İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

AZ91 MAGNEZYUM ALAŞIMININ MİKRO ARK OKSİDASYONUNDA ELEKTROLİT BİLEŞİMİNİN ETKİLERİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Namık Kemal GÖZÜAÇIK

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Mühendisliği Programı

HAZİRAN 2012

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

AZ91 MAGNEZYUM ALAŞIMININ MİKRO ARK OKSİDASYONUNDA ELEKTROLİT BİLEŞİMİNİN ETKİLERİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Namık Kemal GÖZÜAÇIK
(506101422)

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Murat BAYDOĞAN

HAZİRAN 2012

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün **506101422** numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Namık Kemal GÖZÜAÇIK**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı **"AZ91 MAGNEZYUM ALAŞIMININ MİKRO ARK OKSİDASYONUNDA ELEKTROLİT BİLEŞİMİNİN ETKİLERİ"** 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

Yüksek lisans eğitimim boyunca yaptığım çalışmalarda ve araştırmalarda bütün bilgi ve deneyimini benimle paylaşan, karşılaştığım her türlü problemin çözümünde yardımını benden esirgemeyen ve bana her konuda destek olan tez danışmanım Doç. Dr. Murat BAYDOĞAN'a, yüksek lisans eğitimime başladığım ilk günden itibaren bilgi ve deneyimlerini benimle paylaşarak her konuda bana yol gösteren ve desteklerini eksik etmeyen Prof. Dr. Eyüp Sabri KAYALI'ya ve Prof. Dr. Hüseyin ÇİMENOĞLU'na, çalışmalarım sırasında bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan Araş. Gör. Onur MEYDANOĞLU'na, Araş. Gör. Dr. Özgenur KAHVECİOĞLU'na, Araş. Gör. Hasan GÖKÇE'ye teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans eğitimim ve tez çalışmalarım boyunca yardımlarını ve desteklerini benden esirgemeyen, Mekanik Metalurji Laboratuvarında çalışmış veya çalışmakta olan tüm arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Bugünlere gelmemi sağlayan ve her zaman yanımda olan, eğitim hayatım boyunca ilgisini ve desteğini benden esirgemeyen aileme çok teşekkür ederim.

Haziran 2012

Namık Kemal Gözüaçık
Metalurji ve Malzeme Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ ..... **v**
İÇİNDEKİLER ..... **vii**
KISALTMALAR ..... **ix**
ÇİZELGE LİSTESİ ..... **xi**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **xiii**
SEMBOL LİSTESİ ..... **xvii**
ÖZET ..... **xix**
SUMMARY ..... **xxi**
1. GİRİŞ **1**
2. MAGNEZYUM VE ALAŞIMLARI **3**
2.1 Magnezyum 3
2.2 Magnezyum Alaşımları ve Standartları 5
2.2.1 Magnezyum alaşımlarının üretim yöntemleri 6
2.2.2 Magnezyum alaşımlarının sınıflandırılması 6
2.2.3 AZ91 magnezyum alaşımı 8
2.3 Magnezyum ve Alaşımlarının Kullanım Alanları 9
2.3.1 Otomotiv endüstrisi 10
2.3.2 Havacılık sektörü 12
2.3.3 Biyomalzeme sektörü 13
3. MİKRO ARK OKSİDASYON **15**
3.1 Mikro Ark Oksidasyon İşlemi 15
3.2 Avantajları ve Dezavantajları 18
3.3 Uygulama Alanları 19
4. MAGNEZYUM ALAŞIMLARININ MİKRO ARK OKSİDASYONU **21**
4.1 Literatür Araştırması 21
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR **33**
5.1 Mikro Ark Oksidasyon İşlemi 33
5.2 Karakterizasyon Çalışmaları 34
6. DENEYSEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME **37**
6.1 Yüzey İncelemeleri 37
6.1.1 Makro yüzey incelemeleri 37
6.1.2 Mikro yüzey incelemeleri 40
6.1.3 EDS analizleri 46
6.2 Kesit İncelemeleri 48
6.3 XRD Analizleri 52
6.4 Kaplama Kalınlığı Ölçümleri 56
6.5 Yüzey Pürüzlülüğü Ölçümleri 58
6.6 Mikro Sertlik Ölçümleri 59
6.7 Çizik Deneyleri 61
6.8 Elektrokimyasal Korozyon Deneyleri 65

7. GENEL SONUÇLAR 73
KAYNAKLAR 77
ÖZGEÇMİŞ 81

KISALTMALAR

ASTM : Amerika Malzeme ve Test Standartları Kurumu
CVD : Kimyasal Buhar Biriktirme
EDS : Enerji Dispersif Spektrometresi
MAO : Mikro Ark Oksidasyon
OCP : Açık Devre Potansiyeli
PEO : Plazma Elektrolitik Oksidasyon
PVD : Fiziksel Buhar Biriktirme
RE : Nadir Toprak Metalleri
SEM : Taramalı Elektron Mikroskobu
XRD : X-Işınları Difraksiyonu

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Saf magnezyumun bazı fiziksel ve mekanik özellikleri. 4
Çizelge 2.2 : Alaşım elementleri ve kısaltmaları. 7
Çizelge 2.3 : Magnezyum alaşımları, standartları ve bileşimleri. 7
Çizelge 2.4 : Çeşitli implant malzemelerin fiziksel ve mekanik özelliklerinin doğal kemik ile karşılaştırılması. 13
Çizelge 6.1 : 10 g/L HMTA ilaveli silikat esaslı elektrolitte MAO işlemi uygulanan numunenin EDS analiz sonucu. 46
Çizelge 6.2 : 10 g/L THAM ilaveli silikat esaslı elektrolitte MAO işlemi uygulanan numunenin EDS analiz sonucu. 47
Çizelge 6.3 : 2.5 mL/L Gliserol ilaveli silikat esaslı elektrolitte MAO işlemi uygulanan numunenin EDS analiz sonucu. 47
Çizelge 6.4 : 10 g/L HMTA ilaveli fosfat esaslı elektrolitte MAO işlemi uygulanan numunenin EDS analiz sonucu. 47
Çizelge 6.5 : Organik kimyasal ilavesiz fosfat esaslı elektrolitte MAO işlemi uygulanan numunenin EDS analiz sonucu. 48
Çizelge 6.6 : Organik kimyasal ilaveli ve ilavesiz silikat ve fosfat esaslı elektrolitlerde MAO işlemi uygulanan numunelerin E_{kor} - I_{kor} değerleri. 72

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : AZ91 alaşımının mikroyapısı……. 9
Şekil 2.2 : Magnezyumun taşıtlarda çelik ve aluminyuma göre sağladığı ağırlık kazancı…….. 11
Şekil 2.3 : AZ91 magnezyum alaşımı döküm parçaları……. 11
Şekil 2.4 : AM magnezyum alaşımı döküm parçaları…… 12
Şekil 3.1 : Mikro ark oksidasyon işlemi ekipmanları…….…… 16
Şekil 3.2 : MAO işlem basamakları……... 17
Şekil 3.3 : MAO uygulanmış AM50 Mg alaşımından üretilmiş parçalar (a) kompresör rotorları (b) hidrolik silindir (c) MAO uygulanmış AZ91 Mg alaşımından üretilmiş motosiklet tekeri…… 20
Şekil 4.1 : Kaplamaların yüzey ve kesit SEM fotoğrafları: (a ve c) Silikat esaslı elektrolit; (b ve d) Fosfat esaslı elektrolit…… 22
Şekil 4.2 : Farklı elektrolitlerde elde edilen oksit kaplamaların SEM fotoğrafları (a) P-film (b) Si-film (c) Si-P film (d) Si-P film + 0.1 M hexamethylene-tetramine (e) Si-P film + 0.1 M sodyum borat……. 24
Şekil 4.3 : Farklı konsantrasyonlarda gliserol ilavesiyle oluşan seramik kaplamaların SEM görüntüleri: (a) Gliserol ilavesiz (b) 2 mL/L Gliserol (c) 4 mL/L Gliserol (d) 6 mL/L Gliserol……..... 25
Şekil 4.4 : Yüzey morfolojileri (a) Si-film (b) P-film…… 27
Şekil 4.5 : Alkali borat elektrolitte oluşan oksit filmlerin SEM fotoğrafları (a) 0.0 (b) 1.0 (c) 2.0 (d) 3.0 g/L NaBz……. 28
Şekil 4.6 : MAO kaplamaların yüzey morfolojileri (a) zirkonya sol ilavesiz (b) zirkonya sol ilaveli…….…… 29
Şekil 4.7 : Farklı KF konsantrasyonu içeren baz elektrolitte oluşan MAO filmlerin yüzey morfolojileri (a) 0 g/L KF , (b) 2 g/L KF, (c) 4 g/L KF, (d) 6 g/L KF, (e) 8 g/L KF…… 30
Şekil 4.8 : Kaplamaların yüzey ve kesit morfolojileri (a),(d) Silikat; (b),(e) Silikat ve florür; (c),(f) Silikat ve fosfat……..…… 32
Şekil 5.1 : Mikro ark oksidasyon cihazı……. 34
Şekil 6.1 : Organik ilavesiz elektrolitlerde MAO işlemi uygulanan numunelerin makro yüzey görüntüleri (a) Silikat esaslı (b) Fosfat esaslı……. 37
Şekil 6.2 : Organik kimyasal ilaveli silikat esaslı elektrolitte MAO işlemi uygulanan numunelerin makro yüzey görüntüleri (a) 2 g/L HMTA (b) 10 g/L HMTA (c) 2 g/L THAM (d) 10 g/L THAM, (e) 2.5 mL/L Gliserol (f) 10 mL/L Gliserol…… 39
Şekil 6.3 : Organik kimyasal ilaveli fosfat esaslı elektrolitte MAO işlemi uygulanan numunelerin makro yüzey görüntüleri (a) 2 g/L THAM (b) 10 g/L HMTA…… 40
Şekil 6.4 : Organik ilavesiz elektrolitlerde oluşan MAO kaplamaların yüzey morfolojilerine ait SEM görüntüleri (a) Silikat esaslı elektrolit (b) Fosfat esaslı elektrolit……...…… 41

Şekil 6.5 : Organik kimyasal ilaveli silikat esaslı elektrolitte oluşan MAO kaplamaların yüzey morfolojilerine ait SEM görüntüleri (a) 2 g/L HMTA (b) 2 g/L THAM (c) 10 g/L HMTA (d) 10 g/L THAM (e) 2.5 mL/L Gliserol (f) 10 mL/L Gliserol…… 42
Şekil 6.6 : Organik kimyasal ilaveli fosfat esaslı elektrolitte oluşan MAO kaplamaların yüzey morfolojilerine ait SEM görüntüleri (a) 2 g/L THAM (b) 10 g/L HMTA……44
Şekil 6.7 : Organik kimyasal ilaveli ve ilavesiz silikat ve fosfat esaslı elektrolitlerde MAO işlemi uygulanan numunelerin ortalama por boyutu değerleri…… 45
Şekil 6.8 : Organik kimyasal ilaveli ve ilavesiz silikat ve fosfat esaslı elektrolitlerde MAO işlemi uygulanan numunelerin por yoğunluğu (%) değerleri…… 45
Şekil 6.9 : Organik kimyasal ilavesiz elektrolitlerde MAO işlemi uygulanan numunelerin kesitinin SEM görüntüleri (a) Silikat (b) Fosfat…..……48
Şekil 6.10 : Organik kimyasal ilaveli silikat esaslı elektrolitte MAO işlemi uygulanan numunelerin kesit morfolojilerine ait SEM görüntüleri (a) 2 g/L HMTA (b) 2 g/L THAM (c) 10 g/L HMTA (d) 10 g/L THAM (e) 2.5 mL/L Gliserol (f) 10 mL/L Gliserol……50
Şekil 6.11 : Organik kimyasal ilaveli fosfat esaslı elektrolitte MAO işlemi uygulanan numunelerin kesitinin SEM görüntüleri (a) 2 g/L THAM (b) 10 g/L HMTA…… 51
Şekil 6.12 : Silikat esaslı elektrolit kullanılarak mikro ark oksidasyon işlemi uygulanan numunenin XRD paterni……...…… 52
Şekil 6.13 : Silikat esaslı elektrolite (a) 2 g/L ve (b) 10 g/L HMTA ilavesiyle mikro ark oksidasyon işlemi uygulanan numunelerin XRD paterni……53
Şekil 6.14 : Silikat esaslı elektrolite (a) 2 g/L ve (b) 10 g/L THAM ilavesiyle mikro ark oksidasyon işlemi uygulanan numunelerin XRD paterni……54
Şekil 6.15 : Silikat esaslı elektrolite (a) 2.5 mL/L ve (b) 10 mL/L Gliserol ilavesiyle mikro ark oksidasyon işlemi uygulanan numunelerin XRD paterni…… 55
Şekil 6.16 : Fosfat esaslı elektrolit kullanılarak mikro ark oksidasyon işlemi uygulanan numunenin XRD paterni……...…… 55
Şekil 6.17 : Fosfat esaslı elektrolite (a) 2 g/L THAM ve (b) 10 g/L HMTA ilavesiyle mikro ark oksidasyon işlemi uygulanan numunelerin XRD paterni…… 56
Şekil 6.18 : Organik kimyasal ilaveli ve ilavesiz silikat ve fosfat esaslı elektrolitlerde MAO işlemi uygulanan numunelerin kaplama kalınlığı değerleri……... 57
Şekil 6.19 : Organik kimyasal ilaveli ve ilavesiz silikat ve fosfat esaslı elektrolitlerde MAO işlemi uygulanan numunelerin yüzey pürüzlülüğü değerleri…….. 58
Şekil 6.20 : Organik kimyasal ilaveli ve ilavesiz silikat ve fosfat esaslı elektrolitlerde MAO işlemi uygulanan numunelerin yüzeylerinin mikro sertlik değerleri……...…… 60
Şekil 6.21 : Silikat ve fosfat esaslı elektrolit numunelerinin yüzeylerinde oluşturulan çiziklerin morfolojilerine ait SEM görüntüleri (a) 10 g/L HMTA+Silikat (b) 10 g/L THAM+Silikat (c) 10 g/L HMTA+Fosfat (d) 2.5 mL/L Gliserol+Silikat (e) 10 mL/L Gliserol+Silikat…..……62

Şekil 6.22 : Organik kimyasal ilaveli silikat ve fosfat esaslı elektrolitlerde MAO işlemi uygulanan numunelerin kritik çizik yük değerleri……... 64
Şekil 6.23 : Organik kimyasal ilavesiz silikat ve fosfat esaslı elektrolitlerde MAO işlemi uygulanan numunelerin elektrokimyasal polarizasyon eğrileri... 66
Şekil 6.24 : Organik kimyasal ilaveli silikat esaslı elektrolitte MAO işlemi uygulanan numunelerin elektrokimyasal polarizasyon eğrileri (a) 2 –10 g/L HMTA (b) 2 – 10 g/L THAM…… 67
Şekil 6.25 : Gliserol ilaveli silikat esaslı elektrolitte MAO işlemi uygulanan numunelerin elektrokimyasal polarizasyon eğrileri……68
Şekil 6.26 : Düşük konsantrasyonlarda organik kimyasal ilaveli silikat esaslı elektrolitte MAO işlemi uygulanan numunelerin elektrokimyasal polarizasyon eğrileri……... 69
Şekil 6.27 : Yüksek konsantrasyonlarda organik kimyasal ilaveli silikat esaslı elektrolitte MAO işlemi uygulanan numunelerin elektrokimyasal polarizasyon eğrileri……..…....70
Şekil 6.28 : Organik kimyasal ilaveli fosfat esaslı elektrolitlerde MAO işlemi uygulanan numunelerin elektrokimyasal polarizasyon eğrileri.....71

SEMBOL LİSTESİ

A	**:** Amper
E_{kor}	**:** Korozyon potansiyeli
I_{kor}	**:** Korozyon akım yoğunluğu
kV	**:** Kilovolt
kW	**:** Kilowatt
mA	**:** Miliamper
mN	**:** Milinewton
mV	**:** Milivolt
µm	**:** Mikrometre
µs	**:** Mikrosaniye
N	**:** Newton
V	**:** Voltaj
V^+	**:** Pozitif voltaj
V^-	**:** Negatif voltaj

AZ91 MAGNEZYUM ALAŞIMININ MİKRO ARK OKSİDASYONUNDA ELEKTROLİT BİLEŞİMİNİN ETKİLERİ

ÖZET

Magnezyum, sahip olduğu 1.74 g/cm^3'lük yoğunluğu ile demir, çelik, aluminyum gibi yapısal malzemeler arasında en hafif metallerden biridir. Ağırlık olarak magnezyum, aluminyumdan %36, demir ve çelikten %78 daha hafiftir. Sahip olduğu üstün mekanik özellikler ile birçok mühendislik alanında önemli bir yere sahip olan magnezyum alaşımları özellikle ağırlık tasarrufunun önemli olduğu taşımacılık, havacılık sanayi ve telefon, bilgisayar gibi günlük kullanım alanlarında ön plana çıkmaktadır. Magnezyum ve alaşımları sahip oldukları yüksek spesifik dayanımları nedeniyle otomotiv endüstrisinde geleneksel uygulamalara göre yaklaşık %30'luk ağırlık tasarrufu sağlamaktadır. Otomobillerde yakıt tüketiminin % 60'ı otomobil ağırlığından kaynaklandığı için ağırlığın azaltılması doğrudan yakıt tüketimini ve dolayısıyla CO_2 emisyonlarını azaltmaktadır. Geri dönüşebilir olması, iyi sönümleme kapasitesi ve ısıyı çok iyi dağıtması, yüksek şekillendirme kabiliyeti otomotiv endüstrisinin magnezyum üzerindeki cazibesini artırmaktadır.

Yapısında metalik empüriteler içeren magnezyum ve alaşımları, özellikle klorür içeren ortamlarda çok düşük korozyon direncine sahiptirler. Magnezyum ve alaşımlarının düşük korozyon direncine sahip olmaları iki temel nedene dayanmaktadır. Empüritelerin ve ikinci fazların yol açtığı mikro-galvanik korozyon, ilk nedeni oluşturmaktadır. Aluminyum ve paslanmaz çelik yüzeylerinde oluşan kararlı pasif tabaka yerine metal yüzeyinde daha kararsız yarı pasif hidroksit filmin oluşması ise, magnezyum ve alaşımlarının düşük korozyon direncine sahip olmalarının ikinci mekanizmasını teşkil eder. Yüksek dayanım/ağırlık oranı gibi iyi mekanik özellikleri olmasına rağmen, elektrokimyasal olarak çok aktif bir metal olmasından kaynaklanan kötü korozyon özellikleri, magnezyum ve alaşımlarının herhangi bir koruma uygulanmadan kullanılmalarını sınırlandırmaktadır.

Magnezyum ve alaşımlarında zayıf korozyon ve aşınma direnci problemlerinin çözümü için plazma püskürtme, elektro kaplama, kimyasal kaplama, anodik oksit kaplama, fiziksel buhar biriktirme, kimyasal buhar biriktirme, sol-jel gibi pek çok kaplama teknolojisi mevcuttur. Son yıllarda sürekli gelişme gösteren yüzey kaplama teknolojileri arasında önemli bir yere sahip olan mikro ark oksidasyon teknolojisi ile her türlü magnezyum alaşımı kolayca kaplanabilmekte ve yüzey özellikleri geliştirilebilmektedir. Mikro ark oksidasyon yöntemi geleneksel anodik oksidasyon yöntemine benzemektedir. Ancak, mikro ark oksidasyon yönteminde işlem parametreleri ve uygulanan yüksek akım/voltaj sayesinde daha iyi özelliklere sahip kaplamalar elde edilebilir.

Mikro ark oksidasyon işleminde elektrolit içerisine daldırılmış anot numuneye negatif voltaj, katoda pozitif voltaj verilerek malzeme yüzeyinde ark oluşturulur ve yüzeyde oksit tabaka oluşumu sağlanır. Anot numune üzerine negatif voltajın

uygulanmasıyla birlikte numune yüzeyinde oksit filmi oluşumu başlar. Uygulanan voltaj belli bir kritik değere ulaştığında malzeme yüzeyinde mikro boyutlarda ark oluşumu ile birlikte mikro ark oksidasyon süreci başlar. Bu kritik voltaj değeri 'bozunum voltajı' (dielectric breakdown) olarak tanımlanır. Mikro ark oksidasyon yöntemi, oluşturduğu oksit tabakasının kalınlığı, sertliği, yüksek yapışma kuvveti, porozite oranı, düşük maliyeti ve çevre dostu bir proses olması ile diğer kaplama yöntemleri ile karşılaştırıldığında avantajlı bir görünüm sergilemektedir. Mikro ark oksidasyon yöntemi ile magnezyum alaşımlarının yüzeylerinde oluşturulan yüksek mekanik özelliklere sahip ve kalın seramik filmler sayesinde magnezyum alaşımlarının mekanik özellikleri, korozyon ve aşınma dirençleri arttırılmaktadır.

Bu çalışmada, AZ91 magnezyum alaşımına mikro ark oksidasyon işlemi uygulanmış ve işlem sonunda oluşan oksit film halindeki kaplamanın yüzey özelliklerine, mekanik özelliklerine ve korozyon özelliklerine işlem parametrelerinin etkisi incelenmiştir. Voltaj kontrollü olarak gerçekleştirilen mikro ark oksidasyon işleminde voltaj değerleri (pozitif ve negatif), işlem süresi, voltaj uygulanma süreleri (pozitif voltaj uygulanma süresi, negatif voltaj uygulanma süresi ve ikisi arasındaki bekleme süresi) gibi parametreler sabit tutularak sadece elektrolit bileşimi değiştirilmiştir. Bu çalışmada, silikat ve fosfat esaslı elektrolitlere Hexamethylenetetramine (HMTA), TRIS hydroxymethyl aminomethane (THAM), Gliserol gibi farklı organik kimyasallardan düşük ve yüksek konsantrasyonlarda ilave ederek AZ91 magnezyum alaşımına mikro ark oksidasyon işlemi uygulanmış ve daha sonra oluşan kaplamaların morfolojik ve yapısal karakterizasyonu; makro ve mikro yüzey incelemeleri, kesit incelemeleri, X-ışınları difraksiyonu (XRD) analizleri, kaplama kalınlığı ölçümleri, yüzey pürüzlülüğü ölçümleri, mikro sertlik ölçümleri, çizik deneyleri ve elektrokimyasal korozyon deneyleri ile yapılmıştır.

Deneysel çalışmaların sonuçları değerlendirildiğinde; AZ91 magnezyum alaşımının mikro ark oksidasyonunda silikat ve fosfat esaslı bazik elektrolitlere Hexamethylenetetramine (HMTA), TRIS hydroxymethyl aminomethane (THAM), Gliserol gibi farklı organik kimyasalların düşük ve yüksek konsantrasyonlarda ilave edilmeleri oluşan MAO kaplamaların kalınlığını azaltmıştır. Oluşan kaplamaların yüzey pürüzlülükleri incelendiğinde silikat ve fosfat esaslı elektrolitlere organik kimyasalların ilave edilmesinin yüzey pürüzlülüğünü düşürdüğü belirlenmiştir. XRD analizleri sonucunda silikat esaslı elektrolitlerde oluşan kaplamaların temel olarak MgO ve Mg_2SiO_4 fazlarını içerdiği, fosfat esaslı elektrolitlerde oluşan kaplamaların ise genellikle Mg ve MgO fazlarını içerdiği saptanmıştır. Elektrolitlere farklı organik kimyasalların düşük ve yüksek konsantrasyonlarda ilave edilmesi yeni bir faz meydana getirmemiş sadece oluşan fazların pik şiddetlerinde ve/veya miktarlarında değişikliklere neden olmuştur.

Sonuç olarak, silikat esaslı elektrolite düşük konsantrasyonda farklı organik kimyasalların ilave edilmesi oluşan kaplamalardaki mikro porların ve çatlakların boyutunu küçültmüş, poroziteyi azaltmış, kaplamaların yüzey pürüzlülüğünü düşürmüş, yüksek konsantrasyona göre daha kompakt ve daha iyi korozyon direncine sahip kaplamalar elde edilmiştir. Fosfat esaslı elektrolite düşük ve yüksek konsantrasyonlarda farklı organik kimyasalların ilave edilmesi, oluşan kaplamalarda mikro porların ve çatlakların boyutu ve porozitede azalma sağlamakla birlikte yüzey pürüzlülüğünü düşürmüş ve fosfata göre daha yüksek korozyon direnci sağlamıştır. Fosfat esaslı elektrolitlerde elde edilen kaplamalar silikat esaslı elektrolitlere göre daha poröz yapıdadır. Silikat esaslı elektrolitlerde oluşan kaplamalar daha kompakt ve homojen yapıda olmaktadır ve daha yüksek korozyon direnci göstermiştir.

EFFECTS OF ELECTROLYTE COMPOSITION IN MICRO ARC OXIDATION OF AZ91 MAGNESIUM ALLOY

SUMMARY

With the density of 1.74 g/cm^3, magnesium is one of the lightest metals between constructional materials such as iron, steel and aluminium. Magnesium is lighter 36% from aluminium and 78% from iron and steel as weight. In addition to that magnesium is in group of lightest metals, magnesium alloys have an important place in many engineering areas with their superior mechanical properties. Magnesium alloys have increasing areas of usage and specially stand out on transportation, aeronautics, telephone and computer where weight savings is important.

Magnesium and alloys provide about 30% weight savings in comparison with traditional applications in automotive industry due to their specific high strength. Due to 60% of fuel consumption in automobiles results from weight, reduction in weight directly decreases the fuel consumption and thereby CO_2 emissions. Being recyclable, good damping capacity and good heat distribution, high formability make magnesium more attractive for automotive industry.

Magnesium and alloys, which contain metallic impurities in their structure, have very low corrosion resistance in environments specially containing chloride. The factors affecting the corrosion resistance of magnesium alloys can be identified as the reactive behaviour of magnesium atom and impurities.

There are two main reasons, which cause magnesium and alloys to have low corrosion resistance. The first reason is micro-galvanic corrosion, which occurs due to impurities and secondary phases. Forming of more unstable and semi-passive hydroxide film on metal surface instead of stable passive layer occuring on aluminium and stainless steel surfaces is the second reason of magnesium and alloys having low corrosion resistance. Although they have good mechanical properties such as high strength to weight ratio, bad corrosion properties result from magnesium being a very active metal as electrochemical, limit usage of magnesium and alloys without any protection.

For solution of low corrosion and wear resistance problems of magnesium and alloys, there are many coating technologies such as plasma spraying, electroplating, chemical coating, anodic oxide coating, physical vapour decomposition, chemical vapour decomposition and sol-gel.

Micro arc oxidation technology has an important place between surface coating technologies, which show continuous improvement in recent years. With micro arc oxidation technology, all kinds of magnesium alloys can be coated easily and their surface properties can be improved. Micro arc oxidation process resembles traditional anodic oxidation method. However, coatings that have better mechanical

properties and surface properties can be obtained with micro arc oxidation technology thanks to operation parameters and high current/voltage application.

Micro arc oxidation process is used to form an oxide coating on aluminium, titanium and magnesium alloys by using suitable electrolytes and applying high voltage. A classic micro arc oxidation device consists of high power supply unit, cooling water, mixer, electrolyte bath, anode (magnesium alloy), thermometer and cathode (stainless steel container). Micro arc oxidation process provides a porous, thick and strongly adhered (with substrate) oxide layer on material surface.

In micro arc oxidation process, by applying negative voltage to anode specimen, which is immersed inside electrolyte and positive voltage to cathode, arc is formed on material surface and so oxide layer formation on surface is provided. With application of negative voltage to anode specimen, oxide layer formation starts on specimen surface. When the applied voltage reaches a certain critical value, with arc formation in micro sizes on material surface, micro arc oxidation process starts. This critical voltage value is described as decomposition voltage (dielectric breakdown). Micro arc oxidation treatment is an electrochemical-based surface modification treatment. Micro arc oxidation is an advantageous method when it is compared with other coating methods thanks to thickness of oxide layer formed, hardness, high adhesion strength, porosity ratio, low cost, being environmentally friendly. Mechanical properties, corrosion and wear resistances of magnesium alloys are increased due to thick ceramic films having high mechanical properties which are formed on surfaces of magnesium alloys by micro arc oxidation.

In this study, micro arc oxidation treatment was applied to AZ91 magnesium alloy and the effect of process parameters to surface properties, mechanical properties and corrosion properties of oxide film coating formed at the end of micro arc oxidation treatment was investigated. Micro arc oxidation treatment was performed as voltage-controlled and process parameters such as positive-negative voltage values, processing time, voltage application times (positive voltage application time, negative voltage application time and waiting time between them) were kept as constant, only electrolyte composition was changed.

In this study, different organic chemicals such as Hexamethylenetetramine (HMTA), TRIS hydroxymethyl aminomethane (THAM) and Glycerol were added to silicate and phosphate based electrolytes in low and high concentrations and then micro arc oxidation treatment was applied to AZ91 magnesium alloy. Afterwards, morphological and structural characterization of coatings formed were performed with macro and micro surface investigations, cross-section investigations, X-Ray Diffraction (XRD) analysis, coating thickness measurements, surface roughness measurements, microhardness measurements, scratch tests and electrochemical corrosion tests.

When the results of experimental studies were evaluated, the addition of different organic chemicals such as Hexamethylenetetramine (HMTA), TRIS hydroxymethyl aminomethane (THAM) and Glycerol to silicate and phosphate based basic electrolytes in low and high concentrations in micro arc oxidation of AZ91 magnesium alloy reduced the thickness of MAO coatings formed. When the surface roughness measurements of coatings were investigated, it was determined that the addition of organic chemicals to silicate and phosphate based electrolytes reduced surface roughness.

As a result of XRD analyses, it was determined that coatings formed in silicate based electrolytes basically contain MgO and Mg_2SiO_4 phases and coatings formed in phosphate based electrolytes mostly contain Mg and MgO phases. The addition of different organic chemicals to silicate and phosphate based electrolytes in low and high concentrations did not create a new phase only caused to changes on peak intensity and/or amount of same phases.

In conclusion, the addition of different organic chemicals to silicate based electrolyte in low concentration reduced the size and number of micro pores and micro cracks, reduced the porosity and surface roughness of coatings formed thus more compact coatings which show better corrosion resistance than high concentration were obtained. The addition of different organic chemicals to phosphate based electrolyte in low and high concentrations reduced the size and number of micro pores and micro cracks, also reduced the porosity and surface roughness of coatings formed and so provided higher corrosion resistance than phosphate based electrolyte without addition of organic chemicals.

Coatings formed in silicate based electrolytes are more compact and homogeneous while coatings formed in phosphate based electrolytes are more porous. Coatings formed in silicate based electrolytes show higher corrosion resistance due to more compact microstructure.

1. GİRİŞ

Magnezyum, aluminyum ve titanyum gibi hafif metal ve alaşımları düşük yoğunluğa ve yüksek mekanik dayanıma sahiptirler. Kolay işlenebilirler ve dökülebilirlikleri de iyidir. Bu metal ve alaşımların geri dönüşümü de yapılabilmektedir. Bu özellikleri sayesinde otomotiv endüstrisi, havacılık ve elektronikte yoğun olarak kullanım alanı bulmaktadırlar [1].

Magnezyum düşük yoğunluk, yüksek özgül ısı kapasitesi, yüksek ses absorbsiyonu gibi özellikleri dolayısıyla birçok sektörde kullanılabilecek bir metaldir. Magnezyum özellikle hafifliği sayesinde otomotiv ve havacılık sektöründe tercih edilmektedir. Otomotiv endüstrisinde, aracın ağırlığının daha az olmasının yakıt tasarrufu açısından bir katkısı olmakla beraber, egzozdan çıkan zararlı gazların miktarında da azalma meydana getirmektedir [2].

Magnezyum gibi hafif metal ve alaşımlarının kullanıldığı malzemelerde korozyon ve aşınma gibi problemler görülebildiğinden dolayı kullanım ömürlerinde azalmalar olmaktadır. Hafif metal ve alaşımlarında görülebilen bu tür problemleri azaltabilmek amacıyla hafif metallere PVD, CVD, plazma sprey, sol-jel vb. çeşitli yüzey modifikasyon işlemleri uygulanarak özellikleri iyileştirilmektedir [1]. Bu yüzey modifikasyon işlemleri ile ilgili günümüzde pek çok araştırma yapılmaktadır.

Mikro ark oksidasyon (MAO) işlemi, yüzey modifikasyon işlemleri arasında diğer yöntemlerle kıyaslandığında yeni sayılabilecek, çevre dostu, elektrokimyasal esaslı bir yüzey işlemdir. Mikro ark oksidasyon işleminde temel prensip; elektrolit içerisine daldırılan malzemenin yüzeyinde birtakım elektrokimyasal reaksiyonların gerçekleşmesiyle birlikte korozyon ve aşınma direnci yüksek, sert, kalın, poröz bir oksit tabakası oluşturmaktır. Mikro ark oksidasyon teknolojisinde yatırım maliyetleri diğer yüzey modifikasyon işlemlerinden daha düşük olduğundan MAO işlemi son yıllarda pek çok araştırma ve kullanım alanı bulmuştur.

2. MAGNEZYUM VE ALAŞIMLARI

2.1 Magnezyum

Yeryüzünde mineral tortuları halinde ve denizlerde çözelti olarak geniş alanlara yayılmış olan magnezyum, dünyada en fazla bulunan altıncı metal ve sekizinci elementtir. 1.74 g/cm^3 yoğunluğu ile en hafif metallerden biri olarak bilinen magnezyum, bu özelliği sayesinde geniş kullanım alanları bulmaktadır [1].

Magnezyum, hafif, parlak ve gümüş renkli bir metal olup havada kolayca mat renkli ince bir oksit tabakası ile kaplanır. Yaklaşık olarak 500°C üzerinde bir sıcaklığa çıkarıldığında parlak bir alev ile yanarak magnezyum oksite (MgO) dönüşür. Kolaylıkla şekil verilebilir ve ince plaka haline getirilebilir. Oksijene olan afinitesinin yüksek olması ve oksijen ile oluşturduğu magnezyum oksitin 2800°C sıcaklıklara kadar ergimeyerek katı halini koruması magnezyuma refrakter malzemelerin esas özelliği olan "yüksek sıcaklıklara dayanabilme" özelliğini kazandırmaktadır. Magnezyum, oksijen ve doğada en yaygın oksijen bileşiği olarak bulunan SiO_2 ile daha kolay bileşik oluşturabilmektedir. Kimyasal reaksiyon gerçekleştirme kabiliyetinin yüksek olmasından dolayı doğada magnezyuma saf olarak rastlanmamaktadır. Doğada bilinen magnezyum minerallerinin yarısından fazlası silikatlardan oluşmaktadır [2].

Magnezyum metali, magnezit ($MgCO_3$), karnolit ($K_2MgCl_4.6H_2O$) veya dolomit ($CaMg(CO_3)_2$ cevherlerinden, tuz depozitlerinden, doğal yeraltı ve yapay tuzlu sulardan ya da deniz suyundan üretilir. Magnezyum metalinin üretimi iki şekilde yapılmaktadır. İlk üretim yöntemi, ergimiş magnezyum klorürün ($MgCl_2$) redüksiyonu prensibi doğrultusunda dolomit cevherlerinden elektrolizi kimyasal yollarla çöktürme ve arıtma işlemlerini kapsamaktadır. İkinci üretim yöntemi ise, tuzlu sulardan doğrudan elde edilen magnezyum oksitin termal redüksiyonu ile magnezyum üretimini belirtmektedir [3].

Magnezyum sahip olduğu 1.74 g/cm^3'lük yoğunluğu ile yapısal malzemeler arasında en hafiflerden biridir. Diğer hafif metallere göre daha iyi mekanik özelliklere sahip

olmasına rağmen elektrokimyasal olarak oldukça aktif bir metal olması nedeniyle aluminyum alaşımları kadar popüler değildir [4].

Ağırlık olarak magnezyum, aluminyumdan %36, demir ve çelikten %78 daha hafiftir. Magnezyumun dayanım özelliklerini geliştirebilmek için alaşım elementleri ilave edilerek döküm veya dövme ürünler elde edilmektedir. Magnezyum, hegzagonal sıkı paket bir kafes yapısına sahiptir ve sahip olduğu tane çapı da çok fazla sayıda elementle katı çözünebilirliğe izin verir. Magnezyum, yapısal bir malzeme olarak kullanılacağı zaman Al, Ca, Cu, Fe, Mn, Ni, Si, Sn, Zr ve Zn gibi ana elementlerin biri veya birkaçı ile alaşımlandırıldığında genellikle yüksek dayanım/ağırlık oranına sahip olur [5,6]. Yüksek dayanım/ağırlık oranı gibi iyi mekanik özellikleri olmasına rağmen, elektrokimyasal olarak çok aktif bir metal olmasından kaynaklanan kötü korozyon özellikleri, magnezyum ve alaşımlarının herhangi bir koruma uygulanmadan kullanılmalarını sınırlandırmaktadır [7].

Saf magnezyumun bazı fiziksel ve mekanik özellikleri Çizelge 2.1'de verilmektedir.

Çizelge 2.1 : Saf magnezyumun bazı fiziksel ve mekanik özellikleri [8].

Fiziksel Özellikler	Mg
Atom Numarası	12
Atom Ağırlığı	24.3 g/mol
Özgül Ağırlık (20°C'de)	1.74 g/cm^3
Ergime Noktası	651°C
Kaynama Noktası	1110°C
Kaynama Gizli Isısı	46.5 cal/°C
Isıl İletkenlik (20°C'de)	0.038 cal/cm.s.°C
Lineer Genleşme Katsayısı (25°C'de)	26x10^{-6}
Elektrik Direnci (20°C'de)	4.5 x 10^{-6} μΩ.m
Elektrik İletkenliği (Cu=100)	36,5 ohm.cm
Elastisite Modülü	4570 kgf/mm^2
Kristal Yapısı	Hekzagonal Sıkı Paket (hsp)

Magnezyum ve magnezyum alaşımlarının avantajları şu şekilde ifade edilebilir;

- Bütün metalik yapı malzemeleri içerisinde en düşük yoğunluğa sahip olan malzemedir.
- Yüksek özgül dayanım (dayanım/yoğunluk) değeri gösterirler.
- Dökülebilirliği iyidir, yüksek basınçlı kalıp dökümlerine uygundur.
- Yüksek hızlarda tornalanabilir ve frezelenebilirler.
- Kontrollü atmosfer şartlarında kaynaklanabilirlikleri iyidir.
- Yüksek saflıkta magnezyum kullanılırsa daha yüksek korozyon direnci elde edilir.
- Kolay şekilde bulunabilirler.
- Polimerik malzemelerle kıyaslandıklarında daha iyi mekanik özellikler, yaşlanmaya karşı daha fazla direnç, daha iyi elektriksel ve ısıl iletim gösterirler ve geri dönüşümleri daha kolaydır [8].

Magnezyum ve magnezyum alaşımlarının dezavantajları ise şu şekilde ifade edilebilir;

- Düşük elastisite modülü
- Sınırlı tokluk ve soğuk şekillendirilebilme kabiliyeti
- Yüksek dayanımının sınırlı olması ve yüksek sıcaklıklarda sürünme direncinin düşük olması
- Katılaşma sırasında kendini yüksek derecede çekmesi
- Kimyasal reaktifliğinin yüksek olması
- Bazı uygulamalarda korozyon direncinin düşük olması [8].

2.2 Magnezyum Alaşımları ve Standartları

Magnezyumun elektrokimyasal olarak geri dönüşümünün mümkün olması, fiyat avantajı ve hafifliği endüstriyel uygulamalar için çok avantajlı bir malzeme olmasını sağlamaktadır [4].

Magnezyum alaşımları özel uygulamalarda kullanılmalarına olanak sağlayan üstün özelliklere sahiptirler. Özellikle yüksek özgül dayanıma sahip olmaları, havacılık ve taşıma gibi hafiflik gerektiren uygulamalarda magnezyum alaşımlarını oldukça

çekici kılmaktadır. Dolayısıyla magnezyum alaşımları gelecek için oldukça ümit vermektedir. Bununla birlikte magnezyum, aluminyum ve çinko alaşımlarının (Mg-Al-Zn) çok yaygın olarak kullanılmamalarının en büyük nedeni, magnezyum alaşımlarının korozyon dirençlerinin düşük olmasıdır [9].

Magnezyum alaşımları özellikle metalik empüriteler içerdikleri ya da klor iyonları bakımından zengin agresif ortamlara maruz bırakıldıkları zaman korozyon açısından oldukça zayıftırlar. Ancak, genellikle üzerlerinde koruyucu oksit tabaka oluşturan magnezyum alaşımları bu özelliği sayesinde pek çok endüstriyel ve korozif ortamda atmosferik korozyona karşı orta karbonlu çelikten çok daha dayanıklıdır. Magnezyum alaşımlarının korozyon hızı genellikle aluminyum ile orta karbonlu çelik arasında yer alır. Hatta bazı durumlarda aluminyumdan daha iyidir [4].

Magnezyum alaşımları, 160-300 N/mm^2 çekme dayanımı, 80-190 N/mm^2 akma dayanımı ve % 2-15 kopma uzaması gibi mekanik özelliklere sahiptir. Magnezyumun önemli alaşım grupları, magnezyum-aluminyum, magnezyum-çinko ve magnezyum-toprak alkali olarak gruplandırılabilirler. En geniş spektrum aluminyum ve çinko grubudur. Yüksek sıcaklık uygulamaları için geliştirilen yeni magnezyum alaşımlarında nadir toprak metalleri kullanılmaktadır [10].

2.2.1 Magnezyum alaşımlarının üretim yöntemleri

Magnezyum alaşımları üretim yöntemlerine göre genel olarak döküm ve dövme alaşımları olarak sınıflandırılabilir. Döküm magnezyum alaşımları otomobil parçalarında, uzay endüstrisinde ve elektrik-elektronik sanayinde kullanılmak üzere pres döküm tekniği ile üretilirler. Dövme magnezyum alaşımları hadde ürünleri (plaka, levha ve folyo), ekstrüzyon (çubuk, boru ve profil) ve yapısal uygulamalar için dövme mamuller olarak üretilir. Dövme magnezyum alaşımları döküm alaşımlarına göre daha iyi mekanik özellikler göstermektedir [2,11].

Döküm magnezyum alaşımları yıllık magnezyum üretiminin yaklaşık %85-90'ına sahiptir ve dövme magnezyum alaşımlarına göre kullanım alanları daha geniştir [11].

2.2.2 Magnezyum alaşımlarının sınıflandırılması

Magnezyum alaşımları ASTM A275 standart sistemi tarafından tanımlanmıştır. Bu standardın yöntemi iki harfle birlikte iki rakamdan oluşmaktadır. İki harf; en büyük

iki elemanına verilmiş olan harf kısaltmasını, rakamlar ise bu alaşımların en yakın tam sayıya yuvarlanmış olan yüzdelik dilimlerini ifade etmektedir [3].

Çizelge 2.2'de yaygın bir şekilde kullanılan alaşım elementleri tek harfle listelenmiş olarak verilmiştir.

Çizelge 2.2 : Alaşım elementleri ve kısaltmaları [3].

Harf	A	B	C	D	E	H	J	K	L	M	Q	S	W	X	Z
Element	Al	Bi	Cu	Cd	RE	Tr	Sr	Zr	Li	Mn	Ag	Si	Yi	Ca	Zn

Örnek olarak AZ91 alaşımının açıklaması şu şekilde olmaktadır; A, Al'yi yani Mg'den sonra alaşımda en fazla kullanılan elementi ifade eder. Z, Zn'yi yani ikinci olarak en fazla kullanılan elementi ifade eder. 9, alaşımdaki Al miktarının ağırlıkça yaklaşık % 8,6-9,4 arasında olacağını ifade eder. 1, alaşımdaki Zn miktarının ağırlıkça yaklaşık % 0,6-1,2 arasında olacağını ifade eder [3].

Magnezyum alaşımlarının ASTM B93/B93M ve ASTM B94'e göre standartları Çizelge 2.3'de belirtilmiştir.

Çizelge 2.3 : Magnezyum alaşımları, standartları ve bileşimleri [3].

Alaşım Elementi	AM50	AM60	AS21	AS41	AZ31	AZ80	AZ91	ZE10	ZK60
Al	4,5-5,3	5,6-6,4	1,9-2,5	3,7-4,8	2,5-3,5	7,8-9,2	8,5-9,5	0,05	0,05
Zn	0,2	0,2	0,15-	0,1	0,7-1,3	0,2-0,8	0,45-	1,0-1,5	4,8-6,2
Mn	0,28-	0,26-	0,2	0,35-	0,2	0,15-	0,17-	0,1	0,1
Si (max)	0,05	0,05	0,70-	0,60-	0,05	0,1	0,05	0,05	0,05
Fe (max)	0,004	0,004	0,004	0,0035	0,005	0,05	0,004	0,03	0,03
Cu	0,008	0,008	0,008	0,015	0,05	0,05	0,025	0,025	0,05
Ni (max)	0,001	0,001	0,001	0,001	0,005	0,005	0,001	0,005	0,005
Be	-	-	-	-	-	0,002	-	0,002	0,002
Ce	-	-	-	-	-	-	-	0,12-	-
Zr	-	-	-	-	-	-	-	-	0,3-0,9
Diğer	0,01	0,01	0,01	0,01	-	-	0,01	-	-
Mg	Kalan	Kalan	Kalan	Kalan	Kalan	Kalan	Kalan	Kalan	Kalan

Magnezyum döküm alaşımları, zirkonyum içeren ve içermeyen alaşımlar olmak üzere genel olarak ikiye ayrılırlar. Zirkonyum içermeyen magnezyum alaşımları Mg-Al alaşımları (AZ91, AZ63, AZ88, AM60, AM50, AM20, AS41, AS21, AE42) ve Mg-Zn-Cu alaşımlarıdır (ZC63, ZCM630). Zr içeren magnezyum alaşımları ise Mg-

Zn-Zr alaşımları (ZK51, ZK61); Mg-RE-Zn-Zr alaşımları (ZE41, EZ33, ZE63, ZE62, ZRE1), Mg-Th alaşımları (HK31, HK32, ZH62A, HZ32A); Mg- Ag-RE alaşımları (QE22, QH21) ve Mg-Y-(Nd) alaşımlarıdır (WE54, WE43, YEK631) [11].

Magnezyum dövme alaşımları, hadde ürünleri (plaka, levha ve folyo), ekstrüzyon (çubuk, boru ve profil) ve dövme mamulleri olmak üzere üç sınıfa ayrılır. Magnezyum levha ve plaka alaşımları (AZ31, M1A, ZK31, ZM21, ZE10, LA141, HK31, HM21, ZTY); magnezyum ekstrüzyon alaşımları (AZ81, AZ61, Magnox (Mg-0.8Al-0.005Be), ZK61, ZK21, ZM21, ZM61, ZCM711, HK31, HM31); ve Mg dövme alaşımları; AZ80, ZK60 ve HM21'dir (Y: antimon, T: kalay) [11].

2.2.3 AZ91 magnezyum alaşımı

Mg-Al-Zn (AZ91) alaşımları, çoğunlukla otomobil parçalarının dökümü için kullanılır. Diğer magnezyum alaşımlarıyla karşılaştırıldığında; AZ91 magnezyum alaşımı daha iyi döküm, daha iyi akma dayanımı özellikleri göstermektedir [3].

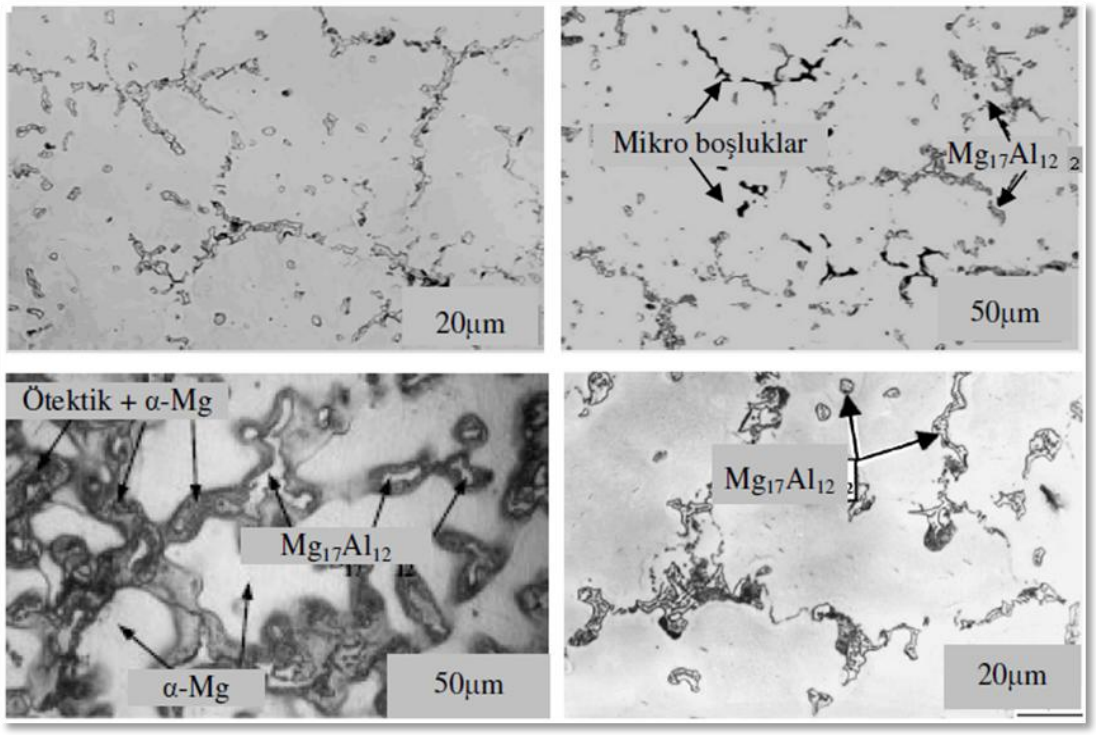
AZ91 alaşımı yaklaşık olarak ağırlıkça % 9 Al ve % 1 Zn içermektedir. Al, magnezyum esaslı alaşımlarda en fazla kullanılan alaşım elementidir. Aluminyum ilavesi alaşımın sertliğini, çekme dayanımını ve katılaşma zamanını arttırırken sünekliğini ve darbe dayanımını azaltmaktadır. Alaşıma ağırlıkça % 6'dan daha fazla Al ilave edildiğinde ısıl işlem kabiliyeti artar. Al kısmen katı çözelti oluşturarak ve $Mg_{17}Al_{12}$ formunda çökelti oluşturarak yapı içerisinde tane sınırları boyunca yer almaktadır. 120°C'den daha düşük sıcaklıklarda katı eriyik ve çökelti sertleşmesi ile oluşan $Mg_{17}Al_{12}$ intermetalik bileşiği alaşımın dayanımını geliştirmektedir [3].

Çinko ilavesi tane sınırlarındaki ötektik miktarını arttırarak alaşımın katılaşma sıcaklığını düşürmektedir. Alaşıma Zn ilave edilmesi ayrıca korozyon özelliklerinde bakırın kötü etkisini yok etmede de yardımcı olmaktadır. Çökelti sertleşmesi sayesinde ortam sıcaklıklarında alaşımın sertliğini, akma ve çekme dayanımını arttıran Zn, tane sınırlarına çökelerek sıcak yırtılmaya neden olabildiği için alaşımda ağırlıkça % 2 ile sınırlı tutulmalıdır [3]. Çinko elementinin alaşımda ağırlıkça % 3'ten fazla olması yapıda büzülme boşlukları oluşmasına neden olarak metalde korozyon oluşumunu tetiklemektedir [1].

AZ91 serisi iyi döküm ve mekanik özellikleri sayesinde magnezyum alaşımları arasında en çok kullanılan ticari ve yapısal alaşımdır [3,7].

AZ91 magnezyum alaşımı; 95 MPa akma dayanımı, 144 MPa çekme dayanımı, 63 HV Vickers sertlik gibi mekanik özelliklere sahiptir [3].

Zn/Al oranının 1/3'ü aştığı magnezyum-aluminyum alaşımlarının mikroyapısında Mg-Al-Zn üçlü fazı görülür. Yaklaşım 600°C'de birincil magnezyum olan α-Mg katı eriyiğinin çekirdeklenmesi ile AZ91 alaşımının dengeli katılaşması başlar. Çekirdeklerin büyümesiyle birlikte 470°C'de katılaşmanın son bulmasıyla, mikroyapıda α-Mg matrisi ve β ($Mg_{17}Al_{12}$) intermetalik fazını içeren ayrık bir ötektik oluşumu (α + β) görülür. Bununla birlikte denge dışı AZ91 alaşımının mikroyapısı, α-Mg ve $Mg_{17}Al_{12}$ intermetalik fazından oluşmaktadır [3]. AZ91 alaşımının mikroyapıları Şekil 2.1'de görülmektedir.



Şekil 2.1 : AZ91 alaşımının mikroyapısı [3].

2.3 Magnezyum ve Alaşımlarının Kullanım Alanları

Magnezyumun diğer metallerin çoğunda olduğu gibi düşük dayanıma sahip olması nedeniyle saf halde kullanılması pek mümkün değildir. Bu durum, en önemli özelliği hafiflik olan çeşitli magnezyum alaşımlarının üretilmesini gerekli kılmıştır. Magnezyum alaşımları bugün elektronik, savunma, havacılık, uzay ve taşımacılık sanayilerinde, otomotiv endüstrisinde, biyomalzeme sektöründe yaygın olarak kullanılmaktadır.

2.3.1 Otomotiv endüstrisi

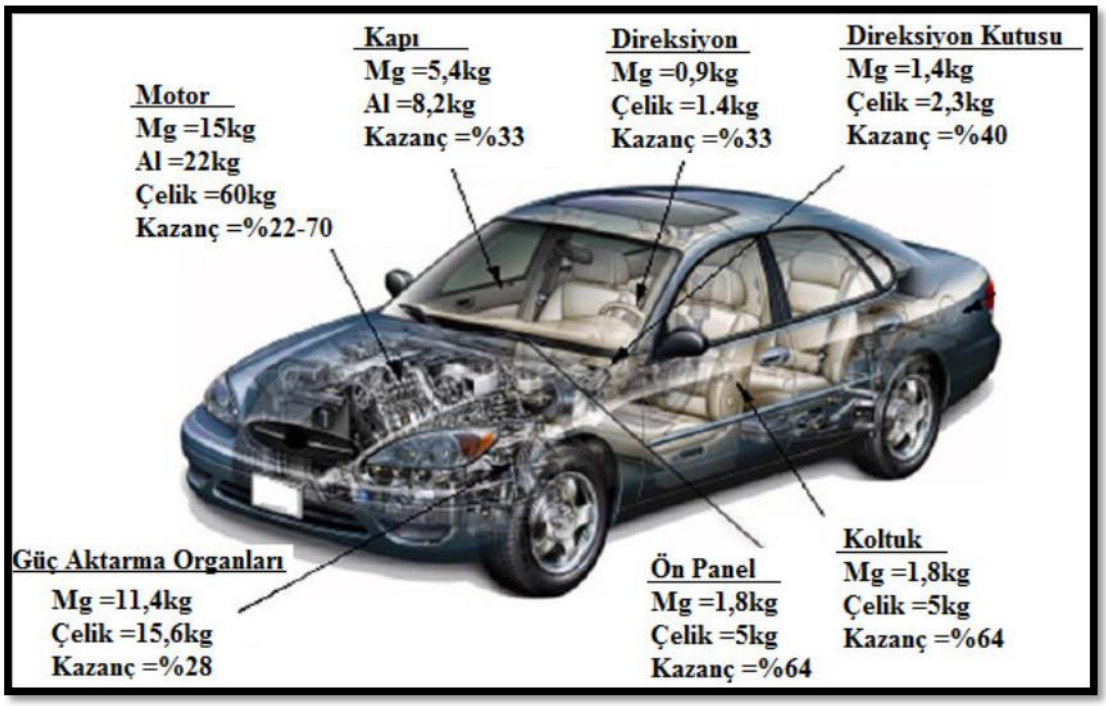
Günümüzde magnezyum alaşımlarına olan en büyük ilgi otomotiv endüstrisi tarafından gelmektedir. Bu ilginin karşılığı olarak magnezyum alaşımlı otomotiv parçalarının artmasının başlıca sebebi, hafif magnezyum alaşımları kullanılarak araç ağırlığında oluşturulan azalmanın yakıt ekonomisine katkı sağlaması ve bunun sonucu olarak araçlardaki gaz emisyonlarının da azaltılabilmesinin mümkün olmasıdır [3,12]. Otomobillerde yakıt tüketiminin % 60'ı otomobil ağırlığından kaynaklandığı için ağırlığın azaltılması doğrudan yakıt tüketimini ve dolayısıyla CO_2 emisyonlarını azaltmaktadır. Gaz emisyonlarının büyük oranda azalmasının ve sınırlı yakıt rezervlerinin korunumunun sağlanmasıyla birlikte ışık, ses, güvenlik, konfor, eğlence donanımları gibi araçlardaki ek unsurlardan kaynaklanan ağırlık artışı sorununun giderilmesi noktasında magnezyum alaşımlı ürünlerin önemi artmaktadır [12].

Magnezyum ve alaşımları yüksek spesifik dayanımları sayesinde otomotiv endüstrisinde geleneksel uygulamalara göre yaklaşık %30'luk ağırlık tasarrufu sağlamaktadır. Geri dönüşebilir olması, yüksek şekillendirme kabiliyeti, iyi sönümleme kapasitesi ve ısıyı çok iyi dağıtması otomotiv endüstrisinin magnezyum üzerindeki cazibesini artırmaktadır [4].

Magnezyum alaşımlarının otomotiv endüstrisindeki bazı kulanım yerlerine; araçların şase elemanları, iç parçalar ve kaporta elemanları gibi yapısal parçalar, koltuk iskeleti, direksiyon ve direksiyon kolonu bileşenleri, ayna yuvaları, jantlar, süspansiyon kolları, iç konsol, bagaj kapağı, gösterge paneli, fren ve debriyaj pedalları örnek olarak verilebilir. Bunun yanında motor grubu ve transmisyon elemanlarında aluminyum alaşımlarına oranla daha yüksek sıcaklıklarda sürünme ve korozyon dirençleri gösterdiğinden tercih edilmektedir [12].

Otomotiv endüstrisinde en çok kullanılan magnezyum alaşımları, Mg-Al-Zn alaşımları olan AZ31 ve AZ61'dir [13]. Lityum esaslı süper hafif magnezyum alaşımları bilgisayar elemanı olarak plastik ve diğer benzer malzemelerin yerine kullanılabilmektedir [3].

Şekil 2.2'de magnezyum alaşımlı parçaların bir aracın değişik kısımlarında kullanılmasıyla elde edilen ağırlık kazançları gösterilmektedir.



Şekil 2.2 : Magnezyumun taşıtlarda çelik ve aluminyuma göre sağladığı ağırlık kazancı [12].

AZ serisi magnezyum alaşımları otomobil, havacılık, bilgisayar, kamera ve mobil telefonlarda kullanılır [2,3]. Şekil 2.3'de AZ91 magnezyum alaşımından üretilmiş döküm parçalar gösterilmektedir.



Şekil 2.3 : AZ91 magnezyum alaşımı döküm parçaları [3].

AM serisi magnezyum alaşımları sahip oldukları yüksek toklukları ve enerji absorblama özellikleri sayesinde özellikle direksiyon, tekerlek, otomobil koltuk iskeleti yapımında kullanılmaktadır [2,3].

Şekil 2.4'de AM serisi magnezyum alaşımlarından dökülmüş bazı parçalar gösterilmektedir.



Şekil 2.4 : AM magnezyum alaşımı döküm parçaları [3].

AE42, AS serisi ve ZC63 magnezyum alaşımları 200°C'nin üzerindeki servis koşullarında, transmisyon elemanı olarak ve motorlarda kullanılmaktadır [2,3]. WE43 magnezyum alaşımı 300°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda yüksek korozyon dayanımı gösterir. Bu alaşım hava-deniz araçlarının motorlarında, yarış arabalarında ve transmisyon elemanı olarak kullanılır [2].

2.3.2 Havacılık sektörü

1930'lu yıllardan beri hava taşıtı yapımında kullanılmakta olan magnezyum 1950'li yıllarda tamamen yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. Askeri uçaklarda ve hava taşıtlarında magnezyum kullanımı bu yıllarda önemli ölçüdedir. Helikopter endüstrisinde vites kutusu ve şanzıman gibi parçalarda kullanılmakta olan magnezyum, uçak endüstrisinde 1990'lı yıllardan bu yana azalarak kullanımını sürdürmektedir [14].

Hafiflik, dayanım, şok ve titreşim dirençleri magnezyumu havacılık sektörü için cazip kılarken, korozyon direncinin düşük olması ve yanıcı olması havacılık sektöründe magnezyumun dezavantajları olarak ifade edilebilir. Magnezyum alaşımlarının yüzeyinde oluşan oksit-karbonat filmi korozif olmayan ortamlarda bile korozyondan yeterince korunma sağlayamamaktadır. Uygun koruyucu kaplama

uygulandığında magnezyum alaşımlarının korozyon direnci önemli ölçüde arttırılabilir [14].

2.3.3 Biyomalzeme sektörü

Gelecekte magnezyum ve magnezyum alaşımlarının hafif, çözünebilir ve yük taşıma kabiliyetine sahip ortopedik implantlar olarak kullanılması öngörülmektedir. Magnezyum, toksik özelliğinin çok düşük olması nedeniyle biyouyumlu bir metaldir. Magnezyumun korozyona hızlı uğraması nedeniyle vücuttaki reaksiyonu çözünme şeklinde olur ve çevresindeki doku magnezyum implantın yerini alır. Geleneksel metalik biyomalzemelerden üretilmiş implantların doku iyileştikten sonra ikinci bir cerrahi müdahale ile vücuttan alınması gerekir. Operasyonların tekrarlanması, hastanın sağlığı ve yaşam kalitesini olumsuz yönde etkilemektedir [15].

Çizelge 2.4'de çeşitli implant malzemelerin fiziksel ve mekanik özelliklerinin doğal kemik ile karşılaştırılması verilmektedir.

Çizelge 2.4 : Çeşitli implant malzemelerin fiziksel ve mekanik özelliklerinin doğal kemik ile karşılaştırılması [14].

Özellikler	Kemik	Magnezyum	Titanyum alaşımları	Cr-Co alaşımları	Paslanmaz çelik	Sentetik Hidroksiapatit
Yoğunluk, g/cm^3	1.8-2.1	1.74-2.0	4.4-4.5	8.3-9.2	7.9-8.1	3.1
Elastisite modülü, GPa	3-20	41-45	110-117	230	189-205	73-117
Akma dayanımı, MPa	130-180	65-100	758-1117	450-1000	170-310	600
Kırılma tokluğu, $MPa.m^{1/2}$	3-6	15-40	55-115	-	50-200	0.7

Magnezyumun düşük yoğunluğunun yanı sıra diğer seramik biyomalzemelere göre daha yüksek kırılma tokluğuna sahip olduğu Çizelge 2.4'te görülmektedir. Magnezyumun elastisite modülü ve akma dayanımı diğer metalik implant malzemelerine göre kemiğe daha yakındır.

Magnezyum zehirsizdir, vücut içinde çözünebilir ve çözünen magnezyum vücuttan atılır. Kemiğin gelişimini hızlandıran magnezyum ve alaşımları vücuda yerleştirildikten sonra 3-12 hafta içinde yeni dokunun oluşmasına yardımcı olur ve doku bölgesi iyileştikten sonra ikinci bir operasyona gerek duyulmadan çözünerek

vücuttan atılır [11]. Magnezyumun biyomalzeme olarak en çarpıcı özelliklerinden biri kemik dokusundaki hidroksiapatit kristallerinde kalsiyumun yerine geçebilmesi ve böylece kemik büyümesine yardımcı olmasıdır. Magnezyumun implant malzeme olarak kullanılmasının en önemli avantajlarından biri de, günümüzde kullanılan metalik biyomalzemelerle karşılaştırıldığında elastisite modülünün kemiğin elastisite modülüne daha yakın olmasıdır [16].

Magnezyumun bu uygulamalardaki en büyük dezavantajı korozyon direncinin düşük olmasıdır. Bu nedenle saf magnezyum insan vücudu içinde hızlı bir şekilde korozyona uğrayarak doku henüz iyileşmeden mekanik özelliklerini kaybeder. Korozyon sırasında hızlı bir şekilde gaz çıkışı gözlenir ve dokular zarar görür. Eğer koruyucu yüzey kaplaması uygulanarak korozyon direnci arttırılırsa biyomalzeme olarak uygun olabilir.

3. MİKRO ARK OKSİDASYON

Düşük yoğunluk, yüksek spesifik dayanım gibi çok iyi fiziksel ve mekanik özellikleri sayesinde geniş kullanım alanlarına sahip olan magnezyum ve alaşımlarında korozyon direncinin ve ısıl direncin zayıf olması, magnezyum ve alaşımlarının korunma uygulanmadan kullanılmalarını sınırlandırmaktadır. Bu yüzden uygun yüzey işlemlerinin uygulanması gereklidir [17].

Magnezyum ve alaşımlarında zayıf korozyon ve aşınma direnci problemlerinin çözümü için plazma püskürtme, elektro kaplama, kimyasal kaplama, anodik oksit kaplama, fiziksel buhar biriktirme, sol-jel gibi pek çok kaplama teknolojisi mevcuttur [17,18].

Plazma elektrolitik oksidasyon (PEO) olarak da adlandırılan mikro ark oksidasyon düşük maliyeti, çevre dostu bir proses olması, Al, Ti, Mg gibi hafif metal ve alaşımlarının yüzeyinde yüksek kalitede seramik kaplama elde edebilme yeteneği sayesinde etkili ve gelecek vaat eden bir yüzey işlem tekniğidir [17]. Mikro plazma oksidasyon ya da anodik kıvılcımlı biriktirme olarak da bilinen MAO, seramik kaplama oluşturmada alışılmadık bir plazmakimyasal-elektrokimyasal yöntemdir [19]. MAO ile aşınma direnci, korozyon direnci, elektrik yalıtımı, mikro sertlik, altlıkla yapışma gibi yüzey özellikleri önemli ölçüde iyileştirilebilir [20].

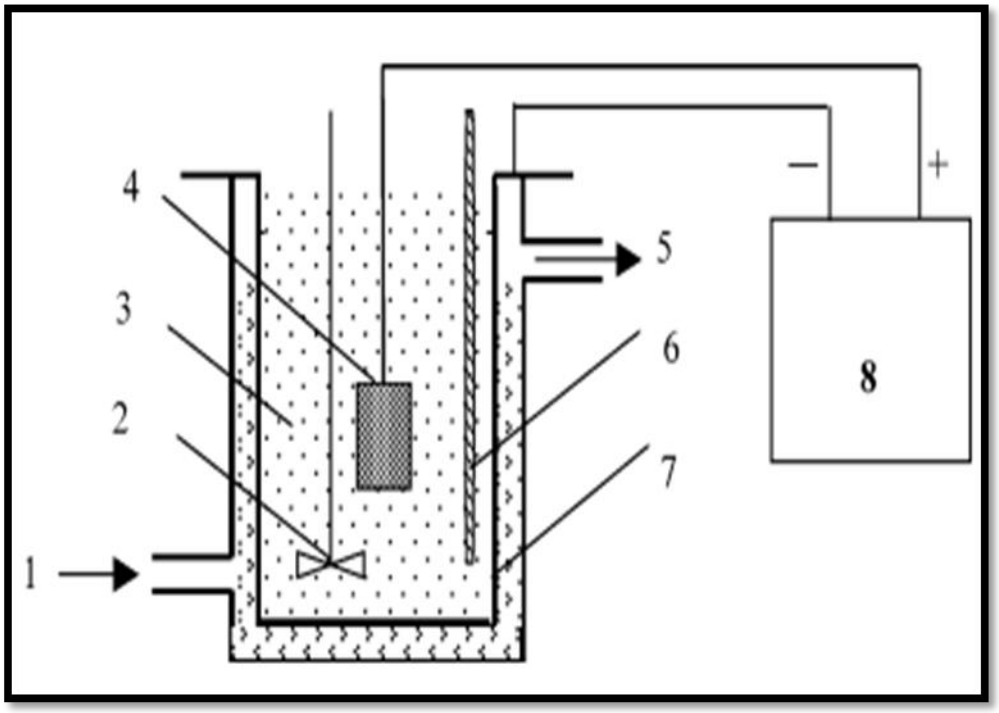
3.1 Mikro Ark Oksidasyon İşlemi

Mikro ark oksidasyon işlemi, uygun elektrolitler kullanılarak ve yüksek voltaj uygulanarak aluminyum, titanyum ve magnezyum alaşımları üzerinde oksit bir kaplama oluşturmak için kullanılır [18].

MAO işlemi malzeme yüzeyinde poröz, kalın ve altlık malzeme ile sağlam yapışmış bir oksit tabakası oluşturulmasını sağlar [21]. Mikro ark oksidasyon prosesi, elektrokimyasal oksidasyon ile elektrolitik sıvı banyo içerisinde yüksek voltaj kıvılcım prosesini birleştirir. MAO tekniği iki aşamadan oluşur: ilk aşama, elektrolit içerisinde anot malzeme ile katot arasında farklı potansiyeller uygulanmasıyla oluşan

elektroliz olayı; ikinci aşama anot malzeme yüzeyinde oluşan elektriksel deşarjlardır [22].

Güç kaynağı, elektrolit banyosu, karıştırıcı, anot, katot ve soğutma sisteminden meydana gelen tipik bir mikro ark oksidasyon düzeneği Şekil 3.1'de gösterilmektedir.



1- Soğutma suyu (giriş), 2- Karıştırıcı, 3- Elektrolit, 4- Anot, 5- Soğutma suyu (çıkış), 6- Termometre, 7- Katot, 8- Yüksek güç ünitesi

Şekil 3.1 : Mikro ark oksidasyon işlemi ekipmanları [20].

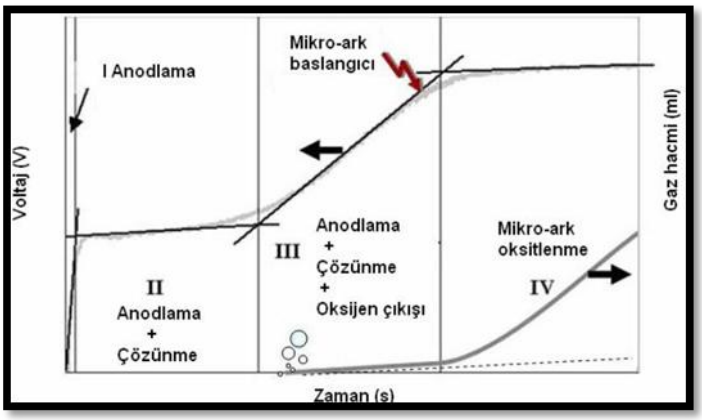
Mikro ark oksidasyon prosesinde kullanılan elektrik gücüyle yüksek voltaj ve akım değerlerine çıkılması çok fazla ısı açığa çıkardığından sıcaklık aralığının korunabilmesi için soğutma sistemi gerekmektedir. Elektrolit sıcaklığı 10-60°C aralığında tutulmalıdır. MAO'da genellikle bazik karakterli elektrolitler kullanılır [14]. Oksidasyon işlemi uygulanacak metal genellikle sisteme anot olarak bağlanırken, katot çoğunlukla paslanmaz çeliktir. Elektrolit içerisinde homojenliği sağlayabilmek için karıştırıcı kullanılır.

MAO işleminde doğru akım, darbeli doğru akım, dengelenmemiş alternatif akım ve heteropolar darbeli akım gibi değişik tiplerde güç kaynakları kullanılmaktadır. Doğru akım güç kaynağında yüzey deşarj karakteristiklerinin düzenlenmesinde yaşanabilen problemlerden dolayı işlem sürecinin kontrolü sınırlıdır. Bu nedenle

doğru akım güç kaynakları basit şekilli numuneler ve ince kaplamalar için kullanılır. Elde edilen sonuçlara göre akım yoğunluğunun sabit olması, işlem süresi ve oksitlenme işleminin kontrolü bakımından kaplamada avantaj sağlarken uygulanan akımın sabit olması sonucu kaplamaların gözenekli bir yapıda olması özellikle korozyon dayanımı açısından istenmeyen bir özelliktir. Bazı farklı alternatif akım dalga formlarından yararlanılarak yapılan çalışmalarla gözeneksiz, korozyon ve aşınma dayanımı yüksek kaplamalar elde edilmiştir [23].

MAO işleminde elektrolit içerisine daldırılmış anot numuneye negatif voltaj, katoda pozitif voltaj verilerek malzeme yüzeyinde ark oluşturulur ve yüzeyde oksit tabaka oluşumu sağlanır. Anot numune üzerine negatif voltajın uygulanmasıyla birlikte numune yüzeyinde oksit filmi oluşumu başlar. Uygulanan voltaj belli bir kritik değere ulaştığında malzeme yüzeyinde mikro boyutlarda ark oluşumu ile birlikte mikro ark oksidasyon süreci başlar. Malzeme yüzeyinde mikro boyutta arkların oluştuğu bu voltaj değeri bozunum voltajı (dielectric breakdown) olarak tanımlanır. Bu kritik voltaj değerinde, malzeme yüzeyinde metal iyonları ile hidroksit iyonları karşıt yönlere hareket ederek oksit oluşumunu tekrar başlatırlar. Malzeme yüzeyinde ark oluşumu için gerekli kritik potansiyel, malzemeye ve elektrolit bileşimine bağlıdır. Sıcaklık, elektrolit konsantrasyonu ve yüzey geriliminden etkilenmemektedir. Yapılan teorik çalışmalarda, malzeme yüzeyindeki arklardaki geçici yerel sıcaklıkların birkaç bin Kelvin'e ulaşabildiği belirtilmektedir [24].

Snizhko ve arkadaşları [25], MAO işleminin fiziksel ve kimyasal temellerini araştırmış ve MAO'nun anodlama; anodlama ve anodik çözünme; anodlama, anodik çözünme ve oksijen çıkışı; mikro ark oluşumu olarak dört farklı basamakta gerçekleştiği sonucuna varmışlardır. Bu basamaklar Şekil 3.2'de gösterilmiştir.



Şekil 3.2 : MAO işlem basamakları [25].

3.2 Avantajları ve Dezavantajları

Mikro ark oksidasyon teknolojisinde işlem öncesi numune hazırlama işleminin diğer teknolojilere göre daha az önem arz etmesi üretim sürecinin daha hızlı ilerlemesini sağlar ve işlem öncesi numune hazırlamak için kullanılacak çözeltilerin çevresel etkilerinin en aza indirilmesine imkân tanır.

Aluminyum, magnezyum, titanyum, niyobyum, zirkonyum gibi geniş bir malzeme spektrumuna uygulanabilmesi MAO teknolojisinin diğer bir avantajıdır.

Mikro ark oksidasyon işleminde kullanılan elektrolit korozif olmayan, çevreye zararsız, kolay hazırlanabilen ve ucuz bir karışımdır. Ayrıca, diğer geleneksel anodik oksidasyon yöntemlerinde görülen yanma olayı ve işlem sonrası kırılma dayanımındaki azalma MAO teknolojisinde görülmez [14,26].

Mikro ark oksidasyon prosesinde zehirli gazlar, tehlikeli atıklar mevcut değildir. Mikro ark oksidasyon tekniği ekonomiktir ve çevre dostudur. MAO'da genellikle bazik karakterli elektrolitler kullanılır bu yüzden asitler ve asidik malzemeler yoktur [27].

MAO teknolojisinin sağladığı benzersiz aşınma ve korozyon direnci özellikle otomotiv sanayinde kullanılan çelik esaslı parçaların yerine Mg, Al vb. hafif alaşımların kullanılmasına olanak tanımaktadır [28].

MAO prosesinin diğer bir avantajı da karmaşık yüzey geometrisine sahip parçaların tüm yüzeylerinde aynı kalınlık ve özelliklere sahip sert, aşınma ve korozyona dirençli filmler oluşmasına imkân tanımasıdır. Bu sayede yüzeyin sadece belli bir kısmını hedef göstererek kaplama yapan oksidasyon tekniklerine üstünlük sağlamaktadır [23].

Bu avantajları mikro ark oksidasyonu diğer geleneksel anodik oksidasyon metotlarına göre daha cazip kılmaktadır. MAO işleminde de diğer anodik oksidasyon yöntemlerinde olduğu gibi bazı sınırlamalar, olumsuzluklar ve dezavantajlar bulunmaktadır.

MAO işlemi seçilen parametrelere bağlı olarak 1000 V değerine ve kapasite olarak yaklaşık 1 MW değerine kadar enerji sağlayabilecek bir güç kaynağına ihtiyaç

duymaktadır. Bu yüksek enerji, parça türü ve boyutuna bağlı olarak tehlikeli bir üretim süreci oluşturmaktadır.

Kullanılan enerji miktarları göz önüne alındığında mikro ark oksidasyon işleminin üretim maliyetinin geleneksel anodik oksidasyon yöntemlerine göre daha fazla olduğu göze çarpmaktadır. Ayrıca, mikro ark oksidasyon yönteminde işlem sırasında malzeme yüzeyinde oluşan yüksek sıcaklık nedeni ile işlemde kullanılan çözeltiyi soğutabilmek amacıyla yüksek kapasiteli bir soğutucu sisteme ihtiyaç duyulması söz konusudur.

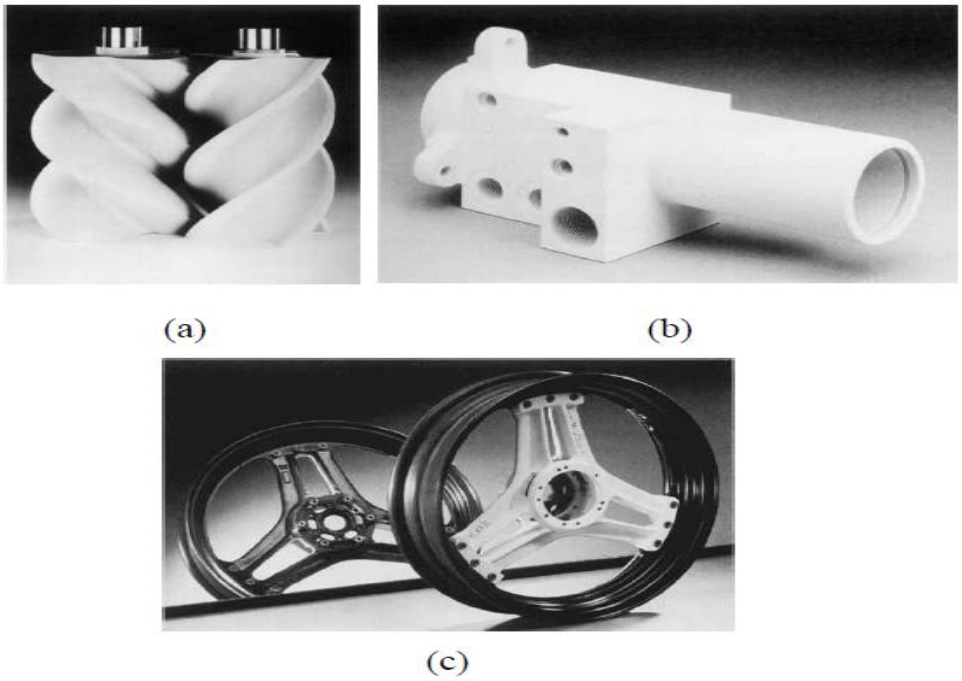
MAO'da işlem sonucu oluşan seramik kaplama pürüzlü ve oldukça kırılgan olduğundan kaplamanın en dış yüzeyinin aşınma direnci oldukça azdır. Seramik kaplamanın iç katmanları ise oldukça sert ve aşınma dayanımı yüksek olan bölgelerdir. Ancak, malzeme yüzeyinde oluşan bu seramik kaplamanın üst katmanının kaldırılması hem maliyet hem de üretim açısından verimli değildir. Mikro ark oksidasyonun pek çok avantajının yanında görülebilen bazı dezavantajları bu teknolojinin kullanım alanlarını sınırlandırmaktadır [14,26].

3.3 Uygulama Alanları

Mikro ark oksidasyon işlemi gösterdiği avantajlardan dolayı otomotiv endüstrisi, uzay endüstrisi, askeriye, makine imalat sanayi, motor sanayi, hidrolik ve tekstil sanayi gibi pek çok uygulama alanına sahiptir. MAO işlemi uygulanmış magnezyum alaşımlarından üretilmiş bazı otomotiv parçaları Şekil 3.3'de gösterilmiştir.

Mikro ark oksidasyon işlemi ile oluşturulan kaplamalar, kalın seramik kaplama istenen uygulamalarda da kullanım alanı bulmaktadır. Bu seramik kaplamalar boyalara karşı gösterdikleri kuvvetli eğilim dolayısıyla mükemmel bir boya tabanı işlevi görebilirler [14,26].

MAO ile üretilmiş kaplamalar yüksek sıcaklık dayanımları sayesinde uzay araçlarında ve roketlerde koruyucu olarak kullanılabilirler. Ayrıca bu tür kaplamaların iyi dielektrik özellikleri sayesinde yalıtkan ortamlarda kullanılmaları da mümkün olmaktadır [14,26].



Şekil 3.3 : MAO uygulanmış AM50 Mg alaşımından üretilmiş parçalar (a) kompresör rotorları (b) hidrolik silindir (c) MAO uygulanmış AZ91 Mg alaşımından üretilmiş motosiklet tekeri [23].

MAO işleminin diğer uygulama alanları kimyasal, mekanik, termal, elektrik ve elektronik uygulamalar olarak gruplandırılabilir;

- *Kimyasal uygulamalar:* MAO ile üretilen seramik kaplamalar sulu ortamlara, orta yükseklikteki sıcaklıklara, kuvvetli asit ve bazlara karşı dayanıklı olduklarından dolayı kimya ve gıda endüstrilerinde kullanılabilirler.

- *Mekanik uygulamalar:* MAO ile oluşturulan oksit filminin sertliğinin 1300 kg/mm^2'den fazla olması, filmin kayma, abrasif ve erozif aşınma direncini arttırır. Ayrıca, sürtünme katsayısının düşük olması sayesinde sınırlı yağlayıcı sistemler içinde kullanılabilir.

- *Termal uygulamalar:* Oksit filminin ısıl iletkenliği diğer metallere göre daha düşük olduğu için sıcaklığın eşit dağılmasını sağlamak ve termal şok direnç için kullanılabilirler.

- *Elektrik ve elektronik uygulamalar:* Oksit filmi dielektrik özelliği sayesinde elektrik ve elektronik bileşenler üzerinde yalıtkan film olarak kullanılabilirler. MAO prosesi oyuk, silindirik ve konik bölgeler gibi iç yüzeylerin sert kaplanması için uygundur [14,27].

4. MAGNEZYUM ALAŞIMLARININ MİKRO ARK OKSİDASYONU

Magnezyum alaşımlarının genelinde mikro ark oksidasyon yöntemiyle istenilen kalınlıklarda oksit kaplamalar elde edilebilmektedir. Diğer geleneksel anodik oksidasyon yöntemlerinden farklı olarak MAO işlemiyle üretilen kaplamalar ile altlık malzeme arasındaki bağlar oldukça kuvvetlidir. MAO işlemine çok sayıda farklı parametre etki etmektedir. Elde edilen kaplamanın kalitesi işlemin uygulandığı alaşımın bileşimine, elektrolitin sıcaklığına ve bileşimine, işlem voltajına ve süresine, ayrıca işlemin uygulandığı anot malzeme üzerinde işlem sırasında oluşan anodik akım yoğunluğuna bağlı olarak değişkenlik gösterir.

Mikro ark oksidasyon işlemi ile oluşturulan kaplamanın kalınlığı işlem süresiyle doğru orantılı olarak artmaktadır. Elektrolitin sıcaklığının MAO prosesi boyunca sabit tutulması gerekir çünkü işlem sırasında anot malzeme ile elektrolit arasındaki etkileşim sonucu oluşarak kaplamayı sağlayan reaksiyonlar termokimyasal karakterde reaksiyonlardır. Dolayısıyla sıcaklığın artması ya da azalması reaksiyonlar sonucu oluşan yapıları değiştirebilir.

MAO'da kullanılan elektrolitin bileşimi malzeme yüzeyinde oluşan kaplamanın morfolojisini ve bileşenlerini belirlemede öncelikle etkili olmaktadır [14].

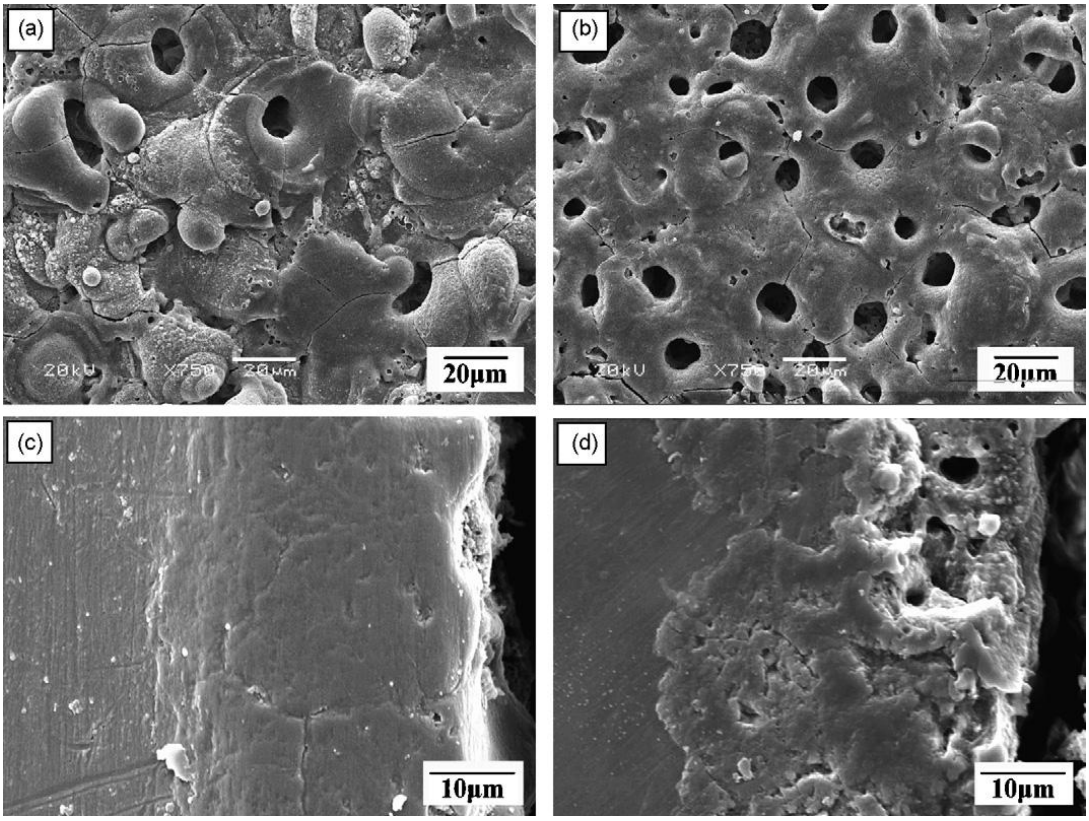
Literatürde magnezyum ve alaşımlarına mikro ark oksidasyon işleminin uygulanması ile ilgili yapılmış pek çok çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmalarda kullanılan elektrolitler genellikle silikat ve fosfat esaslı bazik elektrolitlerdir. Elektrolit bileşimi kaplamanın kimyasal yapısını ve yüzey morfolojisini değiştirerek kaplamanın fiziksel ve mekanik özelliklerini etkilemektedir. Çünkü elektrolit bileşimi kritik voltaj değerini değiştirerek deşarj kanallarının boyutuna ve oluşan kıvılcımların şiddetine etki eder.

4.1 Literatür Araştırması

Liang ve arkadaşları [29], yapmış oldukları çalışmada silikat ve fosfat bazlı elektrolitlerde AM60B magnezyum alaşımının üzerinde mikro ark oksidasyon işlemi ile oluşan kaplamaların karakterizasyonunu incelemişlerdir. Silikat bazlı elektrolit

olarak 10 g/L Na_2SiO_3 + 1 g/L KOH karışımı, fosfat bazlı elektrolit olarak ise 10 g/L Na_3PO_4 + 1 g/L KOH karışımı kullanılmıştır.

Eşit sürelerde MAO işlemi sonucu silikat ve fosfat bazlı elektrolitlerin kullanılmasıyla elde edilen kaplamaların taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri Şekil 4.1'de gösterilmektedir.



Şekil 4.1 : Kaplamaların yüzey ve kesit SEM fotoğrafları: (a ve c) Silikat esaslı elektrolit; (b ve d) Fosfat esaslı elektrolit [29].

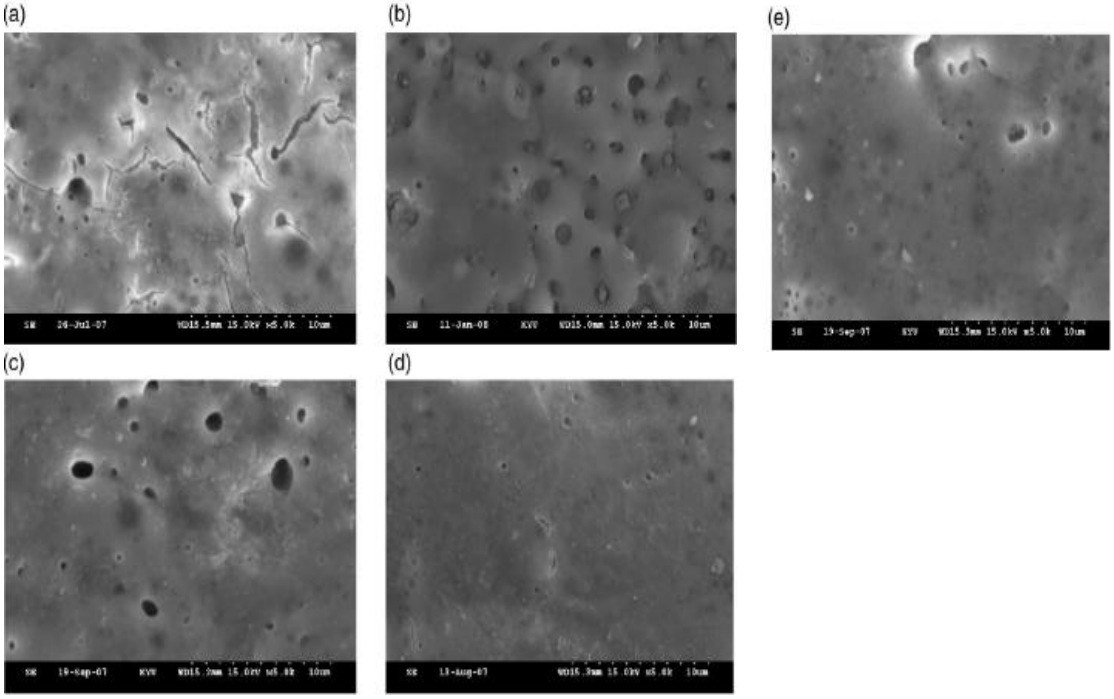
Silikat ve fosfat bazlı elektrolitlerle elde edilen kaplamaların morfolojik özelliklerini karşılaştırdıklarında silikat bazlı elektrolitle elde edilen kaplamanın daha kompakt ve homojen yapıda olduğunu; fosfat bazlı elektrolitle elde edilen kaplamanın daha poröz olduğunu görmüşlerdir. Yapmış oldukları XRD analiziyle, silikat bazlı elektrolitle elde edilen kaplamanın MgO ve Mg_2SiO_4 fazlarını içerdiğini; fosfat bazlı elektrolitle elde edilen kaplamanın ise yalnız MgO fazından oluştuğunu belirlemişlerdir. Diğer yandan, oluşan kaplamaların yüzey sertliklerini incelediklerinde Mg_2SiO_4 fazının MgO fazına göre daha sert olmasından dolayı silikat esaslı elektrolitle elde edilen kaplamanın fosfatla elde edilen kaplamaya göre daha yüksek sertlikte olduğu görülmüştür. Oluşan kaplamaların korozyon dirençlerini elektrokimyasal korozyon deneyi yaparak karşılaştırdıklarında her ikisinin de korozyona karşı kaplanmamış

magnezyum alaşımından daha dirençli olduğunu; silikat bazlı elektrolitle elde edilen kaplamanın daha homojen ve kompakt morfolojide olduğu için korozyon direncinin daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

Bai ve arkadaşları [30], yapmış oldukları çalışmada bazik karakterli silikat ve fosfat esaslı elektrolitlere Hexamethylenetetramine (HMTA) ($C_6H_{12}N_4$) ve Sodyum borat ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) gibi bazı organik katkıların ilave edilmesinin AZ91D magnezyum alaşımının üzerindeki mikro ark oksidasyonla oluşan oksit kaplamanın anti-korozyon özelliğini nasıl etkilediğini incelemişlerdir. Silikat esaslı elektrolit kullanarak elde ettikleri kaplamayı Si-film, fosfat esaslı elektrolit kullanarak elde edilen kaplamayı P-film, silikat ve fosfat esaslı elektrolit kullanarak elde ettikleri kaplamayı da Si-P film olarak adlandırmışlardır. Bu çalışmada silikat ve fosfat esaslı elektrolite bazı katkılar ilave edilerek porozitenin azaltılması ve anti-korozyon özelliğinin yani korozyon direncinin arttırılması amaçlanmıştır. Silikat ve fosfat esaslı elektrolite sırasıyla 0.1 M hexamethylenetetramine ve 0.1 M sodyum borat ilave edilmiştir.

Üç farklı elektrolitin bozunum voltajları karşılaştırıldığında silikatlı elektrolitin bozunum voltajı 300 V, fosfatlı elektrolitin 410 V, silikat-fosfatlı elektrolitin 210 V olarak elde edilmiştir. Yüksek bozunum voltajı şiddetli kıvılcım oluşturarak yüzeyin aşırı poröz ve pürüzlü olmasına neden olduğu için korozyon direncini düşürmektedir. Bu çalışmada bu yüzden en düşük bozunum voltajının elde edildiği silikat-fosfatlı elektrolit seçilmiştir.

Farklı elektrolitlerde elde edilen oksit kaplamaların SEM görüntüleri Şekil 4.2'de verilmiştir.



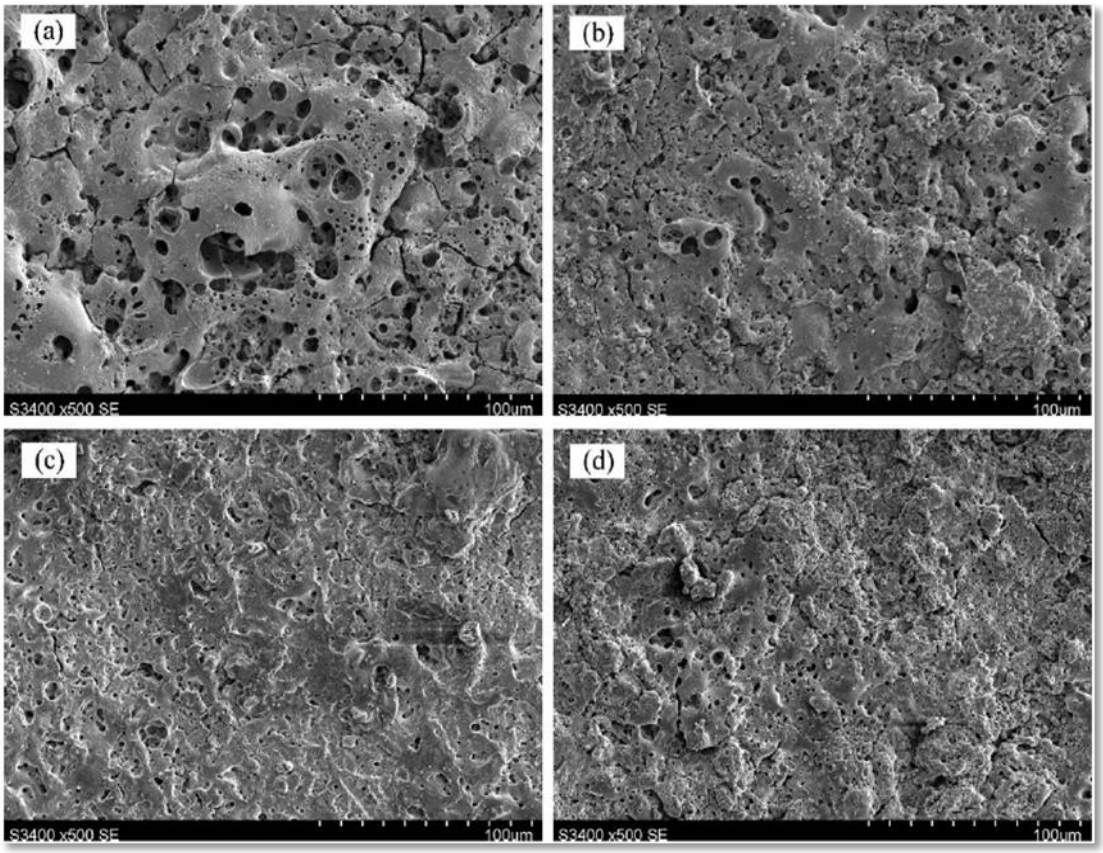
Şekil 4.2 : Farklı elektrolitlerde elde edilen oksit kaplamaların SEM fotoğrafları (a) P-film (b) Si-film (c) Si-P film (d) Si-P film + 0.1 M hexamethylene-tetramine (e) Si-P film + 0.1 M sodyum borat [30].

Silikat-fosfatlı elektrolite 0.1 M hexamethylenetetramine ilavesinin ergimiş oksidin katılaşması sırasında oluşan ısıl gerilmeleri azaltarak mikro çatlakları yok ettiği ve mikro porların boyutunu azaltarak korozyon direncini arttırdığı görülmüştür. Oksit kaplamanın por boyutunun küçülmesi yüzey pürüzlülüğünün azalmasına neden olur. Yüzey pürüzlülüğünün azalması oksit kaplamanın korozyon direncinin daha yüksek olmasını sağlamıştır. Oksit kaplamanın porozitesi de korozyon direncini etkilemektedir.

Sodyum borat ilavesinin AZ91D magnezyum alaşımı üzerindeki oksit kaplamadaki sodyum miktarını değiştirdiği ancak kaplamanın morfolojisini ve yüzey pürüzlülüğünü etkilemediği belirlenmiştir. Bununla birlikte kaplamadaki sodyum miktarının artması da korozyon direncinin daha iyi olmasını sağlamaktadır.

Wu ve arkadaşları [31], yapmış oldukları çalışmada AZ91D magnezyum alaşımına uyguladıkları mikro ark oksidasyon işleminde kullanılan silikat esaslı elektrolite farklı konsantrasyonlarda yapılan Gliserol ($C_3H_8O_3$) ilavesinin oluşan seramik kaplamanın karakteristiğine ve korozyon direncine nasıl etki ettiğini incelemişlerdir. Silikat esaslı elektrolit Na_2SiO_3, NaOH ve Na_2EDTA karışımından oluşmaktadır ve elektrolite sırasıyla 2 mL/L, 4 mL/L ve 6 mL/L gliserol ilave edilmiştir.

Gliserol ilavesi arttıkça bozunum voltaj değerlerinin düştüğü ve kaplama kalınlığının azaldığı belirlenmiştir. 2 mL/L gliserol ilavesinde kaplama kalınlığı 105 μm olarak ölçülürken 6 mL/L gliserol ilavesiyle kaplama kalınlığının 64 μm'a kadar düştüğü görülmüştür. Elektrolite farklı konsantrasyonlarda gliserol ilavesiyle magnezyum alaşımı yüzeyinde MAO ile oluşan seramik kaplamaların SEM görüntüleri Şekil 4.3'de gösterilmiştir.



Şekil 4.3 : Farklı konsantrasyonlarda gliserol ilavesiyle oluşan seramik kaplamaların SEM görüntüleri: (a) Gliserol ilavesiz (b) 2 mL/L Gliserol (c) 4 mL/L Gliserol (d) 6 mL/L Gliserol [31].

Gliserol ilavesinin artması ile kaplama yüzeyinde sayıca daha az ve daha küçük boyutta mikro porların ve mikro çatlakların oluştuğu ve bu durumun da yüzey pürüzlülüğünün azalmasına neden olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, gliserol ilavesiyle daha kompakt ve homojen bir kaplama oluştuğu gözlenmiştir.

Elektrokimyasal korozyon deneyi sonucunda korozyon dirençleri karşılaştırıldığında, gliserol ilavesiyle oluşturulan seramik kaplamanın daha küçük por boyutuna ve daha düşük yüzey pürüzlülüğüne sahip olmasına bağlı olarak korozyon direncinin daha yüksek olduğu görülmüştür. Elektrolite 4 mL/L gliserol ilavesi ile oluşan seramik

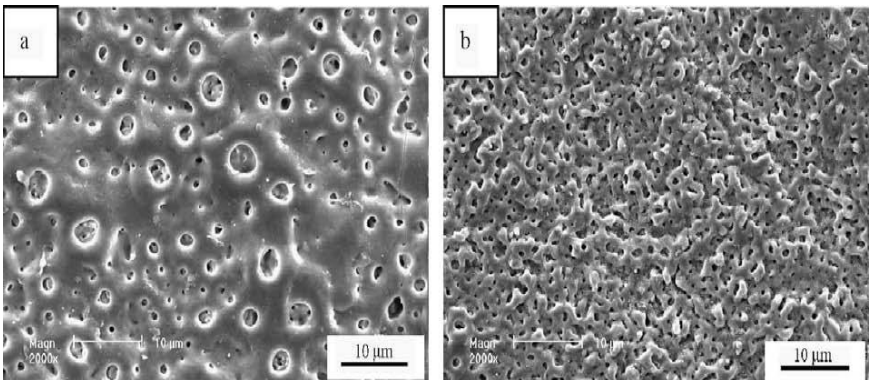
oksit kaplamanın en iyi yüzey görünümünü, en düşük yüzey pürüzlülüğünü ve en yüksek korozyon direncini gösterdiği belirlenmiştir. 4 mL/L gliserol ilavesi ile oluşan kaplama en yüksek korozyon potansiyelini (E_{kor}) ve en düşük korozyon akım yoğunluğunu (I_{kor}) göstermiş olan kaplamadır.

Yapılan XRD analizi sonucuna göre, gliserol ilavesiz ve gliserol ilaveli elektrolitler kullanılarak oluşturulan seramik kaplamaların her ikisinde de temel olarak MgO ve Mg_2SiO_4 fazlarının bulunduğu, Mg fazına ait bir difraksiyon pikinin paternlerde bulunmadığı belirlenmiştir.

Zhang ve arkadaşları [32], yapmış oldukları çalışmada silikat ve fitik asit ($C_6H_{18}O_{24}P_6$) içeren elektrolitler kullanılarak mikro ark oksidasyon işlemi uygulanan AZ91HP magnezyum alaşımı üzerinde oluşan kaplamaların özelliklerini karşılaştırmışlardır. Fitik asit, magnezyum alaşımının çözeltisine ilave edilen organik bir bileşiktir ve genellikle anodik kaplamaların korozyon direncini arttırabilmek için kullanılır. Bu çalışmada, fitik asit elektrolitindeki MAO prosesi ve kaplama özellikleri silikat esaslı elektrolitindeki MAO prosesi ve kaplama özellikleri ile karşılaştırılarak fitik asidin magnezyum alaşımlarının mikro ark oksidasyonu üzerindeki etkilerinin tam olarak anlaşılabilmesi amaçlanmıştır.

Sodyum hidroksitten (NaOH) oluşan baz elektrolite Na_2SiO_3 ilave edilerek silikat esaslı elektroliti, $C_6H_{18}O_{24}P_6$ ilave edilerek fitik asit elektroliti oluşturulmuştur. Silikat ve fitik asit elektrolitlerinde oluşturulan kaplamalar Si-film ve P-film olarak adlandırılmıştır. MAO işleminden sonra oluşan Si-filmin belirgin gri renkte, P-filmin açık gri renkte olduğu dolayısıyla kullanılan elektrolitin kaplama rengini etkilediği belirlenmiştir.

Si-film ve P-filmin yüzey morfolojileri Şekil 4.4'de gösterilmiştir. Si-film ve P-filmin her ikisi de tipik poröz yapıdan oluşmuştur fakat por homojenliği bakımından farklılık göstermektedir. P-filmin por homojenliği daha iyidir.

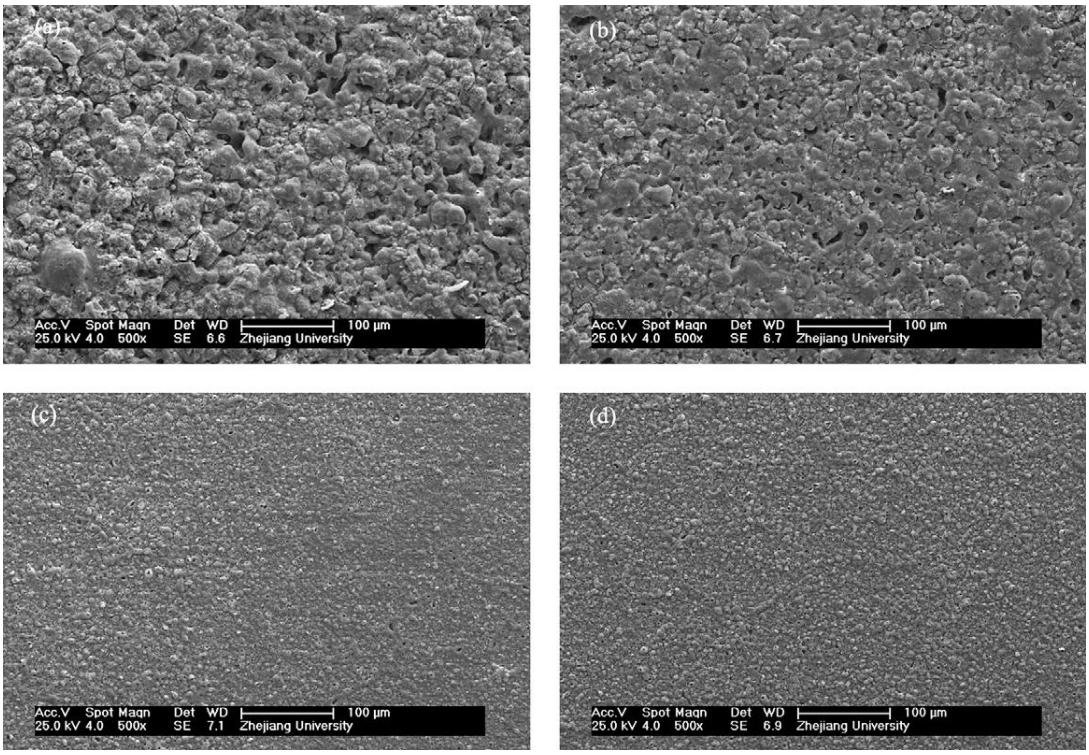


Şekil 4.4 : Yüzey morfolojileri (a) Si-film (b) P-film [32].

MAO işlemli silikat ve fitik asit elektrolitleriyle üretilen kaplamaların özellikleri karşılaştırıldığında kullanılan elektrolitlerin MAO prosesi ve kaplama özelliklerini renk, kalınlık, morfoloji, yapı ve korozyon direnci açısından etkilediği belirtilmiştir. Fitik asit elektrolitindeki bozunum ve final voltajı değerleri silikat esaslı elektrolitine göre daha yüksektir. XRD analizi, Si-filmin amorf bir yapıda olduğunu, P-filmin MgO'dan oluştuğunu belirtmiştir. Elektrokimyasal korozyon deneyi sonucuna göre, daha yüksek korozyon potansiyeli, daha düşük korozyon akım yoğunluğu ve daha yüksek polarizasyon direncine sahip olan P-filmin korozyon direncinin Si-filmden daha iyi olduğu belirtilmiştir.

Liu ve arkadaşları [33], yapmış oldukları çalışmada sodyum benzoat (NaBz) organik bileşiği katkılı, çevre dostu alkali borat elektroliti kullanarak AZ91D magnezyum alaşımına mikro ark oksidasyon işlemi uygulamışlardır. Sodyum benzoatın maliyeti düşüktür ve yoğun bir şekilde gıdada, tıpta ve çeliğin korozyondan korunmasında kullanılır. Magnezyum alaşımlarının korozyondan korunmasında sodyum benzoatın kullanımıyla ilgili şimdiye kadar çok az araştırma yapılmıştır. Fosfat, florür, aluminat gibi MAO prosesinde kullanılan diğer katkı maddeleriyle karşılaştırıldığında sodyum benzoat güvenilirdir ve çevre dostudur.

Kullanılan elektrolit bileşimi NaOH, $Na_2B_4O_7$, H_3BO_3 den oluşmaktadır ve 0-3 g/L NaBz (C_6H_5COONa) katkı olarak kullanılmıştır. 0-3 g/L NaBz ilavesiyle alkali borat elektrolitte oluşan oksit filmlerin SEM görüntüleri Şekil 4.5'de verilmiştir. NaBz ilavesi olmadığında oksit film kaba görünümdedir, porların ve çatlakların boyutu büyüktür. NaBz ilavesiyle porların boyutu küçülür, mikro çatlaklar kaybolur ve oksit filmi düzleşir.



Şekil 4.5 : Alkali borat elektrolitte oluşan oksit filmlerin SEM fotoğrafları (a) 0.0 (b) 1.0 (c) 2.0 (d) 3.0 g/L NaBz [33].

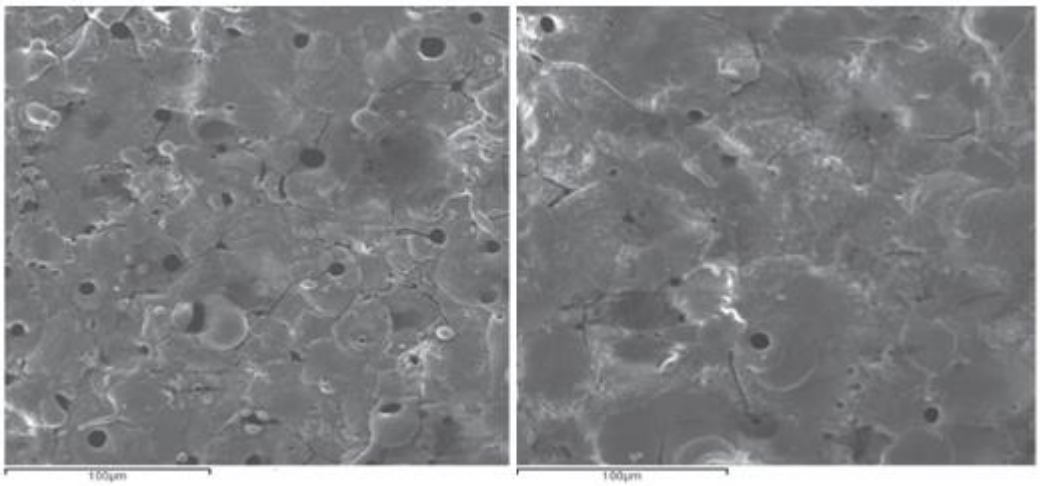
Elektrolitteki NaBz konsantrasyonu arttıkça porların boyutu küçülür ve böylece oksit filmler daha kompakt yapıya sahip olur. Ayrıca, NaBz konsantrasyonu arttıkça oksit filmlerin yüzey pürüzlülüğü azalır. XRD analizi sonuçlarına göre oksit filmler temel olarak MgO ve Mg den oluşur. NaBz konsantrasyonu arttıkça MgO piklerinin şiddeti artarken aynı zamanda Mg piklerinin şiddeti azalır.

Elektrolitte NaBz ilavesi olmadığında MAO prosesinin akım yoğunluğu yüksektir. Yüksek akım yoğunluğu oksit filmin kalınlığını arttırabilir. Yüksek akım yoğunluğunda oluşan oksit filmi genellikle porözdür fakat daha düşük akım yoğunluğunda oluşan oksit filmi daha ince olmasına rağmen daha homojen ve kompakt yapıdadır.

Elektrokimyasal korozyon deneyi sonucuna göre elektrolitteki NaBz konsantrasyonu arttıkça magnezyum alaşımının korozyon akım yoğunluğu azalmış ve korozyon potansiyeli artmıştır. Buna göre, NaBz ilaveli elektrolitte oluşan oksit filmi çok yüksek korozyon direncine sahiptir. Yapılan çalışmanın sonucuna göre oksidasyon işlemi, yüzey morfolojisi, kalınlık, faz yapısı ve oksit filmin korozyon direnci NaBz konsantrasyonuna fazlasıyla bağlıdır.

Tang ve arkadaşları [34], yapmış oldukları çalışmada elektrolite yapılan ‘zirkonya sol’ ilavesinin AZ91D magnezyum alaşımının üzerinde mikro ark oksidasyon işlemiyle oluşan oksit kaplamanın karakteristiklerine olan etkisini incelemişlerdir. AZ91D magnezyum alaşımının üzerine MAO kaplamaları Na_2SiO_3-KOH içeren bir elektrolite ‘zirkonya sol’ ilave edilerek ve ‘zirkonya sol’ ilavesi yapılmadan hazırlanmıştır. Elektrolite ‘zirkonya sol’ ilavesinin kaplamaların yüzey morfolojileri, kompozisyonları, yapıları ve korozyon dirençleri üzerine olan etkileri araştırılmıştır. ‘Zirkonya sol’, korozyon direnci yüksek oksit kaplamalar elde edebilmek için kullanılan bir sol-jel malzemesidir. AZ91D magnezyum alaşımı üzerinde MAO işlemiyle MgO, Mg_2SiO_4 ve $Mg_2Zr_5O_{12}$ içeren kompozit kaplama elde edilmiştir.

MAO işleminden sonra oluşan kaplamaların kalınlıkları zirkonya sol ilaveli elektrolit için 40 μm, zirkonya sol ilavesiz elektrolit için ise 36 μm olarak belirlenmiştir. Buna göre, elektrolite zirkonya sol ilavesiyle MAO kaplamanın büyüme hızı artmıştır. Zirkonya sol ilaveli ve ilavesiz elektrolitlerde oluşan kaplamaların yüzey morfolojileri Şekil 4.6’da gösterilmiştir. Zirkonya sol ilavesiz elektrolitte oluşan kaplamanın yüzeyi pürüzlüdür ve çok sayıda mikro porlar ve çatlaklar içerir. Zirkonya sol ilaveli elektrolitte oluşan kaplamanın yüzeyi daha homojendir ve mikro porların ve çatlakların sayısı daha azdır.



(a) (b)

Şekil 4.6 : MAO kaplamaların yüzey morfolojileri (a) zirkonya sol ilavesiz (b) zirkonya sol ilaveli [34].

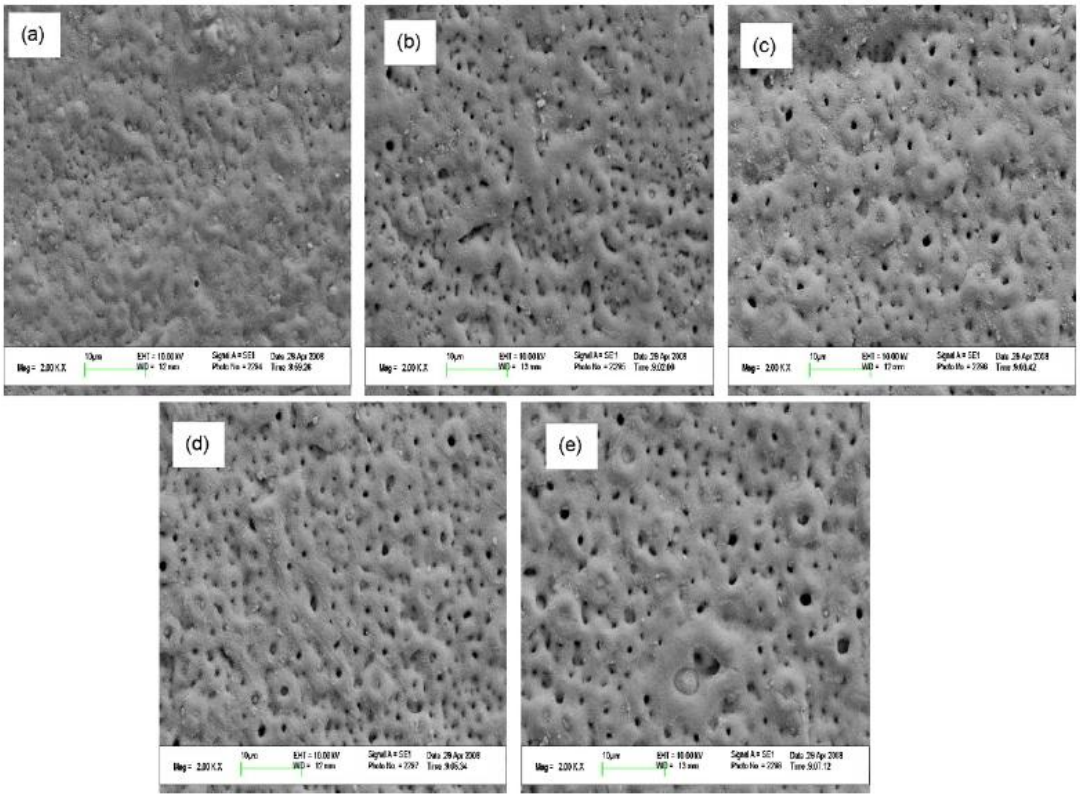
Elektrokimyasal korozyon testi sonucuna göre, zirkonya sol ilaveli elektrolitte oluşan kaplama en yüksek korozyon potansiyeline ve en düşük korozyon akım yoğunluğuna

sahiptir yani korozyon direnci en yüksek olan kaplamadır. AZ91D magnezyum alaşımının korozyon direnci MAO işlemiyle artmıştır, elektrolite zirkonya sol ilavesiyle daha da yüksek korozyon direnci elde edilmiştir.

XRD analizi yapılarak oluşan kaplamaların hangi fazları içerdiği belirlenmiştir. Zirkonya sol ilaveli elektrolitte oluşan kaplama MgO, Mg_2SiO_4 ve $Mg_2Zr_5O_{12}$ fazlarını içermektedir.

Wang ve arkadaşları [35], yapmış oldukları çalışmada AZ31 magnezyum alaşımının üzerinde oluşan MAO filmlerin yapısına ve korozyon direncine potasyum florürün (KF) etkisini incelemişlerdir. AZ31 magnezyum alaşımı üzerindeki MAO filmler silikat-KOH-glikol baz elektrolitine farklı konsantrasyonlarda KF ilavesiyle hazırlanmışlardır. İlave edilen KF konsantrasyonu 0-8 g/L aralığında değişiklik göstermektedir.

Farklı KF konsantrasyonlarıyla AZ31 magnezyum alaşımı altlık üzerinde oluşan oksit filmlerin SEM fotoğrafları Şekil 4.7'de gösterilmiştir.



Şekil 4.7 : Farklı KF konsantrasyonu içeren baz elektrolitte oluşan MAO filmlerin yüzey morfolojileri (a) 0 g/L KF , (b) 2 g/L KF, (c) 4 g/L KF, (d) 6 g/L KF, (e) 8 g/L KF [35].

Tüm oksit filmler poröz mikroyapıya ve kaplama yüzeyinde düzensiz olarak dağılmış porlara sahiptir. 2, 4, 6, ve 8 g/L KF konsantrasyonuna sahip elektrolitlerde oluşan filmlerin por boyutu, KF ilavesiz elektrolitte oluşan filminkinden daha büyüktür. Bununla birlikte, elektrolite farklı konsantrasyonlarda KF ilavelerinde oluşan filmlerin yüzeyi, elektrolitte KF ilavesi olmadan oluşan filmin yüzeyine göre daha pürüzlüdür.

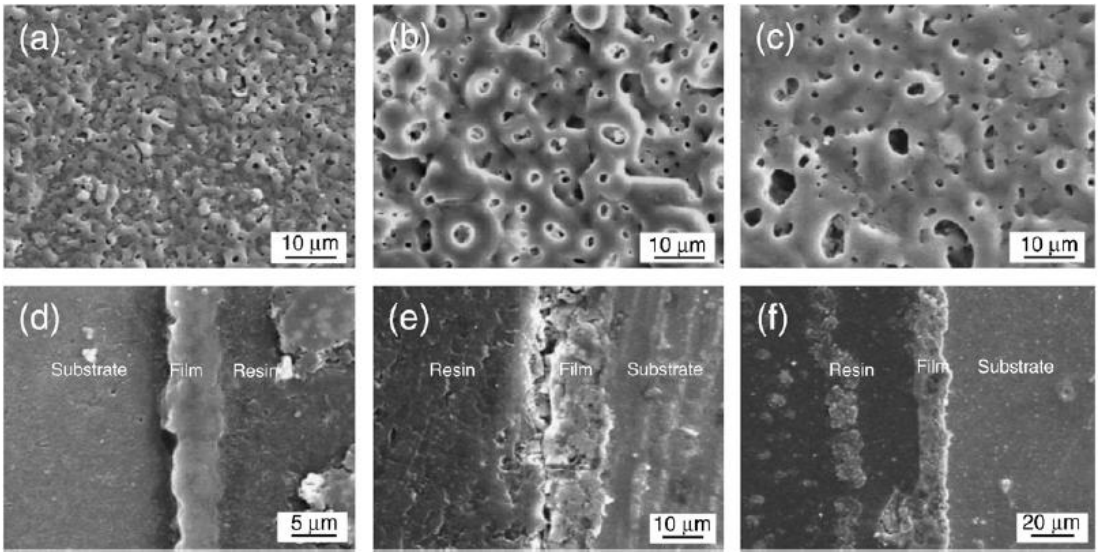
XRD analizine göre, KF ilaveli elektrolitte oluşan tüm filmler $MgSiO_3$, Mg_2SiO_4 ve düşük miktarda MgF_2 fazlarını içermektedir.

Elektrokimyasal korozyon deneyi (ağırlıkça % 3.5 NaCl çözeltisi içinde) sonuçlarına göre, KF ilavesiz elektrolitte oluşan kaplama daha düşük korozyon potansiyeline ve daha yüksek korozyon akım yoğunluğuna sahip olduğundan korozyon direnci kötüdür. Elektrolitteki KF konsantrasyonu arttıkça kaplamanın korozyon potansiyeli artar ve korozyon akım yoğunluğu düşer dolayısıyla daha yüksek korozyon direnci görülür. Korozyon direnci MgF_2 faz bileşiminin miktarına bağlılık göstermektedir. En yüksek korozyon direncini MgF_2 faz kompozisyonu miktarı en fazla olan 8 g/L KF konsantrasyonuna sahip elektrolitte oluşan kaplama göstermiştir.

Chen ve arkadaşları [36], yapmış oldukları çalışmada farklı ilavelerin yapıldığı silikat çözeltilerinde mikro ark oksidasyon işlemi uygulanan AZ31 magnezyum alaşımının korozyon performansını incelemişlerdir. Kullanılan elektrolitler temel olarak silikat çözeltileri ve fosfat veya florür ilaveli silikat çözeltileridir. Oluşan kaplamaların mikroyapısına, element kompozisyonuna, faz kompozisyonuna ve korozyon dayanımına bakmışlardır.

Na_2SiO_3+NaOH kompozisyonunu içeren elektrolitte oluşan kaplama Si-film, Na_2SiO_3+NaOH+NaF kompozisyonundaki elektrolitte oluşan kaplama F-film, Na_2SiO_3+NaOH+Na_3PO_4 kompozisyonundaki elektrolitte oluşan kaplama P-film olarak adlandırılmıştır.

Üç farklı elektrolitte oluşan oksit kaplamaların yüzey ve kesit morfolojilerine ait SEM görüntüleri Şekil 4.8'de verilmiştir. Buna göre, tüm kaplamalar bütün yüzeylerine dağılmış porlara sahiptir fakat farklı morfolojiler göstermektedir. Si-film pürüzsüz, ağa benzer bir mikroyapıya sahiptir. Elektrolite florür veya fosfatın eklenmesi por boyutunu arttırmıştır. F-film kratere benzer bir mikroyapı sergilerken P-filmin yüzeyi daha düz görünmektedir.



Şekil 4.8 : Kaplamaların yüzey ve kesit morfolojileri (a),(d) Silikat; (b), (e) Silikat ve florür; (c),(f) Silikat ve fosfat [36].

Kesit morfolojilerini karşılaştırırken; Si-filmin pürüzsüz, yoğun ve neredeyse porsuz bir görünüme sahip olduğunu, elektrolite florür veya fosfat ilavesinin filmin büyüme hızını arttırdığını belirtmişlerdir.

Yaptıkları XRD analizine göre, silikat esaslı elektrolitlerde kaplamaların temel olarak MgO ve Mg_2SiO_4 fazlarından oluştuğunu, Na_3PO_4 ve NaF ilave edilmesiyle $Mg_3(PO_4)_2$ ve MgF_2 fazlarının da oluştuğunu göstermişlerdir.

Ağırlıkça % 3.5 NaCl çözeltisi içinde gerçekleştirilen potansiyodinamik (elektrokimyasal) korozyon deneyi sonuçlarına göre tüm filmler iyi korozyon özelliği göstermiştir. Kalınlığı, kompakt mikroyapısı ve MgF_2 fazını içermesi nedeniyle en iyi korozyon direncini F-film göstermiştir. Kompakt Si-film, kalınlığı daha az olmasına rağmen poröz P-filmden daha iyi korozyon direnci göstermiştir.

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada AZ91 magnezyum alaşımına mikro ark oksidasyon işlemi uygulanmış ve işlem sonunda oluşan oksit film halindeki kaplamanın yüzey özelliklerine ve mekanik özelliklerine işlem parametrelerinin etkisi incelenmiştir.

Voltaj kontrollü olarak gerçekleştirilen mikro ark oksidasyon işleminde voltaj değerleri (pozitif ve negatif), işlem süresi, voltaj uygulanma süreleri (pozitif voltaj uygulanma süresi, negatif voltaj uygulanma süresi ve ikisi arasındaki bekleme süresi) gibi parametreler sabit tutularak sadece elektrolit bileşimi değiştirilmiş ve daha sonra oluşan kaplamaların yapısal, yüzeysel, mekanik ve korozyon özelliklerini belirlemeye yönelik deneyleri içeren karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır.

5.1 Mikro Ark Oksidasyon İşlemi

Mikro ark oksidasyon işlemlerinde 30 kW güç kapasitesine sahip, alternatif akımla çalışan bir mikro ark oksidasyon cihazı kullanılmıştır. Mikro ark oksidasyon cihazının maksimum pozitif voltaj değeri 700 V, maksimum negatif voltaj değeri 300 V, maksimum pozitif ve negatif akım değerleri ise 50 A'dir. Mikro ark oksidasyon cihazında pozitif ve negatif voltaj değerleri, pozitif ve negatif akım değerleri, işlem süresi, pozitif ve negatif voltaj uygulanma süreleri ile bu ikisi arasındaki bekleme süresi gibi işlem parametreleri değiştirilebilmektedir. Deneylerde kullanılan mikro ark oksidasyon cihazı Şekil 5.1'de gösterilmiştir.

Mikro ark oksidasyon işlemi öncesinde 10 mm çapında ve 6 mm yüksekliğinde hazırlanan silindirik numuneler 500 – 1200 grid arasındaki SiC zımparalarla zımparalanmıştır. Daha sonra bu numuneler saf su ile yıkanarak temizlenmiş ve mikro ark oksidasyon işlemine hazır hale getirilmiştir.

Mikro ark oksidasyon işlemleri, silikat ve fosfat esaslı bazik elektrolitlerde pozitif ve negatif voltaj değerleri (V^+ = 500 V, V^- = 100 V), işlem süresi (5 dk.), pozitif voltaj uygulanma süresi (t^+ = 9000 μs), negatif voltaj uygulanma süresi (t^- = 9000 μs), ikisi arasındaki bekleme süresi ($t^{nötr}$ = 200 μs) gibi işlem parametreleri sabit tutularak ve elektrolit bileşimi değiştirilerek voltaj kontrollü olarak gerçekleştirilmiştir.

Silikat esaslı elektrolit 2 g/L KOH + 1 g/L KF + 1.85 g/L Na_2SiO_3 ve 10 litre saf su karışımı kullanılarak hazırlanmıştır. Fosfat esaslı elektrolit ise 2 g/L KOH + 1 g/L KF + 1.85 g/L Na_3PO_4 ve 10 litre saf su karışımından oluşmaktadır. Silikat ve fosfat esaslı elektrolitlere; Hexamethylenetetramine ($C_6H_{12}N_4$) (2 g/L, 10 g/L), TRIS hydroxymethyl aminomethane ($C_4H_{11}NO_3$) (2 g/L, 10 g/L), Gliserol ($C_3H_8O_3$) (2.5 mL/L, 10 mL/L) gibi farklı organik kimyasallardan değişik konsantrasyonlarda ilave edilerek AZ91 magnezyum alaşımı numunelere mikro ark oksidasyon işlemleri uygulanmıştır.

Mikro ark oksidasyon işlemleri süresince elektrolitin sıcaklığı 30°C'nin altında tutulmuştur. Elektrolitlerin başlangıç pH ve iletkenlik değerleri sırasıyla 12-13 ve 11-14 mS/cm aralıklarında değişmektedir.



Şekil 5.1 : Mikro ark oksidasyon cihazı.

5.2 Karakterizasyon Çalışmaları

Mikro ark oksidasyon işlemleri sonrasında oluşan kaplamaların morfolojik ve yapısal karakterizasyonu; makro ve mikro yüzey incelemeleri, kesit incelemeleri, X-ışınları difraksiyonu (XRD) analizi, kaplama kalınlığı ölçümleri, yüzey pürüzlülüğü ölçümleri, mikro sertlik ölçümleri, çizik deneyleri ve elektrokimyasal korozyon deneyleri ile yapılmıştır.

Makro yüzey incelemeleri çıplak gözle ve Leica DM 6000 marka optik mikroskopta yapılmıştır. Mikro yüzey ve kesit incelemeleri ise EDS donanımlı HITACHI TM-1000 marka masaüstü taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak yapılmıştır. X-ışınları difraksiyonu (XRD) analizi, Bruker™ D8 Advance model X-ışınları cihazında 40 mA ve 40 kV güç değerlerinde çalışan CuKα tüp kullanılarak numune yüzeyinin 20° – 90° arasında 1.5°/dk.'lık artışlar ile taranmasıyla gerçekleştirilmiştir.

Mikro ark oksidasyon işlemi sonrası numunelerin kaplama kalınlığı ölçümleri, girdap akımları (Eddy current) prensibine göre çalışan Fischer Dualscope MP20E-S marka kaplama kalınlığı ölçüm cihazı ile yapılmıştır.

Yüzey pürüzlülüğü ölçümleri, Veeco Dektak 6M marka profilometrede 5 mg yük altında numune yüzeylerinde 1000 μm mesafede tarama yapılarak gerçekleştirilmiştir.

Mikro sertlik ölçümleri, SHIMADZU HMV-2 marka mikro sertlik cihazında numunelerin kesitleri üzerine 100 g (980.7 mN) yükle Vickers uç batırılarak gerçekleştirilmiştir. Oksit tabakası içinde farklı yerlerden sertlik ölçümleri alınarak ortalama sertlik değeri belirlenmiştir.

Çizik deneyleri, CSM marka ultra mikro sertlik cihazında özel çizik testi aparatı kullanılarak, Vickers ucun mikro ark oksidasyon işlemi uygulanmış numunelerin yüzeyinde 2 mm'lik mesafede 0.05 – 20 N kuvvet aralığında artan yük ile sabit ivmede 2 mm/dk. hızla ilerlemesiyle gerçekleştirilmiştir.

Kaplanmamış ve mikro ark oksidasyonla kaplanmış numunelerin elektrokimyasal korozyon deneyleri (elektrokimyasal polarizasyon ölçümleri), Gamry Reference 600™ Potentiostat cihazında Gamry Framework™ ve Gamry Echem Analyst™ yazılımları kullanılarak yapılmıştır. Deneyler, klasik üç elektrotlu bir hücre kullanılarak ağırlıkça % 3.5 NaCl çözeltisi içinde gerçekleştirilmiştir. 0.75 cm^2 yüzey alanı çözeltiye maruz bırakılan numuneler çalışan elektrot olarak, 4 cm^2 yüzey alanına sahip platin sarmal karşıt elektrot olarak, doygun bir kalomel elektrot da referans elektrot olarak davranmıştır. Her bir deney için 750 mL taze NaCl çözeltisi kullanılmıştır. Elektrokimyasal polarizasyonlar, – 0.5 V ile 2 V voltaj aralığı içinde 1 mV/s tarama hızıyla açık devre potansiyeline karşı ölçülmüştür. Çözeltinin sıcaklığı ölçümler boyunca oda sıcaklığında sabit tutulmuştur.

6. DENEYSEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

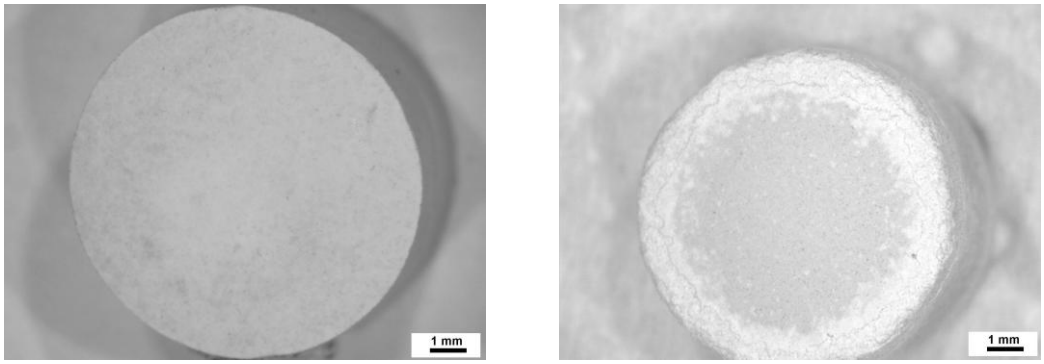
Mikro ark oksidasyon (MAO), metal oksidin yüksek sıcaklıklarda ergime, deşarj ve elektrolit ile temas ederek soğuma döngüsünü içeren elektrokimyasal bir işlemdir.

Silikat ve fosfat esaslı elektrolitlere Hexamethylenetetramine (HMTA - $C_6H_{12}N_4$), TRIS hydroxymethyl aminomethane (THAM - $C_4H_{11}NO_3$) ve Gliserol ($C_3H_8O_3$) gibi karbon, hidrojen, azot ve oksijen elementlerinden oluşan farklı organik kimyasallardan düşük ve yüksek konsantrasyonlarda ilave edilerek AZ91 magnezyum alaşımına mikro ark oksidasyon işleminin uygulandığı ve oluşan kaplamaların morfolojik ve yapısal karakterizasyonunun yapıldığı deneysel çalışmaların sonuçları; yüzey incelemeleri, kesit incelemeleri, XRD analizleri, kaplama kalınlığı ölçümleri, yüzey pürüzlülüğü ölçümleri, mikro sertlik ölçümleri, çizik deneyleri ve elektrokimyasal korozyon deneyleri başlıkları altında irdelenmiştir.

6.1 Yüzey İncelemeleri

6.1.1 Makro yüzey incelemeleri

Hexamethylenetetramine (HMTA), TRIS hydroxymethyl aminomethane (THAM) ve Gliserol gibi organik kimyasalların ilave edilmediği silikat ve fosfat esaslı elektrolitlerde mikro ark oksidasyon işlemi uygulanan numunelerin stereo mikroskop ile incelenen makro yüzey görünümleri Şekil 6.1'de gösterilmiştir.



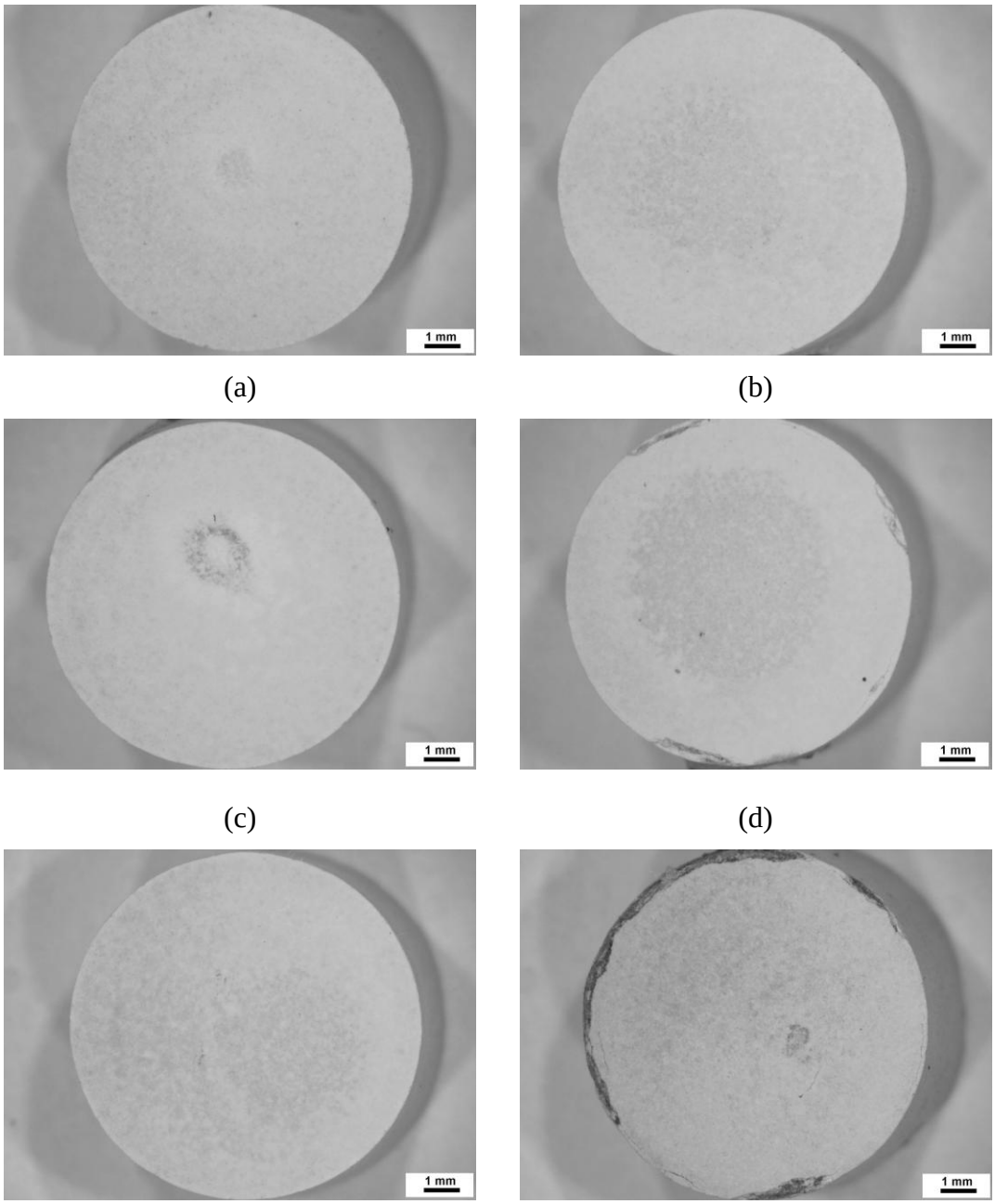
(a) (b)

Şekil 6.1 : Organik ilavesiz elektrolitlerde MAO işlemi uygulanan numunelerin makro yüzey görüntüleri (a) Silikat esaslı (b) Fosfat esaslı.

Şekil 6.1'de görüldüğü gibi, organik ilavesiz silikat esaslı elektrolitte numune yüzeyinin hemen hemen her bölgesi aynı renkte görünmekte iken organik ilavesiz fosfat esaslı elektrolitte numune yüzeyinde köşelerle diğer bölgeler renk olarak farklı görünümler sergilemektedir. Numune yüzeyinde köşeler açık renkte görünmekte iken orta bölge ve numunenin büyük bir bölümü daha koyu renkte bir görünüme sahiptir. Oluşan bu renk farkının, fosfat esaslı elektrolitte numune yüzeyinde oluşan oksit filminin farklı yapısından kaynaklandığı düşünülebilir. Silikat esaslı elektrolitte numune yüzeyi fosfat esaslı elektrolite göre daha homojen bir görünüm sergilemekte iken fosfat esaslı elektrolitte numune yüzeyinde bölgesel bozulmalar olduğu görülmektedir.

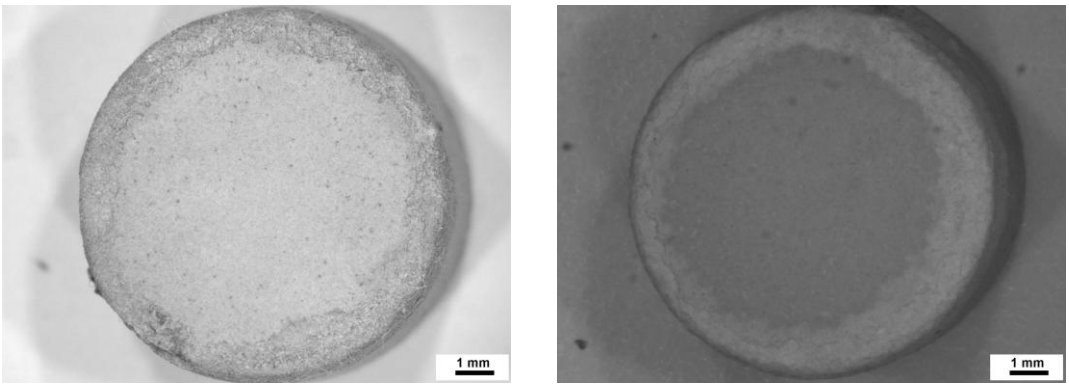
Silikat esaslı elektrolite 2 g/L ve 10 g/L Hexamethylenetetramine (HMTA), 2 g/L ve 10 g/L TRIS hydroxymethyl aminomethane (THAM) ve 2.5 mL/L ve 10 mL/L Gliserol organik kimyasalları ilave edilerek mikro ark oksidasyon işlemi uygulanan AZ91 magnezyum alaşımı numunelerin stereo mikroskop ile incelenen makro yüzey görünümleri Şekil 6.2'de gösterilmiştir.

Şekil 6.2'de görüldüğü gibi, silikat esaslı elektrolite 2 g/L HMTA ve 2 g/L THAM organik kimyasal ilaveleri yapıldığında numune yüzeyleri genel olarak homojen bir görünüm sergilemekle birlikte yüzeylerde bölgesel renk değişimleri de görülmektedir. 2 g/L THAM ilavesinde yüzeydeki bölgesel renk değişimi daha belirgin olarak görülmektedir. Organik kimyasalların elektrolitteki konsantrasyonu arttırıldığında (10 g/L HMTA, 10 g/L THAM) numune yüzeylerinde meydana gelen renk değişimleri de açıkça görülmektedir. Renk değişimi 10 g/L THAM ilavesinde daha fazla görülmüştür. 10 g/L HMTA ilavesi daha homojen görünüm sergilemektedir. Sonuç olarak, düşük konsantrasyonda organik kimyasal ilavelerinde daha homojen görünümlü yüzeyler elde edilmiştir. Öte yandan, silikat esaslı elektrolite 2.5 mL/L ve 10 mL/L konsantrasyonlarında Gliserol ilavesi yapıldığında numune yüzeyleri genel olarak homojen bir görünüm sergilemekle birlikte 10 mL/L Gliserol ilavesinde numune yüzeyinde bölgesel bozulmalar olduğu görülmektedir. 2.5 mL/L Gliserol ilavesi, 10 mL/L'ye göre daha homojen görünümde bir yüzey oluşturmuştur. İki farklı konsantrasyonda Gliserol ilavesinde de numune yüzeylerinde renk değişimleri görülmekle birlikte bu oran 10 mL/L Gliserol ilavesinde daha fazla olmuştur.



Şekil 6.2 : Organik kimyasal ilaveli silikat esaslı elektrolitte MAO işlemi uygulanan numunelerin makro yüzey görüntüleri (a) 2 g/L HMTA (b) 10 g/L HMTA (c) 2 g/L THAM (d) 10 g/L THAM, (e) 2.5 mL/L Gliserol (f) 10 mL/L Gliserol.

Fosfat esaslı elektrolite 2 g/L TRIS hydroxymethyl aminomethane (THAM) ve 10 g/L Hexamethylenetetramine (HMTA) organik kimyasalları ilave edilerek mikro ark oksidasyon işlemi uygulanan AZ91 magnezyum alaşımı numunelerin stereo mikroskop ile incelenen makro yüzey görünümleri Şekil 6.3'de gösterilmiştir.



(a) (b)

Şekil 6.3 : Organik kimyasal ilaveli fosfat esaslı elektrolitte MAO işlemi uygulanan numunelerin makro yüzey görüntüleri (a) 2 g/L THAM (b) 10 g/L HMTA.

Şekil 6.3'de görüldüğü gibi, fosfat esaslı elektrolite 2 g/L THAM ve 10 g/L HMTA organik kimyasal ilaveleri yapıldığında numune yüzeyleri genel olarak homojen bir görünüm sergilemektedir. İki ilavede de numune yüzeylerinde çok fazla renk değişimleri gerçekleşmemiştir. Fosfat esaslı elektrolitte oluşan kaplamalar genellikle poröz yapıya sahiptir. Fosfat esaslı elektrolite 10 g/L HMTA ilave edilmesi porozitede azalma sağlamıştır. Bununla birlikte, 2 g/L THAM ilavesi, 10 g/L HMTA ilavesine göre numune yüzeyinde daha poröz yapıda bir kaplama oluşturmuştur.

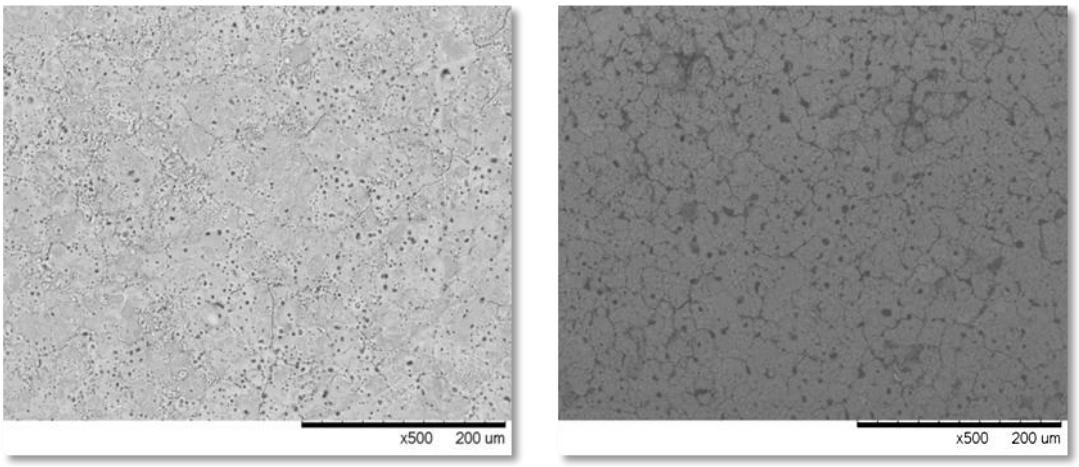
6.1.2 Mikro yüzey incelemeleri

Organik kimyasalların ilave edilmediği silikat ve fosfat esaslı elektrolitlerde mikro ark oksidasyon işlemi uygulanan AZ91 magnezyum alaşımı numunelerin yüzeylerinde oluşan kaplamaların yüzey morfolojilerine ait taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri Şekil 6.4'de görülmektedir.

Mikro ark oksidasyon işlemi sonrası oluşan kaplamaların yüzeyleri genel olarak pürüzlü, çatlaklı ve porlar içeren bir morfolojiye sahiptir. Bu porlar, deşarj kanalları olarak adlandırılmaktadır.

Şekil 6.4'de görüldüğü gibi silikat esaslı elektrolitte oluşan kaplama daha kompakt ve homojen bir morfolojiye sahipken fosfat esaslı elektrolitte oluşan kaplamanın yüzeyi silikat esaslıya göre daha poröz yapıdadır. Silikat ve fosfat esaslı elektrolitlerde oluşan kaplamaların her ikisinde de mikro çatlaklar görülmekte iken silikat esaslı elektrolitte oluşan kaplamada mikro çatlaklar sayıca daha az ve küçük boyuttadır. Mikro por boyutları açısından karşılaştırıldığında, silikat ve fosfat esaslı elektrolitlerde oluşan kaplamaların her ikisi de çoğunlukla küçük boyutta mikro

porlardan oluşan morfolojiye sahip olmakla birlikte fosfat esaslı elektrolitte oluşan kaplamada daha büyük boyutta mikro porlar da görülebilmektedir. Mikro porların sayısına bakıldığında, fosfat esaslı elektrolitte oluşan kaplamanın silikat esaslıya göre sayıca daha fazla mikro por içerdiği söylenebilir.

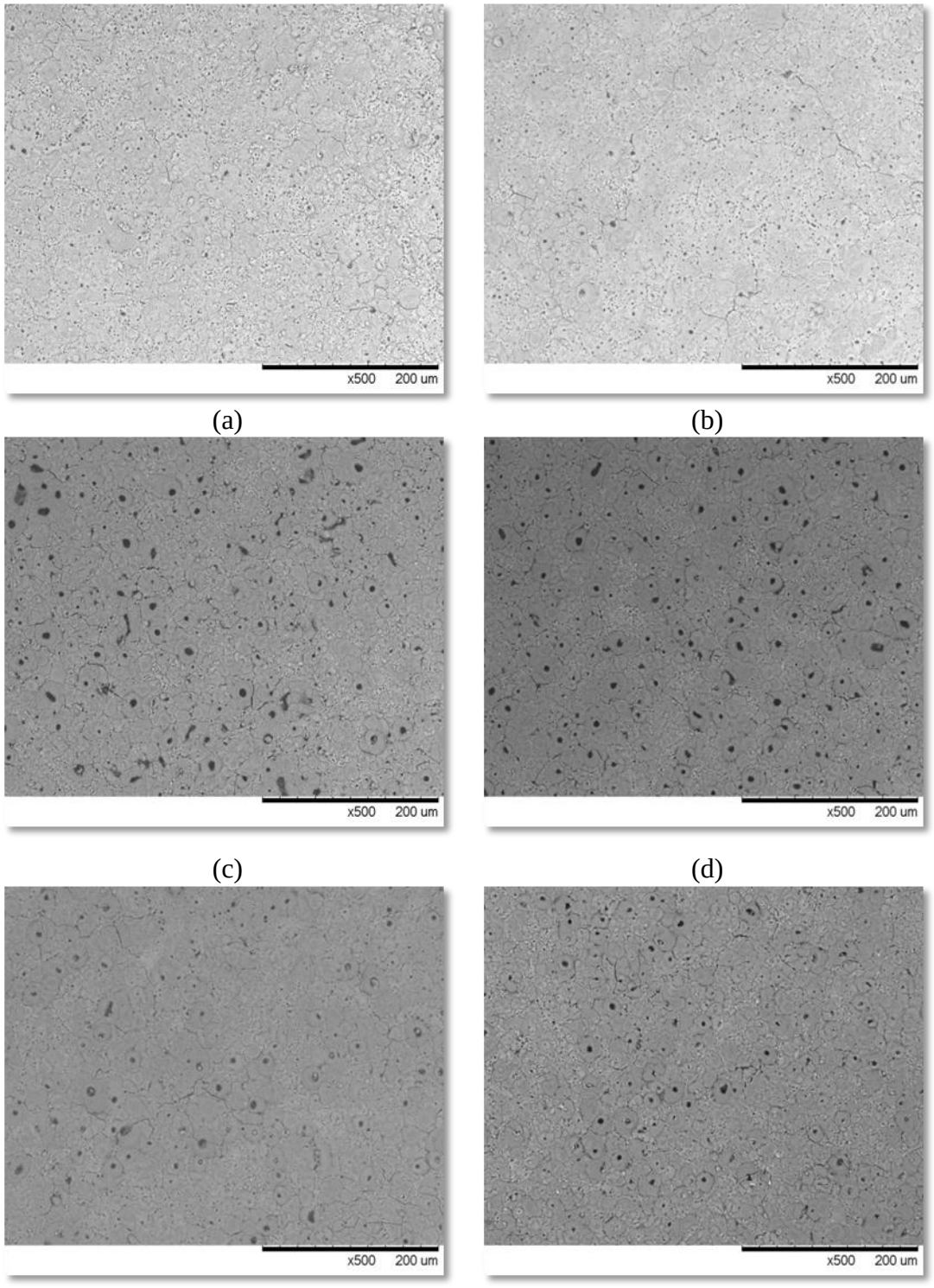


(a) (b)

Şekil 6.4 : Organik ilavesiz elektrolitlerde oluşan MAO kaplamaların yüzey morfolojilerine ait SEM görüntüleri (a) Silikat esaslı elektrolit (b) Fosfat esaslı elektrolit.

Silikat esaslı elektrolite 2 g/L ve 10 g/L Hexamethylenetetramine (HMTA), 2 g/L ve 10 g/L TRIS hydroxymethyl aminomethane (THAM) ve 2.5 mL/L ve 10 mL/L Gliserol organik kimyasalları ilave edilerek mikro ark oksidasyon işlemi uygulanan AZ91 magnezyum alaşımı numunelerin yüzeylerinde oluşan kaplamaların yüzey morfolojilerine ait SEM görüntüleri Şekil 6.5'de görülmektedir.

Şekil 6.5'de görüldüğü gibi silikat esaslı elektrolite ilave edilen Hexamethylenetetramine (HMTA) konsantrasyonundaki artışla birlikte yüzeydeki por sayısı ve boyutu artmaktadır. Silikat esaslı elektrolite TRIS hydroxymethyl aminomethane (THAM) ilavesi de HMTA ilavesine benzer şekilde bir etki göstererek, THAM konsantrasyonundaki artışa paralel olarak mikro porların ve çatlakların boyutu ve sayısında artma meydana getirmiştir.

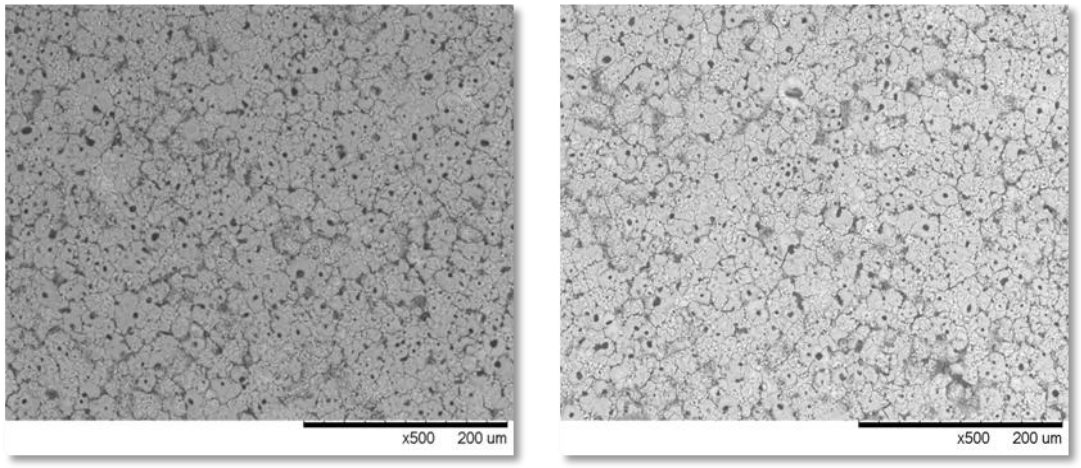


Şekil 6.5 : Organik kimyasal ilaveli silikat esaslı elektrolitte oluşan MAO kaplamaların yüzey morfolojilerine ait SEM görüntüleri (a) 2 g/L HMTA (b) 2 g/L THAM (c) 10 g/L HMTA (d) 10 g/L THAM (e) 2.5 mL/L Gliserol (f) 10 mL/L Gliserol.

10 g/L HMTA ve THAM ilavelerinde kaplamaların yüzey morfolojilerinde porların etrafında, düşük konsantrasyon (2 g/L) ilavelerinde görülmeyen pankek formunda farklı yapıların oluştuğu görülmüştür. 10 g/L HMTA ve THAM ilaveleri mikro porların ve çatlakların boyutunu ve sayısını dolayısıyla poroziteyi arttırmıştır. HMTA ve THAM ilaveleri kendi aralarında karşılaştırıldığında artan oranlarda THAM ilavesinin mikro porların boyutu ve sayısını HMTA ilavesine göre bir miktar daha fazla arttırdığı gözlenmiştir.

Sonuç olarak, silikat esaslı elektrolite organik ilavesi (HMTA ya da THAM) durumunda, por yoğunluğu azalırken, düşük oranda (2 g/L) organik ilavesi por boyutunda önemli bir değişim yapmazken, yüksek oranda (10 g/L) organik ilavesi por boyutunu arttırmaktadır. Öte yandan, silikat esaslı elektrolite 2.5 mL/L ve 10 mL/L konsantrasyonlarında Gliserol ilave edilmesi kaplama yüzeyinde por boyutunu arttırmakla birlikte por sayısını ve mikro çatlakları azaltarak kompaktlığı arttırmıştır. Silikat esaslı elektrolite 2.5 mL/L ve 10 mL/L Gliserol ilavelerinde, 10 g/L HMTA ve 10 g/L THAM ilavelerinde olduğu gibi kaplamaların yüzey morfolojilerinde porların etrafında pankek formunda yapıların oluştuğu görülmektedir. Silikat esaslı elektrolite 2.5 mL/L ve 10 mL/L Gliserol ilaveleri kendi aralarında karşılaştırıldığında, 2.5 mL/L Gliserol ilavesinde oluşturulan kaplama yüzeyindeki por sayısı ve por yoğunluğunun 10 mL/L Gliserol ilavesine göre daha az olduğu görülmektedir. Dolayısıyla, 2.5 mL/L Gliserol ilavesinde elde edilen kaplamanın 10 mL/L Gliserol ilavesinde elde edilene göre daha kompakt yapıda olduğu söylenebilir.

Fosfat esaslı elektrolite, 2 g/L THAM ve 10 g/L HMTA ilavesi sonucu yüzeyin taramalı elektron mikroskobu görüntüsü Şekil 6.6'da verilmiştir. Fosfat esaslı elektrolite THAM ve HMTA ilavesi, kaplamalarda mikro porların ve çatlakların boyutu, sayısı ve porozitesinde gözle görülür şekilde bariz bir değişiklik yaratmamıştır.



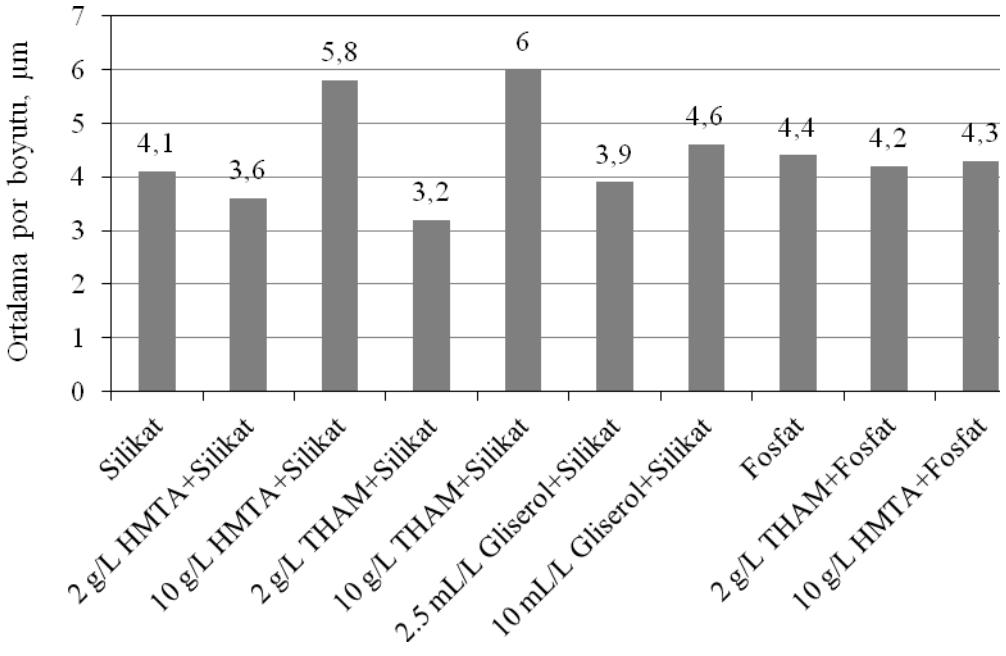
(a) (b)

Şekil 6.6 : Organik kimyasal ilaveli fosfat esaslı elektrolitte oluşan MAO kaplamaların yüzey morfolojilerine ait SEM görüntüleri (a) 2 g/L THAM (b) 10 g/L HMTA.

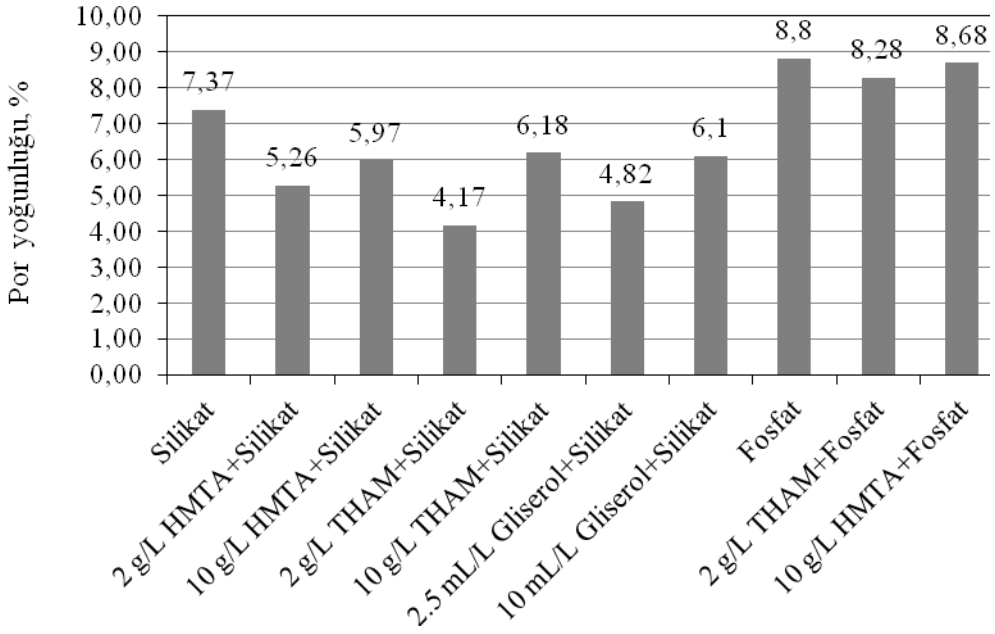
Organik kimyasal ilaveli ve ilavesiz silikat ve fosfat esaslı elektrolitlerde MAO işlemi sonrası elde edilen kaplamaların ortalama por boyutu ve por yoğunluğu değerleri, sırasıyla Şekil 6.7 ve Şekil 6.8'de verilmiştir.

Silikat ve fosfat esaslı elektrolitlere düşük ve yüksek konsantrasyonlarda yapılan farklı organik kimyasal ilaveleri por yoğunluğunu azaltmıştır. Fosfat esaslı elektrolitlerde elde edilen kaplamaların por yoğunluğu değerleri silikat esaslı elektrolite göre daha yüksek olmuştur. Silikat esaslı elektrolite düşük konsantrasyonda yapılan organik kimyasal ilavelerinin ortalama por boyutunu düşürdüğü, yüksek konsantrasyonda yapılan organik kimyasal ilavelerinin ise por boyutunu arttırdığı belirlenmiştir. Fosfat esaslı elektrolite düşük ve yüksek konsantrasyonlarda yapılan organik kimyasal ilaveleri ortalama por boyutunu biraz azaltmıştır.

Şekil 6.7'den görüldüğü gibi organik kimyasal ilaveli ve ilavesiz fosfat esaslı elektrolitte elde edilen kaplamaların ortalama por boyutları yakın değerler göstermektedir. Silikat esaslı elektrolite yapılan organik kimyasal ilavelerinde konsantrasyon arttıkça por boyutunun da arttığı görülmektedir. Ortalama por boyutu değerleri en düşük olan numuneler; 3.2 μm ve 3.6 μm ile 2 g/L THAM+Silikat ve 2 g/L HMTA+Silikat numuneleridir.



Şekil 6.7 : Organik kimyasal ilaveli ve ilavesiz silikat ve fosfat esaslı elektrolitlerde MAO işlemi uygulanan numunelerin ortalama por boyutu değerleri.



Şekil 6.8 : Organik kimyasal ilaveli ve ilavesiz silikat ve fosfat esaslı elektrolitlerde MAO işlemi uygulanan numunelerin por yoğunluğu (%) değerleri.

Şekil 6.8'de görüldüğü gibi silikat ve fosfat esaslı elektrolitlere yapılan organik kimyasal ilavelerinde konsantrasyon arttıkça por yoğunluğunun da arttığı anlaşılmaktadır. Organik kimyasal ilaveli ve ilavesiz fosfat esaslı elektrolitte elde edilen kaplamaların por yoğunlukları silikat esaslı elektrolite nazaran yakın değerler

göstermektedir. Silikat esaslı elektrolite düşük konsantrasyonda yapılan organik kimyasal ilavelerinde por yoğunluğu değerleri daha düşük çıkmıştır. Por yoğunluğunun en az olduğu numuneler; % 4.17 ve % 4.82 ile 2 g/L THAM+Silikat ve 2.5 mL/L Gliserol+Silikat numuneleridir.

6.1.3 EDS analizleri

Mikro ark oksidasyon işlemi sonrası elde edilen kaplamaların elemental kompozisyonunu görebilmek için numune yüzeylerinde 2000x büyütmede 15.0 kV hızlandırma gerilimi uygulanarak EDS analizleri yapılmıştır.

10 g/L HMTA ($C_6H_{12}N_4$), 10 g/L THAM ($C_4H_{11}NO_3$), 2.5 mL/L Gliserol ($C_3H_8O_3$) ilaveli silikat; 10 g/L HMTA ilaveli ve organik kimyasal ilavesiz fosfat esaslı elektrolitlerde mikro ark oksidasyon işlemi uygulanan numunelerin EDS analizi sonuçları, sırasıyla Çizelge 6.1 - Çizelge 6.5'de görülmektedir.

Çizelge 6.1 : 10 g/L HMTA ilaveli silikat esaslı elektrolitte MAO işlemi uygulanan numunenin EDS analiz sonucu.

Element	% ağ.
Sodyum	0.9
Magnezyum	60.4
Alüminyum	2.6
Silisyum	24.5
Potasyum	11.5

Çizelge 6.1'de görüldüğü gibi, silikat esaslı elektrolite 10 g/L HMTA ($C_6H_{12}N_4$) ilave edilerek MAO işlemi uygulanmasıyla elde edilen kaplamanın elemental kompozisyounu; ağırlıkça % 60.4 Mg, % 24.5 Si, % 11.5 K, % 2.6 Al ve % 0.9 Na'dan oluşmaktadır. Mg ve Al elementleri altlık AZ91 magnezyum alaşımından kaynaklanmakta iken Si, K ve Na elementleri elektrolitten gelmektedir.

Çizelge 6.2 : 10 g/L THAM ilaveli silikat esaslı elektrolitte MAO işlemi uygulanan numunenin EDS analiz sonucu.

Element	% ağ.
Sodyum	1.4
Magnezyum	62.2
Alüminyum	3.0
Silisyum	27.7
Potasyum	5.8

Çizelge 6.2'de görüldüğü gibi, silikat esaslı elektrolite 10 g/L THAM ($C_4H_{11}NO_3$) ilave edilerek MAO işlemi uygulanmasıyla elde edilen kaplamanın elemental kompozisyounu; ağırlıkça % 62.2 Mg, % 27.7 Si, % 5.8 K, % 3.0 Al ve % 1.4 Na'dan oluşmaktadır.

Çizelge 6.3 : 2.5 mL/L Gliserol ilaveli silikat esaslı elektrolitte MAO işlemi uygulanan numunenin EDS analiz sonucu.

Element	% ağ.
Magnezyum	58.6
Alüminyum	2.5
Silisyum	26.9
Potasyum	7.4
Kalsiyum	4.6

Çizelge 6.3'de görüldüğü gibi, silikat esaslı elektrolite 2.5 mL/L Gliserol ($C_3H_8O_3$) ilave edilerek MAO işlemi uygulanmasıyla elde edilen kaplamanın elemental kompozisyounu; ağırlıkça % 58.6 Mg, % 26.9 Si, % 7.4 K, % 4.6 Ca ve % 2.5 Al'dan oluşmaktadır.

Çizelge 6.4 : 10 g/L HMTA ilaveli fosfat esaslı elektrolitte MAO işlemi uygulanan numunenin EDS analiz sonucu.

Element	% ağ.
Sodyum	0.7
Magnezyum	78.5
Alüminyum	4.4
Silisyum	2.8
Fosfor	4.6
Klor	4.7
Potasyum	4.3

Çizelge 6.4'de görüldüğü gibi, fosfat esaslı elektrolite 10 g/L HMTA ilave edilerek MAO işlemi uygulanmasıyla elde edilen kaplamanın elemental kompozisyounu; ağırlıkça % 78.5 Mg, % 4.7 Cl, % 4.6 P, % 4.4 Al, % 4.3 K, % 2.8 Si ve % 0.7 Na'dan oluşmaktadır. Cl, P, K, Si ve Na elementleri elektrolitten gelmektedir.

Çizelge 6.5 : Organik kimyasal ilavesiz fosfat esaslı elektrolitte MAO işlemi uygulanan numunenin EDS analiz sonucu.

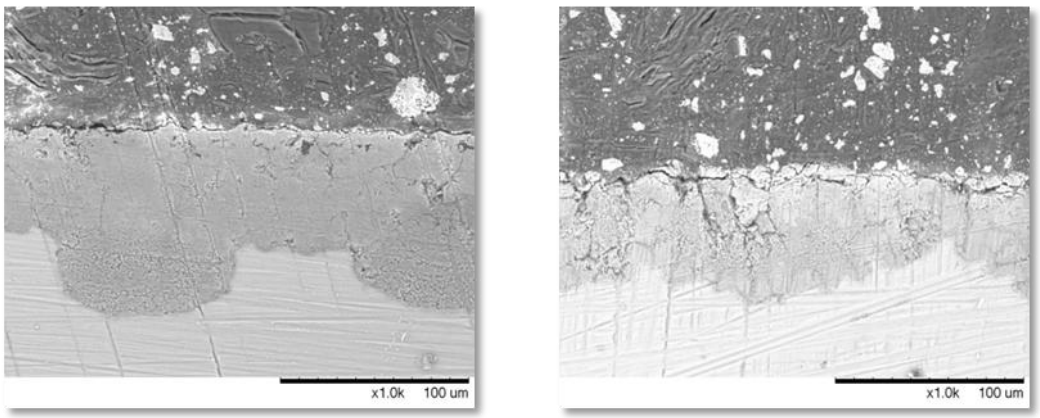
Element	% ağ.
Flor	2.0
Sodyum	2.3
Magnezyum	85.5
Fosfor	5.2
Potasyum	4.9

Çizelge 6.5'de görüldüğü gibi, herhangi bir organik kimyasal ilave edilmemiş fosfat esaslı elektrolitte MAO işlemi uygulanmasıyla elde edilen kaplamanın elemental kompozisyounu; ağırlıkça % 85.5 Mg, % 5.2 P, % 4.9 K, % 2.3 Na ve % 2.0 F'dan oluşmaktadır. P, K, Na ve F elementleri elektrolitten kaynaklanmaktadır.

6.2 Kesit İncelemeleri

Organik kimyasal ilavesiz ve ilaveli silikat ve fosfat esaslı elektrolitlerde, mikro ark oksidasyon sonrası elde edilen kaplamaların altlık AZ91 magnezyun alaşımına yapışmasının kalitatif olarak belirlenmesi ve kalınlık boyunca oksit tabaka morfolojisinin değerlendirilmesi için numunelerin kesiti taramalı elektron mikroskobunda incelenmiştir.

Organik kimyasal ilavesiz silikat ve fosfat esaslı elektrolitlerde mikro ark oksidasyon işlemi uygulanan numunelerin kesitinin SEM görüntüleri Şekil 6.9'da görülmektedir. Mikro ark oksidasyon işlemi uygulanan numunelerde tabaka kalınlığı boyunca yer yer çatlaklar içeren morfoloji mevcuttur.



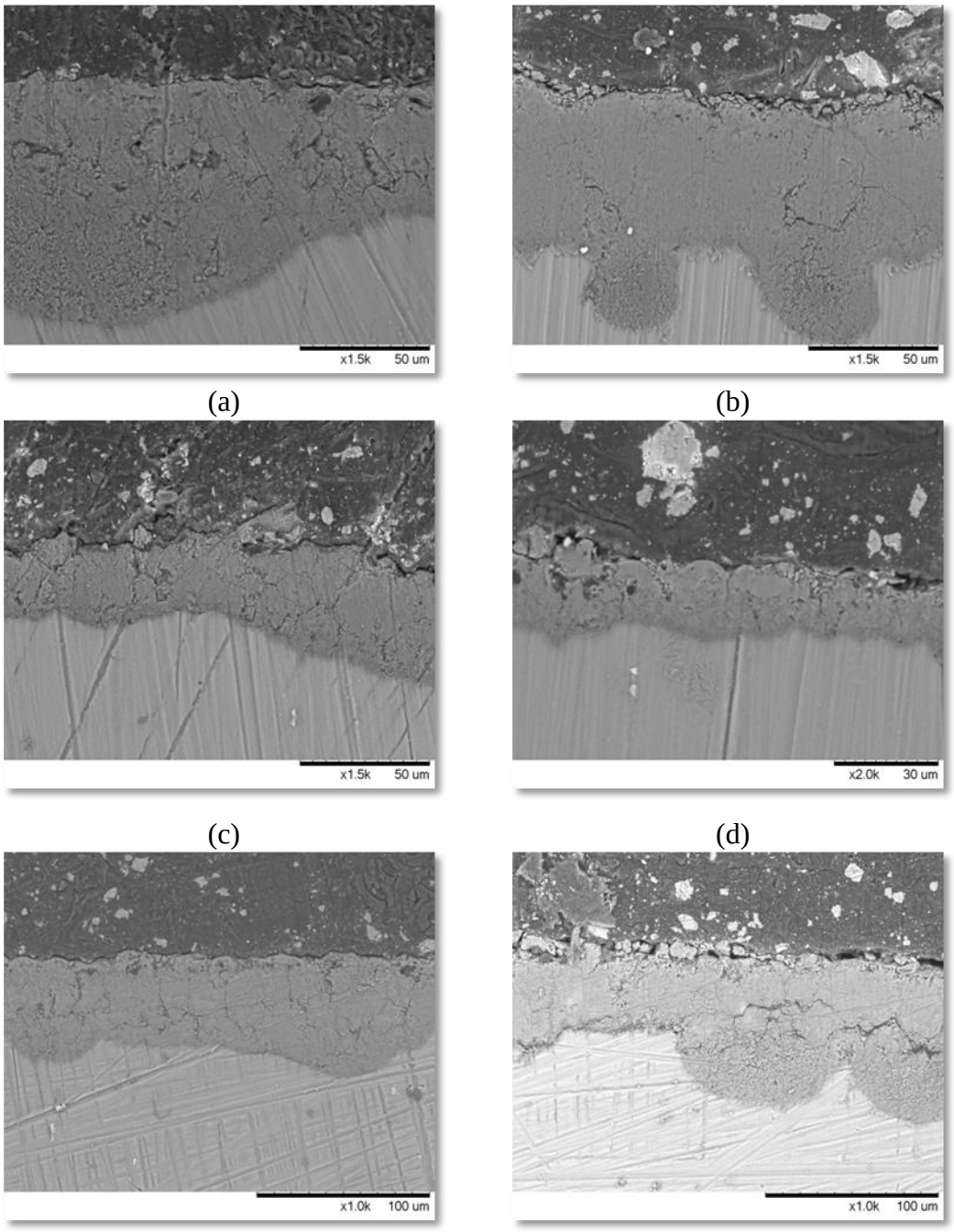
(a) (b)

Şekil 6.9 : Organik kimyasal ilavesiz elektrolitlerde MAO işlemi uygulanan numunelerin kesitinin SEM görüntüleri (a) Silikat (b) Fosfat.

Silikat ve fosfat esaslı elektrolitlerde elde edilen oksit tabakaları ile altlık AZ91 magnezyum alaşımı arayüzeyinde herhangi bir süreksizlik görülmediğinden tabakaların yapışma dayanımının iyi olduğu söylenebilir. Fosfat esaslı elektrolitte elde edilen oksit tabakasında kalınlık boyunca silikat esaslı elektrolite göre yer yer daha fazla çatlaklar içeren morfoloji mevcuttur. Silikat esaslı elektrolitte elde edilen tabakanın nispeten daha homojen bir morfolojide olduğu ve tabaka kalınlığının daha fazla olduğu görülmektedir. Ayrıca, her iki elektrolitte de elde edilen tabaka altlık malzeme arayüzeyinin dalgalı bir görünüme sahip olduğu belirlenmiştir.

Silikat esaslı elektrolite 2 g/L ve 10 g/L HMTA, 2 g/L ve 10 g/L THAM ve 2.5 mL/L ve 10 mL/L Gliserol ilavesi sonucu elde edilen tabakanın kesitinin SEM fotoğrafları Şekil 6.10'da; fosfat esaslı elektrolite 2 g/L THAM ve 10 g/L HMTA organik kimyasalları ilave edilerek mikro ark oksidasyon işlemi uygulanan AZ91 magnezyum alaşımı numunelerin kesitinin SEM fotoğrafları ise Şekil 6.11'de verilmiştir.

Şekil 6.10'da görüldüğü gibi 2 g/L ve 10 g/L HMTA-THAM ilaveli silikat esaslı elektrolitte elde edilen oksit tabakaları ile altlık AZ91 magnezyum alaşımı arayüzeyinde herhangi bir süreksizlik görülmemektedir. Dolayısıyla oluşan tüm oksit tabakalarının yapışma dayanımının iyi olduğu söylenebilir. 2 g/L HMTA ilavesinde elde edilen oksit tabakasında kalınlık boyunca 2 g/L THAM ilavesine göre daha fazla çatlaklar içeren morfoloji bulunmaktadır. 2 g/L THAM ilavesinde elde edilen tabakanın diğer tabakalara göre daha homojen morfolojiye sahip olduğu ve kaplama kalınlığının daha fazla olduğu görülmektedir. 10 g/L HMTA ve THAM ilavelerinde elde edilen oksit tabakaları 2 g/L konsantrasyona göre daha az kalınlıklara sahiptir. 10 g/L HMTA ilavesinde elde edilen oksit tabakası 10 g/L THAM ilavesine göre daha kalındır ve daha homojen bir morfoloji sergilemektedir. Oluşturulan bütün oksit tabakalarıyla altlık malzeme arayüzeyinin dalgalı bir görünüme sahip olduğu ve kalınlığın her noktada aynı olmadığı Şekil 6.10'da görülmektedir.

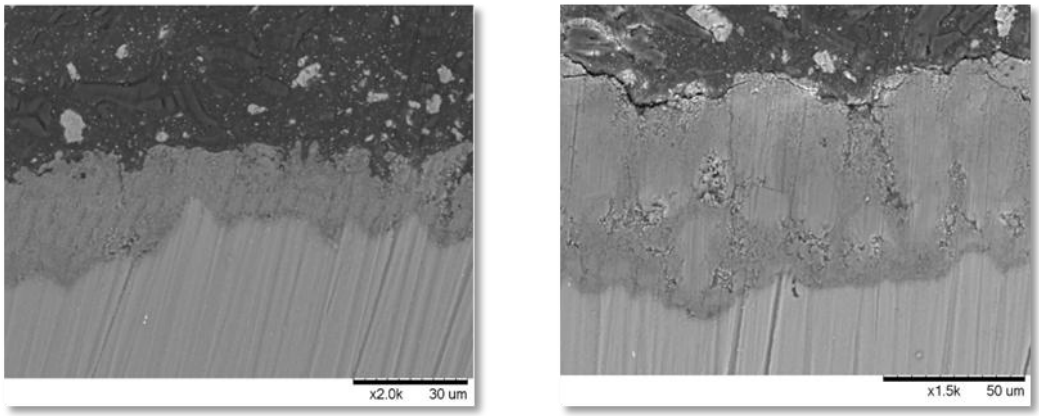


Şekil 6.10 : Organik kimyasal ilaveli silikat esaslı elektrolitte MAO işlemi uygulanan numunelerin kesit morfolojilerine ait SEM görüntüleri (a) 2 g/L HMTA (b) 2 g/L THAM (c) 10 g/L HMTA (d) 10 g/L THAM (e) 2.5 mL/L Gliserol (f) 10 mL/L Gliserol.

Öte yandan, Şekil 6.10 (e) ve (f)'den anlaşılacağı gibi 2.5 mL/L ve 10 mL/L Gliserol ilaveli silikat esaslı elektrolitte elde edilen oksit tabakaları ile altlık AZ91 magnezyum alaşımı arayüzeyinde herhangi bir süreksizlik görülmediğinden oksit tabakalarının yapışmasının iyi olduğu söylenebilir. 10 mL/L Gliserol ilavesinde elde edilen oksit tabakasında kalınlık boyunca 2.5 mL/L Gliserol ilavesine göre yer yer

daha fazla çatlaklar içeren morfoloji görülmektedir. Ayrıca 10 mL/L Gliserol ilavesinde oluşturulan tabakanın kalınlığının da daha fazla olduğu görülmektedir. 2.5 mL/L Gliserol ilavesinde elde edilen oksit tabakası 10 mL/L'ye göre daha homojen bir morfolojiye sahiptir. Bununla birlikte, 2.5 mL/L ve 10 mL/L Gliserol ilavelerinde elde edilen oksit tabakaları altlık malzeme arayüzeyinin diğer organik kimyasal ilavelerinde olduğu gibi dalgalı bir görünüme sahip olduğu görülmektedir.

Şekil 6.11'de fosfat esaslı elektrolite, 2 g/L THAM ve 10 g/L HMTA ilavesi sonucu elde edilen tabakanın kesitinin SEM fotoğrafı verilmiştir. 2 g/L THAM ve 10 g/L HMTA ilaveli fosfat esaslı elektrolitte elde edilen oksit tabakaları ile altlık AZ91 magnezyum alaşımı arayüzeyinde herhangi bir süreksizlik görülmemektedir. Dolayısıyla, oksit tabakalarının yapışmasının iyi olduğu söylenebilir. Fosfat esaslı elektrolite 10 g/L HMTA ilavesinde elde edilen oksit tabakası daha kalındır ve tabakada kalınlık boyunca 2 g/L THAM ilavesine göre yer yer daha fazla çatlaklar içeren morfoloji sergilenmektedir. 2 g/L THAM ilavesinde elde edilen oksit tabakasının 10 g/L HMTA ilavesine göre daha homojen bir morfolojiye sahip olduğu görülmektedir. Fosfat esaslı elektrolite 2 g/L THAM ve 10 g/L HMTA ilavelerinde oluşturulan oksit tabakaları altlık malzeme arayüzeyinin silikat esaslı elektrolite yapılan organik kimyasal ilavelerinde olduğu gibi dalgalı bir görünüm sergilediği belirlenmiştir.



(a) (b)

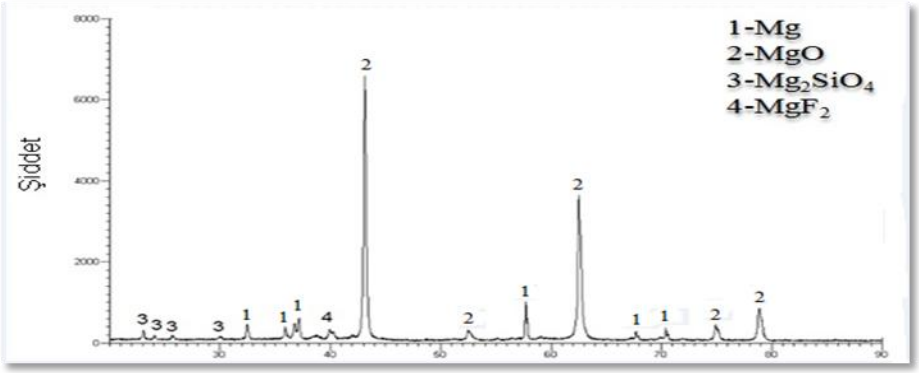
Şekil 6.11 : Organik kimyasal ilaveli fosfat esaslı elektrolitte MAO işlemi uygulanan numunelerin kesitinin SEM görüntüleri (a) 2 g/L THAM (b) 10 g/L HMTA.

Kaplama kalınlığının artmasıyla deşarj kanallarının yani porların oluşması zorlaştığından por boyutu azalmaktadır. Kalın kaplamalarda kaplama yüzeyinden altlığa veya altlıktan kaplama yüzeyine uzanan çatlaklar görülmemektedir. Kaplama

yüzeyinden altlığa ulaşan çatlaklar veya porlar korozyon direncini düşürmektedir. Kaplama kalınlığı düşük olan numunelerde büyük boyutlu porların belirli noktalarda altlığa ulaştığı görülmektedir.

6.3 XRD Analizleri

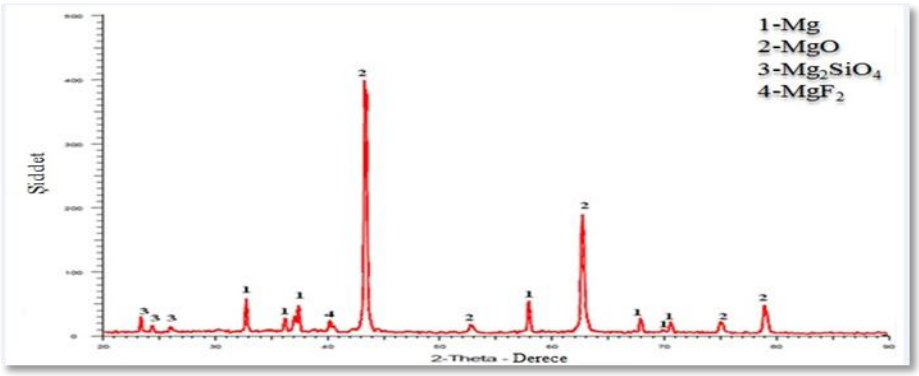
Organik kimyasal ilavesiz ve ilaveli silikat ve fosfat esaslı elektrolitlerde mikro ark oksidasyon işlemi uygulanan numunelerin yapısal karakterizasyonu XRD analizleri ile oksit tabakaların faz kompozisyonunun kalitatif olarak belirlenmesi şeklinde yapılmıştır. Silikat esaslı elektrolit kullanılarak mikro ark oksidasyon işlemi uygulanan numunenin XRD paterni Şekil 6.12'de verilmiştir. XRD analizi sonuçlarına göre silikat esaslı elektrolitte MAO işlemi ile numune yüzeylerinde oluşan oksit tabakaları esas olarak MgO (periklaz) fazından oluşmakla birlikte altlık AZ91 alaşımından gelen magnezyuma ait pikler ve elektrolit bileşiminde bulunan Na_2SiO_3 ve KF'den kaynaklanan Mg_2SiO_4 ve MgF_2 fazlarından kaynaklanan pikler de görülmektedir. Chen ve arkadaşları [36], yapmış oldukları çalışmada silikat esaslı elektrolite yapılan florür ilavesiyle MAO işlemi sonucu elde edilen oksit tabakada MgF_2 fazının oluşmasının kaplama kalınlığını ve korozyon direncini arttırdığını belirlemişlerdir.



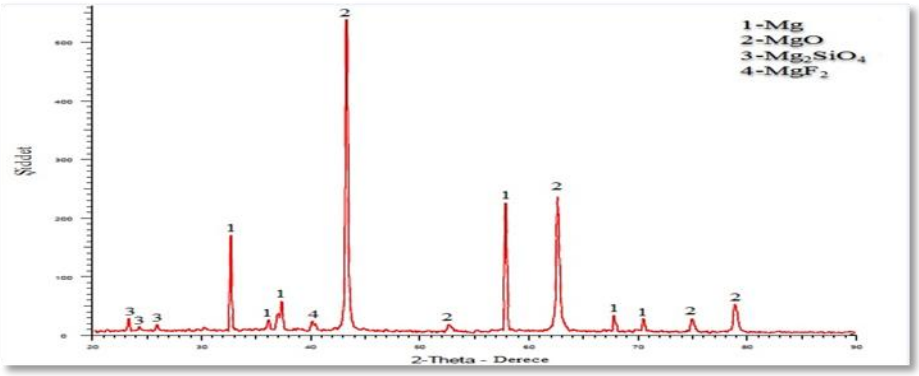
Şekil 6.12 : Silikat esaslı elektrolit kullanılarak mikro ark oksidasyon işlemi uygulanan numunenin XRD paterni.

Silikat esaslı elektrolite 2 g/L ve 10 g/L HMTA ilavesiyle mikro ark oksidasyon işlemi uygulanan numunelerin XRD paterni Şekil 6.13'de, 2 g/L ve 10 g/L THAM ilavesiyle mikro ark oksidasyon işlemi uygulanan numunelerin XRD paterni Şekil 6.14'de, 2.5 mL/L ve 10 mL/L Gliserol ilavesiyle mikro ark oksidasyon işlemi uygulanan numunelerin XRD paterni ise Şekil 6.15'de verilmiştir. Silikat esaslı elektrolite düşük ve yüksek konsantrasyonlarda yapılan organik kimyasal ilaveleri

yeni bir faz oluşturmamış, organik kimyasal ilavesiz silikat esaslı elektrolitte oluşan fazların pik şiddetlerinde değişiklikler meydana getirmiştir.



(a)



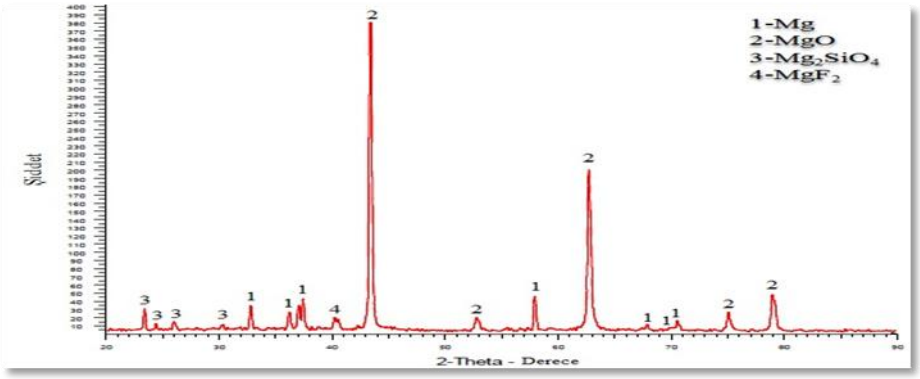
(b)

Şekil 6.13 : Silikat esaslı elektrolite (a) 2 g/L ve (b) 10 g/L HMTA ilavesiyle mikro ark oksidasyon işlemi uygulanan numunelerin XRD paterni.

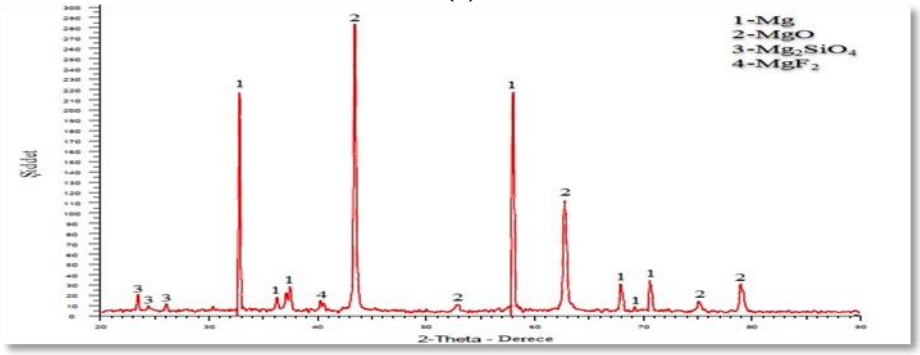
Silikat esaslı elektrolite yapılan 2 g/L ve 10 g/L HMTA ve THAM ilavelerinde elde edilen oksit tabakalarının yapısındaki baskın fazın genellikle MgO olduğu anlaşılmaktadır. Ayrıca, elektrolit bileşiminden kaynaklanan düşük şiddetli Mg_2SiO_4 ve MgF_2 piklerinin varlığı da belirlenmiştir. Silikat esaslı elektrolitteki HMTA konsantrasyonu arttıkça MgO ve Mg piklerinin şiddetleri artarken elektrolit bileşiminden kaynaklanan Mg_2SiO_4 ve MgF_2 piklerinin şiddetlerinde önemli bir değişiklik olmamıştır. Silikat esaslı elektrolitteki THAM konsantrasyonu arttıkça altlık AZ91 alaşımından kaynaklanan Mg piklerinin şiddeti artarken MgO ve Mg_2SiO_4 piklerinin şiddetlerinde azalma meydana gelmiştir.

Silikat esaslı elektrolite yapılan 2 g/L HMTA ve THAM ilaveleri kendi aralarında karşılaştırıldığında; MgO, Mg_2SiO_4 ve MgF_2 piklerinin şiddetleri ikisinde de hemen hemen aynı iken altlık AZ91 alaşımından kaynaklanan Mg piklerinin şiddetinin 2 g/L HMTA ilavesinde daha fazla olduğu görülmektedir. 10 g/L HMTA ve THAM

ilaveleri karşılaştırıldığında; Mg_2SiO_4 piklerinin şiddeti ikisinde de hemen hemen aynı iken MgO ve MgF_2 piklerinin şiddetlerinin 10 g/L HMTA ilavesinde daha fazla olduğu, Mg piklerinin şiddetinin ise 10 g/L THAM ilavesinde daha fazla olduğu görülmüştür.



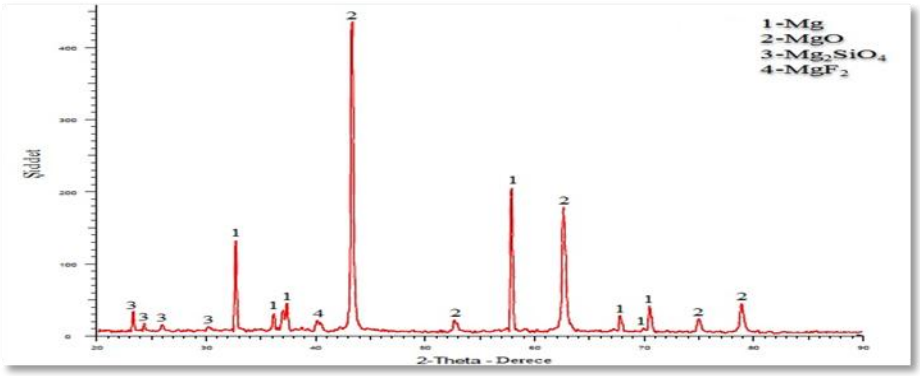
(a)



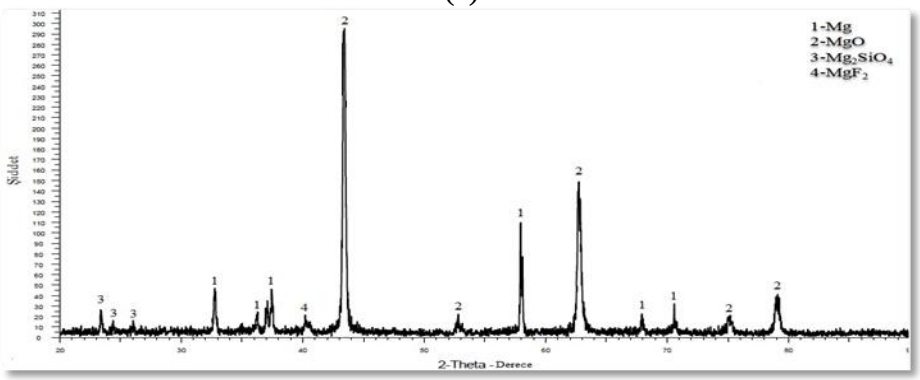
(b)

Şekil 6.14 : Silikat esaslı elektrolite (a) 2 g/L ve (b) 10 g/L THAM ilavesiyle mikro ark oksidasyon işlemi uygulanan numunelerin XRD paterni.

Şekil 6.15'de görüldüğü gibi silikat esaslı elektrolite yapılan 2.5 mL/L ve 10 mL/L Gliserol ilavelerinde de HMTA ve THAM ilavelerinde olduğu gibi aynı fazlar görülmektedir. Silikat esaslı elektrolite düşük ve yüksek konsantrasyonlarda yapılan Gliserol ilavesi farklı bir faz oluşturmamıştır. 2.5 mL/L ve 10 mL/L Gliserol ilaveleri kıyaslandığında; Mg, MgO ve Mg_2SiO_4 piklerinin şiddetlerinin 2.5 mL/L Gliserol ilavesinde daha fazla olduğu, MgF_2 pikinin şiddetinin ikisinde de hemen hemen aynı olduğu görülmektedir.



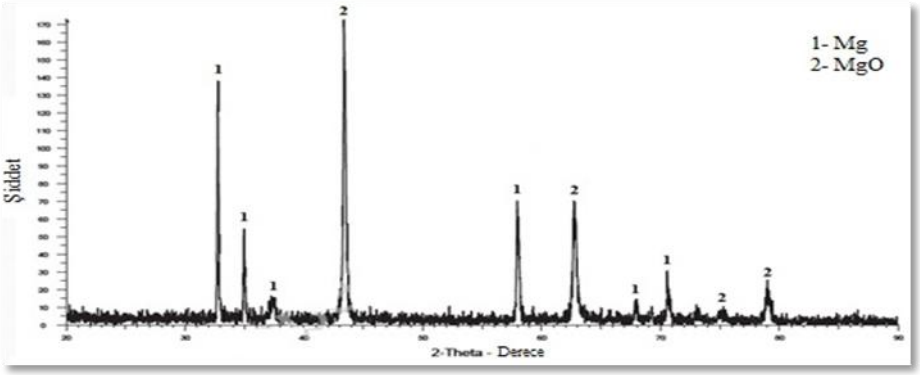
(a)



(b)

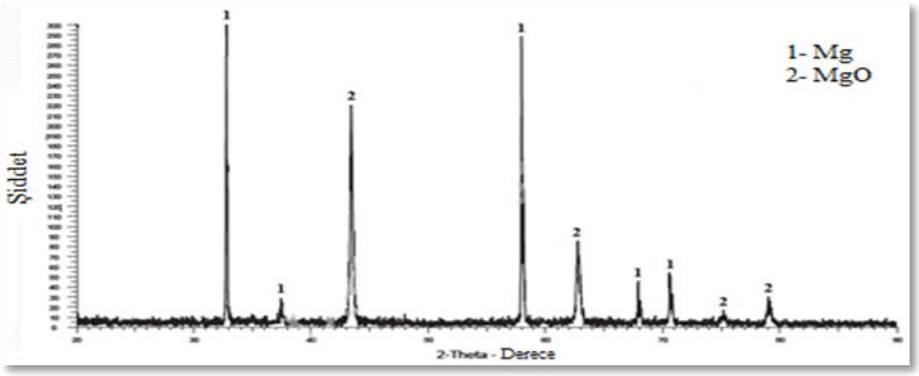
Şekil 6.15 : Silikat esaslı elektrolite (a) 2.5 mL/L ve (b) 10 mL/L Gliserol ilavesiyle mikro ark oksidasyon işlemi uygulanan numunelerin XRD paterni.

Fosfat esaslı elektrolit kullanılarak mikro ark oksidasyon işlemi uygulanan numunenin XRD paterni Şekil 6.16'da, fosfat esaslı elektrolite 2 g/L THAM ilavesi ve 10 g/L HMTA ilavesi yapılarak mikro ark oksidasyon işlemi uygulanan numunelerin XRD paterni ise Şekil 6.17'de görülmektedir.

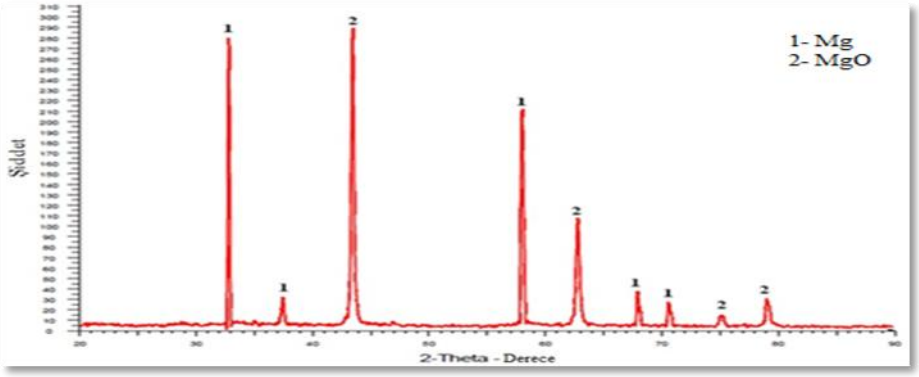


Şekil 6.16 : Fosfat esaslı elektrolit kullanılarak mikro ark oksidasyon işlemi uygulanan numunenin XRD paterni.

XRD analizi sonuçlarına göre fosfat esaslı elektrolitte MAO işlemi ile numune yüzeylerinde oluşan oksit tabakaları esas olarak MgO (periklaz) fazından oluşmakla birlikte altlık AZ91 alaşımından gelen magnezyuma ait pikler de görülmektedir.



(a)



(b)

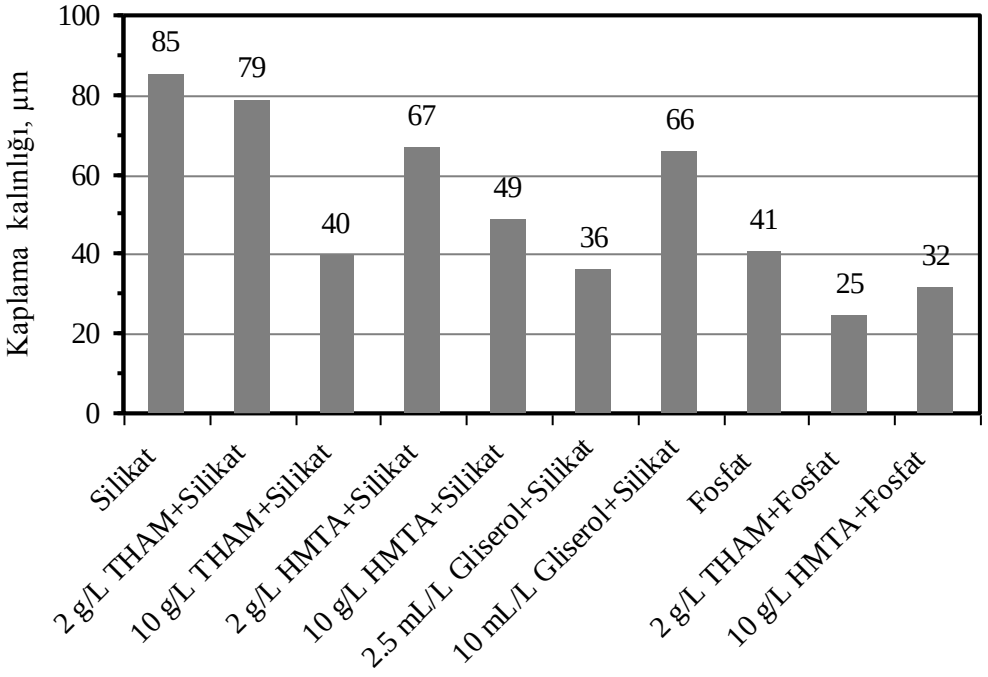
Şekil 6.17 : Fosfat esaslı elektrolite (a) 2 g/L THAM ve (b) 10 g/L HMTA ilavesiyle mikro ark oksidasyon işlemi uygulanan numunelerin XRD paterni.

Şekil 6.17'den anlaşılacağı gibi fosfat esaslı elektrolite yapılan 2 g/L THAM ve 10 g/L HMTA ilaveleriyle, oksit tabakanın esas olarak altlık alaşımdan gelen Mg pikleri ve MgO fazını içerdiği, Mg_2SiO_4 ve MgF_2 fazlarının oluşmadığı görülmektedir. Ayrıca, elde edilen piklerin nisbi şiddetleri arasında belirgin bir fark bulunmadığı görülmektedir.

Silikat ve fosfat esaslı elektrolitlere yapılan 10 g/L HMTA ilaveleri karşılaştırıldığında MgO piklerinin şiddetinin silikat esaslı elektrolit kullanılması durumunda, Mg piklerinin şiddetinin ise fosfat esaslı elektrolit kullanılması durumunda daha fazla olduğu görülmektedir.

6.4 Kaplama Kalınlığı Ölçümleri

Organik kimyasal ilaveli ve ilavesiz silikat ve fosfat esaslı elektrolitlerde mikro ark oksidasyon işlemi uygulanan numunelerin kaplama kalınlığı değerleri Şekil 6.18'de verilmiştir.



Şekil 6.18 : Organik kimyasal ilaveli ve ilavesiz silikat ve fosfat esaslı elektrolitlerde MAO işlemi uygulanan numunelerin kaplama kalınlığı değerleri.

Şekil 6.18'de görüldüğü gibi kaplama kalınlıkları 25 – 85 µm arasında değişiklik göstermektedir. MAO işlemleri sonrasında en fazla kaplama kalınlığı organik kimyasal ilavesiz silikat esaslı elektrolit numunesinde elde edilirken en az kaplama kalınlığı 2 g/L THAM ilaveli fosfat esaslı elektrolit numunesinde elde edilmiştir. Silikat ve fosfat esaslı elektrolitlere düşük ve yüksek konsantrasyonlarda yapılan organik kimyasal ilavelerinin kaplama kalınlığını azalttığı görülmektedir. Silikat esaslı elektrolitlerde elde edilen kaplamalar fosfat esaslı elektrolitlerde elde edilen kaplamalardan genellikle daha kalın olmuştur.

Silikat esaslı elektrolite 2 g/L olarak düşük konsantrasyonlarda yapılan THAM ve HMTA ilavelerinde elde edilen kaplama kalınlıkları, 10 g/L konsantrasyonda ilavelerine göre daha fazla olmaktadır. En fazla kaplama kalınlıkları 2 g/L THAM-HMTA konsantrasyonlarında elde edilmiştir. Ayrıca, silikat esaslı elektrolite yapılan 10 mL/L Gliserol ilavesinde elde edilen kaplama kalınlığının 2.5 mL/L Gliserol ilavesine göre daha fazla olduğu görülmektedir.

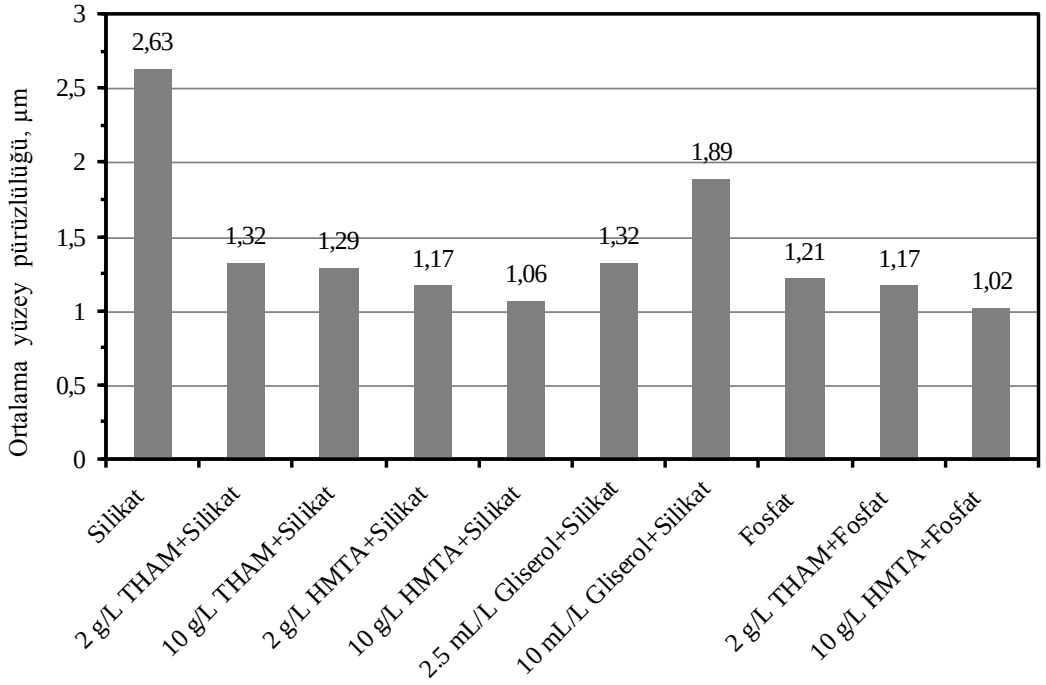
Fosfat esaslı elektrolite yapılan 2 g/L THAM ilavesinde elde edilen kaplama kalınlığı 10 g/L HMTA ilavesine göre daha az olmuştur.

Mikro ark oksidasyon işleminde, altlık AZ91 magnezyum alaşımının oksitlenmesiyle oluşan MgO fazının altlık alaşımdan kaynaklanan Mg fazına oranının kaplama

kalınlığıyla doğru orantılı olduğu belirlenmiştir. Tabaka kalınlığının artmasına bağlı olarak MgO fazının pik şiddetlerinin Mg pik şiddetlerine oranı da artmaktadır. Buna göre, tabaka kalınlıkları genel olarak azalan sırada; silikat, 2 g/L THAM+silikat, 2 g/L HMTA+silikat, 10 mL/L Gliserol+silikat, 10 g/L HMTA+silikat, 10 g/L THAM+silikat, 2.5 mL/L Gliserol+silikat, 10 g/L HMTA+fosfat olarak ifade edilebilir.

6.5 Yüzey Pürüzlülüğü Ölçümleri

Organik kimyasal ilaveli ve ilavesiz silikat ve fosfat esaslı elektrolitlerde mikro ark oksidasyon işlemi uygulanan numunelerin yüzey pürüzlülüğü değerleri Şekil 6.19'da verilmiştir.



Şekil 6.19 : Organik kimyasal ilaveli ve ilavesiz silikat ve fosfat esaslı elektrolitlerde MAO işlemi uygulanan numunelerin yüzey pürüzlülüğü değerleri.

Şekil 6.19'da görüldüğü gibi yüzey pürüzlülüğü değerleri 1 – 2.6 µm arasında değişiklik göstermektedir. En yüksek yüzey pürüzlülüğü, en fazla kaplama kalınlığı elde edilen organik kimyasal ilavesiz silikat esaslı elektrolit numunesinde ölçülmüştür. Kaplama kalınlıkları daha fazla olan numunelerin genel olarak daha yüksek yüzey pürüzlülüğü değerlerine sahip olduğu görülmektedir. Silikat ve fosfat esaslı elektrolitlere yapılan organik kimyasal ilavelerinin kaplama kalınlığı değerlerine benzer şekilde yüzey pürüzlülüğü değerlerini düşürdüğü anlaşılmaktadır.

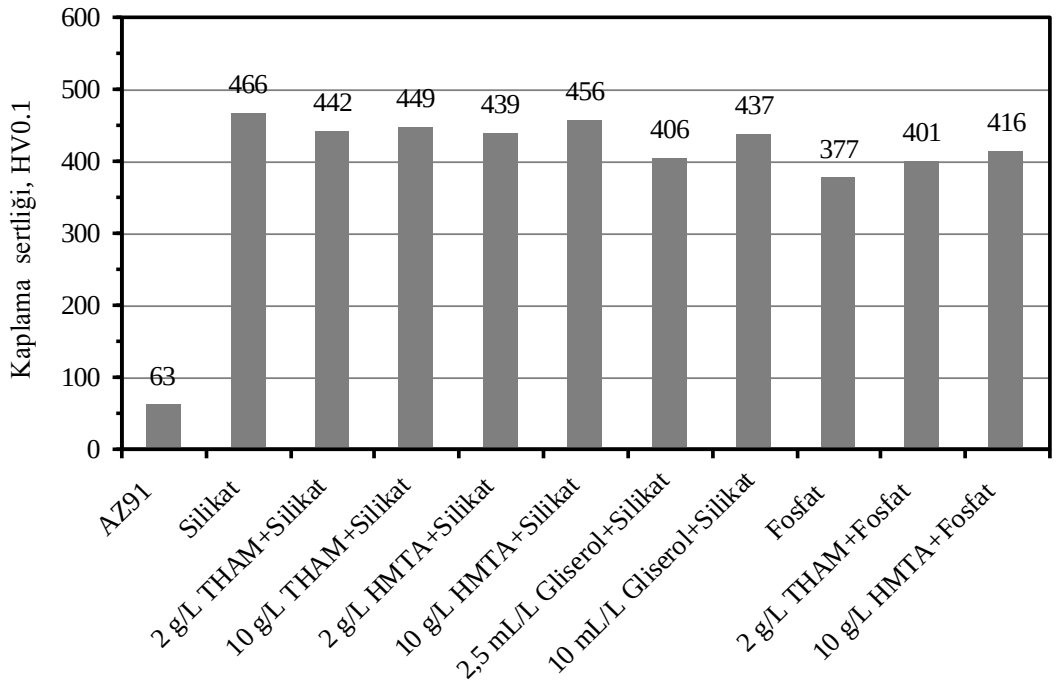
Silikat esaslı elektrolite 2 g/L - 10 g/L olarak düşük ve yüksek konsantrasyonlarda HMTA ve THAM ilavesi numunelerinde yüzey pürüzlülüğü değerleri konsantrasyon değişiminden çok fazla etkilenmeyip benzer değerler göstermekle birlikte HMTA ilavesinde yüzey pürüzlülüğü değerlerinin THAM ilavesine göre biraz daha düşük olduğu görülmektedir. Ayrıca, silikat esaslı elektrolite yapılan 2.5 mL/L ve 10 mL/L Gliserol ilavelerinde yüzey pürüzlülüğü değerleri HMTA ilavesine göre daha yüksek ölçülmüştür. 2.5 mL/L Gliserol ilavesinde ölçülen yüzey pürüzlülüğü değerinin 10 mL/L Gliserol ilavesine göre daha düşük olduğu görülmektedir.

Fosfat esaslı elektrolite yapılan 2 g/L THAM ve 10 g/L HMTA ilavelerinde yüzey pürüzlülüğü değerlerinin birbirine benzer olduğu görülmekle birlikte 10 g/L HMTA ilavesinde ölçülen yüzey pürüzlülüğü değeri daha düşüktür.

Chen ve arkadaşları [36], AZ31 magnezyum alaşımına farklı elektrolit bileşimlerinde uyguladıkları MAO işleminde elde edilen kaplamalardan ince olanların yüzey pürüzlülüğünün daha az olduğunu ve kaplama kalınlığı arttıkça yüzey pürüzlülüğünün arttığını belirlemişlerdir. Daha yüksek yüzey pürüzlülüğüne sahip numunelerde daha fazla kaplama kalınlıkları elde edilmiştir.

6.6 Mikro Sertlik Ölçümleri

Farklı konsantrasyonlarda organik kimyasal ilaveli ve organik kimyasal ilavesi yapılmamış silikat ve fosfat esaslı elektrolitlerde voltaj kontrollü olarak MAO işlemi uygulanmış AZ91 Mg alaşımı numunelerin yüzeylerinde oluşan kaplamaların mikro sertlik değerleri Şekil 6.20'de verilmiştir. Kaplamaların farklı bölgelerinden ölçülen en az 5 sertlik ölçümünün ortalaması kaplama sertliği olarak belirtilmiştir. MAO işlemleri öncesinde altlık AZ91 Mg alaşımının sertliği 63 HV0.1 olarak ölçülmekte iken, MAO işlemi ile oluşturulan oksit tabakaları sayesinde yüzey sertliğinin önemli ölçüde arttığı belirlenmiştir.



Şekil 6.20 : Organik kimyasal ilaveli ve ilavesiz silikat ve fosfat esaslı elektrolitlerde MAO işlemi uygulanan numunelerin yüzeylerinin mikro sertlik değerleri.

Şekil 6.20'de görüldüğü gibi MAO kaplamaların mikro sertlik değerleri 377 – 466 HV0.1 arasında değişiklik göstermektedir. Silikat ve fosfat esaslı elektrolitlere düşük ve yüksek konsantrasyonlarda yapılan organik kimyasal ilavelerine bağlı olarak mikro sertlik değişimleri incelendiğinde; silikat esaslı elektrolite yapılan THAM, HMTA, Gliserol ilavelerinde konsantrasyon artışıyla birlikte mikro sertlik değerlerinde az miktarda bir artış olduğu görülmektedir. Fosfat esaslı elektrolite yapılan organik kimyasal ilavelerinde de konsantrasyon artışıyla birlikte mikro sertlik değerinin arttığı belirlenmiştir. Bununla birlikte, silikat esaslı elektrolitlerde elde edilen kaplamaların mikro sertlik değerlerinin fosfat esaslı elektrolitlerde elde edilen kaplamalardan daha yüksek olduğu görülmektedir. Organik kimyasal ilavesiz silikat esaslı elektrolitte mikro sertlik değeri 466 HV0.1 olarak ölçülmekte iken organik kimyasal ilavesiz fosfat esaslı elektrolitte bu değer 377 HV0.1 olarak belirlenmiştir.

Liang ve arkadaşları [29], silikat ve fosfat esaslı elektrolitlerde AM60B Mg alaşımı üzerinde MAO işlemi ile oluşan kaplamaların yüzey sertliklerini incelediklerinde, daha kompakt mikroyapıya, MgO, Mg_2SiO_4 gibi farklı fazlara sahip olması ve Mg_2SiO_4 fazının MgO fazına göre daha sert olmasından dolayı silikat esaslı

elektrolitle elde edilen kaplamanın yüzey sertliğinin fosfat esaslı elektrolitle elde edilen kaplamadan daha yüksek olduğunu belirlemişlerdir.

6.7 Çizik Deneyleri

Çizik deneyi, seramik veya metal altlık malzeme üzerinde oluşturulmuş sert seramik kaplamaların mekanik bütünlüğünü, hata türlerini ve pratik adhezyon (yapışma) kuvvetlerini incelemek için yapılır. Çizik deneyi yöntemi ile, kaplama ve altlık malzeme arasındaki temel adhezyon kuvveti ölçülemez. Çizik deneyi, kaplama-altlık sisteminin pratik yapışma kuvveti ve hasar dayanımının kantitatif mühendislik ölçümünü uygulanan normal kuvvetin bir fonksiyonu olarak verir. Yapışma kuvveti ve hasar türleri; sertlik, kırılma dayanımı, elastisite modülü, hasar mekanizması, mikroyapı, yüzey pürüzlülüğü gibi kaplama-altlık malzeme sisteminin özelliklerine ve uç özellikleri ve geometrisi, yük, mesafe gibi deney parametrelerine bağlıdır [37].

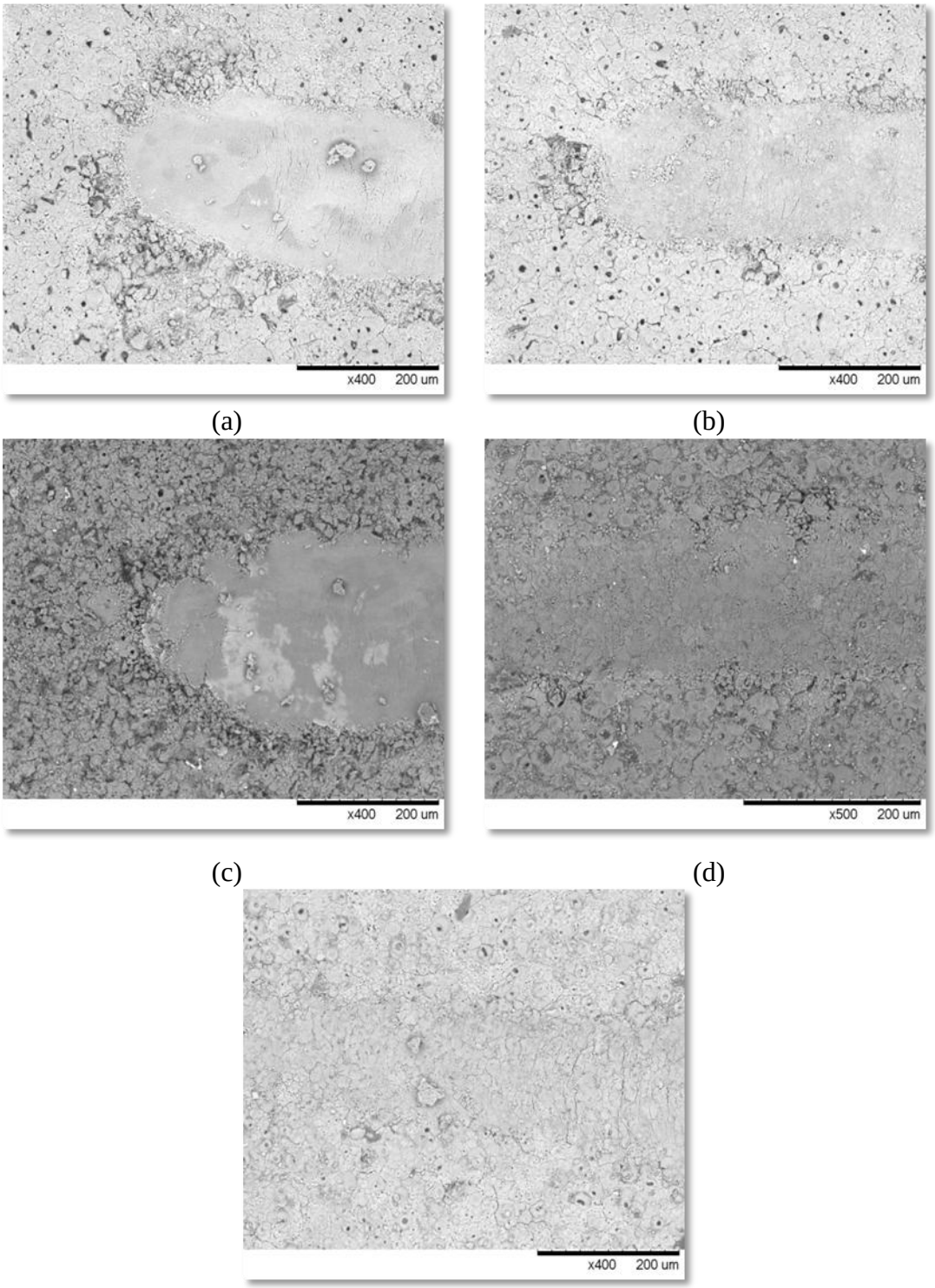
Organik kimyasal ilavesiz ve ilaveli silikat ve fosfat esaslı elektrolitler kullanılarak mikro ark oksidasyon işleminin uygulandığı numunelerin yüzeylerinde, 2 mm/dk. hızında ve sabit ivmeyle 0.05 – 20 N aralığında artan yük ile gerçekleştirilen çizik deneyleri sonrasında numune yüzeylerinde oluşturulan 2 mm uzunluğundaki çizikler optik mikroskopta ve SEM'de incelenmiştir.

Organik kimyasal ilavesiz silikat esaslı, 2 g/L HMTA + Silikat, 2 g/L THAM + Silikat ve 10 mL/L Gliserol + Silikat numunelerinde elde edilen kaplamaların kalınlığı diğerlerine göre daha fazla olduğundan dolayı bu numunelerin yüzeyinde oluşturulan 2 mm'lik çiziklerin morfolojileri SEM'de çok net ve belirgin olarak görülememiştir.

10 g/L HMTA + Silikat, 10 g/L THAM + Silikat, 2.5 mL/L Gliserol + Silikat, 10 mL/L Gliserol + Silikat ve 10 g/L HMTA + Fosfat numunelerinin yüzeylerinde oluşturulan 2 mm'lik çiziklerin morfolojilerine ait SEM görüntüleri ise Şekil 6.21'de görülmektedir.

Şekil 6.21'de görüldüğü gibi, 10 g/L HMTA + Silikat, 10 g/L THAM + Silikat, 10 g/L HMTA + Fosfat, 2.5 mL/L Gliserol + Silikat ve 10 mL/L Gliserol + Silikat numunelerinin çizik morfolojileri incelendiğinde morfolojilerin genel olarak birbirine benzediği görülmektedir. 10 g/L THAM + Silikat numunesinde çizik boyunca 10 g/L HMTA + Silikat numunesine göre deneyin sona erdiği ucuna doğru daha fazla

bölgesel bozulma olduğu görülmekte iken her iki numunede de çizik boyunca altlık magnezyum alaşımına ulaşıldığı anlaşılmaktadır.



(a) (b) (c) (d) (e)

Şekil 6.21 : Silikat ve fosfat esaslı elektrolit numunelerinin yüzeylerinde oluşturulan çiziklerin morfolojilerine ait SEM görüntüleri (a) 10 g/L HMTA+ Silikat (b) 10 g/L THAM+Silikat (c) 10 g/L HMTA+Fosfat (d) 2.5 mL/L Gliserol+Silikat (e) 10 mL/L Gliserol+Silikat.

10 g/L HMTA + Fosfat numunesinin çizik morfolojisi incelendiğinde, 2 mm'lik çiziğin deneyin sona erdiği ucuna doğru 10 g/L HMTA + Silikat numunesine göre daha fazla bölgesel bozulma olduğu ve altlık alaşıma ulaşıldığı görülmektedir. Dolayısıyla, 10 g/L HMTA + Silikat numunesi üzerindeki kaplamanın pratik adhezyon kuvvetinin 10 g/L HMTA + Fosfat numunesi üzerindeki kaplamaya göre daha iyi olduğu söylenebilir.

2.5 mL/L Gliserol + Silikat ve 10 mL/L Gliserol + Silikat numunelerinin çizik morfolojilerine bakıldığında, bu numunelerin yüzeylerindeki çiziklerin SEM görüntüsünün diğer numunelerle kıyaslandığında fazla belirgin ve net olmadığı görülmektedir. 2.5 mL/L Gliserol + Silikat numunesinin çizik morfolojisinin 10 mL/L Gliserol + Silikat numunesine göre daha belirgin olduğu anlaşılmaktadır. Bununla birlikte, çizik boyunca görülen bölgesel bozulmaların 2.5 mL/L Gliserol + Silikat numunesinde daha fazla olduğu da görülmektedir.

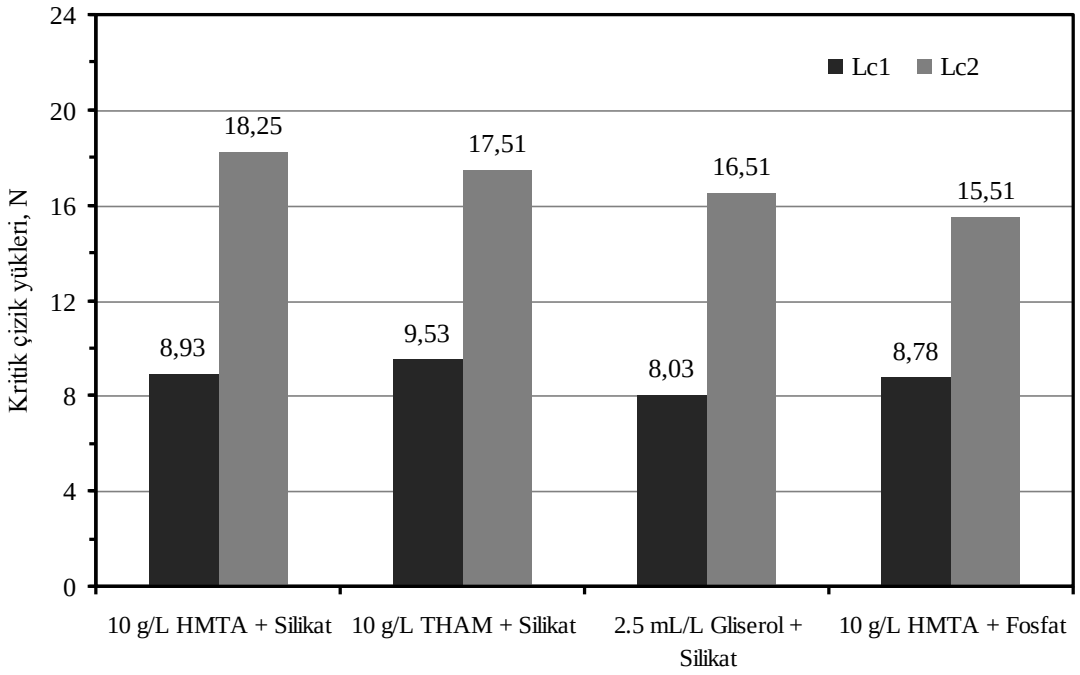
Numunelerde oluşturulan çiziklerin kaplamada ilk hasarı oluşturduğu ve altlık malzemeye ulaştığı mesafeler tespit edilerek kritik çizik yük değerleri, Eşitlik **(6.1)** [37] yardımıyla hesaplanmıştır.

$$L_{CN} = [L_{rate} \text{ x } (L_N / X_{rate})] + L_{start} \quad \textbf{(6.1)}$$

Bu eşitlikte, L_{CN}; kritik çizik yükü (N), L_{rate}; uygulanan yükün artış hızı (N/dk.), L_N; başlangıçtan hasarın olduğu yere olan mesafe, X_{rate}; kullanılan ucun ilerleme hızı (mm/dk.), L_{start}; başlangıç yükü olarak ifade edilmektedir.

10 g/L HMTA + Silikat, 10 g/L THAM + Silikat, 2.5 mL/L Gliserol + Silikat, 10 g/L HMTA + Fosfat numunelerinin kritik çizik yük değerleri Şekil 6.22'de verilmiştir. L_{C1} değeri kaplamada ilk hasarın görüldüğü yük (kuvvet) değerini göstermekte iken L_{C2} değeri çiziğin altlık malzemeye ulaştığı yük değerini belirtmektedir. Silikat, 2 g/L HMTA + Silikat, 2 g/L THAM + Silikat ve 10 mL/L Gliserol + Silikat numunelerinde kaplama kalınlıkları diğerlerine göre daha fazla olduğu için çizikler 20 N yük altında altlık malzemeye ulaşmamıştır.

10 g/L HMTA + Silikat ve 10 g/L HMTA + Fosfat numunelerinde L_{C1} kritik çizik yük değerleri çok farklılık göstermemesine rağmen L_{C2} yük değeri 10 g/L HMTA + Fosfat numunesinde daha düşüktür yani altlık malzemeye daha erken ulaşılmıştır. Dolayısıyla, 10 g/L HMTA + Silikat numunesindeki kaplamanın adhezyon kuvvetinin daha iyi olduğu söylenebilir.



Şekil 6.22 : Organik kimyasal ilaveli silikat ve fosfat esaslı elektrolitlerde MAO işlemi uygulanan numunelerin kritik çizik yük değerleri.

10 g/L HMTA + Silikat ve 10 g/L THAM + Silikat numuneleri kıyaslandığında, 10 g/L HMTA numunesinde L_{C1} kritik çizik yük değeri biraz daha düşük olmasına rağmen L_{C2} kritik çizik yük değeri 10 g/L THAM numunesinde daha düşüktür yani altlık malzemeye ulaşma süresi daha kısadır. Dolayısıyla, 10 g/L HMTA ilavesinde elde edilen kaplamanın pratik adhezyon kuvvetinin 10 g/L THAM ilavesine göre biraz daha iyi olduğu söylenebilir.

10 g/L HMTA + Silikat ve 10 g/L THAM + Silikat numunelerinin L_{C1} ve L_{C2} kritik çizik yük değerlerinin 2.5 mL/L Gliserol + Silikat numunesine göre daha yüksek olduğu görülmektedir yani 2.5 mL/L Gliserol ilavesinde elde edilen kaplamanın adhezyon kuvveti daha düşüktür.

L_{C2} kritik çizik yük değerinin en yüksek olduğu numune 10 g/L HMTA + Silikat, en düşük olduğu numune 10 g/L HMTA + Fosfat numunesidir.

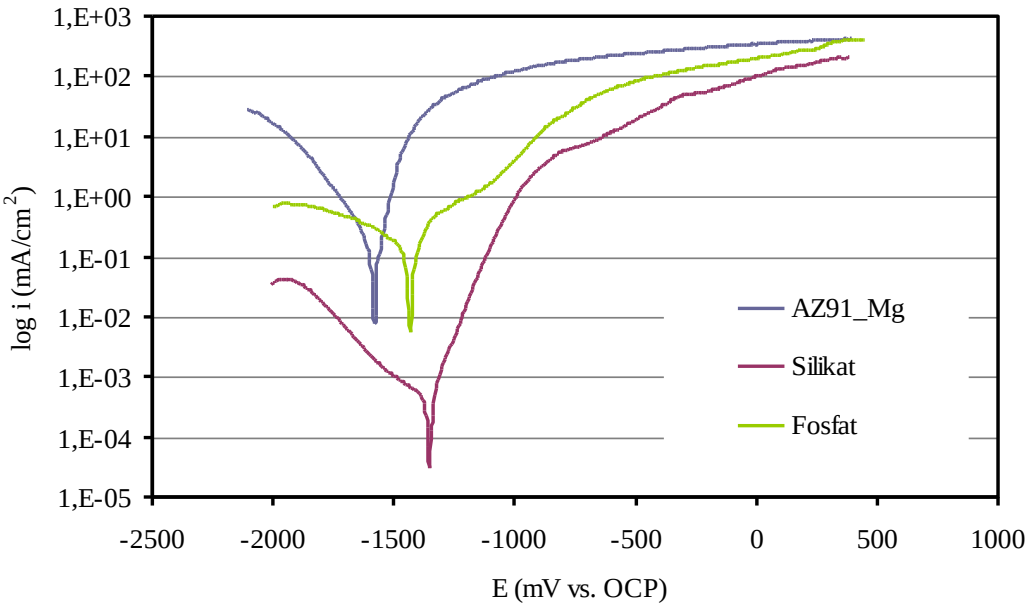
Çizik deneyinin sonuçları değerlendirilirken deneyin temel adhezyon kuvvetini vermediğinin dikkate alınması gerekir. Deneye tabi tutulan kaplamanın kalınlığı, sertliği, yüzey morfolojisi, fazları, kullanılan ucun özellikleri, yük artış hızı gibi test parametrelerinin de alınan sonuçlara etkisi olmaktadır. Sertliğin ve kalınlığın fazla olduğu, yüzey porozitesinin düşük olduğu numunelerin yüksek adhezyon kuvveti göstermesi beklenir [38].

6.8 Elektrokimyasal Korozyon Deneyleri

Orijinal haldeki AZ91 alaşımı ile silikat ve fosfat esaslı elektrolitlerde MAO işlemi uygulanan AZ91 magnezyum alaşımlarının elektrokimyasal korozyon deneyleri yapılarak, elektrokimyasal (potansiyodinamik) polarizasyon diyagramları elde edilmiştir.

Potansiyodinamik polarizasyon diyagramlarındaki polarizasyon eğrilerinden hesaplanabilen korozyon potansiyeli (E_{kor}) ve korozyon akım yoğunluğu (I_{kor}) değerleri yardımıyla numunelerin korozyon dirençleri hakkında fikir sahibi olunabilmekte ve numunelerin korozyon dirençleri birbiri ile kıyaslanabilmektedir. Elektrokimyasal polarizasyon diyagramlarında, korozyon potansiyeli (E_{kor}) pozitife daha yakın olan ve korozyon akım yoğunluğu (I_{kor}) daha düşük olan eğrilere sahip olan numunelerin daha yüksek korozyon direnci gösterdiği söylenebilir. Dolayısıyla, polarizasyon diyagramında en aşağıda ve en sağda olan eğriye sahip olan numune en iyi korozyon direnci gösteren numunedir. Numunelerin korozyon dirençlerinin kıyaslanmasında, korozyon akım yoğunluğu değerleri korozyon potansiyeline göre daha önemlidir. Elde edilen elektrokimyasal polarizasyon diyagramlarındaki eğrilerin bazılarına Savitzky-Golay Smoothing uygulanarak eğriler düzleştirilmiştir.

Silikat ve fosfat esaslı elektrolitlerde MAO işlemi uygulanan numunelerin potansiyodinamik polarizasyon eğrileri Şekil 6.23'de gösterilmiştir.

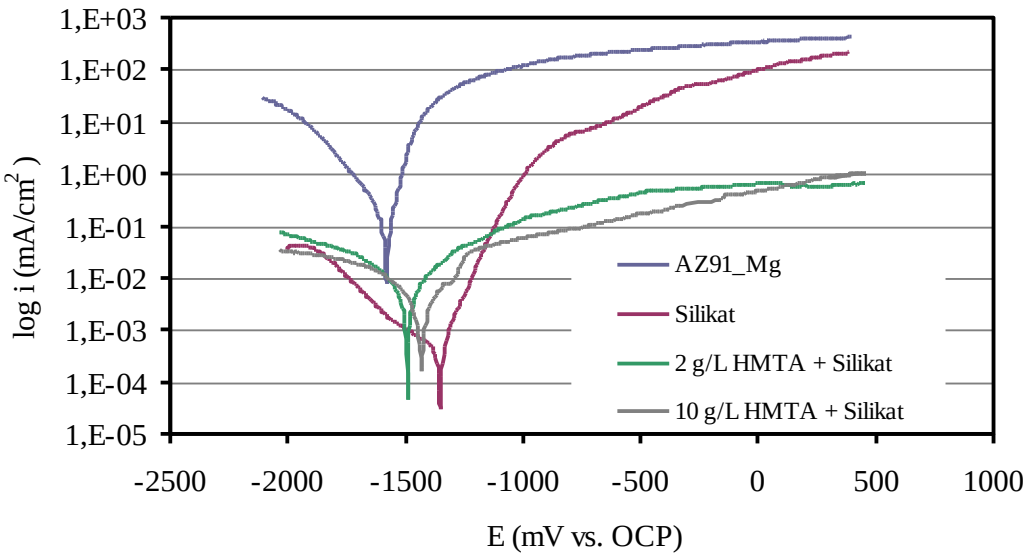


Şekil 6.23 : Organik kimyasal ilavesiz silikat ve fosfat esaslı elektrolitlerde MAO işlemi uygulanan numunelerin elektrokimyasal polarizasyon eğrileri.

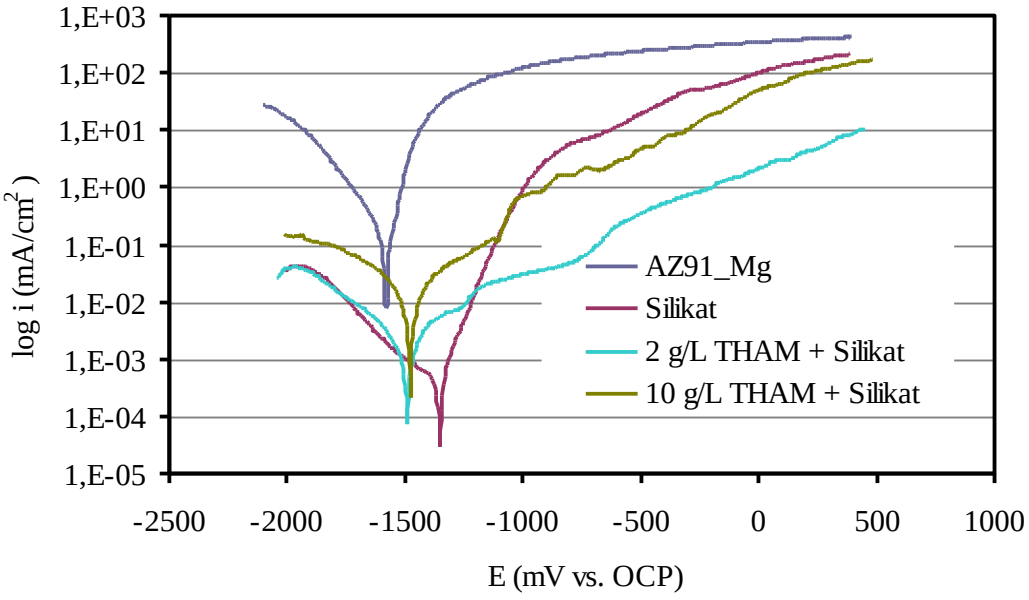
Şekil 6.23'de görüldüğü gibi en kötü korozyon direncini, en yüksek korozyon akım yoğunluğu ve en düşük korozyon potansiyeline sahip MAO işlemi uygulanmamış (kaplanmamış) AZ91 Mg alaşımı göstermiştir. Silikat ve fosfat esaslı elektrolitlerde MAO işlemi uygulanan numuneler karşılaştırıldığında, silikat numunesinin korozyon potansiyelinin pozitife biraz daha yakın olması ve korozyon akım yoğunluğunun daha düşük olması sebebiyle korozyon direncinin fosfat numunesinden daha iyi olduğu görülmektedir.

Liang ve arkadaşları [29], silikat ve fosfat esaslı elektrolitlerde AM60B magnezyum alaşımı üzerinde MAO işlemi ile oluşan kaplamaların korozyon dirençlerini elektrokimyasal korozyon deneyi yaparak karşılaştırdıklarında silikat esaslı elektrolitle elde edilen kaplamanın daha kompakt ve homojen mikroyapıdan dolayı korozyon direncinin daha yüksek olduğunu belirlemişlerdir.

2 g/L ve 10 g/L HMTA-THAM ilaveli silikat esaslı elektrolitte MAO işlemi uygulanmış numunelerin elektrokimyasal polarizasyon diyagramları Şekil 6.24'de gösterilmiştir.



(a)



(b)

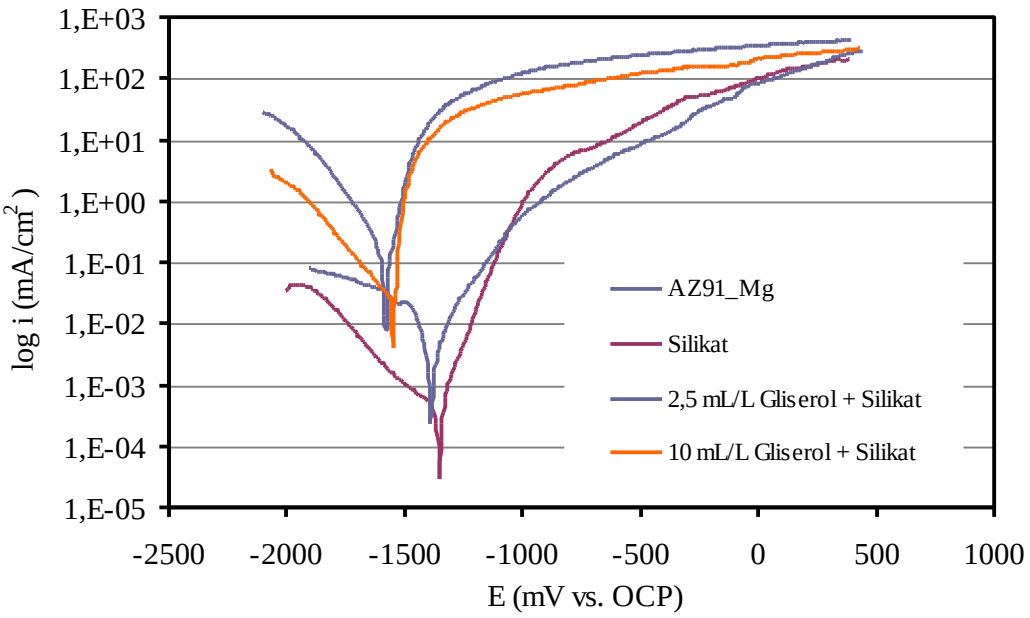
Şekil 6.24 : Organik kimyasal ilaveli silikat esaslı elektrolitte MAO işlemi uygulanan numunelerin elektrokimyasal polarizasyon eğrileri (a) 2 – 10 g/L HMTA (b) 2 – 10 g/L THAM.

Şekil 6.24'de görüldüğü gibi silikat esaslı elektrolite yapılan farklı konsantrasyonlardaki HMTA ve THAM ilavelerinde, düşük konsantrasyonlardaki (2 g/L) organik kimyasal ilaveleri, yüksek konsantrasyonlarda (10 g/L) ilavelere göre yakın korozyon potansiyeli değerleri göstermesine karşın, korozyon akım yoğunlukları daha düşük olduğu için korozyon dirençlerinin daha iyi olduğu

görülmektedir. 2 g/L HMTA+Silikat ve THAM+Silikat numuneleri karşılaştırıldığında, korozyon potansiyelleri çok yakın olmasına rağmen korozyon akım yoğunluğu 2 g/L THAM+Silikat numunesinde daha düşük olduğu için 2 g/L THAM+Silikat numunesinin korozyon direncinin daha yüksek olduğu görülmüştür. 10 g/L HMTA+Silikat ve THAM+Silikat numuneleri karşılaştırıldığında; korozyon potansiyeli değerleri yakın olmakla birlikte 10 g/L HMTA+Silikat numunesinde korozyon akım yoğunluğu daha düşük olduğundan dolayı korozyon direncinin daha yüksek olduğu anlaşılmaktadır. En düşük korozyon direnci, MAO işlemi uygulanmamış AZ91 Mg alaşımı numunede görülmektedir.

Bai ve arkadaşları [30], yaptıkları çalışmada AZ91D Mg alaşımının MAO işleminde silikat-fosfatlı elektrolite 0.1 M HMTA ilavesinin ergimiş oksidin katılaşması sırasında oluşan ısıl gerilmeleri azaltarak mikro çatlakları yok ettiğini ve mikro porların boyutunu azaltarak korozyon direncini arttırdığını görmüşlerdir.

2.5 mL/L ve 10 mL/L Gliserol ilaveli silikat esaslı elektrolitte MAO işlemi uygulanmış numunelere yapılan elektrokimyasal korozyon deneyleri sonucu elde edilen elektrokimyasal polarizasyon diyagramı Şekil 6.25'de gösterilmiştir.



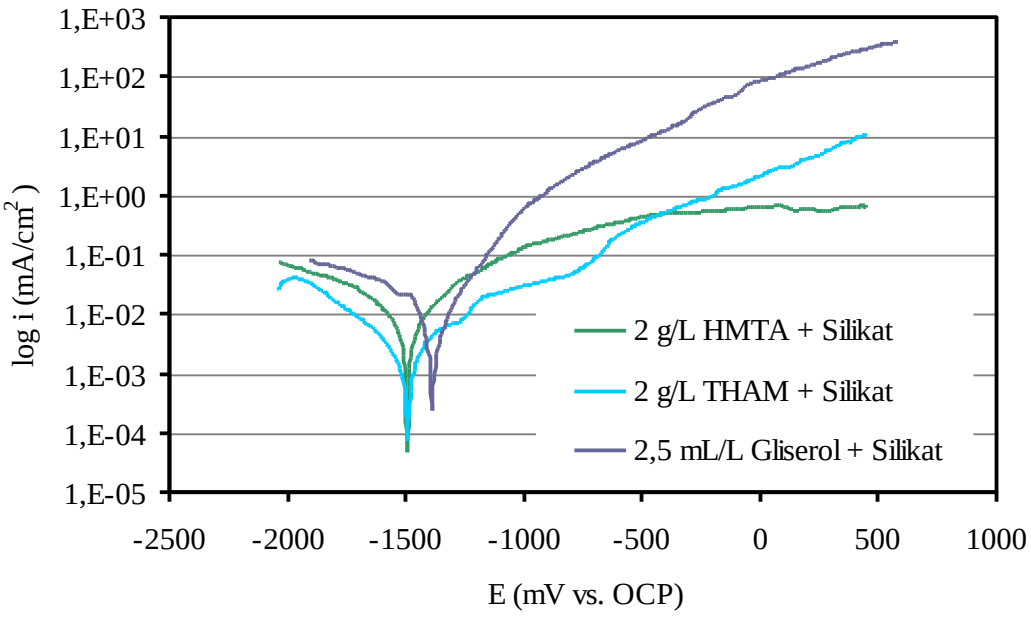
Şekil 6.25 : Gliserol ilaveli silikat esaslı elektrolitte MAO işlemi uygulanan numunelerin elektrokimyasal polarizasyon eğrileri.

Şekil 6.25'de 2.5 mL/L Gliserol+Silikat ve 10 mL/L Gliserol+Silikat numunelerinin korozyon direncinin MAO işlemi uygulanmamış AZ91 Mg alaşımından daha yüksek

olduğu görülmektedir. Organik kimyasal ilavesiz silikat esaslı elektrolitte MAO işlemi uygulanan numune ile 2.5 mL/L Gliserol+silikat elektrolit içerisinde MAO işlemi uygulanan numunenin korozyon potansiyelleri birbirine yakın değerlerde olmasına rağmen silikat esaslı elektrolitte MAO işlemi uygulanan numune daha düşük korozyon akım yoğunluğuna sahip olduğundan korozyon direnci daha yüksektir. 2.5 mL/L ve 10 mL/L Gliserol+silikat elektrolit içinde MAO işlemi uygulanan numuneler kendi aralarında kıyaslandığında, daha yüksek korozyon potansiyeli ve daha düşük korozyon akım yoğunluğu değerlerine sahip 2.5 mL/L Gliserol+Silikat numunesinin daha iyi korozyon direnci sergilediği görülmektedir.

Wu ve arkadaşları [31], yaptıkları çalışmada AZ91D Mg alaşımına uyguladıkları MAO işleminde silikat esaslı elektrolite yapılan gliserol ilavesiyle oluşturulan seramik kaplamanın daha küçük por boyutuna ve daha düşük yüzey pürüzlülüğüne sahip olması dolayısıyla daha yüksek korozyon direnci gösterdiğini görmüşlerdir.

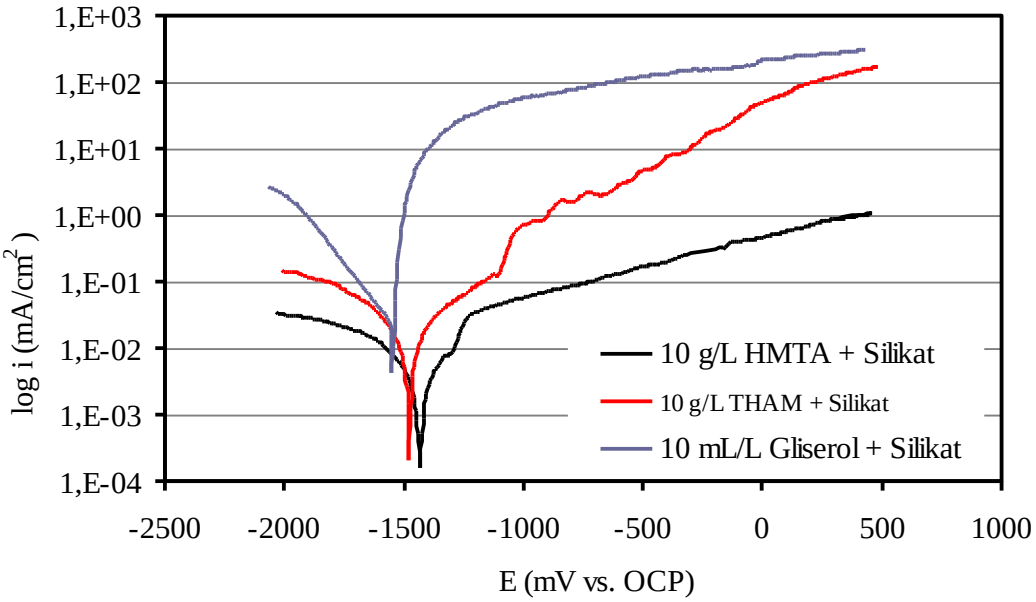
Silikat esaslı elektrolite düşük ve yüksek konsantrasyonlarda ilave edilen organik kimyasal numunelerinin korozyon dirençlerinin kendi aralarında karşılaştırıldığı elektrokimyasal polarizasyon eğrileri Şekil 6.26 ve Şekil 6.27'de gösterilmektedir.



Şekil 6.26 : Düşük konsantrasyonlarda organik kimyasal ilaveli silikat esaslı elektrolitte MAO işlemi uygulanan numunelerin elektrokimyasal polarizasyon eğrileri.

Şekil 6.26'da görüldüğü gibi, silikat esaslı elektrolite yapılan düşük konsantrasyonlarda organik kimyasal ilavelerinin korozyon dirençleri birbirleriyle

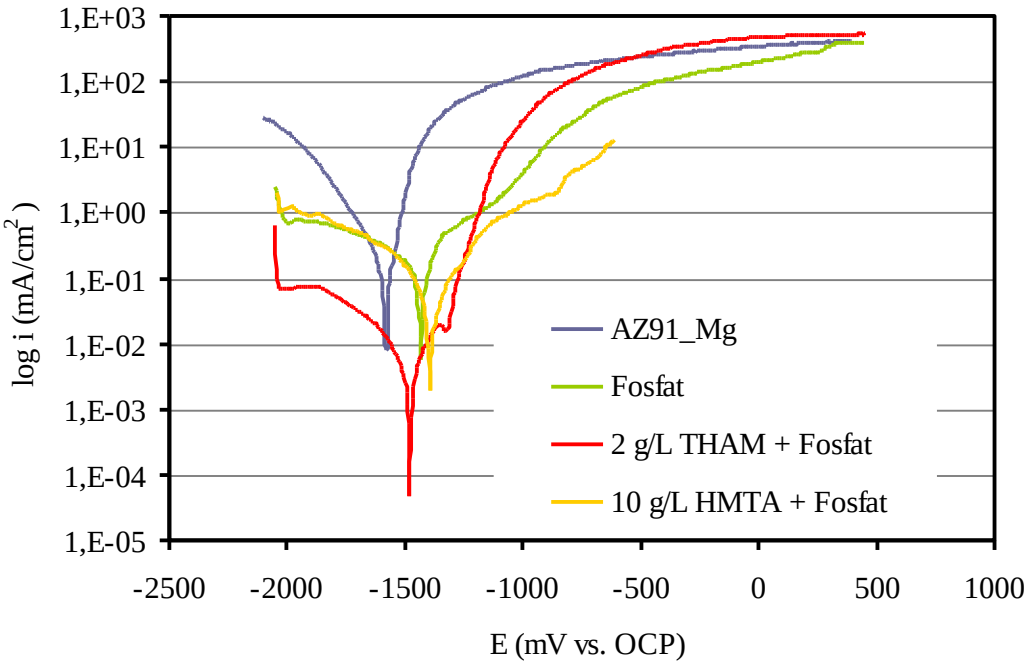
karşılaştırıldığında, en düşük korozyon direncini diğerlerine göre biraz daha düşük korozyon potansiyeli değerine ve daha yüksek korozyon akım yoğunluğu değerine sahip olan 2.5 mL/L Gliserol+Silikat numunesi göstermektedir. En yüksek korozyon direnci ise, korozyon akım yoğunluğu değeri en düşük olan 2 g/L THAM+Silikat numunesinde görülmektedir.



Şekil 6.27 : Yüksek konsantrasyonlarda organik kimyasal ilaveli silikat esaslı elektrolitte MAO işlemi uygulanan numunelerin elektrokimyasal polarizasyon eğrileri.

Şekil 6.27'de görüldüğü gibi, silikat esaslı elektrolite yüksek konsantrasyonlarda yapılan organik kimyasal ilavelerinin korozyon dirençleri birbirleriyle karşılaştırıldığında, en düşük korozyon direncini diğerlerine göre biraz daha düşük korozyon potansiyeli ve daha yüksek korozyon akım yoğunluğu değerlerine sahip olan 10 mL/L Gliserol+Silikat numunesi göstermektedir. En yüksek korozyon direnci ise, korozyon akım yoğunluğu değeri en düşük olan 10 g/L HMTA+Silikat numunesinde görülmektedir.

Düşük (2 g/L THAM) ve yüksek (10 g/L HMTA) konsantrasyonlarda organik kimyasal ilaveli fosfat esaslı elektrolitte MAO işlemi uygulanmış numunelere yapılan elektrokimyasal korozyon deneyleri sonucu elde edilen elektrokimyasal polarizasyon diyagramı Şekil 6.28'de gösterilmektedir.



Şekil 6.28 : Organik kimyasal ilaveli fosfat esaslı elektrolitlerde MAO işlemi uygulanan numunelerin elektrokimyasal polarizasyon eğrileri.

Şekil 6.28'de görüldüğü gibi, en düşük korozyon potansiyeli ve en yüksek korozyon akım yoğunluğu değerlerine sahip olan, MAO işlemi uygulanmamış yani kaplanmamış AZ91 Mg alaşımı numune en kötü korozyon direncini göstermiş olan numunedir. Fosfat esaslı elektrolite 2 g/L THAM – 10 g/L HMTA ilavelerinin yapıldığı 2 g/L THAM+Fosfat ve 10 g/L HMTA+Fosfat numunelerinin daha düşük korozyon akım yoğunluğu değerlerine sahip olmaları dolayısıyla organik kimyasal ilavesiz Fosfat numunesinden daha iyi korozyon direnci gösterdikleri görülmektedir. 2 g/L THAM+Fosfat ve 10 g/L HMTA+Fosfat numunelerinin korozyon dirençleri kıyaslandığında, korozyon potansiyeli değeri biraz daha düşük olmasına rağmen daha düşük korozyon akım yoğunluğu değerine sahip olan 2 g/L THAM+Fosfat numunesinin daha iyi korozyon direnci gösterdiği belirlenmiştir.

Organik kimyasal ilaveli ve ilavesiz silikat ve fosfat esaslı elektrolitlerde MAO işlemi uygulanan numunelere yapılan elektrokimyasal korozyon deneyleri sonucunda elde edilen elektrokimyasal polarizasyon diyagramları ve tafel polarizasyon eğrileri yardımıyla hesaplanan korozyon potansiyeli (E_{kor}) – korozyon akım yoğunluğu (I_{kor}) değerleri sayısal olarak Çizelge 6.6'da verilmiştir.

Çizelge 6.6 : Organik kimyasal ilaveli ve ilavesiz silikat ve fosfat esaslı elektrolitlerde MAO işlemi uygulanan numunelerin E_{kor} - I_{kor} değerleri.

Numune	E_{kor} (V)	I_{kor} (A/cm^2)
AZ91 Mg	-1.855	4.9×10^{-3}
Silikat	-1.491	3.5×10^{-6}
Fosfat	-1.537	3.7×10^{-4}
2 g/L HMTA+Silikat	-1.478	1.7×10^{-5}
10 g/L HMTA+Silikat	-1.595	1.8×10^{-5}
2 g/L THAM+Silikat	-1.489	7.0×10^{-6}
10 g/L THAM+Silikat	-1.528	4.7×10^{-5}
2.5 mL/L Gliserol+Silikat	-1.529	3.6×10^{-5}
10 mL/L Gliserol+Silikat	-1.674	2.2×10^{-4}
2 g/L THAM+Fosfat	-1.514	2.8×10^{-5}
10 g/L HMTA+Fosfat	-1.381	1.7×10^{-4}

Çizelge 6.6'da görüldüğü gibi en düşük korozyon akım yoğunluğu değerine sahip olan numune; organik kimyasal ilavesiz Silikat esaslı elektrolitte MAO işlemi uygulanan numunedir. En yüksek korozyon akım yoğunluğu değeri ise MAO işlemi uygulanmamış AZ91 Mg alaşımı numunede görülmüştür. Dolayısıyla, en iyi korozyon direncine sahip olan numune, silikat esaslı elektrolitte MAO işlemi uygulanan numunedir. Korozyon direnci en kötü olan numune ise MAO işlemi uygulanmamış AZ91 Mg alaşımıdır.

Silikat esaslı elektrolite düşük ve yüksek konsantrasyonlarda yapılan organik kimyasal ilaveleri kaplamaların por yoğunluğu ve ortalama por boyutunu azaltmasına rağmen korozyon direncini geliştirememiştir. Silikat esaslı elektrolite düşük konsantrasyonda yapılan organik kimyasal ilaveleri yüksek konsantrasyona göre daha iyi korozyon direnci göstermiştir. Fosfat esaslı elektrolite 2 g/L THAM – 10 g/L HMTA olarak düşük ve yüksek konsantrasyonlarda yapılan organik kimyasal ilaveleri ise kaplamaların por yoğunluğunu ve ortalama por boyutunu azaltarak korozyon direncini arttırmıştır. Organik kimyasal ilavesiz fosfat esaslı elektrolitte MAO işlemi uygulanan numune daha düşük korozyon direnci göstermiştir.

7. GENEL SONUÇLAR

AZ91 magnezyum alaşımına silikat ve fosfat esaslı elektrolitlerde, bazı organik kimyasallar (Hexamethylenetetramine ($C_6H_{12}N_4$) (HMTA), TRIS hydroxymethyl aminomethane ($C_4H_{11}NO_3$) (THAM), Gliserol ($C_3H_8O_3$)) ilave edilerek yapılan mikro ark oksidasyon işleminin, numunelerin yapısal ve morfolojik özelliklerine, mekanik özelliklerine ve korozyon özelliklerine etkilerinin incelendiği bu tez çalışmasında aşağıdaki genel sonuçlar elde edilmiştir:

1. Organik kimyasal ilavesi olmaksızın silikat esaslı elektrolit içerisinde gerçekleştirilen MAO işlemiyle elde edilen kaplama, kompakt ve homojen morfoloji göstermekte iken, organik kimyasal ilavesi olmaksızın fosfat esaslı elektrolit içerisinde gerçekleştirilen MAO işlemiyle elde edilen kaplama görece daha poröz bir yüzey morfolojisine sahiptir.
2. Silikat esaslı elektrolite düşük konsantrasyonlarda (2 g/L) HMTA ve THAM ilaveleri, kaplamalarda por boyutu, por sayısı, por yoğunluğu ve mikro çatlaklarda azalma meydana getirmektedir.
3. Silikat esaslı elektrolite düşük ve yüksek konsantrasyonlarda (2.5 mL/L ve 10 mL/L) Gliserol ve yüksek konsantrasyonda (10 g/L) HMTA ve THAM ilaveleri, MAO işlemiyle elde edilen kaplamaların por boyutunu arttırırken, por yoğunluğu azaltmaktadır. 10 mL/L Gliserol ilavesinde oluşan kaplamada por yoğunluğu, 2.5 mL/L Gliserol ilavesine göre küçük bir miktar daha fazladır. 10 g/L THAM ilavesinde elde edilen kaplamadaki por yoğunluğunun da 10 g/L HMTA ilavesine göre bir miktar daha fazla olduğu görülmektedir.
4. Fosfat esaslı elektrolite düşük (2 g/L) ve yüksek (10 g/L) konsantrasyonlarda yapılan organik kimyasal ilaveleri, kaplamalarda por boyutu ve mikro çatlak sayısında fazla bir değişiklik meydana getirmemekle birlikte 2 g/L THAM ilavesinde kaplamadaki por boyutu ve por yoğunluğu 10 g/L HMTA ilavesine göre daha düşük olmaktadır.
5. Organik kimyasal ilavesiz ve ilaveli silikat ve fosfat esaslı elektrolitlerde MAO işlemi uygulanan AZ91 magnezyum alaşımı numunelerde, MAO

sonrası daha küçük por boyutu ve daha yüksek yüzey pürüzlülüğüne sahip olan numunelerin kaplama kalınlıkları da daha yüksek olmaktadır.

6. Organik kimyasal ilavesiz silikat ve fosfat esaslı elektrolitlerde MAO işlemi uygulanan numunelerin MAO işlemi sonrası kaplama kalınlıkları, sırasıyla, 85 µm ve 41 µm olarak, yüzey pürüzlülükleri de sırasıyla 2.63 µm ve 1.21 µm olarak ölçülmüştür. En yüksek kaplama kalınlığı ve yüzey pürüzlülüğüne sahip olan numune, silikat esaslı elektrolit içerisinde organik kimyasal ilave edilmeksizin MAO işlemi uygulanan numunedir.
7. Silikat ve fosfat esaslı elektrolitlere düşük ve yüksek konsantrasyonlarda yapılan organik kimyasal ilaveleri, genel olarak kaplama kalınlığını azaltmakta, yüzey pürüzlülüğünü ise düşürmektedir. En az kaplama kalınlığı, 25 µm olarak 2 g/L THAM + Fosfat elektrolit içerisinde MAO işlemi uygulanan numunede elde edilirken, en düşük yüzey pürüzlülüğü değerleri de 1.02 µm ve 1.06 µm olarak sırasıyla 10 g/L HMTA + Fosfat ve 10 g/L HMTA + Silikat elektrolit içerisinde MAO işlemi uygulanan numunelerde elde edilmektedir.
8. Organik kimyasal ilavesiz ve ilaveli silikat esaslı elektrolitlerde elde edilen MAO kaplamalar temel olarak MgO (periklaz) ve Mg_2SiO_4 fazlarını ve az miktarda MgF_2 fazını içermektedir. Fosfat esaslı elektrolitlerde elde edilen MAO kaplamalar ise temel olarak MgO fazından oluşmaktadır. Silikat ve fosfat esaslı elektrolitlere farklı konsantrasyonlarda yapılan organik kimyasal ilaveleri yeni bir faz meydana getirmeyip oluşan fazların pik şiddetlerinde ve/veya miktarlarında farklılıklara neden olmaktadır.
9. Organik kimyasal ilavesiz silikat esaslı elektrolitte mikro sertlik değeri 466 HV0.1 düzeyinde iken organik kimyasal ilavesiz fosfat esaslı elektrolitte bu değer 377 HV0.1 olmaktadır. Daha kompakt bir yüzey morfolojisi, MgO-Mg_2SiO_4 gibi farklı fazlara sahip olması ve Mg_2SiO_4 fazının MgO fazına göre daha sert olmasından dolayı, silikat esaslı elektrolitlerde elde edilen MAO kaplamaların mikro sertlik değerleri, fosfat esaslı elektrolitlerde elde edilen kaplamalardan daha yüksek olmaktadır.
10. Organik kimyasal ilaveli silikat ve fosfat esaslı elektrolitlerde oluşturulan MAO kaplamaların mikro sertlik değerleri incelendiğinde, silikat esaslı

elektrolitte en yüksek mikro sertlik değeri 456 HV0.1 ile 10 g/L HMTA + Silikat elektrolit içerisinde MAO işlemi uygulanan numunede, fosfat esaslı elektrolitte en yüksek mikro sertlik değeri ise 416 HV0.1 ile 10 g/L HMTA + Fosfat elektrolit içerisinde MAO işlemi uygulanan numunede elde edilmektedir.

11. Silikat ve fosfat esaslı elektrolitlerde gerçekleştirilen MAO işleminde daha düşük por sayısı, mikro çatlak, daha düşük por yoğunluğu ve daha küçük por boyutuna sahip numunelerin korozyon direnci daha yüksek olmaktadır.
12. Silikat ve fosfat esaslı elektrolitlerde AZ91 Mg alaşımı numuneler üzerinde MAO işlemi sonrası oluşan kaplamalarda kalınlığın düşük olması, por boyutunun büyük olması ve porozitenin yüksek olması magnezyum alaşımları için iyi bir özellik değildir. Bu durumda korozyon çözeltisinin altlık magnezyum alaşımına ulaşması kolay olacağından düşük korozyon direnci elde edilmektedir. Daha fazla kalınlık, daha küçük por boyutu ve daha düşük poroziteye sahip kaplamalarda korozyon çözeltisinin altlık malzemeye ulaşması zor olduğundan yüksek korozyon direnci elde edilmektedir.
13. Silikat ve fosfat esaslı elektrolitlere düşük konsantrasyonlarda yapılan organik kimyasal ilaveleriyle elde edilen MAO kaplamalar yüksek konsantrasyonda organik kimyasal ilavelerinde elde edilen MAO kaplamalardan daha iyi korozyon direnci göstermektedir.
14. Düşük ve yüksek konsantrasyonlarda organik kimyasal ilaveli silikat ve fosfat esaslı elektrolitlerde MAO işlemi uygulanan numuneler arasında korozyon direnci en yüksek olan numuneler sırasıyla; 2 g/L THAM + Silikat, 2 g/L HMTA + Silikat, 10 g/L HMTA + Silikat ve 2 g/L THAM + Fosfat elektrolit içerisinde MAO işlemi uygulanan numunelerdir.
15. Silikat esaslı elektrolite organik kimyasalların düşük ve yüksek konsantrasyonlarda ilave edilmesi kaplamaların ortalama por boyutu ve por yoğunluğunu azaltmasına rağmen korozyon direncini geliştirmemektedir. Organik kimyasal ilavesiz silikat esaslı elektrolitte oluşturulan kaplamanın korozyon direnci daha iyidir. Fosfat esaslı elektrolite 2 g/L THAM – 10 g/L HMTA olarak düşük ve yüksek konsantrasyonlarda yapılan organik kimyasal ilaveleri kaplamaların ortalama por boyutu ve por yoğunluğunu azaltarak

korozyon direncini arttırmaktadır. Organik kimyasal ilavesiz fosfat esaslı elektrolitte elde edilen kaplamanın korozyon direnci daha düşüktür.

KAYNAKLAR

[1] **Song, G.L., Atrens, A.,** (2000). Corrosion Mechanisms of Magnesium Alloys, *Advanced Engineering Materials,* 1(1), 11-33.

[2] **Tanverdi, A.,** (2005). Magnezyum Alaşımı AZ91'in Korozyon Davranışına Katılaşma Hızı ile Si ve Y Katkı Elementlerinin Etkisi. *Yüksek Lisans Tezi*, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye.

[3] **Kuşdemir, H.,** (2008). AZ91 Magnezyum Alaşımının Korozyon Davranışları Üzerine İlave Alaşım Elementlerinin Etkisi. *Bilim Uzmanlığı Tezi*, Karabük Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Karabük, Türkiye.

[4] TMMOB Makine Mühendisleri Odası 11. Otomotiv Sempozyumu, (2009). Bursa, Türkiye.

[5] **Ünal, M., Koç, E., Türen, Y., Gül, F., Candan, E.,** (2009). AZ91 Magnezyum Alaşımının Döküm ve Mekanik Özelliklerine Silisyum İlavesinin Etkisi. *5. Uluslararası İleri Teknolojiler Sempozyumu (IATS'09),* Karabük, Türkiye.

[6] **Erçayhan, Y., Saklakoğlu, N.,** (2011). AZ91 Magnezyum Alaşımının Metalografik ve Mekanik Özelliklerine İndiyum Elementinin Etkisi. *Teknik Bilimler Dergisi*, Celal Bayar Üniversitesi Soma Meslek Yüksekokulu, 1(15), 11-12.

[7] **Candan, Ş., Kuşdemir, H., Türkmen, M., Koç, E., Ünal, M., Candan, E.,** (2009). AZ91 Magnezyum Alaşımının Korozyon Davranışları Üzerine Ti Elementinin Etkisi. *5. Uluslararası İleri Teknolojiler Sempozyumu (IATS'09)*, Karabük, Türkiye.

[8] **Kacar, İ., Öztürk, F.,** (2006). Magnezyum Alaşımlarının Şekillendirilmesindeki Son Gelişmeler. *TİMAK-Tasarım İmalat Analiz Kongresi*, Balıkesir, Türkiye.

[9] **Altun, H., Sen, S., Gavgalı, M.,** (2002). Magnezyum Alaşımlarının Korozyon Özellikleri. *8. Uluslararası Korozyon Sempozyumu,* Osmangazi Üniversitesi Yayınları, 70 – 85.

[10] **Zeytin, H.K.,** (1999). Magnezyum Alaşımları: Otomotiv Endüstrisinde Uygulaması ve Geleceği, *Otomotiv Sanayi Derneği,* TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi.

[11] **Aghion, E., Eliezer, D.,** (2004). Magnesium Alloys Science, Technology and Applications.

[12] **Mert, F., Özdemir, A., Karataş, Ç.,** (2010). Magnezyum Alaşımlarının Basınçlı Döküm Yöntemiyle Kalıplanabilirliğinin Değerlendirilmesi. *Politeknik Dergisi*, 13(3), 165-176.

[13] **Staiger, M.P., Pietak, A.M., Huadmai, J., Dias, G.,** (2006). Magnesium and its Alloys as Orthopaedic Biomaterials: A review, *Biomaterials*, 27, 1728–1734.

[14] **Yavuz, H.G.,** (2011). Mikro Ark Oksidasyon İşlemi Uygulanan AZ91 Kalite Magnezyum Alaşımının Yüzey Özelliklerinin İncelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.

[15] **Müller, W.D., Nascimento, M.L., Zeddies, M., Córsico, M., Gassa, L.M., Lorenzo de Mele, M.A.,** (2007). Magnesium and its Alloys as Degradable Biomaterials. Corrosion Studies Using Potentiodynamic and EIS Electrochemical Techniques, *Materials Research*, 10(1), 5-10.

[16] **Witte, F., Kaese, V., Haferkamp, H., Switzer, E., Meyer-Lindenberg, A., Wirth, C.J., Windhagen, H.,** (2005). In Vivo Corrosion of Four Magnesium Alloys and the Associated Bone Response, *Biomaterials*, 26, 3557–3563.

[17] **Luo, H., Cai, Q., He, J., Wei, B.,** (2009). Preparation and Properties of Composite Ceramic Coating Containing Al_2O_3–ZrO_2–Y_2O_3 on AZ91D Magnesium Alloy by Plasma Electrolytic Oxidation, *Current Applied Physics*, 9, 1341–1346.

[18] **Guo, H.F., An, M.Z., Huo, H.B., Xu, S., Wu, L.J.,** (2006). Microstructure Characteristic of Ceramic Coatings Fabricated on Magnesium Alloys by Micro-arc Oxidation in Alkaline Silicate Solutions, *Applied Surface Science*, 252, 7911–7916.

[19] **Xue, W., Wang, C., Li, Y., Deng, Z., Chen, R., Zhang, T.,** (2002). Effect of Microarc Discharge Surface Treatment on the Tensile Properties of Al–Cu–Mg Alloy, *Materials Letters*, 56, 737– 743.

[20] **Guo, H.F., An, M.Z.,** (2005). Growth of Ceramic Coatings on AZ91D Magnesium Alloys by Micro-arc Oxidation in Aluminate–fluoride Solutions and Evaluation of Corrosion Resistance, *Applied Surface Science*, 246, 229–238.

[21] **Chen, J., Shi, Y., Wang, L., Yan, F., Zhang, F.,** (2006). Preparation and Properties of Hydroxyapatite-containing Titania Coating by Micro-arc Oxidation, *Materials Letters*, 60, 2538–2543.

[22] **Yerokhin, A.L., Nie, X., Leyland, A., Matthews, A., Dowey, S.J.,** (1999). Plasma Electrolysis for Surface Engineering, *Surface and Coatings Technology*, 122, 73-93.

[23] **Malayoğlu, U., Tekin, K.C., Çakmak, E.,** (2008). Plazma Elektrolitik Oksitlenme Yöntemiyle Hafif Metallerin Kaplanması, *Mühendis ve Makina*, 49(582), 3-9.

[24] **Li, J.F., Wan, L., Feng, J.Y.,** (2006). Study on the Preparation of Titania Films for Photocatalytic Application by Micro-arc Oxidation, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 90, 2449–2455.

[25] **Snizhko, L.O., Yerokhin, A.L., Pilkington, A., Gurevina, N.L., Misnyankin, D.O., Leyland, A., Matthews, A.,** (2004). Anodic Processes in Plasma Electrolytic Oxidation of Aluminium in Alkaline Solutions, *Electrochimica Acta*, 49, 2085-2095.

[26] **Li, L., Kong, Y., Kim, H., Kim, Y., Kim, H., Heo, S., Koak, J.,** (2004). Improved Biological Performance of Ti Implants due to Surface Modification by Micro-arc Oxidation, *Biomaterials*, 25, 2867-2875.

[27] **Kalkancı, N.H.,** (2004). Mikro Ark Oksidasyon Teknolojisi ve Alüminyum Alaşımlı Malzemelere Uygulanması. *Yüksek Lisans Tezi*, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, Türkiye.

[28] **Fukuda, T., Kakuhari, T.,** (2007). New Surface Treatment Technology for Light Metals-Keronite, *Journal of The Surface Finishing Society of Japan*, 58(6), 357-360.

[29] **Liang, J., Hu, L., Hao, J.,** (2007). Characterization of Microarc Oxidation Coatings Formed on AM60B Magnesium Alloy in Silicate and Phosphate Electrolytes, *Applied Surface Science*, 253, 4490–4496.

[30] **Bai, A., Chen, Z.,** (2009). Effect of Electrolyte Additives on Anti-corrosion Ability of Micro-arc Oxide Coatings Formed on Magnesium Alloy AZ91D, *Surface & Coatings Technology*, 203, 1956–1963.

[31] **Wu, D., Liu, X., Lu, K., Zhang, Y., Wang, H.,** (2009). Influence of $C_3H_8O_3$ in the Electrolyte on Characteristics and Corrosion Resistance of the Microarc Oxidation Coatings Formed on AZ91D Magnesium Alloy Surface, *Applied Surface Science*, 255, 7115–7120.

[32] **Zhang, R.F., Xiong, G.Y., Hu, C.Y.,** (2010). Comparison of Coating Properties Obtained by MAO on Magnesium Alloys in Silicate and Phytic Acid Electrolytes, *Current Applied Physics*, 10, 255–259.

[33] **Liu, Y., Wei, Z., Yang, F., Zhang, Z.,** (2011). Environmental Friendly Anodizing of AZ91D Magnesium Alloy in Alkaline Borate-benzoate Electrolyte, *Journal of Alloys and Compounds*, 509, 6440–6446.

[34] **Tang, M., Liu, H., Li, W., Zhu, L.,** (2011). Effect of Zirconia Sol in Electrolyte on the Characteristics of Microarc Oxidation Coating on AZ91D Magnesium, *Materials Letters*, 65, 413–415.

[35] **Wang, L., Chen, L., Yan, Z., Wang, H., Peng, J.,** (2009). Effect of Potassium Fluoride on Structure and Corrosion Resistance of Plasma Electrolytic Oxidation Films Formed on AZ31 Magnesium Alloy, *Journal of Alloys and Compounds*, 480, 469–474.

[36] **Chen, H., Lv, G., Zhang, G., Pang, H., Wang, X., Lee, H., Yang, S.,** (2010). Corrosion Performance of Plasma Electrolytic Oxidized AZ31 Magnesium Alloy in Silicate Solutions with Different Additives, *Surface & Coatings Technology*, 205, S32–S35.

[37] ASTM – Standard Test Method for Adhesion Strength and Mechanical Failure Modes of Ceramic Coatings by Quantitative Single Point Scratch Testing, (2010), C1624 – 05.

[38] **Çakmak, E., Tekin, K.C., Malayoğlu, U., Shrestha, S.** (2009). The Effect of Substrate Composition on the Electrochemical and Mechanical Properties of PEO Coatings on Mg Alloys, *Surface and Coatings Technology*, 204, 1305–1313.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad:	Namık Kemal GÖZÜAÇIK
Doğum Yeri ve Tarihi:	İSTANBUL / 23.03.1987
Adres:	Çamçeşme Mah. Aydınlı Cad. Karanfil Sok. No:10/1 Pendik - İSTANBUL
E-Posta:	gozuacik@itu.edu.tr
Lisans:	İstanbul Teknik Üniversitesi
	Metalurji ve Malzeme Mühendisliği (2006 – 2010)