

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TİCARİ SAFLIKTAKİ ALÜMİNYUMUN MİKROARK
OKSİDASYON YÖNTEMİYLE ALÜMİNA KAPLANMASI



ENES ARACI
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE
2019

T.C
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSİTİTÜSÜ

TİCARİ SAFLIKTAKİ ALÜMİNYUMUN
MİKROARK OKSİDASYON YÖNTEMİYLE
ALÜMİNA KAPLANMASI

ENES ARACI
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMAN
PROF. DR. ORHAN ŞAHİN

GEBZE

2019

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

**COATING OF ALUMINUM IN
COMMERCIAL PURITY BY MICROARK
OXIDATION**

ENES ARACI

**A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE
DEPARTMENT OF MATERIAL SCIENCE AND ENGINEERING**

**THESIS SUPERVISOR
PROF. DR. ORHAN ŞAHİN**

**GEBZE
2019**

GTO Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 13/06/2013 tarih ve 2013/23 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 14/10/2013 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Enes ARACI'ın tez çalışması Malzeme Bilimi ve Mekanik Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÖYE

(TEZ DANIŞMANI)

Prof. Dr. Erdem ATAR

ÖYE

Doç. Dr. Erdem ATAR

ÖYE

Dr. Öğr. Üyesi Mustafa Sefa YILMAZ

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

..... tarih ve sayılı kararı.

ÖZET

Günümüzde yeni gelişen teknolojilerde malzeme seçiminde mekanik değerler, hafiflik, geri kazanım ve kolay şekillendirme gibi özelliklere dikkat edilmektedir. Özellikle hafif metal tercihi birçok nedenden dolayı son yıllarda çok popüler hale gelmiştir. Alüminyum ve alaşımları diğer metaller gibi düşük yoğunlukları ile göze çarpan ve üzerine araştırmalar yapılan bir metaldir. Gemicilik, savunma, uzay ve otomotiv endüstrisinde alüminyum ve alaşımlarının kullanımı son yıllarda gittikçe artmaktadır.

Alüminyum metali düşük aşınma ve düşük sertlik direncine sahiptir. Üretilen parçaların kullanım ömrünü azaltmakta ve kullanım alanlarını kısıtlamaktadır. Bu dezavantajları ortadan kaldırmak için farklı alaşımlama teknikleri kullanılmakta veya yüzey değiştirme işlemlerine başvurulmaktadır. Anodik oksidasyon prensibiyle çalışan Mikro Ark Oksidasyon (MAO) tekniği, alüminyum metali için özel olarak tercih edilen bir yüzey değişikliği yöntemidir. MAO prosesi; elektrolit içerisindeki numuneye yüksek voltaj uygulayarak malzeme yüzeyinde oksit tabaka oluşturulma prensibi ile çalışmaktadır. Bu yöntemle oluşturulan oksit kaplama tabakasının kaplama kalınlığı, yapışma kuvveti, girdi maliyeti, çevreye gönderilen kirlilik ve kaplama porozite miktarı konularında birçok kaplama işlemlerine göre avantaj sağlamaktadır. Bu yöntemin en göze çarpan özelliği ise alüminyum metaline çok yüksek aşınma ve korozyon direnci kazandırmasıdır.

Bu çalışmada MAO yöntemi ile alüminyum malzemelerin yüzeyleri kaplanmıştır. Farklı elektriksel parametreler ve kaplama süreleri kullanılarak kaplama tabakasının morfolojik ve mekanik özellikleri araştırılmıştır. Bu çalışmada, taramalı elektron mikroskobu (SEM), kaplama kalınlığı, XRD, kaplama porozite ölçümleri, yüzey pürüzlülüğü, sertlik analizleri yapılmıştır. Yapılan karakterizasyonlar sonucunda farklı yapılarda kaplama tabakaları tespit edilmiştir. Anot-katod darbe vuruş süreleri artıkça ve uygulanan katodik voltaj değeri değiştikçe kaplama tabakasının morfolojik, mekanik ve kimyasal özellikleri incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Mikro ark oksidasyon (MAO), Alüminyum ve alaşımları, Morfoloji, Triboloji, Kaplama.

SUMMARY

In the new and developing technologies, the properties such as mechanical values, lightness, recovery and easy shaping are considered. Especially the choice of light metal has become very popular in recent years due to many reasons. Aluminum and its alloys are other metals, such as other metals with low densities. The use of aluminum and alloys in the shipping, defense, aerospace and automotive industries has been increasing in recent years.

Aluminum metal has low wear resistance and low hardness resistance. It reduces the service life of the parts produced and limits their usage areas. To eliminate these disadvantages, different alloying techniques are used or surface replacement processes are used. The Micro Arc Oxidation (MAO) technique, which works with the principle of anodic oxidation, is a preferred method of surface change for aluminum metal. MAO was developed very quickly after the 1980s and this method has been used in industrial sizes. MAO process; It works with the principle of forming an oxide layer on the surface of the material by applying high voltage to the sample in the electrolyte. The coating thickness of the oxide coating layer formed by this method is advantageous over many coating processes in terms of adhesion strength, input cost, environmental contamination and coating porosity. The most striking feature of this method is that it gives very high wear and corrosion resistance to aluminum.

In this study, the surfaces of aluminum materials were coated with MAO method. Morphological and mechanical properties of the coating layer were investigated by using different electrical parameters and coating times. In this study, scanning electron microscopy (SEM), coating thickness, XRD, coating porosity measurements, surface roughness, hardness analyzes were performed. As a result of the characterization, coating layers of different structures were determined. The morphological, mechanical and chemical properties of the coating layer were investigated as the anode-cathode pulse stroke times increased and the applied cathodic voltage value changed.

Keywords: Micro arc oxidation (MAO), Aluminum and its alloys, Morphology, Tribology, Coating.

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans eğitimim boyunca bana hayat ve güç veren Rabbime, yaptığım çalışmalarda göstermiş olduğu sabır ve özverisiyle beni destekleyen tez danışman hocam Sn. Prof. Dr. Orhan ŞAHİN' e,

Bana her zaman destek olmaya çalışan Dr. Öğr. Üyesi M. Safa YILMAZ'a, Arş. Gör. A. Selim PARLAKYİĞİTE'e üniversitedeki deneyleri ve uygulamaları yaparken bana yardımcı olan Uzman Ahmet NAZIM' a ve Uzman Âdem ŞEN' e,

ve hayatımın her anında yanımda olan, maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen, varlıkları ile bana güç, mutluluk ve huzur veren; babam Şinasi ARACI, annem Hatice ARACI, abim İlker ARACI ve Kardeşim Sevdnur PATAN'a teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
TABLolar DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
2. SAF ALÜMİNYUMUN ÖZELLİKLERİ	4
2.1. Alüminyuma Uygulanan Geleneksel Kaplamalar	5
2.1.1 Anodik Oksidasyon İşlemi	5
2.1.2 Sert Anodizasyon	6
2.1.3 Krom Kaplama	7
2.1.4 Alüminyum Üzeri Zinkatlama	8
2.1.5 Plazma Sprey Kaplama	9
2.1.6 Kataforez Kaplama	11
2.1.7 Elektrostatik Toz Boya	14
3. MİKRO ARK OKSİDASYON	15
3.1. Mikro Ark Oksidasyon Tarihçesi	16
3.2. Mikro Ark Oksidasyon Prosesin Fiziksel ve Kimyasal Temelleri	17
4. MAO KAPLAMANIN ÖNEMİ	26
4.1. Mikroyapı	26
4.2. Yüzey Kompozisyonu	27
5. TEZDEKİ ANA FİKİR	29
6. DENEYSEL ÇALIŞMA VE İNCELEMELER	32
6.1. Elektrolit Hazırlanması ve Altlık Malzeme Üretimi	33
6.2. Deneysel Parametreler	34
6.2.1 Kaplama Kalınlığı Ölçümü	36
6.2.2 Kaplama Yüzey Pürüzlülükleri Ölçümü	38

6.3 XRD ve Faz Analizleri	40
6.4 SEM Deneyleri	43
6.4.1 MAO Kaplanan Numunelerin Kesit Sem Çalışması	43
6.5 Kaplamaların Mikro Sertlik Deneyleri	47
6.6 Kaplamaların Gözeneklilik İncelemeleri	51
7. GENEL SONUÇ VE DEĞERLENDİRMELER	54
 KAYNAKLAR	 56
ÖZGEÇMİŞ	65



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve Kısaltmalar</u>	<u>Acıklamalar</u>
°C	: Santigrat derece
°K	: Kelvin derece
3Al ₂ O ₃ 2SiO ₂	: Müllit
A	: Amper
Å	: Angstrom
AC	: Alternatif akım
Al	: Alüminyum
Al ₂ O ₃	: Alüminyum oksit (alümina)
ASTM	: American Society for Testing and M.
cm	: Santimetre
Cr	: Krom
Cu	: Bakır
CuK α	: Bakır karakteristik X ışını
DC	: Doğru akım
dk	: Dakika
dm	: Desimetre
EDX	: Enerji Dağıtıcı X-Işını Spektrometresi
Fe	: Demir
g	: Gram
GPa	: GigaPascal
H ₂ CO ₃	: Karbonik asit
H ₂ SO ₄	: Sülfirik asit
H ₃ PO ₄	: Fosforik asit
HCl	: Hidro klorür
HFC	: High Frequency Converters
HV	: Hardness Vickers
kg	: Kilogram
KOH	: Potasyum hidroksit
kW	: Kilovat
lt	: Litre
mA	: Miliamper
MAO	: Mikro Ark Oksidasyon
mg	: Miligram
Mg	: Magnezyum

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Anodizasyon işleminin şematik görünümü.	4
2.2: Plazma sprej kaplama yönteminin şematik görüntüsü.	9
2.3: Kataforez kaplama genel iş akış şeması.	11
3.1: Dünya’da enerji fiyatlarının 2035 yılına kadar tahmini artışı.	13
3.2: Elektrot yüzeyindeki dielektrik filminde oluşan akım-voltaj karakteri.	16
3.3: Çalışmalarda kullanılan MAO prosesi şematik gösterimi.	17
3.4: Alüminyum ve alaşımlarının MAO sistemi elektrolitleri $I=f(U)$ etkileşimi.	18
3.5: Tek bir mikrodeşarj sırasında gerçekleşen olayların şematik tasviri.	19
3.6: Alüminyum malzemeye uygulanan MAO prosesindeki mikro ark mikrodeşarj modellerinin şematik gösterimi.	20
4.1: MAO kaplama prosesi Kesit mikroyapı görünümü.	22
4.2: Kaplama kesiti mikro sertlik dağılımı. (1) α - Al_2O_3 , (2) γ - Al_2O_3 , (3) Müllit.	23
4.3: Talc’a göre bazı malzemelerin göreceli aşınma direnç (ϵ_w) diyagramı. H: malzeme sertliği.	24
5.1: Anodik ve katodik darbe vuruş sürelerinin şematik gösterimi.	25
6.1: Darbe kodu/frekans/duty cycle ilişkisi.	30
6.2: Kaplama kalınlığı-Darbe vuruş süresi ile proses süresi ilişkisi.	31
6.3: Numune 2-4 ve 6-7’nin darbe vuruş ve proses süresi ilişkisi.	37
6.4: 20 dk ve 40 dk. Kaplanan numunelerin pürüzlülük değerleri (R_a).	38
6.5: 2-4 ve 6-7 nolu numunelerin pürüzlülük değerleri (R_a).	39
6.6: İlk 5 numuneye ait faz analiz sonuçları.	40
6.7: 40 dakika kaplama süresi uygulanan Numune 6’ya ait XRD grafiği.	41
6.8: Numune 3’e ait XRD grafiği.	42
6.9: 20 dakikalık kaplama uygulanan ilk 5 numunenin a)500X ve b) 1000X büyütmede Kesit SEM görüntüleri.	44
6.10: 40 dakikalık kaplama uygulanan Numune 6 ve Numune 7’nin a) 1000X ve b) 2000X büyütmede Kesit SEM görüntüleri.	46
6.11: 5 Numunenin enine kesit Mikro sertlik ölçüm sonuçları.	48
6.12: 6 ve 7 numunelerin enine kesit Mikro sertlik ölçüm sonuçları.	49
6.13: Numune 6’ya gözeneklilik analizi a) Kesit SEM görüntüsü.	51
6.14: Kaplama yapılan 20 dakikalık ilk 5 numunenin darbe vuruş süresi-porozite ilişkisi	52
6.15: Darbe vuruş süreleri aynı ve kaplama süreleri farklı olan Numune 2-6 ve Numune 4-7’nin gözeneklilik ilişkisi	53

TABLolar DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>		<u>Sayfa</u>
2.1:	Endüstride kullanılan krom kaplama ideal banyo terkibi.	8
3.1:	Karşılaştırmalı olarak Anotlama sistemlerinin özellikleri.	17
5.1:	Uygulanacak darbe vuruş süreleri, darbeler arası bekleme süresi ve Anot-Katot voltaj değerleri.	31
6.1:	Altlık malzemenin spektral değerleri (%ağırlık).	33
6.2:	Çalışmalar boyunca sabit tutulan parametreler ve değerleri.	34

1. GİRİŞ

Makine elamanlarının yapımında kullanılan metalik malzemeler kullanıldığı yerlerde iki yüzeyin sürtünmesinden doğan aşınmalar ve korozyon gibi olumsuz maddi hasarlara neden olmaktadır. Bazı ülkeler aşınma ve korozyon hasarlarının giderilmesinde gayri safi milli hasılasının %3-5 oranında harcamalar yapmaktadır [1]. Bu masrafların azaltılması için çeşitli teknolojiler geliştirilmeli veya malzeme seçiminde dikkatli davranılmalıdır. Malzeme seçimi, mühendislerin dikkat ettiği bir konu olmasına rağmen herhangi bir malzeme istenen tüm özellikleri gösteremediği ve maliyeti arttıracak aşıkardır. Metalik malzemelere kıyasla, seramik esaslı malzemelerin aşınma ve korozyon dayanımı oldukça yüksektir. Ancak metalik malzemelere kıyasla, seramik malzemelerin süneklilik özellikleri zayıftır. Metalik bir malzeme mekanik dayanım konusunda yüksek performans sergilemesinin yanında yapıya ağırlık katmakta ve korozyon oluşturacak ortamlarda düşük performans sergilemektedir. İhtiyaç duyulan tüm özelliklere sahip bir malzemenin üretimi ya mümkün değildir ya da çok maliyetlidir, bu sebeplerden dolayı bilinen malzemelere ikincil veya üçüncül işlemler uygulanarak, malzemeye ihtiyaç duyulan mekanik özellik kazandırılabilir.

Elektronik, otomotiv ve uzay endüstrisinde kullanılan ürünlerin hafif olması vazgeçilemeyecek bir özelliktir [2]. Sanayide kullanılacak malzemelerde; hafifliğin yanında yüksek mekanik dayanım, yüksek korozyon dayanımı ve düşük maliyet istenmektedir. Alüminyum metali tüm bu ihtiyaçlara karşılık verebilecek derecede yüksek potansiyele sahiptir.

Alüminyum yeryüzünde en çok bulunan ikinci metaldir, korozyona karşı dayanımı yüksektir, kolay şekillenebilir ve yüksek mukavemet/ağırlık oranına sahiptir. Fakat alüminyum ve alaşımlarının düşük sertlikleri ve tribolojik yönden zayıf oluşları kullanımlarını oldukça azaltmaktadır.

Malzemelerin yüzey özelliğini geliştirmek için iki farklı yöntem kullanılmaktadır; birinci yöntem yüzey modifikasyonlarıdır, ikinci yöntem ise malzeme yüzeyine ısı işlem uygulamalarıdır [3].

Alüminyumun yüzey modifikasyonlarını değiştirmek ve uygulamak çok yaygındır. Modifikasyon işlemleri arasında da Mikro Ark Oksidasyon (MAO) prosesi en bilinenlerindendir. MAO uygulamaları metallerin yüzeyinde oksit seramik fazları

oluşturmaktadır. Bu proses ile kaplanan metallerde ısıya karşı dirençli, aşınmaya ve korozyona dayanıklı, kalın ve sert kaplamalar, yapışma mukavemeti yüksek malzemeler elde edilmektedir [4-7]. Böylece hem seramik hem de metal malzemelerin üstün özelliklerini bir araya getirilerek kompozit bir yapı oluşmaktadır. Kompozit olarak adlandırılan bu yapı alüminyum metalinin tribolojik özellik ve gelişimini oldukça arttırmaktadır [8].

MAO prosesi ile yapılan kaplamalar alüminyum ve alaşımlarına uygulamada birçok çalışma bulunmaktadır. MAO prosesinde kullanılan birçok parametre vardır; elektrolitin kimyası, kullanılan güç kaynağı, çalışma sıcaklığı, proses süresi, uygulanan elektriksel parametreler, seçilen altlık malzeme vb. Her bir parametrenin kaplama tabakasının pürüzlülüğü, korozyon dayanımı, faz kompozisyonu, ark kanallarının genişliği (por boyutu), kaplamanın sertliği, kaplama kalınlığı, kaplamanın altlığa yapışması vb. özelliklerine nasıl etki ettiğine dair sonuçlar literatürde bulunmaktadır. Örneğin; altlık malzeme-kaplama tabakası arasındaki yapışma mukavemetine en çok etki eden parametrelerin; taban malzemenin sertliği, altlık metalin türü, kaplama tabakasının sertliği, kaplama kalınlığı, kaplama tabakasında oluşan iç gerilmeler olduğu bilinmektedir [1, 3].

Son yirmi yıldır MAO kaplamaları hakkında önemli birçok çalışma olmasına rağmen elektriksel parametreler konusunda detaylı çalışmalar mevcut değildir. Proseste kullanılan; voltaj, akım, kaplama süresi, frekans ile ilgili birçok çalışma yapılmış ve bu parametrelerin kaplama tabakasının özelliklerine doğrudan etkisi olduğu gösterilmiştir [5, 6, 9-15].

Yüksek Lisans çalışmasında kullanılan MAO prosesinde darbe vuruş süresi kontrol edilebilmektedir. Elektriksel parametrelerin enerji ile doğrudan ilişkili olması, prosesin maliyeti yönünden bu çalışmaya ayrı bir değer katmaktadır. Zira darbe süresinin iyi tespit edilmesi sonucu enerji sarfiyatından tasarruf edilebilmektedir. Ayrıca bu çalışma ile farklı darbe süreleri kullanılarak elde edilecek kaplamaların aşağıdaki konulara;

- Kaplama tabakası ile altlık malzemenin yapışma mukavemetlerine,
- Kaplamanın korozyon dayanımına,
- Kaplama yüzeyinin pürüzlülüğüne,

- MAO kaplamaların doğası gereği yapı içerisinde oluşan porların yapı ve boyutlarındaki değişime,
- MAO prosesi ile yapılan kaplamalardaki faz yapısının değişimi ve oranlarına,
- Kaplama tabakasının oluşum hızına etkileri incelenmiştir.



2. SAF ALÜMİNYUMUN ÖZELLİKLERİ

Alüminyum demir dışı metallerin kullanımında ilk sırada gelmesiyle beraber hafiflik, kaplamalar sonunda korozyona karşı dayanıklılık, kolay işlenebilme, yüksek ısı ve elektriksel iletkenlik, dekoratif amaçlar için güzel görünüş gibi bazı üstün özellikleri nedeniyle kendine endüstride geniş bir kullanım alanı bulmuştur. 20. yüzyılın ikinci yarısından beri diğer demir dışı metallerle karşılaştırıldığında endüstriyel çapta üretimi yapılan metallerden biri olmasının yanında bakır, kurşun, kalay, titanyum, çinko, magnezyum gibi diğer tüm demir dışı metallerin toplamından daha fazla kullanılmaktadır [16, 17].

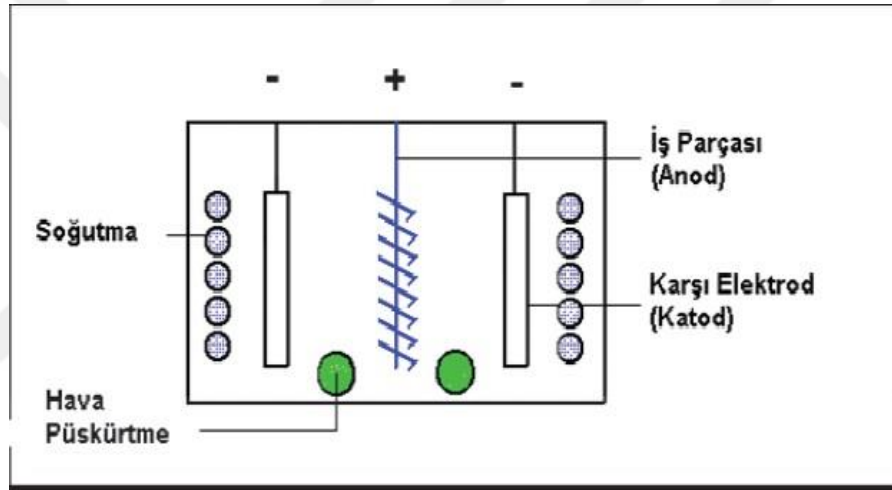
Alüminyum yer kabuğunda bol miktarda (%7,5-8,1) bulunur ve ilk keşfedildiği yıllarda cevherinden ayrıştırılması çok zor ve ayrıca saflaştırılması en zor olan metallerden birisiydi. Bunun nedeni, çok hızlı oksitlenmesi, oluşan bu oksit tabakasının çok kararlı oluşu ve demirdeki pasın aksine yüzeyden sıyrılmayışıdır [16, 17].

Hurdalardan Alüminyum üretimi ve kazanımı, günümüzde alüminyum endüstrisinin önemli bir bileşeni haline gelmiştir. Geri kazanım şekilleri ve özelliklerin iyileştirilmesi, metalin basitçe tekrar ergitilmesi esasına dayanır. Bu proses metalin cevherinden üretimine göre çok daha ekonomiktir. Çok yüksek miktarlarda elektrik enerjisi gerektiren Alüminyum rafinasyonu oldukça yüksek güç gerektirir. İki veriyi karşılaştırdığımızda üretilen ve tüketilen olarak baktığımızda geri kazanım prosesinde kullanılan enerji, üretiminde kullanılan enerjinin %5'ine karşılık gelmektedir. Geri kazanım yöntemleri 1900'lü yılların başlarından beri uygulanmakta olup, 1960'lı yılların sonlarına kadar düşük profilli bir faaliyet olarak devam etti ve bu tarihten itibaren enerjinin daha da önem kazanması ve alüminyum kullanımının genişlemesiyle birlikte daha yoğun şekilde kullanılmaya başlandı [18, 19].

2.1. Alüminyuma Uygulanan Geleneksel Kaplamalar

2.1.1. Anodik Oksidasyon İşlemi

Aluminyum, magnezyum, titanyum, zirkonyum gibi metallerin; elektrolitik hücre içerisinde anot malzemeyi oluşturduğu ve işlem sırasında malzeme yüzeyinde oksit tabakasının meydana gelen bir elektrokimyasal işlem bütününe Anodik Oksidasyon İşlemi (AOİ) denir. Şekil 2.1’de Anodik Oksidasyon İşlemi tanımlanmıştır. Bu proste kaplanacak parçalar anot ve katod olarak birbirlerine elektriksel olarak bağlanırlar [21].



Şekil 2.1 Anodizasyon işleminin şematik görünümü.

Endüstri işlemlerinde bilinen diğer adıyla “eloksallama”; Almanca bir tabir olan (Elektrolytische Oxidation des Aluminums) yani alüminyumun anodik oksidasyonu kelimelerinin baş harfleri yan yana getirilerek oluşturulmuştur. Uluslararası terminolojide "Anodic Oxidation (Anodik Oksidasyon)" veya "Anodising / Anodizing (Anodizasyon / Anodize)" olarak tanımlanır [22,23].

AOİ teknolojisi yaklaşık yüzyıla yakındır çalışılan ve ilk olarak 1930’lu yıllarda pencere iskeletleri için hayata geçirilmeye başlanmıştır. 1950 ve 1960 yılları arasında ciddi bir şekilde anodik oksidasyon endüstrisi ilerlemiştir. Günümüzle karşılaştırma yapıldığında çok az bir oranda yapılarda kullanılmaya devam edilse de mimari uygulamalarda hala en sağlam bitirme işlemi olma özelliğini sürdürmektedir [21].

Alüminyum ve alaşımları, AOİ'nin endüstriyel uygulamalarında en fazla kullanılan metal ve alaşım çeşididir. Titanyum, magnezyum vb. malzemelerin yanında alüminyumun bu denli eşsiz bir yere sahip olması, asidik elektrolit içerisinde ince oksit tabakası ve yüksek yoğunlukta mikroskobik gözenek tarzı küçük porlar oluşturmastandır [21].

2.1.2. Sert Anodizasyon

Bu tip anodik kaplamalar genellikle normal anodizasyon standartlarından daha kalındır ve özel anodizasyon koşullarında gerçekleştirilir. Kaplama kalınlığı 25-250 µm arasındadır. Sert anodik oksidasyonun (hard anodizing) ticari kaplama parametrelerden en büyük farkı ise; kaplama süresindeki artıştır. Kaplanacak parçaya göre ortalama 240 dakikaya kadar elektrokimyasal proses sürdürülür. Kaplama işlemi ile alüminyum üzerinde oluşacak kalınlıktan dolayı sert eloksal yapılacak parçalarda, özellikle ölçüsel olarak hassas parçalarda ölçü toleransları hesaba katılmalıdır. Sert Elokسال; tekstil, silah ve medikal alanlarında tercih edilmektedir [22, 24, 25].

- Sert anodizasyon tekniğinde kullanılan kaplama parametreleri genelde;
- Elektrolit konsantrasyonu: 5-15 % (hacimsel) sülfürik asit,
- Akım yoğunluğu: 2-10 A/dm² (DC ve darbeli),
- Voltaj: 23-120 volt,
- Sıcaklık: -5 ile +5 °C arası,
- Süre; maksimum 240 dakika [22, 24].

Proses zamanının artmasına bağlı olarak kaplama kalınlığındaki artış, mikro-porların büyümesine ve por derinliklerindeki artışa sebep olur. Bu durum, doğrudan kaplamanın ıslatma açısı (contact angle) üzerinde önemli rol oynar. Jing ve arkadaşlarının (2011) yürüttüğü deneysel çalışmalarda, ticari bir kaplama parametresi ile proses edilmiş malzemelerin ıslatma açıları 96° iken (hidrofobik; su geçirmez); sert anodizasyon sonucu elde edilen yüzeyde 152°'ye kadar ıslatma açılarının elde edildiği görülmüştür. Bu durum, kaplamanın sızdırmazlık özelliklerinin gelişmesinde de

önemli pay sahibidir. Endüstriyel uygulamalarda sızdırmazlık özelliğinin iyi olması, kaplama uygulamalarının temel amaçlarından da biridir [25].

2.1.3. Krom Kaplama

Ticari açıdan geçmişi 1930'lu yıllara kadar dayanan Krom kaplama prosesi, alüminyum alaşımları başta olmak üzere çinko ve çelik malzemelere yıllardan beri uygulanan, geleneksel bir kaplama yöntemidir.

Krom kaplama genellikle 3 ana kullanım alanına sahiptir;

- Nikel kaplama üzerine yapılan, dekoratif amaçlı, parlak ve kararmayan kaplama elde etmek için,
- Aşınmış metal yüzeyleri, metal işleme takımları veya döküm yüzeyleri gibi çok sert olması gerekli yüzeylerin kaplanması için,
- Özellikle motor silindirlerinin iç yüzeyleri, mil yatakları gibi, aşınmaya maruz kalan ve bu nedenle sert ve gözenekli yapıda olması gereken yüzeylerde kullanılır. Gözenekli yapı yağın gözeneklerde tutunup motor ömrünün uzun olmasını sağlar [26, 27].

Teknik uzun yıllardır endüstride kabul görmüş bir uygulama olmasına karşın özellikle kromik asitin (Krom-VI-oksit; Cr^{+6}) toksik özelliklerinden dolayı çevreci bir proses olmadığı bilinmektedir. Bu sebepten bazı ülkelerde uygulamaları yasaklanmıştır. Ancak özellikle 2000'li yıllardan itibaren geliştirilen Cr^{+3} oksit kullanımı (trivalent chromium coating), tekniği daha çevreci hale getirmiş ve uygulama alanlarını da arttırmıştır [26].

Krom kaplama için çok ve çeşitli banyo terkipleri vardır. Ticari uygulamalarda kullanılan en uygun banyo terkipleri ise Tablo 2.1'de verilmiştir [28].

Tablo 2.1: Endüstride kullanılan krom kaplama ideal banyo ترکیبی.

	Eksi (Klasik) Method	İdeal Krom Banyo ترکیبی
Kromik asit	280 - 320 gr/lt (Cr^{+6})	280 - 320 gr/lt (Cr^{+3})
Sülfürik asit	2,8 - 3,0 gr/lt	1,4 - 1,6 gr/lt
$\text{H}_2\text{SO}_4 / \text{Cr}_2\text{O}_3$	1/100	%0,5
Katalist-KS	yok	%3
Sıcaklık	32 - 42 °C	32 - 42 °C
Akım yoğunluğu	8 - 10 A/dm ²	10 - 20 A/dm ²
Faydalanılabilen akın oranı	%7 - 10	%27 - 28

2.1.4. Alüminyum Üzeri Zinkatlama

Direkt olarak başka bir metalle Alüminyum alaşımlarını kaplamak oldukça güçtür. Yüzeyinde var olan oksit tabakasından dolayı kaplanacak metalin kolayca yapışamaması ve proses solüsyonu ile reaksiyon vermesi alaşım bileşenlerine bağlı olarak farklı elektrokimyasal özellik göstermeleri gibi sebepler kaplamayı güçleştiren sebeplerdir.

Bu yüzden alüminyumun kaplama öncesindeki en önemli ön işlemleri zinkatlama prosesidir. Bu yöntem ile doğal oksit tabakası uzaklaşır ve alüminyumun yüzeyi aktifleşir. Yüzeyde ince bir iletken ara tabaka akımsız olarak birikir. Bu da yüzeyin kaplama banyolarına girene kadar tekrar okside olmasını engeller ve ayrıca iyi bir yapışma olmasını da sağlar. Silisyum oranı %1-2 olan alüminyum alaşımları için sık kullanılmakta olan bir işlemdir [29].

Prosesin genel akışı;

- Yağ Alma: Düşük alkalinite de sıvı daldırma temizleme, pH: 7-10, 50- 60°C, 3-15 dk, polisaj atıklarını temizler,
- Aşındırma: Yüzeydeki oksidi uzaklaştırmak için yüksek alkali çözelti, pH>13, 50-60°C, 0,5-5 dk,
- Oluşan pas tabakasının alınması: 2. adımda oluşan kalıntının asidik bir çözelti ile alınması, 15-30°C, 1-5 dk. Genellikle 20-40% nitrik asit kullanılmaktadır,
- Zinkatlama: Oda sıcaklığında, 0,5-5 dk. karıştırma verilerek çalışılmalıdır.

Zor alüminyum alaşımlarında veya yüksek kalite talepleri doğrultusunda zinkatlama işlemi iki defa üst üste uygulanabilmektedir. Bu işlemin yapılabilmesi için ilk zinkat tabakası nitrik asit banyosunda uzaklaştırılır ve sonra tekrar zinkat çözeltisine daldırılır. İkinci zinkat tabakası çok daha iyi bir yapışma sağlayacaktır [29].

Prosesin son adımı olan zinkatlama işlemi için gerekli zinkatlama çözeltisi; sodyum hidroksit, çinko oksit, kompleksleme ajanı, metal tuzları (demir, nikel, bakır gibi)'ndan oluşur. Alüminyum parçaların oldukça yüksek alkalinitedeki zinkat çözeltisine daldırılması ile akım akışı olmaksızın yüzeyde şeffaf bir zinkat tabakası oluşur. Zinkat işleminden sonraki durulamada pH 7-11 arasında tutulmalıdır. Çünkü daha düşük veya yüksek alkalinitedeki durulama banyosu değerleri alüminyuma atak yapabilmektedir. Ayrıca yüzeyde oluşabilecek kalsiyum hidroksit tabakasını önlemek için deiyonize su kullanılması önerilmektedir. Bu ön kaplama işlemi sonra malzeme nikel, bakır ya da krom kaplanabilecektir [29].

2.1.5. Plazma Sprey Kaplama

Metaller üzerine yapılan kaplamalar, kaplama ile metal arasında bir difüzyon bağı oluşturarak ve bir difüzyon bağı oluşturmaksızın kaplama ile altlık arasında mekanik bir yapışma şeklinde iki türlü yapılır. Difüzyonlu kaplamalarda altlık ile kaplama arasındaki bağı özellikleri malzeme bileşimiyle doğrudan ilişkilidir. Plazma spre yöntemi gibi difüzyonsuz kaplamalarda ise altlık ve kaplama arasındaki mekanik yapışma tamamen kaplama prosesi şartlarına bağlıdır [30].

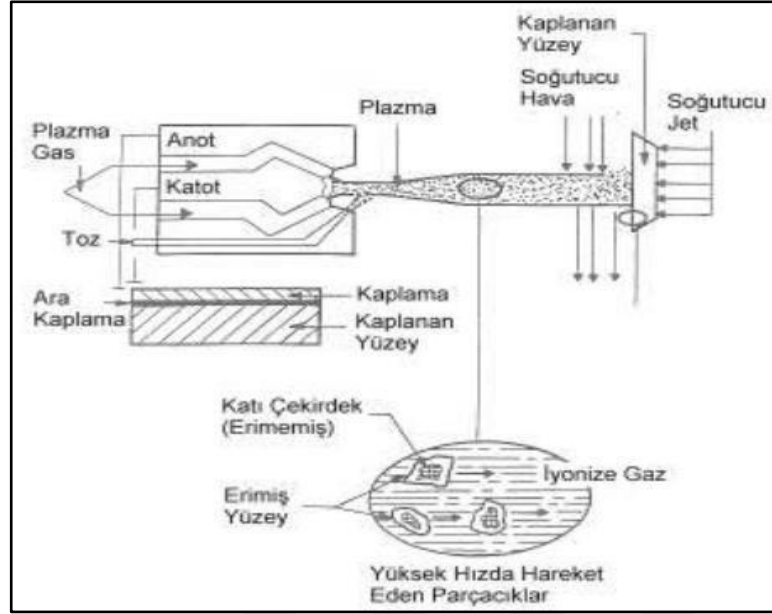
Plazma spre y kaplamalarda bağlanma mukavemetini arttırmak için kaplama öncesi altlık yüzeyinin pürüzlendirilmesi zorunludur. Kaplama uygulanacak yüzeye ergitilmiş partiküller hızla püskürtülür ve yüzeye çarpan partiküller hızla soğuyarak katılır. Altlık yüzeyindeki partiküller, ergimiş partiküllerin katılması sırasında gerilmelerin yoğunluk kazandığı bölgelerdir. Bu bölgesel gerilme noktaları yüzeye çarpan partiküllerin yüzeye tutunmasını sağlar. Plazma spre y kaplamaların yapısı yüzeye paralel tabakalar şeklindedir. Yüzeye dik bağlama kuvvetini artırmak için altlık yüzeyi pürüzlendirilir. Böylece kaplama işlemi sonucu yüzeye tamamen paralel tabakalar yerine dalgalı tabakalar oluşturulur [30].

Bu yöntem; etkili bir yüzey mühendislik tekniği olup, malzeme yüzeyine termal şok direnci, yüksek sertlik ve aşınma direnci kazandırması sebebi ile başta havacılık endüstrisinde olmak üzere pek çok alanda yaygın şekilde kullanılan bir tekniktir. Proses, iyonize olmuş bir gaz içinde ergimiş olan toz malzemenin kaplanacak yüzeye çok hızlı bir şekilde püskürtülmesi şeklinde uygulanmaktadır. Alternatif yöntemlerdeki gibi çeşitli kimyasal hesaplamalara ve formülasyonlara gerek olmaksızın tamamen girdi-çıkı ilişkisi ile kontrol edilebilen bir prosestir [31].

Endüstriyel uygulamalarda plazma sprej işleminin gerçekleştirildiği sistemlerde yöntemin başlıca bileşenleri;

- Güç ünitesi
- Gaz ünitesi (Ar, N₂, He veya H₂)
- Toz besleme ünitesi
- Soğutma sistemi
- Püskürtme tabancası
- Kontrol ünitesidir.

Bu ana bileşenler, kaplama yönteminin özelliklerine etki eden ana parametrelerdir. Özellikle soğutma sistemi prosesin uygulanabilirliğinde önemli pay sahibidir. Kapanacak yüzeyler yeterli derecede soğutulmak şartıyla her türlü malzeme üzerine plazma sprej kaplama uygulanabilir. Örneğin iyi bir soğutma ile kağıt üzerine alümina bile kaplanabilir [32]. Şekil 2.2’de plazma sprej kaplama yöntemi; resimsel olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.2: Plazma sprey kaplama yönteminin şematik görüntüsü.

Plazma alevinde eriyerek iyonize gaz haline geçen partiküller, sıvı damlacıklar halinde ana malzeme yüzeyine çarptığı anda katılaşarak lamelli bir kaplama tabakası meydana getirirler. Katı hale geçme hızı $10^6\text{C}^\circ/\text{sn}$ şeklinde hızlı bir şekilde gerçekleşir ve soğuma hızına bağlı olarak kristalin veya amorf yapılarda katılaşma olur. Kaplamaların yapısı heterojen olup, yarı kararlıdır ve genellikle birbirlerine yapışmış halde bulunan farklı boyutlu tanelerden meydana gelir. Erimiş partiküllerin oluşturduğu kaplamalar, tabakalı bir yapıyla karakterize edilir [32].

Plazma sprey kaplamalarda; kullanılan kaplama tozuna bağlı olarak 1500 HV sertlik değerleri elde edilebilir. Kaplama tabakalarının sertliği; porozite, tabakanın heterojen yapısı ve uygulanan yük değeri ile farklılık arz eder.

2.1.6. Kataforez Kaplama

Kataforez kaplama (KTL) prosesi; malzemenin bir boya banyosuna daldırılarak ve bu banyodan bir elektrik akımı geçirilerek yüzeyde mikron mertebesinde bir kaplamanın meydana getirildiği, elektrokimya prensiplerine göre çalışan bir kaplama yöntemidir [34].

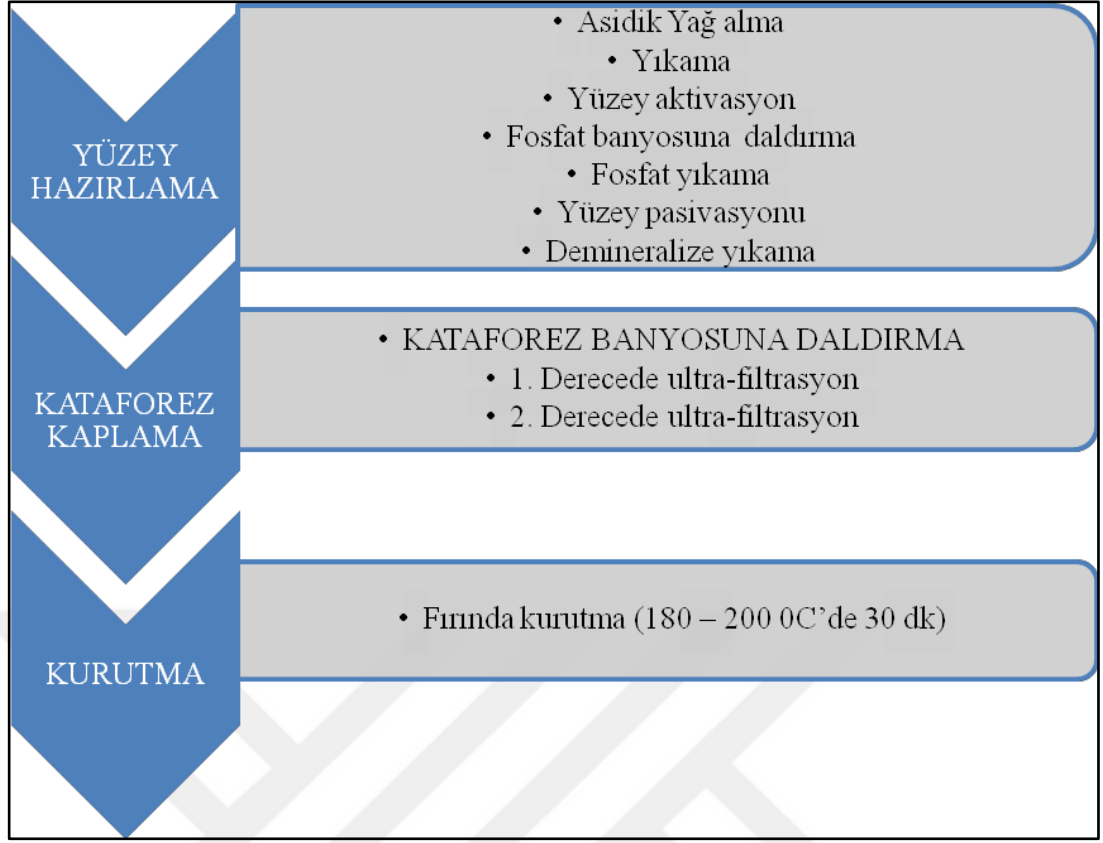
Kataforez boya sisteminin diğ er boya sistemlerine göre  st nl kleri;

- Tüm yüzey üzerinde boya kalınlığının eşit olması,
- Malzemenin iç kısımları, kenar ve k  elerinin kaplanabilmesi,
- Sistemin su bazlı oluşunun  evre kirliliğini asgariye indirmesi,
- Korozyon direncinin en yüksek seviyede olması (toz boya uygulamalarına kıyasla)  eklinde sıralanabilir [35].

Kaplanacak parçalar, bir  n yüzey hazırlamanın ardından KTL banyosuna daldırma ve fırında kurutma işleminden geçirilerek bitmiş ürün haline gelmektedirler. Proses sonucu elde edilen bir parçanın görüntüsü ve genel i  akış şeması  ekil 2.3'teki gibidir [34].

Yüzeyde oluşan ince boya tabakası; kaplanacak malzemeye göre değişmekte olup genellikle 12 – 18 mikron arasında değişebilmektedir. Kaplama sırasında elde edilen homojen ve ince tabaka sayesinde, ölçüsel hassasiyetin yüksek olduğu tasarımlarda, parça boyutsal olarak tolerans dışına çıkmadan kaplanabilir.

Özellikle otomotiv sektörüne hizmet veren metalik sac ve plakalar başta olmak üzere, galvaniz  elik saclar, çinko, bakır alaşımları, alüminyum ekstrüzyon ve hadde profilleri, alüminyum döküm parçaları gibi pek çok malzemeye uygulanabilen özel bir prosestir. Karmaşık şekilli, elektrostatik toz boyaya müsait olmayan tasarımlara sahip, boyutsal hassasiyetinin önemli olduğu parçalarda rahatça uygulanabilir.



Şekil 2.3: Kataforez kaplama genel iş akış şeması.

KTL kaplama prosesi; endüstriyel uygulamalarda sık kullanılmasına karşın, getirdiği yüksek yatırım maliyeti ve enerji tüketimi ile yatırımcılar tarafından ikinci planda kalan bir kaplama iş kolu halindedir. Kataforez banyosu ve tesisin ilk kurulumu oldukça maliyetlidir. Ayrıca kataforez banyosu aktif olduğu andan itibaren kesinlikle kapatılamaz. Banyonun 24 saat boyunca açık olması gerekmektedir. Tesis, kaplama yapmasa bile hattın 24 saat boyunca aktif olması, enerji ve çalışan maliyetini de arttırmaktadır. Ayrıca KTL banyosu endüstriyel uygulamalarda tek renk hizmeti sunabilmektedir. Yaygın olarak kullanılan boya rengi epoxy polyster siyah boyadır. Alternatif bir boya rengi için tamamen farklı bir banyo hattında o renge ait bir kaplama banyosu kurulması gerekmektedir.

2.1.7. Elektrostatik Toz Boya

Elektrostatik boyama, farklı elektrikle yüklenmiş cisimlerin birbirini çekmesi prensibine dayanır. Alüminyum alaşımlarının korozyon dayanımı, elektrostatik toz boya tekniği ile geliştirilebilmektedir. Bu sayede hem görselliğin ön planda olduğu kozmetik uygulamalarda, hem de korozyon direncinin gerekli olduğu nemli ortamlarda; elektrostatik toz boya uygulaması kullanılabilmektedir [36].

Yöntem oldukça çevre dostu bir prosestir ve yüksek kalınlıkta, homojen bir kaplama yapılmasına imkân verir. Elektrostatik toz boya tekniğinin en büyük avantajı, yüzeye yapılacak kaplamanın neredeyse sonsuz denebilecek bir renk seçeneğiyle, müşterinin isteklerine sunulabilmesidir [36].

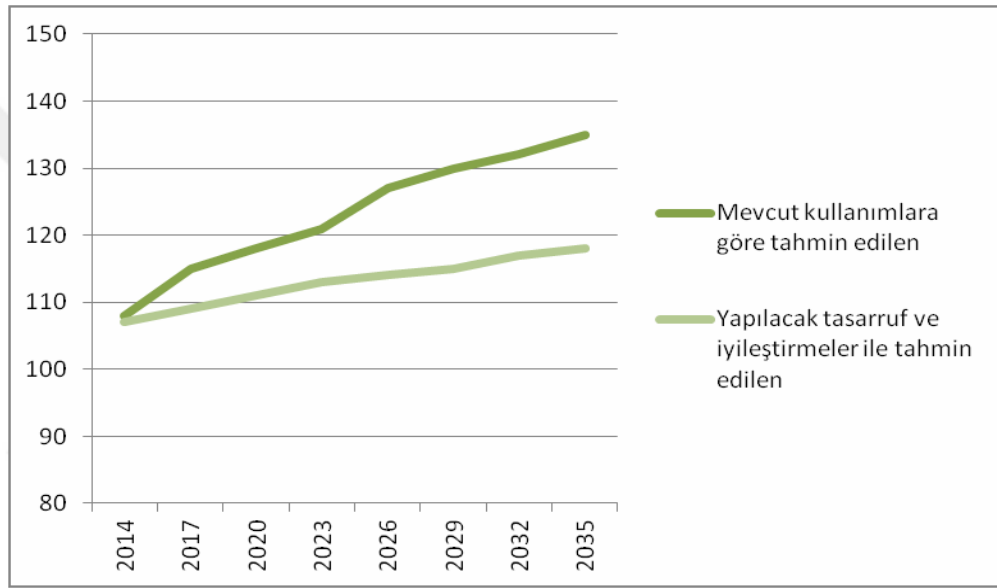
Toz boya teknolojinin diğer avantajları ise;

- Enerji tasarrufunun yüksekliği,
- Yüksek üretim verimliliği,
- Çevre dostu olması,
- İşçi ve iş sağlığı açısından güvenli,
- Tesis yatırım maliyeti düşük,
- Metalik olmayan yüzeylerin de boyanabilmesi

şeklinde sıralanabilir. Öte yandan en büyük dezavantajı, ince film elde etmenin zor olmasıdır. Toz boyalı bir yüzeyde oluşan kaplamanın kalınlığı minimum 40-50 mikron civarında olup 300 μm 'ye kadar çıkabilir. Ayrıca toz boyalar, değişik renkler elde etmek adına karıştırılmazlar [37].

3. MİKRO ARK OKSİDASYON

Günümüz endüstrisinin ve geleceğin merkezinde “enerji” kavramı yer alır. Enerji kavramı; günden güne tüm global ekonomilerin endeksli olduğu bir güç haline gelmektedir. Geleceğin dünyasını şekillendirecek haberleşme, ulaşım, sağlık vb. alanlarda meydana gelebilecek devrimler ve gelişmelerin merkezinde yine enerji yatmaktadır. Şekil 3.1’de; dünya enerji fiyatlarının geleceğe yönelik olarak yüzde bazında fiyat artışlarına dair tahminler verilmiştir [38].



Şekil 3.1: Dünya’da enerji fiyatlarının 2035 yılına kadar tahmini artışı (rakamlar % bazında artışları göstermektedir).

Alınabilecek önlemlerin ve yapılacak tasarrufların dahi enerji fiyatlarının artışına engel olamayacağı ancak azaltabileceği yönünde tahminler kuvvetlidir. Hal bu iken; enerjinin yoğun şekilde ihtiyaç duyulduğu otomotiv, havacılık, sağlık gibi sektörlerde alternatif çözümler üretilmesi, bu sayede maliyet kalemlerinin azaltılması çok büyük bir önem arz etmektedir [38].

3.1. Mikro Ark Oksidasyon Yönteminin Tarihçesi

İlk kez MAO prosesi Rusya’da bulunmuştur. Rus bilim adamı Sluginov’un elektroliz esnasında gördüğü ışık parlaması MAO alanında yapılan araştırma başlangıç noktası olarak kabul edilmektedir [39]. 1880 yılının başlarındaki bu buluşun ardından 1930’lu yıllarda araştırmacılar yüksek voltajlar kullanılan anodizasyon işleminde anot yüzeyinde kıvılcım partikülleri oluştuğunu fark etmişlerdir. 1960’lı yıllara kadar bu kıvılcımların yüzeye zarar verdiği düşünülürken, McNiell ve Gruss yaptıkları çalışmalar ile bu olayın faydalarını tespit etmişlerdir [39, 40]. Alüminyumun ark mikrodeşarj şartları altında oksitlenmesi üzerine ilk detaylı çalışmayı Markov ve arkadaşları 1970’lerde gerçekleştirmişlerdir [41, 42]. 1960’lı yıllardan itibaren kullanılan bu teknik daha da geliştirilerek “Mikro Ark Oksidasyon” olarak adlandırılmıştır [43]. 1980’li yıllara gelindiğinde ise MAO prosesi çok farklı metallerle denenmeye başlanmıştır. Rusya’da Snezhko ve arkadaşları [44, 45] ile başlayan bu deneme çalışmaları, Markow ve arkadaşları [46-48], Fyedorov ve arkadaşları [49], Gordienko ve arkadaşları [50-52] ve Almanyada Kurze ve arkadaşları [53-56] ile devam etmiştir. Daha sonraki süreçte ABD’li ve Çinli bilim insanları tarafından da ilgi gören MAO prosesi, hızlı bir şekilde gelişim göstermiştir. Devam eden araştırmalar boyunca kullanılan bu tekniğe farklı isimler de verilmiştir: “Plazma Elektrolit Oksidasyon”, “Mikro Plazma Oksidasyon”, “Plazma Elektrolit Anot İşlemi” ve “Kıvılcım Mikrodeşarjı Altında Anot Oksidasyonu” vb [6].

Bilinen anodizasyon (Geleneksel Anotlama, Sert Anotlama) sistemlerinin tersine, MAO’ da yüksek voltajlı, alternatif-darbeli akımlar kullanılmaktadır. MAO prosesi ile elde edilen kaplamalar diğer anotlama sistemlerine göre farklı ve geniş ölçüde gelişmiş özelliklere sahiptir. Geleneksel anotlama, sert anotlama ve mikro ark oksidasyon yöntemlerinin genel olarak kıyaslanması Tablo 3.1’de verilmiştir [57].

Tablo 3.1: Karşılaştırmalı olarak Anotlama sistemlerinin özellikleri.

	Geleneksel Anotlama	Sert Anotlama	Mikro Ark Oksidasyon
Kullanılan voltaj (V)	10-50	20-120	150-800
Akım yoğunluğu (A/dm²)	0,5-2,5	1,5-3,0	5-20
İşlem süresi (dk)	10-60	30-120	Sınır yok
Çalışma sıcaklığı (°C)	0-30	<10	<50
Elektrolit karakteri	Asidik	Asidik	Zayıf alkali
Kaplama sertliği (HV)	150-300	300-600	800-2000 (Al alaşımları) 300-600 (Mg alaşımları) 400-700 (Ti alaşımları)
Kaplama kalınlığı (µm)	0,1-3	40-70	200
Aşınma dayanımı	Düşük	Yüksek	En yüksek
Korozyon dayanımı	Düşük	Orta	Yüksek
Doğaya etkisi	Asidik kirlenmeler	Krom metali kirlenmesi	Doğa dostu

MAO sistemi anodizasyon prosesleri arasında yüksek voltaj kullanmasına rağmen fiziksel ve yapı özellikleri açısından malzeme/kaplama çifti için büyük farklar oluşturur. Proses endüstriyel boyutlarda kullanıma çok elverişli olmamasına rağmen özel uygulama ve istekler için tercih edilebilmektedir. MAO sisteminin gelecek yıllarda daha da geliştirilerek endüstriyel tarzda ve boyutlarda tercih edilir bir seviyeye çıkacağı düşünülmektedir [57].

3.2. Mikro Ark Oksidasyon Prosesin Fiziksel ve Kimyasal Temelleri

Korozyona dirençli, kaplama kalınlığı yüksek, aşınma direnci yüksek, elektrik yalıtkanlı, termal dirençli ve dekoratif amaçlı kullanıma uygun kaplamalar üretilmesinde MAO prosesi tercih edilmektedir.

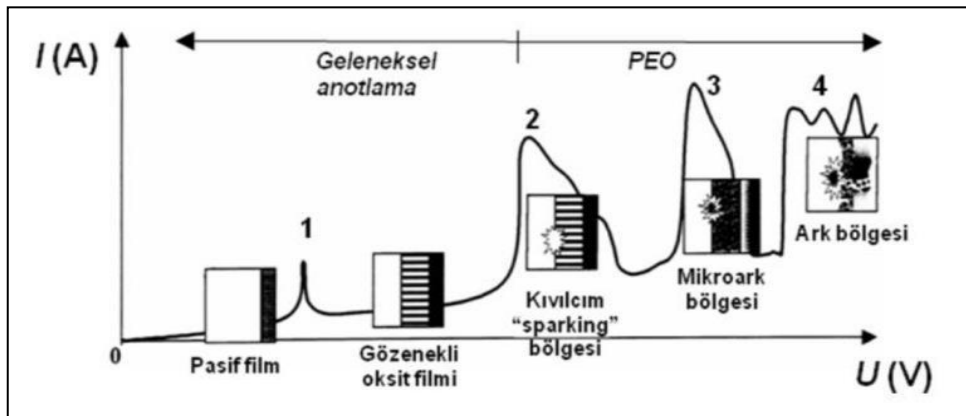
- MAO prosesi bir elektrolit banyo içerisinde dielektrik kırılma voltajının üstündeki parametreler ile çalışmaktadır.
- Yeni ve gelişmekte olan bir yöntem olarak adlandırabileceğimiz MAO sistemleri; metal ve alaşımlarının yüzey özelliklerini geliştiren bir prosestir.

- Geleneksel anodizasyon prosesinden ilham alınarak bulunan MAO, elektrolit banyolarında yapılan bir çeşit plazma işlemidir.

Şekil 3.2’de geleneksel anotlama ve MAO’nun akım-voltaj değişimi verilmiştir [6,37].

Metal yüzeyindeki pasif oksit film tabakası, malzemenin korozyon potansiyeline denk gelen 1 noktasına kadar kararlı davranış gösterir ve bu noktadan sonra çözünmeye başlamaktadır.

- 1-2 aralığında pasifleşme yeniden gerçekleşmektedir, voltaj düşüşü burada meydana gelirken gözenekli oksit film tabakasının oluşmaya başladığı bölgedir.
- 2 noktasından sonra gözenekli oksit film tabakası içerisinde bulunan elektrik alan kuvvet değeri, kritik noktayı aşarak oksit filminde kırılmalar gerçekleştirmektedir. Bu noktadan sonra malzeme yüzeyinde hareketli kıvılcımlar kaplamanın büyümesine yardımcı olmaktadır.
- 2 noktasından sonraki MAO bölgesi dielektrik kırılma voltajının kullanıldığı bölge olarak adlandırılmaktadır.
- 3 noktasından sonra kıvılcımların hareketliliği azalmakta fakat daha güçlü kıvılcımlar oluşmaktadır.
- 4 noktasında ise mikro arkların gücü çok artmakta ve gözenekler içerisinde ilerleyerek oksit film tabakasında kırılmalara ve hasara sebep olmaya başlamaktadır [6, 37].



Şekil 3.2: Elektrot yüzeyindeki dielektrik filminde oluşan akım-voltaj karakteri.

MAO prosesini geleneksel elektroliz sistemlerinden ayıran en önemli özellik elektrolit içerisinde yüksek sıcaklıkta oluşan kimyasal tepkimelerdir. Çözeltinin mikro deşarj kanallarına girmesi ile çözelti içerisindeki iyonların kanal içerisinde reaksiyonların oluşmasını sağlamaktadır [59]. Ayrıca MAO proseslerinde elektrokimyasal tepkimelerden başka plazma kimyasal ve difüzyonal gibi reaksiyonlarda gerçekleşmektedir.

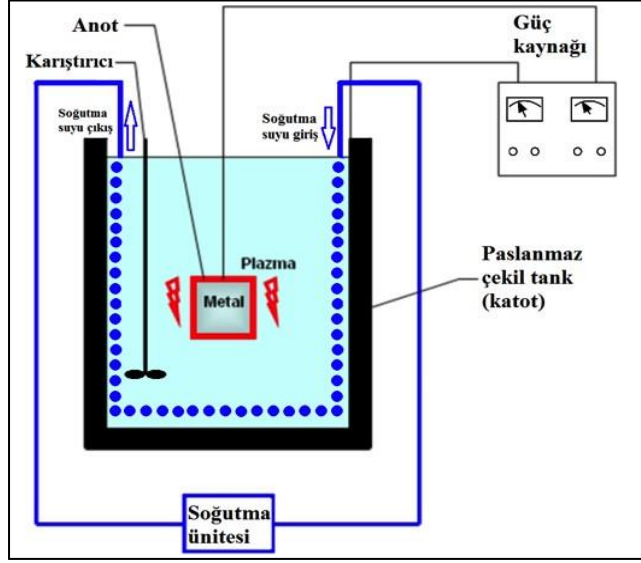
Geleneksel anotlama yöntemlerinden esinlenerek üretilen MAO prosesi, malzemeye mekanik ve fiziksel özelliklerin yanında yüzeysel ve dekoratif iyileştirmeler de sağlamaktadır. Zayıf alkali elektrolit kullanılması sebebi ile bu metot çevreye zarar vermez ve en önemli avantajlarından biri de çevre dostu bir uygulama olmasıdır. Vakumlu veya atmosfer kontrollü ortama ihtiyaç duyulmaması gibi faydalarının yanı sıra karmaşık şekilli parçalara uygulanabilmesi de oldukça yaygın ve kullanışlıdır [60].

Çalışmalarda kullanılan MAO cihazının ekipmanları ve şematik yapısı Şekil 3.2’de verilmiştir. Kaplanması istenen metal, güç kaynağına anot olarak bağlanırken; elektriksel olarak iletken olması gereken tank, katot olarak bağlanmaktadır. Tank içinde karıştırıcı kullanılmasının sebebi çözeltinin homojen karışımının bozulmaması ve soğutmaya yardımcı olması içindir. Soğutma ünitesinde kullanılan bakır borular dönel-sarmal bir şekilde tanka yerleştirilmiş ve içerisinden soğutma suyu geçirerek havuz içerisindeki elektrolitin belirli sıcaklık aralığında çalışmasını sağlamaktadır.

Kaplama kalitesine direkt olarak etki edebilecek 3 esas unsur Şekil 3.3’te görüldüğü üzere MAO prosesinde bulunmaktadır [97];

- Kullanılan elektrolit kompozisyonu,
- Uygulanan elektriksel parametreler,
- Kaplanacak metalin alaşımı.

MAO prosesine başlamadan önce hedeflenen kaplamaya en kolay şekilde ulaşabilmek için bu parametreler doğru seçilmelidir.



Şekil 3.3: Çalışmalarda kullanılan MAO prosesi şematik gösterimi.

MAO proseslerinde kullanılan güç kaynakları, yüksek kaliteli kaplamalar oluşturmak için önemli rol oynamaktadır.

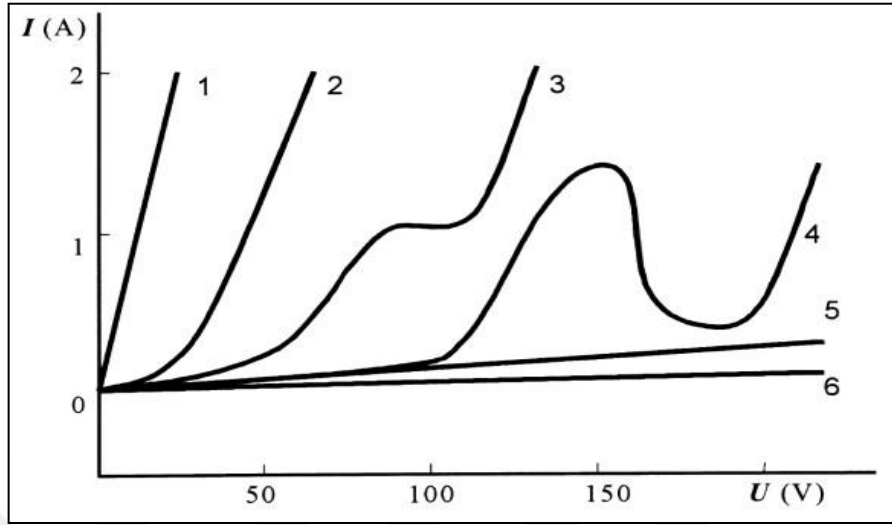
En yaygın kullanılan güç kaynakları arasında;

- doğru akımlı (DC) sistemler [5, 61] ,
- alternatif akımlı (AC) sistemler [6, 62],
- çift kutuplu sistemler (bipolar pulsed) [63] ,
- tek kutuplu sistemler (unipolar pulsed) bulunmaktadır [64, 65].

İnce kaplamalar ve basit şekilli parçalar için AC güç kaynaklarının daha verimli olduğu düşünülmektedir fakat bu gibi sistemlerde yüzeydeki mikro deşarjların kontrol imkânı azdır [6].

Darbeli doğru akım kaynaklarında oluşturulan arkın; yüzeyde kalma süresi ve titreşimin şekli ayarlanabilmektedir. Kontrol edilebilen bu parametreler kaplama kompozisyonuna ve yapısına etki etmektedir [6].

MAO proseslerinde metal-elektrolit uyumu önemlidir. Şekil 3.4'teki akım-voltaj grafiğinden elektrolit tercihinin ne derece etkili olduğu anlaşılmaktadır [6].



Şekil 3.4: Alüminyum ve alaşımlarının MAO sistemi elektrolitleri $I=f(U)$ etkileşimi. 1) Hızlı metal çözünmesi, 2) Yavaş metal çözünmesi, 3) Dar voltaj aralığında metal pasifleşmesi, 4) Geniş pasifleşme aralığında kompleks davranış, 5) Zayıf metal pasifleşmesi 6) güçlü metal pasifleşmesi.

Şekil 3.4'te görüldüğü gibi yanlış elektrolit kullanımı (1-2-3 numaralı elektrolitler), altlık-metal çözünmelerine sebep olabilmektedir. Elektrolitin doğru seçilmesi (4-5-6), sistemin kıvılcım oluşturma voltajına ulaşmasını kolaylaştırmaktadır. Doğru elektrolit aynı zamanda farklı avantajları da beraberinde getirmektedir;

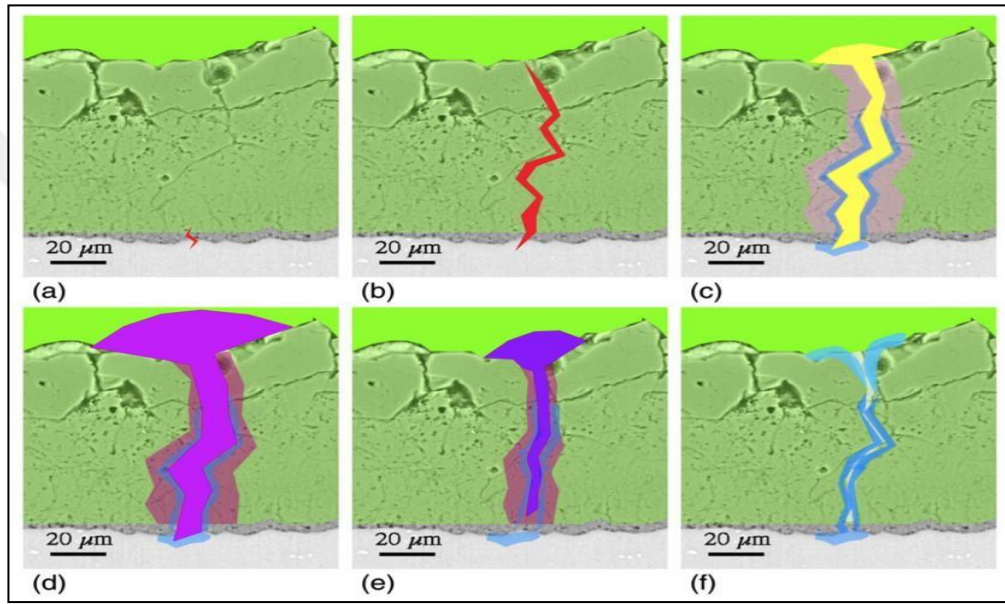
- kaplama oluşum hızını arttırmak,
- çevre dostu atıklar oluşturmak
- kaplama için verimli ortamı oluşturmak [6, 57].

Şekil 3.4' te gruplandırılan alüminyum ve alaşımları için kullanılan farklı altı çeşit elektrolitin detayları aşağıda paylaşılmıştır:

- Alüminyum hızlı çözen tuz çözeltileri (NaCl , NaClO_3 , NaOH , HCl , NaNO_3)
- Alüminyum yavaş çözen çözeltiler (H_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, Na_2SO_4)

- Dar voltaj aralığında metal pasifleştiren (sodyum asetat, fosforik asit)
- Kompleks davranış gösteren elektrolitler (KF, NaF)
- Zayıf pasifleşmeyi sağlayan elektrolitler
- Metalin güçlü pasifleşmesini sağlayan elektrolitler (orik asit, fosforik asit, karbonil asit, inorganik polimerler (silikatlar, alüminatlar, tungstat, molibdat)).

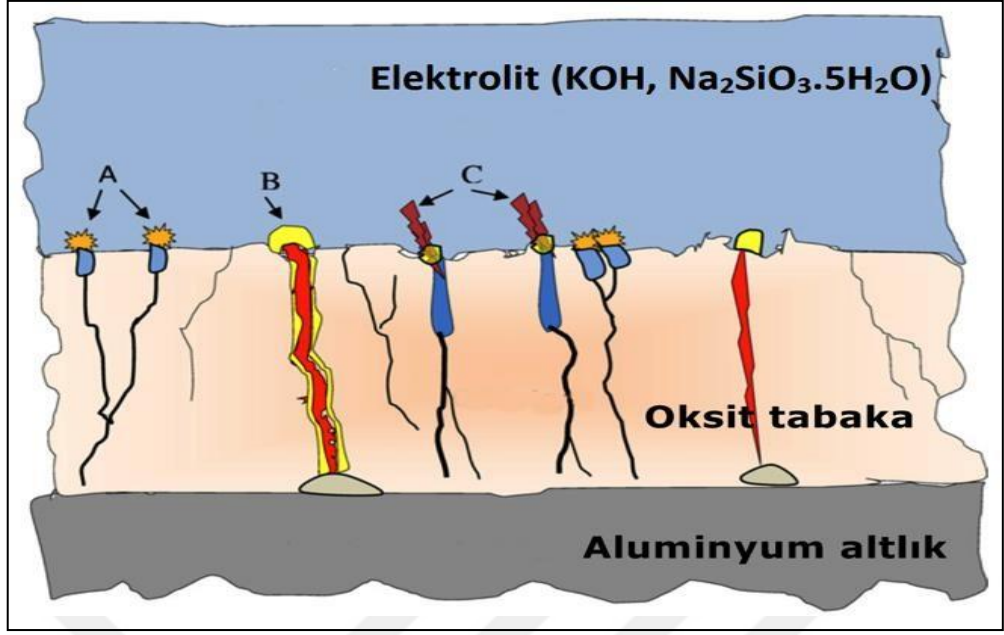
Nomine ve arkadaşlarının tasvir ettikleri mikro ark mikro deşarj olayının gelişimi Şekil 3.5'te verilmiştir [66].



Şekil 3.5: Tek bir mikro deşarj sırasında gerçekleşen olayların şematik tasviri.

a) Mikro ark deşarjın boşalma voltajına ulaşması. b) ark kanalının kaplama boyunca büyümesi. c) gaz oluşumunun ve büyümesinin başlangıç anı. d) bölgesinin etrafında oluşan gaz boşanımı ve sıcaklık artışı durumu. e) plazma direncinin yükselmesi ile büzülme ve soğuma oluşmakta ve sistemin akımında düşüş. f) Son soğuma anı ve ark kanalındaki ergimiş metalin oksitlenerek kanal dışına çıkması.

MAO prosesinde mikro ark deşarj kanalı oluşum modelleri kullanılan parametrelere göre değişiklik göstermektedir. Farklı modellerin kaplama tabakasındaki davranışları Şekil 3.6'da verilmiştir [67].



Şekil 3.6: Alüminyum malzemeye uygulanan MAO prosesindeki mikro ark mikro deşarj modellerinin şematik gösterimi.

B tipi mikro deşarj kanalı dielektrik bozunum noktasından çok yüksek derece seviyelerdeki enerjilerin var olduğu durumlarda gerçekleşmektedir. Bu yapı kaplama tabakası ve altlık malzeme boyunca ark oluşturmaktadır ve arkların yüzeyde pankek görüntüsü oluşturduğu da tespit edilmiştir. A ve C tipi mikro deşarjlar oksit filmin gözeneklerinde meydana gelen gaz salınımları ile oluşmaktadır. Buradaki oksijen gazının kaynağı anot olarak kullanılan numune yüzeyidir. Şekilden de görüleceği gibi B tipi mikro deşarjlar daha şiddetlidir ve kaplamanın daha gözenekli olmasına neden olmaktadır [68]. Kaplamanın kalınlığının ve porozitenin özellikleri doğrudan mikro deşarj kanallarındaki mekanizmayla ilgili olarak değiştiği de bilinmektedir [14].

Mikro ark mikro deşarjları kaplamaların büyümesinde en etkili olan mekanizmadır [69]. Bu arklar proses boyunca yüzeyde yer değiştirerek tüm yüzeyin kaplanmasını sağlar.

Bu yer değiştiren arklar ile ilgili iki görüş bulunmaktadır.

İlk görüş; arkların mikro deşarj olmak için kaplamanın en zayıf yerini kullandığıdır. Boşalma olduktan sonra kaplama bu bölgeden büyümekte ve bir sonraki mikro deşarj bölgesi yine başka zayıf bir yerde gerçekleşmektedir.

İkinci görüş; mikro deşarj olunan bölgenin etrafında sıcaklık artışı ile termal olarak aktivasyon oluşmaktadır. Bu ısı, bölgenin kırılma voltajını düşürmekte ve bir

sonraki mikro deşarj burada gerçekleşmektedir ve böylece kırılma zinciri ilerlemektedir [70].

Çevre dostu elektrolitlerin kullanılması MAO yönteminin önemli avantajlarından birisi olarak görülür. Ayrıca elektrolitlerin içerisine, bioaktiflik sağlayıcılar, modifiye ediciler, renklendiriciler, iletkenliği arttırıcılar, stabilize ediciler yüksek ergime derecelerine sahip toz malzemeler veya kuru yağlayıcılar da ilave edilebilmektedir. Kaplama yapısı ve kalınlığına bu ilavelerin doğrudan etkisinin olduğu da bilinmektedir [6, 57, 71].

Elektriksel parametrelerin değiştirilmesi kaplamanın içyapı özelliklerine morfolojisine ve kaplama büyüme hızına doğrudan etki etmektedir. Örneğin; düşük enerjili ve yüksek frekanslı darbeler kullanılarak oluşturduğumuz mikro ark deşarj kanalları, gözenekli-poroz dış yüzeyin kalınlığını düşürmektedir. Bu sayede kaplamanın daha yoğun ve daha kalın olması sağlanabilmektedir. Aynı zamanda kullanılan darbe voltajının yükselmesi ile uygulanan enerjinin artması, kaplamanın büyümesini hızlandırmaktadır [57].

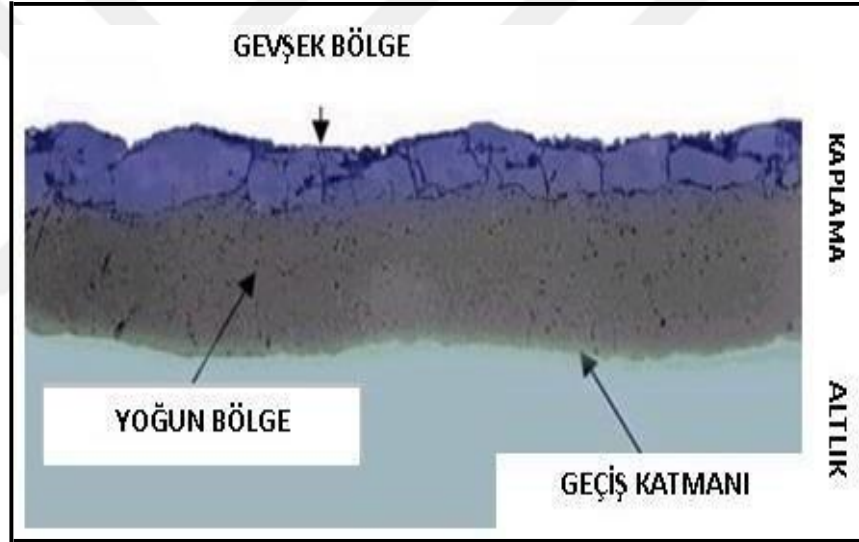
MAO sistemlerinde altlık malzeme yüzeyinin özel olarak ön işleme tabi tutulmasına gerek yoktur. Alüminyum ve alaşımlarının kaplanması için geliştirilen bu yöntem, tantalyum (Ta), niyobyum (Nb), magnezyum (Mg), titanyum (Ti), berilyum (Be) ve zirkonyum (Zr) gibi valf metalleri (yüzeyinde kendiliğinden oksit faz oluşturabilen metallerdir, bu oksit tabaka korozyon ve bazı şartlarda koruyucu olabilmektedir.) ve alaşımları üzerinde de uygulanmış ve verimli sonuçlar alınmıştır.

Yüksek Si ve Cu içeren alaşımları anotlama imkânı yokken MAO sisteminde bu sorun kısmen çözülmüştür. Buna rağmen çoğu alaşım ve yapıdaki oranların kaplama özellik ve kalitesine nasıl bir etkisi olduğu kesin bir şekilde söylenememektedir [72]. Yapılan bazı araştırmalarda ise metal içerisindeki alaşım fazlarının (partiküller, fiberler vb.) mikro ark kıvılcımları etkilediği ve kaplamanın büyüme hızını azalttığı tespit edilmiştir [73, 74]. Aynı zamanda malzemelerdeki alaşım elementlerinin başlangıçtaki oksidasyon aşamasında bariyer tabakayı yıkıcı etkilerinin olduğu düşünülmektedir [57].

4. MAO KAPLAMALARININ ÖNEMİ

4.1. Mikroyapı

MAO prosesiyle elde edilen oksit kaplamaların genel özelliği; altlığa mükemmel yapışan yoğun iç bölge ve kaplamanın dış kısmını temsil eden gözenekli bölge olmak üzere iki farklı bölgeden oluşur. Gözenekli dış bölge düşük sıcaklık ve amorf fazları içerir. Daha sıkı, yoğun iç bölge yüksek sıcaklık modifikasyonlarıyla meydana gelir. Bölgelerin rölatif ölçüleri, miktarları, yapıları ve kompozisyonları esas itibarıyla altlık kompozisyonu, elektrolit kompozisyonu ve işlem rejiminden etkilenir [84].



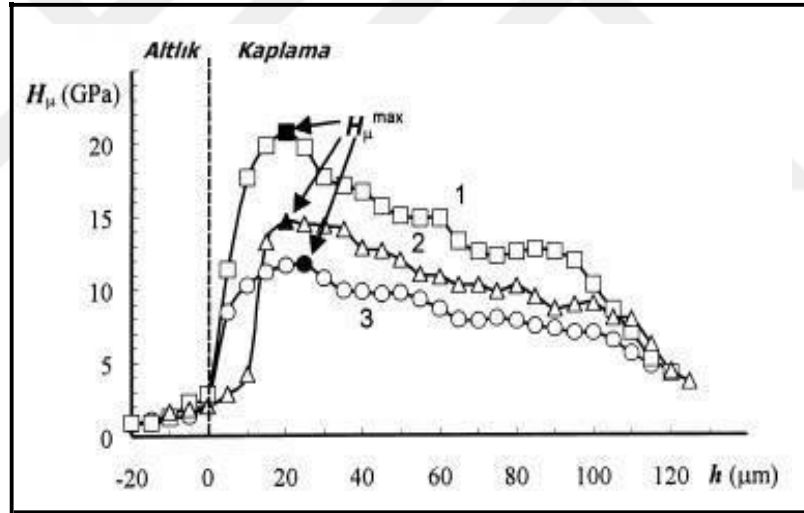
Şekil 4.1: MAO kaplama prosesi Kesit mikroyapı görünümü.

Şekil 4.1’de görüldüğü üzere MAO kaplama iki farklı bölgeden oluşur. Bu iki farklı bölgenin büyüklükleri MAO prosesi değişkenleri olan; akım yoğunluğu, seçilen elektrolitin kompozisyonuna ve miktarına, proses süresine ve altlık malzeme kompozisyonuna bağlıdır [85].

4.2. Yüzey Kompozisyonu

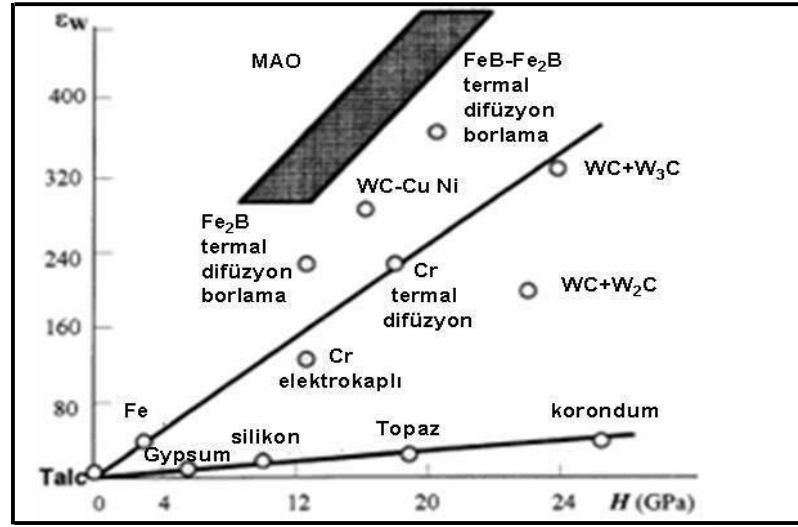
MAO kaplama kompozisyonu uygulanan akım yoğunluğu, voltaj profili gibi işlem parametrelerine bağlı olduğu gibi hem altlık alaşımı hem de elektrolit kompozisyonuna da bağlıdır. Plazma mikro deşarjları hali hazırda bulunan bileşenlerin hızlı bir şekilde karışımı ve reaksiyonuna imkân vererek geniş bir bileşen aralığı, fazlar ve mikro yapı oluşturur. Yüksek sıcaklık ($\sim 104^\circ\text{K}$) ve çok hızlı soğuma hızları (108°K s^{-1}) kaplamada dengesiz fazların oluşmasına neden olur.

Alüminyum alaşımları üzerine aşınma dirençli kaplamaların oluşturulması için optimize edilmiş kaplama prosesi $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ve $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ fazları meydana getirir. Daha sert olan α fazının nispi oranı akım yoğunluğu artırılarak büyütülür. Yüzey kompozisyonu $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ fazınca zengin olup belli bir başlangıç noktasından sonra bu fazın bulunduğu yüzeyin tabaka kalınlığı kaplama büyürken sabit kalır [84].



Şekil 4.2: Kaplama kesiti mikro sertlik dağılımı. (1) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, (2) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$,
(3) Müllit.

MAO prosesiyle alüminyum üzerinde oluşturulan kaplamaların abrasif aşınma direnci, WC esaslı kompozitler, termal difüzyon bor kaplamaları ve koronduma kıyasla daha fazladır. Şekil 4.3'te kaplama-sertlik grafiği çeşitli malzemelerin ve kaplamaların birbirine göreceli aşınma dirençlerini ve MAO kaplama potansiyeli gösterilmektedir [84].



Şekil 4.3: Talc'a göre bazı malzemelerin göreceli aşınma direnç (ϵ_w) diyagramı.

H: malzeme sertliği.

5. TEZDEKİ ANA FİKİR

MAO metodunun literatür çalışmalarında kaplamaların yapısal özellikleri, mekanik altlık malzemenin çeşitli şekilde kullanılmasıyla ilgili oluşan kaplamaların faz yapısı, kalınlığı ve sertliği gibi konularda detaylı çalışmalar bulunmaktadır. Elektrolit kullanımının farklı oluşu veya değişik konsantrasyonlardaki elektrolitlerin kullanımı sonucu oluşan kaplamaların özelliklerinin değişimi üzerine de birçok deney, gözlem ve araştırma yapılmıştır. Aynı zamanda MAO sisteminde kullanılan elektriksel parametrelerinden; kullanılan anodik ve katodik voltaj, akım yoğunluğu (current density), uygulanan duty cycle ve kullanılan frekans ile ilgili detaylı araştırmalar da literatür çalışmalarında mevcuttur.

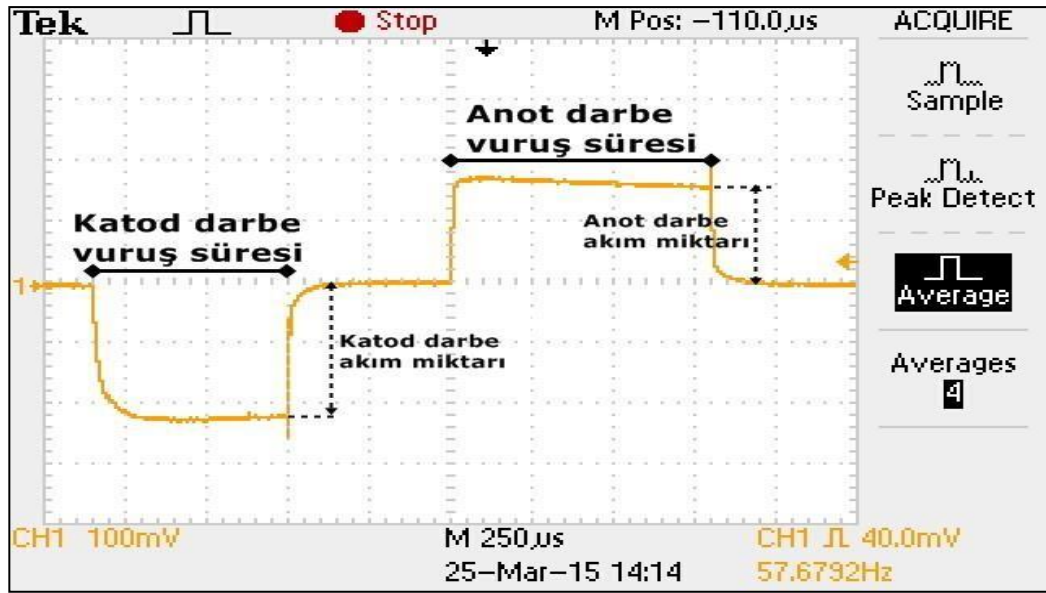
Bunların yanında kaplamaya etkisi olduğu bilinen darbe vuruş süreleri üzerinde çalışmalar diğerlerine oranla daha az olduğu saptanmıştır. Son yıllarda uygulanıp kullanmaya çalışılan kaplama tabakasına nasıl bir tesiri olduğu net olarak araştırılmamış olan darbe vuruş (pulse duration) süresi üzerinde çok daha detaylı bir çalışmaya ihtiyaç vardır. Bu çalışmanın amacı sabit kaplama süresi ile artan darbe vuruş sürelerinde ticari saflıktaki alüminyumun MAO yöntemiyle kaplama özelliklerinin incelenmesi.

Sabit darbe vuruş sürelerinde değişen kaplama prosesi sürelerinin MAO kaplamalarına ne tür etkiler ettiğini ve az enerji ile yüksek mukavemet düşük porozite elde etmek amaçlanmıştır.

Tezde üzerinde durulan 2 ana fikir şöyle açıklanabilir;

- Artan anodik ve katodik darbe vuruş sürelerinde MAO çalışmaları yapılmış ve kaplama tabakasının özelliklerindeki farklılıklar araştırılmıştır.
- Artan proses süresindeki değişimin anodik ve katodik darbe vuruş süreleri sabit kaldığında kaplama tabakasına etkisi incelenmiştir

Darbe vuruş süresi, kullanılan voltajın uygulandığı süreyi gösterir. Darbe vuruş süresi olayının ve konseptinin daha rahat anlaşılması için şekilsel bir anodik-katodik darbe vuruş süresi grafiği Şekil 5.1’de verilmiştir [97].



Şekil 5.1: Anodik ve katodik darbe vuruş sürelerinin şematik gösterimi (600 µs Katod darbe vuruşu, 800 µs anot darbe vuruşu).

Osiloskop cihazından çekilen bu resimler uygulanan darbe vuruş süresini, darbeler arası bekleme süresini, proses esnasında sistemden geçen akım yükünü, darbenin periyodu gibi hesaplamamıza yardım eden parametreler vardır.

Detaylı literatür araştırmaları ve ön deneme ve elemeler sonucunda kullanılmaya karar verilen anodik-katodik darbe vuruş süreleri ile bekleme süresi Tablo 5.1’de verilmiştir.

Anodik ve Katodik voltaj ile iki darbe arası süre, ($V_a = 500$ V), ($V_k = 400$ V) Tablo 5.1’de verilen darbe vuruş süreleri, darbeler arasında beklenen süre ile 7 değişik numune ile kaplamalar yapılmıştır. İleride anlatılacak olan tüm deney ve gözlemlerde numune isimleri kendi adıyla Numune 1, Numune 2 diye adlandırılacak olup darbe vuruş süreleri ve proses süreleri Tablo 5.1’deki gibi olacaktır.

Tablo 5.1: Uygulanacak darbe vuruş süreleri, darbeler arası bekleme süresi ve Anot-Katot voltaj değerleri.

Numune İsmi	Katot Voltajı	Darbe Vuruş Süresi Katot	Darbeler Arası Bekleme Süresi	Darbe Vuruş Süresi Anot	Anot Voltaj	Kaplama Süresi
Numune 1	400 V	100 μ s	500 μ s	200 μ s	500 V	20 dk.
Numune 2	400 V	150 μ s	500 μ s	250 μ s	500 V	20 dk.
Numune 3	400 V	200 μ s	500 μ s	300 μ s	500 V	20 dk.
Numune 4	400 V	250 μ s	500 μ s	350 μ s	500 V	20 dk.
Numune 5	400 V	300 μ s	500 μ s	400 μ s	500 V	20 dk.
Numune 6	400 V	150 μ s	500 μ s	250 μ s	500 V	40 dk.
Numune 7	400 V	250 μ s	500 μ s	350 μ s	500 V	40 dk.

6. DENEYSEL ÇALIŞMA VE İNCELEMELER

Uygulama olarak MAO için yüksek frekans çevirici (HFC – high frequency converters) güç kaynakları (12,5 kW) kullanılmıştır. HFC olarak kullanılan çevirici pozitif ve negatif darbe üretebilmekte ve 0-800 V aralığındaki parametrelerde gerilim sağlayıp uygulayabilmektedir.

MAO kaplanan numunelere yapılan analizler ve karakterizasyonlarda kullanılan cihazların kısa bilgileri aşağıda sıralanmıştır;

- Kaplama yapılan alüminyum altlıkların kalınlıkları ölçümü: Kaplama kalınlık irdelemeleri Fisher marka, Dualscope MP40E-S model cihaz ile uygulanmış ve test edilmiştir. Kaplama yapılan 7 parçadan da en az 10 adet kaplama kalınlığı ölçümü incelenmiştir. Kaplama kalınlıkları irdelemeleri SEM çalışmaları sırasında da test edilmiş ve sonuçların gerçekçiliği teyit edilmiştir.
- Yüzey pürüzlülük ölçümü: Mitutoyo SJ-400 optik profilometre cihazı kullanılmıştır. Ölçümler, 0,5 mm/sn hızla hareket eden hassas ucun 4 mm uzunluktaki bir bölgede hareketi ile yapılmıştır. Ölçümlerin güvenilirliğini sağlamak için her numunenin yüzeyinde 10 farklı yönden veri alınmıştır.
- Faz (XRD) analizleri: Brukers D8 (40kW, 40mA) cihazı tercih edilmiştir. XRD analizi CuK α radyasyonu ile uygulanmıştır. Kaplanan yüzeyler 20°-90° açıları arasında 0,02° 'lik artışlarla taranmıştır.
- Numunelerin kesit analizlerinde: Philips XL 30 SFEG model SEM makinası kullanılmıştır.
- Kaplamaların enine kesit SEM görüntüleri kullanılarak ImageJ yazılımı yardım ile porozite ölçümleri yapılmıştır.
- Sertlik analizlerinde: Mitutoyo Micro Wizhard mikro sertlik cihazı kullanılmıştır. Batıcı uç ile 10 gram yük uygulanmış ve oluşan izlerin analizleri ile kaplamaların enine kesit sertlik profilleri çıkarılmıştır.

6.1. Elektrolit Hazırlanması ve Altlık Malzeme Üretimi

Mikro Ark prosesinde altlık numune seçimi kaplamanın bütün karakterine doğrudan ya da dolaylı etki eder. Kaplama yapılan numunelerin karşılaştırılmasında problem yaşamamak için tüm altlık numuneler aynı pota alaşımındaki malzemeden seçilmiş ve aynı üretim yöntemi kullanılarak elde edilmiş parçalardır. Altlık numune seçilen ticari saflıktaki alüminyum alaşımının spektral analiz sonuçları Tablo 6.1’ de verilmiştir.

Tablo 6.1: Altlık malzemenin spektral değerleri (%ağırlık).

Al	Si	Mg	Cu	Mn	Fe	Cr	Cr+B+Cd+Na+Ti+Ca+Bi
98,5	0,22	0,73	0,01	0,31	0,15	0,01	0,07

MAO için seçilen Alüminyum alaşımı numuneleri 1 cm çapındaki çubuklardan kesilip elde edilmiştir. Numuneler, toplam yüzey alanı 4 cm² olacak tarzda hazırlanıp hepsi aynı boyuta getirilmiştir. Numunelerin kesilmesi aşamasında Struers Discotom 8 model kaba kesici kullanılmıştır. Kesilen numune parçalara, kaplama işlemi esnasında çok önemli olduğundan dolayı elektrik akımının geçişini sağlamak ve hareketsiz kalmasını temin için diş açma işlemi uygulanmıştır. Diş açma prosesi metrik-3’lük kılavuz ile uygulanmıştır. Numuneye diş açtıktan sonra yüzey pürüzlülüğünü gidermek ve çapak alma işlemi için Struers marka zımparalama makinesi kullanılmıştır. Kaplanacak olan yüzey tabakası kesildikten sonra 1200 ve 2500 meshlik SiC zımpara kâğıdı ile zımparalama işlemine alınmıştır. MAO prosesinde yüzey pürüzlülük değeri çok önemli olmasından dolayı tüm numunelerde zımparalama hassasiyet gözetilerek uygulanmıştır.

Elektrolit kompozisyonu KOH (2 g/lt) ve Na₂SiO₃.5H₂O (9,5 g/lt) kimyasalları ile hazırlanmıştır. MAO prosesinde belirtilen KOH (2 g/lt) ve Na₂SiO₃.5H₂O (9,5 g/lt) kimyasalları 30 litre hacminde distile edilmiş suyun içerisinde çözündürülüp karıştırılarak kullanıma hazırlanmıştır. Karışımın daha hassas olması homojenliğini tutturmak için karıştırıcı yardımı alınarak 20 dakika karıştırarak özenli bir şekilde uygulanmıştır.

6.2 Deneysel Parametreler

MAO kaplama prosesinde darbe vuruşlarının farklı çeşit ve özellikte olabileceği bilinmektedir. Bu karakter özellikleri polar ve bipolar olarak adlandırılmaktadır. Yapılan deney ve literatür araştırmalarında bipolar darbe karakter özelliğinin altlık/kaplama ve kaplama/elektrolit ara yüzeylerindeki kimyasal reaksiyonların kontrolünde daha etkili olduğunu kanıtlamıştır. Bununla beraber kaplama büyüme hızını da olumlu yönde geliştirdiği gözlemlenmiştir [5, 58, 86] Tablo 6.2' de verilen parametreler tüm çalışmalarda sabit tutulmuştur.

Elektrolitik sıvının içerisinde iyon derişimi kaplama sırasında farklı özellikler göstermesi beklenen bir olaydır. Bu iyon derişiminin kaplama özelliklerine doğrudan etkisi olduğu bilinmektedir. Bu elektrolitik değişim yüzünden kaplamaların karakterine etkisine mâni olmak için her 2 saatte bir proses sonrasında elektrolit yeniden hazırlanmış ve kaplamalara yeni elektrolitler ile devam edilmiştir.

Tablo 6.2: Çalışmalar boyunca sabit tutulan parametreler ve değerleri.

Parametre	Kullanılan Değer
Dutycycle (%)	8
Elektrolit sıcaklığı (°C)	20 – 30
Elektrolit kompozisyonu (g/lt)	KOH (2 g/lt), Na ₂ SiO ₃ .5H ₂ O (9,5 g/lt)
Kaplamada uygulanan yük (Coloumb)	6
Anot-katod darbeler arası bekleme (µs)	500

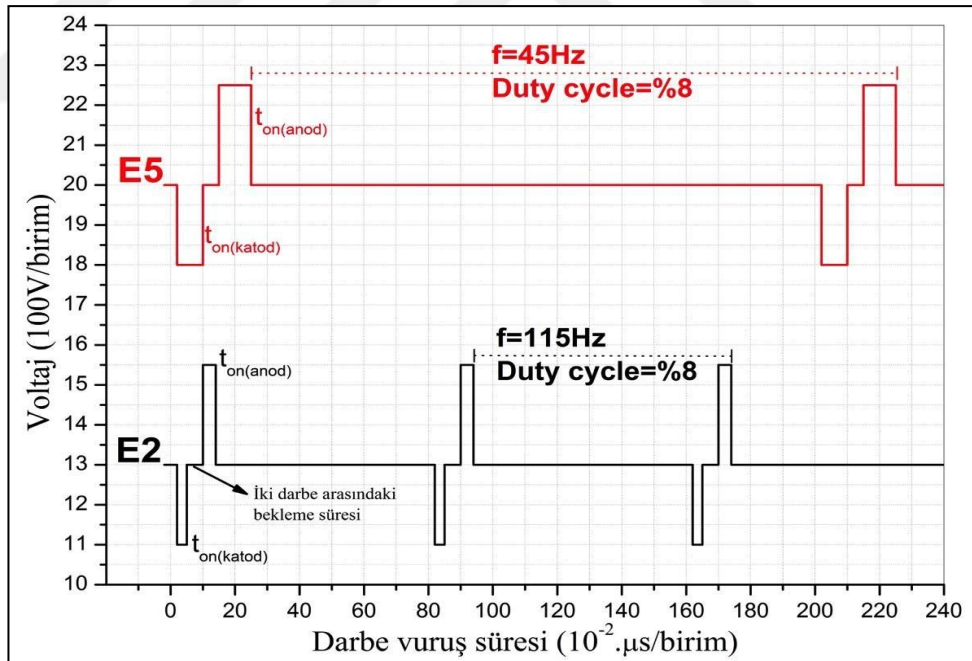
Dutycycle; Görev döngüsü, bir yükün ya da devrenin kapalı olduğu süreye kıyasla yükün ya da devrenin açık olduğu süredir.

Bazen "görev faktörü"(duty factor) olarak da anılan görev döngüsü, açık sürenin bir yüzdesi olarak ifade edilir. %60'lık görev döngüsü, zamanın %60'ında açık, kalan %40'lık zamanda kapalı olan bir sinyaldir [103].

Sistemde kullanılan darbe vuruş sürelerinin farklı olmasına rağmen duty cycle oranında değişim olmamasının sebebi kullanılan frekans olarak açıklanabilir.

Şekil 6.1’ de bu durum daha detaylı gözlemlenebilir. Prosese kullanılan toplam enerjinin sabit tutulabilmesi için de her bir darbe vuruş çiftinin toplam enerji miktarı farklılık göstermektedir.

Her bir darbe vuruş süresinde farklı frekans değerleri kullanılma sebebi sistemde kullanılan toplam enerjinin sabit olabilmesi ve duty cycle oranının sabit tutulabilmesi içindir. Frekansın kaplama tabakasında çok önemli bir etkisi olmayacağı düşünülme sebebi literatür taramasında geçtiği gibidir ayrıca kullanılan frekans değerleri çok büyük farklılıklara sahip olmamakla birlikte, literatürdeki bir çalışmaya göre etkisi araştırılmıştır [5]. Bu sebeple farklılık göz ardı edilmiştir. Şekil 6.1’ de 400 V_k parametresinde numunelerin güç kaynağından sisteme gönderilen darbe çiftlerinin oluşturduğu grafik verilmiştir [97]. Her bir darbe vuruş çiftinin frekans ve darbe vuruş süresi değerindeki değişime göre sistem otomatik bir şekilde periyodu hesaplaması ve uygulamasının amacı Duty cycle oranının sabit tutulabilmesi içindir. Başka bir deyiş ile darbe çiftlerinin sahip oldukları duty cycle ve periyotlarındaki hesaplama değerleri sabitlenmiştir.



Şekil 6.1: Darbe kodu/frekans/duty cycle ilişkisi.

6.2.1. Kaplama Kalınlığı Ölçümü

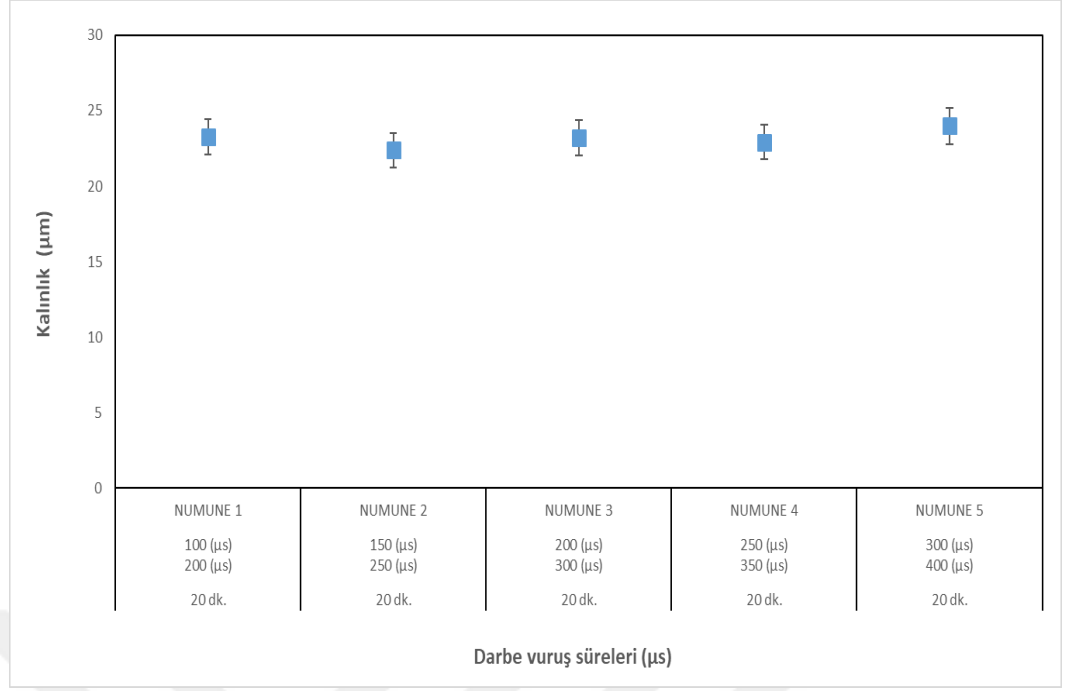
Kaplama kalınlığının, malzemelerin yüzey özelliklerine ve mekanik performansı üzerinde önemli etkileri bulunmaktadır. MAO sistemlerinde; korozyon dayanımı, sürtünme direnci ve gözeneklilik kaplamaların kalınlıkları ile doğrudan ilişkilendirilmektedir. Hedeflenen kaplama kalınlığı hesaplanırken; kaplamada oluşacak iç gerilmeler, kaplamanın yapışma karakteristiği ve kaplamanın sertliği göz önünde bulundurulmaktadır. Yanlış proses parametreleri tercihi sonucunda bu özellikler kaplamanın zayıf noktaları haline dönüşebilmektedir [1].

Kaplama kalınlıkları ölçümünde mekanik, elektriksel, manyetik, elektromanyetik, optik, radyasyon veya bunların kombine edilmiş teknikleri kullanılmaktadır. Her teknik farklı bir fiziksel prensibe dayanmaktadır. Optik yöntemler çok ince ve parlak kaplamalarda kullanılmaktadır. Elektriksel yöntemler kaplama ile altlık malzemenin iletkenlik farkını ayırt ederek kalınlığı ölçmektedir. Kaplama ile altlık malzemenin manyetik özellikleri farklılığı durumunda ise kaplamanın kalınlığını ölçmek için manyetik yöntemler kullanılmaktadır [1].

Bu çalışmada kesit SEM görüntüleri kullanılarak 10 farklı noktadan ölçüm alınarak ortalama kaplama kalınlığı ölçülmüştür. Çıkan sonuçlar mikroskop ile teyit edilip doğruluğu kanıtlanmıştır. Ayrıca Eddy Current cihazı kullanılarak iki sonucun doğruluğu tespit edilmiştir.

MAO prosesi kaplamasından sonra numuneler bol su ile yıkanmış ve alkol ile temizlenip numuneler çizilmeden kurutulmuştur. Tahribatsız muayene yöntemi ile ölçülen kaplama kalınlıkları ölçüm sonuçları Şekil 6.2' de verilmiştir. Bu verileri teyit etmek için enine kesit SEM incelemeleri sırasında kaplama kalınlıkları tekrar hesaplanmıştır ve ultrasonik ölçüm sonuçlarının kontrolü teyit edilmiştir.

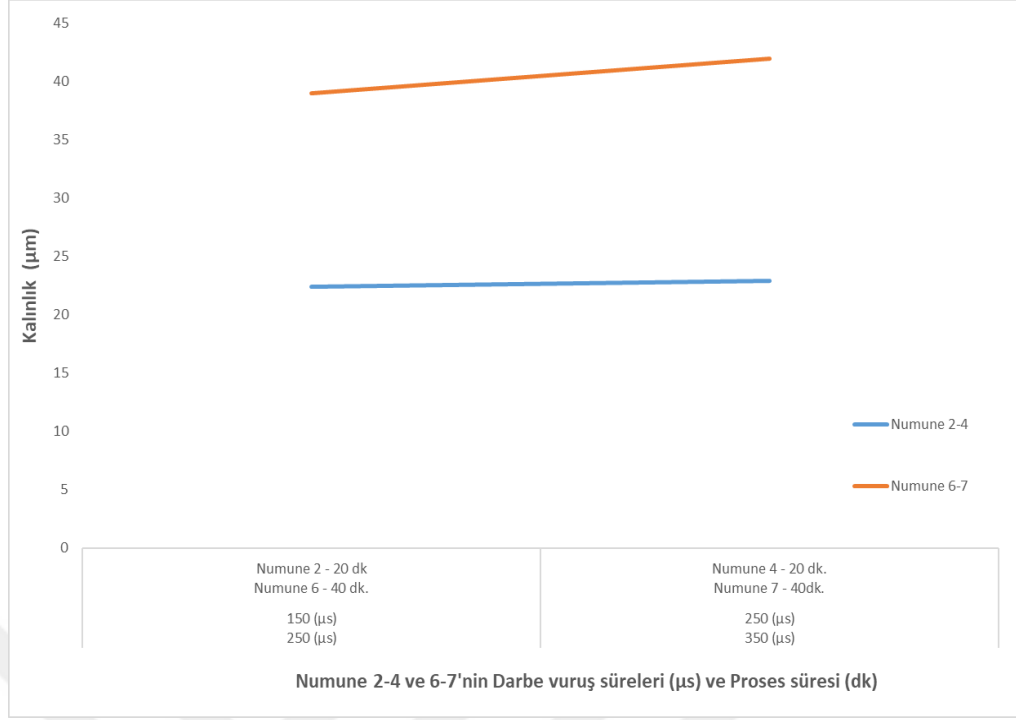
İlk 5 numune için 400 V_k ve 500 V_a sabit tutulan voltajlarda değişen darbe vuruş süreleriyle birlikte kaplama kalınlıkları incelenmiş ve çok büyük farklılıklarının olmadığı tespit edilmiştir. 20 dakikalık kaplama sürecinde, 22-24 µm kaplama kalınlığına ulaşılmıştır. 40 dakikalık kaplama süresinde oluşan kaplama kalınlığı ortalama 39-42 mikrometre olmuştur. Uzun kaplama sürelerinde artan darbe vuruş süreleri ile kaplama kalınlığının arttığı saptanmıştır.



Şekil 6.2: 20 dakikalık kaplama prosesi uygulanan ilk 5 numunenin Kaplama kalınlığı-Darbe vuruş süresi ilişkisi.

20 dakikalık kaplama prosesinde kaplama kalınlıkları 22 – 24 (μm) arasında sabit kalmıştır darbe vuruş süresi ile herhangi büyük bir değişim saptanmamış olup ilerleyen deneyler de bu durumun kinetiği detaylandırılacaktır. Literatürde ise artan proses süreleri (40 ve 60 dakika) ile kaplama kalınlıklarında farklılıklar elde edilmiştir. Tüm kaplama proseslerindeki özellikler detaylı olarak literatürde araştırılmış ve darbe vuruş süreleri kaplama kalınlığı özellikleri incelenmiştir.[101].

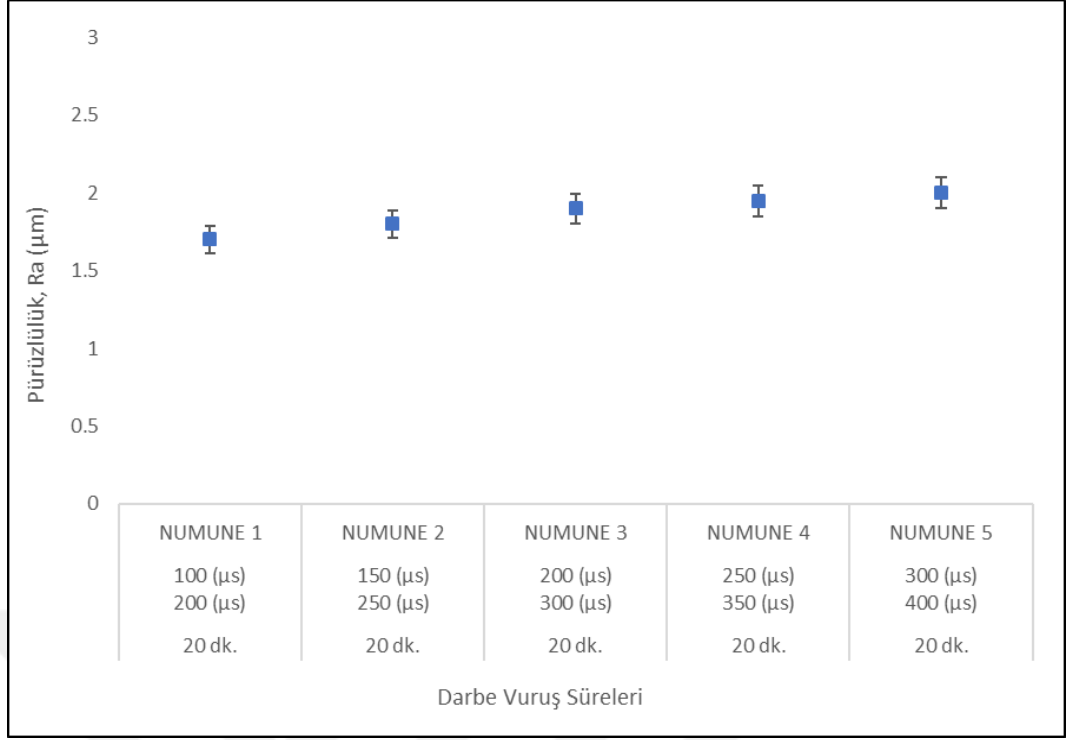
Darbe vuruş süreleri sabit kaldığında proses süresi arttıkça kaplama kalınlıkları artmıştır. Şekil 6.3’de 20 dakika kaplama süresi olan Numune 2 ve 4 ile 40 dakika kaplama süresi olan Numune 6 ve 7 aynı darbe vuruş sürelerine sahip oldukları için detaylandırılmıştır.



Şekil 6.3: Numune 2-4 ve 6-7'nin darbe vuruş süresi ile proses süresi ilişkisi.

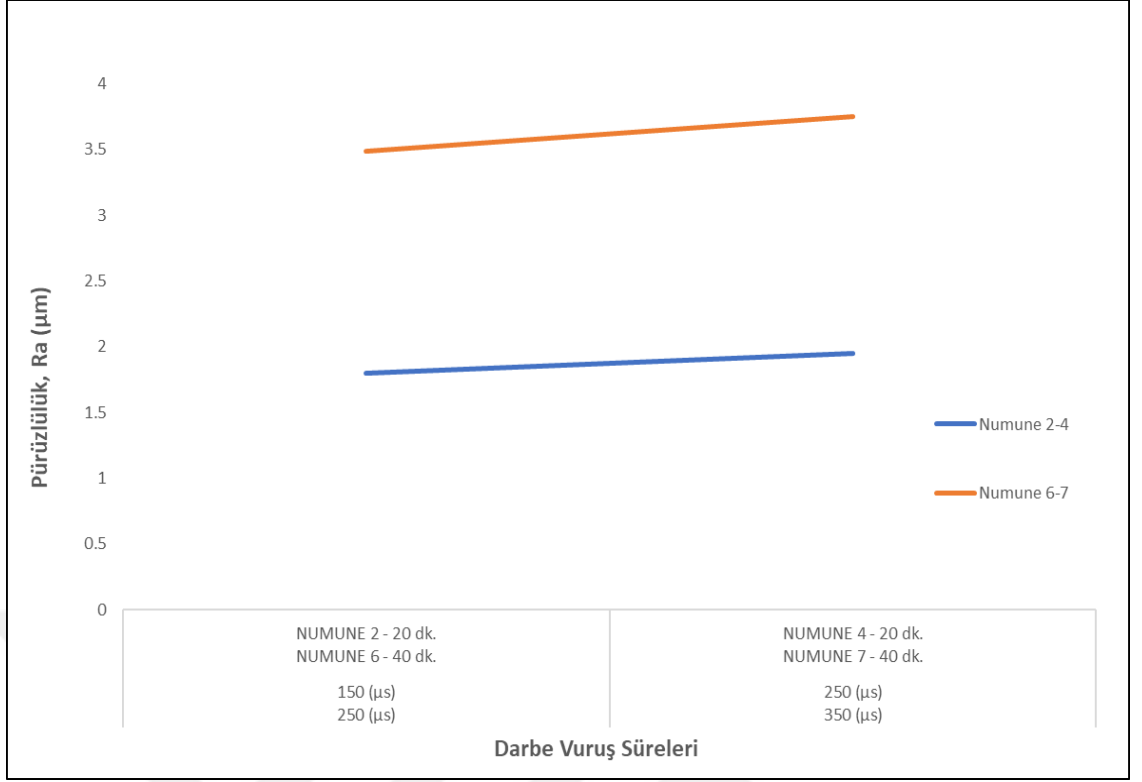
6.2.2 Kaplama Yüzey Pürüzlülükleri Ölçümü

Bulunan pürüzlülük değerlerinin ortalamaları ve standart sapmaları hesaplanmış ve sonuçlar Şekil 6.4'te verilmiştir. Elde edilen sonuçların kaplama kalınlık grafiğinde eğilim ile aynı çıkmıştır. Kaplamada oluşan mikro arkların şiddetlerinde artış meydana geldiğinde kaplamalar daha pürüzlü hale gelmektedir.



Şekil 6.4: 20 dk ve 40 dk. Kaplanan numunelerin pürüzlülük değerleri (Ra).

Artan darbe vuruş süreleri ile 20 dakikalık prosesler pürüzlülük çok değişmemiştir ve 40 dakikalık kaplama prosesinde kaplama yüzeyindeki ergimiş metalin sıçrama etkisi de eklenince yüzeydeki pürüzlülük değerleri 20 dakikalık kaplama prosesine göre daha yüksek çıkmıştır. Aynı voltaj ve darbe vuruş sürelerinde kaplama prosesinin süresi arttıkça kalınlıktaki artış gibi pürüzlülük artışı da meydana gelmiştir. Darbe vuruş süresindeki artış pürüzlülüğü 40 dakikalık kaplama yapılan numunelerde daha fazla etkilemiştir. Proses süreleri ile kaplamaların pürüzlülük değerleri nasıl değiştiği Şekil 6.5’de verilmiştir.



Şekil 6.5: 2-4 ve 6-7 nolu numunelerin pürüzlülük değerleri (Ra).

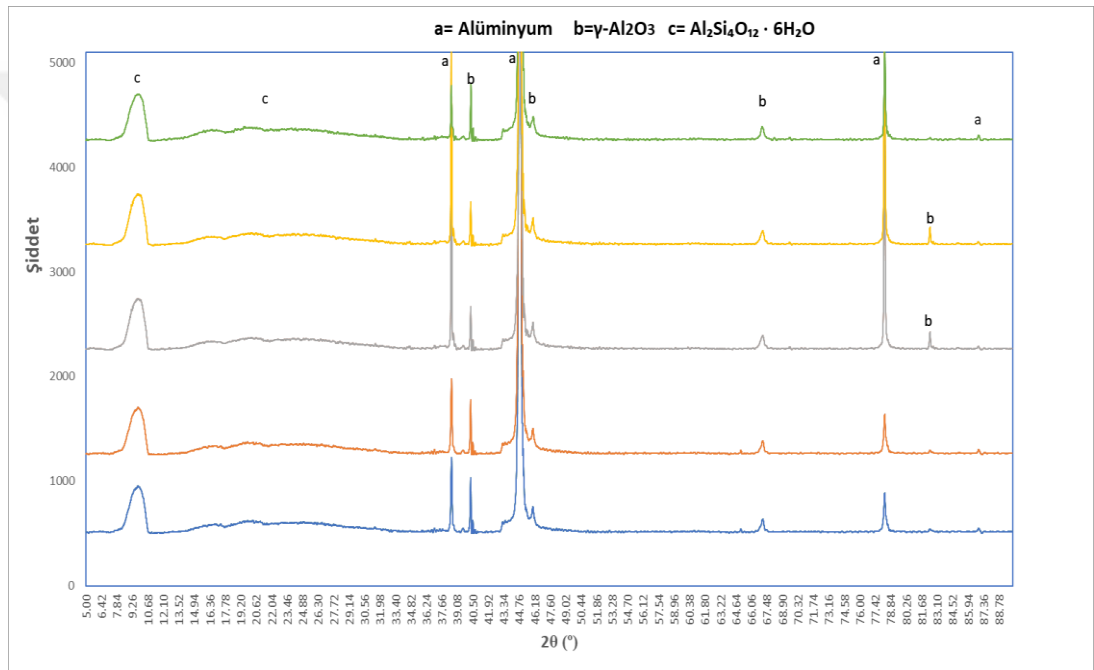
Kaplama kalınlığının artması ile kaplama oluşum mekanizmasındaki ana yapıyı oluşturan mikro arkların form ve miktarları değişmektedir. Kaplama tabakası ince iken yüzeydeki mikro arklar çok miktarda ve düşük şiddetli olduğu bilinmektedir. Fakat kaplama kalınlığı arttıkça bu mikro arkların sayısında azalma olurken, şiddetlerinde artış meydana gelmektedir. Mikro arkların şiddetlerindeki bu artış durumu daha pürüzlü kaplamaların oluşmasına sebep olmaktadır. Değişen bu rejim numunelerdeki pürüzlülük değerini yükseltmektedir [101].

6.4. XRD ve Faz Analizleri

Değişik darbe vuruş sürelerinde kaplama işlemi uygulanan numunelerin tümünün kaplanmış yüzeylerinden x-ışını kırınımı desenleri elde edilmiştir. Bu kırınım indis desenlerinin çözümünden kaplamalarda γ -Alümina ve metalik alüminyum fazlarının mevcut olduğu tespit edilmiştir.

Kaplama tabakası kalınlaştıkça karakteristik x ışınları altlık malzeme alüminyumdan sinyal alması güçleşir ve bu durum net bir şekilde sonuçlarda görülür.

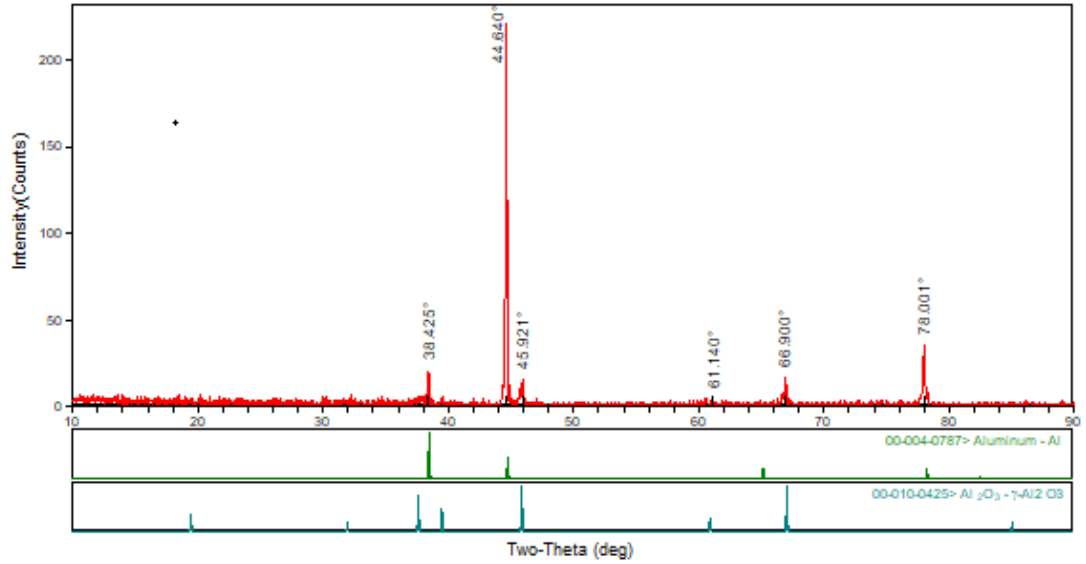
Bu çalışmada kaplama kalınlıkları 20 dakikalık proseste kalınlık 22-24 mikrometre arasında hemen hemen aynı olduğu için bu durum gözlenmedi. Kaplamada dominant fazın Alüminyum ve γ - Al_2O_3 olmasının yanı sıra numunelerde α - Al_2O_3 fazının varlığından sertlik sonuçlarını göz önüne alarak varlığından söz edebiliyoruz. Hem 20 dakikalık hem de 40 dakikalık kaplama sürelerinden elde edilen XRD patternlerinde α - Al_2O_3 fazının pikleri XRD sonuçlarında net olarak görülememiştir. Konu edilen 20 dakikalık proseslerde ilk 5 numuneye ait XRD grafikleri bir tabloda Şekil 6.6'da gösterilerek fazların şiddet ve dereceleriyle pikleri göstermektedir.



Şekil 6.6: 20 dakikalık kaplama yapılan darbe vuruş süreleri farklı ilk 5 numuneye ait faz analiz sonuçları.

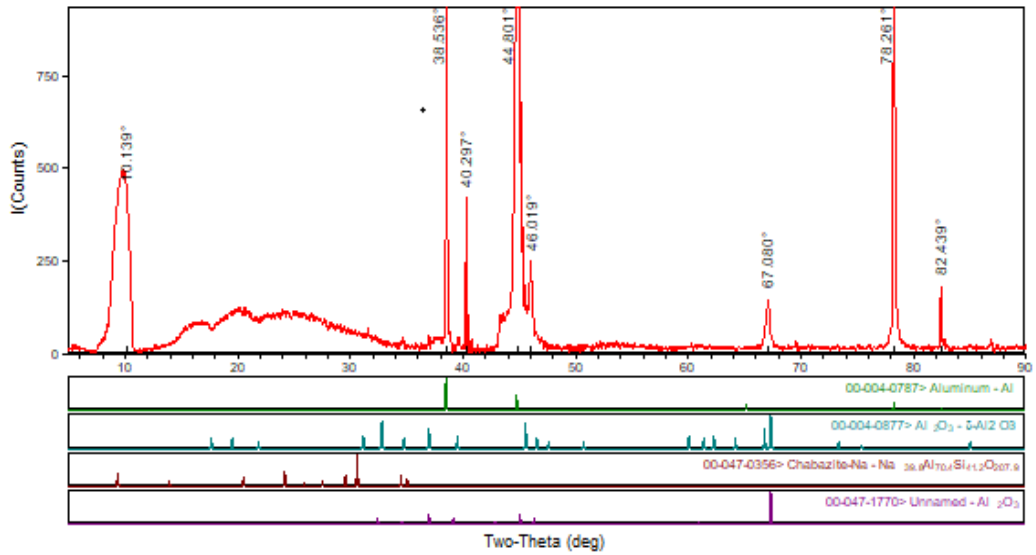
38, 44 ve 78 derece 2 teta açılarında Alüminyum fazının pikleri şiddetli bir şekilde görülmüştür. Darbe vuruş süresi en düşük olan birinci numunede gama alüminyum pikleri 46 ve 67 derecelerde oluşmuştur. 10 derecedeki şiddetli pik alüminyumun MAO prosesinde çözelti ile yaptığı Alümina Silikat bileşiklerinden bir tanesidir. 10 derece ile ortalama 30 derece arasındaki bombeli tepe şeklindeki yapı MAO proseslerinde oluşabilen amorf yapının pikidir.

Kaplama tabakasında XRD sonucuna göre görülen fazın γ -Al₂O₃ olduğu anlaşılmaktadır. Kaplama tabakasındaki γ -Al₂O₃ fazı tüm darbe vuruş sürelerinde görülmüştür. Anot veya katottaki darbe vuruş süresindeki değişim yapıdaki γ -Al₂O₃ fazı pik şiddetlerinde herhangi bir farklılık oluşturmamıştır. Şekil 6.7’de 40 dakika proses süresi uygulanan Numune 6’ya ait XRD faz analizi bulunmaktadır.



Şekil 6.7: 40 dakika kaplama süresi uygulanan Numune 6’ya ait XRD grafiği.

γ -Alümina fazının pikleri bu kaplamalardan elde edilen kırınım indis deseninden rahatlıkla tespit edilebilmektedir. 45, 61 ve 66 2θ değerlerinde tespit edilen gama alümina fazının pikleridir.



Şekil 6.8: Numune 3'e ait XRD grafiği.

Şekil 6.8'de 20 dakika kaplanan Numune 3'ün XRD grafiği verilmiştir. Bu grafikten anlaşılabileceği üzere 10 derecede ki XRD piki Alüminyumun kaplama yapmak için kullandığımız çözeltideki sodyum ve silisyum ile birleşik oluşturmamasından dolayı görülmüştür. 10 derece ile 38 derecelere kadar oluşan bombeli yapı MAO prosesinde karşılaşılan amorf yapıdır.

6.5. SEM Deneyleri

Philips XL 30 SFEG model numaralı SEM cihazı kullanılarak yapılan numunelerin enine kesit görüntülerinin incelenmesinde görüntüler her bir numuneden 500X,1000X ve 2000X olarak elde edilmiştir.

MAO kaplama sırasında meydana gelen mikro deşarj kanallarının oluştuğunun kaplama kesit mikro yapı görüntüsüyle ortaya çıkması, kaplama aşamalarının anlaşılması açısından oldukça önemlidir. Kaplama yapılan numunelerin kesit mikro yapı resimleri kaplama oluşum kinetiği, altlık-kaplama ara yüzeyi ayrıca kaplamanın yüzey pürüzlülüğü gibi mikro yapısı ile gözeneklilik durumu hakkında bilgilerin elde edilmesi hakkında yardımcı olur.

Darbe vuruş süreleri farklı olan ilk 5 numuneden alınan SEM görüntüleri birbirleriyle karşılaştırılmıştır. 20 dakika olarak sabit tutulan MAO kaplama

sonucunda farklı ve artan darbe sürelerinin kaplama kalınlığı ve morfolojisine etkisi farklı büyütmelemlere sahip SEM görüntüleri kullanılarak incelenmiştir

. Kaplamada kullanılan elektriksel verilerin değişimi ile gözenek boyutuna ve dağılımlarına doğrudan etki ettiği bilinmektedir [92, 93, 94, 95].

MAO kaplaması sırasında tekrar eden mikro deşarjlar, merkezinde büzülme meydana gelerek derin krater mikro kanalları oluşturmaktadır. SEM görüntülerinde net bir şekilde görülebilen ve kırılğan malzemelerin katılaşması sonucu meydana gelen mikro çatlaklar oluşmaktadır [58, 92].

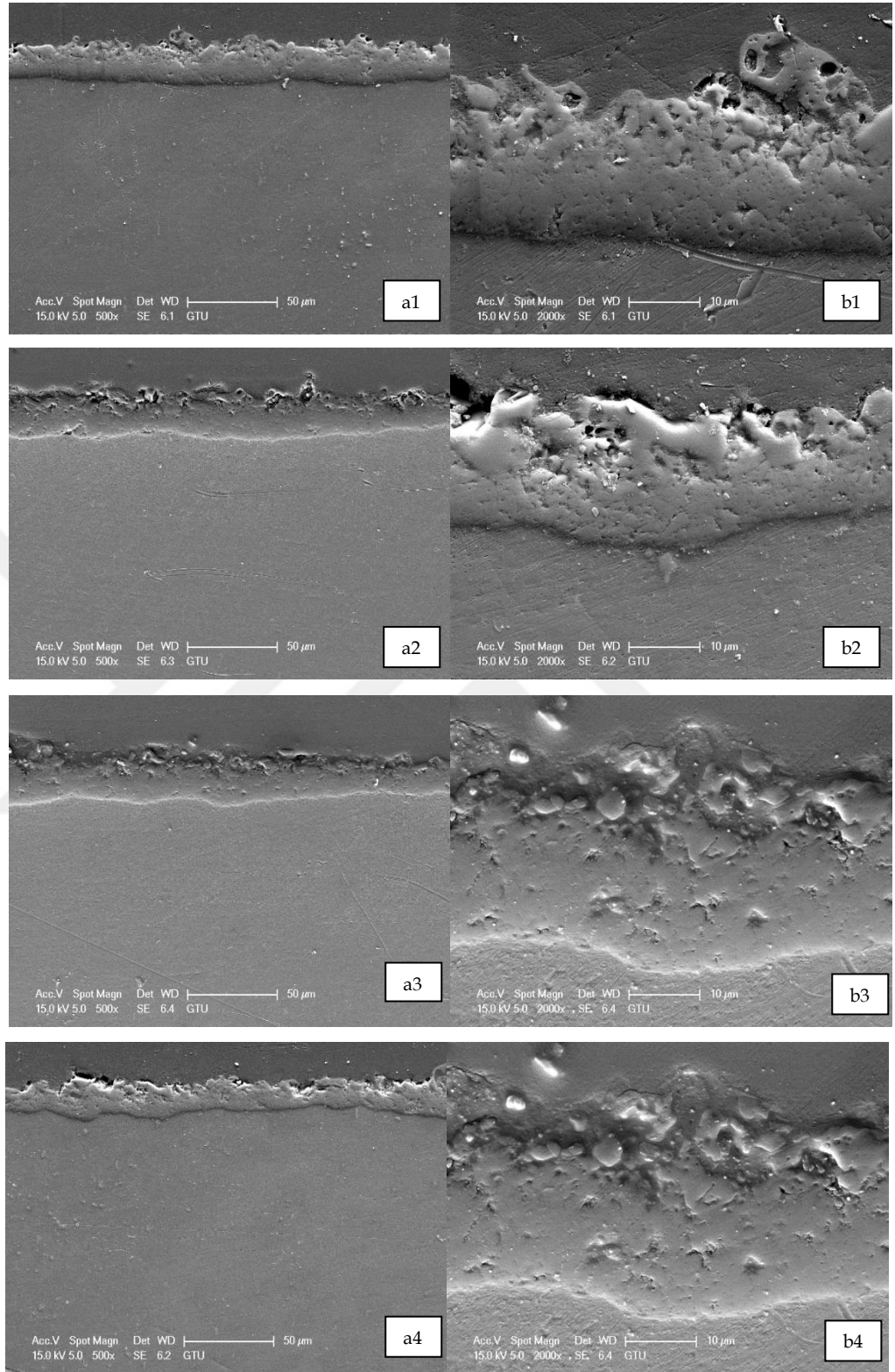
6.5.1 MAO Kaplanan Numunelerin Kesit Sem Çalışmaları

Enine kesit incelemeleri için numunelerin hazırlanmasında parlatma aşamasında Alüminalı süspansiyon kullanılmıştır. α - Al_2O_3 fazının oran olarak fazla olduğu bölgelerin sert ve yoğun olması nedeniyle alüminalı aşındırıcı ile ortadan kaldırılamamakta ve çökeltiler şeklinde yapı içerisinde muhafaza olmaktadır [96]. α - Al_2O_3 fazı genel olarak kaplamaların altlık malzemeye yakın çevresinde oluşmaktadır. Enine SEM görüntülerinde bu durum hakkında detaylı bilgiler anlatılmaktadır.

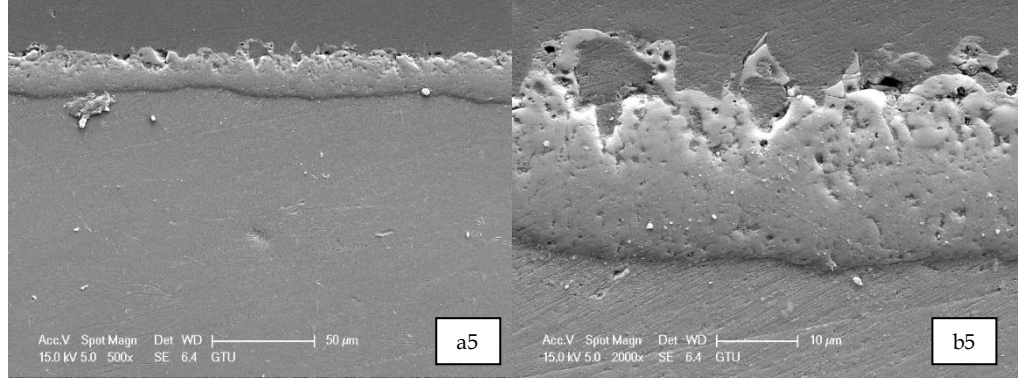
Kaplama kalınlıklarının ölçümleri için de SEM görüntülerinden de yararlanılmıştır. Kaplanan numuneler enine hassas kesildikten sonra soğuk bakalite alınmış ve beklenmiştir.

Tez boyunca Numune 1,2,3,4 ve 5 numunesine 20 dakikalık MAO kaplaması ve Numune 6 ve 7'e ise 40 dakikalık kaplama süresi uygulanmıştır. Bunun için 40 dakikalık kaplama prosesinde daha kalın kaplamalar elde edilmiştir. 40 dakikalık yapılan kaplama prosesinde çift tabakalı kaplama yapıları arasında 20 dakikalık kaplamaya göre daha belirgin olduğu söylenebilmektedir. Çıkan oksijenler ergimiş metal içerisinde birikerek ve diğer hava kabarcıkları ile birleşerek küçük boşlukları meydana getirmektedir. Kaplama tabakası ile kullandığımız altlık malzeme arasındaki geçiş yüzeyi düz bir şekil oluşturmuştur.

20 dakikalık kaplama prosesinde artan darbe vuruş süresi ile kaplama yapısında alt ve üst bölge olarak ifade edilen poroz ve yoğun tabakalar çok net gözlemlenememiştir. Bununla birlikte artan darbe vuruş süresinin yapı içerisinde boşlukları arttırdığı da tespit edilmiştir. Şekil 6.9'da 5 farklı numunenin 500X ve 1000X büyütmelemleri verilmiştir.



Şekil 6.9: Darbe vuruş süreleri farklı olan 20 dakikalık kaplama uygulanan ilk 5 numunenin a)500X ve b) 1000X büyütmede Kesit SEM görüntüleri.

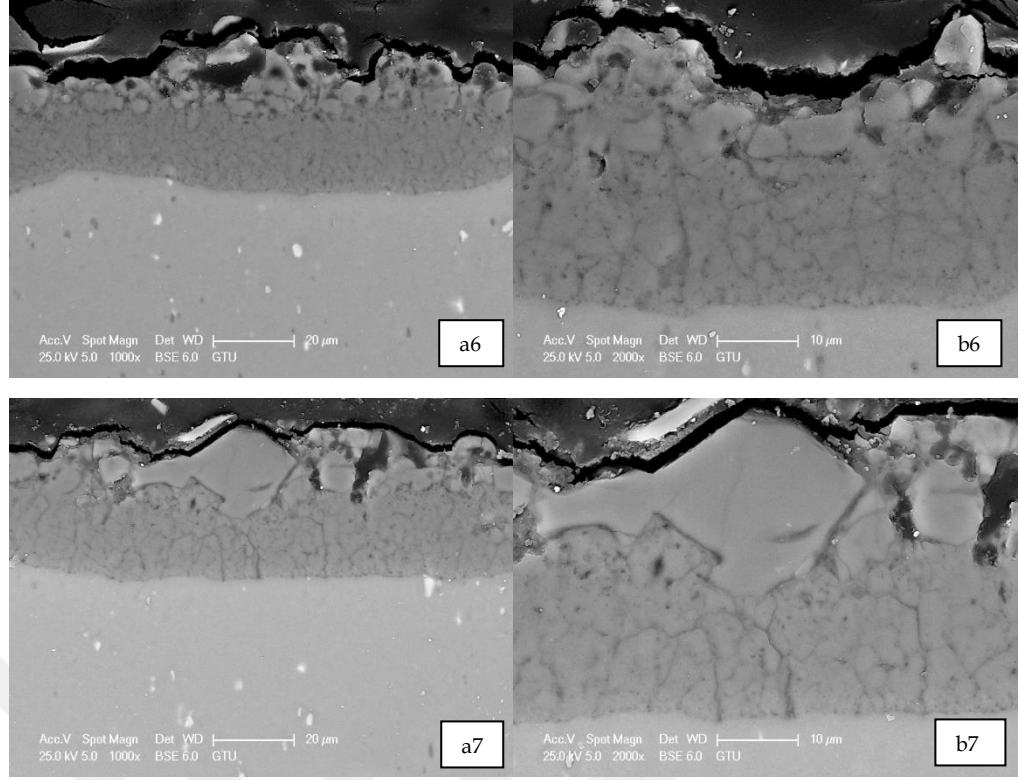


Şekil 6.9: Devam.

Darbe vuruş süresinin daha kısa kullanıldığı ilk dört numunede kaplama dökülmesi ve bozulması daha az görülmüştür. Yoğun iç bölgelerin (α -Al₂O₃) daha geniş ve daha yayılmış halde olduğu söylenebilmektedir. Kaplama tabakası-altlık malzeme ara yüzeyi tüm darbe kodlarında paralel bir geçiş meydana getirmiştir. Kaplama içerisindeki porlar ve mikro deşarj kanalları görülmektedir. Darbe vuruş süresi kısa olan Numune 1’de diğer numunelere göre darbe vuruş süreleri düşük olduğu için kaplama yapısı homojen bir şekilde görülmüştür. Darbe vuruş süresinin en uzun olan Numune 5’te ise kaplamaya zarar vermeye başlanmıştır.

Kaplama prosesinin süresinin artışı ve darbe vuruş süresinin biraz daha fazla uzun sürmesi kaplama tabakasında hafif dökülmeler gözlemlenmiştir. Yoğun iç bölgelerin (α -Al₂O₃) daha geniş ve daha yayılmış halde olduğu söylenebilmektedir. Kaplama tabakası-altlık malzeme ara yüzeyi tüm darbe kodlarında paralel bir geçiş meydana getirmiştir.

İki farklı tabaka görülmektedir dışarıda iri taneli içerideki daha küçük taneli. Literatürdeki birçok çalışma dışarıdaki tabakanın gama olduğunu içerideki tabakanın gama ve alfa karışımı olduğu hakkındadır. Numune 6 ve Numune 7 ye uygulanan 40 dakikalık kaplama sonucunda elde edilen 1000x ve 2000x büyütmedeki görüntüler Şekil 6.10’da verilmiştir.



Şekil 6.10: Darbe vuruş süreleri farklı olan 40 dakikalık kaplama uygulanan Numune 6 ve Numune 7'nin a) 1000X ve b) 2000X büyütmede Kesit SEM görüntüleri.

6.5.4. Kaplamaların Mikro Sertlik Deneyleri

Malzemenin plastik deformasyona karşı gösterdiği direnç, mukavemet olarak tanımlanmaktadır. Malzemenin sertliği; elastisite modülü, akma dayanımı ve deformasyon sertleşmesi gibi özelliklerle de ilişkilendirilmektedir [1].

Sertlik deneyleri, batıcı ucun şekline veya kullanılan yükün büyüklüğüne göre sınıflandırılmaktadır. Kullanılan yük aralıkları malzemede hangi sertliğin arandığına göre değişmektedir. Örneğin büyük yükler; kütsel sertlikleri ölçmede kullanılmaktadır. Düşük yükler; malzeme yüzeyinin, yapı içindeki fazın veya kaplama tabakasının sertliğini ölçmek için tercih edilmektedir. Ultra mikro sertlik testleri ise çok ince ve hassas kaplamaların incelemelerinde kullanılmaktadır.

Sertlik deneyi çok sık kullanılan, kolay analiz edilen ve birçok metodu olan bir karakterizasyon yöntemidir. Vickers sertlik yöntemi en yaygın kullanılan sertlik

metodudur. Bu metodda 136°'lik tepe açılı ve kare tabanlı elmas piramit kullanılmaktadır. Elmas ucun malzemeye batırılması ile bir iz oluşturulur.

Kaplamaların yüzeyinden sertlik ölçümleri yapılırken altlık malzemenin sonucu etkilemesi sık karşılaşılan bir durumdur. Özellikle ince kaplamaya sahip yapılarda uygulanan yükün seçimi çok önem kazanmaktadır. Aşırı bir yük uygulanması durumunda, alınan sonuç yanlış olabilir. Bu yanlışlığı aşmak için ucun batma derinliğinin, kaplama kalınlığının %10'unu aşmadığından emin olunması gerekmektedir. Örneğin 10 µm'lik bir kaplamada yapılan sertlik ölçümlerinde batma derinliği maksimum 1 µm olmalıdır [3].

Mikro ve makro sertlik ölçümlerinde yük kaldırıldıktan sonra malzemede elastik toparlanma olmaktadır. Bu toparlanma durumu batıcı ucun oluşturduğu izde az da olsa değişikliğe sebep olmakta ve sonuçlar bu iz üzerinden değerlendirilmektedir. Dolayısıyla elde edilen sertlik değerleri sadece plastik deformasyona uğramış kısımdan alınmakta ve elastik bileşenler göz ardı edilmektedir. Bu durum kaplamanın gerçek sertlik değerlerinin ölçülmediğini göstermektedir. Ultra mikro sertlik deneyleri ise hem plastik hem elastik bileşenleri birlikte değerlendirdiği için diğer metotlara göre hata payı daha az olan bir ölçüm yöntemidir [1, 3].

MAO kaplama yapılan tüm numunelerde sertlik ölçümleri için kaplama kalınlığı boyunca 10 gramlık yük uygulanarak sertlik sonuçları ölçülmüştür. Her bir numune için kaplamanın yüzeyinden başlayarak 10 farklı noktadan sertlik vurulmuş izler çıkmıştır ve bu izlerin ortalama değerleri ölçüm sonuçları yapılmıştır. Bu değerler grafik olarak gösterilmiştir. MAO kaplanan 7 numune içinde sertlik eğilimi kaplamaların yüzeyinden altlık malzemeye doğru, mesafe ile sertlik değerleri kaplama kalınlığının ortalarına kadar artmış ardından kaplamanın bitimine doğru sertlik düşüşe geçmiştir. Kaplamanın bitmesi ile sertlik altlık malzemede ani bir düşüş göstermiştir.

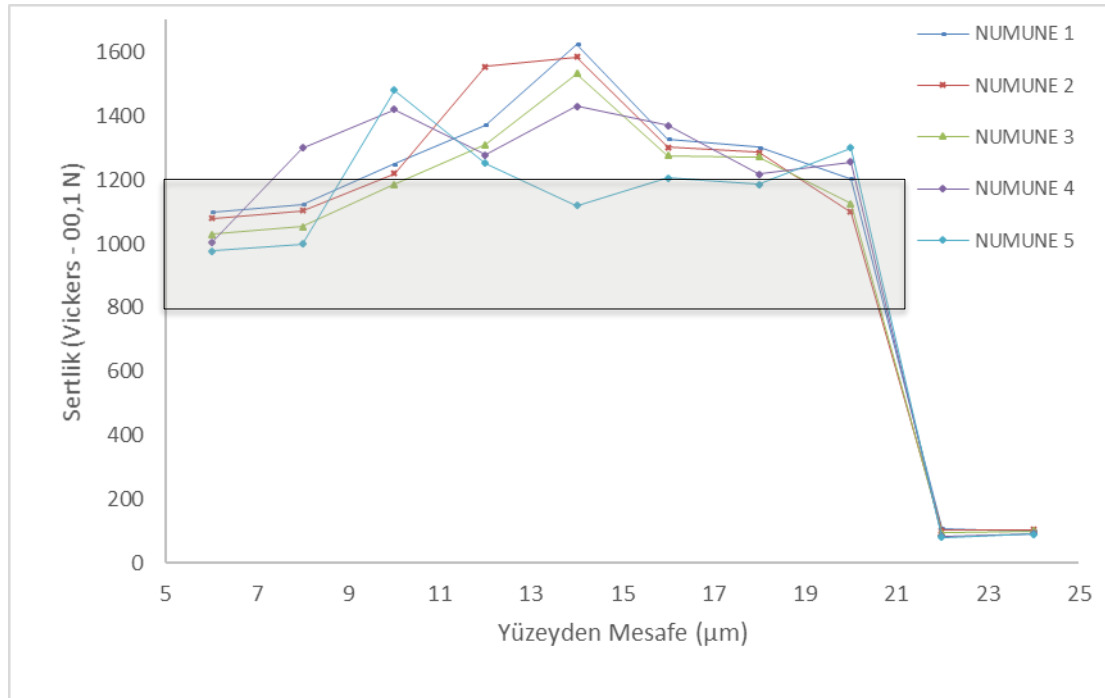
Kaplama tabaklarındaki bu değişimi etkileyen birçok parametre bulunmaktadır. Bu etkenlerin başında kaplanan numunelerin kaplama içindeki fazların dağılımı ve porozitenin de yüzde miktarı bulunmaktadır. Yapılan mikro sertlik sonucu görülen izlerin yorumlanmasında literatürde geçen bilgiler ışığında yapılar incelenmiştir. Porozite, mikro çatlaklar ve iç gerilimler kaplama yapısındaki sertlik değerinde farklılıklar oluşturduğu bilinmektedir.

Kaplamaların yapısındaki $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ve $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ fazları MAO proseslerinde kaplamaların sertliklerini belirleyici olan en önemli parametredir. MAO proseslerinde

elde edilen kaplama yapısındaki $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ve $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ fazların sertlik değerleri sırası ile 1000 Hv ve 2000 Hv olmaktadır [97]. Numunelerde XRD deneylerinde yoğun ve sert olan $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ fazı piki çok açık görülememesine rağmen ölçülen sertlik değerleri bu fazın varlığını göstermektedir. Tüm numunelerdeki sertlik değerlerinin 1000 Hv üzerinde değerlere sahip olması yapıda $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ fazının varlığını göstermektedir.

20 dakikalık kaplama süresi uygulanan darbe vuruş süreleri farklı ilk 5 numune için sertlik değerleri kaplama yüzeyinden altlık alüminyuma gittikçe dalgalanmalı bir şekilde değişim göstermiştir. Genel olarak sertlik değerleri kaplamanın yüzeyinden kaplamanın ortalarına gittikçe artmış, kaplamanın ortasından altlık malzemeye gittikçe düşüş görülmüştür. Kaplamanın ortasında tüm sertlik değerleri 1000 Hv üzerinde olması ve 2000HV'yi geçmemesi kaplamanın orta kısmında karışık olarak $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ve $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ fazlarının bulunduğunu bu yüzden ortalama sertliğin 1200 Hv üzerinde olduğu görülmüştür. Yapıdaki gözeneklilikte bu duruma etki etmiştir.

Doğal olarak alt tabaka olan alüminyuma geçildikçe sertlik değerinde ani düşüş meydana gelmiştir. En yüksek 1600 HV sertliklere kadar çıkmıştır. Artan darbe vuruş süresi ile sertlik değerleri kısmen azalmıştır. Şekil 6.11'de ilk 5 numuneye ait enine kesit mikro sertlik ölçümleri mevcuttur.

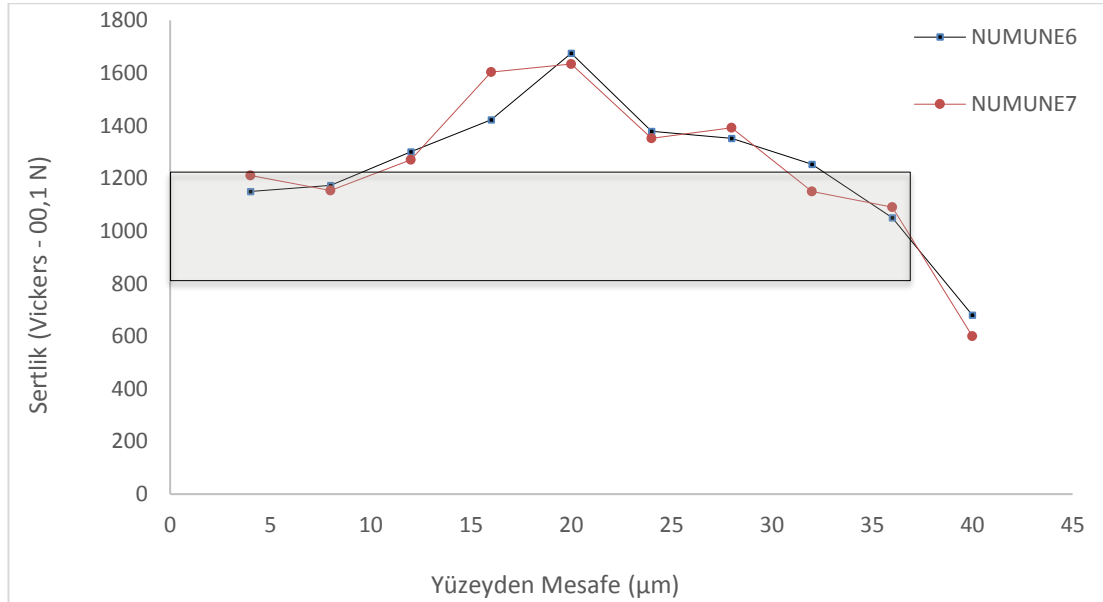


Şekil 6.11: 5 Numunenin enine kesit Mikro sertlik ölçüm sonuçları

20 dakika ve 40 dakika uyguladığımız kaplama süresinde kaplama tabakasının sertlik değerlerinde çok büyük değişiklik oluşmamasına rağmen sertlik değerlerindeki dalgalanmalar görülmemiştir. Burada görülen sertlik grafiğindeki bantların aynı seviyede olduğu görüldü. Gözle görülen en belirgin fark sertlik değerinin altlık malzemenin seviyesine düştüğü mesafede yaşanmıştır.

Numune 6 ve 7'ye 40 dakikalık kaplama süresi uygulanmış ve çıkan sertlik sonuçlarında kaplama yüzeyinden kaplamanın ortalarına kadar sertliğin arttığı ve ortalama 1600 HV seviyelerine çıktığı görülmüştür. Buradaki sertlik değerlerinin ortalama olarak 2000 HV'nin üzerinde olmayışı yapının yüzde yüz α - Al_2O_3 olmadığını göstermektedir fakat ortalama sertliğin 1200 HV'den yukarıda olması tüm yapının da γ - Al_2O_3 değil karışık olarak fazların bulunduğunu göstermektedir. Kaplamanın ortasından altlık malzemeye gittikçe sertlik düşmüş ve altlık malzemeye geldiğinde ani düşüş göstermiştir.

40 dakikalık kaplama süresi uygulanan 6 ve 7 numaralı numunelerin darbe vuruş süreleri aynı olmasına karşın kaplama süresi farklı olduğundan dolayı sertlik değerleri Şekil 6.12'de verilmiştir.



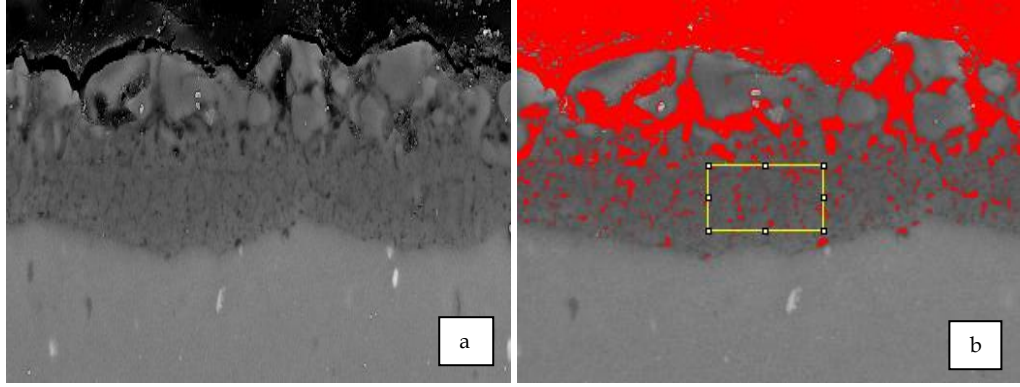
Şekil 6.12: 40 dakika proses süresi olan 6 ve 7 nolu numunelerin enine kesit Mikro sertlik ölçüm sonuçları

Sertlik deneyleri sonucunda mikro sertlik değerleri birkaç sonuç ile yorumlanabilir;

- Kaplamanın orta bölgesinde ciddi bir değişim olmaktadır. Bunun nedeni seramik olan $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ve $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ fazlarının çok sert fazlar olmasıdır.
- MAO kaplanan 7 numune içinde sertlik eğilimi kaplamaların yüzeyinden altlık malzemeye doğru, mesafe ile sertlik değerleri kaplama kalınlığının ortalarına kadar artmış ardından kaplamanın bitimine doğru sertlik düşüşe geçmiştir. Kaplamanın bitmesi ile sertlik altlık malzemede ani bir düşüş göstermiştir
- Numune yapısındaki genelde en sert bölge ilk 5 numune için 13 mikron seviyelerinde diğer 6 ve 7 numaralı numunelerde 22 mikron seviyelerinde ortalarında $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ fazının en yoğun olarak bulunduğu bölgeler sertlik sonuçlarında görölmektedir.
- Kaplama tabakasındaki sertlik değişimlerinde önemli rol oynayan unsurlar arasında yapı içerisindeki gözenek varlığıdır. Gözenekliliğin kaplama tabakasına etkisi üst başlıklarda anlatılmıştı aynı sebepten dolayı gözenek miktarı arttıkça sertlik düşük çıkmaktadır [97, 98, 7, 89, 99].

6.5.5. Kaplamaların Gözeneklilik İncelemeleri

Mikro ark kaplama işlemlerinde kaplama tabakasinda gözenek ve mikro çatlakların varlığı doğal bir sonuçtur. Dikey ark boşlukların etkisi mikro ark çatlakların oluşmasında etkilidir. Bu ark boşluklarından yüzeye doğru çıkan ergimiş metal, ani soğumanın etkisi ile hacimsel çekme meydana getirmekte ve çatlaklar oluşmaktadır. Bu kusurlar malzemenin birçok mekanik ve kimyasal özelliklerine etki etmektedir [7, 9]. Gözenek ve mikro çatlakların varlığı MAO prosesinde kaçınılmazdır. Ölçümlerin yapılmasına bir örnek olarak Şekil 6.13 solda kesitten alınan bir SEM resmi ve bu resim üzerinden gözenekleri işaretleyerek ölçümlerde izlenen hassasiyet Şekil 6.13 sağda verilmiştir.

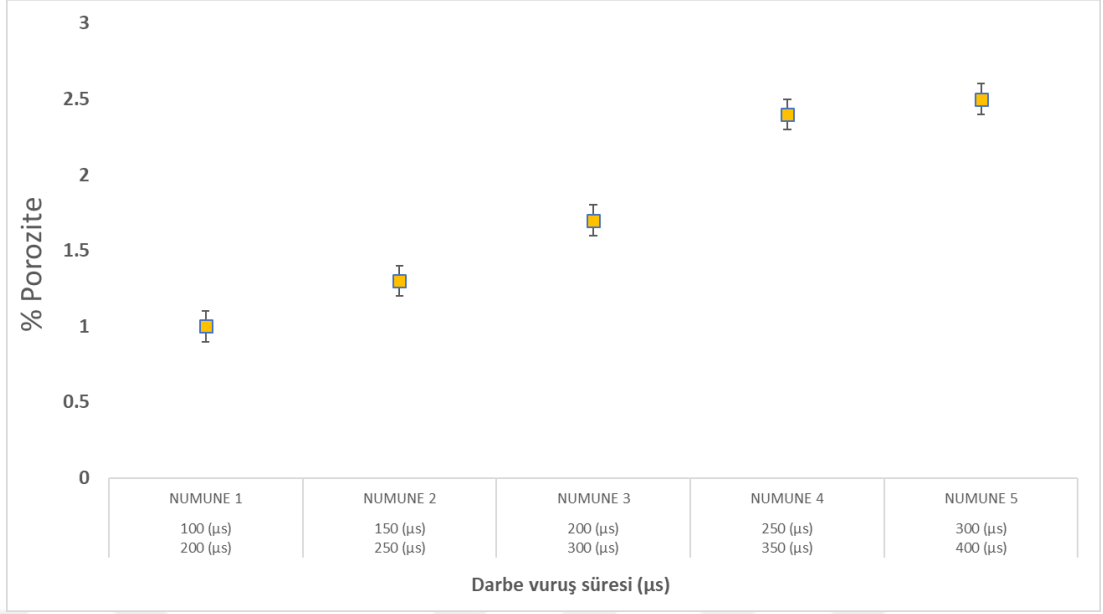


Şekil 6.13: Numune 6'ya uygulanan gözeneklilik analizi a) Kesit SEM görüntüsü
b) Gözeneklilik testi yapılan bölge.

ImageJ programını kaplamaların gözenek miktarı ölçümlerinde basit ve net sonuçlar veremediği için kıyaslama yapabilmek için belirli kriterler ile ölçümler yapılmıştır bununla birlikte kıyaslamalı incelemeler için güvenilirlik seviyesi yeterlidir. Hata paylarını minimize etmek için gözeneklilik oranlarını hesaplarken şu hususlar göz önünde bulundurulmuştur.

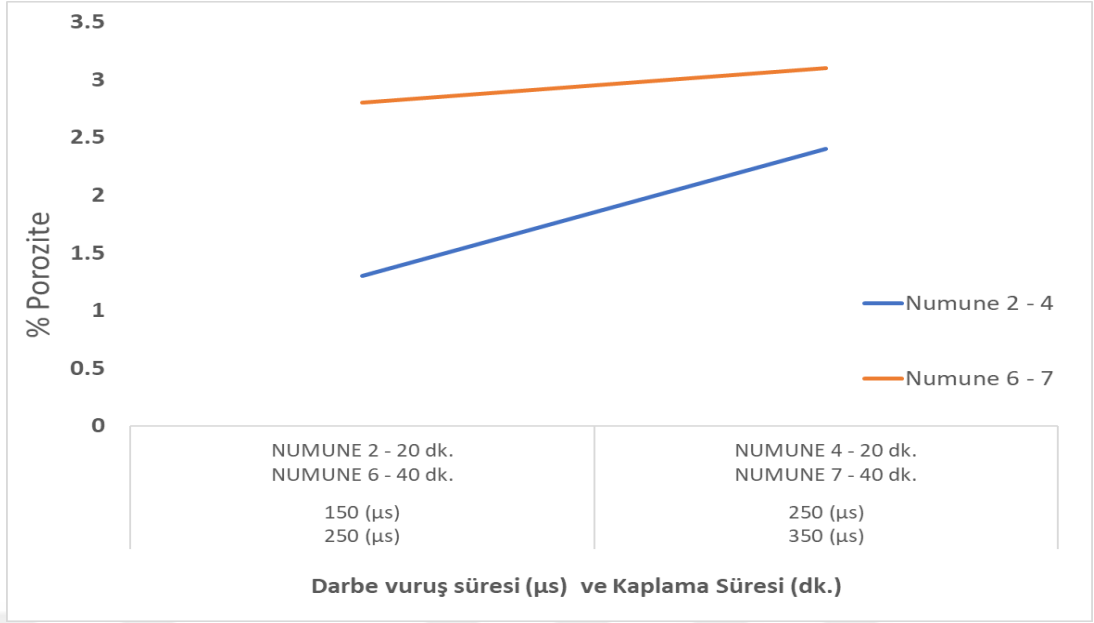
- İki ana yapı olan poroz dış bölge ile yoğun iç bölge arasından altta kalan alan yoğun iç bölge seçilmiştir ki önemseydiğimiz iç bölgenin daha hassas sonuçlar vermesi sağlanmıştır.
- ImageJ programı hassas olarak geçiş bölgesini boşluk olarak algılamaktadır bu yüzden geçiş bölgesinden hiçbir alan seçilmemiştir. Kontrast farkı olayını minimize etmek için her numuneden ortak yer seçilmiştir.
- Tarama alanı kaplama boyunca farklı bölgelerden gözeneklilik analizlerinde bulunmuş ve ortalama değerler elde edilmiştir.

İlk 5 numuneye aynı sürelerde 20 dakika kaplama prosesi uygulanmıştır ve bunların kendi aralarındaki gözeneklilik ilişkisi Şekil 6.14'de verilmiştir



Şekil 6.14: Kaplama yapılan 20 dakikalık ilk 5 numunenin darbe vuruş süresi-porozite ilişkisi.

Porozite verilerinde uygulanan voltajın ve darbe vuruş süresinin porozitede ciddi farklılıklar meydana getirdiği gözlemlenmiştir. Katodik voltajın artırılması ve darbe vuruş süresinin uzaması ile her bir darbenin sisteme yüklediği anlık enerjinin artış gösterir ve bu gönderilen yüksek enerji sonucu daha şiddetli patlamalar ve daha büyük miktarda gaz çıkışlarına sebep olur. Bu patlamalar ile ergimiş metal kaplama üzerine sıçrama şeklinde düşmekte ve ark kanalını kapatmaktadır. Gazların yapı içerisinde hapsolması sonucu kaplama içerisinde boşluklar meydana gelmektedir [67, 92, 99, 100]. Kaplama tabakasındaki boşlukların iç bölgelerde daha az oranda olduğu ve dışarı doğru artış gösterdiği bilinmektedir [5]. Kaplama süresi arttıkça kaplamanın yapısındaki gözenekliliğin nasıl değiştiğini aynı darbe vuruş sürelerine sahip 2-6 ve 4-7 numaralı numunelerin kaplama süresi gözeneklilik ilişkisi Şekil 6.15’de verilmiştir.



Şekil 6.15: Darbe vuruş süreleri aynı ve kaplama süreleri farklı olan Numune 2-6 ve Numune 4-7'nin gözeneklilik ilişkisi.

7. GENEL SONUÇ VE DEĞERLENDİRMELER

MAO kaplama işlemi ticari saflıktaki alüminyum metale KOH+Na₂SiO₃ çözelti içerisinde uygulanmıştır. Kaplama işlemlerinde anot voltaj (500 volt) ve katot voltajı (400 volt) sabit tutularak artan darbe vuruş sürelerinde MAO işlemi uygulanmıştır. Uygulanan sabit voltaj değerlerinde darbe vuruş sürelerinin değişimi ile kaplama üzerine etkileri incelenmiştir. 5 farklı darbe vuruş süresi belirlenen anot ve katod darbe vuruşları için 20 dakikalık kaplamalar uygulamaya alınmıştır. Numune 6 ve Numune 7'ye 40 dakikalık kaplama süreleri uygulanmıştır. Bu numunelerin darbe vuruş süreleri aynı olan 20 dakikalık kaplama yapılan numuneler ile karşılaştırılmıştır. Kaplama yapısına etkileri ve darbe vuruş sürelerindeki değişimin sonuçları aşağıda sıralanmıştır:

Parametrik kombinasyonların oksit tabakası üzerinde değişmelere yol açtığı görülmüştür. Sonuçlar, aynı katot ve anot voltajı kullanıldığından dolayı artan darbe vuruş süreleri açısından incelendiğinde;

- İlk 5 numune içinde ortalama kaplama kalınlıkları hemen hemen 22-24 mikrometre arasında 23 mikrometre seviyesinde aynıdır. 40 dakikalık 6 ve 7. Numunelerde kalınlık 39-42 mikrometre arasında 40 mikrometre seviyesindedir. Darbe vuruş süresi aynı olmak şartıyla proses süresi arttıkça kaplama kalınlığı artmıştır.
- Darbe vuruş süresi kısa ve proses süresi aynı olan numunelerde darbe vuruş süresi arttıkça porozite bir miktar artmıştır. Darbe vuruş süresi arttıkça kaplama zarar görmeye başlamıştır. Kaplama içerisindeki porozite miktarını arttırmak haricinde bir farklılık tespit edilmemiştir. Bu durumda en düşük seçilen darbe vuruş süresinde en düşük poroz yapı görülmüştür.
- Bir uçtan diğer uca sertlik sonuçlarına baktığımızda 1000 HV üzerinde olduğu görülmektedir. Ortalama γ -Al₂O₃ sertliğini 1000 HV ve ortalama α -Al₂O₃ 2000 HV olduğunu göz önüne alırsak hemen hemen tüm kaplamalar alfa ve gama alüminyumdan oluşmaktadır. Mikro sertlik sonuçlarından kaplamalarda γ -Al₂O₃ ve α -Al₂O₃ ile porozitenin mevcut odluğu anlaşılmaktadır.
- Sertlik grafiğinde en yüksek değerler kaplamaların orta kısmında elde edilmiştir ve 20 dakikalık kaplamalar için ortalama 1500 HV ve 40 dakikalık kaplamalar için

ortalama 1600 HV üzerinde sertlik elde edilmiştir. Bu değerler de kaplama içerisindeki alfa fazının en yüksek olduğu noktalara tekabül etmektedir.

- Kaplama süresinin artması ile SEM görüntülerindeki 2 farklı yapı görülmüştür. Bu yapıların hangi faz yapısı olduğu hakkında (α -Al₂O₃ veya γ -Al₂O₃) SEM görüntülerinden net bir şekilde görülememiştir.
- XRD sonuçlarında beklenen alfa alümina fazı tam net olarak görülememiştir.
- Numune 2 ile numune 6 ve numune 4 ile numune 7 aynı darbe vuruş sürelerine sahip olmalarına karşın kaplama prosesi 40 dakika olan numunelerde (6, 7) gözeneklilik testinde daha poroz bir yapı görülmüştür.



KAYNAKLAR

- [1] Holmberg K., Matthews A., (1994), "Techniques and Applications in Surface Engineering", Coating Tribology-Properties, 28, 3-13, 33-121, 125, 257-307.
- [2] Aghion E., Bronfin B., Eliezer D., (2001), "The role of the magnesium industry in protecting the environment", Journal of Materials Processing Technology, 117 (3), 381-385.
- [3] Brushan B., Gupta B.K., (1991), "Handbook of Tribology-Materials", Coating and Surface Treatments, ISBN-10: 1575240505 (McGraw-Hill, Inc).
- [4] Snizhko L. O., Yerokhin A. L., Gurevina N. L., Patalakha V. A., Matthews A., (2007), "Excessive oxygen evolution during plasma electrolytic oxidation of aluminium", Thin Solid Films, 516 (2-4), 460-464.
- [5] Yerokhin A. L., Shatrov A., Samsonov V., Shashkov P., Pilkington A., Leyland A., Matthews A., (2005), "Oxide ceramic coatings on aluminium alloys produced by a pulsed bipolar plasma electrolytic oxidation process", Surface & Coatings Technology, 199 (2-3), 150-157.
- [6] Yerokhin A. L., Nie X., Leyland A., Matthews A., Dowey S. J., (1999), "Plasma electrolysis for surface engineering", Surface & Coatings Technology, 122 (2-3), 73-93.
- [7] Krishna L. R., Somaraju K. R. C. , Sundararajan G., (2003), "The tribological performance of ultra-hard ceramic composite coatings obtained through microarc oxidation", Surface & Coatings Technology, 163, 484-490.
- [8] Ovundur M., Muhaffel F., Cimenoglu H., (2016), "Characterisation and Tribological Properties of Hard Anodised and Microarc Oxidised 5754 Quality Aluminum Alloy", Journal of the Balkan Tribological Association, 22 (1), 233-239.
- [9] Hussein R. O., Nie X., Northwood D. O., (2010), "Influence of process parameters on electrolytic plasma discharging behaviour and aluminum oxide coating microstructure", Surface & Coatings Technology, 205 (6), 1659-1667.
- [10] Hussein R. O., Northwood D. O., Nie X., (2012), "The influence of pulse timing and current mode on the microstructure and corrosion behaviour of a plasma electrolytic oxidation (PEO) coated AM60B magnesium alloy", Journal of Alloys and Compounds, 541, 41-48.
- [11] Hussein R. O., Northwood D. O., Su J. F., Nie X., (2013), "A study of the interactive effects of hybrid current modes on the tribological properties of a PEO (plasma electrolytic oxidation) coated AM60B Mg-alloy", Surface & Coatings Technology, 215, 421-430.

- [12] Bayati M. R., A Moshfegh. Z., Golestani-Fard F., (2010), “Effect of electrical parameters on morphology, chemical composition, and photoactivity of the nano-porous titania layers synthesized by pulse-microarc oxidation“, *Electrochimica Acta*, 55 (8), 2760-2766.
- [13] Dehnavi V., Luan B. L., Shoesmith D. W., Liu X. Y., Rohani S., (2013), “Effect of duty cycle and applied current frequency on plasma electrolytic oxidation (PEO) coating growth behavior“, *Surface & Coatings Technology*, 226, 100-107.
- [14] Egorkin V.S., Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Vyaliy I.E. , Gnedenkov A.S., (2018), “Increasing thickness and protective properties of PEO- coatings on aluminum alloy“, *Surface and Coatings Technology*, 334, 29-42.
- [15] Egorkin V. S., Vyaliy I. E., Sinebryukhov S. L., Gnedenkov S. V. , Bouznik V. M., (2016), “Effect of polarizing signal duty cycle on the composition, morphology, and protective properties of PEO coatings on AMg3 aluminum alloy“, *Inorganic Materials*, 52 (4), 405-411.
- [16] Frary F.C., “The Electrolytic Refining of Aluminum” *Transaction of American Electrochemical Society*, 275-286, (1925).
- [17] Edwards J.D., “The Properties of Pure Aluminum” *Transaction of American Electrochemical Societ*, 287-300, (1925).
- [18] Hannibal W.D., “Ultrapure Aluminum Production, Processing and Properties” Bonn, West Germany: Light Metal Research Institute, Vereinigte Aluminum-Werke AG, Metal, 203-211, (1973).
- [19] Continuous Purification of Aluminum, Pechinery-Compaignie de Produits Chimiques et Electrometallurgiques, 23, (1965).
- [20] “Kvande H, Environmental Improvements in Aluminum Production Technology” *Light Metal Age*, 44-54, (1999).
- [21] Somak, D., Pratihara, K., Bandyopadhyay, P. (2012). Modeling of input– output relationships for a plasma spray coating process using soft computing tools, *Applied Soft Computing*, 12, 3356–3368
- [22] Web 1, (2018), <http://www.noktametal.com/eloksal> (Erişim Tarihi: 15/11/18).
- [23] Kalkancı H., (2004), Mikro Ark Oksidasyon Teknolojisi ve Alüminyum Alaşımli Malzemelere Uygulanması, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Fakültesi, Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Sakarya Türkiye
- [24] Hussein R. O., Northwood D. O., Su J. F. , Nie X., (2013), “A study of the interactive effects of hybrid current modes on the tribological properties of a PEO (plasma electrolytic oxidation) coated AM60B Mg-alloy“, *Surface & Coatings Technology*, 215, 421-430.

- [25] Fedrizzi, L., Stenico, M., Deflorian, F., Maschio, S., Bonora, P. (2007). Effect of powder painting procedures on the filiform corrosion of aluminium profiles, Progress in Organic Coatings, 59, 230-238
- [26] Web 2, (2018), <http://www.boymak.com/> (Erişim Tarihi: 14/11/2018).
- [27] Güngör G. (2007), Boya Bilgisi, TMMOB Kimya Mühendisleri Odası, Ankara, Türkiye
- [28] Vedat B., (2004). Yüzey İşlemler Teknolojileri, 72-74.
- [29] Akyüz E., (2012). Alüminyum  zeri kaplama, Yüzey İşlemler, 8-10
- [30] Yeşildal R., Günay, Y. (2007). Plazma Sprey Yöntemi ile Kaplama ve Sprey Karakteristiklerinin İncelenmesi, Fen ve Mühendislik Dergisi, DE  Mühendislik Fakültesi, Sayı 1, 59-76
- [31] Somak, D., Pratihara, K., Bandyopadhyay, P. (2012). Modeling of input– output relationships for a plasma spray coating process using soft computing tools, Applied Soft Computing, 12, 3356–3368
- [32] Kalkancı, H. (2004), Mikro Ark Oksidasyon Teknolojisi ve Alüminyum Alaşımlı Malzemelere Uygulanması, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Sakarya Türkiye
- [33] Web4, (2019) <http://www.mmo.org.tr> (Erişim Tarihi: 12/03/19)
- [34] Web5, (2019) <http://www.foresi.it/files/attachments> (Erişim Tarih: 19/03/19)
- [35] Web6, (2019) <http://www.lehmannkataforez.com> (Erişim Tarihi : 21/03/19)
- [36] Fedrizzi, L., Stenico, M., Deflorian, F., Maschio, S., Bonora, P. (2007). Effect of powder painting procedures on the filiform corrosion of aluminium profiles, Progress in Organic Coatings, 59, 230-238
- [37] Web7, (2019) <http://www.boymak.com.tr> (Erişim Tarihi: 05/03/19)
- [38] World Trade Organization (2013). Factors shaping the future of world trade, World Trade Report, 5-178
- [39] Sluginov N. P., (1880), J.Russ.Phys.Chem.Soc., 12 (1-2 Phys), 193.
- [40] McNiell W., Nordbloom G. F., (1958), “Method of Making Cadmium Niobate“, US Patent 2,854,390.
- [40] McNiell W., Gruss L.L., (1966), “Anodic Spark Reaction Processes and Articles“, US Patent 3,293,158.
- [41] Markov G.A., Mironova. G.V., (1976), “USSR Patent 526 961“, Bul. Inv. 32.

- [42] Nikolaev A.V, Markov G.A., Pishchevitskii B.I., (1977), "Izv. SO AN SSSR Ser. Khim. Nauk (Russian)", 5 (12), 32.
- [43] Markov G. A., Tatarchuk V. V., Mironova M. K., (1983), "Izv. SO AN SSSR (Russian)", Ser. Khim. Nauk, 3 (7), 34.
- [44] Snezhko L. A., Beskrovnyi Y. M., Nevkrytyi V. I. , Chernenko V. I., (1980), "Pulsed Conditions for Production of Silicate Coatings in a Spark Discharge", Protection of Metals, 16 (3), 287-289.
- [45] Snezhko L. A., Pavlyus S. G., Chernenko V. I., (1984), "Anodic Process in Forming of Silicate Coatings", Protection of Metals, 20 (2), 243-245.
- [46] Markov G.A., Mironova M.K., (1983), "Izv. AN SSSR. Ser. Neorgan. Mater. (Russian)", 19 (7), 1110.
- [47] Petrosyants A. A., Malyshev V.N., Fyedorov V.A., Markov G.A., (1984), "Trenie Iznos (Russian)", 5(2), 350.
- [48] Malyshev V. N., Bulychev S.I., Markov G.A., Fyedorov V.A., Petrosyants A.A, Kudinov V.V., Shorshorov M.H., (1985), "Fiz. Khim. Obrab. Mater. (Russian)", (1) 82.
- [49] Fyedorov V. A., Belozarov V.V., Velikosel N.D., Bulychev, S.I., (1988), "Fiz. Khim. Obrab. Materialov,(Russian)", 4, 92.
- [50] V Rudnev. S., Gordienko P.S., (1987), "Inst. Khimii DVO AN SSSR, Vladivostok (Russian)", preprint no. 3384-B87.
- [51] Khrisanfova O. A., Gordienko P.S., (1987), "preprint no. 2986-B89 (Russian)", Inst. Khimii DVO AN SSSR, Vladivostok.
- [52] Gordienko P. S., Nedorozov P.M., Volkova L.M., (1989), "Zashch. Met. (Russian)", 25(1), 125.
- [53] Kurze P., Krysmann W., Marx G., Wiss Z., (1982), Tech. Hochsch. Karl- Marx-Stadt, 24,139.
- [54] Kurze P., Krysmann W., Schreckenbach J., Schwarz T., Rabending K., (1987), "Colored Anof Layers on Aluminum", Crystal Research and Technology, 22 (1), 53-58.
- [55] Krysmann W., Kurze P., G. Marx, (1982), "Anode Oxidation of Aluminum under Spark Discharge in Aqueous-Electrolytes", Zeitschrift Fur Chemie, 22 (9), 354-354.
- [56] Krysmann W., Kurze P., Dittrich K. H., Schneider H. G., (1984), "Process Characteristics and Parameters of Anodic-Oxidation by Spark Discharge (Anof)", Crystal Research and Technology, 19 (7), 973-979.

- [57] Jiang B. L., Wang Y.M (2010), "Surface Engineering of Light Alloys". In: h. Dong, Editor.
- [58] Yerokhin L., Snizhko L. O., Gurevina N. L., Leyland A., Pilkington A., Matthews A., (2003), "Discharge characterization in plasma electrolytic oxidation of aluminium", *Journal of Physics D-Applied Physics*, 36 (17), 2110-2120.
- [59] Baovan T., Brown S. D., Wirtz G. P., (1977), "Mechanism of Anodic Spark Deposition", *American Ceramic Society Bulletin*, 56 (6), 563-566.
- [60] Patel J. L., Saka N., (2001), "Microplasmic coatings", *American Ceramic Society Bulletin*, 80 (4), 27-29.
- [61] Verdier S., Boinet M., Maximovitch S., Dalard F., (2005), "Formation, structure and composition of anodic films on AM60 magnesium alloy obtained by DC plasma anodising", *Corrosion Science*, 47 (6), 1429-1444.
- [62] Arrabal R., Matykina E., Viejo F., Skeldon P., Thompson G. E., Merino M. C., (2008), "AC plasma electrolytic oxidation of magnesium with zirconia nanoparticles", *Applied Surface Science*, 254 (21), 6937-6942.
- [63] Kuhn A., (2003), "Plasma anodizing of magnesium alloys", *Metal Finishing*, 101 (9), 44-50.
- [64] Han I., Choi J. H., Zhao B. H., Baik H. K., Lee I. S., (2007), "Changes in anodized titanium surface morphology by virtue of different unipolar DC pulse waveform", *Surface & Coatings Technology*, 201 (9-11), 5533-5536.
- [65] Timoshenko A. V., Magurova Y. V., (2005), "Investigation of plasma electrolytic oxidation processes of magnesium alloy MA2-1 under pulse polarisation modes", *Surface & Coatings Technology*, 199 (2-3), 135-140.
- [66] Nomine A., Troughton S. C., Nomine A. V., Henrion G., Clyne T. W., (2015), "High speed video evidence for localised discharge cascades during plasma electrolytic oxidation", *Surface & Coatings Technology*, 269, 125- 130.
- [67] Hussein R. O., Nie X., Northwood D. O., Yerokhin A., Matthews A., (2010), "Spectroscopic study of electrolytic plasma and discharging behaviour during the plasma electrolytic oxidation (PEO) process", *Journal of Physics D-Applied Physics*, 43 (10).
- [68] Wang Z. J., Nie X. Y., Hu H., Hussein R. O., (2012), "In situ fabrication of blue ceramic coatings on wrought Al Alloy 2024 by plasma electrolytic oxidation", *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 30 (2).
- [69] Dunleavy C. S., Golosnoy I. O., Curran J. A., Clyne T. W., (2009), "Characterisation of discharge events during plasma electrolytic oxidation", *Surface & Coatings Technology*, 203 (22), 3410-3419.

- [70] Averyanov E. E., Opubl B.I., (1978), "Method anodizing metal", AS 607,852 USSR (P 25 D 11/02).
- [71] Fidan S., Muhaffel F., Riool M., Cempura G., de Boer L., Zaat S. A. J., Czyska-Filemonowicz A., Cimenoglu H., (2017), "Fabrication of oxide layer on zirconium by micro-arc oxidation: Structural and antimicrobial characteristics", *Materials Science & Engineering C-Materials for Biological Applications*, 71, 565-569.
- [72] He J., Cai Q. Z., Luo H. H., Yu L., Wei B. K., (2009), "Influence of silicon on growth process of plasma electrolytic oxidation coating on Al-Si alloy", *Journal of Alloys and Compounds*, 471 (1-2), 395-399.
- [75] Kurze P., Krysmann W., Schneider H. G., (1986), "Application Fields of Anof Layers and Composites", *Crystal Research and Technology*, 21(12),1603-1609.
- [76] Wang Y. K., Sheng L., Xiong R. Z., Li B. S., " Effects of additives in electrolyte on charecteristics of ceramic coatings formed by microarc oxidation", *Surface Engineering*, 15, 109-112.
- [77] Xue W., Deng Z., Chen R., Zhang T. , (1999), "Growth regularity of ceramic coatings formed by microarc oxidation on Al-Cu-Mg alloy", *Thin Solid Films*, (2000) , (1-2), 114-117.
- [78] Sundararajan G., Krishna L. R., (2003), "Mechanisms Underlying the Formation of Thick Alumina Coatings through the MAO Coating Technology", *Surface Coating Technology*., 18, 1141-1143.
- [79] Shi-Gang X., Li-Xin S., Rong-Gen Z., Xing-Fang H., (2005), "Properties of aluminum oxide coating on aluminum alloy produced by micro-arc oxidation", *Surface and Coatings Technology*., 167, 269-277.
- [80] Curan J. A., Clyne T. W., (2005), "The thermal conductivity of plasma electrolytic oxide coatings on aluminium and magnesium", *Surface and Coatings Technology Plasma Electrolysis*, 2, 177-183.
- [81] Zheng H. Y., Wang Y. K., Li B. S., Han G. R., (2005), "The effects of Na₂WO₄ concentration on the properties of microarc oxidation coatings on aluminum alloy", *Materials Letters*, 59, 139-142.
- [82] Wang C., Zhang D., Jiang Y.,(2006), "Growth process and wear resistance for ceramic coatings formed on Al-Cu-Mg alloy by micro-arc oxidation", *Applied Surface Science*.
- [83] Yerokhin A. L., (2003), " Discharge characterization in plasma electrolytic oxidation of aluminium", *Journal of Physics D-Applied Physics*, 36(17), 2110-2120.

- [84] Yerokhin A. L., (1999), "Plasma electrolysis for surface engineering". *Surface & Coatings Technology*, 122(2-3),73-93.
- [85] Xue W. B., (1998), "Analysis of phase distribution for ceramic coatings formed by microarc oxidation on aluminum alloy", *Journal of the American Ceramic Society*, 81(5), 1365-1368.
- [86] Yerokhin A. L., Lyubimov V. V., Ashitkov R.V., (1996), "Phase Formation in Ceramic Coatings During Plasma Electrolytic Oxidation of Aluminium Alloys", *Ceramics International*, 24, 1-6.
- [86] Hussein R. O., Nie X., Northwood D. O., (2012), "A spectroscopic and microstructural study of oxide coatings produced on a Ti-6Al-4V alloy by plasma electrolytic oxidation", *Materials Chemistry and Physics*, 134 (1), 484-492.
- [87] Jaspard-Mecuson F., Czerwiec T., Henrion G., Belmonte T., Dujardin L., Viola A., Beauvir J., (2007), "Tailored aluminium oxide layers by bipolar current adjustment in the Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) process", *Surface & Coatings Technology*, 201 (21), 8677-8682.
- [88] Xue W. B., Deng Z. W., Chen R. Y., Zhang T. H., (2000), "Growth regularity of ceramic coatings formed by microarc oxidation on Al-Cu-Mg alloy", *Thin Solid Films*, 372 (1-2), 114-117.
- [89] Hussein R. O., Nie X., Northwood D. O., (2013), "An investigation of ceramic coating growth mechanisms in plasma electrolytic oxidation (PEO) processing", *Electrochimica Acta*, 112, 111-119.
- [90] Govindaraju H. K., Jayaraj T., Sadanandarao P. R., Venkatesha C. S., (2010), "Evaluation of mechanical properties of as-cast Al-Zn-Ce alloy", *Materials & Design*, 31, S24-S29.
- [91] Yilmaz M. S., Sahin O., (2018), "Applying high voltage cathodic pulse with various pulse durations on aluminium via micro-arc oxidation (MAO)", *Surface and Coatings Technology*, 347, 278-285.
- [92] Xue W. B., Deng Z. W., Lai Y. C., Chen R. Y., (1998), "Analysis of phase distribution for ceramic coatings formed by microarc oxidation on aluminum alloy", *Journal of the American Ceramic Society*, 81 (5), 1365-1368.
- [93] Wang J. H., Du M. H., Han F. Z., Yang J., (2014), "Effects of the ratio of anodic and cathodic currents on the characteristics of micro-arc oxidation ceramic coatings on Al alloys", *Applied Surface Science*, 292, 658-664.
- [94] Guan Y. J., Xia Y., Li G., (2008), "Growth mechanism and corrosion behavior of ceramic coatings on aluminum produced by autocontrol AC pulse PEO", *Surface & Coatings Technology*, 202 (19), 4602-4612.
- [95] Sundararajan G., Krishna L. R., (2003), "Mechanisms underlying the formation of thick alumina coatings through the MAO coating technology", *Surface & Coatings Technology*, 167 (2-3), 269-277.

- [96] Gulec A. E., Gencer Y., Tarakci M., (2015), "The characterization of oxide based ceramic coating synthesized on Al-Si binary alloys by microarc oxidation", *Surface & Coatings Technology*, 269, 100-107.
- [97] Yilmaz M. S., Sahin O., (2018), "Applying high voltage cathodic pulse with various pulse durations on aluminium via micro-arc oxidation (MAO)", *Surface and Coatings Technology*, 347, 278-285.
- [98] Yilmaz M. S., Sahin O., (2016), "Effects of Pulse Duration on Structure and Surface Characteristics of Micro-Arc Oxidation Coatings Formed on Aluminum Alloy", *ACTA PHYSICA POLONICA A*, 129 (4), 673-676.
- [99] Curran J. A., T. W. Clyne, (2006), "Porosity in plasma electrolytic oxide coatings", *Acta Materialia*, 54 (7), 1985-1993.
- [100] Nie X., Meletis E. I., Jiang J. C., Leyland A., Yerokhin A. L., Matthews A., (2002), "Abrasive wear/corrosion properties and TEM analysis of Al₂O₃ coatings fabricated using plasma electrolysis", *Surface & Coatings Technology*, 149 (2-3), 245-251.
- [101] Yılmaz M.S., (2018), "Mikro ark oksidasyonda (mao) elektriksel proses parametrelerin alüminyum esaslı malzeme kaplamalarına etkisi", Doktora Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi.
- [102] Debruyne K., Celis J. P., Roos J. R., Stals L. M., Vanstappen M., (1993), "Coating Thickness and Surface-Roughness of Tin-Coated High-Speed Steel in Relation to Coating Functionality", *Wear*, 166 (1), 127-129.
- [103] Web8, (2019) <http://www.fluke.com.tr> (Erişim Tarihi: 06/05/19)

ÖZGEÇMİŞ

Enes Aracı 1993 yılında Giresun’da doğdu. 2007 yılında Kartal Yüksel İlhan Alanyalı Fen Lisesini kazandı. Lise son sınıfı %100 burs ile Yakacık Doğa Anadolu Lisesinde okudu. 2011 yılında başladığı Yıldız Teknik Üniversitesi Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünü Ocak 2015 tarihinde 3.5 yılda tamamladı. Aynı ay Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans eğitimine başladı. Kaplamalar ve Mikro Ark Oksidasyon üzerine çalışmalarda bulundu. Askerlik görevini 2018 Kasım ayında tamamladı. Ocak 2019 itibariyle özel bir demir çelik dövme firmasında Tedarikçi Kalite Geliştirme Mühendisi olarak 9 ay çalıştı. YLSY bursunu kazanarak TAEK adına Çin’e Nükleer Yakıt Teknolojileri alanında çalışmalarına devam edecektir.