

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**AZ91 MAGNEZYUM ALAŞIMININ MİKRO ARK OKSİDASYON
İŞLEMİNDE ELEKTRİKSEL PARAMETRELERİN ETKİSİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Mert ALTAY

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Mühendisliği Programı

HAZİRAN 2012

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**AZ91 MAGNEZYUM ALAŞIMININ MİKRO ARK OKSİDASYON
İŞLEMİNDE ELEKTRİKSEL PARAMETRELERİN ETKİSİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Mert ALTAY
(506101418)**

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Murat BAYDOĞAN

HAZİRAN 2012

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün **506101418** numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Mert ALTAY**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**AZ91 MAGNEZYUM ALAŞIMININ MİKRO ARK OKSİDASYON İŞLEMİNDE ELEKTRİKSEL PARAMETRELERİN ETKİSİ**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

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

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Eyüp Sabri KAYALI**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Sakin ZEYTİN
Sakarya Üniversitesi

Teslim Tarihi : **4 Mayıs 2012**
Savunma Tarihi : **6 Haziran 2012**

ÖNSÖZ

Karşılaştığım her türlü problemin çözümünde yardımcı olan, tez çalışmalarım süresince yaptığım çalışmalarda ve araştırmalarda bilgi ve deneyimini benimle paylaşan, yol gösteren tez danışman hocam Doç. Dr. Murat BAYDOĞAN'a, bilgi ve deneyimlerini benimle paylaşarak her zaman destek olan hocalarım Prof. Dr. Eyüp Sabri KAYALI'ya ve Prof. Dr. Hüseyin ÇİMENÖĞLU'na, çalışmalarım sırasında bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşarak yardımlarını eksik etmeyen Araş. Gör. Onur MEYDANOĞLU'na, deneysel çalışmalarımın tamamlanmasında önemli yardımları olan Araş. Gör. Dr. Özgenur KAHVECİOĞLU'na ve Araş. Gör. Hasan GÖKÇE'ye, teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım boyunca yardımlarını benden esirgemeyen, Mekanik Metalurji Laboratuvarında çalışmış veya çalışmakta olan tüm arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olan, her zaman bana destek olan günlere gelmemi sağlayan sevgili aileme çok teşekkür ederim.

Haziran 2012

Mert Altay
Metalurji ve Malzeme Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER	vii
KISALTMALAR.....	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xv
SUMMARY	xvii
1. GİRİŞ	1
2. MAGNEZYUM VE ALAŞIMLARININ GENEL ÖZELLİKLERİ	3
2.1 Magnezyumun Genel Özellikleri	3
2.2 Magnezyum Alaşımları	4
2.2.1 Magnezyum alaşımlarının sınıflandırılması.....	4
2.2.2 Magnezyum alaşım elementlerinin etkisi ve AZ91 alaşımı.....	6
2.3 Magnezyum Alaşımlarının Kullanım Alanları.....	8
2.4 Magnezyum Alaşımlarının Korozyonu Ve Yüzey Koruma Yöntemleri.....	9
3. MİKRO ARK OKSİDASYON.....	13
3.1 Mikro Ark Oksidasyon İşleminin Tarihçesi	13
3.2 Mikro Ark Oksidasyon İşlem Düzeneği ve Proses	13
3.3 Mikro Ark Oksidasyon İşleminin Uygulama Alanları	16
4. MAGNEZYUM VE ALAŞIMLARININ MİKRO ARK OKSİDASYONU ...	19
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	23
5.1 Mikro Ark Oksidasyon İşlemi.....	23
5.2 Karakterizasyon Çalışmaları	25
6. DENEYSEL SONUÇLAR VE İRDELEMELER	27
6.1 Pozitif/Negatif Voltaj Uygulama süresinin Akım Yoğunluğuna Etkisi	27
6.2 Yüzey Ve Kaplama Kesit İncelemeleri	28
6.2.1 Yüzey incelemeleri	28
6.2.2 Kaplama kesit incelemeleri	33
6.3 Yapısal Karakterizasyon Çalışmaları	37
6.4 Sertlik Deneyi Sonuçları	39
6.5 Çizik Deneyi Sonuçları	40
6.6 Korozyon Deneyi Sonuçları	42
7. GENEL SONUÇLAR	49
KAYNAKLAR.....	51
ÖZGEÇMİŞ.....	55

KISALTMALAR

MAO	: Mikro Ark Oksidasyon
OCP	: Açık Devre Potansiyeli
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
XRD	: X-Işınları Difraksiyonu

ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1 : Magnezyum metalinin özellikleri.....	4
Çizelge 2.2 : Magnezyum alaşımlarında alaşım elementlerinin isimlendirmede kullanılan kodları	5
Çizelge 2.3 : AZ91 magnezyum alaşımın kimyasal bileşimi ve bazı mekanik özellikleri.....	8
Çizelge 2.4 : 25°C’de Standart Elektrot Potansiyelleri	10
Çizelge 5.1 : Kullanılan pozitif/negatif voltaj uygulama süreleri, frekans ve vuruş oranı değerleri	24
Çizelge 6.1 : 100-900-100, 1000-900-1000, 9000-200-9000 ve işlemsiz numunelerin E_{kor} ve i_{kor} değerleri	44
Çizelge 6.2 : 9000-200-1000, 9000-200-6000, 9000-200-9000 ve işlemsiz numunelerin E_{kor} ve i_{kor} değerleri	45
Çizelge 6.3 : 3000-200-9000, 6000-200-9000, 9000-200-9000 ve işlemsiz numunelerin E_{kor} ve i_{kor} değerleri	47

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Alüminyum elementinin magnezyum alaşımlarının mekanik özelliklerine olan etkisi	6
Şekil 2.2 : AZ91 alaşımının mekanik özelliklerinin alüminyum, titanyum, çelik ve plastik malzemeler ile karşılaştırılması.....	8
Şekil 3.1 : Mikro ark oksidasyon işlem düzeneği(1: Anot, 2: Katot, 3: Elektrolit, 4: Soğutma suyu, 5: Güç Kaynağı)	14
Şekil 3.2 : Elektrot yüzeyindeki dielektrik filmindeki akım-voltaj değişimi	15
Şekil 3.3 : Elektrolit ve altlık iyonlarının hareketinin şematik gösterimi.....	15
Şekil 3.4 : Mikro ark oksidasyon yöntemiyle oluşturulan kaplamanın şematik gösterimi.....	16
Şekil 5.1 : Dalga formunda voltaj uygulanmasının şematik olarak gösterimi.....	24
Şekil 6.1 : Pozitif/negatif voltaj süreleri ve akım yoğunluğu ilişkisi	27
Şekil 6.2 : Farklı pozitif/negatif voltaj uygulama süreleri ile MAO işlemi uygulanan numunelerin makro görüntüleri.....	29
Şekil 6.3 : Farklı pozitif/negatif voltaj uygulama süreleri ile MAO işlemi uygulanan numunelerin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri.	32
Şekil 6.4 : Farklı pozitif/negatif voltaj uygulama süreleri ile MAO işlemi uygulanan numunelerin yüzey pürüzlülüğü değerleri.	33
Şekil 6.5 : Farklı pozitif/negatif voltaj uygulama süreleri ile MAO işlemi uygulanan numunelerin kesitin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri.....	34
Şekil 6.6 : Farklı pozitif/negatif voltaj uygulama süreleri ile MAO işlemi uygulanan numunelerin kaplama kalınlığı değerleri	36
Şekil 6.7 : Farklı pozitif/negatif voltaj uygulama süreleri ile MAO işlemi uygulanan numunelerin XRD paternleri.....	38
Şekil 6.8 : Farklı pozitif/negatif voltaj uygulama süreleri ile MAO işlemi uygulanan numunelerin sertlik değerleri.	40
Şekil 6.9 : Farklı pozitif/negatif voltaj uygulama süreleri ile MAO işlemi uygulanan numunelerin kritik çizik yükleri.....	42
Şekil 6.10 : 100-900-100, 1000-900-1000, 9000-200-9000 ve işlemsiz numunelerin potansiyodinamik polarizasyon eğrileri.	43
Şekil 6.11 : 9000-200-1000, 9000-200-6000, 9000-200-9000 ve işlemsiz numunelerin potansiyodinamik polarizasyon eğrileri.....	45
Şekil 6.12 : 3000-200-9000, 6000-200-9000, 9000-200-9000 ve işlemsiz numunelerin potansiyodinamik polarizasyon eğrileri.....	46

AZ91 MAGNEZYUM ALAŞIMININ MİKRO ARK OKSİDASYON İŞLEMİNDE ELEKTRİKSEL PARAMETRELERİN ETKİSİ

ÖZET

Magnezyum ve alaşımları günümüzde kullanılan mühendislik malzemeleri içerisinde düşük yoğunluğu ve yüksek özgül dayanımı ile öne çıkan malzemelerdir. Yoğunluğu 1.74 g/cm^3 olan magnezyum metalinin saf halde kullanımı oldukça sınırlıdır. Genelde magnezyum metali alüminyum, zirkonyum, çinko, manganez, gümüş, toryum ve nadir toprak elementleri ile alaşımlandırılarak kullanılır. Düşük yoğunlukları sayesinde getirdikleri önemli ağırlık azaltıcı etkileriyle, parça ağırlıklarının oldukça önemli olduğu otomotiv ve havacılık gibi sektörlerinde magnezyum alaşımları sıkça kullanılır. Araçların ağırlığının azaltılmasıyla yakıt tasarrufu sağlanmakta aynı zamanda CO_2 salınımını azaltılmaktadır. Magnezyum ve alaşımlarının, yoğunluklarının düşük olmasının yanında özgül dayanımlarının da yüksek olması, alüminyum alaşımları ve çelik malzemelere tercih edilmelerine olanak sağlamıştır. Ayrıca biyomalzeme, elektronik/haberleşme, spor ekipmanları gibi alanlarda da magnezyum alaşımları kullanılmaktadır.

Magnezyum ve alaşımlarının bu önemli avantajlarının yanında kullanımlarını kısıtlayan bazı dezavantajları da vardır. Bunlardan en önemlileri düşük korozyon ve aşınma dirençleridir. -2.37 V gibi oldukça düşük elektronegatif potansiyele sahip olan magnezyumun galvanik korozyona yatkınlığı korozyon direncini oldukça düşürür. Bunun yanında, oda sıcaklığında ve hava ortamında yüzeylerinde oluşan magnezyum hidroksit yapısının, nötr ve asidik ortamlarda kararsız olması korozyon dirençlerini düşüren diğer bir etmendir. Bu nedenlerden dolayı magnezyum ve alaşımların kullanımında yüzey modifikasyonuna ihtiyaç duyulmaktadır. Bu amaçla plazma püskürtme, elektro kaplama, elektriksiz krom veya nikel işlemleri, anodik oksidasyon, kimyasal kaplama, fiziksel buhar biriktirme ve plazma anodik oksidasyon işlemleri gibi bir takım yüzey modifikasyon işlemleri kullanılmaktadır.

Mikro ark oksidasyon yöntemi, mikro plazma oksidasyon (micro-plasma oxidation), anodik kıvılcımlı elektroliz (anode spark electrolysis), plazma elektrolitik anot işlemi (plasma electrolytic anode treatment), plazma elektrolitik oksidasyon (plasma electrolytic oxidation), kıvılcımlı deşarj ile anodik oksidasyon (Anodischen Oxidation unter Funkenentladung) gibi farklı isimlerle de bilinen uygun maliyetli, çevre dostu, anodik plazma kimyasal bir yüzey modifikasyon işlemidir. Plazma anodik oksidasyon tekniğini kullanan bu yöntem ile Mg, Al, Ti, Nb, Zr, Ta, Hf ve alaşımları gibi altlık malzemelerin yüzeylerinde kalın, sert, yoğun, koruyucu ve altlık ile güçlü bağlar oluşturan seramik kaplamalar elde edilebilir.

Mikro ark oksidasyon işleminde elektrolit içine daldırılan numuneye negatif voltaj, katot olarak kullanılan malzemeye ise pozitif voltaj verilmesi ile numune yüzeyinde mikro arklar oluşturulur ve oksit bir kaplama elde edilir. Mikro ark oksidasyon işleminin başlangıcında uygun bir elektrolit içerisinde, numune yüzeyinde ince, yalıtkan bir oksit tabakası hızlıca oluşur. Voltajın arttırılması ve kritik bir voltaj

değerinin geçilmesiyle, numune yüzeyindeki oksit tabakasının dielektrik yapısı bozulur (dielectric breakdown) ve kıvılcım deşarjlarıyla mikro ark oksidasyon işlemi gerçekleşir. Mikro ark oksidasyon işleminde, numuneye uygulanan voltaj-akım yoğunluğu, frekans, vuruş oranı(duty cycle) değerleri, kullanılan güç kaynağının çeşidi, elektrolitin bileşimi ve sıcaklığı, işlem uygulama süresi gibi parametrelerin üretilen kaplamaların kalitesini önemli etkileri vardır.

Bu çalışmada AZ91 magnezyum alaşımına, kare dalga akım prensibine(çift kutuplu) göre çalışan bir güç kaynağı ile farklı pozitif ve negatif voltaj uygulama sürelerinde mikro ark oksidasyon işlemi uygulanmış ve farklı uygulama sürelerinin kaplama kalitesine etkisi incelenmiştir. Yapılan MAO işlemlerinde sabit pozitif ve negatif voltaj değerleri, sabit toplam süre ve Na_2SiO_3 , KOH, KF esaslı bir elektrolit kullanılmıştır. Pozitif ve negatif uygulama süreleri değiştirilerek oluşturulan kaplamaların karakterizasyonu için yüzey morfolojisi ve kaplama kesit incelemeleri, X-ışınları difraksiyonu (XRD) analizleri, yüzey pürüzlülüğü ölçümleri, sertlik ölçümleri, çizik testleri ve elektrokimyasal korozyon deneyleri yapılmıştır. Deney sonuçlarına göre pozitif ve negatif uygulama sürelerinin değişiminin oluşturulan kaplama kalitesine önemli etkileri olduğu görülmüştür. Taramalı elektron mikroskobu ile yapılan yüzey morfolojisi incelemelerinde numune yüzeylerinde MAO işleminin karakteristiği olan porlu yapı olduğu görülmüş. Numunelerde oluşan porların yoğunluğunun ve boyutlarının kullanılan parametrelere göre değişiklikler gösterdiği görülmüştür. Yapılan kesit incelemeleri ve kaplama kalınlık ölçümlerine göre kaplama kalınlıklarının 10-90 μm arasında olduğu ve işlem parametrelerine göre değişiklikler gösterdiği görülmüştür. Numune yüzeylerinin yapısal analizleri için yapılan X-ışınları difraksiyonu analizlerine göre numunelerin yüzeylerinde çoğunlukla MgO içeren bir kaplama oluşturulduğu bunun yanında bazı numunelerde elektrolit kimyasallarından kaynaklanan Mg_2SiO_4 ve MgF_2 fazlarının da kaplama yapısında olduğu görülmüştür. Yapılan çizik testleri ile kaplama ile altlık malzeme arasındaki pratik adezyon kuvvetleri incelenmiştir. Kaplamaların kesitlerinden sertlik ölçümleri yapılmıştır ve altlık malzeme olan AZ91 magnezyum alaşımının sertliği 70 HV iken MAO işlemi ile oluşturulan kaplamaların sertliğinin işlem parametrelerine bağlı olarak 200-600 HV aralığında değiştiği görülmüştür. Son olarak yapılan elektrokimyasal korozyon deneyleri ile oluşturulan kaplamaların korozyon dirençleri incelenmiştir. Bu çalışmada MAO işlemi ile elde edilen tüm kaplamaların korozyon dirençlerinin altlık malzeme olan AZ91 magnezyum alaşımının korozyon direncinden yüksek olduğu görülmüştür. Fakat kendi aralarında önemli farklar olduğu görülmüştür.

EFFECTS OF ELECTRICAL PARAMETERS AT MICRO ARC OXIDATION OF AZ91 MAGNESIUM ALLOY

SUMMARY

With their low density and high strength to density ratio values magnesium and its alloys are one of most important engineering materials of today. The use of magnesium metal in pure form which has 1.73 g/cm^3 density value, is very limited. Generally magnesium metal is used in the form of alloy with aluminum, zirconium, zinc, manganese, silver, thorium and rare earth elements.

With their significant weight-reducing effects because of their low densities magnesium and its alloys are used greatly in industries such as automotive and aerospace. Weight of the components which effect fuel consumption, are very important for these industries. With the reduction in the weight of vehicles fuel consumption reduces also CO_2 emission to the environment is lowers. Because of their high specific strength with low density values, magnesium and its alloys are preferred to aluminium alloys and steels in some applications in these industries. Magnesium alloys also have applications in industries such as biomaterials and electronics/communication and sports equipments.

Magnesium alloy which have important advantages also have some serious disadvantages which limits their uses. Most important disadvantages of magnesium alloys are poor corrosion resistances and low wear resistances. Magnesium have very low electronegative potential value which is -2.37 V . This value makes magnesium metal highly susceptible to galvanic corrosion which lowers magnesium's corrosion resistance. In addition to this magnesium hydroxide phase, which occur at surface of magnesium in the air and room temperature, is not stable in acidic and neutral ranges. Because of this reasons a surface modification is needed for magnesium alloys. There are some surface modification techniques used for this purpose such as; flame or plasma spraying, electroless nickel or chrome treatments, anodisation, physical vapor deposition, electroplating and plasma anodic oxidation treatments.

Micro arc oxidation, is a cost effective, environmentally friendly, anodic plasma chemical surface modification process known as many different names in literature such as; micro-plasma oxidation, anode spark electrolysis, plasma electrolytic anode treatment, plasma electrolytic oxidation, anodic oxidation under spark discharge (Anodischen Oxidation unter Funkenentladung). With this process which uses plasma oxidation technique, thick, hard, compact, protective and strongly adhered coatings can be produced on the surfaces of substrate materials such as magnesium, aluminum, titanium, niobium, zirconium, hafnium, tantalum and their alloys.

At the micro arc oxidation process negative voltage is applied to the sample material which is placed in an alkaline electrolyte and positive voltage is applied to cathode material which is generally stainless steel. With this system micro arcs are produced at the surface of sample material and an oxide coating is obtained. At the start of micro arc oxidation process, in an appropriate electrolyte, a thin, dielectric oxide

layer fastly occurs. With the increase of the voltage and after passing critical voltage value, which is know as breakdown voltage, oxide layer which occurred in surface of sample material lose its dielectric property and discharge channels opens at the surface and arcs, sparks start to happen. And with this sparked discharges micro arc oxidation process occurs.

Micro arc oxidation process setup generally involves an electrolyte bath, a power supply, a cooler, a stirrer, anode material and cathode material. The properties of the coatings that produced at the micro arc oxidation process are higly depend to the parameters of the process such as; voltage-current density, frequency, duty cycle values, properties of power supply, chemicals that used in electrolyte, temperature of electrolyte and total process time.

In this study, micro arc oxidation process is applied to AZ91 magnesium alloy with a power supply that uses square wave current mode (bipolar mode). Effect of negative and positive pulse time, effect of frequency and duty cycle to the properties of the coating produced with micro arc oxidation process is analyzed. All of the micro arc oxidation tretments are done at constant negative, positive voltage values, constant total process time and one fixed electrolyte which consist of Na_2SiO_3 , KOH, KF chemicals. Different negative, positive pulse and resting times in the range of 9000 to 200 μs was used.

For the chracterization of the coatings, that produced with MOA process with different negative and positive pulse times, surface morphology analysis, coating cross section analysis, X-Ray Diffraction (XRD) analysis, coating thickness measurements, surface roughness measurements, microhardness measurements, scratch tests and electrochemical corrosion tests is done. From tests results it is seen that different negative, positive pulse times and resting times have significant impact on the properties of coating produced with MAO process.

In this study it is seen that with the increase at the negative pulse time, current density values also increased. From surface morphology analysis that is done with scanning electron microscope, porous structure, which is the characteristic of MAO process, is seen on the surface of the all sample materials. Density and sizes of the pores that occured at the the coatings is depends to the parameters of the MAO process. From the coating cross section analysis and coating thickness measurements it is seen that coatings that produced have 10-90 μm thickness which shows significant differences with parameters changes. From surface roughness analysis it is seen that with the increase at the negative pulse time surface roughness of the coating also increased.

From the X-Ray Diffraction (XRD) analysis it is seen that coatings mainly consist of MgO phase but some specimens have Mg_2SiO_4 ve MgF_2 phases with lower intensities which occured because of electrolyte chemicals. The peak intensities of the MgO and electrolyte phases was higher at the specimens that have thicker coatings.

With the scratch tests practical adhesion strength between substrate materials and coating are analyzed. From cross section of coatings micro hardness measurements are done and it is seen that hardness values of coatings is between 200-600 HV values which shows differences with process parameteres. Hardness of the substrate material AZ91 magnesium alloy is 70 HV.

Lastly electrochemical corrosion tests are done in 3.5% NaCl solution and corrosion resistances of the coating, that produced with MAO processes in this study, is higher than the substrate material but it show significant differences with changes at the positive, negative pulse times and resting times. From the results of corrosion tests it is seen that corrosion resistance of the coatings is depend to the porosity level, flaws and the thickness of the coatings. And corrosion resistance is increased with the decrease at porosity and flaws in the coating.

1. GİRİŞ

Magnezyum ve alaşımları düşük yoğunlukları, yüksek özgül dayanım değerleriyle mühendislik uygulamalarında sıkça tercih edilen malzemelerdir. Magnezyum metali 1.74 g/cm^3 yoğunluk değeriyle günümüzde kullanılan en düşük yoğunluğa sahip metalik mühendislik malzemesidir. Magnezyum ve alaşımları tercih edilmelerini sağlayan üstün özelliklerinin yanında önemli dezavantajlara da sahiptir. Bu dezavantajlarından en önemlileri düşük korozyon ve aşınma dirençleridir. Magnezyum ve alaşımlarının kullanımını kısıtlayan bu özelliklerini geliştirmek için bir yüzey modifikasyonuna ihtiyaç vardır. Bu amaçla plazma püskürtme, elektro kaplama, elektriksiz krom veya nikel kaplama işlemleri, anodik oksidasyon, kimyasal kaplama, fiziksel buhar biriktirme ve plazma anodik oksidasyon işlemleri gibi bir takım yüzey modifikasyon işlemleri kullanılmaktadır [1].

Bu yöntemler arasında mikro ark oksidasyon işlemi en çok tercih edilen tekniklerden biridir. Plazma elektrolitik oksidasyon ya da plazma anodik oksidasyon gibi isimlerle de tanımlanan mikro ark oksidasyon (MAO) yönteminde, numune, alkali bir elektrolit içerisinde yüksek voltaj ile oksitlenir [2]. Uygun maliyetli ve çevre dostu olan mikro ark oksidasyon yöntemiyle magnezyum ve alaşımlarının yüzeyinde sert, kalın, altık ile iyi yapışma özelliği gösteren, korozyona ve aşınmaya dirençli seramik kaplamalar elde edilir [3]. Mikro ark oksidasyon yöntemi ile üretilen kaplamanın özelliklerini etkileyen pek çok parametre vardır. Numuneye uygulanan voltaj-akım yoğunluğu, frekans, vuruş oranı (duty cycle) değerleri, MAO işleminde kullanılan güç kaynağının çeşidi, elektrolitin bileşimi ve sıcaklığı, işlem uygulama süresi gibi değişkenler kaplama kalitesini önemli ölçüde değiştirir.

Bu çalışmada AZ91 magnezyum alaşımına KOH, KF ve Na_2SiO_3 içeren sulu bir elektrolit çözeltisi içerisinde toplam 5 dakika süreyle mikro ark oksidasyon işlemi uygulanmıştır. İşlem sırasında, pozitif ve negatif voltaj değerleri (V^+ : 500 V; V^- : 100V) sabit tutulmuş, voltaj uygulama süresi, frekans ve vuruş oranı (duty cycle) ise değiştirilerek, söz konusu elektriksel parametrelerin yüzey özelliklerine etkisi incelenmiştir.

2. MAGNEZYUM VE ALAŞIMLARININ GENEL ÖZELLİKLERİ

2.1 Magnezyumun Genel Özellikleri

Gümüş beyazı renkli magnezyum, 1.74 g/cm^3 yoğunluk değeriyle günümüzde kullanılan en düşük yoğunluğa sahip metalik mühendislik malzemelerinden biridir. Yer kabuğunda en çok bulunan sekizinci element olan magnezyum aynı zamanda deniz suyunda en çok bulunan üçüncü elementtir. 18. yüzyılda keşfedilen magnezyum periyodik tablonun ikinci ana grubu olan toprak alkali metalleri içerisinde yer almaktadır [4, 5].

Yeryüzünde saf halde bulunmayan magnezyum metalinin en önemli hammaddeleri manyezit (MgCO_3) (%29 Mg), dolomit ($\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$) (%13 Mg), bişofit ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (%12 Mg), karnalit ($\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (%9 Mg), serpantin ($3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (%26 Mg) ve deniz suyudur. Magnezyum metalinin hammaddelerden üretimi genel olarak magnezyum klorür tuzlarının ergimiş tuz elektrolizi ve dolomit ve manyezit minerallerinden termal redüksiyon yöntemleriyle gerçekleşir [1]. 2011 yılında magnezyum metali üretiminin yaklaşık %80'i 670000 ton ile Çin tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu alanda ABD, Rusya 37000 ton, İsrail 28000 ton, Kazakistan 21000 ton, Brezilya 16000 ton magnezyum metali üretimi ile Çin'i takip etmektedir [6].

Magnezyum ve alaşımlarının en önemli avantajları düşük yoğunluk ve yüksek birim ağırlık başına düşen dayanım değerleridir. Magnezyumun yoğunluğu, alüminyumun %64'ü, demirin %22'si düzeyindedir. Özgül dayanım ve özgül rijitlik değerleri ise alüminyum alaşımları ve çeliklere göre daha yüksektir [7]. Ayrıca magnezyumun dökülebilirliğinin iyi, işlenebilirliğinin yüksek ve geri kazanımının da mümkün olması sayesinde, magnezyum alaşımları, pek çok mühendislik uygulaması için tercih edilen bir alaşım olmaktadır [4].

Magnezyum ve alaşımlarının en önemli dezavantajları, oldukça düşük korozyon direnci, hekzagonal sıkı paket (hsp) kafes yapısı nedeniyle sınırlı soğuk şekillendirilebilirliği, katılma sırasındaki yüksek çekme oranı, düşük sürünme ve

yorulma direncidir. Bu özellikler magnezyum alaşımlarının kullanımını kısıtlamaktadır [5, 8]. Çizelge 2.1’de Magnezyum metalinin bazı fiziksel ve mekanik özellikleri verilmiştir.

Çizelge 2.1 : Magnezyum metalinin özellikleri [8].

Atom numarası	12
Yoğunluk	1.738 g.cm ⁻³ (20°C)
Ergime noktası	650°C
Kaynama noktası	1090°C
Isıl iletkenlik	156 W.m ⁻¹ .K ⁻¹ (27°C)
Özgül ısı	1.025 kJ.K ⁻¹ .kg ⁻¹ (20°C)
Elastisite modülü	45 GPa
Sertlik	30-47 HB
Kristal Yapısı	Hekzagonal sıkı paket

2.2 Magnezyum Alaşımları

Mühendislik uygulamaları için magnezyum metalinin saf halde kullanımı oldukça sınırlıdır. Yapısal uygulamalar için gerekli olan hafif ve dayanımlı malzemeler elde etmek için magnezyum metali alüminyum, zirkonyum, çinko, manganez, gümüş, toryum ve nadir toprak elementleri ile alaşımlandırılır [8].

Magnezyum alaşımlarının mekanik özelliklerini geliştiren ana mekanizmalar çökelme sertleşmesi ve/veya katı eriyik sertleşmesidir. Katı eriyik sertleşmesi alaşım elementlerin atom çapları arasındaki fark ile ilişkiliyken, çökelme sertleşmesi mekanizmasının verimliliği alaşım elementinin düşük sıcaklıklarda çözünürlüğü, intermetalik fazın magnezyum içeriği ve uygulama sıcaklığındaki kararlılığına bağlıdır. Magnezyum, alaşım elementleriyle oluşturduğu intermetalik fazların kararlılığı alaşım elementinin elektronegativitesi ile artar [5].

2.2.1 Magnezyum alaşımlarının sınıflandırılması

Magnezyum alaşımlarını isimlendirmede en yaygın olarak ASTM’nin (American Society for Testing and Materials) belirlediği sistem kullanılmaktadır. Bu sisteme göre isimlendirme üç kademededen oluşur. İlk kademe iki ana alaşım elementinin kod harflerinden oluşur. İkinci kademe bu elementlerin alaşım içindeki yuvarlatılmış yüzdelerini belirtir. Üçüncü kademe ise aynı ana kimyasal yapıya sahip yani ilk iki kademe aynı isimlendirmeye sahip alaşımların ayrılması için vardır. Örnek olarak

AZ91C isimlendirmesi %9 Alüminyum, %1 Çinko içeren magnezyum alaşımlarının üçüncü çeşit kompozisyonunu belirtmektedir [8]. Çizelge 2.2 de alaşım elementlerinin isimlendirmede kullanılan kodları verilmiştir.

Çizelge 2.2 : Magnezyum alaşımlarında alaşım elementlerinin isimlendirmede kullanılan kodları [8].

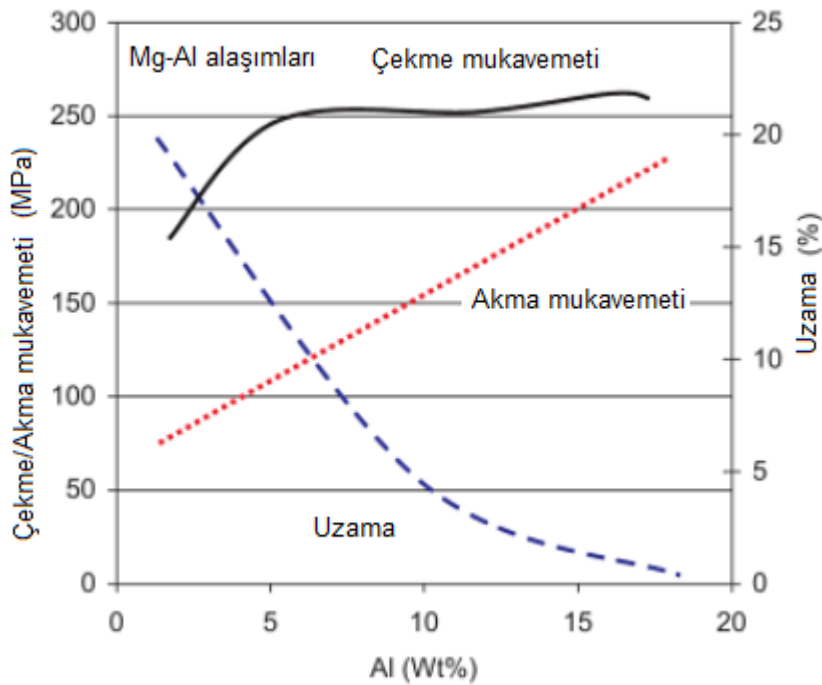
Harf	Alaşım elementi
A	Alüminyum
C	Bakır
E	Nadir Toprak Elementleri
H	Toryum
K	Zirkonyum
L	Lityum
M	Manganez
Q	Gümüş
S	Silisyum
W	İtiryum
Z	Çinko

Magnezyum alaşımları genellikle döküm alaşımları ve işlenmiş alaşımlar olarak ikiye ayrılır. Döküm alaşımları kum döküm, sabit kalıp döküm ve kalıp döküm olmak üzere, işlenmiş alaşımlar ise hadde, ekstrüzyon ve dövme olarak kendi işlerinde ayrılırlar. Üretilen magnezyum alaşımlarının %85-90'ını döküm alaşımları oluşturur [4]. Günümüzde ticari amaçlı üretilen beş çeşit alaşım sistemi bulunmaktadır. Bu beş sistem ana alaşım elementlerine göre; alüminyum, çinko, manganez, zirkonyum ve nadir toprak elementleri sistemleridir. Bu sistemler; Mg-Mn, Mg-Al-Mn, Mg-Al-Zn-Mg, Mg-Zr, Mg-Zn-Zr, Mg-RE-Zr, Mg-Ag-RE-Zr ve Mg-Y-RE-Zr gruplarına ayrılır. Füzeler ve uzay araçlarında uygulamaları olan toryum içeren alaşım gruplarının üretimi ise son zamanlarda çevresel nedenlerden dolayı oldukça azalmıştır [8].

2.2.2 Magnezyum alaşım elementlerinin etkisi ve AZ91 alaşımı

Ticari magnezyum alaşımlarında kullanılan elementlerin, alaşımın özelliklerine farklı etkileri vardır. AZ91 alaşımında bulunan alüminyum, çinko ve manganez elementlerinin etkileri aşağıda verilmiştir;

Alüminyum (Al): Magnezyum metaline en çok istenilen katkıları yapan alaşım elementidir. Dayanım ve sertliğı artırırken alaşımın dökümünü oldukça kolaylaştırır. Alaşımdaki oranın %6'yı getiğı zaman, alaşıma ısıl işlem gerçekleştirilebilir [8]. Alaşımdaki oranı arttıķa, alaşım gevrekleşir. Bu sebeple ticari alaşımlarda en fazla %10 alüminyum kullanılır. Dklebilirlik açısından %30'a kadar alüminyum tercih edilebilir fakat bu alaşım oldukça gevrek bir alaşım olur [1]. şekil 2.1'de alüminyum elementinin magnezyum alaşımlarının mekanik özelliklerine olan etkisi görülmektedir.



şekil 2.1 : Alüminyum elementinin magnezyum alaşımlarının mekanik özelliklerine olan etkisi [4].

Çinko (Zn): Magnezyuma alaşım elementi olarak katkısı alüminyuma yakındır. Çinko genellikle alaşımın oda sıcaklığındaki dayanımını artırmak için alüminyum ile beraber kullanılır. %7-10 alüminyum içeren magnezyum alaşımlarına, %1'den fazla eklenirse sıcak gevrekliğı artırır. Çinko ayrıca zirkonyum, toryum ve nadir toprak elementleriyle birlikte kullanılarak yüksek dayanıma sahip çökelme sertleşmesi uygulanabilir alaşımlar üretilmesini sağılar. Çinko aynı zamanda magnezyum

alaşımlarında bulunabilen demir ve nikel empüritelerinin zararlı korozyon etkilerini engeller [8].

Manganez (Mn): Magnezyum alaşımlarının akma dayanımını artırırken çekme dayanımına önemli bir katkısı yoktur. En önemli fonksiyonu, demir ve diğer ağır metal elementlerini zararsız intermetalikler halinde uzaklaştırarak Mg-Al ve Mg-Al-Zn alaşımlarının tuzlu su direncini arttırmasıdır. Manganezin magnezyum içindeki düşük çözünürlüğü sebebiyle ticari alaşımlardaki maksimum manganez miktarı %1.5'dir. Alüminyum içeren alaşımlarda manganezin katı çözünürlüğü %0.3 civarındadır [8].

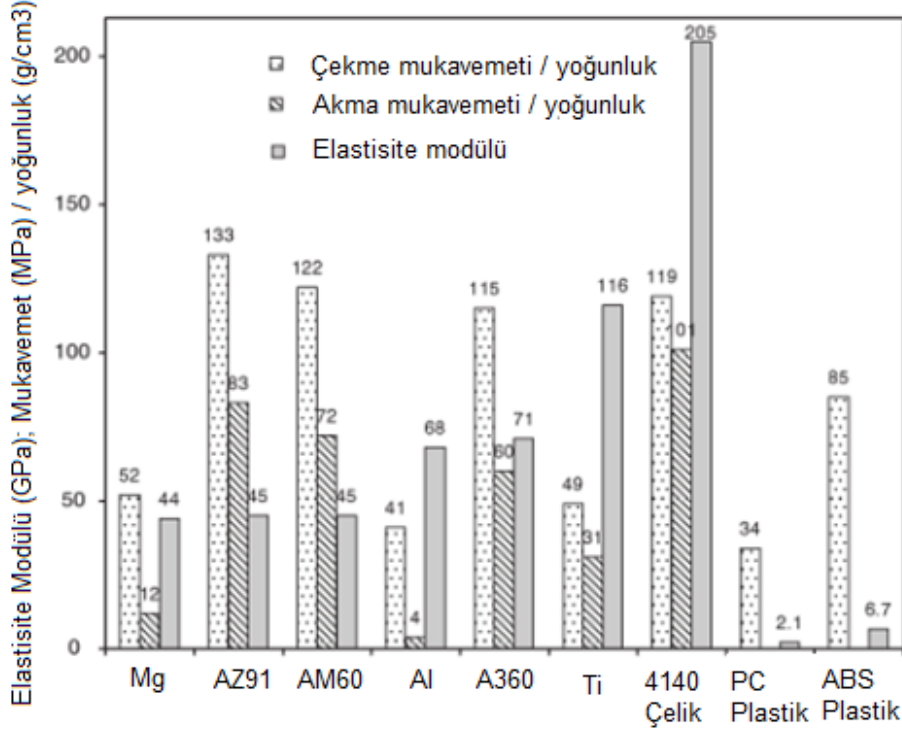
Zirkonyum, toryum, silisyum, nadir toprak elementleri, magnezyum alaşımlarında kullanılan diğer önemli elementlerdir. Zirkonyumun magnezyum alaşımlarında tane düzenleyici etkisi vardır. Tane büyümesini sınırlamada önemli role sahiptir. Toryum elementi magnezyum alaşımlarının sürünme direncini artırır. Silisyum elementi ergimiş durumdaki metalin akışkanlığını artırır ayrıca alaşımın sürünme direncini artırır. Nadir toprak elementleri magnezyum alaşımlarının yüksek sıcaklık dayanımını artırır. Aynı zamanda kaynak çatlamlarını ve dökümde poroziteyi donma aralığını kısaltmaları sayesinde azaltırlar [4, 8].

Magnezyum alaşımlarında bulunan demir ve nikel elementleri oldukça zararlı empüritelerdir. İkisi de magnezyum alaşımlarının korozyon direncini önemli ölçüde düşürürler. Ticari alaşımlarda %0.01-0.03 ile sınırlandırılmışlardır. Maksimum korozyon direnci için ise üst limitleri %0.005'dir [8].

Ana alaşım elementi olarak alüminyum içeren magnezyum alaşımları, düşük maliyet, kullanım kolaylığı, iyi dayanım, süneklik ve atmosferik korozyona direnç ile karakterize edilmişlerdir. Çinkonun eklenmesiyle alaşımın tuzlu su korozyon direnci geliştirilir. Bu alaşımlardan tüm formlarda döküm ürünleri veya işlenmiş ürünler elde edilebilir [8]. Bu çalışmada kullanılan AZ91 magnezyum alaşımının kimyasal bileşimi ve bazı mekanik özellikleri Çizelge 2.3'de verilmiştir. Şekil 2.2'de AZ91 alaşımının mekanik özelliklerinin alüminyum, titanyum, çelik ve plastik malzemeler ile karşılaştırılması verilmiştir

Çizelge 2.3 : AZ91 magnezyum alaşımlarının kimyasal bileşimi ve bazı mekanik özellikleri [8].

	Kimyasal Bileşim			Mekanik Özellikler		
	Al	Zn	Mn	Çekme Dayanımı	Akma Dayanımı	Sertlik
AZ91	% 9	% 0.7	% 0.13	250 MPa	160 MPa	70 HB



Şekil 2.2 : AZ91 alaşımlarının mekanik özelliklerinin alüminyum, titanyum, çelik ve plastik malzemeler ile karşılaştırılması [4].

2.3 Magnezyum Alaşımlarının Kullanım Alanları

Magnezyum alaşımları pek çok ilgi çekici özellikleri sayesinde yapısal uygulamalarda sıkça kullanılan malzemelerdir. Sadece hafiflikleriyle, imalatında veya kullanımında hareket eden tüm parçalar için cazip hale gelmişlerdir. Düşük yoğunluklarından kaynaklanan düşük eylemsizlikleri, hızlı hareket eden parçalarda önemli bir avantajdır. Düşük yoğunlukları sayesinde getirdikleri önemli ağırlık azaltıcı etkileriyle, parça ağırlıklarının oldukça önemli olduğu otomotiv ve havacılık gibi sektörlerinde magnezyum alaşımları sıkça kullanılmaktadır. Yapısal uygulamalarda kullanılmalarının en önemli sebebi hafiflikleri olmakla beraber diğer özellikleriyle de farklı uygulama alanları bulmuşlardır [8]. Magnezyum ve alaşımları otomotiv ve havacılık sektörlerinin dışında, elektronik/haberleşme, biyomalzemeler, spor ekipmanları gibi alanlarda da kullanılmaktadır.

Geçmişte magnezyum alaşımlarının geliştirilmesindeki en önemli sebep askeri uygulamalarda kullanılma potansiyeli iken günümüzde araştırmalarının ve kullanılmalarının en önemli nedenlerinden biri otomotiv uygulamalarında ağırlığı azaltarak yakıtın daha ekonomik kullanılması bu sayede zararlı gaz emisyonunun da azaltılarak çevreye olan etkinin en aza indirilmek istenilmesidir [5].

Günümüzde Amerikan otomotiv endüstrisi yıllık 70000 ton magnezyum kullanmaktadır [4]. Magnezyum alaşımları otomobillerde; tekerlekler, debriyaj gövdesi, koltuk kızıkları, kapı içi koruyucu kirişler, şanzıman gövdesi, iç kapı kolları, araç ön paneli, far mesnedi gibi parçalarda kullanılmaktadır [9].

Geçmişte havacılık sektörünü çok yoğun bir şekilde kullanılan magnezyum alaşımlarının günümüzde ise bu sektörde kullanımı azalmıştır. Günümüzde helikopterlerin şanzıman kutuları, koltukları ve pedallarında magnezyum alaşımları kullanılmaktadır [4].

Hafiflik ve küçük boyutlar, taşınabilir elektronik ve haberleşme cihazlarında istenilen özelliklerdir. Bu özellikler taşıma için gerekli yakıt ve enerjiyi azaltır. Ayrıca kullanıcılar tarafından istenilen hafif ve küçük cihazların üretimini sağlar. Bu sebeplerden dolayı magnezyum alaşımları elektronik ve haberleşme sektörlerinde yaygın bir şekilde kullanılır. Dizüstü bilgisayarlar, kameralar, cep telefonları, televizyonlar, elde taşınabilir elektronik cihazlar, dijital projektörler gibi cihazlarda magnezyum alaşımları kullanılmaktadır [1].

Magnezyum ve alaşımları düşük yoğunluk, yüksek spesifik dayanım, yüksek boyutsal kararlılığı gibi fiziksel ve mekaniksel özellikleri, geri kazanım özellikleri ve iyi işlenebilirlik özellikleri sayesinde havacılık, otomotiv, elektronik gibi alanlarda sıkça kullanılmaktadırlar. Fakat özellikle Cl^- iyonu bulunan ortamlardaki düşük korozyon dirençleri nedeniyle bu alanlardaki kullanımları kısıtlanmaktadır [10].

2.4 Magnezyum Alaşımlarının Korozyonu Ve Yüzey Koruma Yöntemleri

Magnezyum metalinin düşük korozyon direncinin temel iki sebebi vardır. Oda sıcaklığında hava ortamında magnezyumun yüzeyinde gri bir oksit filmi oluşur. Bu oksit yapı nem ile temas edince nötr ve asidik ortamlarda kararsız olan magnezyum hidroksite dönüşür. Asidik ve nötr pH ortamlarında magnezyum Mg^+ ve Mg^{2+} olarak çözünür ve bu reaksiyonu hidrojen gazının çıkışı takip eder. Sonuç olarak $Mg(OH)_2$

tabakası uzun süreli bir koruma sağlayamaz. Klorür, klorat, bromit veya sülfat gibi bu tabakayı kıran iyonlar sebebiyle koruyucu özelliği daha da düşer [4].

Çizelge 2.4’de görüldüğü gibi -2.37 V ($\text{Mg}^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Mg}$) gibi oldukça düşük elektronegatif potansiyele sahip olan magnezyumun galvanik korozyona yatkınlığı korozyon direncini düşüren bir diğer sebeptir. Daha yüksek elektronegatif potansiyele sahip empüriteler veya mikroyapıdaki farklı fazlar sonucu da galvanik korozyon gerçekleşebilir. Demir, nikel, bakır gibi empüriteler bu sebeple oldukça zararlıdır [4].

Çizelge 2.4 : 25°C’de Standart Elektrot Potansiyelleri [4].

Elektrot	Reaksiyon	Potansiyel, V
Au, Au^{3+}	$\text{Au}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Au}$	1.50
Pt, Pt^{2+}	$\text{Pt}^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Pt}$	1.20
Ag, Ag^+	$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$	0.80
Cu, Cu^{2+}	$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	0.34
H_2 , H^+		0.00
Sn, Sn^{2+}	$\text{Sn}^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Sn}$	-0.14
Ni, Ni^{2+}	$\text{Ni}^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ni}$	-0.25
Co, Co^{2+}	$\text{Co}^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Co}$	-0.28
Cd, Cd^{2+}	$\text{Cd}^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cd}$	-0.40
Fe, Fe^{2+}	$\text{Fe}^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$	-0.44
Cr, Cr^{2+}	$\text{Cr}^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cr}$	-0.74
Zn, Zn^{2+}	$\text{Zn}^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$	-0.76
Al, Al^{3+}	$\text{Al}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Al}$	-0.17
Mg, Mg^{2+}	$\text{Mg}^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Mg}$	-2.37
Na, Na^+	$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}$	-2.71
K, K^+	$\text{K}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{K}$	-2.92
Li, Li^+	$\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}$	-3.02

Magnezyum ve alaşımlarının korozyon direncini arttırmak bir yüzey modifikasyonuna ihtiyaç vardır. Bu amaçla plazma püskürtme, elektro kaplama, elektriksiz krom veya nikel kaplama işlemleri, anodik oksidasyon, kimyasal kaplama, fiziksel buhar biriktirme ve plazma anodik oksidasyon işlemleri gibi bir takım yüzey modifikasyon işlemleri kullanılmaktadır [1].

Elektrolit içerisinde anodik plazma-kimyasal reaksiyonu tekniğini kullanan mikro ark oksidasyon yöntemi oluşturduğu kalın, sert kristalin seramik yapılı koruyucu kaplamalar ile korozyon ve aşınmaya karşı önemli derecede direnç sağlamasıyla öne çıkan bir yöntemdir. MAO yöntemi ile altlık malzemelerinin yüzeyinde $150 \mu\text{m}$ ’ye kadar kalınlıklara sahip olan, 1500 HV0.025 değerine kadar sertliklerde, ek işleme gerek duymadan iyi derecede korozyon ve aşınma direnci gösteren kaplamalar elde

edilebilir. Ayrıca bu yöntemle üretilen kaplamaların ısı iletkenlikleri [$\sim 1 \text{ W/(mK)}$] ve elektrik iletkenlikleri ($\sim 10 \text{ V}/\mu\text{m}$) düşüktür. Magnezyum ve alaşımlarının akma, çekme dayanımı gibi mekanik özellikleri oluşturulan seramik tabakadan dolayı düşüş göstermez [1].

3. MİKRO ARK OKSİDASYON

3.1 Mikro Ark Oksidasyon İşleminin Tarihçesi

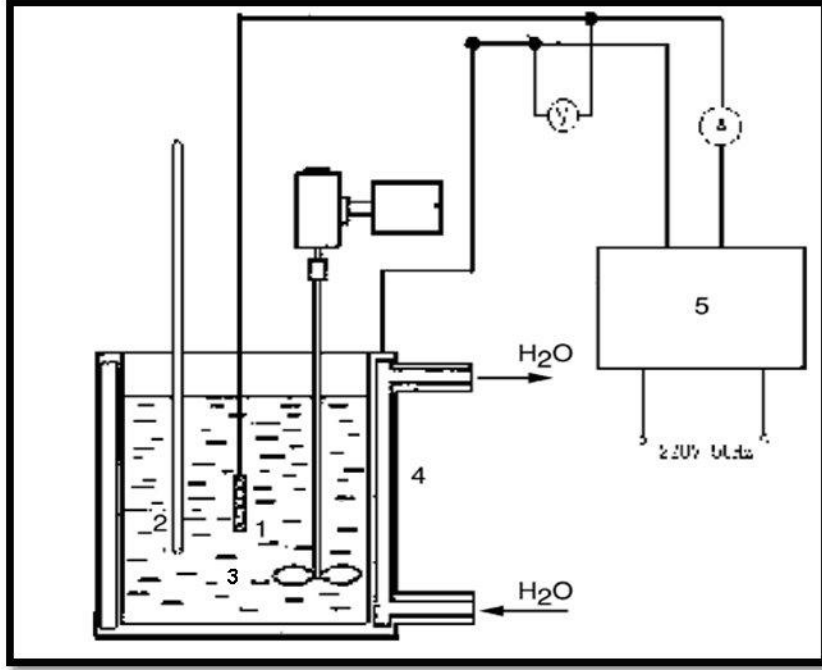
Elektroliz ile deşarj olayının 1880’lerde keşfedilmesi ve 1930’larda detaylı olarak araştırılmasına rağmen işlemin ilk pratik faydaları 1960’larda McNeill ve Gruss’un çalışmalarıyla fark edilmiştir. 1970 ve 1980’lerde Rusya’dan ve Almanya’dan sonrasında ise Amerika’dan ve Çin’den araştırmacıların çalışmaları ile bu teknik geliştirilmiş ve sanayide uygulama alanları bulmuştur [11]. Günümüzde bu güçlü yüzey mühendisliği teknolojisini lisanslı bir şekilde sunan firma sayısı oldukça sınırlıdır. Avrupa’dan Keronite ve AHC firmaları kendi proseslerini sırasıyla Keronite ve Kepla-Coat isimleriyle lisanslamışlardır. Son zamanlarda ise iki uluslararası şirket Chemetall ve EC² prosesiyle Henkel bu alanda varlıklarını açıklamışlardır. Bunun yanında şu anda aktif olmayan Fransız firması Mafratech ve İsrail firması Almag’ın da bu konuda çalışmaları vardır [12].

Mikro ark oksidasyon (MAO) işlemi, mikro plazma oksidasyon (micro-plasma oxidation), anodik kıvılcımlı elektroliz (anode spark electrolysis), plazma elektrolitik anot işlemi (plasma electrolytic anode treatment), plazma elektrolitik oksidasyon (plasma electrolytic oxidation), kıvılcımlı deşarj ile anodik oksidasyon (Anodischen Oxidation unter Funkenentladung) gibi farklı isimlerle de bilinen uygun maliyetli ve çevre dostu bir yüzey işlemidir [3, 11]. Plazma yardımcı anodik oksidasyon tekniğini kullanan bu yöntem ile Mg, Al, Ti, Nb, Zr, Ta, Hf ve alaşımları gibi altlık malzemelerin yüzeyinde kalın, sert, yoğun, koruyucu ve altlık ile güçlü bağlar oluşturan seramik kaplamalar elde edilebilir [3, 13]

3.2 Mikro Ark Oksidasyon İşlem Düzeneği ve Proses

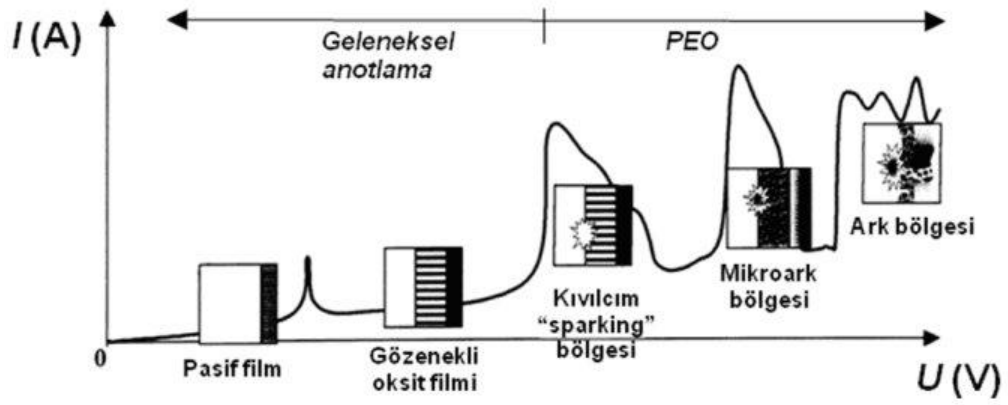
Mikro ark oksidasyon işlem düzeneği genellikle Şekil 3.1 de görüldüğü gibi güç kaynağı, elektrolit, soğutma sistemi, karıştırıcı, anot ve katottan oluşmaktadır [14]. Bu işlemde katot olarak genellikle su ile soğutulan, elektrolitin içine konulduğu paslanmaz çelik kaplar kullanılır. Anot olarak ise mikro ark oksidasyon işlemi

yapılacak numune kullanılır. Güç kaynağı olarak doğru akım, darbeli doğru akım, dengelenmemiş alternatif akım veya heteropolar darbeli akım güç kaynaklarından biri kullanılır [11].



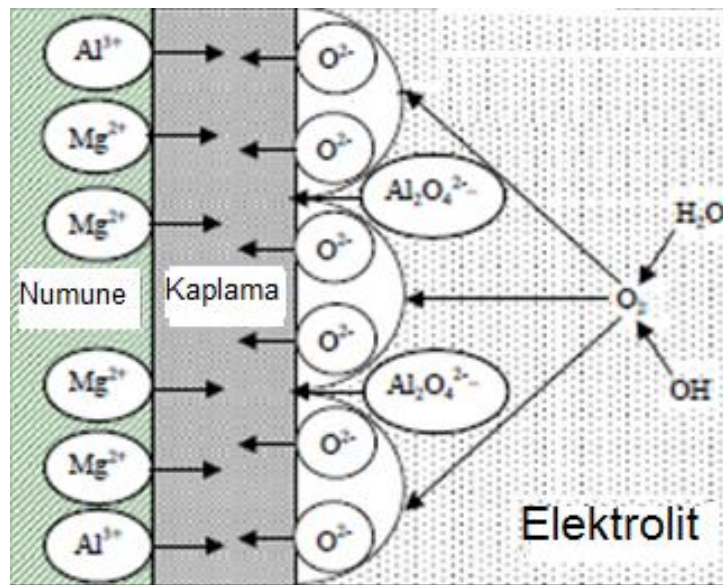
Şekil 3.1 : Mikro ark oksidasyon işlem düzeneği (1: Anot, 2: Katot, 3: Elektrolit, 4: Soğutma suyu, 5: Güç Kaynağı) [14].

Mikro ark oksidasyon işleminde elektrolit içine daldırılan numuneye negatif voltaj, katot olarak kullanılan malzemeye ise pozitif voltaj verilmesi ile numune yüzeyinde mikro arklar oluşturulur ve oksit bir kaplama elde edilir [15]. Mikro ark oksidasyon işleminin başlangıcında uygun bir elektrolit içerisinde, numune yüzeyinde ince, yalıtkan bir oksit tabakası hızlıca oluşur. Voltajın artırılması ve kritik bir voltaj değerinin geçilmesiyle, numune yüzeyindeki oksit tabakasının dielektrik yapısı bozulur (dielectric breakdown) ve kıvılcım deşarjlarıyla mikro ark oksidasyon işlemi gerçekleşir [16]. Şekil 3.2’de şematik olarak gösterildiği gibi işlemin ilk aşaması klasik anodik oksidasyon işlemi iken kritik voltaj değerinin aşılması ile mikro ark oksidasyon aşaması gerçekleşir.



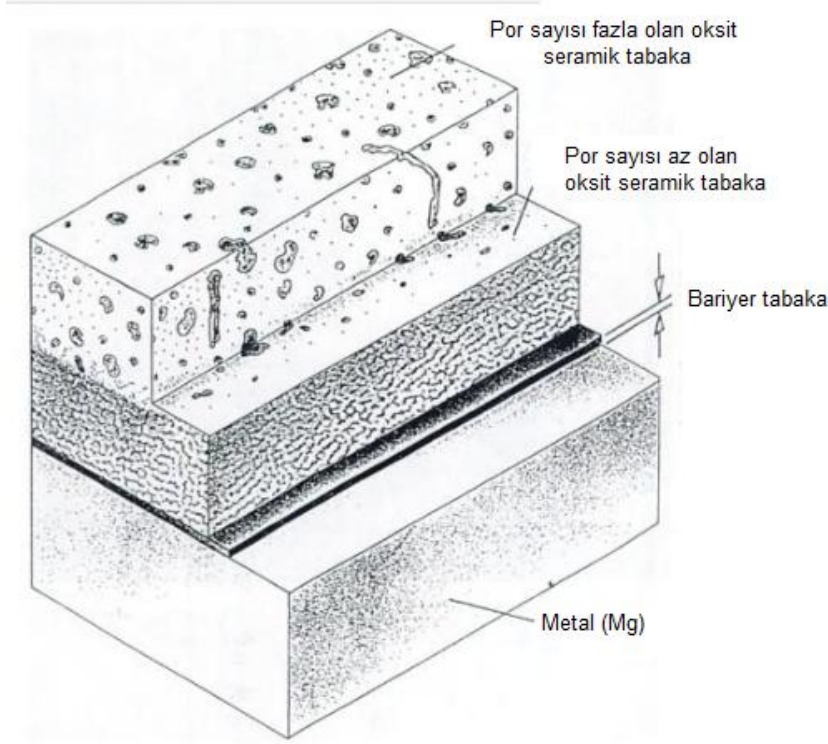
Şekil 3.2 : Elektrot yüzeyindeki dielektrik filmindeki akım-voltaj değişimi [17].

Mikro ark oksidasyon işleminde kaplama oluşumu üç adımda gerçekleşir. İlk adımda dielektrik kararlılığını kaybeden numune yüzeyindeki oksit tabakasındadeşarj kanalları oluşur. Bu kanallardaki malzeme, elektron çığı sonucu 10^4 K sıcaklarına kadar ısınabilir. Oluşan güçlü elektrik alan sayesinde anyonlar bu kanallar içine çekilir. Aynı zamanda numunedeki metal ve alaşım elementleri yüksek sıcaklık nedeniyle eriyerek bu kanallara girer ve oksitlenir. İkinci adımda oluşan bu metal oksitlerdeşarj kanallarından dışarı çıkar ve kaplama yüzeyinde elektrolit ile temas ederek o bölgedeki kaplama kalınlığını artırır. Son adımda isedeşarj kanalları soğur ve reaksiyon ürünleri kanal duvarlarında birikir. Bu işlem kaplama yüzeyinde farklı bölgelerde tekrarlanarak kaplama kalınlığı artar [16]. Örnek olarak Şekil 3.3’de görüldüğü gibi numuneden gelen Mg^{2+} ve Al^{3+} iyonları, elektrolitten gelen O^{2-} ve $Al_2O_4^{2-}$ gibi iyonlarıyla birleşerek kaplamayı oluşturur.



Şekil 3.3 : Elektrolit ve altlık iyonlarının hareketinin şematik gösterimi [18].

Mikro ark oksidasyon yöntemi ile üretilen seramik kaplamalar genellikle iki farklı yapıdan oluşur. Şekil 3.4’de görüldüğü gibi üstte por sayısı fazla olan tabaka oluşurken altta ise düşük por sayılı bir tabaka oluşur. Metal ile kaplama arasındaki bariyer tabakanın üzerinde yer alan alt tabaka korozyon direncini artırırken üst tabaka ise boya, vernik veya korozyon direncini geliştirmek için daha sonra yapılacak ek işlemler için altık oluşturur [1].



Şekil 3.4 : Mikro ark oksidasyon yöntemiyle oluşturulan kaplamanın şematik gösterimi [1].

3.3 Mikro Ark Oksidasyon İşleminin Uygulama Alanları

Mikro ark oksidasyon işlemi, şu anda kullanılan üretimi veya işlenmesi bakımından zor olan malzemelere getirdiği düşük ağırlık ve düşük maliyet alternatifi ile anotlama ve termal oksidasyon yöntemleriyle pek çok endüstri alanında kolayca rekabet edebilir. Mikro ark oksidasyon yöntemi ile üretilen kaplamaların mükemmel aşınma, korozyon, sürtünme ve termal özellikleri sayesinde mikro ark oksidasyon işleminin, hava-uzay endüstrisi, gaz/petrol endüstrisi, tekstil makineleri, biyomedikal endüstrisi, vakum mühendisliği, gemi inşa endüstrisi, kesme ve pres aletleri, makine endüstrisi, elektrik mühendisliği ve elektronik gibi alanlarda uygulamaları bulunmaktadır [11].

Biyomedikal endüstride, implant ve endoprotez olarak kullanılan titanyum alaşımlarının mikro ark oksidasyon işlemi ile biyouyumluğu artırılmıştır [11, 19]. Bıçak olarak kullanılan paslanmaz çeliklerin yerini MAO kaplanmış yüksek dayanımlı alüminyum alaşımları veya titanyum malzemeler olarak aletlerin ömrünü %160-200 artırılmış aynı zamanda %70'e kadar üretim maliyeti düşürülmüştür [11]

Gaz/petrol endüstrisinde, döner, dişli, dalgıç pompalarda, kilitleme bağlantıları ve vanalarında kullanılan paslanmaz çelik, sinterlenmiş seramiklerin yerini MAO kaplanmış Al-Mg alaşımları olarak parçaların üretim maliyetleri düşürülmüş, kullanım ömürleri artırılmıştır ve çeliklere göre ağırlık azaltılmıştır [11].

Elektrik mühendisliği ve elektronik alanında, elektrolitik kapasitörler ve soğutucularda kullanılan, anodik oksidasyon uygulanmış alüminyum alaşımları MAO uygulanmışlarla değiştirilerek malzemelerin üretim maliyetleri düşürülmüş, kapasiteleri artırılmış ve aynı zamanda ısı transferi özellikleri geliştirilmiştir [11].

Mikro ark oksidasyon yöntemiyle oluşturulan kaplamanın üstün özellikleri sayesinde diğer endüstrilerde kullanılan anodik oksidasyon (anotlama) veya termal oksidasyon yapılmış alüminyum alaşımları, magnezyum alaşımları, titanyum alaşımları veya paslanmaz çelik malzemelerin yerine MAO uygulanmış Mg, Ti, Al alaşımları kullanılarak benzer avantajlar sağlanmıştır [11].

4. MAGNEZYUM VE ALAŞIMLARININ MİKRO ARK OKSİDASYONU

Magnezyum ve alaşımlarının mikro ark oksidasyonu literatürde sıkça çalışılan bir konudur. Magnezyum ve alaşımlarının ilgi çekici özellikleri bu malzemelerin kullanımını cazip hale getirmesine rağmen düşük korozyon ve aşınma dirençleri kullanımlarını kısıtlamaktadır. Mikro ark oksidasyon yöntemi ile bu malzemelerin yüzeyinde korozyona ve aşınmaya dirençli kaplamalar üretilebilir [20].

Mikro ark oksidasyon işlemi ile oluşturulan kaplamanın özelliklerini etkileyen pek çok parametre vardır. Kaplamanın özellikleri genel olarak altlık malzemesine, elektriksel parametrelere ve elektrolit parametrelerine bağlıdır. Mikro ark oksidasyon işleminde kullanılan elektrolit bileşimi kaplama özelliklerini önemli derecede etkiler. Elektrolitte de bulunan iyonlar kaplama yapısına girerek kaplamaların yapısal ve morfolojik özellikleri değiştirirler. Magnezyum alaşımlarının MAO işleminde elektrolit olarak çoğunlukla silikat veya fosfat bazlı, bazik karakterli çözeltiler kullanılır.

MAO işleminde kullanılan güç kaynağının çeşidi, numuneye uygulanan voltaj-akım yoğunluğu değerleri, kullanılan frekans ve vuruş oranı (duty cycle) değerleri gibi elektriksel parametreler oldukça önemlidir. Frekans değeri dalgalı akım/voltaj modu kullanılan sistemlerde 1 saniyede gerçekleşen vuruş sayısını belirtirken. Vuruş oranı değeri 1 dalga periyot süresi içerisindeki iş yapan sürenin toplam 1 dalga periyoduna oranını belirtmektedir. Elektriksel parametreler ile numuneler üzerinden geçirilen enerjiler değiştirilmekte ve bu değişikliklerden MAO işleminde oluşan deşarj kanalları ve gerçekleşen deşarj mekanizması etkilenmektedir. Bu sayede MAO işlemi ile oluşturulan kaplamaların özellikleri elektriksel parametrelerin değişmesi ile önemli farklılıklar göstermektedir. Literatürde bu parametreler ile ilgili pek çok çalışma yapılmıştır.

Chang ve arkadaşları [21], alternatif kare dalga güç kaynağı kullanarak AZ91D kalite magnezyum alaşımına sabit darbeli voltaj modunda MAO işlemi uygulamış ve elektriksel parametrelerin etkisini incelemiştir. Bu çalışmada dört farklı voltaj (100 V, 120 V, 140 V ve 160 V), frekans (500 Hz, 1000 Hz, 1500 Hz ve 2000 Hz) ve

vuruş oranı (0.1, 0.4, 0.6 ve 0.9) değerleri kullanılarak yapılan kaplamaların morfolojik özellikleri ve korozyon dirençleri incelenmiştir. Yapılan deneyler sonucunda voltaj ve vuruş oranı değerlerinin değişiminin benzer etki gösterdiği ve bu iki parametre arttıkça kaplama kalınlığının ve porozitenin arttığı görülmüştür. Kaplama kalınlığı artışı korozyon direncini artırmasına rağmen porozitedeki artış sebebiyle voltaj ve vuruş oranı değerlerindeki artışın optimum bir değerden sonra korozyon direncini düşürdüğü gösterilmiştir. Frekans değerindeki artışın ise poroziteyi düşürdüğü ve bu sayede korozyon direncini arttırdığı gösterilmiştir.

Srinivasan ve arkadaşları [22], AM50 kalite magnezyum alaşımına üç farklı frekans değerlerinde MAO işlemi uygulamış, yapılan morfolojik incelemeler ve korozyon deneyleriyle oluşturulan kaplamalar karşılaştırılmıştır. 10 Hz, 100 Hz ve 1000 Hz frekans değerlerinde 15 dakika süreyle yapılan kaplama işlemlerinde fosfat bazlı bir elektrolit kullanılmış ve frekans değerinin artmasıyla kaplama kalınlığı ve yüzey pürüzlülüğü değerlerinin azaldığı görülmüştür. Frekans değeri azaldıkça her bir vuruşta uygulanan enerjinin artmasıyla sadece kaplama büyüme hızının artmadığı aynı zamanda kaplamanın daha iyi sinterlendiği ve bunun yanında güçlü plazma kimyasal reaksiyonlar ile yüksek frekans değerlerinde oluşmayan, elektrolitten gelen kimyasalların oluşturduğu fazlar gözlenmiştir. Yapılan korozyon deneyleri sonucunda frekans değerini artmasıyla korozyon direncinin düştüğü görülmüştür. Frekans değeri azalması ile kaplama kalınlığı artışının ve farklı fazların oluşumunun korozyon direncini arttırdığı gösterilmiştir.

Srinivasan ve arkadaşları [23], AM50 kalite magnezyum alaşımına doğru akım güç kaynağı ile üç farklı akım yoğunluğu değerlerinde MAO işlemini uygulamış ve yapılan morfolojik incelemeler ve korozyon deneyleriyle oluşturulan kaplamalar karşılaştırılmıştır. 15, 75, 150 mA.cm⁻² akım yoğunluğu değerlerinde 15 dakika süreyle yapılan kaplama işlemlerinde silikat bazlı bir elektrolit kullanılmış ve akım yoğunluğunun artmasıyla kaplama kalınlığı ve yüzey pürüzlülüğü değerlerinin arttığı görülmüştür. Yapılan kesit incelemelerinde akım yoğunluğu arttıkça kaplamada oluşan çatlak ve porozitenin de arttığı görülmüştür. Yapılan korozyon deneyleri sonucunda akım yoğunluğunun artmasıyla korozyon direncinin azaldığı görülmüştür. Akım yoğunluğun artmasıyla kaplama kalınlığı artmasına rağmen oluşan çatlaklar ve porlar korozyon direncini düşürdüğü gösterilmiştir. Daha sonrasında, 150 mA.cm⁻² akım yoğunluğu değerinde 2 ve 5 dakika sürelerde MAO işlemleri yapılmış ve işlem

süresinin etkisi incelenmiştir ve sürenin azalmasıyla kaplamada oluşan çatlakların azaldığı ve korozyon direncinin arttığı gösterilmiştir.

Hussein ve arkadaşları [3], AJ62 kalite magnezyum alaşımına uygulanan MAO işleminde farklı akım modlarının etkisini incelemiştir. Sodyum aluminat bazlı elektrolit kullanılan bu çalışmada tek kutuplu ve çift kutuplu olmak üzere iki farklı akım modu kullanılmıştır. Toplam 45'er dakika süren MAO işlemlerinde tek kutuplu modda, 1^+ A sabit değerindeki pozitif akım $400 \mu\text{s}$ (T_{on}^+), bekleme süresi (T_{off}^+) ise $100 \mu\text{s}$ olarak uygulanmıştır. Çift kutuplu modda ise farklı üç işlem yapılmıştır. Bu üç işlemde de pozitif akım değeri 1^+ A , pozitif akım uygulama süresi $400 \mu\text{s}$ olarak uygulanırken negatif voltaj (0.9, 0.7 ve 0.5A), negatif uygulama süresi (400, 600, 600 μs) ve bekleme süreleri ($T_{\text{off}}^+ - T_{\text{off}}^-$; 100-100, 200-100, 100-100 $\mu\text{s} - \mu\text{s}$) değiştirilmiştir. Yapılan yüzey morfolojisi ve kaplama kesit analizleri sonucunda tek kutuplu mod kullanılarak oluşturulan kaplamada yoğun porozite ve mikro çatlaklar gibi yapısal hatalar gözlenmiştir. Bunun yanında çift kutuplu mod kullanılarak yapılan kaplamaların az hataya sahip yoğun ve kalın bir alt tabaka ve ince poröz bir üst tabakadan oluştuğu gözlenmiştir. Optik emisyon spektroskopisi kullanılarak yapılan plazma sıcaklık ölçümlerinde tek kutuplu MAO işleminde sıcaklığın, çift kutuplu işlemlere göre daha yoğun bir salınım gösterdiği, daha yüksek değerle çıktığı ve sıcaklık ortalamasının daha fazla olduğu görülmüştür. Yapılan korozyon deneyleri sonucunda çift kutuplu MAO işlemleriyle üretilen kaplamaların korozyon dirençlerinin birbirine yakın olduğu, tek kutuplu işlemle üretilen kaplamanın korozyon direncinin ise oldukça düşük olduğu ve kaplama yapılmamış alaşımın direnci yakın olduğu gösterilmiştir. Bu sonucun nedeni olarak çift kutuplu işlemlerde oluşan oksit yapısının soğuması için gerekli sürenin var olması ve uzun sinterleme süreleri sayesinde minimum poroziteye sahip kalın ve sert kaplamaların oluşturabilmesi gösterilmiştir.

Literatürde yapılan çalışmalarda MAO işlemiyle oluşturulan kaplamanın korozyon direnci için optimum işlem parametreleri farklılıklar göstermektedir. Bunun nedeni MAO işleminde pek çok parametrenin etkin olmasıdır. İşlem parametreleri farklılıklar göstermesine rağmen korozyon direncini artırmak için oluşturulmak istenen kaplama yapısı belirlidir. Düşük por yoğunluğu, düşük por boyutu ve düşük mikro çatlak sayısı istenilen özelliklerdir.

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada AZ91 kalite magnezyum alaşımına mikro ark oksidasyon işlemi uygulanmış ve bu yöntemle oluşturulan oksit tabakasına farklı pozitif/negatif voltaj uygulama süreleri, farklı frekans ve vuruş oranı (duty cycle) değerlerinin etkisi incelenmiştir.

Sonrasında yapılan karakterizasyon çalışmaları ile, optimum işlem parametreleri belirlenmeye çalışılmıştır. İzleyen bölümlerde, deneysel çalışmaların detayları verilmektedir.

5.1 Mikro Ark Oksidasyon İşlemi

Mikro ark oksidasyon işlemleri öncesinde, 10 mm çapında ve 6 mm yüksekliğindeki numuneler 500 – 1200 meş aralığındaki SiC zımparalarla zımparalanmış, daha sonra saf su ile yıkanarak temizlenmiş ve işleme hazır hale getirilmiştir.

Mikro ark oksidasyon işlemlerinde, 30 kW kapasiteli güç kaynağına sahip bir mikro ark oksidasyon ünitesi kullanılmıştır. Kare dalga uygulayabilen ve çift kutup prensibine göre çalışan bu cihazda, voltaj ve akım kontrollü işlemler yapılabilirken uygulanan pozitif/negatif voltaj ve akım değerleri ile bu değerlerin uygulanma süreleri değiştirilebilmektedir.

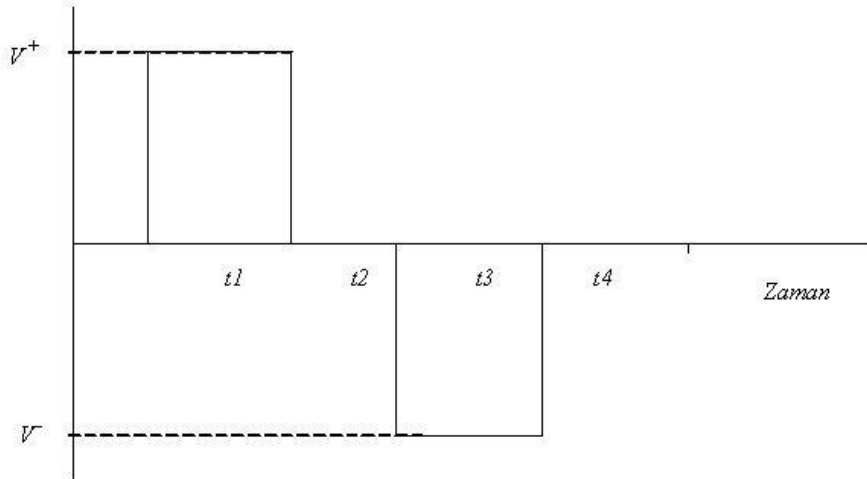
Mikro ark oksidasyon işlemleri, pH değeri 12-13 ve iletkenliği 13-14 mS/cm olarak ölçülen, KOH, KF, Na₂SiO₃ içeren sulu bir bazik çözelti içerisinde ve sabit voltaj modunda gerçekleştirilmiştir. İşlemlerde pozitif voltaj (V⁺) 500 V, negatif voltaj (V⁻) ise 100 V olarak esas alınmıştır. Toplam işlem süresinin 5 dakika olarak uygulandığı mikro ark oksidasyon işlemlerinde, farklı pozitif/negatif voltaj uygulama süreleri, frekans ve vuruş oranı (duty cycle) değerleri kullanılmıştır. Harici bir soğutucu kullanılarak elektrolit sıcaklığı işlem süresince 30°C'nin altında tutulmuştur.

Uygulan farklı pozitif/negatif voltaj uygulama süreleri, frekans ve vuruş oranı değerleriyle optimum parametreler belirlenmeye çalışılmıştır. Bu çalışmada kullanılan pozitif/negatif voltaj uygulama süreleri, frekans ve vuruş oranı değerleri

Çizelge 5.1’de verilmiştir. Bu çizelgede t^+ değeri pozitif voltaj uygulama süresini, t^- değeri negatif voltaj uygulama süresini, $t^{nötr}$ değeri ise pozitif ve negatif voltaj değerleri arasındaki voltajın sıfır olduğu bekleme süresini temsil etmektedir. Şekil 5.1 ‘de dalga formunda voltaj uygulamasının şematik gösterimi verilmiştir. Bu şekilde t_1 süresi t^+ süresini, t_3 süresi t^- süresini, t_2 ve t_4 süreleri ise $t^{nötr}$ süresini göstermektedir.

Çizelge 5.1 : Kullanılan pozitif/negatif voltaj uygulama süreleri, frekans ve vuruş oranı değerleri.

$t^+, \mu s$	$t^{nötr}, \mu s$	$t^-, \mu s$	Frekans, Hz	Vuruş Oranı
1000	200	9000	96	0.96
3000	200	9000	81	0.97
6000	200	9000	65	0.975
9000	200	9000	54	0.98
9000	200	6000	65	0.975
9000	200	3000	81	0.97
9000	200	1000	96	0.96
1000	900	1000	263	0.5
100	900	100	500	0.1



Şekil 5.1 : Dalga formunda voltaj uygulanmasının şematik olarak gösterimi [21].

5.2 Karakterizasyon Çalışmaları

Numune yüzeylerinin karakterizasyonu, makro ve mikro yüzey incelemeleri, kesit incelemeleri, X ışınları analizi (XRD), yüzey pürüzlülüğü ölçümleri, kaplama kalınlık ölçümleri, sertlik ölçümleri, çizik testleri ve korozyon testleri ile yapılmıştır.

Numune yüzeylerinin yüzey ve kesit incelemeleri, EDS donanımlı HITACHI TM-1000 taramalı elektron mikroskobunda (SEM) yapılmıştır.

X-ışını difraksiyonu (XRD) incelemeleri, CuK α tüp kullanan GBC MMA 027 model X-ışını difraktometresinde 28.5 mA, 35 kV güç değerlerinde ve BrukerTM D8 Advance model X-ışınları cihazında 40 mA ve 40 kV güç değerlerinde, 20 – 90° arasında 0.2° artışlarla taranarak gerçekleştirilmiştir.

Yüzey pürüzlülüğü ölçümleri, Veeco Dectac 6000M marka profilometrede 5 mg yük altında, numune yüzeylerinde 2000 μ m mesafe taranarak gerçekleştirilmiştir.

Kaplama kalınlık ölçümleri Eddy current prensibine göre çalışan Fischer Dualscope MP20E-S marka kaplama kalınlık ölçüm cihazı ile yapılmıştır ve kesit incelemeleri ile desteklenmiştir.

Sertlik ölçümleri, Shimadzu HVM-2 marka mikro sertlik cihazında 100 g yük kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Mikrosertlik ölçümleri, kaplama kesitinde gerçekleştirilmiş ve kaplama içinde farklı bölgelerden ölçümler alınarak kaplamaların ortalama sertlik değerleri belirlenmiştir.

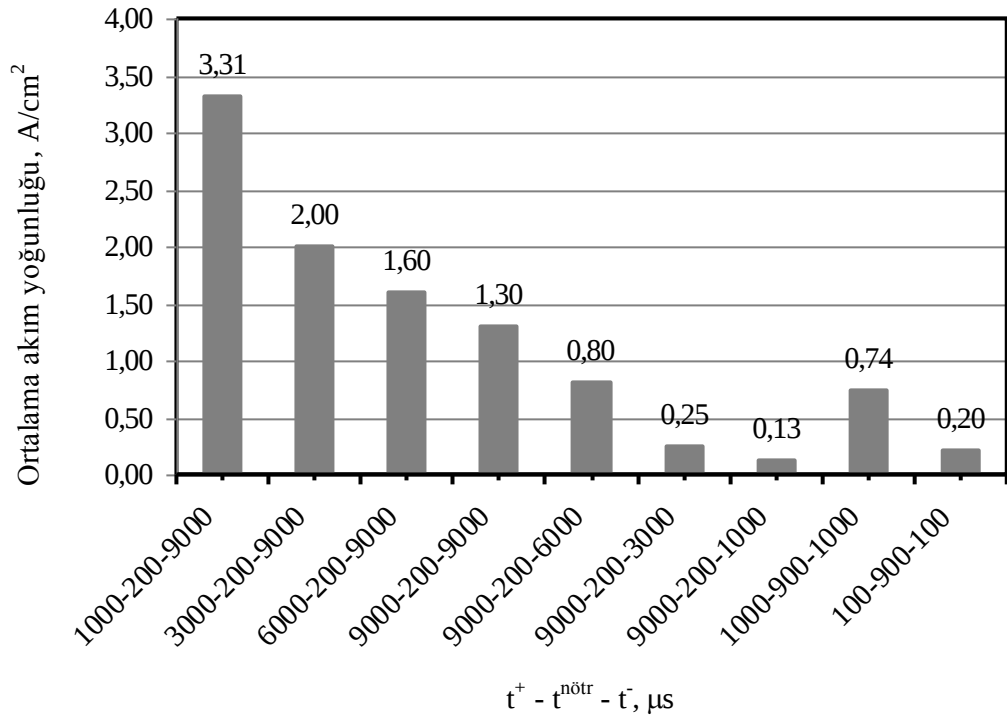
Çizik testleri CSM ultra mikro sertlik cihazında özel çizik testi aparatı kullanılarak, 2mm/dak hızında ve sabit ivmeyle 0.05-20 N aralığında artan yük ile gerçekleştirilmiştir. Numunelerde oluşturulan 2 mm'lik çizikler optik ve taramalı elektron mikroskoplarında incelenmiştir.

Elektrokimyasal polarizasyon ölçümleri için Gamry Reference 600TM Potentiostat cihazı ve Gamry FrameworkTM, Gamry Echem AnalystTM yazılımları kullanılmıştır. Deneyler %3.5 NaCl çözeltisinde, platinin karşıt elektrot, doymun kalomel elektrotun (SCE) referans elektrot ve numunenin çalışan elektrot olduğu üç elektrotlu bir hücrede gerçekleştirilmiştir. Potensiyodinamik polarizasyon testleri açık devre potansiyeline göre -0.5 ve 2 V aralığında 1 mV/s tarama hızıyla gerçekleştirilmiştir.

6. DENEYSEL SONUÇLAR VE İRDELEMELER

6.1 Pozitif/Negatif Voltaj Uygulama süresinin Akım Yoğunluğuna Etkisi

Mikro ark oksidasyon işlemleri sırasında anot malzeme olan AZ91 magnezyum alaşımının ortalama akım yoğunluğu değerleri ölçülerek negatif/pozitif voltaj uygulama süresine bağlı olarak değişimi Şekil 6.1’de verilmiştir.



Şekil 6.1 : Pozitif/negatif voltaj süreleri ve akım yoğunluğu ilişkisi.

Şekil 6.1’de görülen ortalama akım yoğunluğu değerleri, 5 dakikalık işlem boyunca numunelerden geçen akım değerlerinin ortalaması olarak verilmiştir. Uygulanan sabit voltaj değerleri gereken kritik voltaj değerinden fazla olması nedeniyle tüm numunelerde MAO işlemi gerçekleşmiştir. Şekil 6.1’e bakıldığında, genel olarak negatif voltaj uygulama süresinin, pozitif voltaj uygulama süresine oranının arttıkça akım yoğunluğu değerlerinde artış görülmektedir.

Bunun yanında negatif voltaj uygulama süresinin, pozitif voltaj uygulama süresine oranının 1 olarak aynı olduğu 3 numunede (9000-200-9000, 1000-900-1000 ve 100-

900-100), vuruş oranı değerin azalmasıyla ve frekans değerin artmasıyla akım yoğunluğu değlerinde azalma gözlenmiştir.

Srinivasan ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada [23], AM50 magnezyum alaşımına doğru akım güç kaynağı ile 15, 75, 150 mA.cm⁻² olmak üzere 3 farklı akım yoğunluğunda MAO işlemleri uygulanmıştır. Bu çalışmada akım yoğunluğun artışıyla kaplama kalınlığının arttığı, fakat yüzeyde ve kaplama kesitinde oluşan mikro çatlakların da artmasıyla numunelerin korozyon direncinin düştüğü belirtilmiştir.

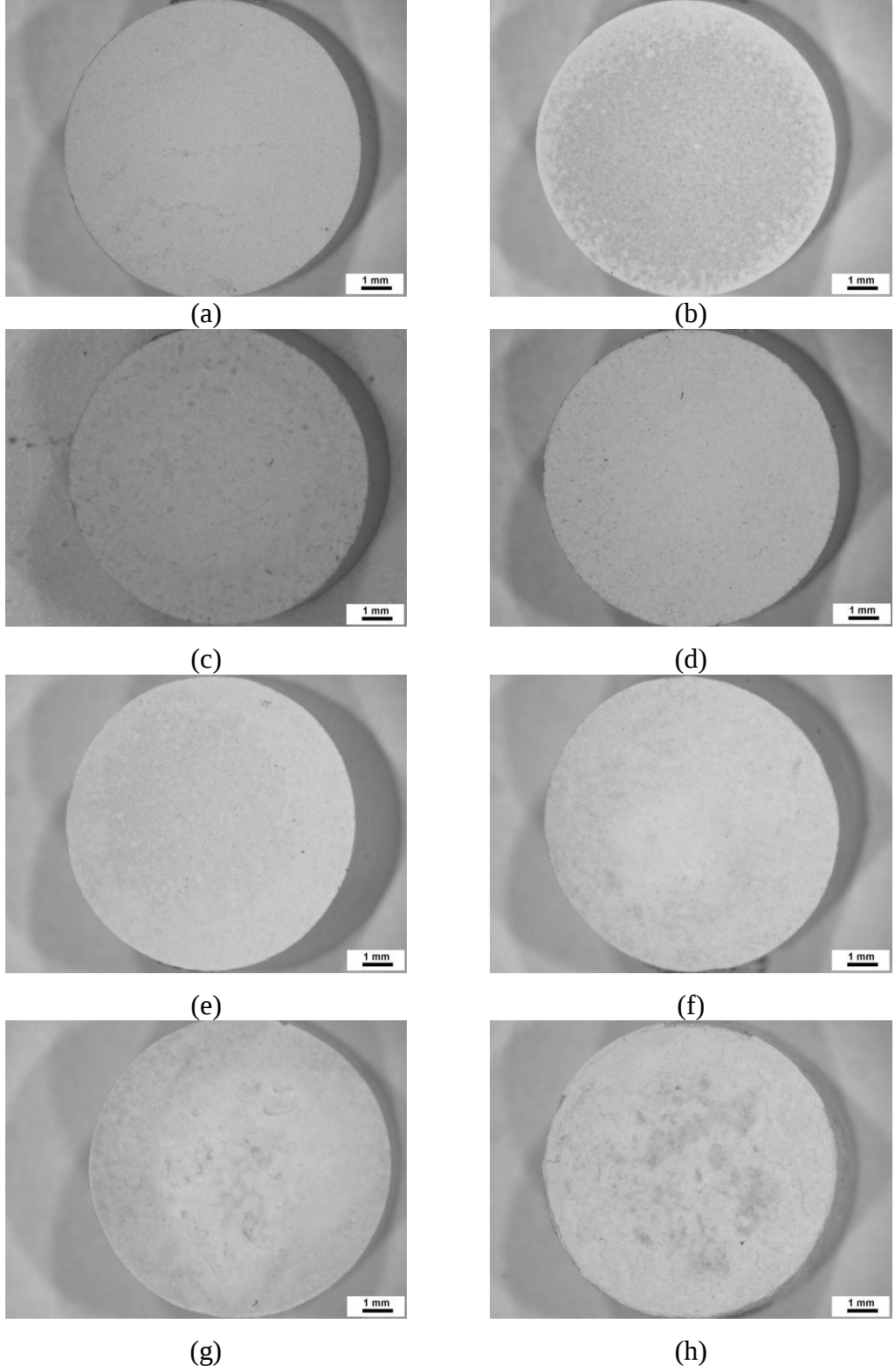
Yang ve arkadaşları [24], 500 Hz frekans değinde 3, 4 ve 5 A/dm² akım yoğunluğu değlerinde 3 farklı MAO işlemleri uygulamışlardır. Bu çalışmada akım yoğunluğunun artmasıyla yüzeyde oluşan por sayının artığı, por boyutunun ise azaldığı gözlenmiştir. Bu nedenle akım yoğunluğunun artmasıyla korozyon direncinin de artığı belirtilmiştir.

Literatürde bulunan akım yoğunluğuyla ilgili çalışmalarda farklı sonuçlar olduğu görülmektedir. Bunun nedeni MAO işleminde kullanılan güç kaynağı çeşidi, frekans, vuruş oranı, elektrolit bileşimi gibi diğer parametrelerin etkisidir.

6.2 Yüzey Ve Kaplama Kesit İncelemeleri

6.2.1 Yüzey incelemeleri

Farklı pozitif/negatif voltaj uygulama süreleri ile MAO işlemi uygulanan 10 mm çapa sahip numunelerin makro görünümüleri Şekil 6.2’de verilmiştir. Numunelerin makro görüntüleri karşılaştırıldığında negatif voltaj uygulama süresinin artmasıyla numune yüzeylerinde oluşan bölgesel bozulmaların arttığı gözlenmektedir. Pozitif voltaj uygulama süresinin, negatif voltaj uygulama süresinden büyük ve eşit olduğu durumlarda numunelerde genellikle homojen bir yüzey gözlenirken, negatif voltaj uygulama süresinin, pozitif voltaj uygulama süresinden fazla olması durumunda numune yüzeylerinde belirli bölgelerde büyük boyutlu bozunmalar gözlenmiştir. Şekil 6.1’deki ortalama akım yoğunluğunun voltaj uygulama süresiyle değişimi incelendiğinde, negatif voltaj uygulama süresindeki artış ile akım yoğunluğunun da arttığı görülmektedir. Akım yoğunluğundaki bu artış numunelerden geçen enerjiyi arttırarak yüzeyde gözle görülebilir bozulmalara sebep olmaktadır.



Şekil 6.2 : Farklı pozitif/negatif voltaj uygulama süreleri ile MAO işlemi uygulanan numunelerin makro görüntüleri (t_+ - $t^{\text{hötr}}$ - t_-). (a), 100-900-100, (b) 1000-900-1000, (c) 9000-200-1000, (d) 9000-200-3000, (e) 9000-200-6000, (f) 9000-200-9000, (g) 6000-200-9000, (h) 3000-200-9000.

Farklı pozitif/negatif voltaj uygulama süreleri ile MAO işlemi uygulanan numunelerin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri Şekil 6.3’de verilmiştir. Taramalı elektron mikroskobu fotoğraflarından, mikro ark oksidasyon sonrası incelenen numunelerin tamamında, mikro ark oksidasyon işleminin bir karakteristiği olan poröz yüzey morfolojisinin oluştuğu, por boyutu ve sayısının ise işlem koşullarına bağlı olarak değiştiği görülmektedir.

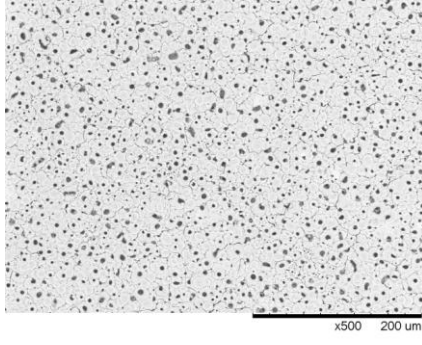
Por sayısının en fazla olduğu numune, 100-900-100 olarak tanımlanan, en yüksek frekansta ve en düşük vuruş oranı değerinde mikro ark oksidasyon uygulanan numunedir. Aynı pozitif voltaj uygulama süresi değerlerinde mikro ark oksidasyon uygulanan numuneler (9000-200-1000, 9000-200-3000, 9000-200-6000 ve 9000-200-9000) incelendiğinde, pozitif voltaj uygulama süresinin, negatif voltaj uygulama süresine oranı arttıkça yüzeylerde oluşan por boyutunun arttığı, por sayısının ise azaldığı görülmektedir. Bunun sebebi kare dalgaının bir periyodunda negatif voltaj uygulama süresi ile pozitif voltaj uygulama süresi arasındaki farkın fazla olmasıyla enerji dengesinin sağlanamaması ve pozitif voltaj uygulama süresinin fazla olması nedeniyle deşarj kanallarının belirli noktalarda oluşması ve deşarj mekanizmasının yeni kanallar oluşturmadan ilk oluşan kanallardan devam etmesi olarak yorumlanabilir. Negatif voltaj uygulama süresinin pozitif voltaj uygulama süresine oranı artmasıyla deşarj mekanizması dengelenmiş ve oluşan deşarj kanalları yani porlar küçülerek yüzeye homojen bir şekilde yayılmışlardır [25]. Bu homojen yapılar özellikle 100-900-100 ve 9000-200-9000 numunelerinde görülmektedir. Negatif voltaj uygulama süresi, pozitif voltaj uygulama süresinden fazla olan numuneler (6000-200-9000 ve 3000-200-9000) incelendiğinde yüzeyde bölgesel bozulmaların meydana geldiği görülebilir. Söz konusu iki numunede iki farklı tabaka görülmektedir. Yüzeydeki çatlaklar ve kırılmalar sonucu alt tabaka ortaya çıkmıştır. Bu iki numunenin üst tabakaları az ve küçük porlu olmak üzere birbirlerine benzerken, alt tabakaları ise birbirlerinden farklıdır. 6000-200-9000 numunesinde alt tabakada oldukça düşük por sayısı ve boyutu mevcut iken 3000-200-9000 numunesinin alt tabakasında por yoğunluğu yüksektir ve oluşan porların boyutları büyüktür. Bu iki numunenin MAO işleminde akım yoğunluğu değerlerinin fazla olması yüzeyden geçen enerjiyi artırarak yüzeylerinin homojenliğini bozmuş ve üst tabakalarında kırılmalara sebep olmuştur. MAO işleminde oluşturulan oksit yapı işlem süresince yüksek enerji ve sıcaklık sonucu ergime ve elektrolit ile temas ederek

soğuma olayları döngüsündedir. Bu nedenle numune yüzeylerinde termal şoklar oluşur. Akım yoğunluğunun fazla olması numunelerin yüzeylerindeki sıcaklığı ve termal şokları artırmıştır ve oluşan mikro çatlakları büyötmüştür.

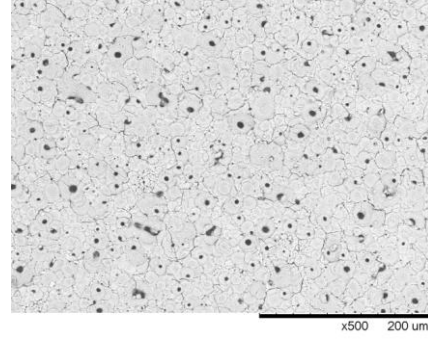
MAO işleminde ortaya çıkan deşarj kanalları nedeniyle oluşan bu poröz yapı işlem parametrelerine göre farklılıklar göstermektedir. Çift kutuplu uygulanan MAO işlemlerinde, anoda voltaj uygulandığı aktif sürede yüksek sıcaklık nedeniyle ergiyen oksitler deşarj kanallarından dışarıya atılırken, negatif voltaj uygulama ve bekleme sürelerinde oksit yapı soğur ve katılaşıır. Aynı zamanda katodik akım/voltaj bileşeni artırılmasıyla pozitif fazda gerçekleşen kuvvetli deşarjlar bastırılır [3].

Farklı pozitif/negatif voltaj süreleri ile MAO işlemi uygulan numunelerin ortalama yüzey pürüzlölüğü değeri Şekil 6.4’de verilmiştir. Genel olarak kaplama kalınlığının artmasıyla yüzey pürüzlölük değeri de artmıştır. 3000-200-9000 ve 6000-200-9000 numunelerinin yüzeylerinde oluşan kırılmalar bu numunelerin yüzey pürüzlölüğü değeriinin oldukça yüksek çıkmasına neden olmuştur

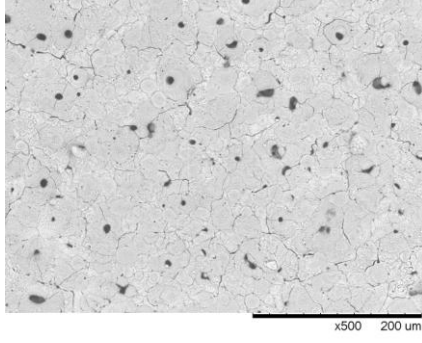
Srinivasan ve arkadaşları [23], AM50 magnezyum alaşımına uyguladıkları MAO işleminde akım yoğunluğunun etkisini incelemiş ve akım yoğunluğunun artması ile yüzey pürüzlölüğü ve kaplama kalınlığı değeriinin arttığını göstermişlerdir.



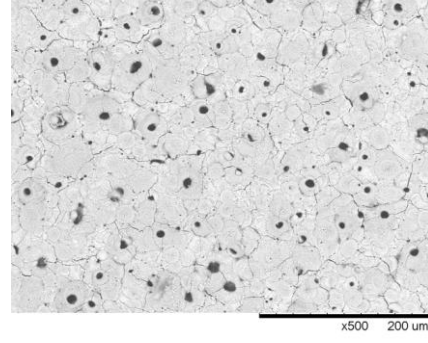
(a)



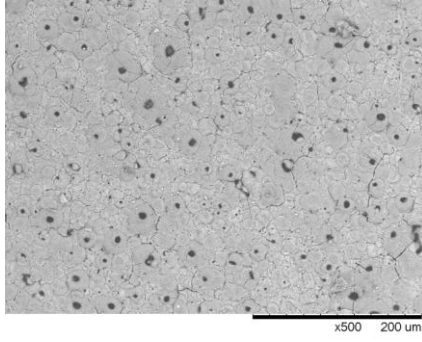
(b)



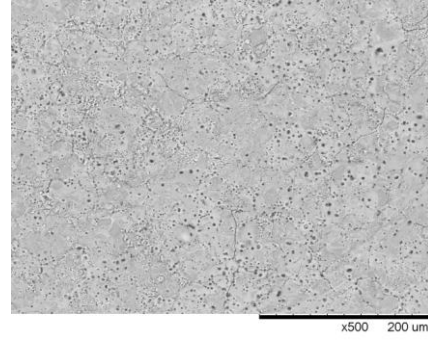
(c)



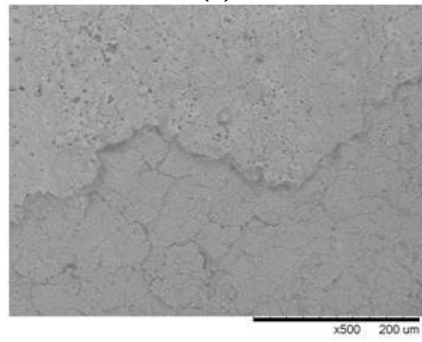
(d)



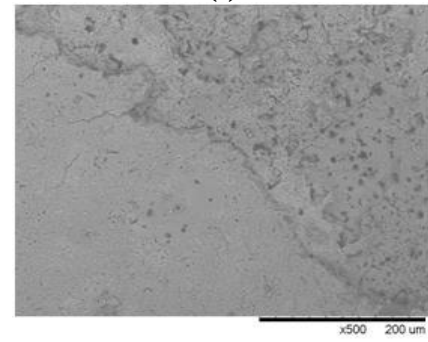
(e)



(f)

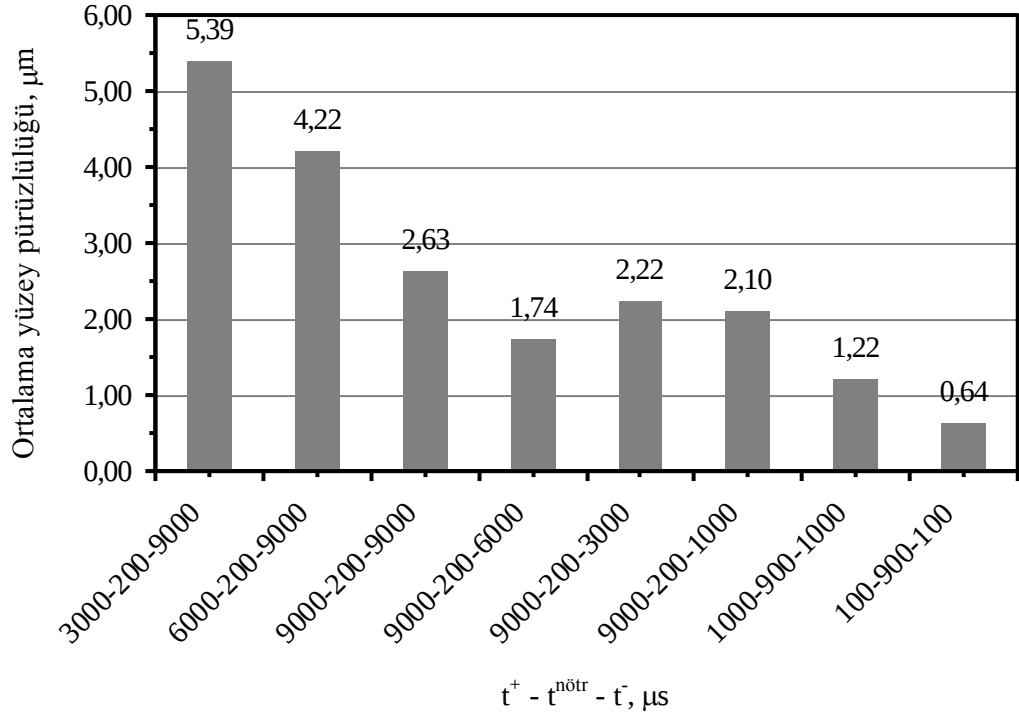


(g)



(h)

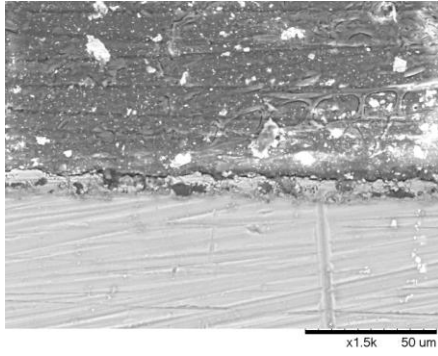
Şekil 6.3 : Farklı pozitif/negatif voltaj uygulama süreleri ile MAO işlemi uygulanan numunelerin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri ($t_+ - t^{h\ddot{o}tr} - t_-$). (a), 100-900-100, (b) 1000-900-1000, (c) 9000-200-1000, (d) 9000-200-3000, (e) 9000-200-6000, (f) 9000-200-9000, (g) 6000-200-9000, (h) 3000-200-9000.



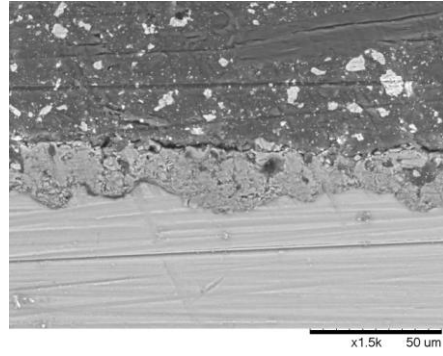
Şekil 6.4 : Farklı pozitif/negatif voltaj uygulama süreleri ile MAO işlemi uygulanan numunelerin yüzey pürüzlülüğü değerleri.

6.2.2 Kaplama kesit incelemeleri

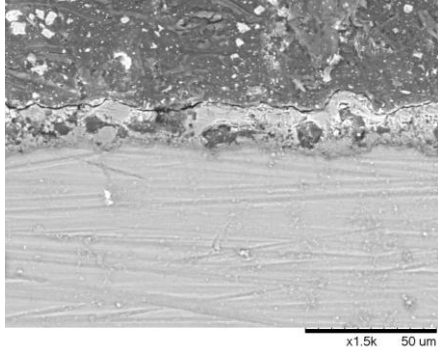
Farklı pozitif/negatif voltaj uygulama süreleri ile MAO işlemi uygulanan numunelerin kesitinin taramalı elektron mikroskobu fotoğrafları Şekil 6.5’de verilmiştir. Söz konusu fotoğraflardan, kaplama tabakası ile altlık malzeme arasında herhangi bir süreksizlik bulunmadığı, ancak kaplama - numune ara yüzeyinin dalgalı bir yapıda olduğu ve kaplama kalınlığının genel olarak 10-90 μm arasında değiştiği görülmektedir.



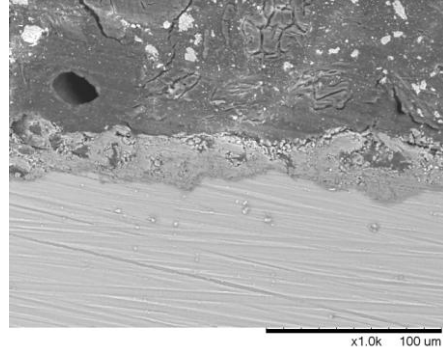
(a)



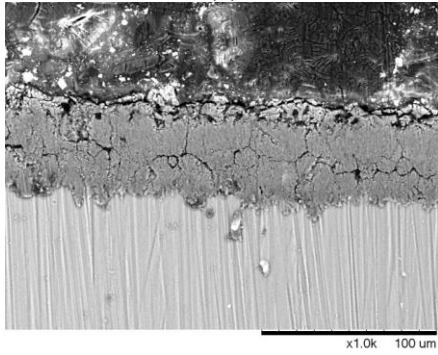
(b)



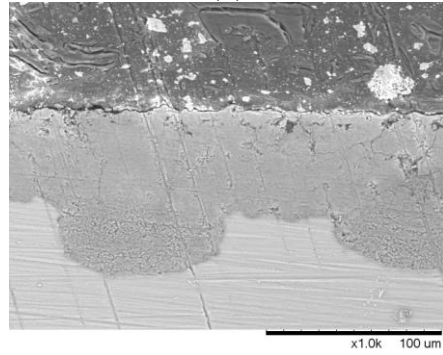
(c)



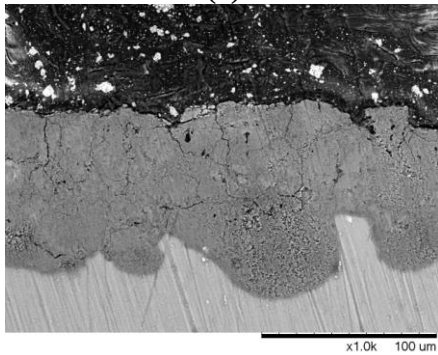
(d)



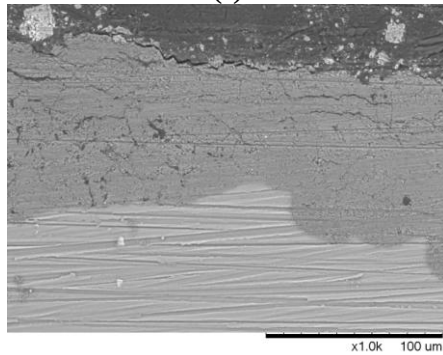
(e)



(f)



(g)



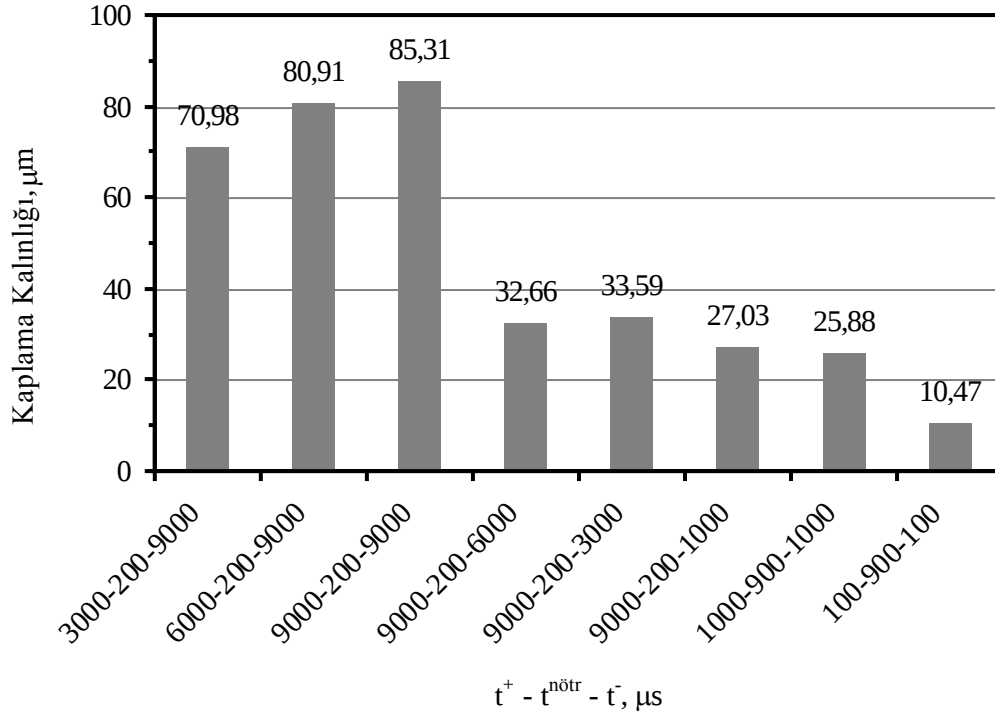
(h)

Şekil 6.5 : Farklı pozitif/negatif voltaj uygulama süreleri ile MAO işlemi uygulanan numunelerin kesitinin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri ($t_+ - t^{n\ddot{o}tr} - t_-$). (a), 100-900-100, (b) 1000-900-1000, (c) 9000-200-1000, (d) 9000-200-3000, (e) 9000-200-6000, (f) 9000-200-9000, (g) 6000-200-9000, (h) 3000-200-9000.

Şekil 6.5’de verilen kesit görüntülerinde, negatif voltaj uygulama süresinin, pozitif voltaj uygulama süresine oranı arttıkça (bu durumda akım yoğunluğu da artmaktadır) genel olarak kaplama kalınlığının da arttığı görülmektedir. 3000-200-9000 numunesinde ise muhtemelen artan akım yoğunluğu ve buna bağlı olarak artan enerji ile yüzeyden malzeme kaybı meydana gelmesi sonucu kaplama kalınlığının 6000-200-9000 numunesinden düşük olarak elde edildiği söylenebilir.

Düşük kaplama kalınlığına sahip olan 100-900-100, 9000-200-1000 numunelerinin kesit görüntülerinde büyük boyutlu porların oluştuğu ve bu porların belirli noktalarda metale ulaştığı görülmektedir. 9000-200-6000 numunesinin kaplamasında derin çatlaklar oluştuğu ve bu çatlakların altık metale ulaştığı görülmüştür. 9000-200-900 numunesinde yoğun, kompakt ve kalın bir kaplama oluştuğu görülmektedir. Negatif voltaj uygulama süresinin pozitif voltaj uygulama süresinden fazla olduğu numunelere bakılacak olursa mikro çatlakların olduğu fakat yaklaşık 100 µm kalınlığında kaplamalar görülmektedir. Kalınlığın fazla olması dolayısıyla kaplama yüzeyinden metale veya metalden kaplama yüzeyine uzanan çatlaklar görülmemektedir. Kaplama yüzeyinden metala ulaşan çatlaklar veya porlar malzemenin korozyon direncini düşürecektir.

İncelenen numunelerin kaplama kalınlığı girdap akımları prensibine göre çalışan bir ölçüm cihazıyla da ölçülmüş ve kaplama kalınlığının pozitif/negatif voltaj uygulama süresine bağlı olarak değişimi Şekil 6.6’de verilmiştir. Kaplama kalınlığı ölçüm cihazıyla ölçülen kalınlık değerleri, taramalı elektron mikroskobu fotoğraflarıyla belirlenen kalınlık değerleriyle uyum içindedir.



Şekil 6.6 : Farklı pozitif/negatif voltaj uygulama süreleri ile MAO işlemi uygulanan numunelerin kaplama kalınlığı değerleri.

Şekil 6.5 ve Şekil 6.6'deki sonuçlar birlikte incelendiğinde, kaplama kalınlığının, pozitif/negatif voltaj uygulama sürelerine bağlı olarak önemli ölçüde değiştiği görülmektedir. En düşük kaplama kalınlığı, vuruş oranı en düşük olan ve en yüksek frekansta işlem uygulanan numunede (100-900-100) gözlenmiştir. Öte yandan, en kalın kaplama tabakası ise, vuruş oranı en yüksek olan ve en düşük frekansta işlem uygulanan numunede (9000-200-9000) elde edilmiştir.

Pozitif voltaj uygulama süresi negatif voltaj uygulama süresine eşit olan numuneler incelendiğinde frekansın azalması ve vuruş oranının artmasıyla kaplama kalınlığının önemli derecede arttığı görülmektedir. 100-900-100 numunesi yaklaşık 10 μm kaplama kalınlığına sahipken 9000-200-9000 numunesinde yaklaşık 80 μm kalınlığında bir kaplama elde edildiği görülmektedir. Öte yandan, negatif voltaj uygulama süresinin de kaplama kalınlığında önemli bir etkisi olduğu görülmektedir. Negatif voltaj uygulama süresinin artmasıyla kaplama kalınlık değerleri artmıştır. Bunun nedeni MAO işlemi süresince gerçekleşen metal oksidin yüksek sıcaklıklarda ergime, deşarj ve elektrolit ile temas ederek soğuma döngüsünün dengelenmesidir. Negatif voltaj/akım bileşenin artırılmasıyla pozitif fazda gerçekleşen kuvvetli deşarjlar engellenmektedir. Kare dalganın bir periyodunda ergime ve deşarj ile

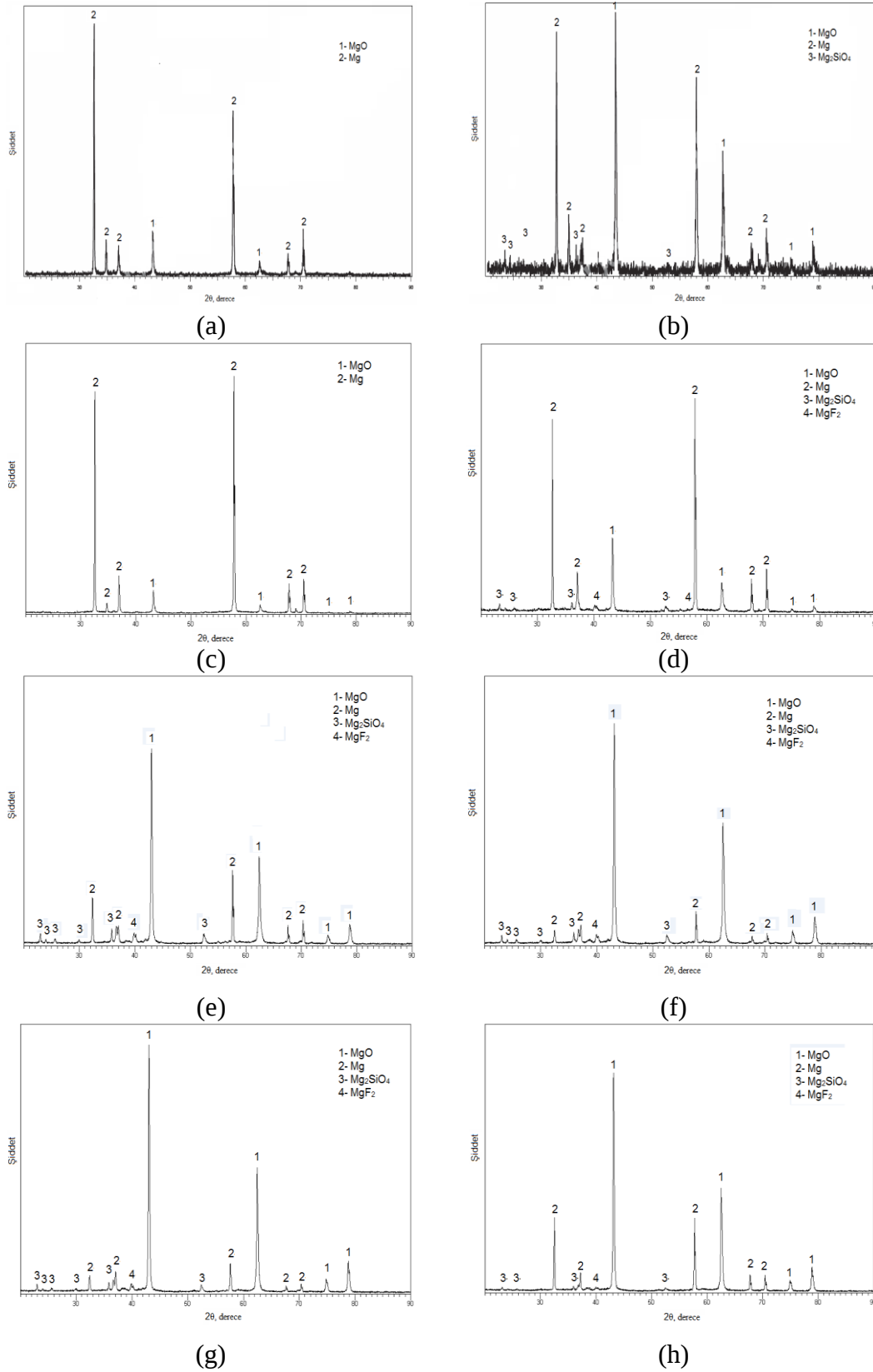
soğuma evreleri için yeterli sürenin olmasıyla kaplama kalınlığı dengeli bir şekilde artar ve aynı zamanda porozite azalır [3].

Kaplamanın kalınlığının artması ile yani kaplama elektrolit ara yüzeyi ile kaplama altlık ara yüzeyi arasındaki mesafenin artması ile deşarj kanallarının oluşmasını zorlaştırmakta ve daha çok enerjiye ihtiyaç duyulmaktadır [26].

6.3 Yapısal Karakterizasyon Çalışmaları

Farklı pozitif/negatif voltaj uygulama süreleri ile MAO işlemi uygulanan numunelerin yapısal karakterizasyon incelemeleri CuK α tüp kullanan X-ışını difraktometresinde yapılmış ve sonuçlar Şekil 6.7’de verilmiştir.

Yapılan analizlere göre MAO işlemi ile numune yüzeylerinde oluşan kaplamanın genellikle MgO (periklaz) fazından oluştuğu bunun yanında bazı numunelerde, MAO işleminde elektrolite katılan, KF, Na₂SiO₄ ve KOH kimyasallarından kaynaklanan MgSiO₄ ve MgF₂ fazları da gözlenmiştir. XRD analizlerinde görülen diğer bir pik ise altlık malzemeden gelen piklerdir. Oluşan bu fazların piklerinin şiddetleri uygulanan MAO işleminin parametrelerine göre değişiklikler göstermektedir. MAO işleminde, altlık malzeme olan Mg alaşımlarının oksitlenmesiyle oluşması beklenen MgO fazının altlık alaşımından gelen Mg fazının bağıl şiddetine oranı kaplama kalınlığıyla doğrusal bir ilişki içerisinde. Kaplama kalınlığının artmasıyla MgO fazının piklerinin şiddeti Mg fazının piklerinin şiddetine oranı artmaktadır. Elektrolit bileşenlerinin iyonlarının kaplama yapısına girmesiyle oluşan MgF₂ ve MgSiO₄ fazları 30 μ m’den düşük kaplama kalınlığına sahip numunelerde görülmemekte iken diğer numunelerde şiddetleri çok farklılık göstermemektedir.



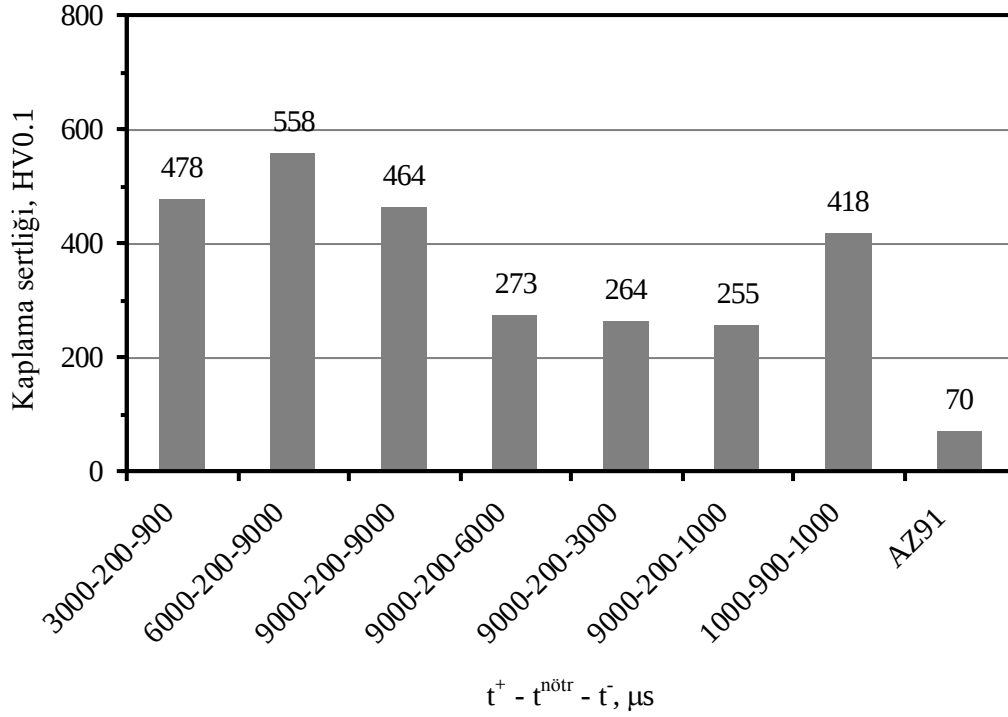
Şekil 6.7 : Farklı pozitif/negatif voltaj uygulama süreleri ile MAO işlemi uygulanan numunelerin XRD paternleri (t_+ - $t^{n\text{ötr}}$ - t_-). (a), 100-900-100, (b) 1000-900- 1000, (c) 9000-200-1000, (d) 9000-200-3000, (e) 9000-200-6000, (f) 9000- 200-9000, (g) 6000-200-9000, (h) 3000-200-9000.

6.4 Sertlik Deneyi Sonuçları

Farklı pozitif/negatif voltaj uygulama süreleri ile MAO işlemi uygulanan numunelerin yüzeylerinde oluşan kaplamaların sertlik değerleri Şekil 6.8’de verilmiştir. Yüzeyde oluşan poröz ve pürüzlü yapı nedeniyle MAO işlemiyle oluşturulan kaplamaların sertlik değerleri kaplama kesitlerinden ölçülmüştür. Kaplamaların farklı bölgelerinden ölçülen en az 5 sertlik ölçümünün ortalaması kaplama sertliği olarak belirtilmiştir.

Altlık malzeme olan AZ91 magnezyum alaşımının sertliği 70 HV değerinde iken MAO işlemiyle altlık malzeme üzerinde oluşturan kaplamaların sertlik değerleri 200 ile 600 HV aralığındadır. MAO işlemi ile numunelerin yüzey sertliği önemli ölçüde artırılmıştır. Tüm numunelerin altlık malzemeden daha yüksek yüzey sertliği gösterdiğinin görülmesinin yanında pozitif voltaj uygulama süresinin negatif voltaj uygulama süresi ile olan dengesinin kaplama sertliğini önemli ölçüde etkilediği görülmektedir.

Şekil 6.8’de ki sertlik değerleri incelendiğinde, negatif voltaj uygulama süresinin pozitif voltaj uygulama süresine oranı en az olan numunede yani 9000-200-1000 numunesinde sertlik değerinin en düşük olduğu ve negatif voltaj uygulama süresi / pozitif voltaj uygulama süresi oranının artmasıyla sertliğin de arttığı görülmektedir. 3000-200-9000 numunesine gelindiğinde ise sertlikte bir düşüş gözlenmiştir. 6000-200-9000 numunesi ile 3000-200-9000 numunesi arasında kaplama kalınlığı ölçümleri ve yüzey morfolojisi incelemelerinde de benzer ilişkiler gözlenmiştir. Pozitif voltaj süresinin 6000 μ s’den 3000 μ s’ye düşürülmesiyle negatif voltaj ile pozitif voltaj arasındaki dengenin azalması ile kaplama özellikleri kötüleşmektedir.



Şekil 6.8 : Farklı pozitif/negatif voltaj uygulama süreleri ile MAO işlemi uygulanan numunelerin sertlik değeri.

1000-900-1000 numunesine bakıldığında pozitif voltaj uygulama süresi değeri daha fazla olan 9000-200-1000, 9000-200-3000 ve 9000-200-6000 numunelerinden daha yüksek sertlik elde edilmiştir. 1000-900-1000 numunesinde pozitif voltaj uygulama süresi ile negatif voltaj uygulama süresinin aynı olması kaplama sertliğini olumlu yönde etkilemiştir.

6.5 Çizik Deneyi Sonuçları

Çizik deneyi, seramik veya metal altlık üzerinde oluşturulmuş sert seramik kaplamaların pratik adezyon kuvvetlerini, mekanik bütünlüklerini ve hata modlarını incelemek için yapılmaktadır. Kaplama ve altlık arasındaki temel adezyon dayanımı bu test metodu ile ölçülemez. Çizik deneyi, uygulanan normal kuvvetin bir fonksiyonu olarak kaplama-altlık sisteminin hasar dayanımı ve pratik adezyon kuvvetini kantitatif olarak verir. Adezyon kuvveti ve hasar modu, sertlik, kırılma dayanımı, elastisite modülü, mikroyapı, hata yoğunluğu, yüzey pürüzlülüğü gibi kaplama ve altlık malzeme sisteminin özellikleri ve deney parametrelerine bağlıdır [27].

Bu çalışmada çizik deneyleri, 2 mm/dk hızında ve sabit ivmeyle 0.05-20 N aralığında artan yük ile numune yüzeyleri çizilerek gerçekleştirilmiştir. Numunelerde oluşturulan çiziklerin ilk hasarı oluşturduğu ve altlık malzemeye ulaştığı mesafeler belirlenerek kritik yük değerleri Eşitlik 6.1 [27] ile hesaplanmıştır.

$$L_{CN} = [L_{rate} \times (l_N / X_{rate})] + L_{start} \quad (6.1)$$

Bu eşitlikte,

L_{CN} : Kritik çizik kuvveti (N),

L_{rate} : Uygulanan kuvvetin artış oranı (N/dk),

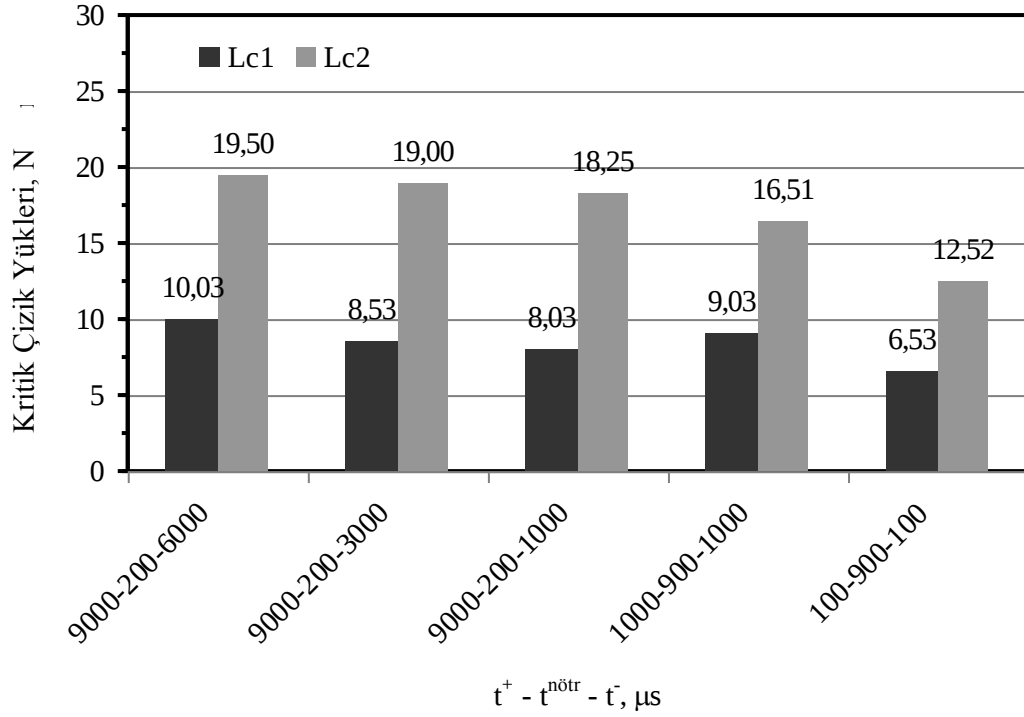
l_N : Başlangıçtan hatanın olduğu noktaya olan mesafe,

X_{rate} : Çizik ucunun ilerleme hızı (mm/dk) ve

L_{start} başlangıç yükü olarak tanımlanmaktadır.

Şekil 6.9'de çiziklerin altlık malzemeye ulaştığı kritik yük değerleri verilmiştir. L_{C1} değeri kaplamada ilk hasarın görüldüğü değer iken L_{C2} değeri ise çizikğin altlık malzemeye ulaştığı kuvvet değeridir. 9000-200-9000, 6000-200-9000 ve 3000-200-9000 numunelerinde çizikler 20 N'luk yük altında altlık malzemeye ulaşmamıştır. Diğer numunelerde kritik çizik yüklerinin birbirine yakın olduğu fakat genellikle negatif voltaj uygulama süresinin artışı ile yük değerlerinin de arttığı görülmektedir. Deney sonuçları değerlendirilirken çizik deneyinin temel adezyon kuvvetini vermediği dikkate alınmalıdır. Test edilen kaplamanın kalınlığı, sertliği, yüzey morfolojisi, fazları, kullanılan çizik ucunun özellikleri ve yük artış hızı gibi test parametrelerinin de alınan sonuçlara etkisi vardır. Sertliğin ve kalınlığın fazla olduğu ve yüzey porozite yoğunluğunun düşük olduğu numunelerin yüksek adezyon kuvvetleri göstermeleri beklenir [28].

Yerokhin ve arkadaşları [29], çift kutuplu darbeli akım ve 50 Hz frekansa sahip alternatif akım olmak üzere iki farklı güç kaynağının MAO işlemine olan etkilerini inceledikleri çalışmada yaptıkları çizik testlerinde iki farklı MAO işlemi ile üretilen kaplamaların benzer ilk kritik yük (L_{C1}) değerlerine (6.8-7.7 N)sahip olduklarını fakat alternatif akım kullanılarak üretilen kaplamanın ikinci kritik yük değerinin daha yüksek olduğunu belirlemişlerdir.



Şekil 6.9 : Farklı pozitif/negatif voltaj uygulama süreleri ile MAO işlemi uygulanan numunelerin kritik çizik yükleri.

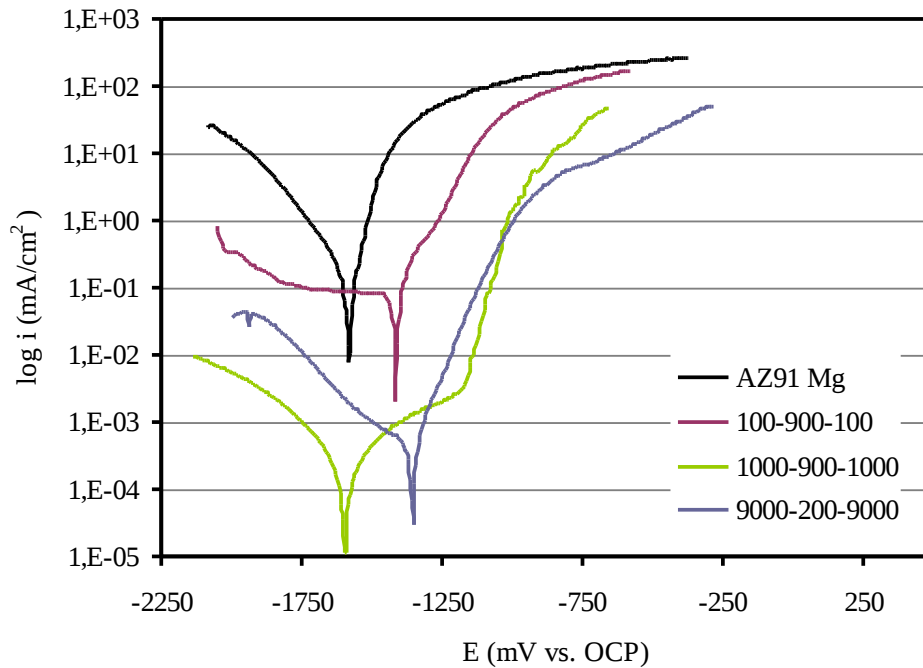
6.6 Korozyon Deneyi Sonuçları

Farklı pozitif/negatif voltaj uygulama süreleri ile MAO işlemi uygulanan numunelerin korozyon dirençlerini ölçmek için %3.5 NaCl çözeltisinde elektrokimyasal korozyon deneyleri yapılmıştır. Bu deneylerden elde edilen potansiyodinamik eğriler sayesinde farklı MAO işlem parametrelerine sahip numuneler ve altlık malzeme olan AZ91 alaşımının korozyon dirençleri karşılaştırılmıştır.

Potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinden korozyon potansiyeli (E_{corr}) ve korozyon akım yoğunluğu (i_{corr}) değerleri hesaplanması ile numunelerin korozyon dirençleri karşılaştırılabilir.

Şekil 6.10'da pozitif voltaj uygulama sürelerinin negatif voltaj sürelerine eşit olduğu numuneler ve AZ91 magnezyum alaşımının potansiyodinamik polarizasyon eğrileri karşılaştırılmıştır. Bu numunelerin potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinden elde edilen E_{corr} ve i_{corr} değerleri ise çizelge 6.1'de verilmiştir. Bu değerlere bakıldığında tüm MAO işlemi uygulanmış numunelerin korozyon direncinin işlemsiz magnezyum alaşımının korozyon direncinden yüksek olduğu görülmüştür. MAO işlemi uygulanmış numuneler kendi aralarında karşılaştırıldığında frekans değeri en düşük

ve vuruş oranı en yüksek olan 9000-200-9000 numunesinin en pozitif korozyon potansiyeli (en yüksek korozyon direnci) değerini verdiği korozyon akım yoğunluğu değerinin de oldukça düşük olduğu görülmüştür. Kaplama kalınlığı değeri yaklaşık 80 μm olarak bu çalışmada elde edilen en kalın kaplamalardan olan 9000-200-9000 numunesinin yüzeyinde oluşan porların boyutların küçük olması korozyon direncini artırmıştır. Bunun yanında 1000-900-1000 numunesi 25 μm 'lik kaplama kalınlığına sahip olmasına rağmen 9000-200-9000 numunesini korozyon akım yoğunluğu değerlerine yakın değerlere sahiptir. Fakat korozyon potansiyeli daha negatif değerlerdedir. Daha kalın kaplamaya ve daha düşük por boyutuna sahip olan 9000-200-9000 numunesinin bu nedenlerden dolayı daha iyi bir korozyon direnci gösterdiği söylenebilir. Bu çalışmada kullanılan en yüksek frekans değeri ve en düşük vuruş oranı değerine sahip 100-900-100 numunesi ise altlık malzemeden daha yüksek korozyon direnci göstermesine rağmen AZ91 alaşımının korozyon direncini çok geliştirememiştir. 100-900-100 numunesi en yoğun yüzey porozitesi ve en ince kaplamaya sahiptir. Porozitenin artması ve kaplama kalınlığının düşük olması ile korozyon çözeltisinin altlık malzemeye ulaşması kolaylaşmıştır. Bu nedenlerden dolayı 100-900-100 numunesinin korozyon direnci oldukça düşük çıkmıştır. Bu grubun sonuçları olarak frekans değerinin artması ve vuruş oranı değerinin azalması ile korozyon direncinin düştüğü söylenebilir.

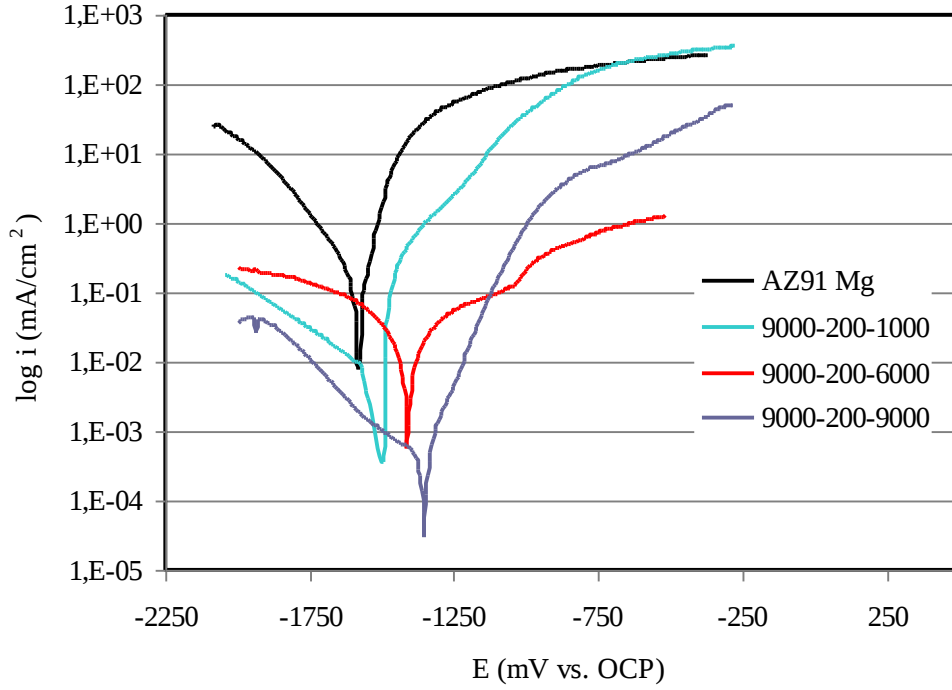


Şekil 6.10 : 100-900-100, 1000-900-1000, 9000-200-9000 ve işlemsiz numunelerin potansiyodinamik polarizasyon eğrileri.

Çizelge 6.1 : 100-900-100, 1000-900-1000, 9000-200-9000 ve işlemsiz numunelerin E_{kor} ve i_{kor} değerleri.

Numune	E_{kor} , V	i_{kor} , A/cm ²
AZ91 Mg	-1.585	1.95×10^{-4}
100-900-100	-1.428	8.3×10^{-5}
1000-900-1000	-1.607	2.2×10^{-7}
9000-200-9000	-1.356	5.9×10^{-7}

Şekil 6.11’de pozitif voltaj uygulama süreleri 9000 olmak üzere aynı olan numuneler ve altık malzeme karşılaştırılmıştır. Bu numunelerin potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinden elde edilen E_{corr} ve i_{corr} değerleri çizelge 6.2’da verilmiştir. Bu değerlere bakıldığında tüm MAO işlemi uygulanmış numunelerin korozyon direncinin işlemsiz magnezyum alaşımının korozyon direncinden yüksek olduğu görülmüştür. MAO işlemi uygulanmış numuneler kendi aralarında karşılaştırıldığında negatif voltaj uygulama süresinin artırılması ile korozyon direncinin de arttığı görülmektedir. 9000-200-9000 numunesi en pozitif korozyon potansiyeli ve en düşük korozyon akım yoğunluğu değerlerine sahiptir. 9000-200-6000 numunesi ile 9000-200-1000 numunesinin korozyon akım yoğunluğu değerleri birbirine yakındır fakat 9000-200-6000 numunesi daha pozitif korozyon potansiyeline sahiptir. Bu grubun sonucu olarak pozitif/negatif voltaj uygulama süresi oranının korozyon direncini oldukça etkilediği ve bu oranın artmasının korozyon direncini düşürdüğü söylenebilir.



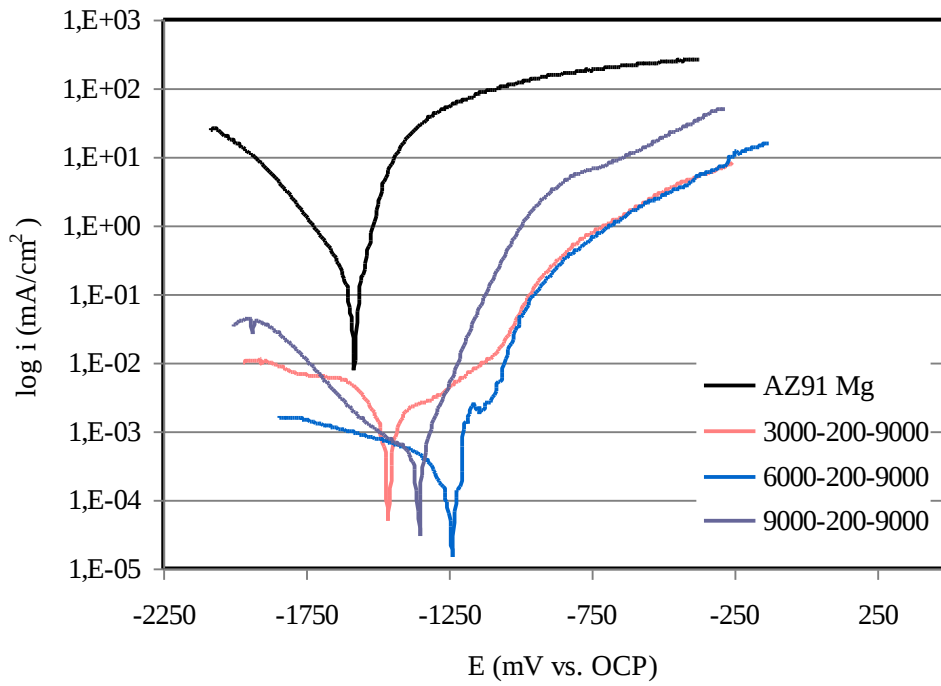
Şekil 6.11 : 9000-200-1000, 9000-200-6000, 9000-200-9000 ve işlemsiz numunelerin potansiyodinamik polarizasyon eğrileri.

Çizelge 6.2 : 9000-200-1000, 9000-200-6000, 9000-200-9000 ve işlemsiz numunelerin E_{kor} ve i_{kor} değerleri.

Numune	E_{kor} , V	i_{kor} , A/cm ²
AZ91 Mg	-1.585	1.95×10^{-4}
9000-200-1000	-1.496	1×10^{-5}
9000-200-6000	-1.421	1.35×10^{-5}
9000-200-9000	-1.356	5.9×10^{-7}

Şekil 6.12’de negatif voltaj uygulama süreleri 9000 olmak üzere aynı olan numuneler ve altlık malzeme karşılaştırılmıştır. Bu numunelerin potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinden elde edilen E_{corr} ve i_{corr} değerleri çizelge 6.3’de verilmiştir. Bu değerlere bakıldığında tüm MAO işlemi uygulanmış numunelerin korozyon direncinin işlemsiz magnezyum alaşımının korozyon direncinden yüksek olduğu görülmüştür. MAO işlemi uygulanmış numuneler kendi aralarında karşılaştırıldığında 6000-200-9000 numunesinin en pozitif korozyon potansiyeli ve en düşük korozyon akım yoğunluğu değerlerine sahip olduğu görülmektedir.. 3000-200-9000, 6000-200-9000 ve 9000-200-9000 numuneleri yaklaşık 80 μm civarında benzer kaplama kalınlık değerlerine sahiptirler. 6000-200-9000 ve 9000-200-9000 numuneleri incelendiğinde negatif voltaj uygulama süresinin pozitif voltaj uygulama süresine oranının artması korozyon

direncini artırırken 6000-200-9000 ve 3000-200-9000 numunelerinde tersi etki yapmıştır. 3000-200-9000 numunesinde pozitif/negatif voltaj uygulama süresi dengesinin bozulması korozyon direncini kötü etkilemiştir. Bu sonuç yüzey incelemeleri, kaplama kesit incelemeleri ve sertlik ölçümleri benzer bir sonuçtur. Yüzey görüntülerinde büyük çatlaklar görünen 6000-200-9000 numunesi en yüksek korozyon direncini göstermiştir. Yüzeyinde çatlaklar olmasına rağmen kaplama kesit görüntülerine bakıldığında oluşturulan kaplamanın oldukça kalın ve üsteki ince bir tabaka hariç homojen bir yapı olduğu aynı zamanda yüzeyinde oluşan por yoğunluğun ve por boyutun düşük olduğu görülmektedir.



Şekil 6.12 : 3000-200-9000, 6000-200-9000, 9000-200-9000 ve işlemsiz numunelerin potansiyodinamik polarizasyon eğrileri.

Çizelge 6.3 : 3000-200-9000, 6000-200-9000, 9000-200-9000 ve işlemsiz numunelerin E_{kor} ve i_{kor} değerleri.

Numune	E_{kor} , V	i_{kor} , A/cm ²
AZ91 Mg	-1.585	1.95×10^{-4}
3000-200-9000	-1.477	1.18×10^{-6}
6000-200-9000	-1.255	2.4×10^{-7}
9000-200-9000	-1.356	5.9×10^{-7}

Literatürde yapılan pek çok çalışmada [3], [21], [22], [23] magnezyum alaşımlarının MAO işleminde oluşan porların yapısının ve oluşturan kaplamanın bütünlüğünün numunelerin korozyon direncini etkileyen en önemli kaplama özellikleri olduğu gösterilmiştir. Düşük por sayısı, boyutları ve kaplama yüzeyinden altlık malzeme yüzeyine ulaşan hataların azlığı numunelerin korozyon direncini arttırmıştır.

7. GENEL SONUÇLAR

AZ91 kalite magnezyum alaşımına sabit voltaj değerlerinde, sabit toplam sürede, KOH+Na₂SiO₃+KF içeren bir elektrolit ile farklı pozitif ve negatif voltaj uygulama süreleri ile yapılan MAO işlemleri sonucunda elde edilen kaplamaların yapısal, morfolojik, korozyon ve mekanik özelliklerinin incelenmesi ile elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

1. Taramalı elektron mikroskobu ile yapılan yüzey incelemelerinde tüm numunelerin yüzeylerinde mikro ark oksidasyon işleminin bir karakteristiği deşarj kanalları nedeniyle oluşan porlu yapı gözlenmiştir. Bu oluşan poröz yapının işlem parametrelerinden önemli derecede etkilendiği görülmüştür. Genel olarak negatif voltaj uygulama süresinin pozitif voltaj uygulama süresine olan oranın artmasıyla por boyutunun küçüldüğü görülmüştür. Negatif voltaj uygulama süresinin pozitif voltaj uygulama süresinden fazla olduğu durumlarda kaplama yüzeylerinde büyük çatlaklar oluştuğu görülmüştür.
2. Kaplama kalınlığı ölçümleri ve kesit incelemeleri ile farklı pozitif ve negatif voltaj uygulama süreleri ile uygulanan MAO işlemleri sonucunda elde edilen kaplamaların kalınlıklarının 10-90 µm aralığında değiştiği görülmüştür. Genel olarak negatif voltaj uygulama süresinin pozitif voltaj uygulama süresine oranının artırılması ile kaplama kalınlık değerlerinin de arttığı görülmüştür.
3. MAO işlemleri sırasında yapılan akım yoğunluğu ölçümleri sonucunda negatif voltaj uygulama süresinin pozitif voltaj uygulama süresine oranının artması ile akım yoğunluğu değerlerinin arttığı görülmüştür.
4. X-ışını difraksiyon incelemeleri MAO işlemleri sonucunda elde edilen kaplamaların, MgO (periklaz) fazı esaslı olduğunu bunun yanında negatif voltaj uygulama süresinin artırılması ile kaplama yapısında elektrolit kimyasallarından kaynaklanan MgF₂ ve Mg₂SiO₄ fazlarının düşük miktarlarda oluştuğu ve MgO fazının pik şiddetlerinin arttığı gözlenmiştir.

5. Kaplama kesitlerinden yapılan sertlik ölçümleri sonucunda oluşturulan kaplamaların 200-600 HV aralığında sertlik değerleri gösterdiği ve negatif voltaj uygulama süresinin ve pozitif voltaj uygulama süresinin dengeli olduğu numunelerin sertlik değerlerinin daha fazla olduğu görülmüştür. Pozitif voltaj uygulama süresinin negatif voltaj uygulama süresinden fazla olması sertlik değerlerinin düşürmüştür. MAO işlemleri sayesinde 70 HV0.1 yüzey sertliğine sahip AZ91 magnezyum alaşımının yüzey sertliği önemli ölçüde artırılmıştır.
6. Korozyon deneyleri sonucunda bu çalışmada kullanılan tüm parametreler ile yapılan kaplamaların altık malzemesi olan AZ91 magnezyum alaşımından daha yüksek korozyon direnci gösterdiği görülmüştür.
7. Korozyon deneyleri sonucunda MAO işlemiyle oluşturan kaplamaların yüzey özelliklerinin numunelerin korozyon direncine önemli derecede etkisinin olduğu görülmektedir. Kaplama yüzeyinde oluşan porların yoğunluğunun ve boyutlarının artması korozyon direncini düşürmüştür. Bunun yanında kaplama kalınlığının artması korozyon direncinin olumlu etkilemiştir.
8. Genel olarak negatif voltaj uygulama süresinin pozitif voltaj uygulama süresine yakın değerlerde olması kaplama özelliklerinin olumlu etkilemiştir. Bu iki parametre arasındaki farkın açılması MAO işlemindeki dengeleri bozmuş ve kaplama özelliklerini kötü etkilemiştir.

KAYNAKLAR

- [1] **Friedrich, H. E., Mordike, B.L.** (2006). Magnesium Technology: Metallurgy, Design Data, Applications. Springer.
- [2] **Barchiche, C.-E., Rocca, E., Juers, C., Hazan, J., Steinmetz, J.** (2007). Corrosion resistance of plasma-anodized AZ91D magnesium alloy by electrochemical methods. *Electrochimica Acta*, 53, 417–425.
- [3] **Hussein, R.O., Zhang, P., Nie, X., Xia, Y., Northwood, D.O.** (2011). The effect of current mode and discharge type on the corrosion resistance of plasma electrolytic oxidation (PEO) coated magnesium alloy AJ62. *Surface & Coatings Technology*, 206, 1990–1997.
- [4] **Czerwinski, F.** (2007). Magnesium Injection Molding. Springer.
- [5] **Kainer, K. U.** (2003). Magnesium Alloys And Technologies. Wiley-VCH.
- [6] **Url-1** <<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/magnesium/mcs-2012-mgmet.pdf>> alındığı tarih: 31 Mart 2012.
- [7] **Kandemir, K., Can, A. C.** (2003). Otomotiv Endüstrisi İçin Magnezyum. *Journal of Engineering Sciences*, 9, 37-45.
- [8] **Avedesian, M. M., Baker, H.** (1999). Magnesium and Magnesium Alloys. ASM International.
- [9] **Atalay, O.** (2006), Magnezyum Ve Alaşımlarının Konstrüksiyon Malzemesi Olarak Otomotivde Kullanımı, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.
- [10] **Ryu, H.S., Hong, S.H.** (2009) Effects of KF, NaOH, and KOH Electrolytes on Properties of Microarc-Oxidized Coatings on AZ91D Magnesium Alloy Properties. *Journal of The Electrochemical Society*, 156, (9) C298-C303.
- [11] **Yerokhin, A.L., Nie, X., Leyland, A., Matthews, A., Dowey, S.C.** (1999). Plasma Electrolysis For Surface Engineering. *Surface and Coatings Technology*, 122, 73–93.
- [12] **Hibbard, J.** (2007). Government Mandates Force Rethinking of Automotive Parts Finishing Processes. *Metal Finishing*, Volume 105, Issue 3, Pages 50-54
- [13] **Çakmak, E.** (2009). Production And Corrosion Behaviour Of Micro-Arc Coated Magnesium Alloys. *Yüksek Lisans Tezi*, Dokuz Eylül University Graduate School Of Natural And Applied Sciences, İzmir, Türkiye.

- [14] **Xiaohong, W., Zhaohua, J., Huiling, L., Xuandong, L., Xinguo, H.** (2002). TiO₂ ceramic films prepared by micro-plasma oxidation method for photodegradation of rhodamine B. *Materials Chemistry and Physics*, 80, 39–43.
- [15] **Günyüz, M.** (2007). Titanyum ve Alaşımlarının Mikro Ark Oksidasyon Yöntemiyle Kaplanması. *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.
- [16] **Sundararajan, G., Krishna, L.R.** (2002). Mechanisms underlying the formation of thick alumina coatings through the MAO coating technology. *Surface and Coatings Technology*, 167, 269–277.
- [17] **Tekin, K.C., Cakmak, E., Malayoglu, U.** (2008). Plazma Elektrolitik Oksitlenme Yöntemiyle Hafif Metallerin Kaplanması. *Mühendis ve Makina*, 49, 582.
- [18] **Guo, H., An, M., Xu, S., Huo, H.** (2005). Formation of oxygen bubbles and its influence on current efficiency in micro-arc oxidation process of AZ91D magnesium alloy. *Thin Solid Films*, 485, 53 – 58.
- [19] **Tsutsumi, Y., Niinomi, M., Nakai, M., Tsutsumi, H., Doi, H., Nomura, N., Hanawa, T.** (2012). Micro-arc oxidation treatment to improve the hard-tissue compatibility of Ti–29Nb–13Ta–4.6Zr alloy. *Applied Surface Science*.
- [20] **Li, X., Liu, X., Luan, B.L.** (2011) Corrosion and wear properties of PEO coatings formed on AM60B alloy in NaAlO₂ electrolytes. *Applied Surface Science*, 257, 9135– 9141.
- [21] **Chang, L., Cao, F., CAI, J., Liu, W., Zhang, Z., Zhang, J.** (2010). Influence of electric parameters on MAO of AZ91D magnesium alloy using alternative square-wave power source. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 21, 307-306.
- [22] **Srinivasan, B., Liang, J., Balajee, R.G., Blawert, C., Störmer, M., Dietzel W.** (2010). Effect of pulse frequency on the microstructure, phase composition and corrosion performance of a phosphate-based plasma electrolytic oxidation coated AM50 magnesium alloy. *Applied Surface Science*, 256, 3928–3935.
- [23] **Srinivasan, B., Liang, J., Blawert, C., Störmer, M., Dietzel W.** (2008). Effect of current density on the microstructure and corrosion behavior of plasma electrolytic oxidation treated AM50 magnesium alloy. *Applied Surface Science*, 255, 4212–4218.
- [24] **Yang, Y., Wu, H.** (2010). Effect of current density on corrosion resistance of micro-arc oxide coatings on magnesium alloy. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 20, s688-s692.
- [25] **Tang, Y., Zhao, X., Jiang, K., Chen, J., Zuo, Y.** (2010). The influences of duty cycle on the bonding strength of AZ31B magnesium alloy by microarc oxidation treatment. *Surface & Coatings Technology*, 205, 1789–1792.

- [26] **Xue, W., Deng, Z., Chen, R., Zhang, T.** (2000). Growth regularity of ceramic coatings formed by microarc oxidation on Al-Cu-Mg alloy. *Thin Solid Films*, 372, 114-117.
- [27] Standard Test Method for Adhesion Strength and Mechanical Failure Modes of Ceramic Coatings by Quantitative Single Point Scratch Testing. C1624 – 05. (2010). ASTM International.
- [28] **Cakmak, E., Tekin, K.C., Malayoglu, U., Shrestha, S.** (2009). The effect of substrate composition on the electrochemical and mechanical properties of PEO coatings on Mg alloys. *Surface & Coatings Technology*, 204, 1305–1313.
- [29] **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, 150– 157.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Mert Altay

Doğum Yeri ve Tarihi: Altındağ / 07.06.1988

Adres: Atatürk Mah. Meriç Cad. Gardenya 6/8 Daire:10
Ataşehir / İstanbul

E-Posta: altaym@itu.edu.tr

Lisans: İstanbul Teknik Üniversitesi
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği (2006-2010)