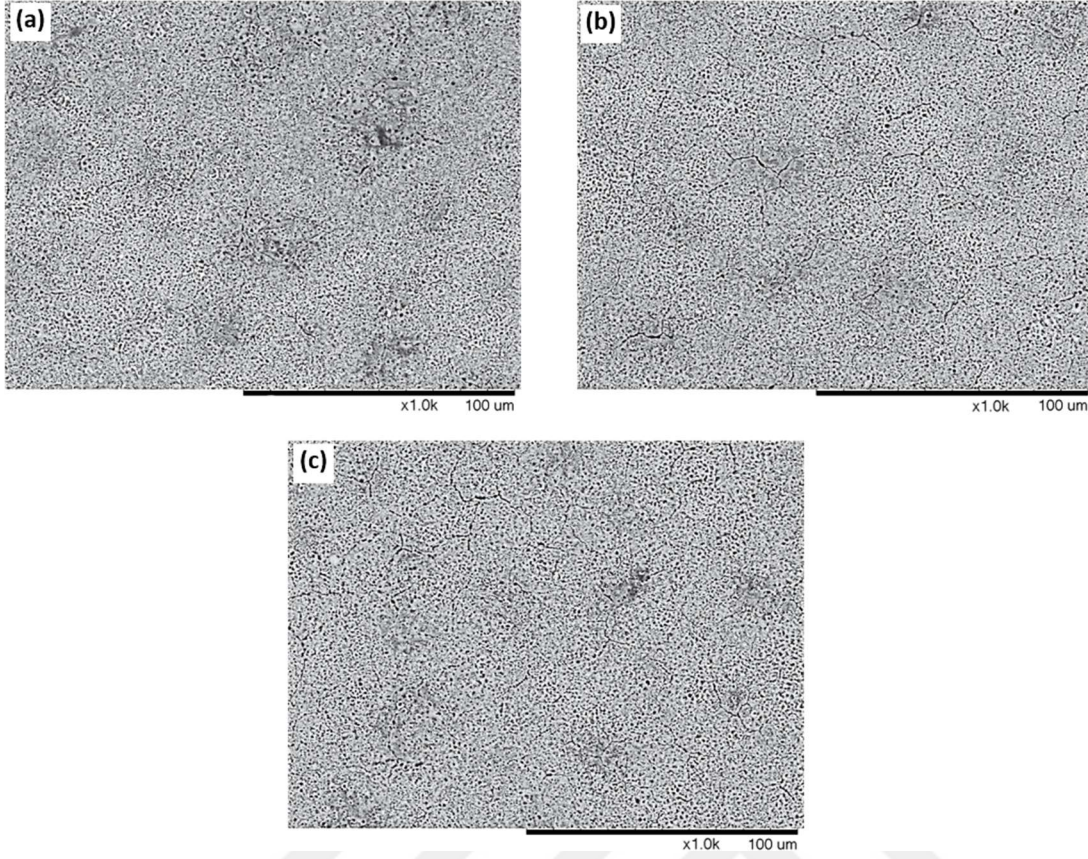
MAO işlemine tabi tutulmuş numunelerin öncelikle farklı elektrolitler içerisinde nasıl bir kaplama morfolojisine sahip oldukları incelenmiştir. 8 dakika MAO işlemine tabi tutulmuş numunelerin taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile alınmış fotoğrafları Şekil 6.4’de gösterilmektedir.

Al ve AlP grubu numuneleri por boyutu ve dağılımı yönünden benzerlik göstermektedir. Porlar küçük ve sık diziliimli olup, birbirine yakın büyüklüktedir. Si, SiP ve P grubu numunelerinde ise irili ufaklı, belli bir düzende olmayan porlar göze çarpmaktadır. Kaplamaların tümünde mikro çatlaklar belirgin bir şekilde gözlenmektedir. Bu çatlaklı yapı, yüzeydeki ergiyik oksit yapısının hızla soğuması neticesinde oluşan termal gerilim sebebiyle meydana gelmektedir. Elektrolite sodyum aluminat katkısının por boyutunu küçütüp daha homojen bir mikroyapı oluşturduğu, sodyum silikat katkısının ise daha büyük boyutlu ve karmaşık diziliimli porlara sebep olduğu görülmüştür. Sodyum fosfat bazlı P ortamında kaplanan numuneler, mikroyapı olarak Si ve SiP grubu numunelerine benzese de, yüzeydeki çatlakların daha belirgin olduğu görülmektedir. Sodyum fosfat katkısı, AlP grubu numunesinin Al grubu numunesine göre daha çatlaklı bir yapıda olmasına da sebep olmuştur.



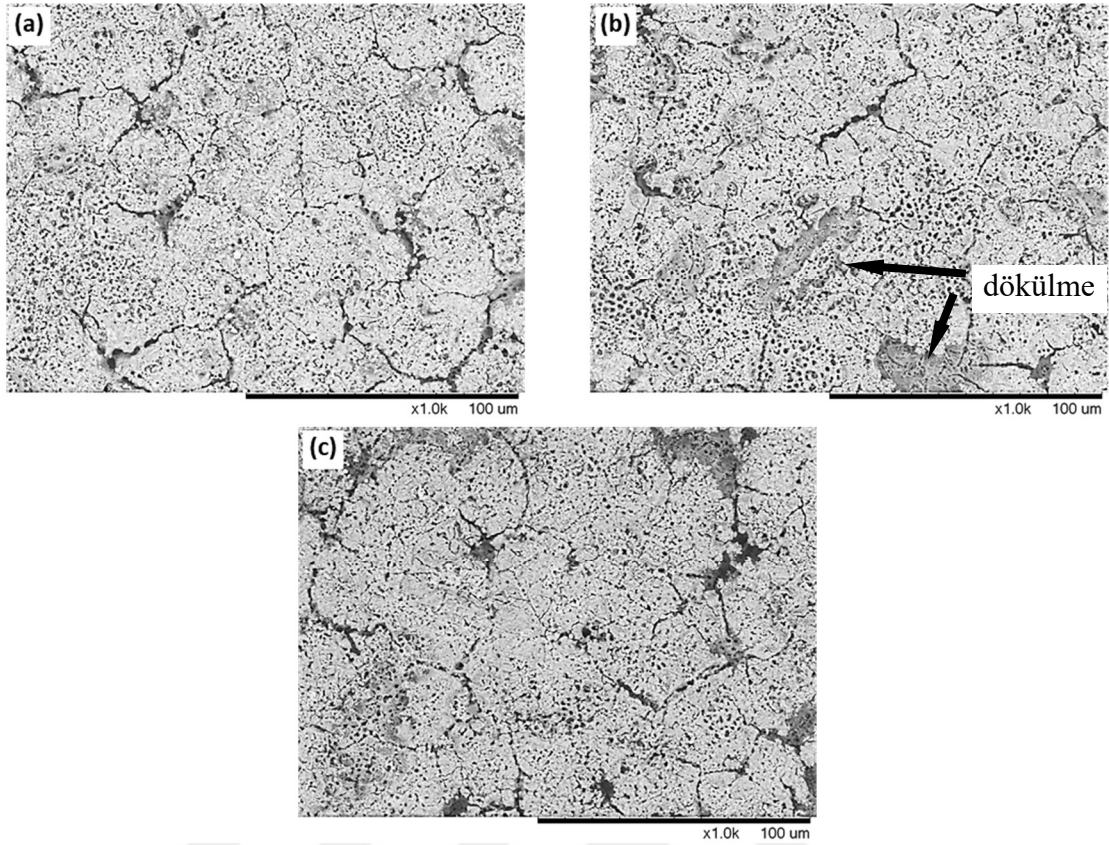
Şekil 6.4 : (a) Al, (b) AlP, (c) Si, (d) SiP, (e) P ortamlarında 8 dakika süreyle MAO işlemine tabi tutulmuş numunelerin yüzey SEM fotoğrafları.

İşlem süresinin yapıya etkisini incelemek amacıyla her bir elektrolitte 3, 5 ve 8 dakika MAO işlemine tabi tutulan numunelerin yüzey SEM fotoğrafları karşılaştırılmıştır. Al grubu numunelerinin fotoğrafları Şekil 6.5’de gösterilmektedir. İşlem süresinin, Al grubu numunelerin mikroyapısında belirgin bir etkisi olmadığı görülmektedir. Çatlak miktarı, artan işlem süresiyle bir miktar artsa da küçük ve aynı boyutta por dizilimiyle tüm numuneler oldukça homojen bir görüntüdedir.



Şekil 6.5 : Al ortamında (a) 3 dk, (b) 5 dk, (c) 8 dk MAO işlemine tabi tutulmuş numunelerin yüzey SEM fotoğrafları.

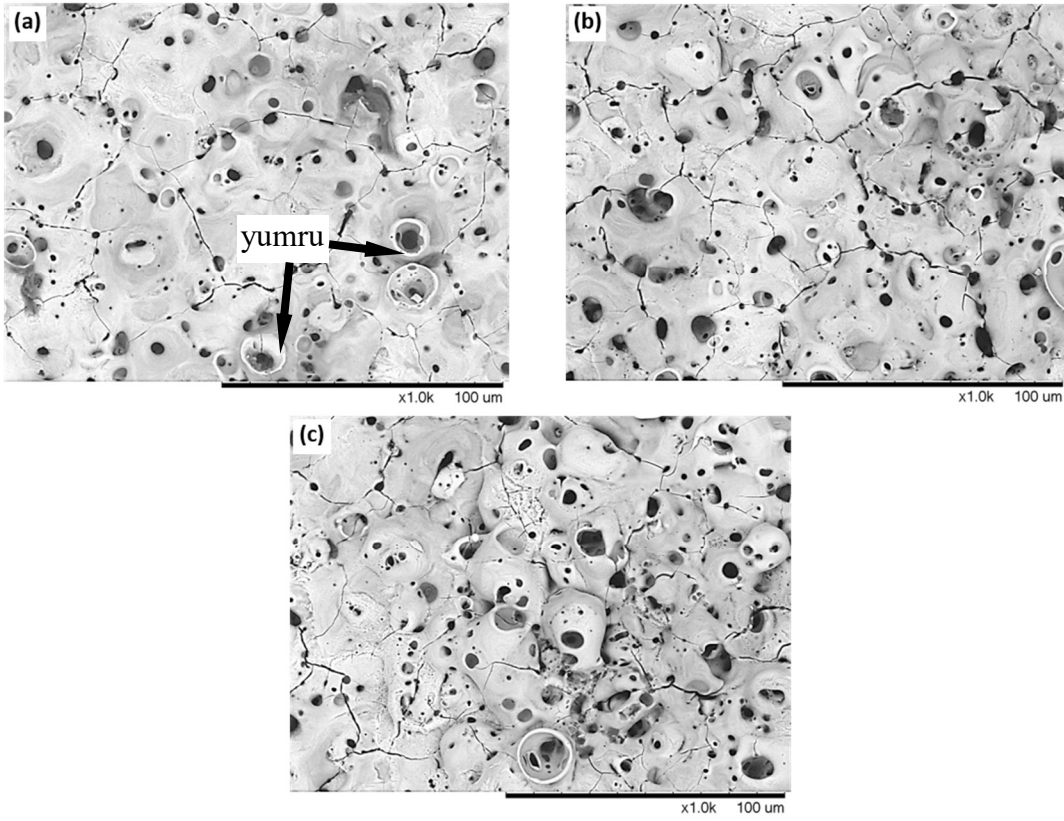
AlP ortamında 3, 5 ve 8 dakika MAO işlemine tabi tutulmuş numunelerin yüzey SEM fotoğrafları Şekil 6.6’da gösterilmektedir. Al grubundan farklı olarak porlardan ziyade çatlakların ön plana çıktığı görülmektedir. Özellikle 5 ve 8 dakika kaplanan numunelerde yüzey çatlaklarının yanı sıra yüzeyde dökülmelere de rastlanmıştır. Porların Al grubu numuneleriyle aynı karakterde olduğu görülmektedir. Al ve AlP grubu numunelerin faz analizleri karşılaştırıldığında, iki grupta da ZnO ve ZnAl_2O_4 / Al_2O_3 fazlarına rastlanılmışken, Al grubunda ZnO fazının daha belirgin olduğu görülmektedir. Tüm bu bileşiklerin termal genleşme katsayıları birbirlerine oldukça yakındır. Yüzeydeki oksit tabakasının da termal genleşme katsayısı, altlık malzemeden farklıdır. Aradaki bu fark, yapının termal çatlak direncini doğrudan etkilemektedir. AlP grubundaki kristalin ZnO fazının daha düşük miktarlarda bulunmasının, oksit tabakası ile altlık malzeme arasındaki termal genleşme katsayısı farkını artırarak yapının çatlak direncinde azalmaya sebep olduğu düşünülmektedir [36].



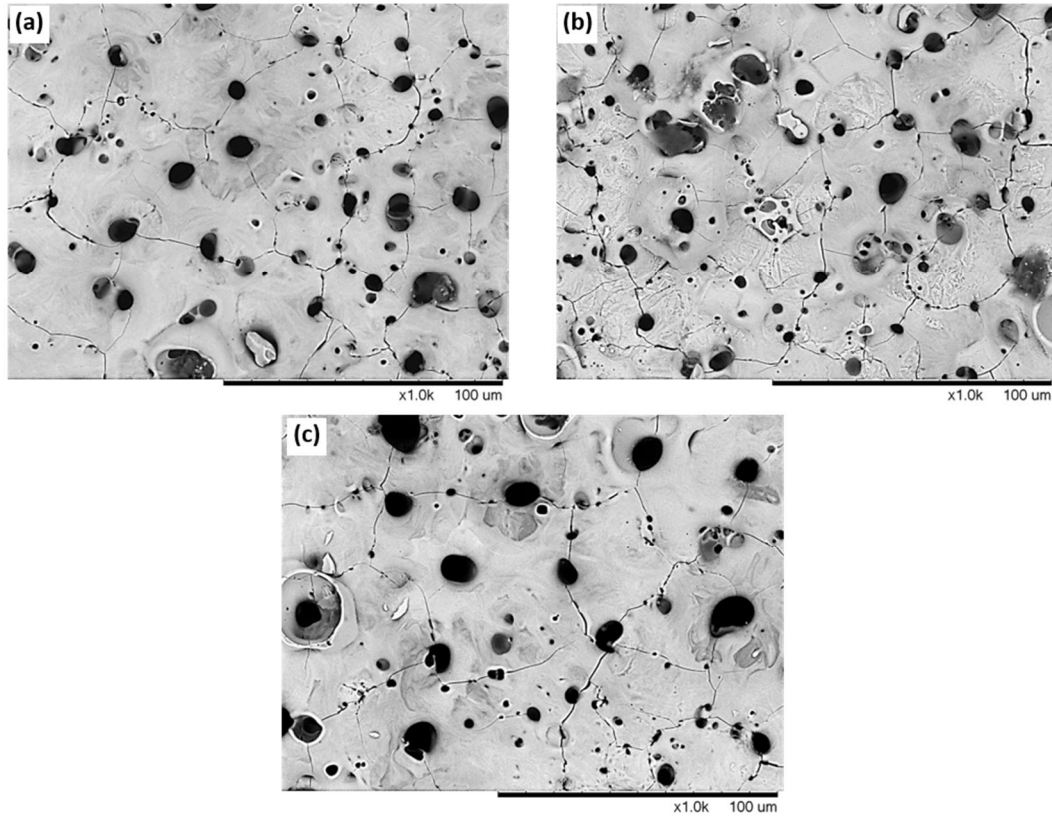
Şekil 6.6 : AIP ortamında (a) 3 dk, (b) 5 dk, (c) 8 dk MAO işlemine tabi tutulmuş numunelerin yüzey SEM fotoğrafları.

Si ortamında 3, 5 ve 8 dakika MAO işlemine tabi tutulmuş numunelerin yüzey SEM fotoğrafları Şekil 6.7’de gösterilmektedir. Tüm işlem sürelerinde porların oldukça büyük boyutlu ve düzensiz bir dağılımda olduğu görülmektedir. 3 dakika kaplanmış numunede por sayısı daha azken, 5 ve 8 dakika kaplanmış numunelerde porlar artmış ve yüzey çatlakları daha belirgin hale gelmiştir. Ayrıca tüm numunelerde bazı porları çevreleyen yumru yapıları görülmektedir.

SiP ortamında 3, 5 ve 8 dakika MAO işlemine tabi tutulmuş numunelerin yüzey SEM fotoğrafları Şekil 6.8’de gösterilmiştir. SiP grubu numunelerinde gözlenen porlar Si grubu numuneleriyle benzerlik göstermektedir. Si grubuna göre ortalama por boyutunun arttığı görülmektedir. Küçük porların sayısı azalırken, büyük porlarda artış görülmüştür. Porlar Si grubuna göre daha düzenli bir dizilim göstermektedir. Si grubunda görülen yumru yapılarına SiP grubunda daha az rastlanmıştır. Yüzey çatlakları, Si grubuna göre belirgin şekilde küçülmüştür. Por ve çatlak oranı 3 ve 5 dakika kaplanmış numunelerde yakın değerlerde iken, 8 dakika kaplanmış numunede artış göstermiştir.



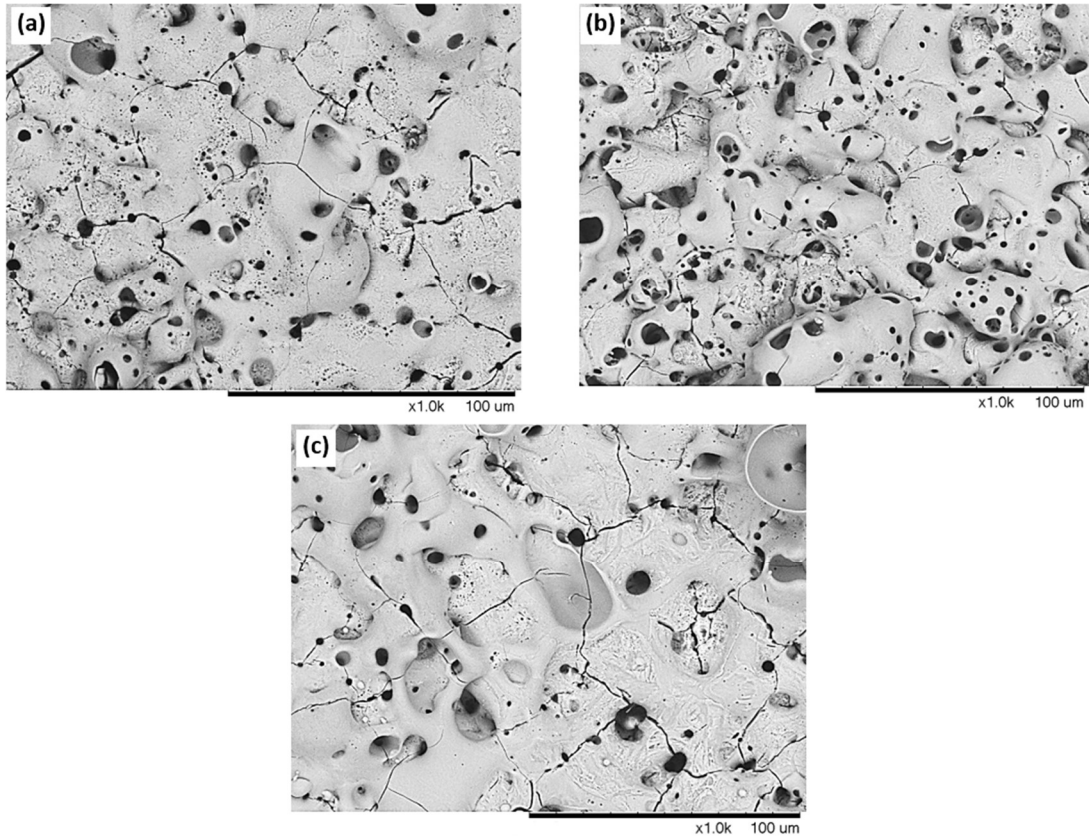
Şekil 6.7 : Si ortamında (a) 3 dk, (b) 5 dk, (c) 8 dk MAO işlemine tabi tutulmuş numunelerin yüzey SEM fotoğrafları.



Şekil 6.8 : SiP ortamında (a) 3 dk, (b) 5 dk, (c) 8 dk MAO işlemine tabi tutulmuş numunelerin yüzey SEM fotoğrafları.

Elektrolit içeriğine sodyum fosfat katkısının AlP grubunda Al grubuna kıyasla büyük yüzey çatlakları ve dökülmelere sebep olduğu görüldüğü halde, SiP grubunda Si grubuna kıyasla daha az yüzey çatlağı bulunduğu göze çarpmaktadır. Bu durum, sodyum fosfat katkısının, elektrolit içeriğindeki sodyum aluminat ve sodyum silikat ile farklı şekillerde etkileşime girdiğini göstermektedir. Sodyum fosfat katkısı, sodyum aluminat ile karıştırıldığında kaplama mikroyapısını kötüleştirerek yüzey çatlaklarına ve dökülmelere sebep olmuşken, sodyum silikat ile karıştırıldığında yüzeyi daha homojen bir hale getirerek, por boyutu aralığını daraltmış ve yüzey çatlaklarını küçültmüştür.

P ortamında 3, 5 ve 8 dakika MAO işlemine tabi tutulmuş numunelerin yüzey SEM fotoğrafları Şekil 6.9’da gösterilmiştir. Numuneler, daha çok Si grubu numuneleriyle benzerlik göstermektedir. Porların irili ufaklı ve düzensiz bir dizilimde oldukları göze çarpmaktadır. Si ve SiP grubu numunelerden farklı olarak, 3 ve 5 dakika kaplanmış numunelerin yüzeyleri daha poröz görünürken, 8 dakika kaplanmış numunede por yoğunluğunda azalma görülmüştür.



Şekil 6.9 : P ortamında (a) 3 dk, (b) 5 dk, (c) 8 dk MAO işlemine tabi tutulmuş numunelerin yüzey SEM fotoğrafları.

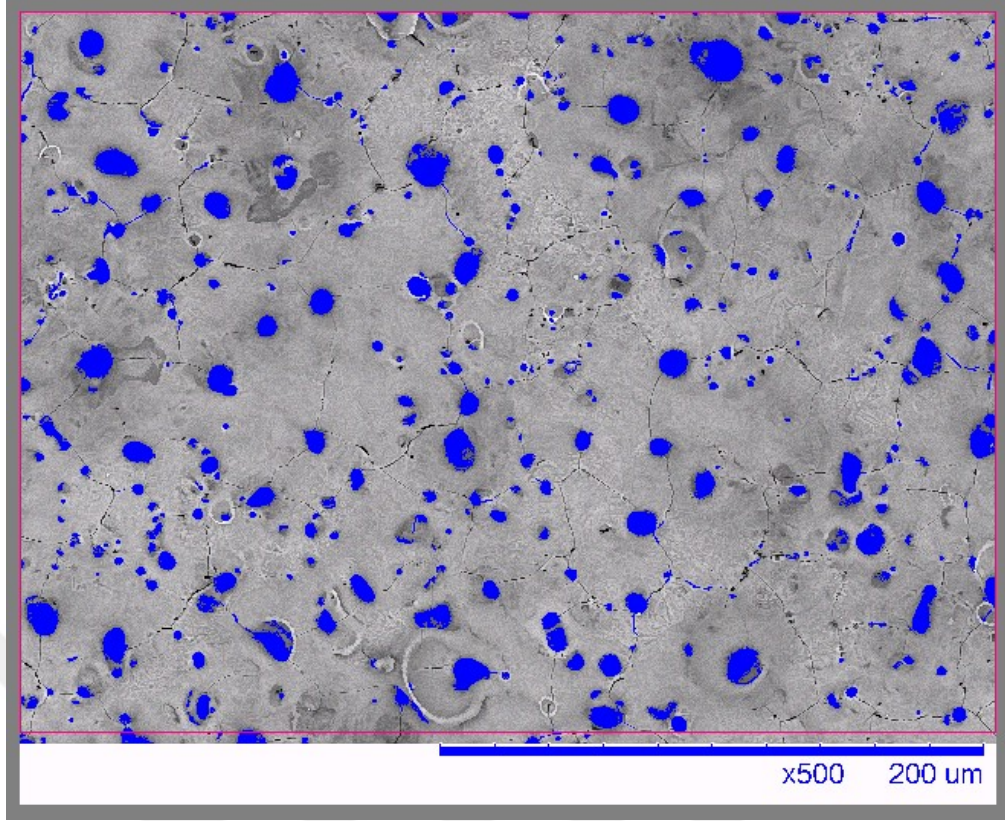
Tüm numune grupları incelendiğinde Al ve AlP grubu numunelerinde diğer gruplara kıyasla çok daha küçük boyutlu ve sık diziliimli porlar görülürken, Si, SiP ve P grubu numunelerinde daha büyük boyutlu ve geniş boyut dağılımlı porlara rastlanmıştır. Wang ve arkadaşları, 6061 Al alaşımı üzerinde, sodyum aluminat ve sodyum silikat elektrolitlerini kullanarak gerçekleştirdikleri MAO işlemi sonucunda, sodyum silikat esaslı elektrolitlerde kaplanmış numunelerin oksit tabakalarının, benzer şekilde sodyum aluminat katkılı elektrolitlerde kaplanan numunelere göre daha poröz olduğunu gözlemlemişlerdir [37].

Yüzey morfolojilerinde işlem süresiyle ilgili çok belirgin farklar görülmediğinden, bu alanda belirleyici proses parametresinin elektrolit içeriği olduğu söylenebilir. Sodyum aluminat bazlı elektrolit içerisinde kaplanan Al ve AlP grubu numunelerin porları benzer karakterdedir. Ancak ek olarak sodyum fosfat içeren AlP grubunda oldukça fazla ve geniş yüzey çatlakları görülmektedir. Bir diğer sodyum fosfat bazlı elektrolitte kaplanan P grubu numuneleri ise aksine sodyum silikat bazlı elektrolitlerde kaplanan Si ve SiP grubu numuneleriyle benzer karakteristiğe sahiptir. Buradan yola çıkarak, Al ve AlP grubu numunelerinin yüzey morfolojilerinin diğer gruplardan bu denli farklı olmasının başlıca sebebinin elektrolit içeriğindeki sodyum aluminat olduğu söylenebilir.

6.4 Porozite Analizleri

3, 5 ve 8 dakika mikro ark oksidasyon işlemine tabi tutulmuş Si, SiP ve P grubu numunelerinin yüzey SEM fotoğraflarından içerdikleri por oranları incelenmiştir. Al ve AlP grubu numuneleri, yüzey SEM fotoğraflarından da görüleceği üzere oldukça ufak boyutlu porlara sahip olduklarından bu analizde kullanılamamıştır.

Her bir numune için 3 yerden 500 büyütme, 3 yerden de 1000 büyütme ile çekilmiş yüzey SEM fotoğrafları, analiz yazılımına yüklenmiş ve ardından yazılım yardımıyla porlar otomatik olarak mavi renge boyanarak her bir görüntüdeki oranları hesaplanmıştır. Şekil 6.10'da örnek olarak 8 dakika kaplanmış SiP grubu numunesinin porları maviye boyanmış yüzey SEM görüntüsü verilmiştir. Her bir SEM görüntüsünden toplam boyalı alan hesaplanmış ve bu değer tüm alana oranlanarak por yoğunluğu belirlenmiştir.



Şekil 6.10 : Porozite analizi için kullanılan örnek SEM fotoğrafı.

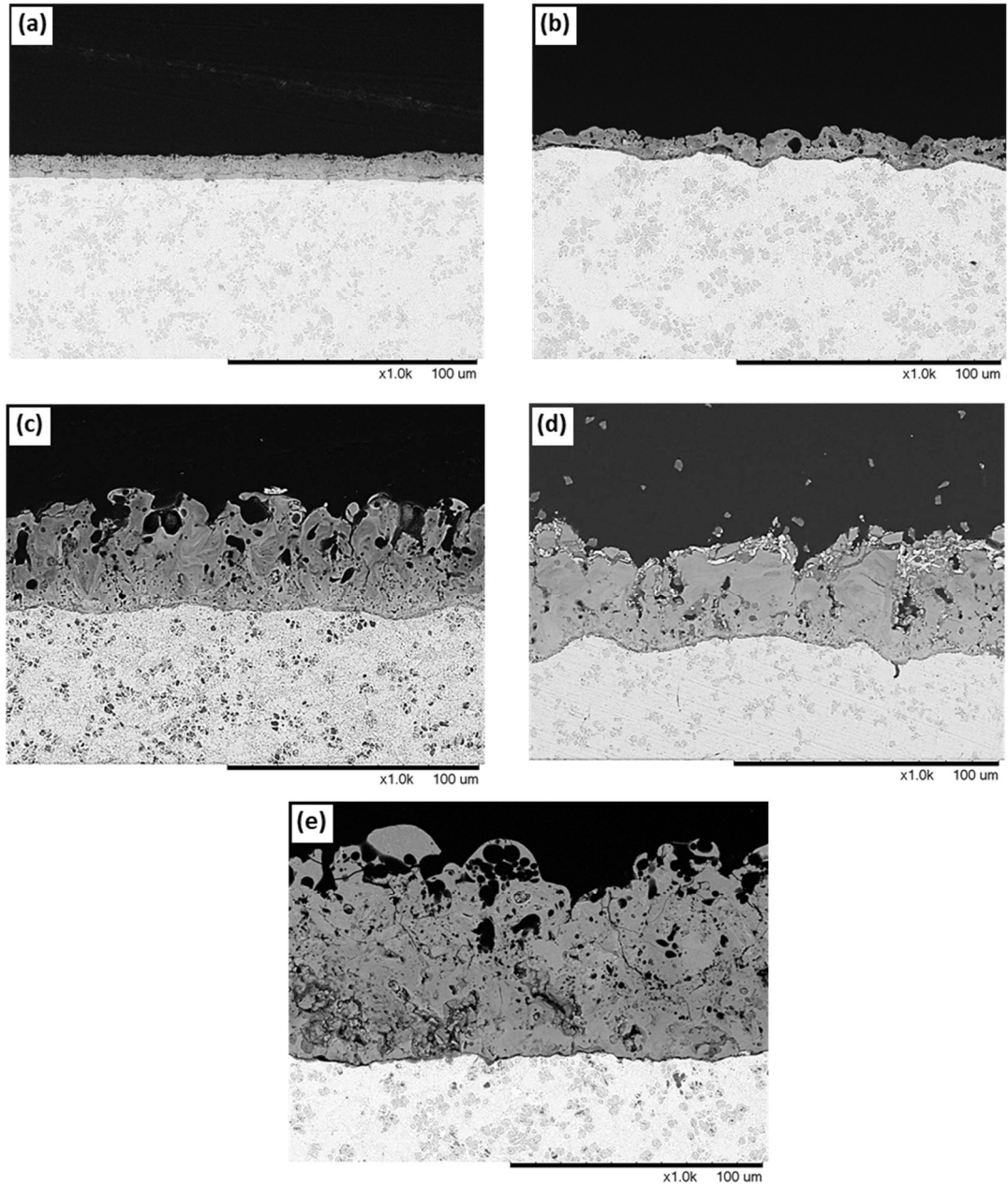
Çizelge 6.1’de her bir numunenin hesaplanan ortalama por yoğunluğu değerleri gösterilmektedir. Si ve SiP grubu numunelerinde ortalama por yoğunluğu değerlerinin artan işlem süresiyle birlikte arttığı görülmektedir. Bu durum, numunelerin SEM fotoğraflarından da anlaşılmaktadır. Si grubunda, özellikle 5 ve 8 dakika kaplanmış numunelerde por yoğunluğu oldukça artmış, SiP grubunda ise 8 dakika kaplanmış numunede porların boyutları diğerlerine kıyasla büyümüştür. P grubunda ise 5 dakika kaplanmış numunenin en yüksek ortalama por yoğunluğna sahip olduğu görülmüştür. SEM fotoğraflarından da 5 dakika kaplanmış numunenin 3 ve 8 dakika kaplanmış numunelere göre daha poröz bir yapıda olduğu görülmektedir. Porların, mikro ark oksidasyon işlemi esnasında arayüzeyde biriken sıvı haldeki oksit tabakasının dışarı atıldığı deşarj kanallarından kaynaklandığı düşünüldüğünde, artan işlem süresiyle birlikte boyutlarının da büyümesi beklenen bir durumdur.

Çizelge 6.1 : Si, SiP ve P ortamlarında 3, 5 ve 8 dakika MAO işlemine tabi tutulmuş numunelerin ortalama por yoğunluğu değerleri.

Numune	Ortalama Por Yoğunluğu (%)
Si – 3	5,56
Si – 5	8,78
Si – 8	10,62
SiP – 3	6,64
SiP – 5	8,46
SiP – 8	8,80
P – 3	4,41
P – 5	10,55
P – 8	6,09

6.5 Kesit İncelemeleri

Yüzey incelemelerinde olduğu gibi öncelikle elektrolit içeriğinin belirli bir işlem süresinde, kaplama kesit morfolojisini nasıl etkilediği incelenmiştir. 8 dakika boyunca MAO işlemine tabi tutulan numunelerin kesit SEM fotoğrafları Şekil 6.11’de gösterilmektedir. Yüzey fotoğraflarından da görüldüğü gibi daha homojen ve az çatlğa sahip Al ve SiP grubu numunelerinin kesitleri de daha homojen görülmektedir. AlP, Si, SiP ve P grubu numunelerinde yer yer yüzeyden kaplama içerisine kadar inebilen porlara rastlanmıştır. AlP grubu hariç tüm grupların kesitlerinde ortak olarak mikro ark oksidasyonun karakteristik özelliği olan, kaplamanın arayüzeyle temas eden bölümünün yoğun, yüzeyde kalan kısmının ise daha poröz olduğu görülmektedir. Yüzeye çıkıldıkça por ve çatlaklar, özellikle AlP, Si ve P grubu numunelerinde büyük ölçüde artmaktadır.

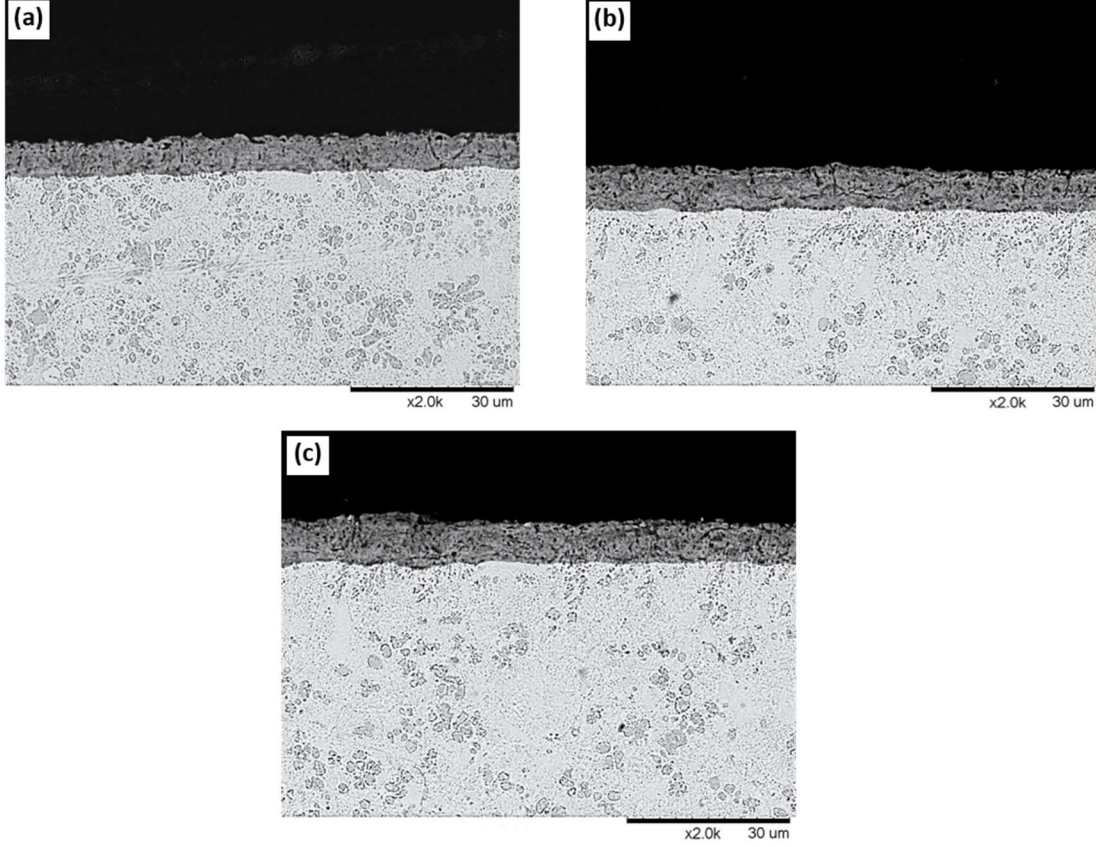


Şekil 6.11 : (a) Al, (b) AlP, (c) Si, (d) SiP, (e) P ortamlarında 8 dakika süreyle MAO işlemine tabi tutulmuş numunelerin kesit SEM fotoğrafları.

İşlem süresinin kesit morfolojisine ve kaplama kalınlığına etkisini incelemek amacıyla tüm grupların 3, 5 ve 8 dakika MAO işlemine tabi tutulmuş numuneleri incelenmiştir. Al ve AlP grubu numunelerin kaplama kalınlıkları çok düşük olduklarından 2000 büyütmede, Si, SiP ve P grubu numuneleri ise 1000 büyütmede incelenmiştir.

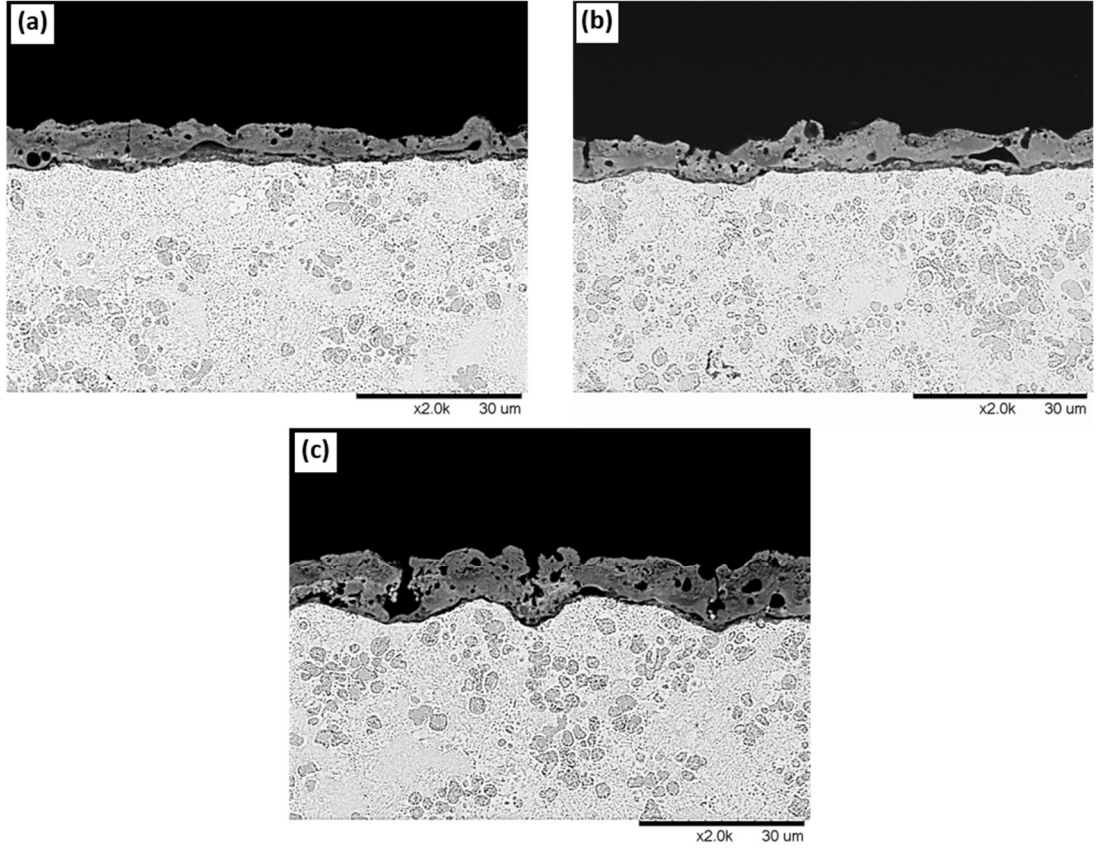
Al ortamında 3, 5 ve 8 dakika kaplanmış numunelerinin kesit SEM fotoğrafları Şekil 6.12’de gösterilmektedir. Artan işlem süresiyle kaplama kalınlığı az da olsa artmaktadır. Kesitler ufak por boyutu ve düşük çatlak oranının etkisiyle yoğun ve

homojen bir yapıdadır. İşlem süresiyle belirgin bir değişiklik göstermemektedir. Yüzeye son derece iyi yapıştığı görülebilen oksit tabakasının farklı yerleri arasında kalınlık farkı da oldukça düşüktür.



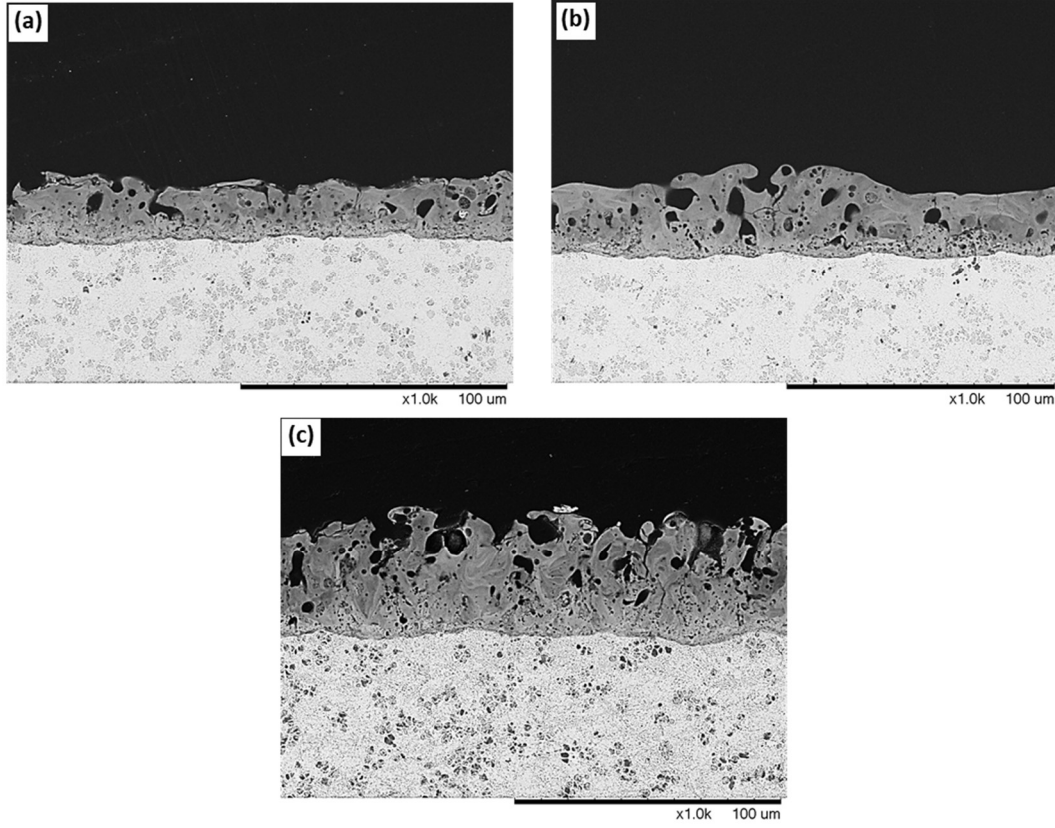
Şekil 6.12 : Al ortamında (a) 3 dk, (b) 5 dk, (c) 8 dk MAO işlemine tabi tutulmuş numunelerin kesit SEM fotoğrafları.

AlP ortamında 3, 5 ve 8 dakika kaplanmış numunelerinin kesit SEM fotoğrafları Şekil 6.13’de gösterilmektedir. Artan işlem süresiyle kaplama kalınlığı da az miktarda artmaktadır. Al grubunda olduğu gibi porların diğer gruplara oranla daha ufak olduğu görülmektedir. Yüzey fotoğraflarından ve faz analizlerinden de görüldüğü gibi sodyum fosfat katkısının kaplama morfolojisine olumsuz etkileri, kesit fotoğraflarında da görülmektedir. Yüzeyde Al grubuna kıyasla fazla miktarda çatlağın ve dökülmelerin olduğu AlP grubunda, kesit fotoğrafları da aynı şekilde oldukça poröz ve çatlaklıdır. Al grubundaki homojen, altlık malzemeye iyi yapışmış ve kalınlık farkının az olduğu kesit yapısı görülmemektedir. Özellikle 8 dakika kaplanan numunelerde por ve çatlak oranı oldukça fazladır. Kaplamanın arayüzeye iyi yapışmadığı, kalınlık farkının fazla olduğu ve kaplama tabakası boyunca devam eden büyük çatlaklar olduğu görülmektedir.



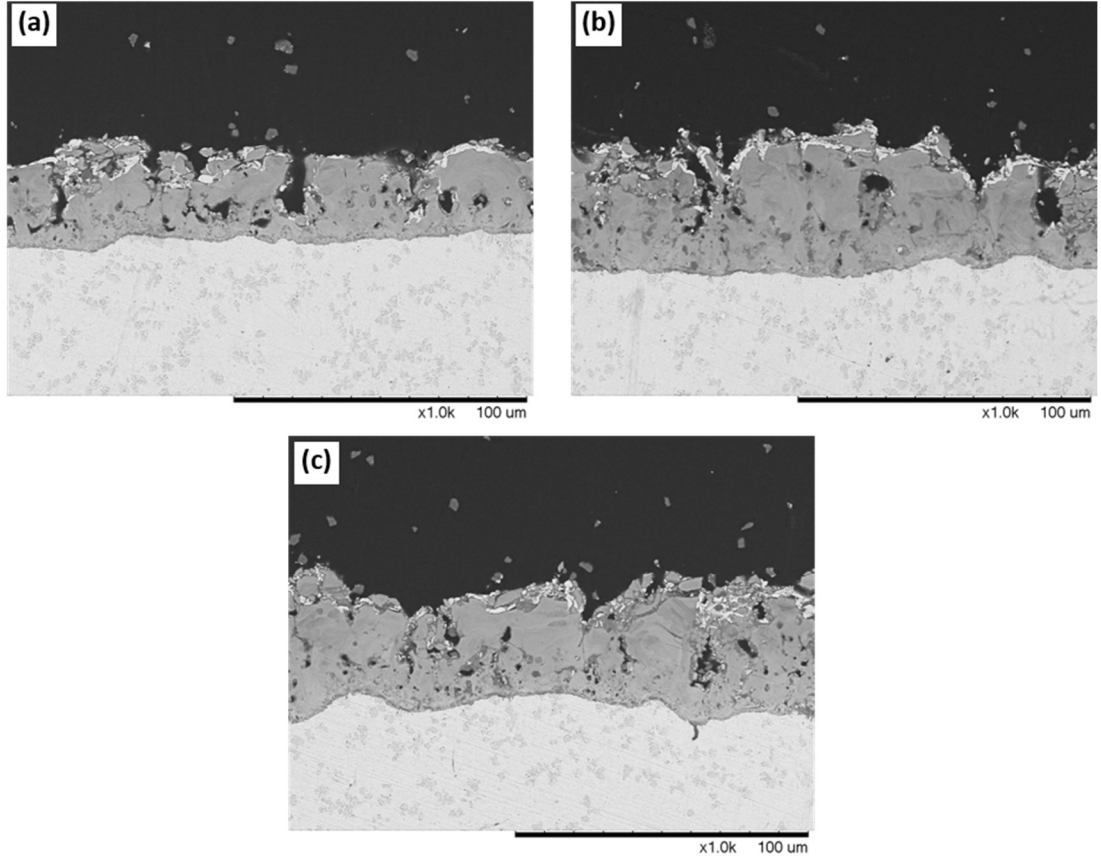
Şekil 6.13 : AIP ortamında (a) 3 dk, (b) 5 dk, (c) 8 dk MAO işlemine tabi tutulmuş numunelerin kesit SEM fotoğrafları.

Si ortamında 3, 5 ve 8 dakika kaplanmış numunelerinin kesit SEM fotoğrafları Şekil 6.14’de gösterilmektedir. Artan işlem süresiyle birlikte kaplama kalınlığında da artış görülmüştür. Bu artışın Al ve AIP numunelerinde görülenden daha yüksek miktarlarda olduğu göze çarpmaktadır. Yüzeyden iç kısımlara doğru gidildikçe por oranının büyük ölçüde azaldığı ve yerini arayüzeyde tamamen yoğun bir tabakaya bıraktığı gözlenmiştir. Al grubu numunelerinde olduğu gibi altlık malzemeye iyi yapışmış ve kalınlık farkının az olduğu bir kaplama tabakası görülmektedir. Ancak yüzey pürüzlülüğü, Al ve AIP grubuna göre, özellikle 8 dakika kaplanmış numunede oldukça artmıştır.



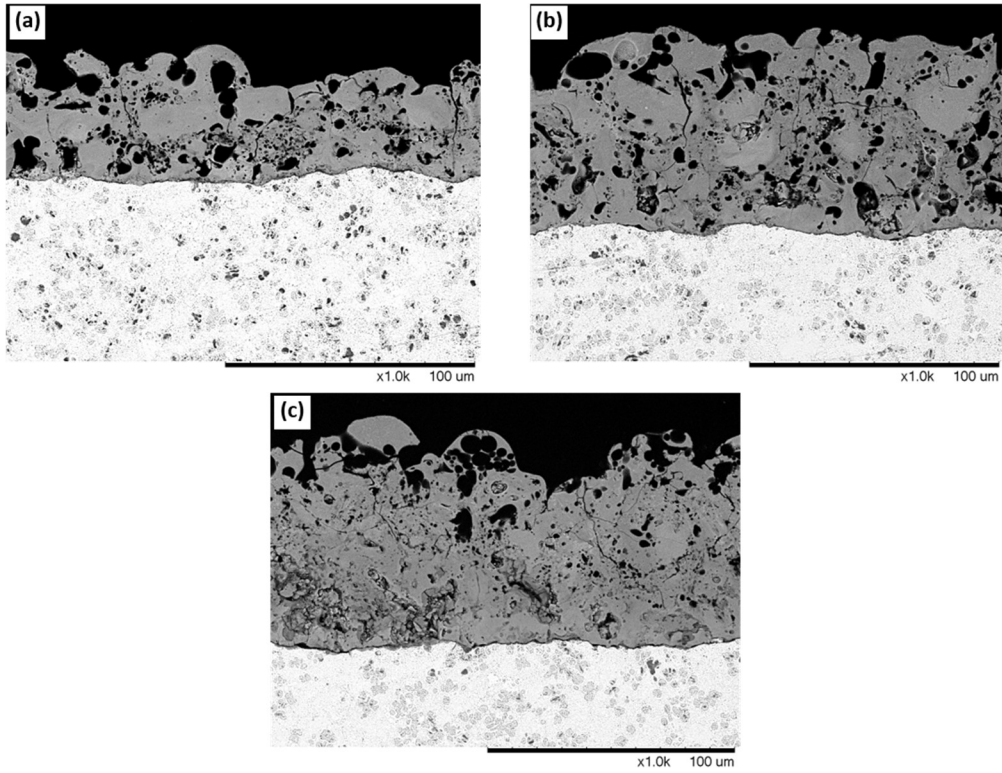
Şekil 6.14 : Si ortamında (a) 3 dk, (b) 5 dk, (c) 8 dk MAO işlemine tabi tutulmuş numunelerin kesit SEM fotoğrafları.

SiP ortamında 3, 5 ve 8 dakika kaplanmış numunelerinin kesit SEM fotoğrafları Şekil 6.15’de gösterilmektedir. Kaplama kalınlığı, işlem süresiyle orantılı olarak artmıştır. Diğer gruplarda olduğu gibi arayüzeyle temas eden kısım oldukça yoğun bir yapıda iken, yüzeye doğru çıkıldıkça por ve çatlaklarda artış görülmektedir. SiP grubu numuneleri, Al, AlP ve Si grubu numunelerine göre daha kalın bir kaplama tabakasına sahip olmalarına rağmen, özellikle AlP ve Si grubu numunelerinin iç kısımlarında görülen küçük boyutlu porları ve çatlakları içermemektedir. Yüzey pürüzlülüğünün artmasından ötürü engebeli bir yapıda olmasının yanında, 5 ve 8 dakika kaplanmış numuneler daha yoğun bir yapıdadır. Kaplamaların altlık malzemeye yapışma kabiliyetlerinin iyi olduğu, kalınlık farkının da Si grubuyla benzer olduğu görülmektedir.



Şekil 6.15 : SiP ortamında (a) 3 dk, (b) 5 dk, (c) 8 dk MAO işlemine tabi tutulmuş numunelerin kesit SEM fotoğrafları.

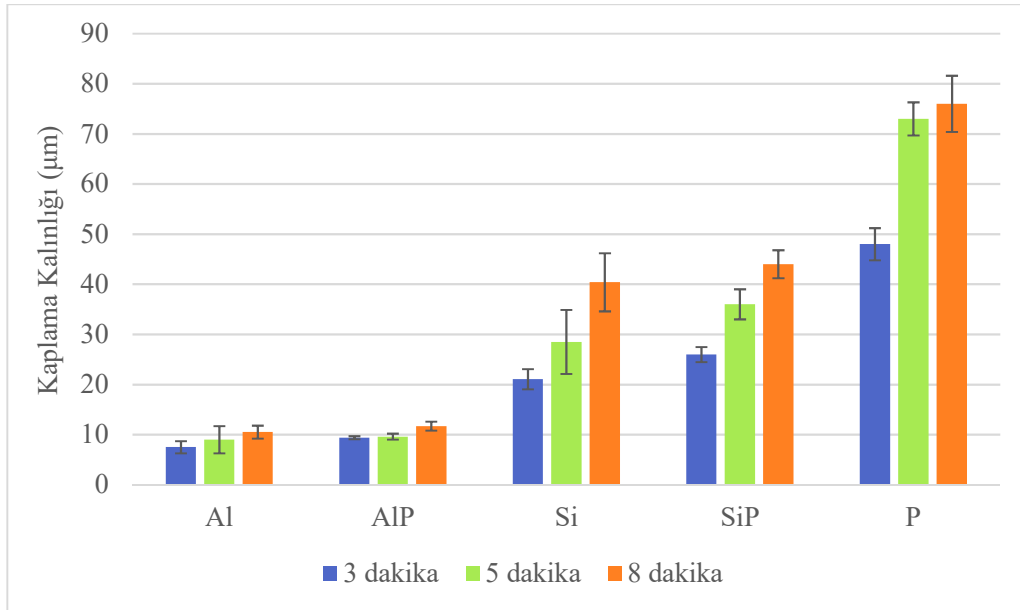
P ortamında 3, 5 ve 8 dakika kaplanmış numunelerinin kesit SEM fotoğrafları Şekil 6.16’da gösterilmektedir. Kaplama kalınlığının işlem süresiyle doğru orantılı olarak arttığı görülmektedir. Al ve AlP grubu numunelere kıyasla kaplama kalınlığı oldukça artmıştır. Por ve çatlak miktarı, yüzey fotoğraflarından da görüldüğü gibi fazla olup, yüzeyden iç kısımlara doğru da uzanmaktadır. Daha önce bahsedilen mikro ark oksidasyon işleminin karakteristik özelliği olan poröz dış kısım ile yoğun iç kısım morfolojisi, 3 ve 5 dakika kaplanmış numunelerde görülmemekte, kaplama tabakasının neredeyse tümü aynı oranda por ve çatlak içermektedir. 8 dakika kaplanmış numunenin yüzey fotoğrafında da görüldüğü gibi 3 ve 5 dakika kaplanmış numuneye göre por ve çatlak sayısındaki azalma, kesit morfolojisine de yansımıştır. Tüm numunelerde yüzeyden iç kısımlara doğru inen çatlaklar görünse de, 8 dakika kaplanmış numune diğerlerine kıyasla daha yoğun bir yapıdadır. Yüzey pürüzlülüklerinin tüm numunelerde, diğer gruplara göre arttığı görülmektedir.



Şekil 6.16 : P ortamında (a) 3 dk, (b) 5 dk, (c) 8 dk MAO işlemine tabi tutulmuş numunelerin kesit SEM fotoğrafları.

6.6 Kaplama Kalınlığı ve Yüzey Pürüzlülüğü Ölçümleri

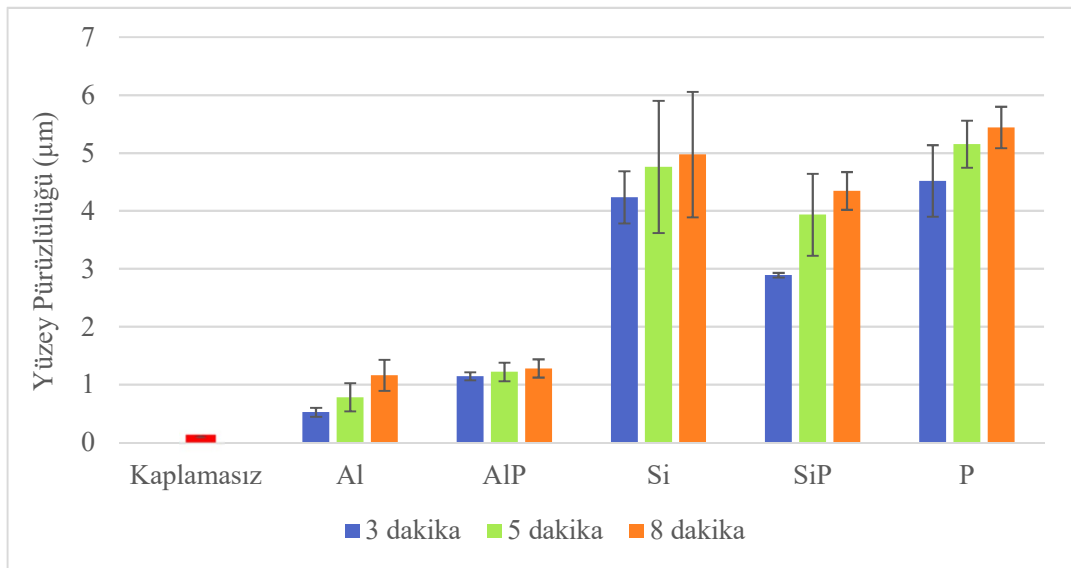
Al, AlP, Si, SiP ve P ortamlarında 3, 5 ve 8 dakika mikro ark oksidasyon işlemine tabi tutulmuş numunelerinin kaplama kalınlığı değerleri Şekil 6.17’de gösterilmiştir.



Şekil 6.17 : Al, AlP, Si, SiP ve P ortamlarında 3, 5 ve 8 dakika MAO işlemine tabi tutulmuş numunelerin kaplama kalınlığı değerleri.

Tüm gruplarda artan işlem süresi ile kaplama kalınlığının da arttığı görülmektedir. Bütün numuneler içerisinde en düşük kaplama kalınlığı 3 dakika kaplanmış Al grubu numunesinde 7.5 μm olarak, en yüksek kaplama kalınlığı ise 8 dakika kaplanmış P numunesinde 76 μm olarak ölçülmüştür. Kaplama kalınlıklarının bu denli geniş bir aralıkta olması, her elektrolitte bulunan iyonların arayüzeyde farklı hızlarda oksit tabakası oluşturmasıyla açıklanabilir. Kaplamalar büyüme hızları açısından karşılaştırıldığında, Al ve AIP gruplarında büyüme hızının en düşük, P grubunda ise en yüksek olduğu görülmektedir. Al ve AIP gruplarında artan işlem süresiyle birlikte kaplama kalınlıklarında yalnızca 1-1,5 μm dolaylarında bir artış görülürken, Si, SiP ve P grubu numunelerinde bu artış daha fazladır. Wang ve arkadaşlarının benzer elektrolitlerde yaptığı MAO işleminde de sodyum silikat bazlı elektrolit içerisinde, sodyum aluminat bazlı elektrolite göre daha kalın bir kaplama elde edilmiştir [37].

Kaplamasız numune ile Al, AIP, Si, SiP ve P ortamlarında 3, 5 ve 8 dakika mikro ark oksidasyon işlemine tabi tutulmuş numunelerinin profilometre ile ölçülen yüzey pürüzlülüğü değerleri Şekil 6.18’de verilmiştir. En az yüzey pürüzlülüğü 3 dakika kaplanmış Al grubu numunesinde elde edilmişken, en fazla yüzey pürüzlülüğü ise 8 dakika kaplanmış P grubu numunesinde elde edilmiştir. Si grubu numunelerinin kaplama kalınlıklarının, SiP grubu numunelerinden daha düşük olmasına karşın, yüzey pürüzlülüklerinin daha yüksek olduğu görülmektedir. Numuneler kendi içlerinde karşılaştırıldığında, artan kaplama kalınlığıyla birlikte yüzey pürüzlülüklerinin de arttığı görülmüştür.

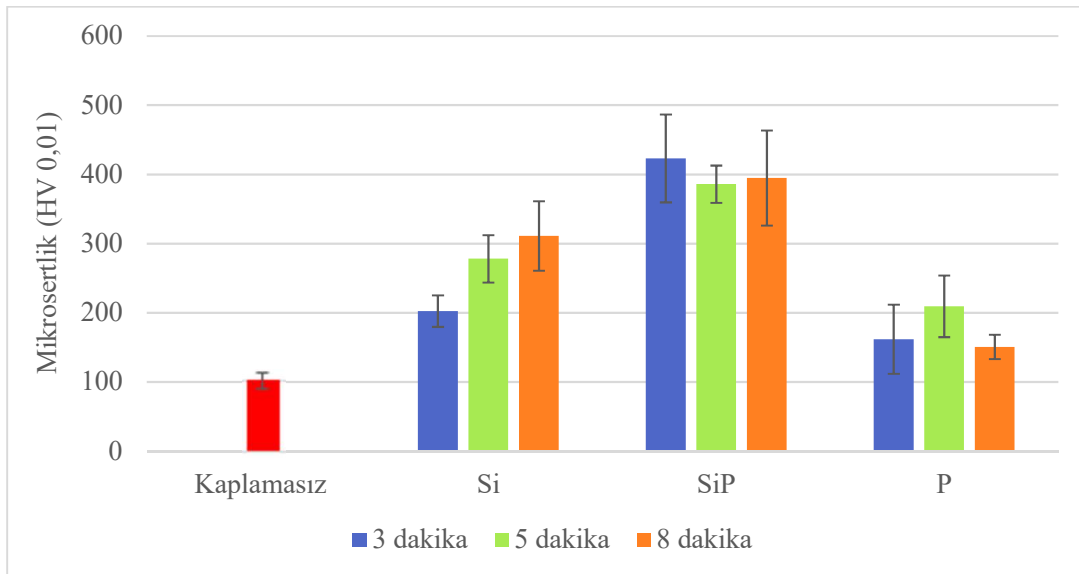


Şekil 6.18 : Kaplamasız numune ile Al, AIP, Si, SiP ve P ortamlarında 3, 5 ve 8 dakika MAO işlemine tabi tutulmuş numunelerin yüzey pürüzlülüğü değerleri.

6.7 Mikrosertlik Ölçümleri

Mikrosertlik ölçümleri, Al ve AlP grubu numunelerinin düşük kaplama kalınlıklarından ötürü kesitlerine uygulanamamış olup, bu deney yalnızca kaplamasız numune ile P, Si ve SiP grubu numunelerinde gerçekleştirilmiştir. Numunelerin kesitleri boyunca kaplama tabakasının 5 farklı yerinden ölçümler alınmış ve bu değerlerin ortalaması alınarak altlık malzemenin ve kaplamaların mikrosertlik değerleri belirlenmiştir.

Kaplamasız numune ile Si, SiP ve P ortamlarında 3, 5 ve 8 dakika MAO işlemine tabi tutulmuş numunelerinin mikrosertlik değerleri Şekil 6.19’da verilmiştir. En yüksek mikrosertlik 3 dakika kaplanmış SiP grubu numunesinde görülürken, en düşük mikrosertlik kaplanmamış numune hariç, 8 dakika kaplanmış P grubu numunesinde görülmüştür. Kplama kalınlığı ile mikrosertlik arasında belirgin bir değişim yalnızca Si grubu numunelerinde görülmüştür. Artan kaplama süresi ve kalınlığıyla birlikte mikrosertlik değerlerinin de belirgin bir şekilde arttığı gözlenmiştir. Ancak SiP ve P gruplarında tüm numunelerin mikrosertlik değerlerinin yakın oldukları ve kaplama kalınlığının bu gruplarda mikrosertliğe belirgin bir etkisi olmadığı görülmüştür. Ölçüm yapılan tüm numunelerin mikrosertlik değerleri işlem görmemiş numuneye göre yükselmiştir. En yüksek mikrosertliğe sahip olan SiP grubu numunelerinin mikrosertlik değerleri, kaplamasız numunenin 4 katına kadar çıkabilmiştir.



Şekil 6.19: Kaplamasız numune ile Si, SiP ve P ortamlarında 3, 5 ve 8 dakika MAO işlemine tabi tutulmuş numunelerin mikrosertlik değerleri.

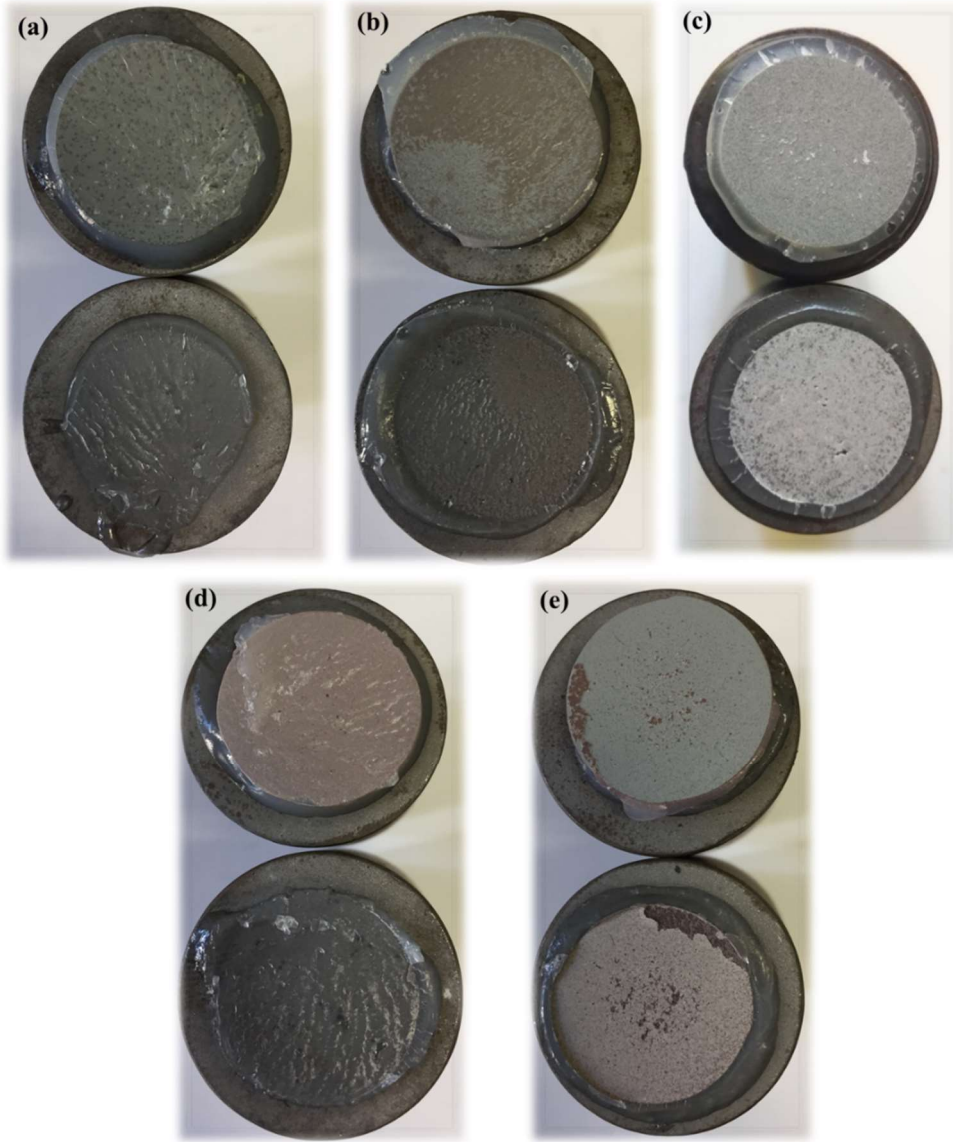
Bu sonuçlarda göze çarpan bir diğer nokta, amorf faz yapısında olan Si ve SiP gruplarının kristalin yapıları P grubuna göre daha yüksek mikrosertliğe sahip olmalarıdır. Seramik kaplamalarda mikrosertliği etkileyen faktörlerin faz bileşimi ve kaplama tabakasının yoğunluğuyla ilişkili olduğu bilinmektedir [37]. Si ve SiP grubu numunelerinin kesit SEM fotoğraflarından, P grubu numunelerine göre daha yoğun ve homojen bir yapıda oldukları görülmektedir. Ayrıca içerdikleri amorf yapının, kristalin yapıya göre düzensiz oluşu, yapılarında tane sınırı ve kayma düzlemlerinin olmamasını da beraberinde getirmektedir. Bu nedenle amorf yapıda kayma hareketlerinin zorlaşması ve kaplama tabakasının daha yoğun bir yapıda oluşu sebebiyle Si ve SiP grubu numunelerinin mikrosertlik değerlerinin daha yüksek olduğu söylenebilir.

6.8 Yapışma Deneyleri

Al, AlP, Si, SiP ve P ortamlarında 5 dakika MAO işlemine tabi tutulmuş, her bir grup için üçer tane hazırlanan numunelerin yüzeylerine en az 12 MPa çekme dayanımına sahip yapıştırıcı sürülmüş ve 24 saat sertleşmeye bırakılmıştır. Ardından numuneler çekme deney cihazında yapışma deneyine tabi tutulmuş ve kaplamaların altlık malzemeden ayrılıp ayrılmadıkları gözlenmiştir. Deney sonucunda numune yüzeylerinin makro düzeyde karşılaştırılması için kaplama bütünlüklerinin korunup korunmadığı incelenmiştir.

Şekil 6.20’de numunelerin yapışma deneyi sonrası makro fotoğrafları verilmiştir. Görüldüğü üzere, Al ve SiP grubu numuneleri yapışma deneyinden başarıyla geçerek kaplama bütünlüğünü korumuştur. Yapışma deneyi sonucu, bu gruplarda yalnızca yapıştırıcı tabakanın ayrıldığı, kaplamaya bir zarar gelmediği görülmüştür. Numunelerin makro fotoğraflarında kaplama tabakası üzerinde ve karşı tarafta yalnızca yapıştırıcı kalıntıları görülmektedir. Al ve SiP grubu numunelerinin yüzey ve kesit SEM fotoğraflarından da anlaşıldığı gibi homojen ve arayüzeye iyi tutunmuş yapıları, yapışma deneyinde de olumlu sonuç vermelerini sağlamıştır. AlP, Si ve P grubu numunelerinin ise kaplama bütünlüklerinin bozulduğu görülmektedir. Si grubunda, bu durum nispeten az olsa da, kaplama tabakasının bir bölümünün, deney esnasında numunelerin sıkıştırıldığı tutucu kafaların diğer tarafına geçtiği görülmektedir. AlP ve P grubu numunelerinde ise kaplamalarda oluşan hasar daha belirgindir. Makro incelemelerde dahi anlaşılabilen kaplama hasarları, özellikle P

grubunda oldukça fazladır. Kaplama tabakasının neredeyse tamamının, yapışma deneyi sonucu altlık malzemeden ayrıldığı görülmektedir.



Şekil 6.20 :(a) Al, (b) AlP, (c) Si, (d) SiP, (e) P ortamlarında 5 dakika MAO işlemine tabi tutulmuş numunelerin yapışma deneyi sonrası yüzeylerinin makro fotoğrafları.

Çizelge 6.2’de kaplamasız numune ile Al, AlP, Si, SiP ve P ortamlarında 5 dakika MAO işlemine tabi tutulmuş numunelerin yapışma deneylerinde dayanabildiği maksimum gerilme değerleri ve ayrılma bölgeleri verilmiştir. Aynı yüzey ve kesit morfolojilerinde olduğu gibi yapışma deneyinde de, sodyum fosfat katkısı, AlP ve SiP gruplarında farklı etki yapmıştır. AlP grubunun çatlaklı ve zayıf yapışma kabiliyeti, yapışma deneyinde de yeterli performansı gösterememesine sebep olurken, SiP grubunun nispeten daha az çatlaklı ve homojen bir yapıda olması, yapışma deneyinde kaplamanın altlık malzemeye başarıyla tutunması için yeterli

olmuştur. SiP grubundan daha küçük boyutlu porlara sahip Si grubunda ise kaplamanın yapışma kabiliyetinin AlP ve P gruplarına göre daha yüksek olduğu görülse de, mikroyapı incelemelerinde görülen çatlaklı ve homojen olmayan yapısından ötürü kaplama tabakası az da olsa hasara uğramıştır.

Çizelge 6.2 : Kaplamasız numune ile Al, AlP, Si, SiP ve P ortamlarında 5 dakika MAO işlemine tabi tutulmuş numunelerin yapışma dayanımı ve hasar bölgesi.

Numune	Yapışma Dayanımı (MPa)	Hasar Bölgesi
Al – 5	15,02	Yapıştırıcı içi
AlP – 5	11,66	Kaplama içi
Si – 5	10,66	Kaplama içi
SiP – 5	11,21	Yapıştırıcı içi
P – 5	5,09	Kaplama - Altlık arayüzeyi

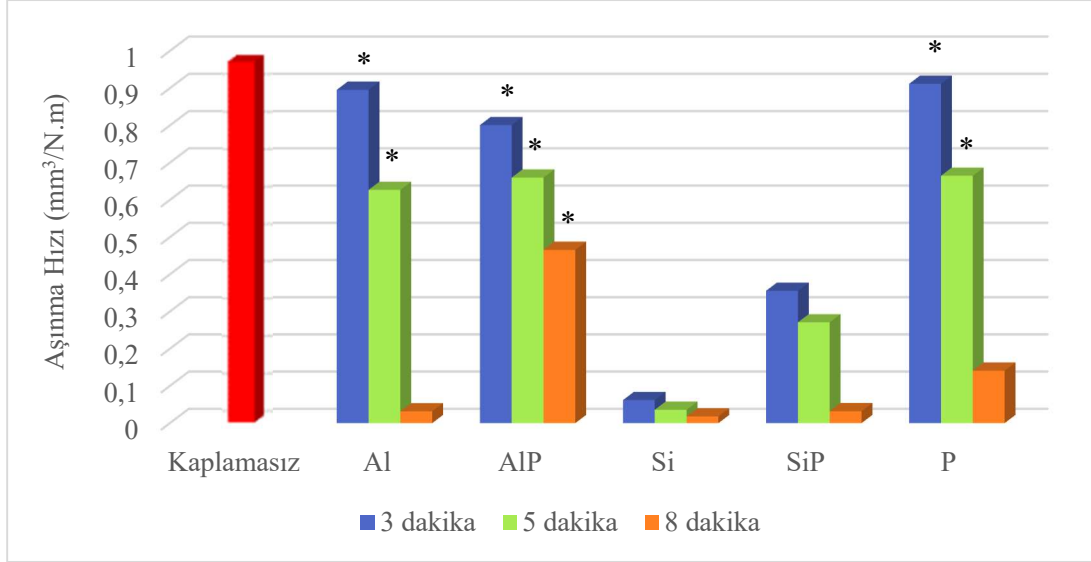
6.9 Aşınma Deneyleri

Kaplamasız numune ile Al, AlP, Si, SiP ve P ortamlarında 3, 5 ve 8 dakika MAO işlemine tabi tutulmuş numunelerin aşınma deneylerinin ardından profilometrede aşınma izleri incelenmiş ve aşınma alanları hesaplanmıştır. Ardından denklem 5.1 ile tüm numunelerin aşınma hızları hesaplanmıştır. Çizelge 6.3’de tüm numunelerin hesaplanan aşınma hızı değerleri verilmiştir.

Çizelge 6.3 : Kaplamasız numune ile Al, AlP, Si, SiP ve P ortamlarında 3, 5 ve 8 dakika MAO işlemine tabi tutulmuş numunelerin aşınma hızı değerleri.

Ortam	Aşınma Hızı (mm ³ /N.m)		
	3 dakika	5 dakika	8 dakika
Al	0,895	0,627	0,032
AlP	0,801	0,662	0,466
Si	0,062	0,039	0,018
SiP	0,356	0,271	0,032
P	0,912	0,666	0,141
Kaplamasız		0,965	

Şekil 6.21’de kaplamasız numune ile Al, AlP, Si, SiP ve P ortamlarında 3, 5 ve 8 dakika MAO işlemine tabi tutulmuş numunelerin aşınma hızlarının karşılaştırılması verilmiştir. (*) işaretli numunelerde kaplama tabakası tamamen aşınarak, altlık malzemede de aşınma meydana gelmiştir.



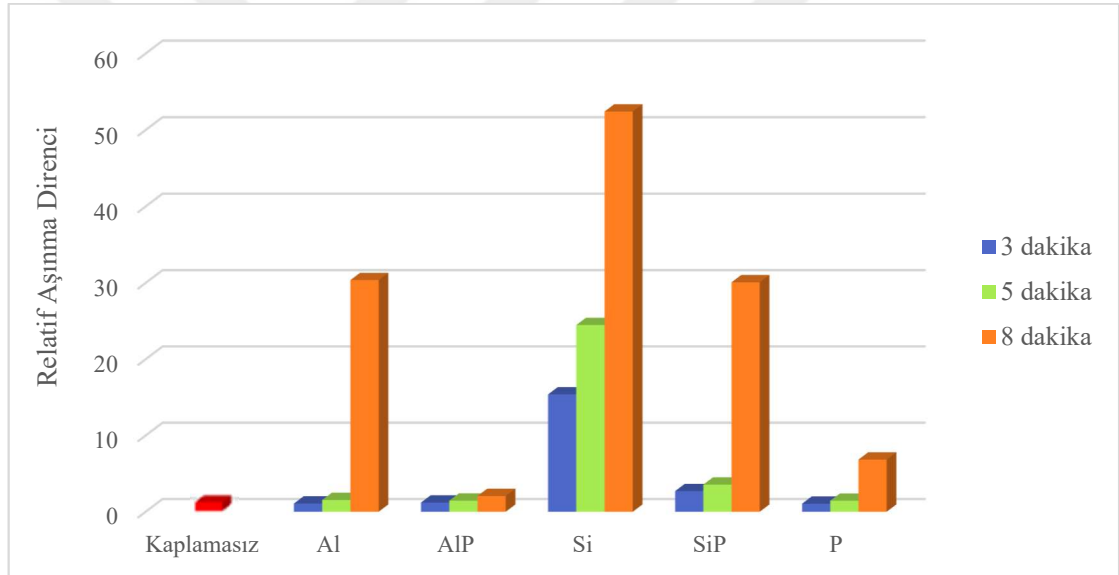
Şekil 6.21 : Kaplamasız numune ile Al, AlP, Si, SiP ve P ortamlarında 3, 5 ve 8 dakika MAO işlemine tabi tutulmuş numunelerin aşınma hızlarının karşılaştırılması.

Si ve SiP grubu numunelerinin tümü, kaplamasız numuneye göre büyük ölçüde gelişme göstererek, 50 kata kadar daha düşük aşınma hızı değerlerine ulaşabilmektedir. Al, AlP ve P ortamında 3 ve 5 dakika MAO işlemine tabi tutulmuş numunelerin aşınma hızlarında oldukça düşük miktarlarda iyileşme gözlenirken, Al ve P gruplarının 8 dakikalık numunelerinde Si ve SiP grubu numunelerine yakın sonuçlar elde edilmiştir.

Tüm numuneler içerisinde en düşük aşınma hızlarına sahip numunelerin, Al, Si ve SiP ortamlarında 8 dakika MAO işlemine tabi tutulmuş numuneler olduğu görülmektedir. Bunlardan Al ve SiP grubu numunelerinin aşınma dirençlerinde kaplamasız numuneye göre 30 kat, Si grubu numunesinde ise 52 kat artış gözlenmiştir. Artan işlem süresiyle birlikte artan kaplama kalınlığının da etkisiyle, her grupta en iyi aşınma performansını 8 dakika kaplanan numunelerin verdiği görülmektedir. AlP grubu hariç, tüm gruplarda 8 dakika kaplanan numunelerin aşınma hızları, kaplamasız numuneye göre bir hayli azalmıştır. Elektrolit içeriğine sodyum silikat katkısı, Si ve SiP gruplarında aşınma hızlarının ciddi oranda düşmesine sebep olmuştur. 3 dakika MAO işlemine tabi tutulmuş Si grubu

numunelerinin aşınma hızlarının, AlP ve P grubu numunelerinin tümünden daha düşük değerlerde olduğu görülmektedir. Bu durum, yüksek aşınma direnci gerektiren durumlar için kullanılacak ZA-8 alaşımlarının mikro ark oksidasyonunda sodyum silikat katkısının iyi bir seçim olduğunu gösterir niteliktedir.

Bu veriler doğrultusunda, tüm numunelerin işlem görmemiş numuneye göre relatif aşınma dirençleri hesaplanmıştır. MAO işlemine tabi tutulmuş numunelerin, kaplamasız numuneye göre relatif aşınma dirençleri karşılaştırılmıştır. Kaplamasız numunenin aşınma hızı referans olarak kabul edilip, relatif aşınma direnci 1 alınmıştır. Buna göre en yüksek aşınma hızına sahip olan numunenin relatif aşınma direnci de en düşük olacaktır. Şekil 6.22’de Al, AlP, Si, SiP ve P ortamlarında 3, 5 ve 8 dakika MAO işlemine tabi tutulmuş numunelerin, kaplamasız numuneye göre relatif aşınma dirençleri gösterilmektedir.



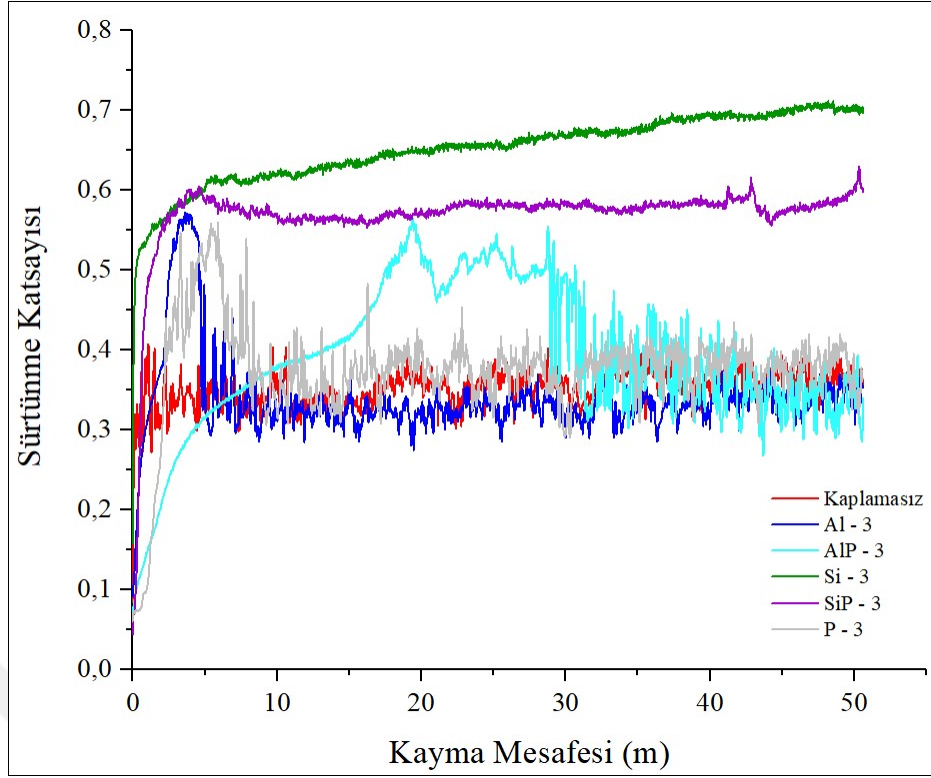
Şekil 6.22 : Kaplamasız numune ile Al, AlP, Si, SiP ve P ortamlarında 3, 5 ve 8 dakika MAO işlemine tabi tutulmuş numunelerin relatif aşınma dirençlerinin karşılaştırılması.

Buradan görüleceği üzere 3 dakika kaplanmış Al grubu numunesi en düşük relatif aşınma direncine, 8 dakika kaplanmış Si grubu numunesi de en yüksek relatif aşınma direncine sahiptir. Al ve P gruplarında 3 ve 5 dakika MAO işlemine tabi tutulmuş numunelerin relatif aşınma dirençlerinin oldukça düşük olduğu görülmektedir. AlP grubunda ise her ne kadar aşınma alanlarında MAO işlem süresinin artmasıyla birlikte bir azalma görülse de, relatif aşınma dirençleri diğer grup numunelerine göre düşük kalmıştır. AlP grubu numunelerinin yüzey ve kesit SEM fotoğraflarından da

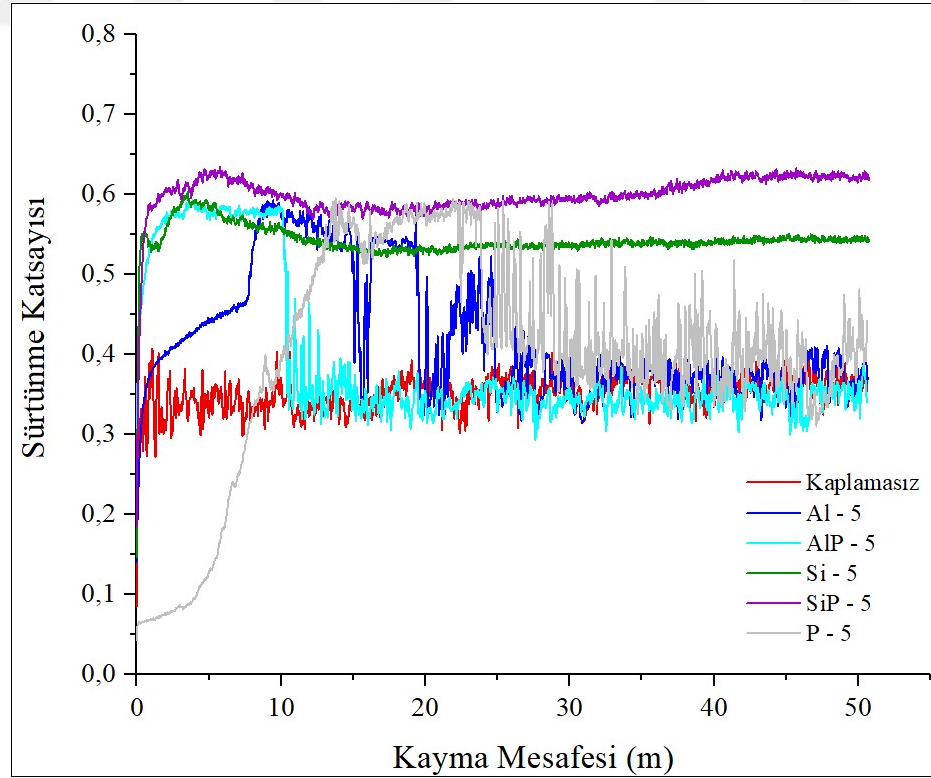
görüldüğü gibi kaplama yapısı daha çatlaklıdır ve kaplamanın bazı bölgelerinde dökülmeler görülmektedir. Bu sebeple AlP grubu numunelerin MAO işlemi sonrası oluşan oksit tabakaları yeterli aşınma direnci gösterememişlerdir. Al ve SiP grubu numuneleri, 3 ve 5 dakika MAO işlemi sonrasında düşük relatif aşınma direncine sahipken, 8 dakika MAO işlemi sonrası büyük bir gelişme göstererek işlem görmemiş numuneye göre yaklaşık 30 kat iyileşme göstermiştir.

Genel olarak Si grubu numunelerinin relatif aşınma dirençlerinin en yüksek olduğu görülmektedir. 3 dakika MAO işlemine tabi tutulmuş numunenin dahi, AlP ve P grubu numunelerinin tümünden daha yüksek aşınma direncine sahip olduğu görülmüştür. Si grubunun 8 dakika kaplanmış numunesi ise, kaplamasız numuneye göre yaklaşık 52 kat daha az aşınmıştır.

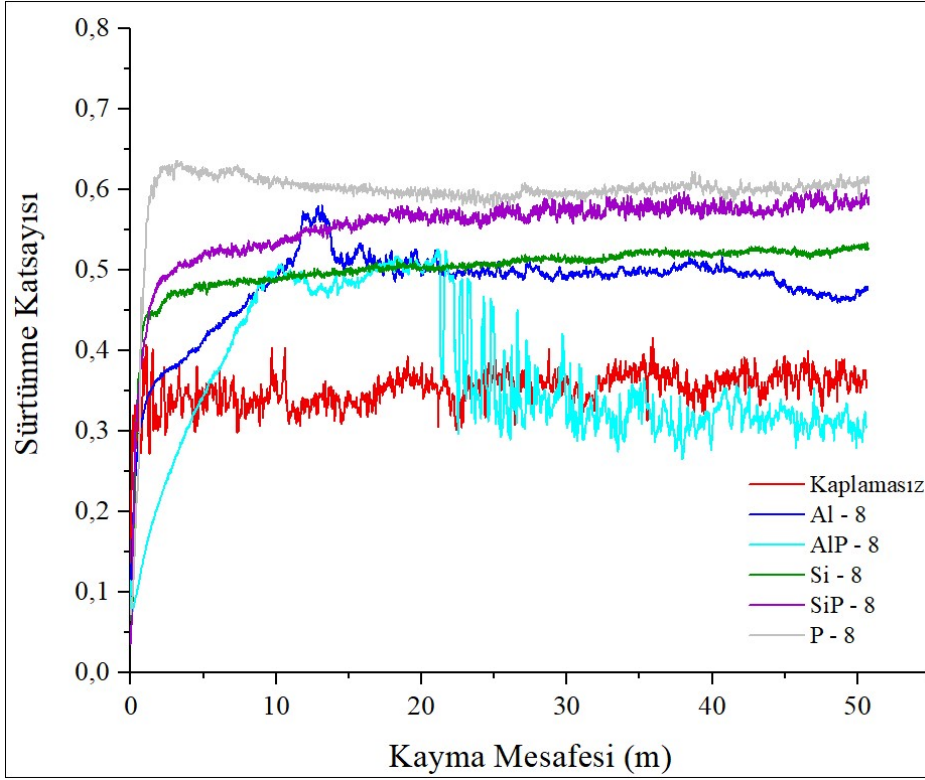
Şekil 6.23, 6.24 ve 6.25’de kaplamasız numune ile Al, AlP, Si, SiP ve P ortamlarında 3, 5 ve 8 dakika MAO işlemine tabi tutulmuş numunelerin aşınma deneyleri sonucunda elde edilen sürtünme katsayısı – kayma mesafesi eğrileri gösterilmiştir. Aşınma direnci yeterli gelmeyen ve bilyanın kaplamayı tamamen aşındırarak altlık malzemeyi de aşındırmaya başladığı numuneler hariç genel olarak sürtünme katsayılarının 0,5-0,7 arasında olduğu görülmektedir. Kaplama süresi ve kaplama kalınlığıyla sürtünme katsayısı arasında herhangi bir korelasyon görülmemektedir. En yüksek sürtünme katsayısı 3 dakika kaplanmış Si grubu numunesinde, en düşük sürtünme katsayısı ise kaplamasız numune ile 3 dakika kaplanmış Al grubu numunesinde görülmüştür. Kaplamasız numuneye kıyasla, ortalama sürtünme katsayısı tüm numunelerde artmıştır.



Şekil 6.23 : Kaplamasız numune ile Al, AlP, Si, SiP ve P ortamlarında 3 dakika MAO işlemine tabi tutulmuş numunelerin sürtünme katsayısı – kayma mesafesi eğrileri.



Şekil 6.24 : Kaplamasız numune ile Al, AlP, Si, SiP ve P ortamlarında 5 dakika MAO işlemine tabi tutulmuş numunelerin sürtünme katsayısı – kayma mesafesi eğrileri.

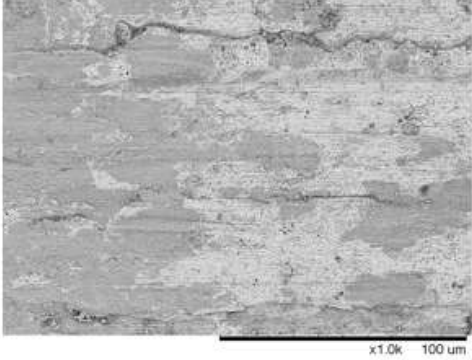
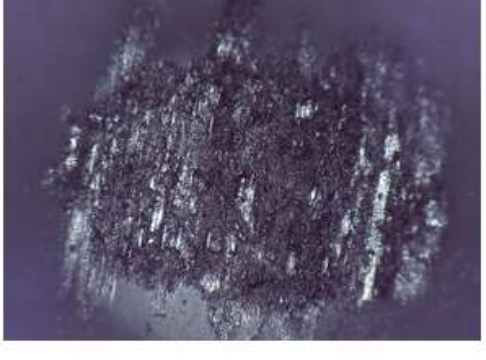
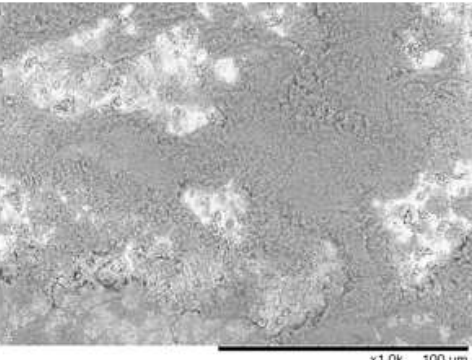
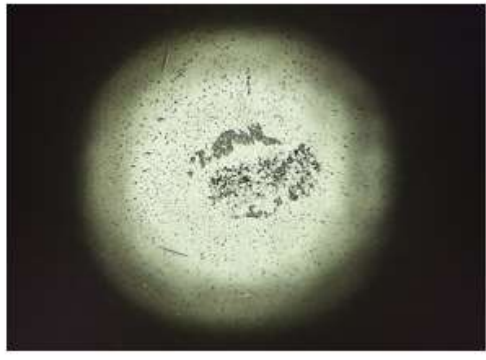


Şekil 6.25 : Kaplamasız numune ile Al, AlP, Si, SiP ve P ortamlarında 8 dakika MAO işlemine tabi tutulmuş numunelerin sürtünme katsayısı – kayma mesafesi eğrileri.

8 dakika MAO işlemine tabi tutulan numunelerde, AlP grubu hariç, hiçbir grupta aşındırıcı bilya kaplama tabakasını tamamen aşındırıp altlık malzemeye ulaşmamıştır. Bu durum sürtünme katsayısı – kayma mesafesi eğrilerinden de açıkça görülmektedir. Aşınma deneyleri sonrası kaplama tabakasının tamamen aşınmadığı tüm numunelerin sürtünme katsayısı – kayma mesafesi eğrilerinin de düz bir seyirde olduğu görülmektedir.

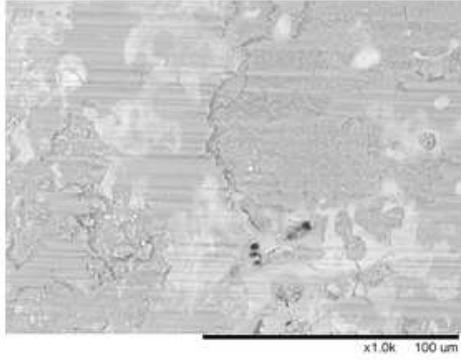
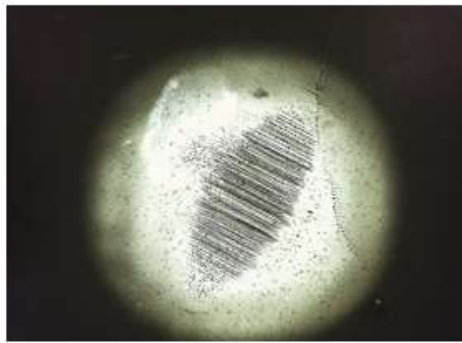
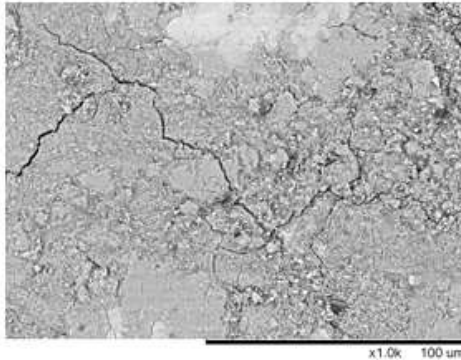
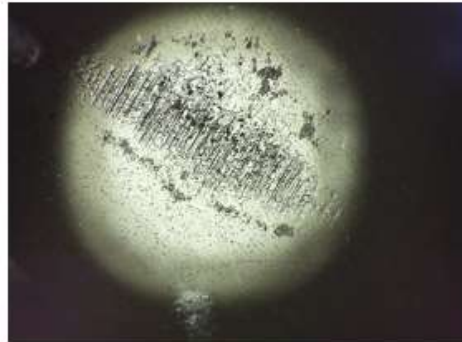
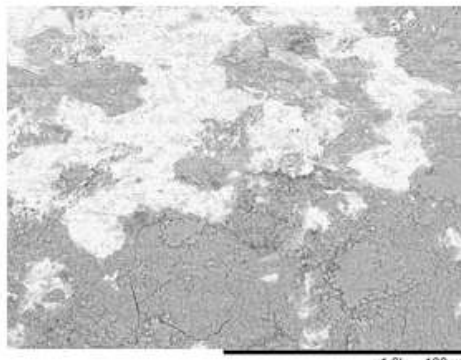
8 dakika kaplanan AlP numunelerinin kesit SEM fotoğraflarından da görüldüğü gibi, 3 ve 5 dakika kaplanan numunelere kıyasla yüzey boyunca kaplama kalınlığı farkı fazladır ve kaplama daha poröz, çatlaklı bir yapıdadır. Bu durumun, AlP ortamında 8 dakika kaplanmış numunenin diğer gruplarda 8 dakika MAO işlemine tabi tutulmuş numunelere kıyasla düşük bir aşınma direnci göstermesini de açıklar nitelikte olduğu söylenebilir.

Kaplamasız numune ile Al, AlP, Si, SiP ve P ortamlarında 8 dakika MAO işlemine tabi tutulmuş numunelerin aşınma izlerinin taramalı elektron mikroskopuyla çekilmiş fotoğrafları ile aşındırıcı bilya yüzeyinin optik mikroskopta çekilmiş fotoğrafları Şekil 6.26 ve 6.27’de verilmiştir.

	Aşınma İzi (SEM - x1000)	Aşındırıcı Bilya (Optik Mikroskop - x100)
Kaplamasız		
Al		
AlP		

Şekil 6.26 : Kaplamasız numune ile Al ve AlP ortamlarında 8 dakika MAO işlemine tabi tutulmuş numunelerin aşınma izlerinin SEM fotoğrafları ile aşındırıcı bilya yüzeyinin optik mikroskop fotoğrafları.

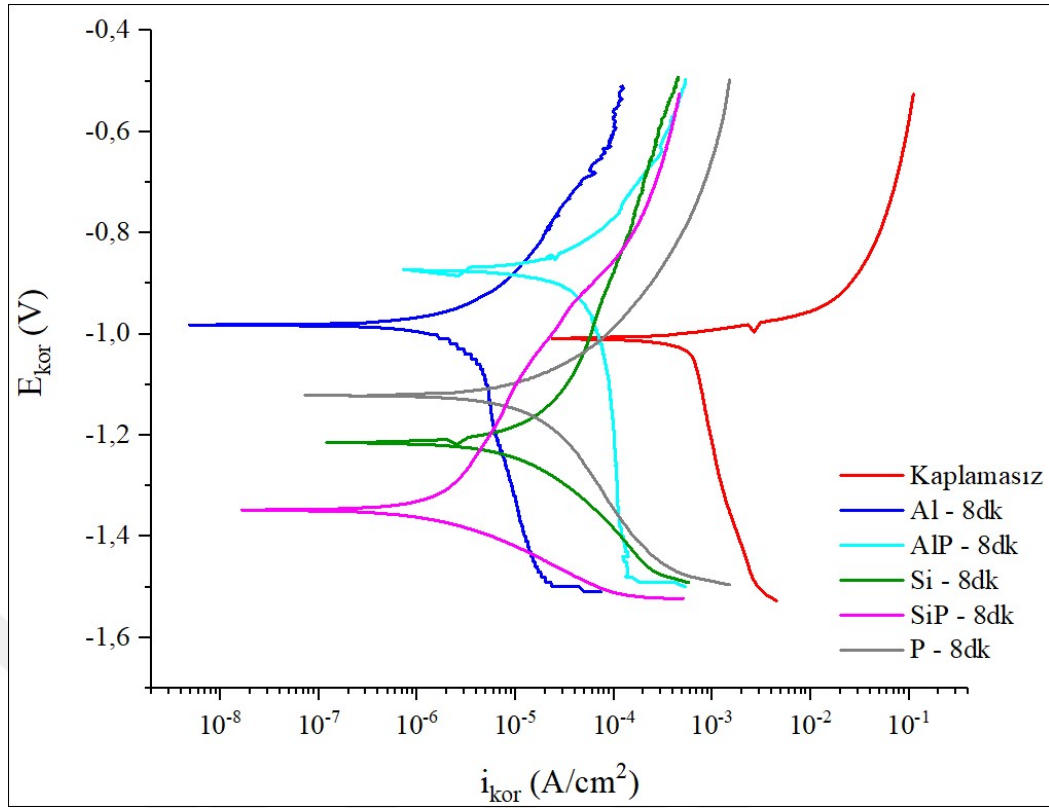
Kaplama tabakasının tamamen aşındığı AlP grubu numunesinin aşınma izinin, kaplamasız numuneyle benzerlik gösterdiği izlenmiştir. Kaplamasız numune gözlenen çatlaklar ve dökülmeler, AlP grubu numunesinde de mevcuttur. Kaplamasız numune ile AlP grubu numunesinin aşındırıcı bilyalarının ucunda biriken aşınma ürünleri de, çok daha az aşınan Al grubu numunesine göre oldukça fazladır. Yüksek aşınma direncine sahip Al, Si, SiP ve P grubu numunelerini aşındıran bilya yüzeylerinde de aşınma ürünlerinin daha az miktarda olduğu görülmektedir.

	Aşınma İzi (SEM - x1000)	Aşındırıcı Bilya (Optik Mikroskop - x100)
Si		
SiP		
P		

Şekil 6.27: Si, SiP ve P ortamlarında 8 dakika MAO işlemine tabi tutulmuş numunelerin aşınma izlerinin SEM fotoğrafları ile aşındırıcı bilya yüzeyinin optik mikroskop fotoğrafları.

6.10 Korozyon Deneyleri

Kaplamasız numune ile Al, AlP, Si, SiP ve P ortamlarında 8 dakika MAO işlemine tabi tutulmuş numunelerin %3,5 NaCl çözeltisinde yapılan elektrokimyasal korozyon deneyi sonrası elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri Şekil 6.28'de gösterilmiştir.



Şekil 6.28: Kaplamasız numune ile Al, AlP, Si, SiP ve P ortamlarında 8 dakika MAO işlemine tabi tutulmuş numunelerin potansiyodinamik polarizasyon eğrileri.

Numunelerin bu eğrilerden elde edilen korozyon potansiyeli (E_{kor}), korozyon akım yoğunluğu (i_{kor}) ve denklem 5.2 kullanılarak hesaplanan polarizasyon direnci (R_p) değerleri Çizelge 6.4’de verilmiştir. Kaplamasız numune ile diğer numunelerin korozyon akım yoğunluğu değerleri karşılaştırıldığında, mikro ark oksidasyon işlemine tabi tutulmuş tüm numunelerin daha düşük korozyon akım yoğunluğuna sahip olduğu görülmektedir. Sodyum aluminat katkılı Al ve AlP grubu numunelerinde, kaplamasız numuneye göre korozyon potansiyelinde az da olsa bir artış görülürken, sodyum silikat ve sodyum fosfat katkılı Si, SiP ve P grubu numunelerinde, korozyon potansiyelinde düşüş görülmüştür. Her ne kadar korozyon direnci tayininde malzemenin korozyon potansiyeli ve korozyon akım yoğunluğu değerleri göz önünde bulundurulsa da burada belirleyici parametrenin korozyon akım yoğunluğu olduğu görülmektedir. Al ve SiP ortamlarında 8 dakika MAO işlemine tabi tutulmuş numunelerin, en düşük korozyon akım yoğunluğu değerleriyle en yüksek polarizasyon direncine sahip olduğu görülmüştür. En düşük polarizasyon direnci ise AlP grubu numunesinde görülmüştür. Popoola ve arkadaşları, çinko ve çinko-aluminyum kaplamaların korozyon dirençleri üzerinde yaptığı çalışmalarda, yüksek polarizasyon direncine ve düşük korozyon akım yoğunluğuna sahip

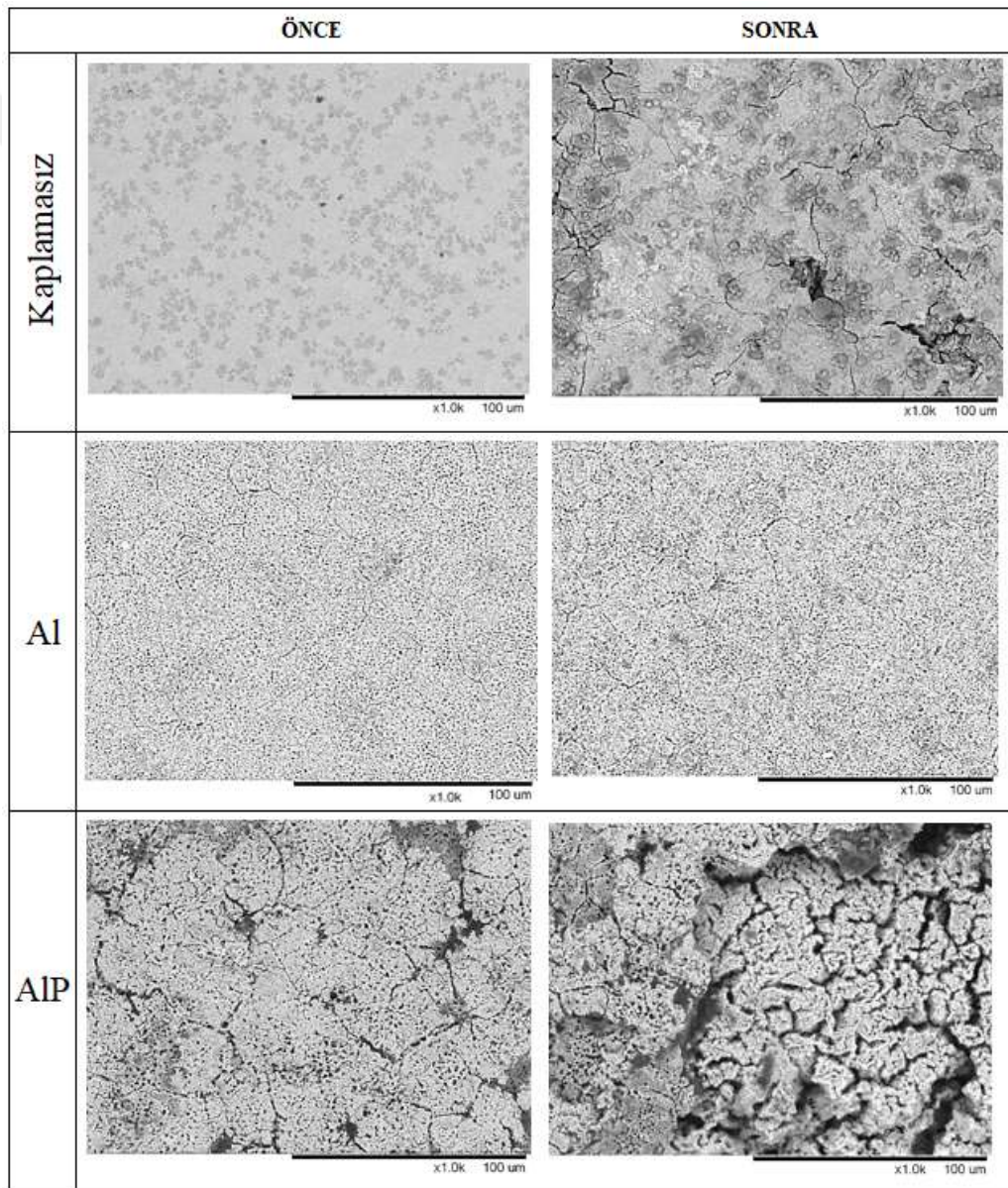
malzemelerin daha yüksek korozyon direncine sahip olduklarını belirtmiştir [38,39]. Buradan yola çıkarak Al ve SiP grubu numunelerin en yüksek korozyon direncine, kaplamasız numune ile AlP grubu numunesinin ise en düşük korozyon direncine sahip olduğu söylenebilir. Diğer gruplara göre daha homojen, yoğun ve altlık malzemeye daha iyi yapışmış Al ve SiP grubu numunelerinin, korozyon dirençlerinin de diğer gruplara göre belirgin bir şekilde yüksek olduğu görülmektedir.

Çizelge 6.4 : Kaplamasız numune ile Al, AlP, Si, SiP ve P ortamlarında 8 dakika MAO işlemine tabi tutulmuş numunelerin potansiyodinamik polarizasyon sonucu elde edilen korozyon parametreleri.

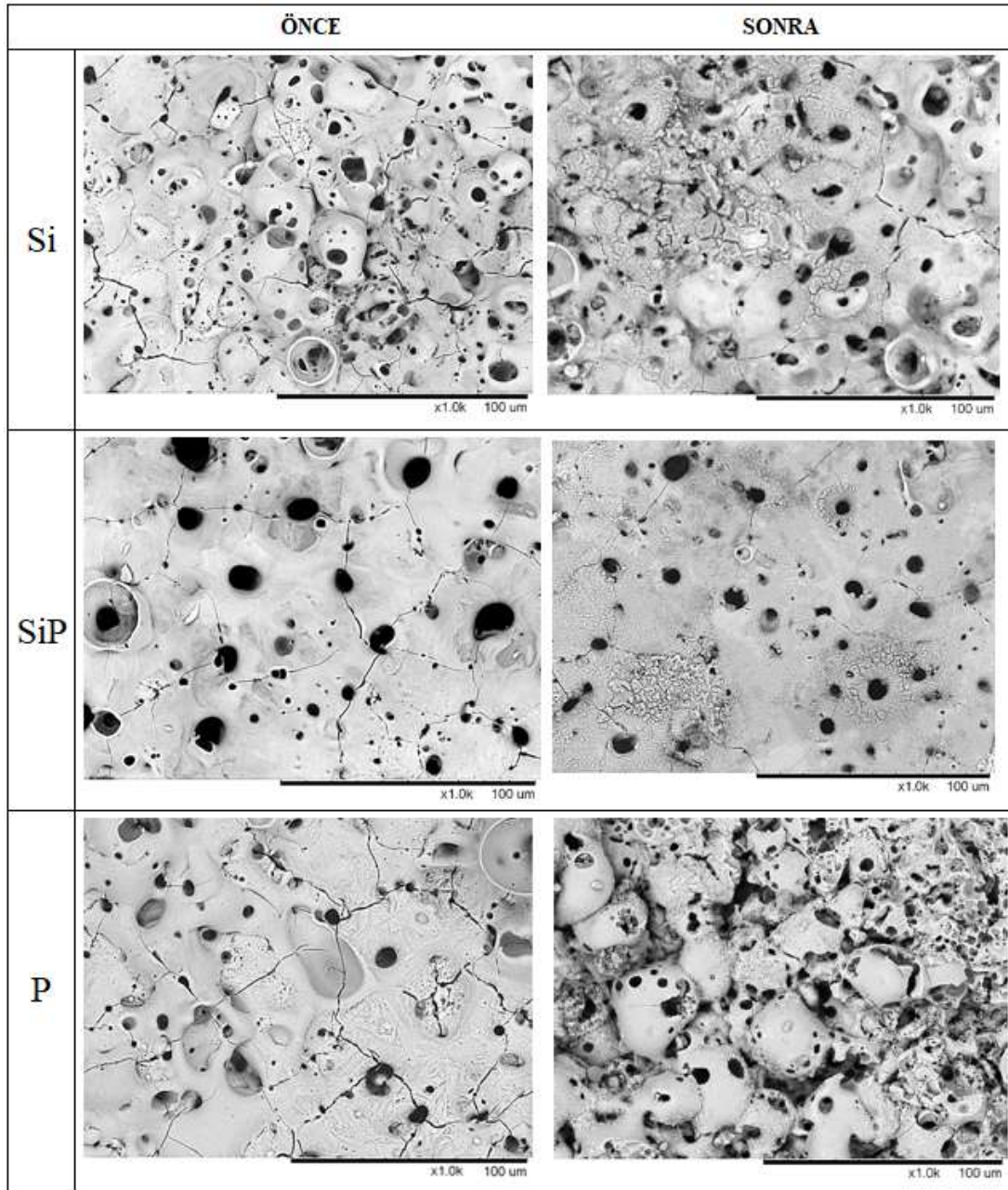
	Kaplamasız	Al	AlP	Si	SiP	P
E_{kor} (V)	-1,10	-0,98	-0,88	-1,21	-1,35	-1,12
i_{kor} (A)	$7,5 \times 10^{-4}$	$1,7 \times 10^{-6}$	$2,6 \times 10^{-5}$	$7,4 \times 10^{-6}$	$5,4 \times 10^{-7}$	$6,3 \times 10^{-6}$
i_{kor} (A/cm ²)	$1,2 \times 10^{-3}$	$2,8 \times 10^{-6}$	$4,4 \times 10^{-5}$	$1,2 \times 10^{-5}$	$9,0 \times 10^{-7}$	$1,0 \times 10^{-5}$
β_a (V/decade)	0,123	0,286	0,196	0,570	0,319	0,214
β_c (V/decade)	0,932	1,424	0,205	0,278	0,095	0,328
Polarizasyon Direnci ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	38	36500	993	6605	35450	5349

Şekil 6.29 ve 6.30'da kaplamasız numune ile Al, AlP, Si, SiP ve P ortamlarında 8 dakika MAO işlemine tabi tutulmuş numunelerin korozyon deneyi sonrası korozyona maruz bırakılan alanlarının taramalı elektron mikroskobu ile çekilmiş fotoğrafları verilmiş ve bu görüntüler her numunenin deney öncesi çekilmiş fotoğraflarıyla karşılaştırılmıştır. Buradan kaplamasız numune ile AlP grubu numunesinin yüzeylerinin korozyon deneyi sonrasında büyük bir değişim geçirdiği ve çokça korozyon hasarına uğradığı görülmektedir. Kaplamasız numunede çatlaklar ön plana çıkarken, AlP grubu numunesinin ise zaten kötü olan mikroyapısı sebebiyle yeterli korozyon direnci gösteremeyişinden ötürü yüzeyinde dökülmeler meydana gelmiştir. Si ve P grubu numunelerinde korozyonun yüzeyde varolan çatlak ve porlar üzerinden ilerlemiş olduğu görülmektedir. Kaplamasız numune ve AlP grubu numunesi kadar olmasa da yine de yüzeyde korozyon sonucu oluşan çatlaklar ve dökülmeler belirgin

bir şekilde gözlenmektedir. En yüksek polarizasyon direncine sahip Al ve SiP grubu numunelerinin ise beklendiği gibi korozyon deneyi sonrası yüzey SEM fotoğrafları da, deney öncesi görüntülere oldukça yakındır. Her ne kadar bu numunelerin polarizasyon dirençleri birbirlerine yakın olsalar da, Al grubunun daha yüksek korozyon potansiyeli değerine sahip olmasından ötürü korozyonun daha geç başlaması, yüzeyin SiP grubu numunesine göre daha az hasar görmesini sağlamıştır. SiP grubu numunesinde yalnızca bazı büyük porlar çevresinde oluşan korozyon ürünlerine rastlanırken, Al grubu numunesinin, deney öncesi yüzey morfolojisini en iyi koruyabilen ve en iyi korozyon direncini gösteren numune olduğu görülmektedir.



Şekil 6.29: Kaplamasız numune ile Al ve AlP ortamlarında 8 dakika MAO işlemine tabi tutulmuş numunelerin korozyon deneyi sonrası yüzeylerinin SEM fotoğrafları.



Şekil 6.30: Si, SiP ve P ortamlarında 8 dakika MAO işlemine tabi tutulmuş numunelerin korozyon deneyi sonrası yüzeylerinin SEM fotoğrafları.

8. GENEL SONUÇLAR

Standart ZA-8 çinko-aluminyum alaşımından hazırlanan numuneler, KOH + NaF çözeltisine ayrı ayrı NaAlO₂ (Al ortamı), NaAlO₂ + Na₃PO₄ (AlP ortamı), Na₂SiO₃ (Si ortamı), Na₂SiO₃ + Na₃PO₄ (SiP ortamı) ile Na₃PO₄ (P ortamı) eklenmesiyle elde edilmiş 5 farklı elektrolit içerisinde 3, 5 ve 8 dakika boyunca mikro ark oksidasyon işlemine tabi tutulmuştur. Elektrolit içeriğinin ve işlem süresinin, üretilen kaplamaların yapısal ve morfolojik özellikleri ile aşınma ve korozyon direncine etkisi aşağıda belirtilmiştir:

1. Tüm kaplamalarda ortak olarak ZnO fazına rastlanmıştır, Al ve AlP grubu numunelerinde ek olarak ZnAl₂O₄ / Al₂O₃ fazları görülmüştür. Si ve SiP numunelerinde silisyumun herhangi bir belirgin faz oluşturmadığı görülmüştür. ZnO yapısı ise, Si ve SiP grubu numunelerinde kristalleşemeyerek amorf halde kalmıştır. Bu durumun silisyumun ZnO'nun kristalleşmesini engelleyici bir etki yapmasından ötürü veya mikro ark oksidasyon işleminin doğası gereği bölgesel deşarj kanallarında çok yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen oksidasyon reaksiyonları sonucu oluşan ürünlerin, oda sıcaklığındaki elektrolitle karşılaşarak ani katılaşması sonucu kristallenmeye fırsat bulamamasından kaynaklandığı düşünülmektedir.
2. Yüzey morfolojisi incelemelerinde, tüm numunelerin poröz ve çatlaklı bir yapıda olduğu görülmüştür. Al ve AlP grubu numunelerinde porlar oldukça küçük ve düzenli bir yapıdayken, P, Si ve SiP grubu numunelerinde daha büyük ve düzensiz bir dağılım göstermektedir. AlP grubu numunelerinin yüzeylerinde çatlak ve dökülmeler, Si grubu numunelerinde ise yumru yapıları gözlenmiştir. Bu gözlemlerden yola çıkarak, elektrolit banyosundaki sodyum aluminat ve sodyum silikat katkılarının kaplamaların yüzey morfolojilerinde belirleyici rol oynadıkları anlaşılmıştır. Artan işlem süresiyle birlikte genellikle por boyutu ve yüzey çatlaklarında da büyüme gözlenmiştir.
3. Kesit morfolojisi incelemelerinde AlP grubu hariç tüm kaplamaların tipik MAO karakteristiğinde, yüzeyde poröz ve çatlaklı, altlık malzemeye temas

eden bölümlerinde ise daha yoğun bir yapıda oldukları gözlenmiştir. Al ve SiP grubu numuneleri daha homojen ve yoğun bir yapıda iken, AlP grubu numunelerinin tümünde iç kısımlarda dahi kaplama tabakası boyunca devam eden çatlaklar olduğu görülmüştür. Al ve AlP grubu numunelerinde kaplama kalınlığı 7-10 μm arasında iken, Si, SiP ve P grubu numunelerinde ise 20-75 μm arasında değişmektedir. Artan işlem süresiyle birlikte kaplama kalınlıkları da artmıştır. Ancak bu artış, Al ve AlP grubu numunelerinde 1-1,5 μm seviyelerindedir. Buradan yola çıkarak sodyum aluminat bazlı elektrolitlerde, işlem süresinin kaplama kalınlığına belirgin bir etkisinin olmadığı görülmüştür.

4. Al ve SiP ortamlarında MAO işlemine tabi tutulmuş numunelerin yapışma deneyleri sonrası kaplamalarında herhangi bir hasar görülmezken, diğer numunelerde kaplama bütünlüğünün bozulduğu görülmüştür.
5. Yapılan aşınma deneylerinde MAO işlemine tabi tutulmuş tüm numunelerin kaplamasız numuneye göre relatif aşınma dirençleri artmıştır. Genel olarak her grubun 8 dakika kaplanmış numunesinin en yüksek aşınma direncine sahip olduğu görülmüştür. Elektrolit içerikleri arasında bir karşılaştırma yapıldığında en yüksek aşınma direncini SiP grubu gösterirken, en düşük aşınma direncini AlP grubu göstermiştir. Her bir grup kendi içinde incelendiğinde, artan kaplama süresiyle birlikte artan kaplama kalınlığının, aşınma hızını da düşürdüğü görülmüştür. Numunelerin aşınma hızları karşılaştırıldığında, Al ve SiP grubu numunelerinin, kaplamasız numuneye göre 30 kat, Si grubu numunesinin ise 52 kat daha düşük aşınma hızına sahip olduğu görülmüştür.
6. Korozyon deneyleri sonucunda, MAO işlemine tabi tutulmuş tüm numunelerin korozyon dirençlerinin kaplamasız numuneye göre arttığı gözlenmiştir. Al ve SiP grubu numunelerinin diğer gruplara kıyasla daha homojen ve yoğun bir kaplama morfolojisine sahip olmalarından ötürü, en düşük korozyon akım yoğunluğu ve en yüksek polarizasyon direncine, dolayısıyla en yüksek korozyon direncine sahip oldukları görülmüştür. Kaplamasız numune ile AlP grubu numunesinin ise en düşük korozyon direncine sahip oldukları gözlenmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Prasad, B. K., Patwardhan, A. K. ve Yegneswaran, A. H. (1996). Dry sliding wear characteristics of some zinc-aluminium alloys: a comparative study with a conventional bearing bronze at a slow speed, *Wear*, 199 (2), 142-151.
- [2] National Research Council. (1996). *Coatings for High-Temperature Structural Materials: Trends and Opportunities*. The National Academies Press, Washington, DC.
- [3] Aliasghari, S., Skeldon, P. ve Thompson, G. E. (2014). Plasma electrolytic oxidation of titanium in a phosphate/silicate electrolyte and tribological performance of the coatings. *Applied Surface Science*, 316, 463-476.
- [4] Polat, B. D. (2011). Zamak alaşımı nedir? Zamaktan nasıl para kazanılır?. *TMMOB Metalurji Dergisi*, 159, 34-35.
- [5] Barnhurst, R. J. (1998). Guidelines for designing zinc alloy bearings – A technical manual. *SAE Technical Paper*, 880289.
- [6] Sharma, S. C., Satish, B. M., Girish, B. M., Kamath, R. Ve Asanuma, H. (1998). Dry sliding wear of short glass fibre reinforced zinc-aluminium composites. *Tribology International*, Vol. 31, No. 4, 183-188.
- [7] Barnhurst, R. J. (1990). Zinc and Zinc Alloys. In *ASM Handbook, Volume 2: Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials* (ss. 1622-1656). Ohio : ASM International.
- [8] Abou El-khair, M. T., Daoud, A. ve İsmail, A. (2004), Effect of different Al contents on the microstructure, tensile and wear properties of Zn-based alloy. *Materials Letters*, 58, 1754-1760.
- [9] Savaşkan, T. ve Murphys, S. (1987). Mechanical properties and lubricated wear of Zn-25Al-based alloys. *Wear*, 116, 211-224.
- [10] Gervais, E., Barnhurst, R. J. ve Loong, C. A. (1985). An Analysis of Selected Properties of ZA Alloys. *Journal of Metals*, 37 (11), 43-47.
- [11] Zhu, Y. H., Lee, W. B. ve To, S. (2003). Ageing characteristics of cast Zn-Al based alloy (ZnAl7Cu3). *Journal of Materials Science*, 38, 1945-1952.
- [12] Lo, S. H. J., Dionne, S. ve Sahoo, M. (1992). Mechanical and tribological properties of zinc-aluminium metal-matrix composites. *Journal of Materials Science*, 27, 5681-5691.

- [13] **Apelian, D. ve Paliwal, M.** (1981). Casting with Zinc Alloys. *Journal of Metals*, 33 (11), 12-20.
- [14] **Nilsson, A., Gabrielson P. ve Stahl, J. E.** (2002). Zinc-alloys as tool materials in short-run sheet-metal forming processes: Experimental analysis of three different zinc-alloys. *Journal of Materials Processing Technology*, 125-126, 806-813.
- [15] **Hanna, M. D., Carter, J. T. ve Rashid, M. S.** (1997). Sliding wear and friction characteristics of six Zn-based die-casting alloys. *Wear*, 203-204, 11-21.
- [16] **Büteführ, M.** (2007) Zinc-Aluminium-Coatings as Corrosion Protection for Steel. *Materials and Corrosion*, 58, 721-726.
- [17] **Nie, X., Leyland, A., Song, H. W., Yerokhin, A. L., Dower, S. J. ve Matthews, A.** (1999). Thickness effects on the mechanical properties of micro-arc discharge oxide coatings on aluminium alloys. *Surface and Coatings Technology*, 116-119, 1055-1060.
- [18] **Li, Q., Yang, W., Liu, C., Wang, D. Ve Liang, J.** (2017). Correlations between the growth mechanism and properties of micro-arc oxidation coatings on titanium alloy: Effects of electrolytes. *Surface and Coatings Technology*, 316, 162-170.
- [19] **Lu, X., Mohedano, M., Blawert, C., Matykina, E., Arrabal R., Kainer, K. U. Ve Zheludkevich, M. L.** (2016). Plasma electrolytic oxidation coatings with particle additions – A review. *Surface and Coatings Technology*, 307, 1165-1182.
- [20] **Wang, Y., Yu, H., Chen, C. ve Zhao, Z.** (2015). Review of the biocompatibility of micro-arc oxidation coated titanium alloys. *Materials and Design*, 85, 640-652.
- [21] **Lugovskoy, A. ve Zinigrad, M.** (2013). Plasma Electrolytic Oxidation of Valve Metals. In Y. Mastai (Ed.), *Materials Science - Advanced Topics*, (chapter 4, pp. 85-102). Available from: <https://www.intechopen.com/books/materials-science-advanced-topics/plasma-electrolytic-oxidation-of-valve-metals>
- [22] **Sundararajan, G. ve Krishna, L. R.** (2003). Mechanisms underlying the formation of thick alumina coatings through the MAO coating technology. *Surface and Coatings Technology*, 167, 269-277.
- [23] **Yerokhin, A. L., Nie, X., Leyland, A., Matthews, A. ve Dowe, S. J.** (1999). Plasma electrolysis for surface engineering, *Surface and Coatings Technology*, 122, 73-93.
- [24] **Tekin, K. C., Çakmak, E. ve Malayoğlu, U.** (2008). Plazma Elektrolitik Oksitlenme Yöntemiyle Hafif Metallerin Kaplanması, *Mühendis ve Makine*, 582, 3-9.
- [25] **Snizhko, L. O., Yerokhin, A. L., Pilkington, A., Gurevina, N. L., Misnyankin, D. O., Leyland, A. ve Matthews, A.** (2004). Anodic processes in plasma electrolytic oxidation of aluminium in alkaline solutions, *Electrochimica Acta*, 49, 2085-2095.

- [26] Yu, L., Cao, J. ve Cheng, Y. (2015). An improvement of the wear and corrosion resistances of AZ31 magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation in a silicate-hexametaphosphate electrolyte with the suspension of SiC nanoparticles. *Surface and Coatings Technology*, 276, 266-278.
- [27] Günyüz, M. (2007). *Titanyum ve Alaşımlarının Mikro Ark Oksidasyon Yöntemiyle Kaplanması*. (Yüksek lisans tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [28] Özkara, İ. M., (2009). *2024 Alüminyum alaşımlarının mikro ark oksidasyon yöntemiyle kaplanması ve yüzey özelliklerinin geliştirilmesi*. (Yüksek lisans tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [29] Stojadinović, S., Tadić, N. ve Vasilić, R. (2016). Formation and characterization of ZnO films on zinc substrate by plasma electrolytic oxidation. *Surface and Coatings Technology*, 307, 650-657.
- [30] Grigorjeva, L., Millers, D., Smits, K. ve Zolotarjovs, A. (2015). Gas sensitive luminescence of ZnO coatings obtained by plasma electrolytic oxidation. *Sensors and Actuators*, 234, 290-293.
- [31] Rocca, E., Veys-Renaux, D. ve Guessoum, K. (2015). Electrochemical behavior of zinc in KOH media at high voltage: Micro-arc oxidation of zinc. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 754, 125-132.
- [32] Bian, G., Wang, L., Wu, J., Zheng, J., Sun, H. ve DaCosta, H. (2015). Effects of electrolytes on the growth behavior, microstructure and tribological properties of plasma electrolytic oxidation coatings on a ZA27 alloy. *Surface and Coatings Technology*, 277, 251-257.
- [33] Popov, B. N. (2015). Chapter 5 – Basics of Corrosion Measurements. In *Corrosion Engineering*, (pp.181-237). Amsterdam : Elsevier.
- [34] Yürektürk, Y., Muhaffel, F. ve Baydoğan, M. (2015). Characterization of micro arc oxidized 6082 aluminum alloy in an electrolyte containing carbon nanotubes. *Surface and Coatings Technology*, 269, 83-90.
- [35] Gu, W., Lv, G., Chen, H., Chen, G., Feng, W. ve Yang, S. (2007). Characterisation of ceramic coatings produced by plasma electrolytic oxidation of aluminum alloy. *Materials Science and Engineering*, 447, 158-162.
- [36] Carter, C. B. ve Norton, M. G. (2013) *Ceramic Materials: Science and Engineering*. New York, NY: Springer.
- [37] Wang, K., Koo, B., Lee, C., Kim, Y., Lee, S. ve Byon, E. (2009). Effects of electrolytes variation on formation of oxide layers of 6061 Al alloys by plasma electrolytic oxidation. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 19, 866-870.
- [38] Popoola, A. P. I., Fayomi, O. S. ve Popoola, O. M. (2012) Comparative studies of microstructural, tribological and corrosion properties of plated Zn and Zn-alloy coatings. *International Journal of Electrochemical Science*, 7, 4860-4870.

- [39] **Popoola, A. P. I., Fayomi, O. S. ve Popoola, O. M.** (2012) Electrochemical and mechanical properties of mild steel electro-plated with Zn-Al. *International Journal of Electrochemical Science*, 7, 4898-4917.



ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Berkan ÇAMLİBEL
Doğum Yeri ve Tarihi : Ankara / 05.08.1991
E-posta : camlibelb@itu.edu.tr

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2013, Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü