İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MİKRO ARK OKSİDASYON İŞLEMİ UYGULANMIŞ SİLİSYUM KARBÜR TAKVİYELİ AZ91D MAGNEZYUM ALAŞIMININ KOROZYON VE AŞINMA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Mehmet Ragıp MUHAFFEL

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Mühendisliği Programı

Anabilim Dalı : Herhangi Mühendislik, Bilim
Programı : Herhangi Program

HAZİRAN 2012

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MİKRO ARK OKSİDASYON İŞLEMİ UYGULANMIŞ SİLİSYUM KARBÜR TAKVİYELİ AZ91D MAGNEZYUM ALAŞIMININ KOROZYON VE AŞINMA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Mehmet Ragıp MUHAFFEL
(506101416)

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Hüseyin ÇİMENOĞLU
Anabilim Dalı : Herhangi Mühendislik, Bilim
Programı : Herhangi Program

HAZİRAN 2012

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün **506101416** numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Mehmet Ragıp MUHAFFEL**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı **"MİKRO ARK OKSİDASYON İŞLEMİ UYGULANMIŞ SİLİSYUM KARBÜR TAKVİYELİ AZ91D MAGNEZYUM ALAŞIMININ KOROZYON VE AŞINMA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ"** başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Hüseyin ÇİMENOĞLU** .....
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

Lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca hemen her konuda bana destek olan, araştırmalarda bilgi ve deneyimini benimle paylaşan ve karşılaştığım her türlü problemde yardımını esirgemeyen tez danışmanım Sn. Prof. Dr. Hüseyin ÇİMENOĞLU'una teşekkürlerimi sunarım. Lisans ve yüksek lisans eğitimim sırasında ve çalışmalarımda desteklerini esirgemeyen ve karşılaşılan sorunlarda tecrübeleri ile bana yol gösteren Sn. Prof. Dr. Eyüp Sabri KAYALI ve Sn. Doç. Dr. Murat BAYDOĞAN'a teşekkür ederim.

Çalışmamdaki desteklerinden dolayı Sn. Yrd. Doç. Dr. Yaman ERARSLAN'a, Araş. Gör. Faiz Muhaffel'e ve Araş. Gör. Onur MEYDANOĞLU'na, Araş. Gör. Hasan Gökçe'ye teşekkürü bir borç bilirim.

Bugünlere gelmemde büyük emeği olan ve her koşulda maddi manevi desteklerini esirgemeyen aileme çok teşekkür ederim.

Haziran 2012

Mehmet Ragıp MUHAFFEL
Metalurji ve Malzeme Mühendisi

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ ..... **v**
İÇİNDEKİLER ..... **vii**
KISALTMALAR ..... **ix**
ÇİZELGE LİSTESİ ..... **xi**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **xiii**
ÖZET ..... **xv**
SUMMARY ..... **xvii**
1. GİRİŞ **1**
2. MAGNEZYUM **3**
2.1 Magnezyum Tarihçesi 3
2.2 Magnezyum ve Alaşımları 4
2.2.1 Magnezyum ve alaşımlarının özellikleri 5
2.2.2 Magnezyumun korozyonu 9
2.2.2.1 Galvanik korozyon 11
2.2.2.2 Tanecikler arası korozyon 12
2.2.2.3 Bölgesel korozyon 12
2.2.3 Magnezyum Alaşımları 13
2.2.3.1 Alaşımların sınıflandırması 14
2.2.3.2 Alaşım elementleri ve etkileri 16
2.3 Magnezyum Kompozitler 17
2.3.1 Matris 17
2.3.2 Takviye elemanı 17
2.3.2.1 Takviye elemanı türü 18
2.3.2.2 Takviye elemanı şekli 19
2.3.2.3 Takviye elemanı yüzdesi 19
2.3.2.4 Takviye elemanı boyutu 19
2.4 Üretim Yöntemleri 19
2.4.1 Döküm 19
2.4.2 Dövme 20
2.5 Kullanım Alanları 20
2.5.1 Otomotiv sanayinde kullanımı 21
2.5.2 Havacılık sanayinde kullanımı 21
2.5.3 Biyomalzeme olarak kullanımı 22
3. MİKRO ARK OKSİDASYON **25**
3.1 Mikro Ark Oksidasyonun (MAO) Tarihçesi 26
3.2 Mikro Ark Düzeneği ve Proses 27
3.3 Mikro Ark Oksidasyon İşleminin Avantaj ve Dezavantajları 28
3.4 Magnezyumun Mikro Ark Oksidasyonu 29
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR **39**
4.1 Mikro Ark Oksidasyon İşlemi 39
4.2 Morfoloji Ve Yapısal Karakterizasyon Çalışmaları 40

4.3 Aşınma Deneyleri 40
4.4 Korozyon Deneyleri 41
5. DENEYSEL SONUÇLAR VE İRDELEME 43
5.1 Morfolojik ve Yapısal Karakterizasyon Çalışmaları 43
5.2 Elektrokimyasal Korozyon Testi 49
5.3 Aşınma Testi 52
6. GENEL SONUÇLAR 57
KAYNAKLAR 59
ÖZGEÇMİŞ 63

KISALTMALAR

EDS **:** Enerji Dispersif Spektrometresi
MAO **:** Mikro ark oksidasyon
SEM **:** Taramalı Elektron Mikroskobu
XRD **:** X-ışınları Difraksiyonu

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Yıllara göre magnezyum üretim verileri(bin ton)..... 4
Çizelge 2.2 : Yaygın kullanılan yapı malzemelerinin yoğunluklar 5
Çizelge 2.3 : Saf magnezyumun bazı fiziksel özellikleri 5
Çizelge 2.4 : Bazı metal malzemelerin özgül sönümleme kapasiteleri 7
Çizelge 2.5 : %3-6 NaCl içeren çözeltide farklı metallerin korozyon potansiyeli 11
Çizelge 2.6 : Magnezyum alaşımları için ASTM standartlarında 4 kısımlı tavlama ve alaşım sistemi 15
Çizelge 2.7 : Magnezyum matrikslerde kullanılan bazı takviye elemanlarının listesi ... 18
Çizelge 2.8 : Basınçlı döküm alaşımlarının genel özellikleri 20
Çizelge 2.9 : En çok kullanılan implant malzemelerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri .. 23
Çizelge 4.1 : AZ91D kalite magnezyum alaşımının kimyasal bileşim aralığı..... 39
Çizelge 5.1 : AZ91D alaşımının MAO işlemi sonucu EDS analizi.....49
Çizelge 5.2 : MAO işlemi uygulanmış numunelerin aşınma derinlik değerleri 55
Çizelge 5.3 : İşlem uygulanmamış numunelerim aşınma hacim değerleri..... 55

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : a) Dış galvanik korozyon b) İç galvanik korozyon 11
Şekil 2.2 : AS31HP Vites Kutusu ve AZ91 HP Emme Manifoldu 21
Şekil 3.1 : Mikro ark oksidasyon ekipmanları (1) soğutma suyu(giriş) (2) karıştırıcı (3) elektrolit (4) anot(magnezyum alaşım) (5) soğutma suyu(çıkış) (6) termometre (7) katot(paslanmaz çelik) (8) güç kaynağı 27
Şekil 3.2 : Silikat çözeltisinde (a) 0.060 A/cm^2, (b) 0.085 A/cm^2, (c) 0.140 A/cm^2 akım değerlerinde ve fosfat çözeltisinde at (d)0.060 A/cm^2, (e) 0,085 A/cm^2, (f) 0.140 A/cm^2 akım değerlerinde yüzey morfolojileri 30
Şekil 3.3 : PEO ile anodize edilmiş malzemenin yüzey(sol) ve kesitteki(sağ) SEM fotoğrafları (600 s de 10 mA cm^{-2}) farklı oranlarda Na_3PO_4 içeren ve fosfatsız KOH/KF elektroliti (a); 0.25 M Na_3PO_4 (b); 0.5 M Na_3PO_4(c)..... 31
Şekil 3.4 : Yüzeyin ClSM görüntüleri ve farklı akım yoğunluklarında uygun 3 boyutlu görüntüleri: (a), (b) 3 A/dm2; (c), (d) 4 A/dm2; (e), (f) 5 A/dm2 33
Şekil 3.5 : Test numulerine uygulanan testler sonucu ölçülen çekme gerilmesi, uzama ve elastisite modülü değerleri 34
Şekil 3.6 : Çekme testi sonrası 12 A/dm^2 akım yoğunluğu uygulanan (a ve b) AZ91 alaşımı, (c ve d) $Al_{18}B_4O_{33}$w/AZ91 kompoziti ve (e ve f) SiCw/AZ91 numunelerinin yüzey morfolojisi 35
Şekil 3.7 : Optimum proses parametrelerinde zamanla birlikte voltaj dönüşümleri . 37
Şekil 3.8 : 3 voltaj değerinde AZ91HP alaşımının anodizasyon sonrası yüzey morfolojileri(a) 400 V, (b) 440 V and (c) 480 V frekansı 600 Hz, çevrim döngüsü ve akım yoğunluğu 20mA/cm^2 37
Şekil 4.1 : Aşınma iz profilinin şematik gösterimi. 41
Şekil 5.1 : MAO işlemi uygulanmış AZ91D-%2-%4-%8 SiC takviyeli numunelerin SEM görüntüleri. 44
Şekil 5.2 : MAO işlemi uygulanmış AZ91D-%2-%4-%8 SiC takviyeli numunelerin kesitten SEM görüntüleri. 44
Şekil 5.3 : MAO işlemi uygulanan numunelerin kaplama kalınlık değerleri 45
Şekil 5.4 : MAO işlemi uygulanan numunelerin pürüzlülük değerleri 45
Şekil 5.5 : MAO işlemi uygulanmış AZ91D numunesinin XRD analizi. ..... .47
Şekil 5.6 : MAO işlemi uygulanmış %2 SiC takviyeli AZ91D numunesinin XRD analizi…….. 47
Şekil 5.7 : MAO işlemi uygulanmış %4 SiC takviyeli AZ91D numunesinin XRD analizi 48
Şekil 5.8 : MAO işlemi uygulanmış %8 SiC takviyeli AZ91D numunesinin XRD analizi..... 48
Şekil 5.9 : AZ91D alaşımının kaplamalı ve kaplamasız numunelerin polarizasyon eğrileri..... 50
Şekil 5.10: %2 SiC takviyeli kaplamalı ve kaplamasız numunelerin polarizasyon eğrileri..... 50

Şekil 5.11 : %4 SiC takviyeli kaplamalı ve kaplamasız numunelerin polarizasyoneğrileri 51
Şekil 5.12 : %8 SiC takviyeli kaplamalı ve kaplamasız numunelerin polarizasyon eğrileri 51
Şekil 5.13 : İşlem uygulanmamış numunelerin aşınma testi sonrası SEM görüntüleri; (a) AZ91D (b) %2SiC (c) %4 SiC (d) %8 SiC 52
Şekil 5.14 : MAO işlemi uygulanmış numunelerin aşınma görüntüleri, a ve b %2 SiC, c ve d %4, e ve f %8.....53
Şekil 5.15 : MAO işlemi uygulanan numunelerin kaplama kalınlık değerleri 54
Şekil 5.16 : İşlemsiz numunelerin aşınma derinlik değerleri.....54

MİKRO ARK OKSİDASYON İŞLEMİ UYGULANMIŞ SİLİSYUM KARBÜR TAKVİYELİ AZ91D MAGNEZYUM ALAŞIMININ KOROZYON VE AŞINMA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Magnezyum düşük ağırlık karakteristiği, düşük yoğunluğu, yüksek spesifik dayanımı, iyi dökülebilirliği, kaynaklanabilirlik yeteneği, iyi elektriksel iletkenlik, yüksek ısıl iletkenlik, yüksek sönümlenebilirlik özelliği ile bilinmektedir. Magnezyum ve alaşımları havacılık sanayinde, uzay uygulamalarında, elektronik sanayinde ve özellikle otomotiv sanayinde daha çok tercih edilmektedir. Magnezyumun uygulamalarının artmasının en önemli sebebi dayanım ağırlık oranının yüksek olmasıdır. Buna rağmen kullanım alanının sınırlı olmasının sebebi düşük korozyon direnci, düşük aşınma direnci ve sürünme direncidir.

Günümüzde magnezyum matriksli kompozit üretimi için pek çok çalışma yapılmaktadır. Saf magnezyum ve magnezyum alaşımlarının kompozitleri yüksek elastisite modülü, yüksek dayanım, yüksek sıcaklıklarda üstün sürünme ve aşınma direnci gibi özellikleri sebebi ile çalışmalar her geçen gün artmaktadır. Özellikle SiC takviyeli kompozitler iyi mikro sertlikleri, yüksek aşınma direnci ve düşük sürtünme katsayısı sebebi ile dikkat çekmektedir.

Bu özelliklerin geliştirilmesi için bazı yüzey modifikasyon teknikleri kullanılmaktadır. Bu teknikler elektrokimyasal kaplamalar, fiziksel buhar biriktirme ve kimyasal buhar biriktirme gibi yöntemler kullanılmaktadır. Mikro ark oksidasyon bu yöntemlerden biridir ve yüzeyde oluşturduğu seramik tabaka sayesinde malzemeye kazandırdığı yüksek sertlik, yüksek korozyon direnci ve yüksek aşınma direnci dışında kolay uygulanabilirliği ve çevre dostu bir yöntem olması sebebi ile tercih edilmektedir.

Magnezyum alaşımları mikro ark oksidasyon için uygun bir elementtir. Mikro ark oksidasyon, anodizasyon prosesine benzer bir işlemdir. Farklı olarak yüksek gerilim kullanılmaktadır. Yüksek voltaj uygulandığında oksit tabakası oluşmaya başlar. Belirli bir voltaj değerine ulaşıldıktan sonra malzemenin yüzeyinde mikro arklar oluşmaya başlar. Bu sebeple prosese mikro ark oksidasyon olarak isimlendirilmektedir. Bu prosesin avantajları yüksek adhezyon dayanımı, poroz yüzey, düşük maliyet ve çevre dostu bir prosestir.

Bu çalışmada AZ91D alaşımına %2-4-8 oranlarında SiC partikülleri eklenerek kompozit oluşturulmuş ve mikro ark oksidasyon işlemi ile yüzeyde oksit tabakası oluşturulmuştur. İşlem parametreleri olarak gerilim değerleri pozitif 400 V, negatif 80 V ve işlem süresi de 15 dakikadır. SEM görüntüleri ile kaplama yüzeyi ve kesitleri incelenmiştir, XRD ile fazlar tespit edilmiş, Eddy-Current metodu ile kaplama kalınlığı, profilometre ile pürüzlülük değerleri ölçülmüş, aşınma ve korozyon testleri uygulanmıştır.

Mikro ark oksidasyon sonrası yapılan karakterizasyon işlemleri sonucunda SiC varlığı yüzeyde düşük miktarda düzensizlik yarattığı tespit edilmiştir. SiC varlığı kaplama kalınlığını etkilememiştir. EDS analizleri sonrası yüzey kompozisyonu Mg ve Si elementlerinden oluşmaktadır. Yüzeydeki kaplama yoğun olarak MgO ve Mg_2SiO_4 fazları gözlenmiştir. Korozyon dirençleri incelendiğinde %2 ve %4 SiC içeren kompozitlerde daha yüksek korozyon direnci görülmüştür. Yüzeydeki kaplama sebebi ile aşınma dirençleri artmış ve %8 SiC içeren kompozit en iyi aşınma direnci göstermiştir.

INVESTIGATION ON WEAR AND CORROSION PROPERTIES OF MICRO ARC OXIDIZED SiC REINFORCED AZ91D MAGNESIUM ALLOY

SUMMARY

Magnesium is the best known for its light weight characteristics and also for low density, high specific strength, good cast and welding ability, better electrical conductivity, high thermal conductivity, high dimensional stability and high damping capacity. Magnesium and its alloys are attractive for applications in the aircraft, aerospace, automotive, and electric electronic industries. Newer applications, such as drive shafts, radiators, cylinder heads, and suspension systems have proven to be most advantageous when dealing with weight - strength considerations. However, magnesium alloy have a number of undesirable properties including poor corrosion and wear resistance, poor creep resistance and high chemical reactivity, which have limited their more extensive use in many applications.

Nowadays numerous studies have been made on magnesium matrix composites as they exhibit many advantages over monolithic magnesium or magnesium alloys, such as high elastic modulus, high strength, superior creep and wear resistances at elevated temperatures. More recently, studies observed that the distribution of silicon carbide particles (SiCp) reinforcements in a magnesium matrix influenced the tribological properties of the magnesium matrix composites during abrasive sliding. It was reported that well-dispersed SiCp led to better microhardness, lower coefficient of friction and higher wear resistance.

In order to improve these properties, surface modification is an effective approach and techniques such as electrochemical plating, anodization, physical vapor deposition (PVD), and chemical vapor deposition (CVD) have been proposed. Micro-arc oxidation (MAO) is derived from theconventional anodic oxidation technology and has attracted increasing interests in the surface treatment of lightweight metals to enhance their wear and corrosion resistance.

Magnesium alloys can be coated easily by the new and improvable technology in surface process area called micro arc oxidation. This method is similar to conventional anodization process but we can obtain advanced coatings owing to using high voltage, current density and other process parameters of micro arc oxidation. When high voltage is applied to the anode in an electrolytic solution, an oxide layer starts to form on the specimen surface. This is the conventional anodic oxidation process. As the increasing voltage approaches to a critical voltage, “dielectric breakdown”, micro arcs start to occur on the surface of the material. This process is defined as micro arc oxidation process.

According to other coating technologies, this process shows some advantages as high layer thickness, high adhesion strength, porosity structure, low cost and friendship to the environment. Micro arc oxidation (MAO), has attracted much interest as an effective method to improve the wear and corrosion resistance of aluminum alloys, by creating a thick ceramic film called MgO and Mg_2SiO_4.

Both intrinsic factors (electrolyte compositions and pH) and extrinsic factors (electrical parameters and electrolyte temperature) affect the formation and

microstructure of microarc oxidation coatings. The composition and the concentration of electrolyte and electrical parameters during the process play a crucial role in obtaining the desired coatings of special phase component and microstructure. Among them, it is assumed that the intrinsical effects of electrolytes may be summarized as follows:

1. Transmitting the essential energy needed for anode oxidizing, occurring in the interface of metal and electrolyte, as the medium of current conduct.
2. Providing the oxygen source in the form of oxysalt needed for oxidation.
3. Components presenting in the electrolyte incorporated into the coatings can further modify or improve the properties of micro arc oxidation coatings.

Coating properties mainly depend on treatment time, type of substrate, electrolyte composition and electricalregime (DC or AC), with AC receiving recent interest due toimproved coating performance compared with coatings formedunder DC.

Metal matrix composites exhibit an outstanding combination of low density, high specific strength and high specific stiffness. However, the corrosion susceptibility is usually higher than the unreinforced materials due to the accumulation of defects, discontinuity of the passive layer and/or galvanic coupling at the matrix/reinforcement interfaces. Therefore, surface treatments of metal matrix composites are often needed. One of the main advantages of the MAO process, compared with conventional anodizing, is that uniform coatings can be obtained on metal matrix composites without the ceramic reinforcement disrupting the continuity of the anodized layer.

The corrosion susceptibility of magnesium MMCs is usually higher than that of equivalent unreinforced materials. Addition of reinforcing phase increases the number of structural flaws, such as crevices and pores, and may also lead to the formation of interfacial reaction products, galvanic coupling and increased localized corrosion of the matrix. The electrochemical activity of magnesium is also a significant factor in the corrosion of these materials, even under ambient conditions. Recent studies of Al2024/SiC MMC revealed that the dimensions of SiC particles within the coating gradually reduces with treatment time, until they almost completely disappear, contrary to conventional anodizing, where SiC particles disrupt the continuity of the anodic film.

In this study, the cast SiCP/AZ91D magnesium matrix composites were examined. The nominal composition of matrix AZ91D magnesium alloy was 8.5–9.5 wt.% Al, 0.6–1.4wt.% Zn, and Mg balance. The reinforcement was 2-4-8 vol.% SiC particles with average diameter of 32 μm. Rectangular materials (10mm×10mm×4mm) of composite were cut and polished. Polished samples were then immersed in electrolyte for micro arc oxidation treatment. The coatings were fabricated using an alternating current MAO system (70 Hz). The sample and stainless steel container of 10 litres were used as two electrodes. The electrolyte was an aqueous solution of KOH, KF, Na_2SiO_3. The electrolyte temperature was retained in the range of 12-16^{o} C during MAO process in order to decrease the solution evaporation and the effect of electrolyte temperature on chemical reaction rate. A bipolar asymmetric voltage was selected with +400 V in the positive half cycle and -80 V in the negative half cycle. The duration of coating process was 15 min. The coating thickness was measured using an Eddy current thickness gauge and cross sectional SEM images.

Characterization of the samples were carried out by, macroscopic and microscopic examinations via optical microscopy and scanning electron microscopy, energy

dispersive spectroscopy, X-ray diffraction analysis, reciprocal wear tests and electrochemical corrosion tests.

The morphology, microstructure, cross-section microstructure and composition of the coatings were analyzed using scanning electron microscope (SEM, Hitachi, TM-1000) and energy dispersive spectroscope (EDS, Oxford Instruments, Swift-ED). Surface phase analysis was made with X-ray diffractometer (XRD, GBC, MMA 027) using Cu Kα radiation (λ = 0.154 nm) with a scan range between 20-100^{o} at a step of 0.020^{o}. The potentiodynamic polarization curves in 3.5wt.% NaCl solution were carried out by electrochemical workstation to evaluate the corrosion behaviours of bare and coated SiCP/AZ31 composites. A three-electrode cell with sample as working electrode, saturated calomel electrode (SCE) as reference electrode and platinum coil as counter electrode was employed. Wear tests were conducted for wear resistance properties of coating surfaces. Wear resistance of both unreinforced Mg and its composite were evaluated using reciprocal wear test machine at a sliding speed of 5 ms^{-1} and at load of 5 N. All the tests were carried out at a constant sliding distance of 25 m. The wear rate of the worn out specimens was calculated from the volume loss measurements.

Presence of SiC particles in the coating caused discontinuities along the oxidized layer. However SiC content did not affect the thickness of the oxide layer. The EDS results showed that the main elements in the oxide layer were Mg and Si. The phases that occurred after the MAO treatments investigated by XRD. The main phases in the oxide layer were MgO and Mg_2SiO_4. The corrosion resistance of the composites which contained %2 and %4 SiC was higher than other samples. Although the oxidized composite which contains %8 SiC was the highest wear resistant sample at all.

1. GİRİŞ

Alüminyum, titanyum ve magnezyum gibi hafif metaller ve alaşımları özellikle otomotiv, uzay ve elektronik endüstrisinde yoğun olarak kullanılmaktadır. Bu malzemelerin tercih edilmesinin temel nedeni, bu alaşımların sahip olduğu düşük yoğunluklarının yanında dayanım gibi yüksek mekanik özellikleri, iyi dökülebilirlikleri ve işlenebilirlik gibi özellikleridir. Otomotiv sektöründe gün geçtikçe ağırlığı düşürmek için kullanılan hafif malzeme oranı artmaktadır. Magnezyum ve alaşımları konstrüksiyon malzemesi olarak da tercih edilmekte ve kullanılan en hafif metalik malzemedir. Magnezyum tabanlı alaşımlar düşük yoğunluklarının yanında özgül dayanım değerlerinin yüksekliği sebebi ile tercih edilmektedir [1].

Özgül dayanım gibi iyi mekanik özelliklerinin yanında magnezyumun kullanımını en çok sınırlayan özellikleri elektrokimyasal olarak son derece aktif bir metal olması sebebi ile düşük korozyon direnci ve aşınma direncinin son derece düşük olmasıdır. Düşük korozyon dirençleri sebebi ile bazı uygulamalarda katodik koruma amaçlı kurban anot olarak kullanılmaktadır. Düşük korozyon dirençleri sebebi ile magnezyum ve alaşımları herhangi bir koruma uygulanmadan kullanımları sınırlıdır [1].

Magnezyum ve diğer hafif alaşımlar servis şartlarında maruz kaldıkları aşındırıcı ve korozif ortamlar sebebi ile kısalmaları kaçınılmazdır. Bu sorunun giderilmesi amacı ile malzemeye yüzey modifikasyon işlemleri uygulanarak özelliklerinin iyileştirilmesi hedeflenmektedir. Yüzey modifikasyon işlemlerinin en etkililerinden birisi mikro ark oksidasyon (MAO) işlemidir. MAO işlemi elektrokimyasal bir anodik oksidasyon işlemidir ve son 10-15 yılda akademik ve endüstriyel anlamda hakkında pek çok çalışma yapılmaktadır. MAO pek çok yüzey işlemi ile karşılaştırılırsa çevreci bir yöntemdir. Mg, Ti ve Al gibi farklı fiziksel ve mekanik özelliğe sahip aynı zamanda yüksek miktarda kullanılan metallerde uygulanabilmesi tercih sebeplerindendir. Yöntemin temeli arzu edilen yüzeye göre oluşturulan elektrolite daldırılan numunenin yüksek gerilim ile üzerinde oksit tabakası ile

oluşmasıdır. Oluşan oksit tabakası sert, kalın, aşınma ve korozyon direncini yükseltmektedir.

Bu çalışmada AZ91D (%9 alüminyum, %1 çinko) kalite magnezyum alaşımı içerisine belirli oranlarda SiC partikülleri yerleştirilerek metal-matriks kompozit malzeme üretilmiştir. Üretilen malzeme KOH, Na_2SiO_3 ve KF içeren sulu bir elektrolit içinde mikro ark oksidasyon işlemi uygulanmış ve işlem sonrasında yüzeyde oluşan oksit tabakasının yapısal karakterizasyonu ile aşınma ve korozyon özellikleri incelenmiştir.

2. MAGNEZYUM

2.1 Magnezyum Tarihçesi

Magnezyum ve alaşımları kendine otomotiv endüstrisinde, havacılık sektöründe, iletişim ekipmanları gibi pek çok alanda kendine sayısız uygulama alanı bulmaktadır. Mükemmel fiziksel ve kimyasal özellikleri, düşük yoğunluğu yüksek spesifik dayanımı ve iyi elektromanyetik koruma karakteristiği ona pek çok alanda uygulama olanağı yaratmaktadır. Buna rağmen magnezyumun ve alaşımlarının düşük korozyon direnci ve aşınma direnci gibi özellikleri kullanım miktarını sınırlamaktadır [2].

Magnezyum kullanılan en hafif yapısal malzemedir. Yeryüzünde bulunma oranının yüksekliği sebebi ile kullanım alanını genişletmek için pek çok çalışma yapılmaktadır. Yeryüzü kabuğunun %2.7 si magnezyumdan oluşmaktadır. Bunu yanında dünyadaki okyanuslarda %0.13 oranında magnezyum bulunması onu dünyada en çok bulunan elementler arasına sokmaktadır [3].

Magnezyum doğada bu yüksek oranlarda bulunması ile beraber metalik formda bulunmamaktadır. Genellikle karbonat halde bulunur ve bu yapılar dolomit ($MgCO_3$.$CaCO_3$) ve manyezit ($MgCO_3$) yapısında bulunmaktadır. Yer kabuğunda karbonatlı bileşikleri yaygın iken deniz ve okyanus sularında klorür bileşiklerine de rastlanmaktadır. 1980'li yıllarda magnezyum üretimi 200.000 ton gibi düşük bir değerde olmasına rağmen sonrasında üretim maliyetlerinin düşmesi ve iyi mekanik ve fiziksel özellikleri sebebi ile daha tercih edilir bir metal oldu. 2005 yılıyla beraber 500.000 ton magnezyum üretimi yapılmaktadır [3].

Çizelge 2.1: Yıllara göre magnezyum üretim verileri(bin ton) [4].

	2008	**2009**	**2010**
ABD	50	45	45
Brezilya	15	16	16
Kanada	0	0	0
Çin	559	501	654
Fransa	0	0	0
İsrail	35	29	30
Kazakistan	21	21	20
Norveç	0	0	0
Rusya	37	37	37
Ukrayna	3	2	2
Toplam	**722**	**653**	**809**

2.2 Magnezyum ve Alaşımları

2.2.1 Magnezyum ve alaşımlarının özellikleri

Magnezyum günümüz konstrüksiyon malzemeleri içerisinde en düşük yoğunluğa sahip metal olma özelliğine sahiptir. Bu özellik ağırlık kritik uygulamalarda da kendine uygulama alanı bulmasında yardımcı olmaktadır. Birçok otomotiv firması motor parçalarını magnezyum alaşımları ile üretmeye başlamış ve bununla ilgili çalışmalara daha da önem vermektedir. Bu sebeple pek çok magnezyum üretici firma ile anlaşmalar yapmaktadır. Magnezyumun düşük yoğunluğu nedeniyle tercih edilmesi sadece uygulamada ki veriminin yanında lojistik anlamında kolaylık sağlamaktadır. Yüksek miktarlardaki magnezyumun diğer elementlere nazaran daha düşük kütlede olması magnezyumun nakil edilmesini kolaylaştırmış ve nakilleri için ödenen ücretleri düşürmektedir. Lojistik maliyetlerindeki düşüş son ürününde daha ucuza imal edilmesine olanak sağlamaktadır.

Çizelge 2.2 : Yaygın kullanılan yapı malzemelerinin yoğunlukları[5].

Malzemeler	Yoğunluk (g/cm^3)
Çelik(Dökme demir)	7.2
Titanyum	4.51
Alüminyum	2.71
Magnezyum	1.74
Yapısal plastik	1.0-1.7

Magnezyum periyodik tabloya bakıldığında 2A grubu 3. Periyot elementi olması sebebi ile toprak alkali metal grubuna girmektedir. Atom numarası 12 dir ve atom ağırlığı 24.3050 dir. Kristal yapısı hekzagonal sıkı paket düzlemdir.

Çizelge 2.3 : Saf magnezyumun bazı fiziksel özellikleri[5].

Fiziksel özellikler	
Yoğunluk	$1.738 g/cm^3$
Erime noktası	$650\ C^0$
Kaynama noktası	$1090\ C^0$
Termal iletkenlik	$156\ Wm^{-1}K^{-1}$
Spesifik ısı kapasitesi	$1.025\ kJkg^{-1}K^{-1}$
Elastisite modülü	44.5
Elektrik iletkenliği	$22.2\ Wm^{-1}K^{-1}$

Magnezyum ve alaşımlarının dayanım değerleri alüminyum alaşımları ile kıyaslandığında düşük olması ile beraber özgül dayanım(dayanım/yoğunluk) değerleri daha yüksek olması sebebi ile alüminyum alaşımlarının kullanıldığı yerlerde tercih edilebilmektedir. Özgül dayanım ve rijitlik karşılaştırıldığında magnezyum ve alaşımları alüminyum alaşımlarından biraz daha yüksek, dayanımı magnezyumdan yüksek ve fakat yoğunluğu da magnezyumun 4-5 katı olan çeliğin özgül dayanım değerinin ise yaklaşık 2 katıdır. Bu değerler magnezyumu ağırlığın en az seviye istendiği hava, kara taşıtlarında, el aletleri gibi cihazlarda kullanılmasını sağlamaktadır. Konstrüksiyon malzemeleri olarak tercih edilmesine olanak sağlamıştır. Özgül dayanımın yüksek olması malzemenin esneyebilme özelliğini düşürür yani daha rijit hale getirir [6].

Magnezyum ve alaşımlarının alüminyum ve alaşımlarına göre üstün özelliklerinden biride dökülebilme özelliği ve talaşlı işlenebilirlik özelliğine sahip olmalarıdır. Magnezyumun dökülebilirliğine olanak sağlayan özelliği akıcılığıdır. Yüksek akıcılık özelliği ile kolay dökülebilirdir ve alüminyuma nazaran daha dar tolerans değerlerlerinde çalışılabilir. Dökülebilirliğe uygunluğu sebebi ile döküm sonrasında genellikle talaş kaldırma işlemine maruz kalmaz ve bu da eklem işlem gerekmediğinden maliyetleri düşürmektedir. Alüminyum ile karşılaştırıldığında 4 kat yüksek işleme hızına ulaşılması sebebi ile kesme süresini kısaltarak parça maliyetini düşürmektedir. Yüksek kesme hızlarına çıkmasının dışında düşük kesme basınçları, yüksek ısıl iletkenlik ve ısının hızlı dağılması sebebi ile alüminyuma göre 5 kat daha iyi bir takım ömrü sağlamaktadır. Magnezyum mekanik özellikleri sayesinde yüksek hızlarda kesime izin vermesi ile beraber özellikle yüksek hızda kesimlerde tutuşma özelliğine sahiptirler. 0.025 mm'nin altındaki ilerlemeler veya iş parçasına sürtünen kesici takımlar, talaşın alev almasına yetecek ısıyı ortaya çıkarabilir. Bu tutuşmanın önüne geçmek için 15-19 l/dak kesme sıvısı kullanımı güvenli kesim yapmamıza olanak vermektedir. Kesme sıvısı istenen seviye olmayacağı durumlarda ise kesme hızını 150 m/dak değerinin altına inmemiz gerekmektedir [6].

Basınçlı döküm prosesinde alüminyum ile kıyaslandığında magnezyum 4 kat daha hızlı döküm yapılabilmektedir. Basınç ömürleri (dayanımları) alüminyum alaşımlarıyla önemli ölçüde daha uzundur, çünkü basınç yüzeyinde çok daha az kaynak yer almaktadır. Doğru şekilde korunduğu zaman, özellikle galvanik etkilere karşı, çok tatmin edici bir şekilde davranır. Modern döküm metotları ve halihazırda kullanılan koruyucu kaplama uygulamaları iyi tasarlanmış bileşenler için uzun ömürlü olmayı teminat altına alır. Günümüzün en son teknolojisi, önemli ölçüde karmaşıklığa sahip ince cidarlı kesitleri olan parçalar üretilmesini mümkün kılmaktadır. Son ürün, stabilite açısından yüksek bir seviyede olduğu kadar yükte de hafif olmayı başarıyor [7].

Sönümleyebilme kapasitesi, bir metalin titreşim enerjisini yutma ve metalik yapılarda iletilen titreşimleri tutma özelliğidir. Yumuşak metallerde sönümleme değerleri oldukça yüksektir. Alaşımlandırılmış elementlerde malzeme yapısında bulunan alaşım elementleri dislokasyon hareketini karmaşıklaştırır veya dislokasyon hareketini engeller. Dislokasyon hareketinin engellenmesi sönümleme özelliğini iyileştirir. Bütün malzemeler için sönümleme özelliği bir süre artar ve sınıra

geldikten sonra düşüşe geçer. Magnezyum ve alaşımları aynı ürün formundaki (döküm, dövme) diğer metaller ile kıyaslandığında mükemmel sönümleyebilme özelliğine sahiptirler ve bu özellikleri sebebi ile titreşim ve gürültü azaltıcı pek çok uygulamada kullanılabilmektedirler [5].

Dövme ürünlere kıyasla döküm ürünlerinin sönümleme kapasitesi daha yüksektir. Sönümleme kapasitesinin yüksek olması parçada kalıcı uzamalara neden olan titreşimleri azaltmakta ve bu sayede magnezyumun düşük yoğunluğu daha az titreşen ve daha az ses ile çalışan parçaların üretimini mümkün kılmıştır [8].

Çizelge 2.4 : Bazı metal malzemelerin özgül sönümleme kapasiteleri [7].

	Uygulanan gerilme değerleri(MPa)				
Malzeme	7MPa	14MPa	20MPa	25MPa	35MPa
Magnezyum					
AM60.A.B-F	5.33	13.33	24	35	52
AS21A-F	16	33.33	48	53.33	60
AZ31B-F	1.04	1.57	2.04	2.38	2.72
AZ91A.B.D-F	2.67	5.33	12	16	29.33
HK31-T6	0.37	0.66	1.12	-	-
Alüminyum					
355-T6	-	0.51	-	1	-
356-T6	0.3	0.48	-	0.82	1.2
Dökme demir	-	5	-	14.2	16.5

Magnezyumun tercih edilmesindeki etkenlerden birisi de bulunabilirliğinin yüksek olmasıdır. Yer kabuğunu %2,7 oranında magnezyum ihtiva etmektedir. Ticari miktarda magnezyum cevheri pek çok ülkede bulunmaktadır ve bu cevher magnezyum için önemi bir kaynak olmaktadır. Buna rağmen ön önemli magnezyum

kaynağı okyanuslardır. Deniz suyu %0.13 oranında magnezyum içermektedir ve bu durum okyanusları tükenmeyen magnezyum kaynağı haline getirmektedir. Magnezyum bu yüzlerde ve geniş bir alanda bulunması malzeme seçiminde magnezyumun düşünülmesine büyük etken olmaktadır [3].

Geri dönüşüm günümüzde en önemli konu başlıklarından biri konumundadır. İkincil kaynaklardan magnezyum üretimi birincil kaynaklardan magnezyum üretimine kıyasla %5 daha az enerji gereksinimine ihtiyaç duyar ve bu ikincil kaynaklar magnezyum ingotların üretiminde önemli bir kaynaktır. Bütün magnezyum alaşımları günümüzde geri dönüştürülebilmektedir. Üretilen ürünlerin geri dönüşümün dışında üretim sırasında ortaya çıkan artık magnezyum parçaların geri dönüşümü en kolaydır. Bunun sebebi bu parçalar görece temiz ve oksijence serbesttir. İşlenmiş numuneleri geri dönüşüm prosesine sokmadan önce dikkatli davranılması gerekmektedir. Bu parçalar daha yüksek miktarda oksijen ihtiva etmektedir. Bu parçalara geri dönüşüm prosesi sırasında özel önlem alınması zorunludur. Magnezyumun pek çok geri dönüşüm prosesi bulunmaktadır. Bunlar genel olarak flux kullanılan ve flux kullanılmayan prosesler olarak ayrılmaktadır. Genellikle çevresel kontrolü de eklersek geri dönüşüm masraflı bir süreçtir. Ayrıca üretilecek metalin kalitesini yükseltmek için özel ekipmanlara ihtiyaç duyulmaktadır [3].

Magnezyum alaşımları, şiddetli aşınma durumları hariç bütün yapısal uygulamalar için yeterli sertliğe sahiptir. Magnezyum alaşımlarında sertlik açısından daha geniş farklılıklar gözlenmiş olmasına rağmen, alaşımların aşınma direnci sadece %15-20 arasında kalmaktadır. Magnezyum, bağlantı parçalarının sıklıkla çıkması, ağır yatak yükleri veya sürtünmeyle aşınmaya maruz kaldığında, çelik, bronz veya metal olmayan malzemelerin eklenmesiyle korunabilir; bu malzemeler kollar, kaplama maddeleri, levhalar veya kovanlar olarak eklenebilir. Böyle ilaveler, presleme, çekme, perçinleme, bulonlama veya yapıştırma şeklinde mekanik olarak monte edilebilir; dökümlerde eklemeler, yerinde dökülebilir. Magnezyum alaşımları, aşağıdaki uygulamalar için yatak malzemesi olarak tatmin edici neticeler vermektedir:

- 14 MPa'yı geçmeyen yüklerde (2 ksi)
- Şaftlar sertleştirilmişse (350 - 600 HB)
- Yağlama yeterliyken
- Hızlar düşükken (5 m/sn, veya 1000 ft/dk, maks)
- 105 °C'yi geçmeyen çalışma sıcaklıklarında (220 °F) [8].

2.2.2 Magnezyumun korozyonu

Magnezyum ve alaşımları düşük yoğunlukları ve fiyatının ucuz olmasının yanında sahip olduğu iyi dökülebilirlik, kaynaklanabilirlik haricinde mükemmel mekanik ve fiziksel özellikler sebebi ile kendine otomotiv, havacılık sanayi iletişim gibi geniş bir alanda kullanım alanı sağlamıştır. Bu özelliklerine rağmen korozyona uğrama eğilimi ve aşınma direncinin düşük olması kullanım alanı kısıtlayıcı bir özellik olarak karşımıza çıkmaktadır. Korozyona karşı direncinin artması ve korozif ortamlarda çalışma ömrünü arttırmak için magnezyum üzerine kaplamalar hakkında pek çalışma yapılmaktadır. Gaz faz biriktirme, anodizasyon, plasma elektrolitik oksidasyon bu yöntemlerden bazılarıdır [9, 10, 11].

Magnezyum aktif bir metaldir ve ajanları indirgeme gibi önemli bir özelliği vardır. Bunun sonucu olarak magnezyum, titanyum, zirkonyum ve uranyum gibi reaktif metallerin ekstraksiyonlarında kullanılmaktadır. Magnezyum titanyumun $TiCl_4$ yapısına dönüşümünü düşürebilmektedir. Magnezyum ve alaşımları yüksek katodik serbest korozyon potansiyeline sahiptir ve alaşımları kurban anot olarak kullanılmakta ve birçok diğer yapısal malzemelere korozyona karşı koruma sağlamaktadır. Magnezyum ayrıca reaktifliği sebebi ile pil anodu olarak kullanılmaktadır. Magnezyum piller günümüzde kullanılan çinko bazlı pillere karşın bazı avantajlar barındırmaktadır;

1- Yüksek hücre voltajı
2- Birim ünite ve hacimdeki yüksek enerji yoğunluğu, özellikle yüksek güç yoğunluğu
3- Düşük deşarj sıcaklıkları
4- Yüksek depolama sıcaklıkları

Sonuç olarak magnezyumun pillerde anot olarak kullanılması hızlı bir şekilde artmaktadır [12] .

Magnezyumun kullanımı magnezyum alaşımlarının düşük korozyon direncine sahip olması sebebi ile kısıtlanmaktadır. Korozyon direnci özellikle spesifik metal empüriteler varlığında veya klor iyonu içeren saldırgan elektrolitlerin etkisine açıkken son derece düşüktür. Buna rağmen magnezyum üzerindeki oksit filmi kırsaldaki, endüstriyel ve deniz atmosferinde korozyona karşı kayda değer bir korozyon direnci sunmaktadır. Sonuç olarak magnezyum alaşımlarının atmosferik korozyon dirençleri deniz atmosferine açık yerlerde bile yumuşak çelikten daha iyi korozyon direnci sağlamaktadır. Genel olarak magnezyum alaşımlarının korozyon direnci alüminyum ile yumuşak çelik arasında bir yerdedir. Bazı durumlarda alüminyum alaşımlara göre daha iyi korozyon direnci sağlamaktadır. Yinede magnezyum klorür içeren çözeltilerde duyarlıdır. Pratik uygulamalarda basınçlı döküm alaşımı AZ91'in tuz sprey yöntemi ile korozyon performansı alüminyum ve yumuşak çeliğe göre karşılaştırıldığında son derece yüksektir [12].

Magnezyum alaşımları özellikle otomotiv endüstrisinde olmak üzere mühendislik malzemelerinde kullanılırken, korozyon davranışı bazı ciddi sorunların kaynağını oluşturmaktadır Magnezyumun nemli çevrede düşük korozyon özelliğinin 2 önemli sebebi bulunmaktadır. Bunlar; 1) yapısında bulunan empüritelerden ve ikinci fazlardan dolayı oluşan içerideki galvanik korozyon 2) Diğer metallere kıyasla yüzeyde oluşan yarı pasif hidroksit filmin mükemmel ve koruyucu olmamasıdır [13].

Magnezyumun yaş ortamda çözünmesi genel olarak su ile beraber elektrokimyasal bir reaksiyon şeklinde ilerlemekte ve magnezyum hidroksit ve moleküler hidrojen(H_2)oluşturmakta bu sayede magnezyum korozyonu nispeten oksijen korozyonuna karşı duyarsızdır. Toplam korozyon reaksiyonları;

$$Mg + 2H_2O \rightarrow Mg(OH)_2 + H_2 \quad \textbf{(1)}$$

Toplam korozyon reaksiyonu aşağıdaki parçalı tepkimelerin toplamı olarak gösterilmektedir

$$Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2\,e^- \quad \text{(anodik reaksiyon)} \quad \textbf{(2)}$$

$$2H_2O + 2\,e^- \rightarrow H_2 + 2OH^- \quad \text{(katodik reaksiyon)} \quad \textbf{(3)}$$

$$Mg^{2+} + 2OH^- \rightarrow Mg(OH)_2 \quad \text{(ürün dizilimi)} \quad \textbf{(4)}$$

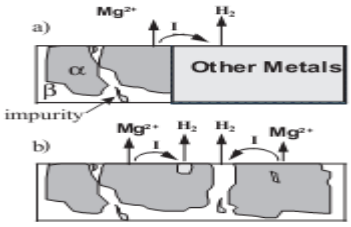
Genel olarak magnezyumun korozyonu yüzeydeki filmin karakteristiğine bağlıdır. Buna rağmen farklı çözeltilerde magnezyum üzerindeki pasif tabakanın doğası hakkında sınırlı bilgi bulunmaktadır.

Çizelge 2.5 : %3-6 NaCl içeren çözeltide farklı metallerin korozyon potansiyeli [12].

Metal	**V_{kor}**
Mg	-1.73
Mg alaşımları	-1.67
Çinkosuz çelik	-1.14
Zn	-1.05
Kadmiyumlu çelik	-0.86
Al(%99.99)	-0.83
Al(%12Si)	-0.83
Çelik	-0.78
Dökme demir	-0.78
Pb	-0.55
Sn	-0.43
Krom çeliği(aktif)	-0.33
Pirinç	-0.22
Cu	-0.14
Ni	-0.14
Krom çeliği(pasif)	-0.13
Ag	-0.05
Au	+0.18

2.2.2.1 Galvanik korozyon

Magnezyum alaşımları galvanik korozyona çok duyarlıdırlar. Galvanik korozyon genellikle magnezyuma bitişik katotta ağır bölgesel korozyonlar olarak gözlenmektedir. Magnezyum kendisi dışında temas halinde bulunduğu metaller ile veya malzeme içindeki ikincil faz ve empüriteler ile galvanik çift oluşturur. 2 çeşit galvanik korozyon şekil de gösterilmektedir.



Şekil 2.1: a) Dış galvanik korozyon b) İç galvanik korozyon[12].

Düşük hidrojen aşırı gerilimi ile birlikte Ni, Fe ve Cu gibi metaller magnezyum için etkili katot teşkil etmektedirler ve bazı galvanik korozyona sebep olurlar. Al, Zn, Cd ve Sn gibi aktif korozyon potansiyeli ile yüksek hidrojen aşırı potansiyeline sahip

metallerin birleşimi daha az zarar vermektedir. Yüksek saflıktaki magnezyum alaşımlarında bile başka bir metal ile çift oluşturması durumunda galvanik korozyona karşı koruma sağlamamaktadır. Galvanik korozyon oranını arttıran faktörler; yüksek iletkenlik, anot ile katot arasındaki yüksek potansiyel farkı, anot ve katodun düşük kutuplaşması, katod ile anot arasındaki yüksek alan oranıdır [12].

Anodik(magnezyumun çözünmesi) ve katodik (hidrojenin oluşumu)reaksiyonları 2. ve 3. reaksiyonlarda gösterilmiştir. 2 reaksiyonun birbiri ile dengede olması gerekmektedir. Akım aşağıdaki basit denklem ile ifade edilmektedir:

$$I = \frac{Ek - Ea}{Rk + Ra + Re + Rm} = \frac{Ek - Ea}{Rk + Re} \qquad \textbf{(2.1)}$$

Ek ve Ea = Anodik ve katodik açık devre potansiyelleri
Ra = Anodik polarizasyon direnci
Rk = Katodik polarizasyon direnci
Re = Elektrolit direnci
Rm = Metal direnci

Galvanik korozyonu sınırlamak için akım değerini düşürmek gerekmektedir ve bunun için 2 yol vardır; uygun malzeme seçimi ve selektif kaplama ve yalıtım malzemenin kullanılmasıdır [14].

2.2.2.2 Tanecikler arası korozyon

Mg ve alaşımları kristallerarası etkileşime karşı kararlıdır. Korozyon tane sınırlarından içeriye doğru ilerleyemez çünkü tane sınırındaki fazlar tane içine göre katodik davranış gösterir. Tane boyunca, tane sınırlarının birleştiği noktalarda korozyon atağının yoğun olması yönünde bir eğilim vardır.

2.2.2.3 Bölgesel korozyon

Mg oksitleyici olmayan ortamlarda klorür iyonları varlığında kendi korozyonpotansiyeline ulaştığında oyuklanma korozyon gerçekleştirebilen pasif bir doğal metaldir.Sonuç olarak, mg alaşımlarının nötr veya bazik ortamlarda korozyonu bir çeşit oyuklanma korozyonudur.Ağır metal kirlenmeleri oyuklanma atağını artırır.

Mg alalaşımlarında, oyuklar genelde tanelerin dökülmesi ve kesilmesi ile takip edilen $Mg_{17}Al_{12}$ ağı boyunca gerçekleşen selektif ataktan dolayı oluşur.Mg korozyonu oksijen konsantrasyonu değişimlerinden etkilenmediği için, oyuklanma korozyonu mg alaşımlarında görülmez.

Filiform korozyon, metal yüzeyine doğru hareket eden aktif korozyon hücresinden meydana gelir. Ön kısmı anodik arka kısmı katodik davranır. Koruyucu kaplamaların ve anodize katmanların altında görülür. Kaplanmamışsa filiform korozyon görülmez. Fakat, kaplanmamış AZ912'de görülür. Buradan nispeten daha dirençli oksit filmin bu alaşımda doğal yollarla oluştuğu çıkarılabilir. İplikçikler H_2 oluşumu tarafından parçalanacak olan oksit film tabakasıyla kaplanmıştır.

2.2.3 Magnezyum alaşımları

Günümüzde özellikle yapısal malzeme seçiminde aranılan özelliklerin başında istenilen mekanik ve fiziksel özellikleri karşılamasının yanında maliyetinin düşük ve özellikle otomotiv ve havacılık sektöründe düşük yoğunluğa fakat özgül dayanımının yüksek olması istenmektedir. Hafif metaller içinde en çok kullanılan alüminyumun yerini daha düşük yoğunluğa sahip, bunun yanında daha yüksek özgül dayanıma sahip magnezyum metali almaktadır. Magnezyum 1.74 g/cm^3 yoğunluğu ile yapısal uygulamalarda kullanılan en hafif metaldir. Magnezyumun mukavemet değerleri en büyük rakibi alüminyuma nazaran daha düşüktür. Fakat yoğunluk değeri 3 te 1 i kadar olması sebebi ile özgül dayanım değeri daha yüksektir.

Magnezyum elementi günlük hayatta kullanılırken saf halde değil, alaşım halinde kullanılmaktadır. Alaşımlandırma işlemi ile mekanik özellikleri geliştirilmektedir. Alaşım elementi takviyeleri ile beraber özgül dayanım değeri artmakta, daha iyi dökülebilir bir malzeme olmaktadır. Sönümleme kapasitesinde de artış görülmektedir. Alaşımla işleminin sağladı bazı dezavantajlarda bulunmaktadır. Magnezyum alaşımlarının oksijene karşı ilgisi daha fazla olmaktadır. Yüksek sıcaklıkta düşük sürünme dayanımına sahip olması alaşımlarının sıcaklığın yüksek olduğu yerlerde kullanımına imkân vermemektedir. Düşük elastisite modülü ve yorulma direnci kullanımını kısıtlayıcı özellikleridir.

Magnezyum alaşımları 80-190N/mm akma dayanımına(%0,2), 160-300 N/mm çekme dayanımına ve %2- 15 kopma uzaması değerlerine sahiptir. Magnezyum alaşımları sahip olduğu mekanik ve fiziksel özelliği nedeniyle kendine yapısal ve yapısal olmayan iki alanda pek çok uygulama alanı bulmaktadır. Yapısal uygulamalar; otomotiv, endüstriyel makine sektörü, ev aletleri, elektronik aletler havacılık(uçak-uzay) sektörü gibi farklı alanlarda kullanılabilmektedir. Yapısal olmayan uygulamalarından biri alaşım elementi olarak kullanılmasıdır. Alüminyum,

çinko kurşun ve bazı demir dışı metallerde alaşım elementi olarak kullanılabilmektedir. Nikel ve bakır alaşımları gibi bazı metallerin üretimleri sırasında oksijen tutucu olarak görev almak, demir-çelik sanayisinde desülfirazör, ayrıca indirgeyici olarak titanyum, zirkonyum ve berilyumun üretiminde kullanılabilmektedir. Yapısal olmayan kullanımlarından biride Grignard reaksiyonudur. Burada da halojenoalkanları indirgeyici olarak görev almaktadır [15].

En çok kullanılan alaşım elementleri alüminyum ve çinko olup, yaklaşık 2,5-8 alüminyum ve %0,5-4 arası çinko ilave edilmektedir. Bu ilaveler ile magnezyumun dayanımı arttırılmaktadır. Yüksek sıcaklık uygulamaları için kullanılacak alaşımlar için nadir toprak metalleri tercih edilmektedir. Magnezyum alaşımlarının dayanım değerlerini arttırmak için pekleşme, tane boyutu küçültülmesi ve çökelme sertleşmesi gibi işlemler yapılmaktadır. Bazı durumlarda ise istenen mekanik özellikleri sağlamak için geleneksel alaşımlamanın yerine metallerle veya karbür gibi yapılarla takviye edilmiş kompozitlerde kullanılmaktadır [15].

Magnezyum alaşımları iki ana mekanizma ile mukavemet artırımı yapılmaktadır. Bunlar katı eriyik sertleşmesi ve çökelti sertleşmesidir. Katı eriyik sertleşmesinin gerçekleşmesi kullanılacak elementlerin atomik boyutları ile alakalıdır. Magnezyuma atomik boyutu en yakın olan elementler 2B grubu elementlerdir ve bunlardan en önemlileri çinko ve kadmiyumdur. Çinkoya kıyasla sadece kadmiyum yüksek sıcaklıklarda sürekli katı eriyik oluşturur. Magnezyumun en çok kullanılan alaşım grupları magnezyum-alüminyum, magnezyum-çinko ve magnezyum-toprak alkali metallerinin bulunduğu gruplar olarak adlandırılmaktadır. Bu alaşım elementleri dışında bazı yüzey katif elementler olan Ca, Sr, Sb, Ba, Bi ve Sn katılarak mikro alaşımlandırma yapılarak alaşımın özellikleri geliştirmeye çalışılmaktadır. Magnezyum hafif yapısal bir metal olması sebebi ile gelecek vaad eden bir elementtir. İngot üretim maliyeti alüminyum ile kıyaslandığında daha fazla olmasına rağmen son ürün maliyetleri daha düşüktür [16].

2.2.3.1 Alaşımların sınıflandırılması

Magnezyum alaşımları sıklıkla döküm ve dövme alaşımlar olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Döküm alaşımlarını kullanılan yönteme göre basınçlı, kum ve kalıcı kaba döküm alaşımları olarak ayırmaktayız. Dövme alaşımlarını da saç, levha, ekstrüzyon alaşımları olarak bölümlendirmekteyiz. Alaşımların çeşitleri ve kullanılan

ısıl işlemleri gösteren standartlar ASTM tarafından 1948 yılında aşağıdaki çizelgeye uygun sırayla belirlenmiştir.

Çizelge 2.6 : Magnezyum alaşımları için ASTM standartlarında 4 kısımlı tavlama ve alaşım sistemi[8].

1. Kısım	2. Kısım	3. Kısım	4. Kısım
2 temel alaşım elementi belirlenir	Alaşım elementlerinin miktarları belirlenir	Aynı yüzde deki farklı alaşımlar ile farkları belirlenir	Isıl işlem durumu belirlenir
Alaşım elementleri için kodlar belirlenir ve azalan alaşım yüzdesine göre sıralanır (yüzdeler aynı ise alfabetik sıraya göre)	Kodları verilen sıraya göre alaşım yüzdeleri yuvarlanarak yazılır	Standartlara uygun alfabetik bir harf belirlenir	Harften sonra gelen sayıdan oluşur
A--alüminyum B--bizmut C--bakır D--kadmiyum E--nadir element F--demir G--magnezyum H--toryum K--zirkonyum L--lityum M--manganez N--nikel P--kurşun Q--gümüş R--krom S--silikon T--kalay W--yitriyum Y--antimon Z--çinko	Bütün numaralar	I ve 0 hariç bütün harfler	F--işlenmiş O--tavlanmış H10 ve H11—düşük gerilme sertleşmesi H23, H24, ve H26—gerilme sertleşmesi ve kısmen tavlama T4—çözelti ısıl işlemi T5—yalnız yapay yaşlanma T6—çözelti ısıl işlemi ve yapay yaşlanma T8—çözelti ısıl işlemi Soğuk işlem, ve Yapay yaşlanma

Sisteme örnek vermek istersek AZ91E-T5 alaşımını inceleyebiliriz. Sistemdeki ilk iki harf olan AZ harflerinden A harfi alaşımımızda alüminyum bulunduğunu, Z ise çinko elementi bulunduğunu belirtmektedir. Sonrasındaki iki harf olan 9 ve 1 ise %9

alüminyum ve %1 çinko bulunan bir alaşıma sahip olduğumuzu göstermektedir. E harfi aynı alaşım yüzdelerine sahip standartlaştırılmış alaşımlar içerisinde 5. Sırada olduğunu göstermektedir. T5 kısmı ise uygulanan ısıl işlemini belirtmekte bu alaşıma sadece yapay yaşlandırma işlemi uygulandığını göstermektedir.

2.2.3.2 Alaşım elementleri ve etkileri

a) Alüminyum: Saf magnezyumdan alaşım oluşturmada en çok kullanılan alaşım elementi alüminyumdur. Alüminyum ilavesi çekme dayanımı, sertlik ve dökümde katılaşma zamanını arttırmakta bunun yanında sünekliği ve darbe dayanımını düşürmektedir. %6 üstü alüminyum alaşımlarında alaşımın ısıl işlem kabiliyetinde artış gözlenmektedir [17].

b) Çinko : Çinko elementi tane sınırlarında ötektik miktarını artırarak alaşımın katılaşma sıcaklığını düşürmektedir. Magnezyum alaşımlarında Cu varlığı korozyon özelliklerini düşürmektedir. Bu negatif etkiyi yok etmek için çinko ilavesi yapılmaktadır. Çinko, çökelti sertleşmesi ile beraber sertlik ve dayanım değerlerini arttırmaktadır. Tane sınırlarında yaptığı çökelme sebebi ile sıcak yırtılmalara sebep olmaması için %2 miktarında sınırlandırılmalıdır [18].

c) Gümüş : Gümüş ilavesi alaşımın yüksek sıcaklık dayanımını ve sürünme direncini yükseltmektedir [3].

d) Manganez : Manganez eklenmesi magnezyum-alüminyum alaşımlarının ve magnezyum-alüminyum-çinko alaşımlarının tuzlu sudaki korozyon direncini arttırmaktadır. Manganezin magnezyum içerisindeki düşük çözünürlüğü magnezyum içine ilave edilen manganez miktarını sınırlamaktadır [5].

e) Molibden : Molibdenin magnezyum içerisindeki ağırlıkça yüzdesi arttıkça sertlik, elastisite modülü ve süneklik değerlerinde artışla beraber dayanımda ciddi bir düşüş olmaktadır [19].

f) Silisyum : Silisyum miktarındaki artış ergimiş alaşımların akışkanlığını arttırmaktadır. Demir ile beraber kullanımda ise korozyon direncinde düşüşe sebep olmaktadır [5].

2.3 Magnezyum Kompozitler

Magnezyum ve alaşımlarının mekanik özelliklerini geliştirmek için uygulanan yöntemlerden biride magnezyum alaşımlarının içine takviye elemanı ekleyerek kompozit malzeme üretilmesidir. Metal-matriks kompozitler kendilerine pek çok alanda uygulama şansı bulmaktadır. Yüksek dayanımları ve rijitlikleri sayesinde alüminyum matriksli kompozit malzemeler uçak-uzay ve otomotiv sanayinde pek çok parçada kullanılması tavsiye edilmektedir. Alüminyumun düşük yoğunluğuna rağmen daha hafif kompozit üretilmesi için çalışmalar yapılmakta ve en büyük aday olarak magnezyum görülmektedir [20].

Magnezyum alaşımları düşük korozyon direnci sebebi ile kullanımda kısıtlanmaktadır. Özellikle metal-matriks kompozitlerin içinde bulunan ikinci fazın varlığı korozyon direncini ciddi oranda arttırmaktadır. Örnek vermek gerekirse çatlaklar veya porlar gibi yapısal hatalar veya kompozitle galvanik bağlanmalar yapıdaki lokal korozyonların artışı ile sonuçlanmaktadır [21].

Metal-matriks kompozitlerin özelliklerini belirleyen bazı kriterler vardır. Bunlar matriks, takviye elemanı gibi özelliklerdir.

2.3.1 Matris

Magnezyum en düşük yoğunluğa sahip metal olması ve özgül dayanımı yüksek olması sebebi ile matriks malzemesi olarak kullanıma uygundur. Literatürde saf magnezyumun ve magnezyum alaşımlarının kompozit olarak kullanımı mevcuttur. En çok kompozit olarak kullanılan alaşımlar ise AZ91 ve AZ31 alaşımlarıdır [5].

2.3.2 Takviye elemanı

Magnezyum en düşük yoğunluğa sahip metal olması ve özgül dayanımı yüksek olması sebebi ile matriks malzemesi olarak kullanıma uygundur. Literatürde saf magnezyumun ve magnezyum alaşımlarının kompozit olarak kullanımı mevcuttur. En çok kompozit olarak kullanılan alaşımlar ise AZ91 ve AZ31 alaşımlarıdır [5].

Kompozit malzemesinin üretimi için takviye elemanı seçimi en önemli parametredir. Takviye elemanının şekli, cinsi, büyüklüğü ve miktarı son ürünün özellikleri etkilemektedir. Bu sebeple son üründen istenen özelliklere göre takviye elemanı seçilebilmektedir [5].

2.3.2.1 Takviye elemanı türü

Takviye elemanı türleri seramik, metalik ve intermetalikler olarak sıralanmaktadır. En çok kullanılanlar ise seramik takviyeli kompozit malzemelerdir. Seramik yapılar karbürler, borürler ve oksitlerdir. En çok çalışması yapılan seramik elemanı ise SiC' dür. Termodinamik olarak bütün ergimiş alaşımlarda stabil ve diğer seramiklere göre ıslanabilirliği yüksektir [22].

Çizelge 2.7 : Magnezyum matrikslerde kullanılan takviye elemanlarının listesi[5].

Takviye cinsi	**Takviye adı**	**Sembolü**
Seramik	*Bor karbür*	B_4C
	Silisyum karbür	SiC
	Titanyum karbür	TiC
	Alumina	Al_2O_3
	Magnezyum oksit	MgO
	Kalay oksit	SnO_2
	Yitrum oksit	Y_2O_3
	Zirkonyum oksit	ZrB_2
	Titanyum borür	TiB_2
Metalik	Alüminyum	Al
	Bakır	Cu
	Molibden	Mo
	Nikel	Ni
	Titanyum	Ti
Diğer	Karbon	C
	Karbon nanotup	CNTs

2.3.2.2 Takviye eleman şekli

Kullanılan takviye malzemesinin şekli kompozitin mekanik özelliklerini etkilemekte önemli bir rol oynamaktadır. Karbon nanotup gibi çubuk şeklinde malzemeler küresel şekildeki malzemelere kıyasla dislokasyon hareketini önlemede ve dayanımı arttırmada daha iyidir. Diğer taraftan açılı şekiller lokal stres yükselticiler gibi davranır ve magnezyum kompozitin sünekliğini düşürücü yönde davranır [5].

2.3.2.3 Takviye yüzdesi

Katkı miktarını arttırmak bazı özelliklerde artış göstermek ile birlikte bazı özelliklerde düşüşe sebep olmaktadır. Mekanik özelliklerden genellikle miktarın artışı ile artan özellikler kompozitin sertliği(makro ve mikro sertlik) ve mukavemet

(akma ve çekme) değerleri artış göstermektedir.

2.3.2.4 Partikül boyutu

Parçacık boyutunun büyümesi malzemenin porozitesinde artış göstermektedir. Porozite artışı magnezyum kompozitin korozyon direncini düşürmektedir.

2.4 Üretim Yöntemleri

2.4.1 Döküm

Magnezyum alaşımlarının döküm yöntemlerinden sıklıkla basınçlı kalıba döküm tekniği kullanılması ile birlikte kum kalıba döküm, sürekli döküm ve yarı sürekli döküm gibi basınçlı ve basınçsız döküm yöntemleri de kullanılmaktadır. Basınçlı döküm alaşımlarının kullanımı son zamanlarda artış göstermiştir. 1997'de kalıp tekniklerinin tamamının %81'i AZ91D alaşımının üretimi için kullanmakta, yeni alaşımların kullanımının artması ile bu oranın 2002 de %67 ye ineceği ve AM alaşımlarının üretiminin %19 dan %28 oranına çıkacağı tahmin edilmektedir.

Yüksek basınçlı döküm alaşımlarından ticari olarak kullanılan 3 alaşım vardır. Bunlar Mg-Al-Mn (AM), Mg-Al-Zn-Mn (AZ) ve Mg-Al-Si-Mn (AS) alaşımlarıdır. Magnezyumun basınçlı döküm alaşımlarının avantajları; yüksek verimlilik, yüksek hassasiyet, kaliteli yüzey oluşumu, ince döküm yapısına sahip olmalarıdır. Basınçlı döküm sonucu karşılaşılan sorunlar; gaz gözeneklerinin oluşumu ve boşluklu şekilde katılaşması, et kalınlığı yüksek olan parçaların dökülebilme sınırlılığı, ısıl işleme

uygun değildir ve döküm mikro yapısının ince taneli olması sebebi ile sürünme direnci düşüktür [23].

Çizelge 2.8 : Basınçlı döküm alaşımlarının genel özellikleri[8].

AZ91D	En çok tercih edilen magnezyum alaşımıdır. Sürünme dayanımı iyi, tuzlu su çözeltisinde yüksek korozyon direnci ve iyi dökülebilme özelliklerine sahiptir.
AM60B	Çekme ve akma dayanımı iyi, tuzlu suda yüksek korozyon direnci, iyi uzama ve tokluk değerlerine sahiptir.
AS21X1	Yüksek sürünme direncine sahiptir. Yüksek sıcaklık uygulamaları için uygundur.
AS41XB	Oda sıcaklığında mekanik özellikleri iyi, korozyon direnci yüksek ve yüksek sıcaklık uygulamaları için uygundur.

2.4.2 Dövme

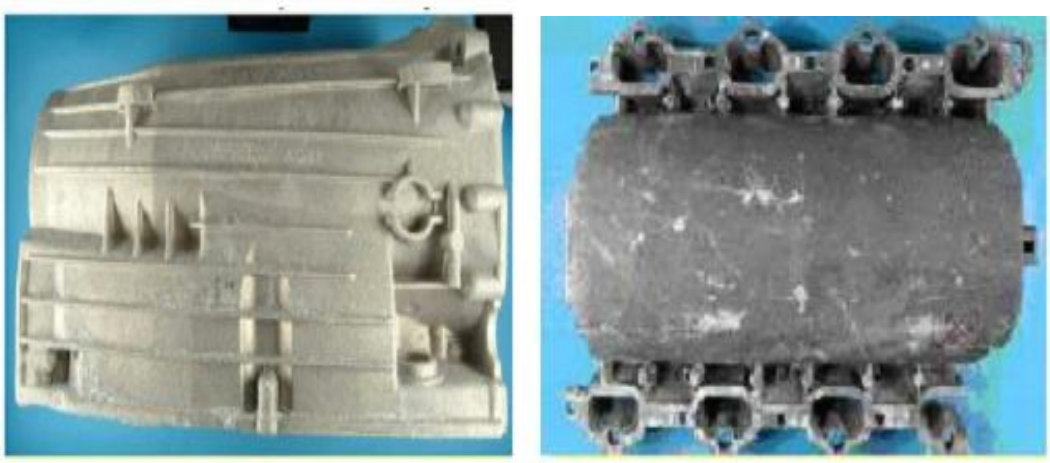
Dövme magnezyum alaşımları çubuk, kütük, profil, tel, sac ve plaka olarak üretilebilirler. Standart gösterimleri B107 ekstrüzyonda üretilmiş çubuk, profil boru ve telleri, B90 saç ve plakaları B91 ise dövme ürünlerini belirtmektedir. Ekstrüzyonla üretilmiş çubuk ve profillerde normal dayanım için AZ alaşımları, orta dayanım değerleri için alüminyum ile dayanımı arttırılan AZ31B kullanılabilir. ZK60A yüksek dayanım ve tokluk istenen alanlarda kullanılabilir. Bu alaşımın sağladığı avantaj ısıl işlem uygulanabilir ve yapay yaşlandırma yapılarak kullanılabilmesidir. 150-425 ^{0}C arasında iyi dayanım gösteren HM31A alaşımı iyi sürünme direncine sahiptir. Sac ve plakalar AZ alaşımlarından haddelenir. Sac ve plaka için en çok kullanılan alaşım AZ31B alaşımıdır ve 100 ^{0}C'nin üzerine kadar kullanılabilir [23].

2.5 Kullanım Alanları

Magnezyum, metaller içinde 1.78g/cm^3 yoğunluğu ile en hafif yapı malzemesidir. Yoğunluğunun yanında yüksek özgül dayanım değerleri, rijitliği gibi özellikleri uçak-uzay ve otomotiv gibi ağırlık kritik uygulama alanlarında kullanımlarına ilgiyi arttırmaktadır [24].

2.5.1 Otomotiv sanayinde kullanımı

Otomotiv sanayinde araç tasarlanmasında güç, emniyet ve konfor içeren bütün taleplerin yerine getirilmesi gerekmektedir. Arzu edilen yenilikler araçlara yeni bir yük getirmekte ve araçların ağırlığı artmaktadır. 1966 yılında üretilen aracın ağırlığı 1130 kg'dır. Artan talepleri karşılamak için eklenen parçalar ile birlikte günümüzde araçların yaklaşık ağırlığı 1400 kg'dır. Magnezyumun temel özelliği alüminyuma kıyasla 3 te 1 oranında daha hafif olmasıdır. Ağırlığın azalması aracın ilerlemesi için gereken enerjinin azalmasına, kullanılan enerjinin azalması hem yakıt tasarrufuna hem de yakıt tüketimi sonucu havaya salınan CO_2 gazını azaltıcı bir etkendir. Günümüzde birçok otomotiv üreticisi motor parçalarında magnezyum alaşımlarını kullanmaya yönelmiş bu sebeple magnezyum üreticisi ülkeler ile önemli anlaşmalar imzalanmıştır. Bazı motor parçalarında çelik ve alüminyum yerine Magnezyum alaşım kullanımı ile beraber çeliğe göre 48.5kg ve alüminyuma göre ise 19.5 kg ağırlık kazancı sağlamaktadır [23].



Şekil 2.2 : AS31HP Vites Kutusu ve AZ91 HP Emme Manifoldu[23].

2.5.2 Havacılık sanayinde kullanımı

Havacılık sanayinde metallerden istenen temel özellikler hafiflik, dayanıklılık, korozyona ve şok-titreşime karşı dirençli olmalarıdır. Malzemelerde hafifliğin sağlanması için kullanılan malzemelerinin yoğunluğu düşük olmalıdır. Üretimde sıklıkla çelik, alüminyum, magnezyum ve bakır gibi metalik malzemeler seçilmekle birlikte metallerin saf durumda mukavemetlerinin düşüklüğü sebebi ile havacılığın istediği özel ihtiyaçlar yeterince karşılanamamaktadır. Günümüz çalışmaları yeni ve

daha önce denenmemiş alaşımlar üreterek daha kullanışlı malzemeler üretilmesi yönündedir. Düzeltilmeye çalışan özellikler;

- Yanıcı olmaları

- Yüzeyine korozyona karşı işlem yapılmamış malzemelerin kısa sürede korozyona uğramaları

- Alaşımlarının yüzeylerinde bulunan oksit-karbonat filminin korozif olmayan ortamda bile korozyona karşı yeterli korumayı sağlayamamasıdır.

Hafif parça kullanımı ile beraber tüketilen yakıt miktarında da azalma arzu edilmektedir. Hava taşıtlarında artan hız ve güç gereksinimi hafifliğin yanında dayanıklılığa da önem vermektedir. Fazla yük binmeyen parçalarda(hidrolik depoları, yakıt depoları) magnezyum alaşımları tercih edilmektedir. Kuyruk paneline hareket veren quadrant üzerine binen bir yük yoktur. Quandrant ve hidrolik depolar AZ91 dökümlerdir. Depolar akışkanı depolayıp çalışma şartlarına uygun şekilde hazırlayan tanklardır ve uçaklarda 1 ile 3 arası depo bulunmaktadır. Isınan hidrolik akışkanın kolayca soğutulması gerekir ve AZ91 alaşımı bu özelliği başarı ile sağlamaktadır. Eurocopter EC120, NH90 ve Sikorsky gibi birçok helikopterin dişli kutularından ZE41 alaşımı, uydu parçaları için AZ31 ve AZ61 dövme alaşımları yaygın şekilde kullanılmaktadır [25].

2.5.3 Biyomalzeme olarak kullanımı

Metalik malzemelerin tedavi etme veya hasar vermeye başlayan yada zarar görmüş kemik dokularının yerini almak için kullanılan biyomalzemelerin için önemini gün geçtikçe arttırmaktadır. Metaller seramik ve polimer malzemelere kıyasla yükün yoğun uygulandığı durumlarda yüksek mekanik dayanım ve kırılma toklukları sebebi ile daha uygundur.

Magnezyum 1.74 g/cm^3 düşük yoğunluğu ile en hafif metaldir. Kırılma tokluğu seramiklerden çok yüksektir ve hidroksiapatit yapısı ile benzerlik gösterir. Elastik modulu ise kemik dokusu ile benzerlik göstermektedir. Magnezyumun en önemli avantajı insan metabolizmasında ve kemik yapısında bulunmaktadır. Biyomalzeme olarak kullanımın yaygınlaşmasındaki en önemli engel korozyon direncinin düşük olmasıdır. İnsan vücudu en korozif ortamlardan biridir ve magnezyumu kullanmamız için vücutta toksik etki yaratmayacak bir kaplama yapılması zorunludur [26].

Çizelge 2.9 : En çok kullanılan implant malzemelerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri[26].

Kolej	**Doğal kemik**	**Magnezyum**	**Titanyum**	**Co-Cr**	**Paslanmaz çelik**
Yoğunluk(g/cm3)	1.8-2.1	1.74-2	4.4-4.5	8.3-9.2	7.9-8.1
Elastisite modülü(GPa)	3-20	41-45	110-117	230	189-205
Akma mukavemeti(MPa)	130-180	65-100	758-1117	450-1000	170-310
Kırılma tokluğu	3-6	15-40	55-115	--	50-200

3. MİKRO ARK OKSİDASYON

Magnezyum alaşımları, alüminyum ve özellikle çelik ile kıyaslandığında sahip olduğu düşük yoğunluk sebebi ile pek çok üreticinin ve araştırmacının dikkatini çekmektedir. 1.78g/cm^3 yoğunluğu ile en hafif yapısal malzemedir. Bunun yanında yüksek özgül dayanım, iyi sönümleme kapasitesi ve diğer mekanik özellikleri ile otomotiv, havacılık ve biyomalzemeler gibi pek çok alanda kendine yer bulmaktadır [27].

Magnezyum ve alaşımlarını sınırlayan en önemli sorun magnezyumun galvanik korozyona uğrama eğilimidir. Düşük korozyon direnci magnezyumun kullanım miktarını ve alanına sınırlamaktadır. Korozyon direncini yükseltmek için pek kaplama çalışması yapılmaktadır. Fosfatlama ve kromatlama bazı kimyasal kaplamalar yapılmakla beraber elektrokimyasal kaplama yöntemleri daha kaliteli kaplama yüzeyi oluşturmaktadır [28].

Korozyondan korumak için yapılan bazı çalışmalar;
- Fiziksel buhar biriktirme yöntemi(PVD)
-Plazma destekli fiziksel biriktirme yöntemi(PAPVD)
-Plazma destekli kimyasal biriktirme yöntemi(PECVD)
-Keronit(MAO)

PVD yöntemleri aşınmaya karşı korozyonu arttırmak için sert ve pürüzlü yüzey oluşturmaktadır ve genel olarak çelik tabanlı malzemelerde kullanılmaktadır. PVD kaplamanın çelik tabanlı malzemeler için kabul edilebilir seviyede korozyon direncini arttırdığı görülmesi ile magnezyum içinde çalışmalara hız verilmiştir. Sağladığı pürüzsüz yüzey sebebi ile 1980 li yıllarda özellikle çelik tabanlı malzemeler üzerine çalışmalar yapılmıştır. Magnezyumun kaplanması üzerine ciddi çalışmalar 1999 yılından sonra başlamaktadır [29].

Plazma destekli fiziksel biriktirme yönteminde kaplama için termal buharlaştırma yapılır ve magnezyum üstüne kaplama katmanları sıçratma metodu ile yüzeye

yerleştirilir. Sıçratma yapılacak hedef malzemenin yönlendirilmesi ve sıçratma güç ünitesi kaplamanın yoğunluğunu ve morfolojisini kontrol etmektedir.

Kimyasal biriktirme yöntemi inorganik ve organik bileşikli sıvılar kullanmaktadır ve gazın kaplama olarak iş parçasının veya altlığı üzerine birikmesidir. Magnezyum alaşımları çoğunlukla kromatlama, anotlama veya polimer kaplama gibi yöntemler ile korunmaktadır. Maalesef kolaylıklarına rağmen bu kaplamaların oluşturulması için toksik reaktantlar kullanılmakta ve toksik atıklar üretilmektedir. Bu sebeplerden ötürü alternatif yöntemler üzerinde çalışmalar yapılmaktadır. Kimyasal biriktirme yönteminde plazma yardımı ile daha iyi özelliklere sahip kaplamalar üretilmektedir.Artık üretmediği vekayda değer miktarda atmosferik emisyon yapması sebebi ile çevreci bir tekniktir[30].

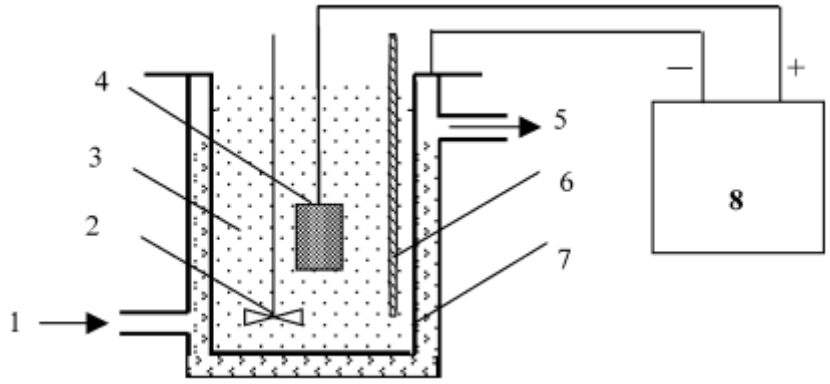
3.1 Mikro Ark Oksidasyonun (MAO) Tarihçesi

Demir dışı alaşımların korozyon direncini ve aşınma direnci arttırmak için kullanılan yöntemlerden birisi olan mikro ark oksidasyon yöntemi son zamanlarda en çok araştırılan kaplama yöntemlerinden biridir. Bu yöntem ile oluşan kaplama kristal yapıda, iyi korozyon ve aşınma direncine sahiptir. Bu özelliklerinin yanında kaplama alttaki yüzeye sıkıca bağlıdır. Ayrıca MAO prosesinde kullanılan elektrolit zayıf alkalindir ve çevre dostu bir elektrolittir. Buna rağmen alüminyum, magnezyum ve titanyum üzerine mikro ark hakkında pek çok çalışma yürütülmektedir [31].

Mikro ark oksidasyon prosesi günümüzde yaygınlaşmaya başlasa da 40 yıl önce Ukrayna ve Sovyetler Birliği'nde çalışılmaya başlanmıştır. Akademik olarak çalışılan MAO prosesi ilk olarak askeri alanda denizaltılarda kullanılmaya başlanmıştır. Bu kaplama yöntemi ile Amerikan bilim çevrelerinin tanışması ise 1970'li yıllardadır. 1980'lerin sonunda ise yöntem hakkında elde edilen bilgiler ve veriler dünyaya yayılmaya başladı. Mikro ark oksidasyon için literatürde pek çok isim kullanılmaktadır. Bunlar; kerosit, kıvılcım anodizasyon, mikro ark oksidasyon, anodik kıvılcım biriktirme, plazma elektrolitik oksidasyon en çok kullanılanlarıdır [32].

3.2 Mikro Ark Düzeneği ve Proses

Mikro ark işlemi için gerekli olan ekipmanlar elektrik güç kaynağı, kaplama için gerekli elektrolit, kaplanması istenen malzeme olarak anot, katot ve sıcaklığın kaplama kompozisyonuna zarar vermemesi için soğutma ünitesidir. İşlem düzeneği şekil 2'de gösterilmektedir. Kaplama oluşumu arzı edilen özelliklere göre hazırlanmış elektrolitin içine daldırılmış numuneye negatif voltaj, genellikle paslanmaz çelik olarak seçilen katoda pozitif voltaj verilmesi ile anot üzerinde küçük arklar oluşturulması ve metalde doğal olarak bulunan ince oksit tabakasının daha kalın ve iyi bir hale getirilmesi olarak tanımlanabilir.



Şekil 3.1 : Mikro ark oksidasyon ekipmanları (1) soğutma suyu(giriş) (2) karıştırıcı (3) elektrolit (4) anot(magnezyum alaşım) (5) soğutma suyu(çıkış) (6) termometre (7) katot(paslanmaz çelik) (8) güç kaynağı [33].

Mikro ark için seçilen elektrolitler tipik olarak karboksilik asit, permanganat, polimer ve dispersant ve buna benzer katkılar içeren silikat, alüminat, metafosfat, borat ve hidroksitlerdir. Genel olarak bazik karakterli elektrolitler tercih edilmektedir. İşlem sırasında oluşan arklar büyük ısı yaymaktadırlar. Sıcaklığın 10 ile 60 C^o tutulması gereklidir. Bunun üstü sıcaklıklarda ciddi problemler meydana gelmektedir. Bu nedenle sıcaklığı dengede tutmak için yüksek soğutma kapasitesine sahip soğutucular kullanılması zorunludur. Negatif voltajın anot üzerinden verilmesi ile malzeme üzerinde arzu edilen oksit tabaka oluşmaktadır. Uygulanan voltaj kritik bir değere ulaştıktan sonra malzeme üzerinde küçük arklar oluşmaktadır. Malzeme üzerinde oluşan mikro arkların oluşması için gereken kritik değere "dieletric breakdown" olarak isimlendirilmektedir. Bu kritik değere ulaşıldığında malzeme yüzeyinde hidroksit iyonları ile metal iyonları zıt yönlere doğru hareket ederek oksit oluşumu tekrar başlatılır. Ark oluşu için gerekli olan kritik değer elektrodun kutupsallığı,

elektrodun malzemesi ve içerisinde bulunduğu elektrolite bağlıdır ancak sıcaklık, elektrolit derişimi ve yüzey gerilimi bu değeri değiştirmemektedir. Uygulamalı ölçümü yapılamamak ile beraber teorik hesaplamalar sonucu arkların sıcaklıklarının güneşin merkezindeki sıcaklığa yakın neredeyse bin Kelvin civarındaki sıcaklıklara çıkılmaktadır.

Mikro ark oksidasyon ile beraber alüminyum, titanyum ve magnezyum alaşımları gibi toprak alkali metalleri ile valf metalleri üzerine oksit kaplama yapmayı mümkün kılmaktadır. Geleneksel anodizasyon yöntemleri ile karşılaştırılınca mikro ark yüzeylerindeki mikro sertlik değerleri, korozyon ve aşınma dirençleri daha iyi özellik göstermektedir [34].

3.3 Mikro Ark Oksidasyon İşleminin Avantaj ve Dezavantajları

Mikro ark oksidasyon teknolojisi hala gelişmekte olan bir teknoloji olması sebebi ile malzeme yüzeyinde oluşan ve büyüyen seramik filmin mekanizması ile oluşan seramik tabakanın özelliklerinin tam olarak karakterize edilmesi için pek bilimsel çalışmanın yapılması gerekmektedir. Şu ana kadar yapılan çalışmalar mikro ark oksidasyon yöntemi ile yapılan kaplamaların pek çok avantaja sahip olduğu fakat bunun yanında bazı sorunları da olduğunu göstermektedir.

Mikro ark oksidasyon işleminden önce yapılması gereken numune hazırlama işlemi diğer yöntemlere nazaran daha kolaydır. Bu sebeple ön işlem için gereken maliyet ve zaman kaybı en aza indirgenmiş olur. Ön işlem için çözelti kullanılmasına gerek olmadığından çevresel faktörü de önemlidir. Titanyum, alüminyum, magnezyum, niobyum ve zirkonyum gibi geniş bir malzeme grubu mikro ark oksidasyon işlemi ile kaplanabilmekte ve geleneksel anodik oksidasyon ile zor olan yüksek miktarda silisyum için döküm malzemeleri ve yüksek bakır içeren alüminyum alaşımlarının MAO ile kaplanması mümkündür. İşlem için gerekli olan elektrolit hazırlanması kolay, çevreye zarar vermeyen, korozof olmayan ve ucuz bir çözeltidir. MAO yu diğer anodik oksidasyon işlemlerinden ayıran bir diğer özellik ise yanma olayının görünmemesi ve diğer işlemlerde görülen kırılma dayanımında düşüş yaşanmamasıdır [35].

Mikro ark oksidasyon yönteminin sahip olduğu avantajların dışında dezavantajları da bulunmaktadır. İşlem için seçilen parametreler farklı olmakla birlikte 1000V

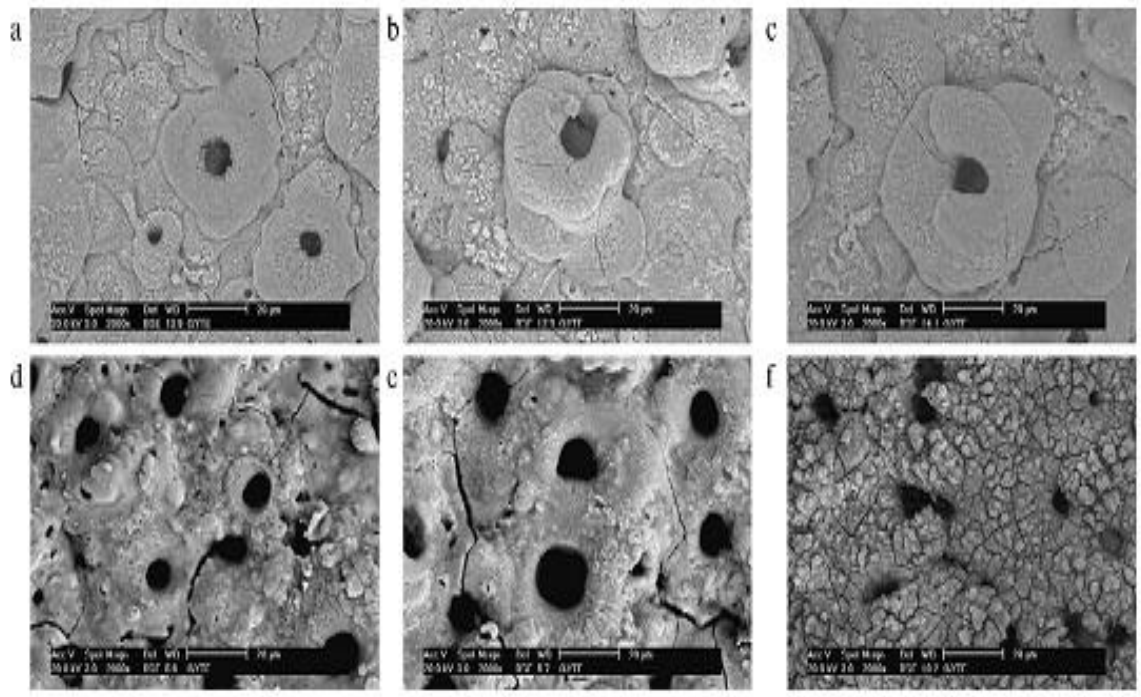
değerlerine çıkılması gerekebilmektedir. Bu durumda bu miktarda enerjiyi sağlayabilecek bir güç ünitesine ihtiyaç vardır. Enerjinin bu kadar yüksek olması malzemenin türüne ve boyutuna bağlı olarak üretim sürecinde tehlikeler oluşturmaktadır. Kullanılan enerjinin yüksekliği ayrıca kullanılan elektriği arttırdığı için geleneksel anodizasyon yöntemleri ile karşılaştırıldığında maliyeti arttırdığı için önemli bir dezavantajdır. Oluşan arkların oluşturduğu yüksek ısının giderilmesi için yüksek soğutma kapasitesine sahip soğutucunun varlığı da maliyetleri arttırmaktadır. Oluşan seramik kaplama yüzeyi pürüzlüdür ve oldukça kırılgandır. Pürüzlülük uygulama alanına göre örneğin biyomalzemeler için kemik ile uyum açısından avantaj olmasına rağmen en dış yüzeyde aşınma direnci son derece düşüktür. Aşağı katmanlara inildikçe dış yüzeyden farklı olarak sert ve aşınma direnci yüksek bir kaplama oluşmaktadır. Kaplamanın en üst kısmının kaldırılması uygulama açısından gerekli olsa da yapılacak masraflar ve harcanacak zaman açısından verimli değildir. Maliyet bakımından bu sıkıntılar uygulama alanlarını sınırlamaktadır [35].

3.4 Magnezyumun Mikro Ark Oksidasyonu

Mikro ark oksidasyon işleminde kaplamamızın kalınlığını, sertliğini, korozyon ve aşınma direncini etkileyen pek çok parametre vardır. Bunlar elektrolitin cinsi ve elektrolitteki eklenen madde derişimi, akım yoğunluğu veya kullanılan akımın doğru veya kare dalga akımı olması kaplamanın özelliklerini etkilemektedir.

Salih Durdu ve arkadaşları saf magnezyuma yaptıkları kaplama işleminde fosfat çözeltisi ile silikat çözeltisinin farklarını incelemişlerdir. 2 farklı çözelti seçilmiş, bunlar silikat ve fosfat çözeltileridir. Silikat çözeltisi için 5 g/L $Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$, 1 g/L KOHkullanılmış**,** fosfat çözeltisi içinde 5 g/L Na_3PO_4**,** 1 g/L KOH saf suya eklenerek çözeltiler hazırlanmış ve numuneler 0.060, 0.085 ve 0.140 A/cm^2 akım yoğunluklarında 60 dakika kaplanmışlardır. Karakterizasyon için mikro yapı, faz kompozisyonu akım yoğunluğunun etkisi ile ilgili incelemeler yapılmıştır. Silikat çözeltisinde kaplama kalınlıklarını akım yoğunluklarına göre sıralarsak 52µm, 66 µm,74 µm olarak ölçülmüş, fosfat çözeltisi için kaplama kalınlıkları 64 µm, 80 µm, 88 µm olarak ölçülmüştür. Fosfat çözeltisi ile yapılan MAO işleminde kaplama kalınlığı silikat çözeltisine göre daha yüksektir. XRD analizi sonucu silikat çözeltisindeki numunenin yüzeyindeki ana fazlar Mg_2SiO_4 ve MgO fazlarıdır. Fosfat çözeltisinde ise ana fazlar $Mg_3(PO_4)_2$ ve MgO fazlarıdır. SEM incelemesinde ise

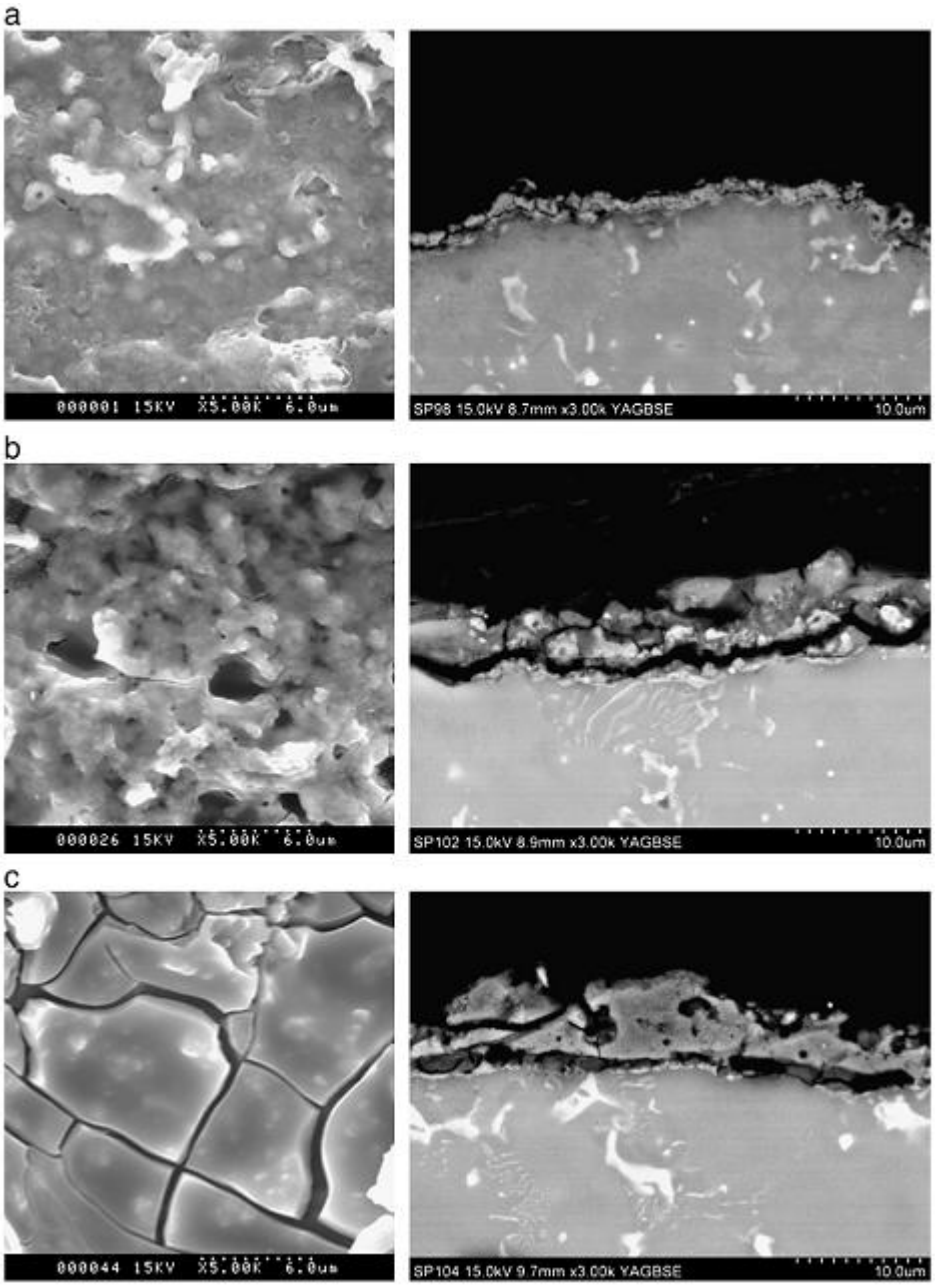
fosfatlı numunede silikatlı numuneye nazaran daha fazla por ve krater olduğu tespit edilmiştir [27].



Şekil 3.2 : Silikat çözeltisinde (a) 0.060 A/cm^2, (b) 0.085 A/cm^2, (c) 0.140 A/cm^2 akım değerlerinde ve fosfat çözeltisinde at (d)0.060 A/cm^2 (e) 0.085 A/cm^2, (f) 0.140 A/cm^2 akım değerlerinde yüzey morfolojileri[27].

Barchiche ve arkadaşları elektrolite KF ve Na_3PO_4 eklenmesinin kaplama özelliklerine etkisi araştırmaktadır. Hazırlanan ana çözelti 3M KOH, 0-1 KF, 0-0.5 Na_3PO_4 şeklindedir. Karakterizasyon çalışmaları sonucu alınan bilgiler doğrultusunda magnezyum alaşımları üzerindeki yüksek koruyucu kaplama basit galvanostatik elektriksel bölgedeçalışılırsa hızlıca büyümektedir.Banyodaki florür iyonları kıvılcımlanma süreci için gereklidir [28].

Florürce zengin oksit kaplama koruyucu özellikleri daha iyidir. Korozyon oranı ve pasivasyon akımı düşmekte fakat pasivasyon platoları çukur korozyonunu karşı iyi direnç için yeterli genişliktedir. Fosfat iyonları oksit tabakanın büyüme oranını ve kompaktlığıarttırmaktadır. Kaplama kalınlığı elektrolitik banyonun içindeki fosfat iyonu miktarı ile doğru orantılıdır. KOH/KF elektroliti içindeki fosfat iyonunun yapıştırıcı etkisi bulunmaktadır. Buna rağmen fosfatlı MAO kaplamasının korozyon direnci çok düşük bir miktarda artmıştır [28].



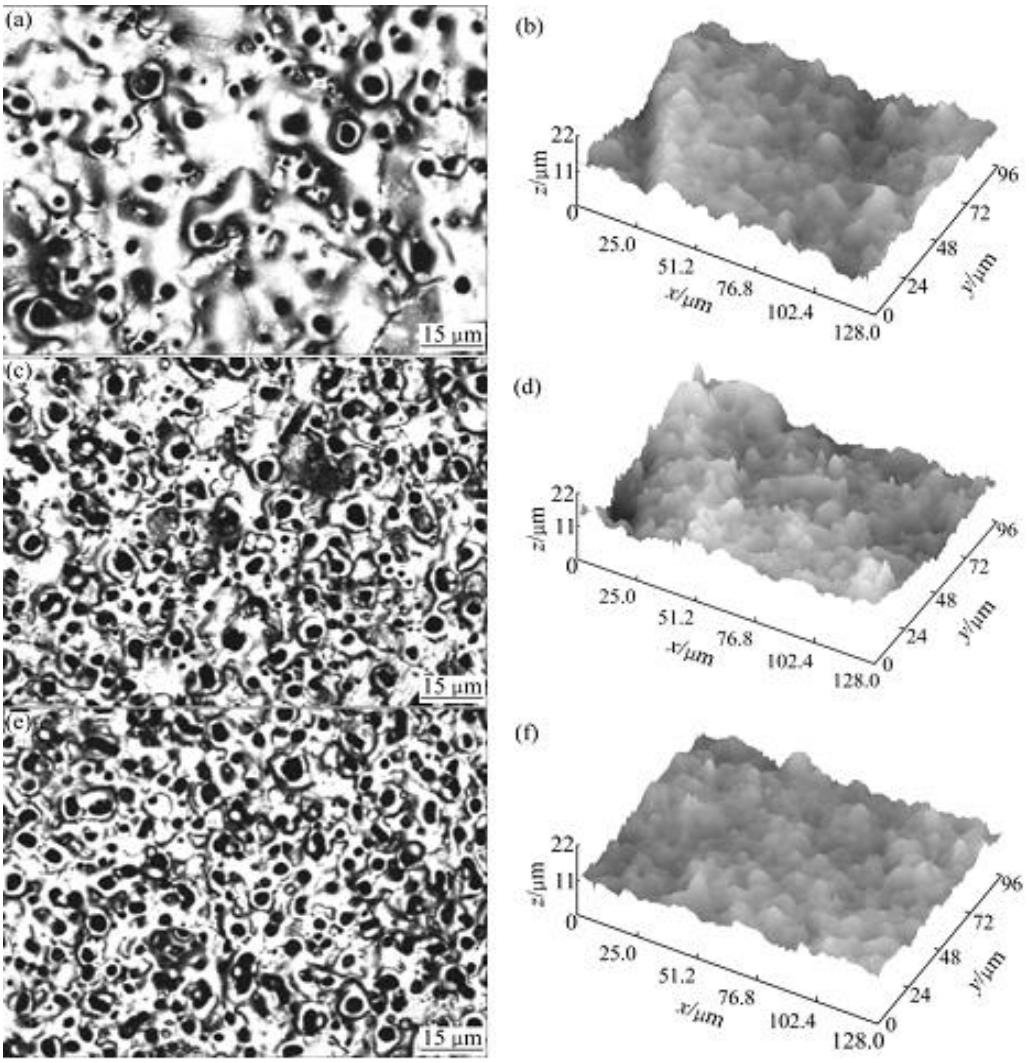
Şekil 3.3 : PEO ile anodize edilmiş yüzey(sol) ve kesitteki(sağ) SEM fotoğrafları (600 s de 10 mA cm^{-2}) farklı oranlarda Na_3PO_4 içeren ve fosfatsız KOH/KF elektroliti (a); 0.25 M Na_3PO_4 (b); 0.5 M Na_3PO_4 (c). [28].

Srinivasan ve arkadaşları yaptıkları çalışmada AM50 magnezyum alaşımını kalsiyum tabanlı alkalin elektrolitte kaplamışlar ve özellikleri incelemişlerdir. Seçilen elektrolit çözeltileri kalsiyum hidroksitin ve sodyum fosfatın farklı kütle oranlarındaki çözeltileridir. İlk çözelti 1:2.5 oranında(2 g/L $Ca(OH)_2$+ 5 g/L Na_3PO_4) diğerleri 1,5(2 g/L $Ca(OH)_2$+ 10 g/L Na_3PO_4) ve 1:7.5 (2 g/L $Ca(OH)_2$+ 15 g/L Na_3PO_4) olarak belirlenmiştir. Akım yoğunlukları eşit olacak şekilde numuneler kaplanmıştır.

SEM fotoğrafları incelendiğinde yüzeylerinde çok sayıda 1-15 μm boyutlarında porlar bulunmaktadır. 3. Çözeltide sayıca diğer numunelerle karşılaştırıldığında daha az sayıda por bulunmaktadır. Kaplama kalınlıkları incelendiğinde 3. Elektrolitteki numunenin kaplama kalınlığı daha yüksektir. Bunun temel sebebi çözeltinin elektriksel iletkenliğinin diğer 2 çözeltiden daha yüksek olmasıdır. Korozyon direnci incelendiğinde 3. numunede çok sayıda mikro çatlak olması sebebi ile kalınlığı yüksek olmasına rağmen korozyon direnci olarak 2. numuneden biraz daha düşüktür. Ca eklenmiş elektrolit ile üretilen kaplama magnezyumun biyomalzemeler için kullanılabilir olduğunu göstermektedir [36].

Magnezyumun mikro ark sonucu kaplamaların özelliklerini etkileyen bir diğer parametre elektriksel parametrelerdir. Akım yoğunluğu mikro yapıyı ve özellikleri etkileyen en önemli parametre olmasına rağmen hakkında pek çalışma yoktur. Yang ve arkadaşları yaptıkları çalışmada magnezyum alaşımlarının mikro ark sonucu kaplama özelliklerinin akım yoğunluğu ile değişimini incelemişlerdir. Kaplama malzemesi olarak AZ91D alaşımını seçmişlerdir. Elektrolit olarak alkalin çözelti tercih edilmiştir. Çözelti içerisinde 15 g/L Na_2SiO_3 ve 3 g/L NaOH bulunmaktadır. Elektrolit sıcaklığı 20-30 C^o 'dir. Uygulanacak akım yoğunlukları 3, 4, 5 A/dm^2 dir. Mikro ark işlemi 3 basamakta gerçekleşmektedir. İlk olarak deşarj kanalları düşük iletkenliğe sahip oksit tabakayı kırmak için biçimlenirler ve altıklık malzemedeki alaşım elementleri eriyip kanallardan akmaya başlar. Ardından alaşım elementleri elektrolitteki elementler ile tepkime verir ve oksitlenir. Oksitlenen malzeme kaplama yüzeyine fışkırtılır ve elektrolit tarafından soğutulur. Bu proses kaplama süresince tekrarlanır ve kaplama kalınlığımız sürekli artar. Kaplamanın özellikleri ve morfolojisi bu oksidasyon işlemine bağlıdır. Yüzey incelendiğinde akım yoğunluğunun artması ile birlikte poroz sayısı artmış fakat oluşan dairesel porların çapları azalmıştır [37].

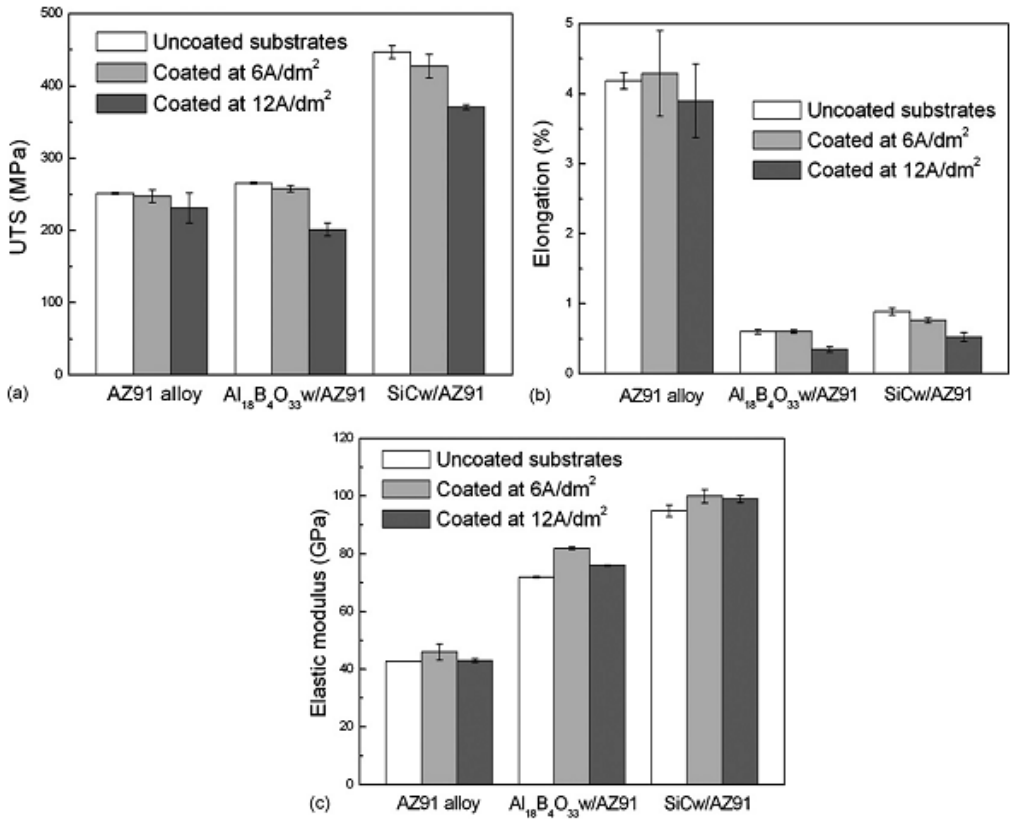
Yüzey pürüzlülüğü akım yoğunluğunun artması ile ters orantılı olarak azalmaktadır. Yüzey morfolojisindeki farklılığı akım yoğunluğu ile direk etkilidir ve akım yoğunluğu da uygulanan voltaj değerine bağlıdır. Uygulanan enerjinin yüksek olması mikro porların kaynaşmasını sağlamaktadır. Faz kompozisyonuna baktığımız zaman $MgAl_2O_4$ fazının varlığı $5A/dm^2$ akım yoğunluğu ile üretilen numunede en yüksektir. Korozyon dirençleri karşılaştırıldığında $5A/dm^2$ lik numunede en iyi korozyon direnci görülmektedir [37].



Şekil 3.4 : Yüzeyin ClSM görüntüleri ve farklı akım yoğunluklarında uygun görüntüleri: (a), (b) 3 A/dm2; (c), (d) 4 A/dm2; (e), (f) 5 A/dm2 [37].

Wu ve arkadaşları yaptıları çalışmada magnezyum alaşımlar ve kompozitler üzerine mikro ark oksidasyon ile kaplama yapıldıktan sonra mekanik özelliklerde ki değişimi incelemişlerdir. Test edilen veriler çekme gerilimi, uzama ve elastisite modülüdür. MAO işlemi sırasında yüzeyde oluşan deşarj kanalları işlem sonunda yapısal hatalar ve büyük porozlar olarak kendini göstermekte ve mekanik özellikleri belirleyici bir rol almaktadır. Çalışmada altlık malzemesi olarak Mg–9%Al–0.9%Zn kompozisyonuna sahip AZ91 alaşımı, hacimce %22 oranında $Al_{18}B_4 O_{33}$ takviyeli AZ91 kompoziti ve %22 hacimli β-SiC partikülü ile takviye edilmiş AZ91 kompoziti kullanılmıştır. Numunelere 2 farklı akım yoğunluğu uygulanarak akım yoğunluğunun mekanik özelliklere etkiside araştırılmıştır. Kullanılan akım yoğunlukları $6A/dm^2$ ve $12A/dm^2$ dir.

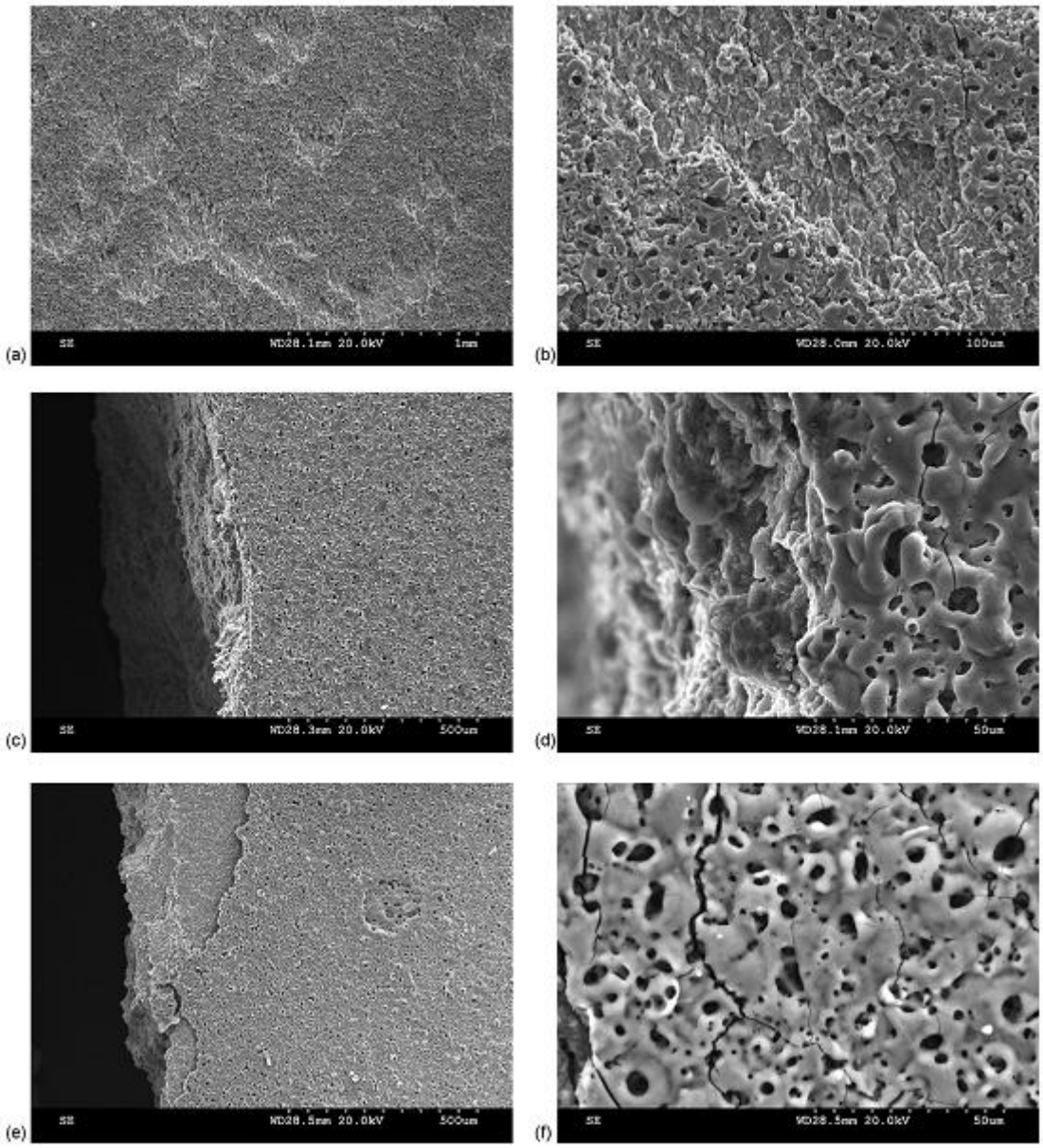
Şekil 3.5'degörüldüğü gibi 6A/dm^2 akım yoğunluğu uygulanan numuneler ile kaplanmamış numuneler arasındaki uzama ve çekme gerilmesi değerleri çok zor değişmiş ya da çok düşük miktarda azalmışlardır. Akım yoğunluğunun artması ile beraber her üç çeşit numunede de çekme mukavemeti ve uzama değerleri işlemsiz ve akım yoğunluğu düşük olan numunelere göre son derece düşüktür. Düşük akım yoğunluğu ile kaplanan numunelerde özellikle $Al_{18}B_4O_{33}$ katkılı numunede elastisite modülünün arttığı gözlenmiştir [38].



Şekil 3.5 : Test numulerine uygulanan testler sonucu ölçülen çekme gerilmesi, uzama ve elastisite modülü değerleri[38].

Şekil 3.6. SEM görüntüleri incelenerek yüzey morfolojisi hakkında incelemeler yapılmıştır. Çekme testi sırasında AZ91 üzerindeki kaplama sökülmemiştir. Bunun sebebi kaplama ile altlık arasındaki yüksek bağdır. Fakat kaplama düzensiz olarak dağılmıştır. Bunun sebebi seramik kaplama ile altlık arasındaki büyük plastisite farkıdır. Kaplamada mikro çatlaklar oluşmuştur. Görüntülerden $Al_{18}B_4O_{33}$ kompozit kaplamanın çekme testinden sonra zorlukla yok edildiği görülmektedir. Ayrıca kaplama zarar vermesi beklenen kırılma yerindeki mikro çatlaklarda beklenen olumsuz etkiyi yaratmamıştır. Fakat SiC'lü AZ91 alaşımında çekme testi sonucu bazı hasarlar görünmektedir. Bunun sebebinin seramik kaplama ile altlık arasındaki bağın

daha zayıf olduğu tahmin edilmektedir. Kaplamadaki pek çok çatlak kırık etrafında oluşmaktadır [38].



Şekil 3.6 : Çekme testi sonrası 12 A/dm^2 akım yoğunluğu uygulanan a ve b AZ91 alaşımı, (c ve d) $Al_{18}B_4O_{33}w$/AZ91 kompoziti ve e ve f SiCw/AZ91 numunelerinin yüzey morfolojisi[38].

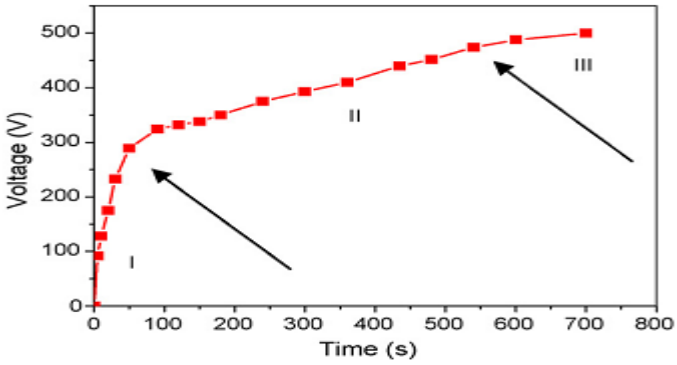
Zhang ve arkadaşları 2007 yılında yaptıkları çalışmada elektrik parametrelerinden voltaj, akım yoğunluğu, frekans ve çevrim döngüsü parametrelerini özellikler üzerindeki etkisi incelenmiştir. Çalışmada AZ91HD alaşımı kullanılmıştır. Önceki çalışmalarda sadece pozitif kutupta çalışmanın çift kutuplu(negatif ve pozitif kutuplu) çalışmaya kıyasla daha yüksek korozyon direnci sağladığı görüldüğü için çalışmada tek kutuplu çalışılmıştır [39].

Elektrolit olarak hidroflorik asit, fosforik asit, borik asit ve pH değerini 7 seviyesine çıkarmak için amonyak kullanılmıştır.

Korozyon deneyi tuz sprey deneyi ile yapılmıştır. Yapılan testler sonucu 400 Hz frekansta, %35 çevrim döngüsünde ve akım yoğunluğunun 20 mA/cm^2 olan numune ile 600 Hz frekansta, %15 çevrim döngüsünde ve akım yoğunluğunun 40 mA/cm^2 şartlarında üretilen kaplamaların en yüksek korozyon direncine sahip olduğu görülmüştür. Korozyon farkları dikkate alındığında en korozyon direncini etkileyen parametrenin sıralaması final voltajı>frekans>çevrim döngüsü>akım yoğunluğu şeklindedir. Korozyon direnci için optimum değerler olarak frekans için 600 Hz, çevrim döngüsü olarak %5 veya %15, voltaj olarak 440 ve akım yoğunluğu olarak $20A/dm^2$ olarak belirlenmiştir. Ayrıca parametrelere bağlı olarak kaplama kalınlığındaki artış hesaplandığında parametre etkisinin büyükten küçüğe doğru sıralaması final voltajı, akım yoğunluğu, çevrim döngüsü ve frekans şeklindedir.

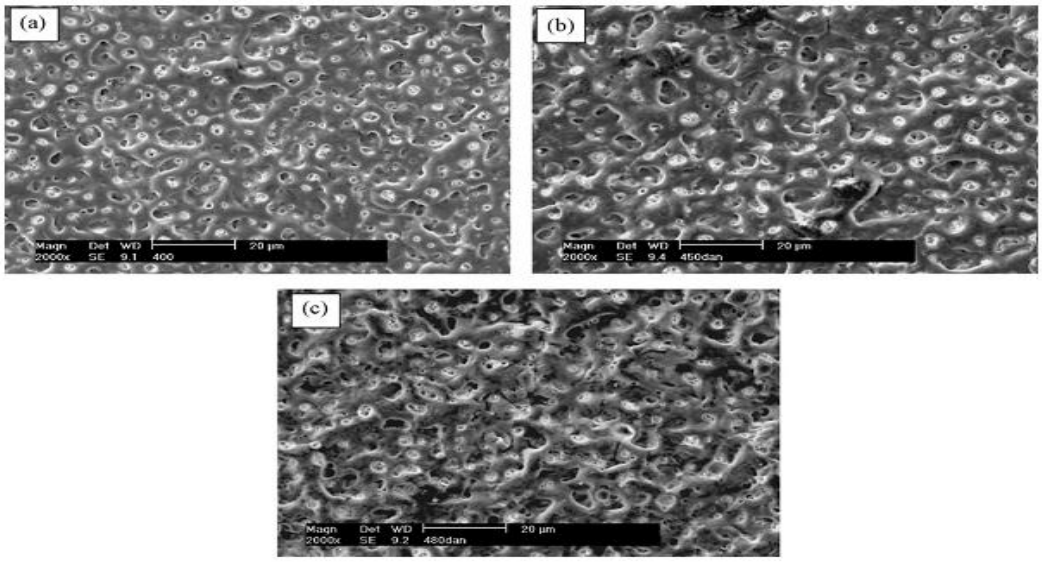
Çalışma voltajı anotlanma süresi ile birlikte artar. Voltaj-akım ilişkisi şekil3.7 deki gibidir ve 3 bölgeye ayrılmıştır. Çalışma voltajının 250V'un altında olduğu voltaj çok hızlı artar ve yüzeyde gaz belirmeye başlar. Bu kısım ilk bölgedir. 250V voltaj değerine ulaşıldıktan sonra yüzeyde küçük yoğun parlamalar belirmektedir, buraya 2. Anotlanma bölgesi denilmektedir. Bu bölgenin başında kıvılcımlar kolayca gözlenebilir bunun sebebi bu andaki ince anodik kaplama olarak tahmin edilmektedir. Ayrıca oksijen gelişimi bu evrede son derece kuvvetlidir. Anotlama süresinin uzunluğu ile beraber anodik kaplama kalınlaşır, kıvılcımların ömrü uzadıkça uzar ve hızlı gelişen gaz gelişimi yavaşlamaya doğru döner. Ek olarak özellikle aydınlık zamanlarda kıvılcımlar gözle gözlenmesi daha zor hale dönüşür. Çalışma voltajı 450 V seviyesine geldikten sonra anodizasyon 3. Evreye girmiş olur. Kıvılcımların sayısı azalmak, yüksek ses yayılmakta ve renkleri numune yüzeyinin rengi sıcaklık varyasyonlarına sarıdan beyaza doğru değişmektedir. Gaz gelişimi hızlanmaya başlar ve baloncuklar bütün yüzeyi kaplar. Bu evrede voltaj yaklaşık 0.2 Vs^{-1} gibi düşük bir hızla artar.

Voltajın etkisi araştırılırken diğer bütün parametreler sabit tutulmaktadır. 400, 440 ve 480 V değerlerinin yüzey morfolojileri şekil 3.8 görülmektedir. Kaplamanın porozitesi artarken porların büyüklükleri de artmakta, porlar arası mesafe azalmaktadır. Şekil 3.8 incelemesinde por boyutları karşılaştırıldığında 440 V'luk anodik kaplamanın 400 V a göre daha büyük olduğu görülmektedir.



Şekil 3.7 : Optimum proses parametrelerinde zamanla birlikte voltaj dönüşümleri Frekans 600 Hz, çevrim döngüsü 15%, akım yoğunluğu 20 mA cm ve son voltaj 440 V. [39].

Porlar arası mesafeler karşılaştırıldığında en kısa por mesafesine sahip anodik kaplamanın 480V'luk numene olduğu saptanmıştır. Porozite artışı final voltajındaki artış ile beraber artmaktadır.



Şekil 3.8 : 3 voltaj değerinde AZ91HP alaşımının anodizasyon sonrası yüzey morfolojileri(a) 400 V, (b) 440 V and (c) 480 V frekansı 600 Hz, çevrim döngüsü ve akım yoğunluğu 20mA/cm^2[39].

4.DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada kullanılan AZ91D alaşımının kimyasal bileşim aralığı Çizelge 4.1'de verilmiştir. Bu alaşıma %2, %4 ve %8 oranlarında ve 32µm boyutlarında olan silisyum karbür partikülleri ilave edilerek döküm yoluyla üretilmiştir. Çalışma kapsamında AZ91D ve kompozit AZ91D alaşımlarına mikro ark oksidasyon işlemi uygulanmıştır.

Çizelge 3.1 : AZ91D kalite magnezyum alaşımının kimyasal bileşim aralığı.

Kimyasal bileşim, % ağ.						
Al	Cu	Mn	Ni	Si	Zn	Mg
8.30 - 9.70	maks. 0.10	min. 0.13	maks.0.030	maks. 0.50	0.35 - 1.0	Kalan

4.1 Mikro Ark Oksidasyon İşlemi

Mikro ark oksidasyon işlemlerinde, 30 kW kapasiteli güç kaynağına sahip bir mikro ark oksidasyon ünitesi kullanılmıştır. Mikro ark oksidasyon cihazında, pozitif ve negatif voltaj ve akım ile bunların uygulanma süreleri değiştirilebilmektedir.

İşlem öncesi, 10 mm çapında ve 5 mm yüksekliğinde hazırlanan numuneler, 500-1200 grid arasındaki SiC zımparalarla zımparalanmış, daha sonra ultrasonik banyoda saf su ve aseton ile yıkanarak temizlenmiş ve işleme hazır hale getirilmiştir.

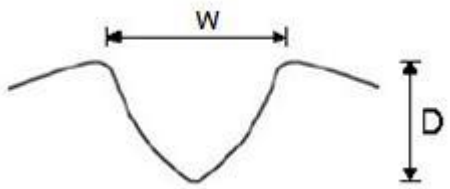
Mikro ark oksidasyon işlemi, farklı pozitif/negatif voltaj ve akım değerlerinde, KOH, KF, Na_2SiO_3 esaslı bir elektrolit kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elektrolitin işlem başlangıcında iletkenlik ve pH değerleri ölçülmüş ve sırası ile 13 mS/m ve 12,5 olarak belirlenmiştir. Elektrolit sıcaklığı tüm işlem süresince 30°C'nin altında tutulmuştur. Deneylerde voltajların uygulanma süreleri (vuruş süreleri) t^+, 200 µs ve t^-, 200 µs olarak, pozitif ve negatif dalga arasındaki bekleme süresi ($t^{nötr}$) 800 µs olarak uygulanmıştır. Voltaj kontrollü deneylerde uygulanan pozitif voltaj değeri 400V ve negatif voltaj değeri ise 80V olarak belirlenmiştir. Mikro ark oksidasyon işlemi için seçilen süre 15 dakikadır.

4.2 Morfoloji Ve Yapısal Karakterizasyon Çalışmaları

Mikro ark oksidasyon işlemleri sonrasında numune yüzeylerinin morfolojik ve yapısal karakterizasyonu, EDS donanımlı HITACHI TM-1000 masaüstü dijital mikroskop kullanılarak yapılan yüzey ve kesit incelemelerinin yanı sıra X ışını difraksiyon (XRD) analizi, yüzey pürüzlülüğü ve kalınlık ölçümlerini içermektedir. X–ışını difraksiyonu (XRD) analizi, CuKα tüp kullanan GBC MMA 027 model X-ışını difraktometresinde 28.5 mA, 35 kV güç değerlerinde ve numune yüzeyinin 0.2°'lik artışlarla 2Θ = 20 – 90º arasında taranmasıyla gerçekleştirilmiştir. Yüzey pürüzlülüğü ölçümleri, Veeco Dectac 6000M marka profilometrede 5 mg yük altında, numune yüzeylerinde 5000 µm mesafede tarama yapılarak gerçekleştirilmiştir. Mikro ark oksidasyon işlemi sonucu elde edilen kaplamaların kalınlığı, girdap akımları (Eddy current) prensibine göre çalışan Fischer Dualscope MP20E-S marka kaplama kalınlığı ölçüm cihazı ile yapılmış ve kesit incelemeleri ile de görsel olarak desteklenmiştir.

4.3 Aşınma Deneyleri

Mikro ark oksidasyon işlemiyle numune yüzeylerinde oluşturulan tabakaların aşınma deneyleri, karşıt hareketli aşınma (reciprocating wear) prensibine göre çalışan Tribotech marka aşınma cihazı kullanılarak kuru ortamda yapılmıştır. Deney öncesi MAO uygulanmış numunelerin yüzeyindeki düşük yoğunluklu tabakanın giderilmesi amacıyla, yüzeylere parlatma işlemi uygulanmıştır. Aşınma deneylerinde aşındırıcı olarak 6 mm çapında alumina bilya kullanılmıştır. Deneyler 8 N yük altında ve 2 mm/s kayma hızında yapılmış, karşıt hareket genliği 2 mm, toplam kayma mesafesi 10000 mm olarak uygulanmıştır. Aşınma deneylerinin sonrasında numunelerin aşınma yüzeyleri ve bilya yüzeyleri optik mikroskop ve masaüstü dijital mikroskop kullanılarak incelenmiştir. Aşınma direncinin bir ölçüsü olarak aşınma iz hacmini belirlemek amacıyla numune yüzeyindeki aşınma izinin genişlik (W) ve derinliği (D), Veeco Dektak 6000M marka profilometre ile ölçülmüş ve aşınma iz hacmi Eşitlik (5.1) ile hesaplanmıştır.



Şekil 3.9 : Aşınma iz profilinin şematik gösterimi.

$$A = \frac{\pi}{4} W.D \qquad \textbf{(4.1)}$$

Eşitlik (4.1)'de

A: Aşınma iz hacmi,

W: Aşınma izinin genişliği,

D: Aşınma izinin derinliği olarak tanımlanmıştır.

4.4 Korozyon Deneyleri

Elektrokimyasal polarizasyon ölçümleri için Solartron SI 1287 Electrochemical Interface cihazı kullanılmıştır. Deneyler %3.5 NaCI çözeltisinde, platinin karşıt elektrot, referans elektrot olarak doygun kalomel elektrot (SCE) kullanılmakta ve numunenin çalışan elektrot olduğu üç elektrotlu bir hücrede gerçekleştirilmiştir. Denge potansiyeline (E_{kor}) ulaştıktan sonra potansiyodinamik polarizasyon eğrileri, -0.5 V'dan 1.5 V'a kadar $1 mVs^{-1}$ tarama aralığında katodikten anodik yöne doğru kaydedilmiştir.

5. DENEYSEL SONUÇLAR VE İRDELEME

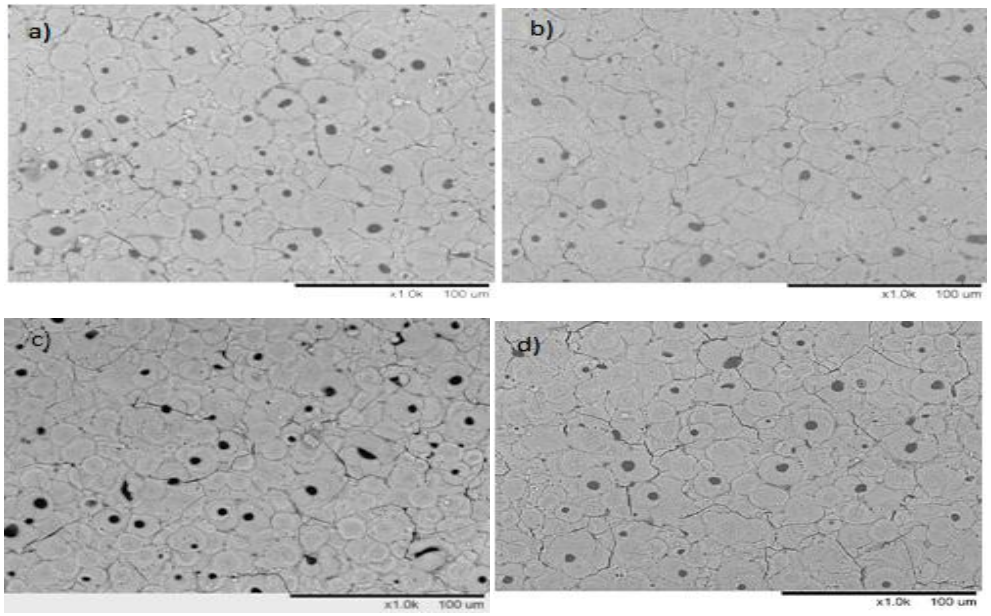
Bu bölümde AZ91D alaşımı içerisinde farklı yüzdelerde SiC partikülleri bulunan numunelerin yüzeylerinde mikro ark oksidasyon işlemi ile oluşturulan kaplamaların morfolojik ve yapısal karakterizasyon incelemeleri ile aşınma ve korozyon deneylerine ait sonuçlar verilerek SiC partiküllerinin farklı yüzdelerinin kaplama üzerindeki etkileri irdelenmiştir.

5.1 Morfolojik ve Yapısal Karakterizasyon Çalışmaları

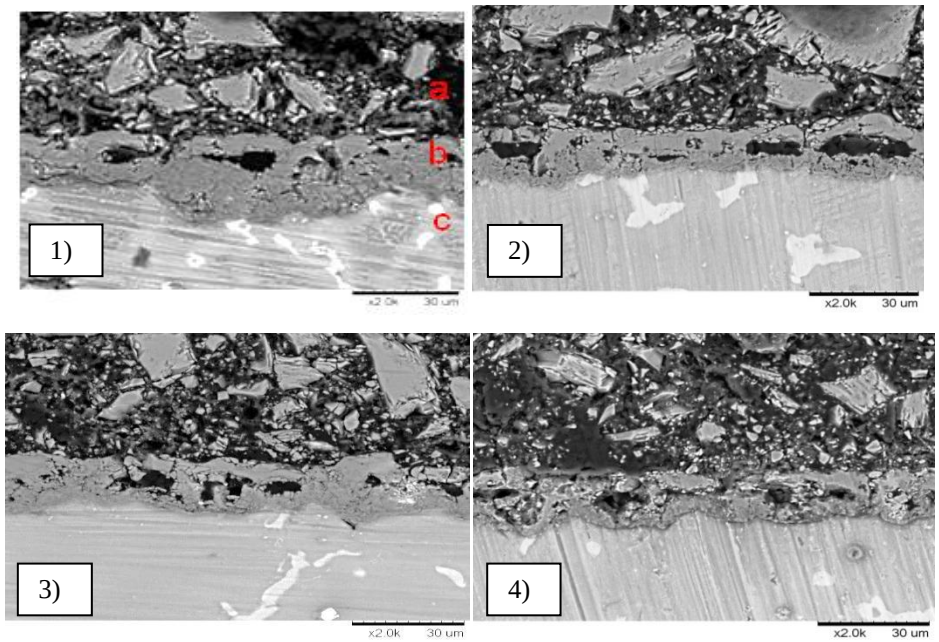
Şekil 5.1'de +400 / -80 V değerlerinde mikro ark oksidasyon işlemleri uygulanan katkısız AZ91D, %2, %4 ve %8 SiC katkılı numunelerinin yüzeylerine ait SEM görüntüleri verilmiştir. Mikro ark oksidasyon işlem uygulanan numunelerin yüzeylerinde oluşan kaplama tabakasındaki porların küresel olduğu ve homojen dağılım gösterdiği görülmektedir. Yüzeyler üzerinde homojen dağılım gösteren çatlaklar bulunmaktadır. Çatlakların uzunlukları yaklaşık 10-50 μm değerlerindedir. Oluşan bu çatlaklar genellikle porları kesmektedir. Mikro ark oksidasyon işlemi süresince porların büyümesi kaplama içinde iç gerilmeler yaratmıştır ve bu nedenle porlar üzerinden geçen çatlaklarda oluşmuştur. Yüzeyde SiC partiküllerine rastlanmamıştır bunun nedeni olarak oksitlenmeyen SiC partiküllerinin oksit kaplama içerinde gömülmüş olması gösterilebilir. Altlık malzemedeki SiC partiküllerinin artan oranı porların büyüklüğünde bir değişiklik yaratmamıştır. Bütün numunelerde porların yaklaşık çapları 3-10 μm civarındadır.

Şekil 5.2'de mikro ark oksidasyon işlemleri uygulanan katkısız AZ91D, %2, %4 ve %8 SiC katkılı numunelerinin kesitten alınan SEM görüntüleri verilmiştir. Kaplamaların kalınlığı 15-25 μm aralığında değişim göstermektedir. SiC partiküllerinin oluşan kaplama kalınlığına herhangi bir olumlu veya olumsuz etkisi belirlenememiştir. Kesitten alınan SEM görüntüleri kaplamanın içerisinde 5-6 μm genişliğinde yer yer 20 μm'a ulaşan boşluklar göstermiştir. Bu boşluklar oluşan porların kaplama içerisinde yarattığı ark boşlukları olmaktadır. Kaplama içerisinde altlık malzeme üzerinde yaklaşık 8-10 μm kalınlığında daha kompakt ve sıkı

bağlanmış alt oksit katmanı bulunmaktadır. Alt oksit katmanı üstünde ise kısmen çatlaklar içeren üst oksit katmanı oluşmuştur.



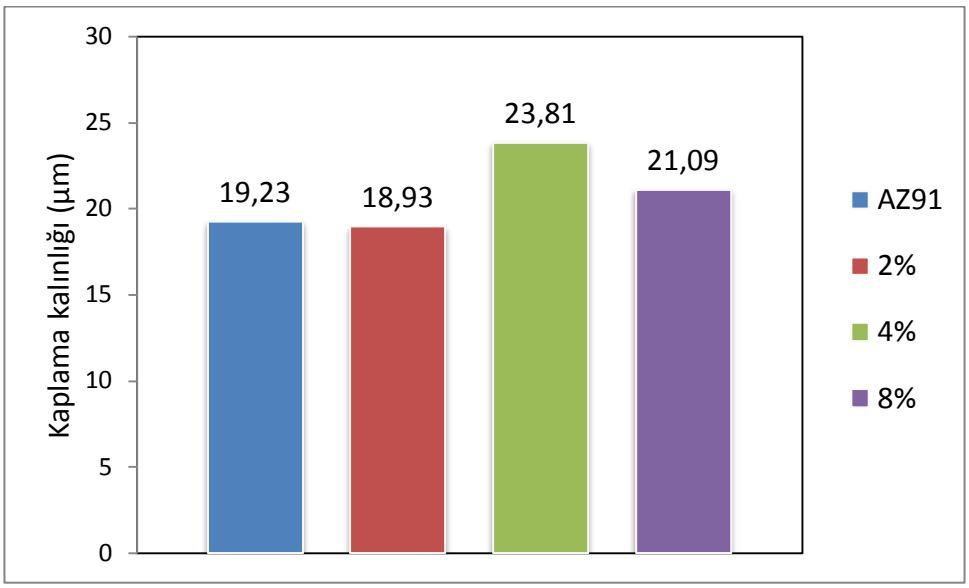
Şekil 5.1 : MAO işlemi uygulanmış a)AZ91D b) %2 c)%4 d) %8 SiC takviyeli AZ91D numunelerin yüzeylerine ait SEM görüntüleri.



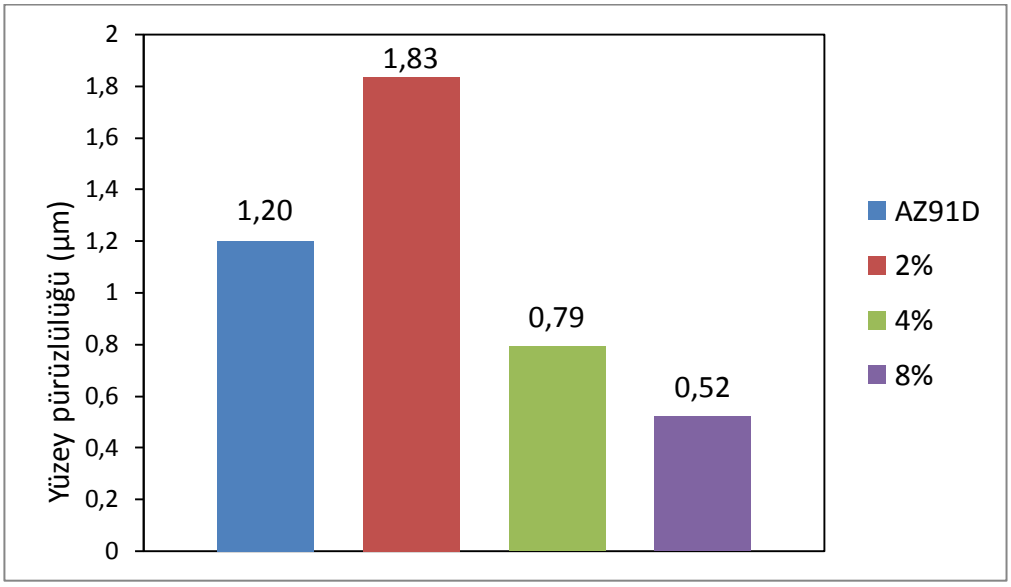
Şekil 5.2 : MAO işlemi uygulanmış 1) AZ91D, 2) %2 3) %4 4) %8 SiC takviyeli numunelerin kesitten SEM görüntüleri a) Bakalit b) Kaplama c) Altlık.

Kaplama kalınlık ve pürüzlülük değerleri sırası ile şekil 5.3 ve şekil 5.4 de verilmiştir. Kaplama kalınlıkları 19 ve 24 µm kalınlığında olup, SiC partiküllerinin

varlığı kaplama kalınlığı kayda değer oranda değiştirmemiştir. Pürüzlülük değerleri incelendiğinde SiC partikülleri pürüzlülük değerlerini arttırmaktadır.



Şekil 5.3 : MAO işlemi uygulanan numunelerin kaplama kalınlık değerleri.



Şekil 5.4 : Mikro ark oksidasyon işlemi sonrası yüzey pürüzlük değerleri.

Pürüzlülük değerleri incelendiğinde %2 SiC takviyeli alaşımın pürüzlülük değerleri en yüksektir. %2'den sonraki SiC artışı numunenin pürüzlülük değerlerini düşürmektedir. Ağırlıkça %4 ve %8 SiC takviyeli alaşımların pürüzlülük değerleri takviyesiz AZ91D alaşımından düşüktür.

Mikro ark Oksidasyon sonrası numunelerin XRD sonuçları incelendiğinde MgO fazının ağırlıkta olduğu görülmektedir. Ayrıca Mg ve Mg_2SiO_4 fazları görülmektedir.

Xue ve arkadaşları [40], SiC_p/AZ31 olan numunelerinin kaplanmış ve kaplanmamış hallerinin XRD sonuçlarını almışlardır. Kaplamanın ana yapısı MgO'den oluşmaktadır. 80μm luk kaplamada düşük oranda Mg_2SiO_4, MgF_2, $Mg_3(PO_4)_2$ pikleri de bulunmaktadır. 30 μm'luk kaplamada da bu bileşimlerin pikleri bulunmakta fakat MgO piklerine nazaran çok düşük olmaları sebebi ile gösterilmemektedirler. MgF_2, $Mg_3(PO_4)_2$ bileşimleri flor ve fosfat iyonları elektrolitten gelerek kaplamayı oluşturmaktadır. Yapı da bulunan Mg_2SiO_4 bileşimindeki Si elementleri SiC partiküllerinin oksitlenmesi sonucu gelmektedir.

Bu çalışmada elde edilen fazlar MgO, Mg, Mg_2SiO_4, MgF_2, SiC'dür. SiC pikleri kompozitlerde görülmektedir. XRD analizi sonucu görülen Mg piklerinin nedeni X-ışınlarının kaplamadan daha derinlere nüfuz etmesidir. MgO bileşiminin oluşum reaksiyonu (6.1) deki gibidir. [42]

$$Mg^{2+} + O^{2-} \longrightarrow MgO \qquad \textbf{(6.1)}$$

XRD sonuçlarındaki Mg_2SiO_4 yapısı, elektrolitten film bölgesine SiO_4^{4-} iyonunun geçtiğini göstermektedir. Sodyum silikat sulu çözeltilerde hidrolize olması kolaydır ve $Si(OH)_4$ formuna geçer. Ayrıca oksidasyon işlemi ile oluşan yüksek ısıdan dolayı oluşan $Si(OH)_4$ Reaksiyon (6.2) ve (6.3)'deki gibi dehidrasyona uğrayarak SiO_2 oluşur.[42]

$$4H_2O + SiO_4^{4-} \longrightarrow Si(OH)_4 + 4OH^- \qquad \textbf{(6.2)}$$

$$Si(OH)_4 + Si(OH)_4 \longrightarrow xSiO_2 + yH_2O \qquad \textbf{(6.3)}$$

$Si(OH)_4$ iyonlarının birbirleri ile tepkimesinin dışında yüksek sıcaklık ve elektrik alan etkisi ile beraber SiO_4^{-4} iyonu oksijen ile direk tepkimeye girerek reaksiyon (6.4) şeklinde gerçekleşmektedir.[42]

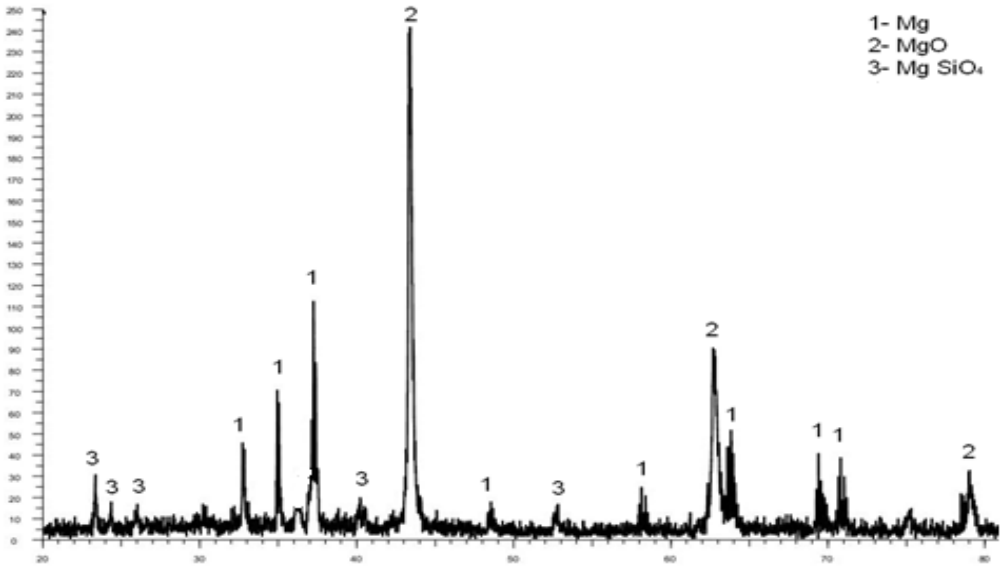
$$SiO_4^{4-} \longrightarrow SiO_2 + O_2 + 4e^- \qquad \textbf{(6.4)}$$

MAO işlemi sonucu oluşan yüksek sıcaklık sebebi ile oluşan deşarj kanallarının içinde erimiş halde MgO ve SiO_2 fazları bulunmaktadır. SiO_2 ve MgO bileşimleri

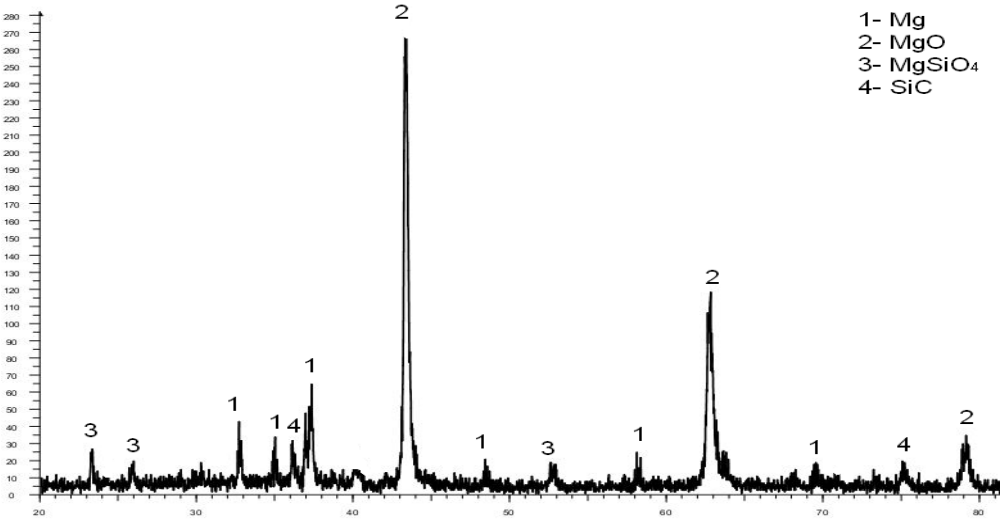
yüksek sıcaklık ile beraber reaksiyon (6.5) de ki gibi Mg_2SiO_4 yapısını oluşturabilmektedir.[42]

$$SiO_2 + MgO \longrightarrow Mg_2SiO_4 \qquad \textbf{(6.5)}$$

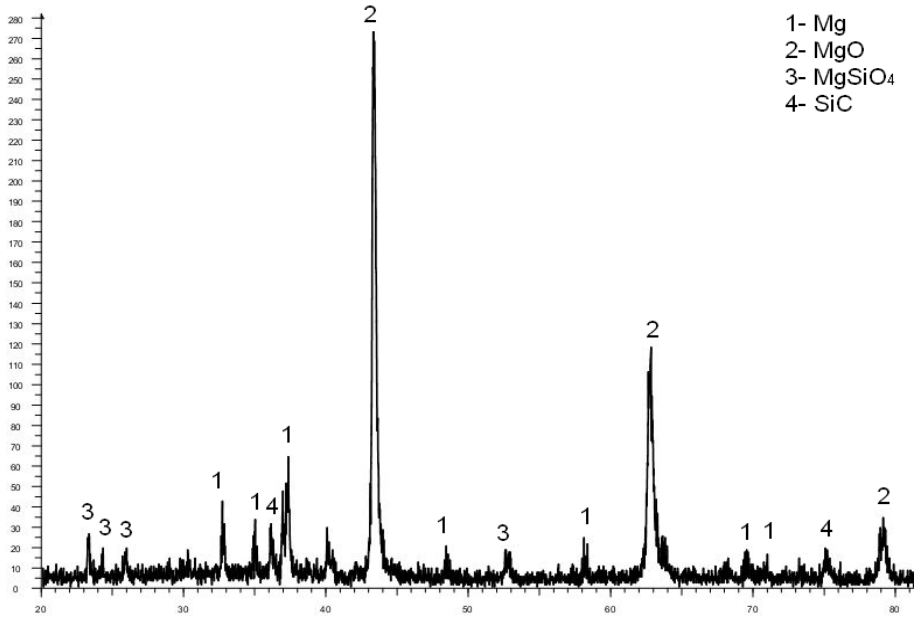
AZ91D, %2, %4 ve %8 SiC takviyeli numunelerin XRD sonuçları sırası ile şekil 5.5, 5.6, 5.7 ve 5.8'da verilmiştir.



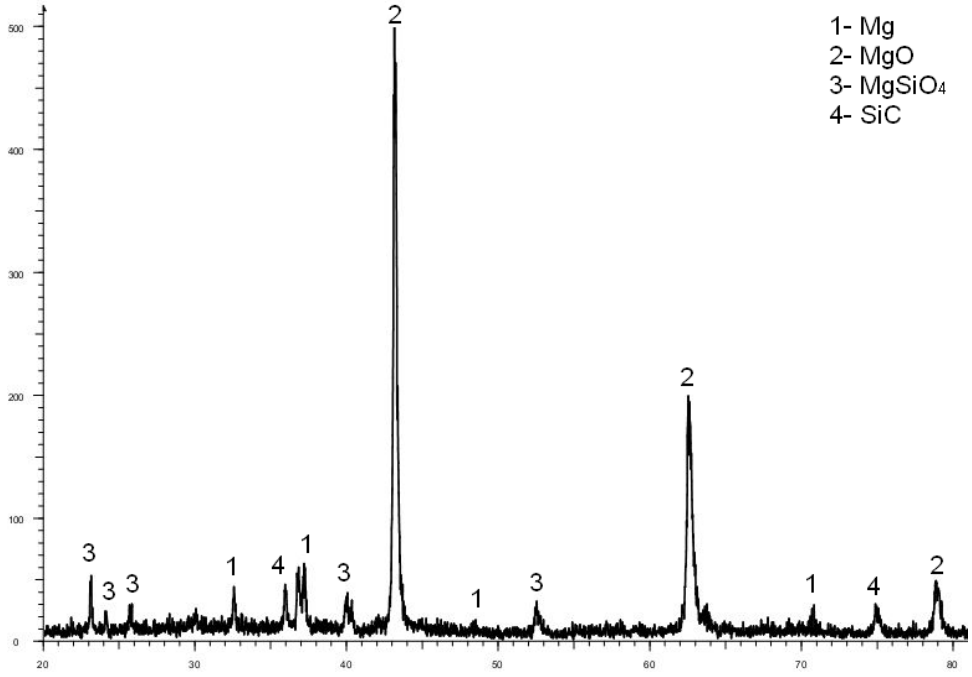
Şekil 5.5 :MAO işlemi uygulanmış AZ91D numunesinin XRD analizi.



Şekil 5.6 : MAO işlemi uygulanmış %2 SiC takviyeli AZ91D numunesinin XRD analizi.



Şekil 5.7 : MAO işlemi uygulanmış %4 SiC takviyeli AZ91D numunesinin XRD analizi.



Şekil 5.8 : MAO işlemi uygulanmış %8 SiC takviyeli AZ91D numunesinin XRD analizi.

Mikro ark oksidasyon işlemi sonrasında elde edilen kaplamaların elemental kompozisyonu incelemek için numune yüzeylerinden 3000x büyütmede EDS analizleri yapılmıştır. SiC takviyesiz, %2, %4, %8 SiC takviyeli AZ91D alaşımının mikro ark işlemi sonucu oluşan kaplamalarının EDS analizleri Çizelge 5.1'de verilmiştir.

Çizelge 5.1. MAO işlemi sonucu EDS analizleri.

Element	Magnezyum	Alüminyum	Silisyum
AZ91D	69.8	6.7	23.5
AZ91D+%2 SiC	75.8	5.5	18.7
AZ91D+%4 SiC	73.7	6.1	20.2
AZ91D+%8 SiC	69.5	6.4	24.0

Kaplama üzerinden alınan EDS analizleri sonucu magnezyumun elemental kompozisyonu %69 ile %76 arası, alüminyumun %5 ile %7 arası, silisyumun % 18 ile %24 arası değişmektedir. EDS analizleri sonucu yüksek yüzdelerdeki silisyum miktarı ile XRD analizi sonucu Mg_2SiO_4 fazlarının kuvvetli olması birbirini doğrulamaktadır.

5.2 Elektrokimyasal Korozyon Testi

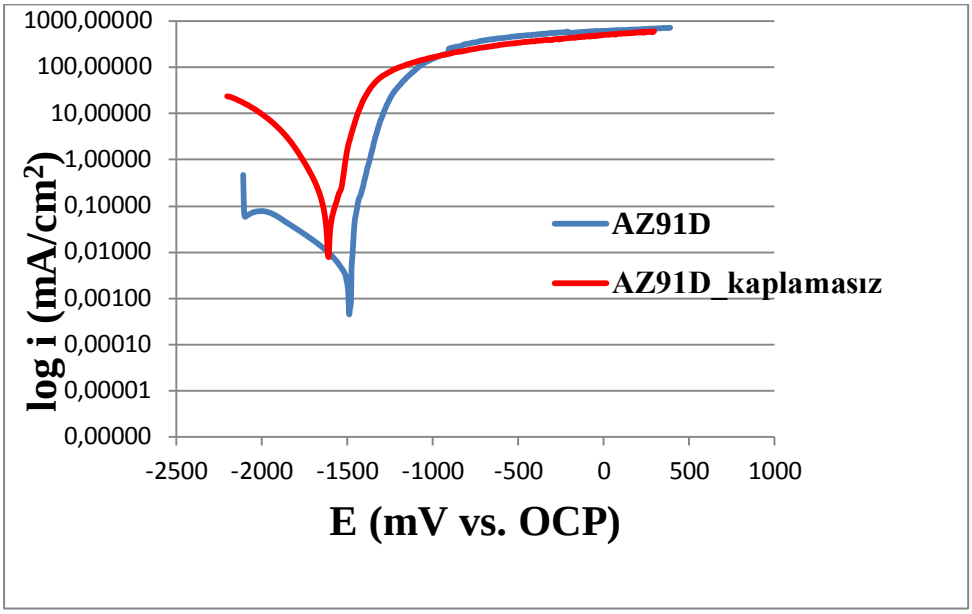
Uygulanan korozyon deneyi sonucu polarizasyon eğrileri elde edilmiştir. 2 adet eğri elde edilmektedir. Oluşan ilk eğri anodik eğri, diğer eğri ise katodik eğridir. Başlangıçta korozyon potansiyelinde ki artış ile beraber akım(I_a) düşmektedir. Bu bölgede anodik davranış gözlenmektedir. Denge değerine ulaşıldıktan sonra potansiyelin artışı ile beraber akım(I_k) artışa geçmektedir. Bu bölgede katodik davranış gözlenmektedir.

Seçilen numunelerin korozyon dirençlerini belirlemek için kullanılan değerler I_{kor}, E_{kor} ve R_p değerleridir. I_{kor}, E_{kor} değerlerini hesaplamak için anodik ve katodik eğrilerin üzerinden denge potansiyeline doğru teğetler çizilir ve bu teğetlerin kesiştiği noktadaki akım değeri I_{kor}, korozyon potansiyeli E_{kor} değerlerini vermektedir. Korozyon direnci karşılaştırılırken korozyon akımı düşük ve potansiyeli büyük olan numunenin direnci de yüksek olmaktadır. R_p değerini hesaplamak için ise aşağıdaki denklem kullanılmaktadır [41].

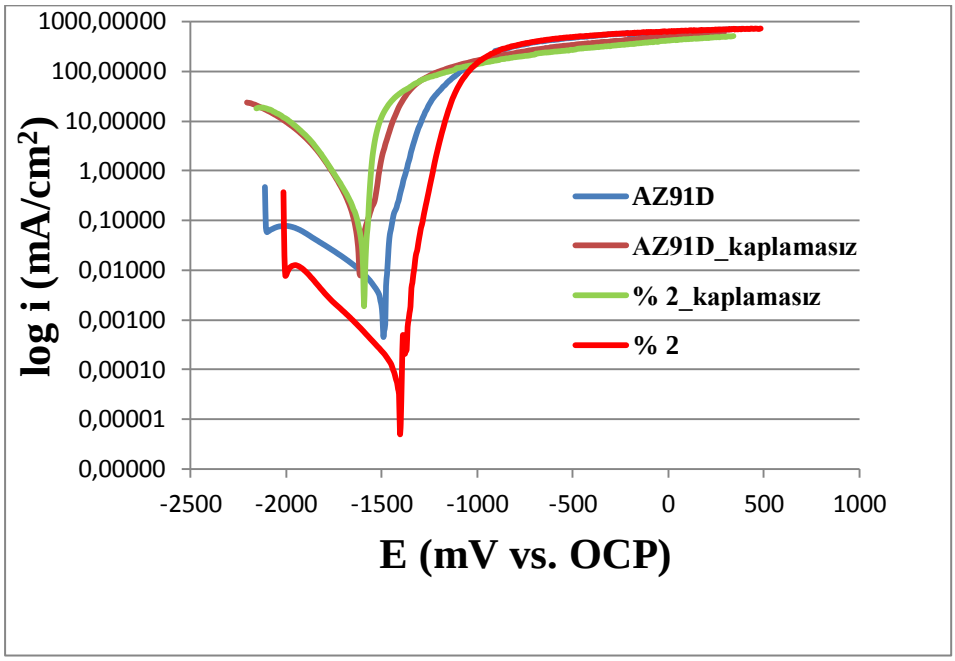
$$Rp = \frac{Ba \times Bk}{2.3 \times Ik \times (Ba + Bk)} \qquad (5.1)$$

Denklemde kullanılan Ba ve Bk değerleri tafel eğrileridir ve bu eğriler anodik ve katodik eğrilerden çizilen teğetlerin eğimleridir. Bu denklemden hesaplanan polarizasyon direnci numuneleri kıyaslamak için kullanılmaktadır.

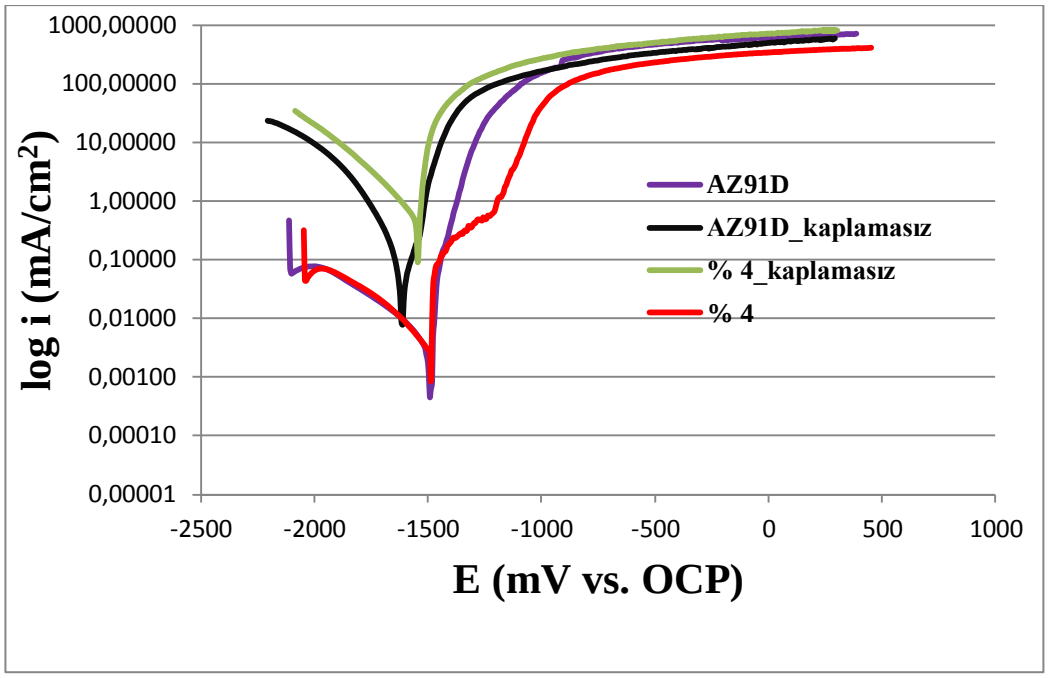
Polarizasyon eğrileri incelendiğinde %2 SiC takviyeli numunenin korozyon direnci takviyesiz ve diğer takviyeli numunelere nazaran daha iyi korozyon direnci sağlamaktadır. SiC miktarındaki artış kaplama yüzeyinde daha fazla por oluşturmakta ve bu durumda korozyona uğrama eğilimini arttırmaktadır. Korozyon deneyi sonrası alınan veriler ile oluşturulan polarizasyon eğrileri aşağıdaki şekil 5.5, 5.6, 5.7, 5.8'de verilmiştir.



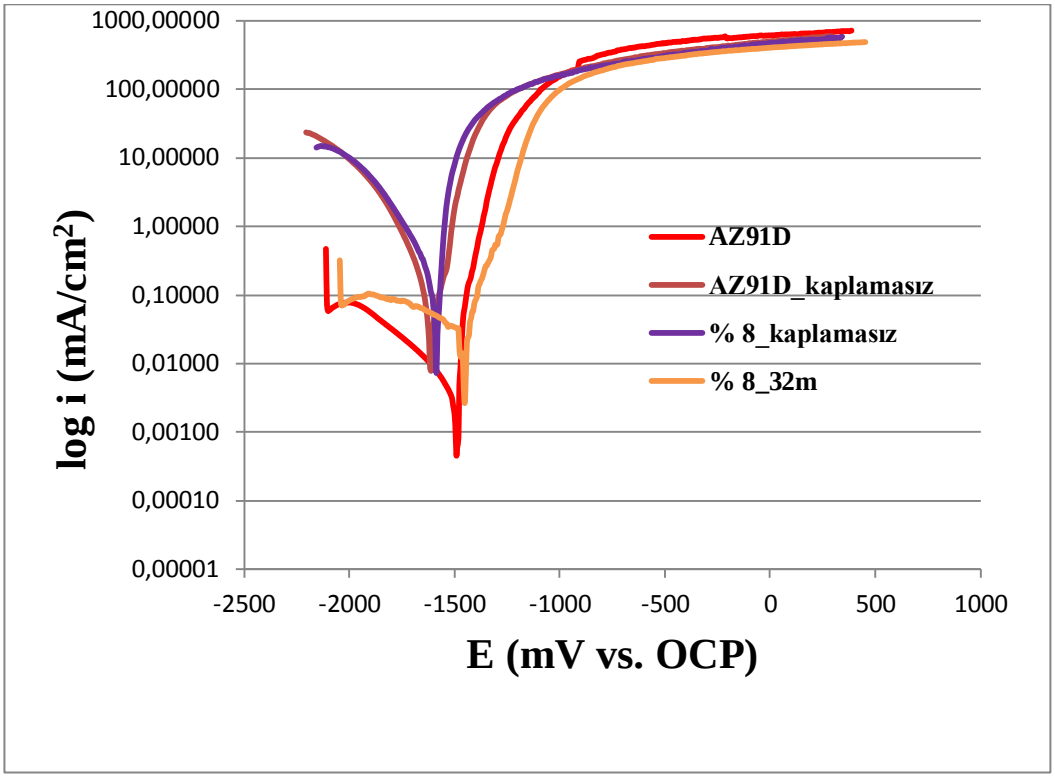
Şekil 5.9 : AZ91D alaşımının kaplamalı ve kaplamasız numunelerin polarizasyon eğrileri.



Şekil 5.10 : %2 SiC takviyeli kaplamalı ve kaplamasız numunelerin polarizasyon eğrileri.



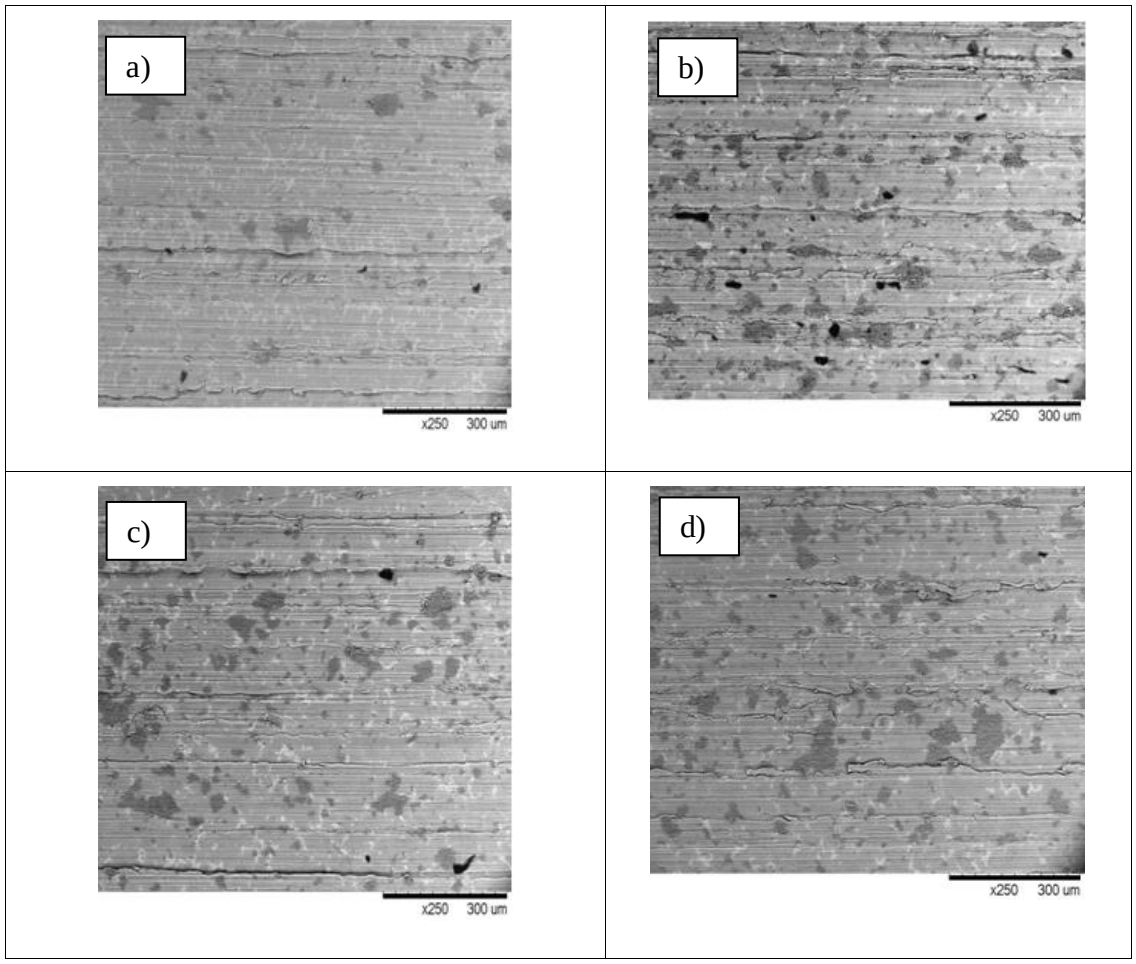
Şekil 5.11 : %4 SiC takviyeli kaplamalı ve kaplamasız numunelerin polarizasyon eğrileri.



Şekil 5.12: %8 SiC takviyeli kaplamalı ve kaplamasız numunelerin polarizasyon eğrileri.

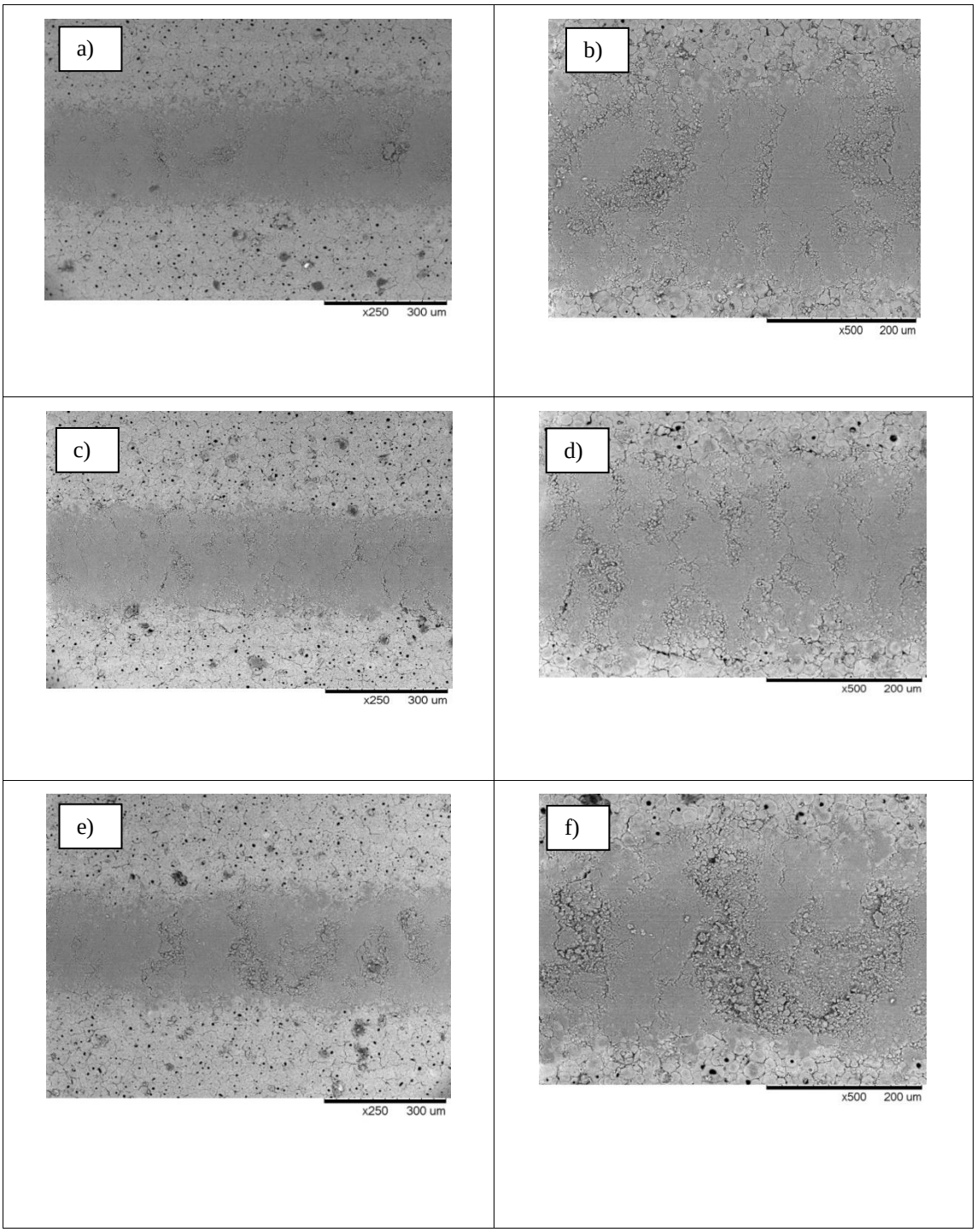
5.2. Aşınma testi

İşlemsiz ve mikro ark oksidasyon işlemi uygulanmış saf ve farklı yüzdelerde SiC takviyeleri içeren numunelere aşınma deneyi belirtilen şartlarda aşınma testi uygulanmıştır. Şekil 5.13'de aşınma uygulanmış kaplanmamış numunelerin SEM görüntüleri verilmektedir. İşlem görmemiş AZ91D ve SiC takviyeli kompozitlerin aşınma sonrası aşınma izlerinin genişlikleri yaklaşık 1100µm'dur.



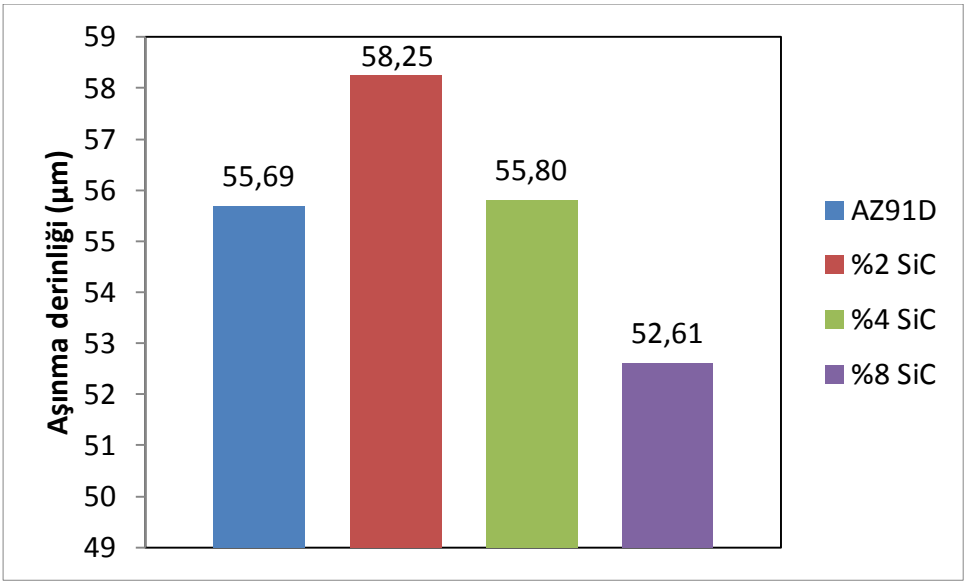
Şekil 5.13 : İşlem uygulanmamış numunelerin aşınma testi sonrası SEM görüntüleri; (a) AZ91D (b) %2SiC (c) %4 SiC (d) %8 SiC.

Şekil 5.14'de mikro ark oksidasyon sonucu oluşan kaplamaya yüzeyine yapılan aşınma testi sonrası SEM görüntüleri verilmektedir. MAO sonrası yüzeydeki oksit tabakası aşınma direncini büyük oranda arttırmaktadır. Aşınma testi sonrası aşınma izlerinin genişliği 230 ile 330 µm arası değişmektedir. Aşınma genişliklerinde yaklaşık 3 katlık bir düşüş görülmektedir.



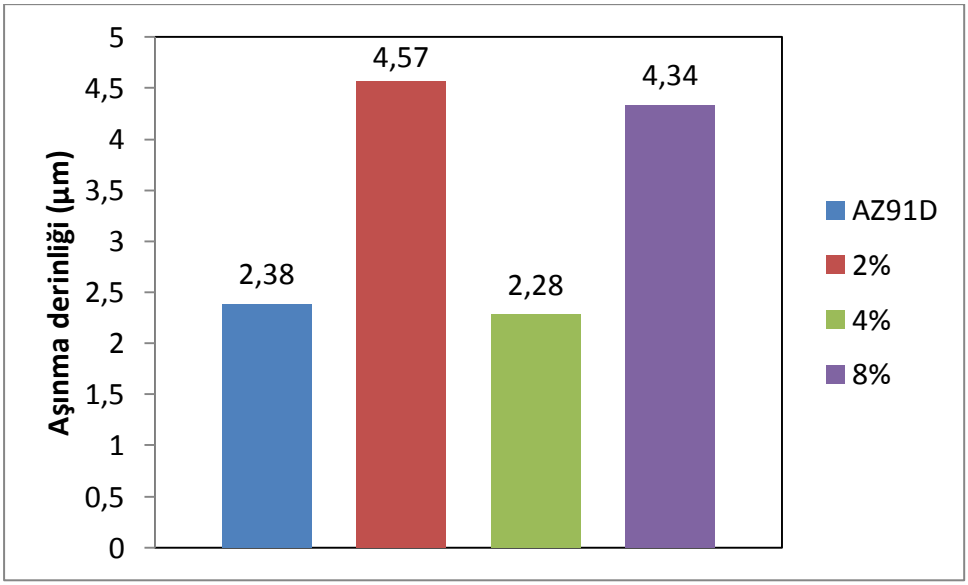
Şekil 5.14 : MAO işlemi uygulanmış numunelerin aşınma görüntüleri, (a) %2SiC (250x) ve (b) %2SiC (500x), (c) %4SiC (250x) ve (d) %4SiC (500x), (e) %8SiC (250x) ve (f) %8 SiC (500x).

Aşınma testi sonrasında kaplamasız numunelerin aşınma derinlikleri şekil 5.15'de verilmiştir. Aşınma derinlikleri incelendiğinde mikro ark oksidasyon prosesi ile kaplanmamış numunelerd %SiC miktarındaki artış ile aşınma derinliği azalmaktadır.



Şekil 5.15 : İşlemsiz numunelerin aşınma derinlik değerleri.

MAO işlemi uygulandıktan sonra aşınma testi sonrası derinlik değerleri şekil 5.16'de verilmiştir. En düşük aşınma derinliği %4 SiC içeren kompozitte ölçülmüştür. MAO işlemi uygulanmış numunelerin aşınma testleri sonrası derinlik ölçümleri ile kaplama kalınlıklarını karşılaştırdığımızda kaplama kalınlığındaki artış aşınma derinliğini düşürmektedir. En düşük kaplama kalınlığına sahip %2 SiC takviyeli kompozitin aşınma derinliği en yüksektir.



Şekil 5.16: MAO işlemi uygulanmış numunelerin aşınma derinlik değerleri.

Aşınma hacim değerleri incelendiğinde %2 SiC takviyeli numune, AZ91D alaşımı ile karşılaştırıldığında daha düşük aşınma direnci göstermektedir. %4 ve %8 SiC

takviyeli numunelerde ise daha fazla aşınma direnci görülmüş en iyi aşınma değeri %8 SiC'lü numuneden elde edilmiştir.

Aşınma hacim denkleminden işlemsiz ve işlem uygulanmış numunelerin hacim değerlerini çizelge 5.2 ve 5.3'de verilmiştir. Kaplanmış numunelerin aşınma direnci kaplanmamış numunelere göre büyük oranda artmaktadır. İşlem görmemiş numunelerin aşınma hacimleri 45000µm ile 49000µm arası değişmekte iken işlem görmüş numunelerin aşınma hacimleri 400µm ile 1200µm arası değişmektedir.

Çizelge 5.2 : İşlem uygulanmamış numunelerim aşınma hacim değerleri.

Nunume	W(Aşınma izi genişlik)	D(Aşınma izi derinlik)	A(aşınma izi hacim)
AZ91D	1108,6	55,7	48497,6
AZ91D+%2SiC	1084,3	58,2	49563,5
AZ91D+%4SiC	1103,6	55,8	48365,5
AZ91D+%8SiC	1092,6	52,6	45137,4

Çizelge 5.3 : MAO uygulanmış numunelerin aşınma hacim değerleri.

Nunume	W(Aşınma izi genişlik)	D(Aşınma izi derinlik)	A(aşınma izi hacim)
AZ91D	232	2,38	433,7
AZ91D+%2SiC	337	4,57	1209,6
AZ91D+%4SiC	270,7	2,28	484,7
AZ91D+%8SiC	330,3	4,34	1125,9

6. GENEL SONUÇLAR

AZ91D alaşımının ve bu alaşımın SiC ile farklı yüzdelerde takviyelerinin mikro ark oksidasyon işlemi sonrasında elde edilen kaplamalarının yapısal ve morfolojik, korozyon ve aşınma özelliklerine olan etkileri aşağıda sıralanmıştır.

1. %2, %4 ve %8 SiC takviyesi bulunan AZ91D alaşımı ve takviyesiz alaşımların mikro ark oksidasyon sonucu yüzeyde SiC partiküllerinin varlığı nedeniyle bazı heterojenlikler gözlenmektedir. Bunun sebebi partiküllerin bulundukları bölgelerde arklar düzensizlik göstermektedir. SEM görüntülerinde bütün yüzeylerde 10-50 μm uzunluklarında çatlaklar belirlenmiştir. Kaplama kalınlıkları 15-25 μm mertebelerinde hesaplanmıştır. XRD analizi sonucu yüzeyde yoğun miktarda MgO tabakası bulunmakta ve çözeltide bulunan silisyumun oluşturduğu bileşikler bulunmakta, kompozitlerde SiC pikleri ayrıca görülmektedir. EDS analizleri sonucu kaplama yüzeyi %60-70 oranlarında Mg, %10-6 arası alüminyum ve %18-22 oranlarında Si element kompozisyonuna sahiptir. Kaplama kalınlıkları incelendiğinde numunelerin kaplama kalınlığı mikro ark oksidasyon işleminin parametrelerine de bağlı olarak 19 ile 23 μm civarında oluşmuştur. Pürüzlülük değerleri incelendiğinde en yüksek yüzey pürüzlülüğü %2 SiC takviyesi bulunan alaşımda ölçülmüştür. SiC miktarındaki artış ile yüzeyin pürüzlülük değerlerinin azaldığı görülmektedir. %4 ve %8 SiC bulunduran numunelerde pürüzlülük verileri AZ91D alaşımına göre daha düşüktür ve bu durum biyomalzeme uygulamaları dışındaki uygulamalarda geliştirme sağlamaktadır.
2. Mikro ark oksidasyon işlemi yapılmış ve yapılmamış numunelerin aşınma deneyleri sonucu aşınma direncinin çok büyük oranda iyileştirildiği tespit edilmiştir. İşlem uygulanmamış numunelere uygulanan aşınma testinde SiC takviyesinin aşınma direncini düşük oranda arttırdığı görülmektedir. En iyi aşınma direncini %8 SiC takviyeli numune göstermiştir. MAO işlemi uygulanmış numunelerde en yüksek aşınma hacmine %2 ve %8 SiC takviyeli

alaşımlar sahiptir. En yüksek aşınma direncini AZ91D ve %4 SiC takviyeli kompozit göstermektedir.

3. Mikro ark oksidasyon işlemi sonrasında 4 numuneninde korozyon direnci işlem görmemiş numunelere göre artış göstermiştir. MAO işlemi uygulanmış malzemeler içerisinde en yüksek korozyon direncini %2 SiC takviyeli malzemedir. %4 SiC takviyeli malzemenin eğrileri incelendiğinde elektrokimyasal polarizasyon sırasında pasivasyon eğilimi gösterdiğinden korozyon direnci yüksektir. AZ91D ve %8 SiC takviyeli malzemelerin korozyon dirençleri büyük farklılıklar göstermemektedir.

KAYNAKLAR

[1] 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.

[2] Hongfei Guo, Maozhong An, Shen Xu, Huibin Huo,(2005). Microarc oxidation of corrosion resistant ceramic coating on a magnesium alloy. Materials Letters 60 (2006) 1538– 1541

[3] Avedesian, M. M. And Baker, H., 1999. ASM Speciality Handbook, *Magnesium and Magnesium Alloys*, ASM International Materials Park, United States of America.

[4] URL-1 http://www.intlmag.org/statistics.html, 10.04.2012

[5] Gupta M., Sharon N.M.L., (2011). Magnesium, Magnesium Alloys, and Magnesium Composites. New Jersey: John Wiley & Son publication

[6] Gönüllü Y.,(2009). Ortapedik İmplant Malzemesi Olarak Kullanlan Östenitik Paslanamaz Çeliğin Sol-jel Tekniği ile Yüzey Özelliklerinin Geliştirilmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul

[7] The Materials Information Society, (1990), ASM Handbook, Volume 2, Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials, ASM International, America.

[8] The Materials Information Society, (2008), ASM Handbook, Volume 15, Casting, ASM International, America.

[9] Li, X., Liu,, X.Y., Luan, B.L.,(2011) Corrosion and wear properties of PEO coatings formed on AM60B alloy in $NaAlO_2$ electrolytes. *Applied Surface Science* 257, 9135– 9141

[10] Barchiche, C.E., Rocca, E., Juers, C., Hazan, J. Steinmetz, J.,(2007) Corrosion resistance of plasma-anodized AZ91D magnesium alloy by electrochemical methods. Electrochimica Acta 53, s417-425

[11] Lv , G.H., Chen, H. ,Wang, X.Q., Pang, H., Zhang, G.L., Zou, B., Lee, H.J.,Yang, S.Z.,(2010). Effect of additives on structure and corrosion resistance of plasma electrolytic oxidation coatings on AZ91D magnesium alloy in phosphate based electrolyte. *Surface & Coatings Technology* 205 , S36 – S40

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

[13] Zanotto F., (2009). Corrosion Behaviour of the AZ31 Magnesium Alloy and Surface Treatments for Its Corrosion Proteciton . Dottora Dı Rıcerca In Scıenze Dell'Ingegneria, Università degli Studi di Ferrara

[14] Skar J.I., (1999). Corrosion and Corrosion Prevention of Magnesium Alloys. *Materials and Corrosion* 50, 2-6

[15] Vanlı A.S., (2007). Magnezyum alaşımlarının Basınçlı Dökümünde İşlem Faktörlerinin Araştırılması, *Yüksek Lisans Tezi*, Y.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul

[16] Çelikten G.,(2007). Magnezyum AlaşımıAZ91'inpH7'deki Korozyon Davranışının ElektrokimyasalİmpedansSpektroskopisi Yöntemiyle Araştırılması. *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul

[17] Schwam, D., Wallace, J.F., Zhu, Y., Viswanathan, S., Iskander, S.,(2000). Enhancements in Magnesium Die Casting Impact Properties. *Energy Citations Database***,** Case Western Reserve University

[18] Zhang, Z., (2000) Development of Magnesium-Based Alloys for Elevated Temperature Applications, Doctor of These, Faculte Des Sciences Et De Genie Universite, Quebec-Canada, 2-75,

[19] Wong, W. L. E. , Gupta, W. L. E.,(2005). Enchaning thermal stability, modulus and ductility of magnesium using molybdenum as reinforcement. *Advanced Engineering Materials 7*, s250-256

[20] Lim, C.Y.H. , Lim, S.C. , Gupta M.,(2003). Wear behaviour of SiCp-reinforced magnesium matrix composites. *Wear* 255 , 629–637

[21] Wang, Y.Q., , Wu, K., Zheng, M.Y.,(2006). Effects of reinforcement phases in magnesium matrix composites onmicroarc discharge behavior and characteristics ofmicroarc oxidation coatings. *Surface & Coatings Technology* 201 ,353 – 360

[22] Lloyd, D. J., (1994). Particle reinforced aluminium and magnesium matrix composites. *International Materials Reviews*, Volume 39, Number 1, pp. 1-23

[23] Kandemir, K., Can, A.Ç., (2003). Otomotiv Endüstrisi İçin Magnezyum Alaşımlarının Kullanım Potansiyeli. *Mühendislik Bilimleri Dergisi 9*, s37-45

[24] Pardo, A., Merino, S., Merino, M.C., Barroso, I., Mohedano, M., Arrabal, R., Viejo F., (2009).Corrosion behaviour of silicon–carbide-particle reinforced AZ92 magnesium alloy. *Corrosion Science* 51, 841–849

[25] Öztürk F., Kaçar İ., (2012). Magnezyum alaşımları ve Kullanım alanlarının İncelenmesi. *Niğde Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi* 1, 12-20

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

[27] Durdu, S., Aytac, A., Usta, M., (2011). Characterization and corrosion behavior of ceramic coating on magnesium by micro-arc oxidation. *Journal of Alloys and Compounds* 509, 8601– 8606

[28] Hoche, H., Allebrandt, D., Scheerer, H., Broszeit, E., Berger, C., (2007).Design of wear and corrosion resistant PVD-coatings for magnesium alloys. *Mat.-wis s. u. Werkstofftech* 38, No. 5

[29] Fracassi , F. , d'Agostino , R. , Palumbo , F. , Angelini , E. , Grassini , S. , Rosalbino, F., (2003).Application of plasma deposited organosilicon thin films for the corrosion protection of metals. *Surface and Coatings Technology* 174–175 , 107–111

[30] Cui, S., Han, J., Du, J., Li, W.,(2007).Corrosion resista nce and wear resistance of plasma electrolytic oxidation coatings on metal matrix composites. *Surface & Coatings Technology* 201 , 5306– 5309

[31] 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.

[32] Guo, H.F. , An,M.Z. ,(2005) . Growth of ceramic coatings on AZ91D magnesium alloys bymicro-arc oxidation in aluminate–fluoride solutionsand evaluation of corrosion resistance. *Applied Surface Science* 246, 229–238

[33] Günyüz M., (2007).Titanyum ve Alaşımlarının Mikro Ark Oksidasyon İşlemi İle Kaplanması, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul

[34] Özkara İ. M., (2009). 2024 Alüminyum Alaşımının Mikro Ark Oksidasyon Yöntemiyle Kaplanması Ve Yüzey Özelliklerinin Geliştirilmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul

[35] Barchiche, C.E. , Veys-Renaux , D., Rocca, E., (2011).A better understanding of PEO on Mg alloys by using a simple galvanostatic electrical regime in a KOH – KF–Na_3PO_4 electrolyte. *Surface & Coatings Technology* 205 , 4243– 4248

[36] Srinivasan , P. B., Liang, J. , Blawert, C., Stormer, M. , Dietzel, W., (2010) .Characterization of calcium containing plasma electrolytic oxidationcoatings on AM50 magnesium alloy. *Applied Surface Science* 256 ,4017–4022

[37] Yue, Y., Hua, **W**., (2010). Effect of current density on corrosion resistance of micro-arc oxide coatings on magnesium alloy **.** *Trans nonferrous Met. Soc. China* 20, s688-692

[38] Wu, K., Wang, Y.Q., Zheng, M.Y. , (2007) Effects of microarc oxidation surface treatment on the mechanical properties of Mg alloy and Mg matrix composites**.** *Materials Science and Engineering A* 447, 227–232

[39] Zhang, R.F., Shan , D.Y., Chen, R.S., Han, **E.H. ,** (2008)**.** Effects of electric parameters on properties of anodic coatings formed on magnesium alloys**.** *Materials Chemistry and Physics* 107, 356–363

[40] Xue, W., Jin, Q., Zhu, Q Hua, ., M., Ma, **Y.,**(2009). Anti-corrosion microarc oxidation coatings on SiC P/AZ31 magnesium matrix composite. *Journal of Alloys and Compounds* 482 ,208–212

[41] Nie , X. , Meletis , E.I., Jiang , J.C., Leyland , A., Yerokhin , A.L. ,Matthews, A., (2002). Abrasive wear y corrosion properties and TEM analysis of Al_2O_3 coatings fabricated using plasma electrolysis. *Surface and Coatings Technology* 149 ,245–251

[42] Yavuz H. G., (2011). Mikro ark oksidasyon işlemi uygulanan AZ91 kalite magnezyum alaşımının yüzey özelliklerinin incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad:	Mehmet Ragıp MUHAFFEL
Doğum Yeri ve Tarihi:	Antalya / 12.06.1987
Adres:	Gül 10-02 D-6 blok No: 6 Bahçeşehir/İstanbul
E-Posta:	muhaffelm@itu.edu.tr
Lisans:	İstanbul Teknik Üniversitesi
	Metalurji ve Malzeme Mühendisliği (2006 – 2010)