

**T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**Mg-AI ALAŞIMLARININ MİKROARK OKSİDASYON  
İŞLEMİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Met. ve Malz. Müh. Deniz Alexander BECERİK**

**Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME Müh.**

**Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Ahmet ÖZEL**

**Haziran 2009**

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**Mg-AI ALAŞIMLARININ MİKROARK OKSİDASYON  
İŞLEMİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

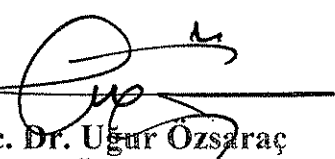
**Met. ve Malz. Müh. Deniz Alexander BECERİK**

**Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ**

Bu tez 10 / 06 /2009 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.

  
Y.Doç. Dr. Ahmet Özel  
Jüri Başkanı

  
Doç. Dr. S. Can Kurnaz  
Üye

  
Y.Doç. Dr. Uğur Öz Saraç  
Üye

## TEŞEKKÜR

Bu tez konusundaki çalışmalar sırasında öncelikle beni yönlendiren, çalışmaların gerçekleşmesinde her türlü imkanı sağlayan ve maddi manevi desteğini esirgemeyen kıymetli danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Ahmet ÖZEL'e, yine benim için özel bir yeri olan lisans danışmanım değerli hocam Doç. Dr. S. Can KURNAZ' a sonsuz teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Ayrıca destek ve yardımlarından dolayı Arş. Gör. L. Cenk KUMRUOĞLU' na, ağabeyim gibi gördüğüm Arş. Gör. Hüseyin ŞEVİK' e desteklerinden ve yardımlarından dolayı, çalışmalar sırasında yardımcı olan tekniker Metin GÜNAY' a, üzerimde emeği geçen bütün hocalarıma teşekkür ederim.

Son olarak yüksek lisans çalışmalarım boyunca bana çalışmalarımda yardım eden, moral ve desteğini veren Melahat KOCAALİ' ye de çok teşekkür ediyorum.

## İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER .....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	vii
ÖZET.....	x
SUMMARY.....	xi

### BÖLÜM 1.

GİRİŞ.....	1
------------	---

### BÖLÜM 2.

KAPLAMA PROSESLERİ.....	5
2.1. Alev Püskürtme.....	5
2.2. Elektrik Ark Püskürtme.....	6
2.3. Plazma Püskürtme.....	7
2.4. Yüksek hızlı oksijen-yakıt (HVOF) püskürtme.....	7
2.5. Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD).....	8
2.6 Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD).....	9

### BÖLÜM 3.

ANOTLAMA.....	11
3.1. Genel Açıklamalar.....	11
3.2. Mikroark Oksidasyon (MAO).....	12
3.2.1. MAO prosesinin elektro kimyasal karakteristiği.....	13
3.2.2. Mikroark oksidasyon prosesini etkileyen faktörler.....	20
3.2.2.1. K ve Na bileşiklerinin etkisi.....	20
3.2.2.2. Sodyum fosfit etkisi.....	22
3.2.2.3. Voltaj etkisi.....	24

3.2.2.3.Sürenin etkisi.....	25
3.3. Mikrodalga Sinterleme.....	25
3.4. Endüstriyel Yöntemler.....	25
3.4.1. Dow-17 prosesi .....	26
3.4.2. HAE prosesi .....	27
3.4.3. ANOMAG prosesi.....	28
3.4.4. MAGOXID kaplama prosesi .....	28
3.4.5 Tagnite prosesi.....	30
3.4.6. Keronite prosesi.....	30
<b>BÖLÜM 4.</b>	
<b>DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....</b>	<b>33</b>
4.1.Çalışmanın Amacı.....	33
4.2. Deney Programı ve İşlemler.....	33
4.2.1. Ön işlem.....	35
4.2.2. Çözelti hazırlama .....	35
4.2.3. Amper tayini .....	36
4.2.4. Proses süresi tayini .....	37
4.2.5. Mikrodalga sinterleme .....	37
4.2.6. Korozyon testi ve analiz yöntemleri .....	37
4.2.6. Yüzey pürüzlülüğü .....	38
4.2.6. Sertlik ölçümü .....	38
<b>BÖLÜM 5.</b>	
<b>DENEYSEL SONUÇLAR.....</b>	<b>39</b>
5.1. XRD, SEM ve EDS Analizleri .....	39
5.2. Porozite ve Sertlik İncelemeler.....	58
5.3. Korozyon Hızı İncelemeleri .....	63
<b>BÖLÜM 6.</b>	
<b>SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....</b>	<b>66</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>69</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>71</b>

## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

CVD	: Kimyasal buhar biriktirme
PVD	: Fiziksel buhar biriktirme
PEO	: Plazma elektrolitik oksidasyon
MAO	: Mikroark oksidasyon
M	: Molar
V	: Volt
DC	: Doğru akım
SEM	: Taramalı electron mikroskopu
EDS	: Enerji dağıtıcı spektrometre
XRD	: X-ışını difraksiyonu
°C	: Sıcaklık birimi Santigrat derece
HVOF	: Yüksek hızlı oksit yakıt püskürtme
A	: Amper
AC	: Alternatif akım
pH	: Asitlik ve baziklik değerini belirten ölçü birimi
mS	: İletkenlik birimi Mikro Simens
U	: Elektrik potansiyeli
mA	: Mili amper
s	: Saniye
L,l	: Litre
nm	: Nanometre
K	: Sıcaklık birimi Kelvin
Te	: ergime sıcaklığı
Rohs	: Restriction of Hazardous Substances Directive (Belirli Zararlı Maddelerin Kullanımını Kısıtlama
$\beta$	: Beta

°F	Sıcaklık birimi Fahrenayt
KW	Kilo watt
HV	Vikers sertlik

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Alev püskürtme düzeneği.....	5
Şekil 2.2.	Elektrik Ark Püskürtme düzeneği .....	6
Şekil 2.3.	Yüksek hızlı oksı-yakıt (HVOF) püskürtme düzeneği .....	8
Şekil 2.4.	Kimyasal buhar biriktirme proses şeması .....	9
Şekil 2.5.	PVD sınıflandırma şeması .....	10
Şekil 3.1.	Mikroark Oksidasyon prosesinin uygulandığı teçhizat şeması....	12
Şekil 3.2.	MAO prosesi akım – voltaj proses rejimi.....	13
Şekil 3.3.a	Elektrot potansiyel çalışması ve akım arasındaki ilişki .....	15
Şekil 3.3.b	Voltaj ve zaman arasındaki ilişki.....	16
Şekil 3.4	Modifikasyon tabakasının yüzey SEM görüntüsü .....	21
Şekil 3.5.	Farklı çözelti bileşenleri kullanılarak üretilmiş tabakaların Eddy current kalınlık ölçüm cihazı ile ölçülmüş tabaka kalınlıkları ...	22
Şekil 3.6.	MAO prosesinde farklı bileşimlerde (NaPO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> içeren tabakaların kesit görüntüleri .....	23
Şekil 3.7.	%3.5 NaCl çözeltisinde farklı çözelti muhteviyatı olan MAO numunelerinin korozyon hızı (AZ91D Mg alaşımı).....	23
Şekil 3.8.	Farklı voltajlardaki yüzey morfolojileri .....	24
Şekil 3.9.	Seramik malzemelerde mikro dalga işleminin uygulama alanları.	26
Şekil 3.10.	Oksit tabakası ve magnezyum alaşımının görüntüsü .....	31
Şekil 3.11.	MAO tabakasının SEM görüntüsü .....	31
Şekil 4.1.	Deney programının şematik görüntüsü.....	33
Şekil 4.2.	MAO prosesinin gerçekleştirildiği düzeneğin şematik gösterimi..	34
Şekil 5.1.	Yüzey SEM, XRD ve kesit SEM görüntüleri .....	40
Şekil 5.2.	Mikrodalga sinterlemeye tabi tutulmamış, sodyum silikat esaslı çözelti ile 150 dk. proses edilmiş AM 60 numunesinin yüzey SEM görüntüsü ve buna bağlı EDS analizleri .....	41



Şekil 5.3.	Mikrodalga sinterlemeye tabi tutulmamış, sodyum fosfit esaslı çözelti ile 150 dk. proses edilmiş AM 60 numunesinin yüzey SEM görüntüsü ve buna bağlı EDS analizleri .....	42
Şekil 5.4.	10 dakika mikrodalga sinterlemeye tabi tutulmuş, sodyum silikat esaslı çözelti ile 150 dk. proses edilmiş AM 60 numunesinin yüzey SEM görüntüsü ve buna bağlı EDS analizleri .....	43
Şekil 5.5.	Mikrodalga sinterlemeye tabi tutulmuş numunelerin yüzey ve kesit SEM görüntüleri.....	44
Şekil 5.6.	150 dk. A bileşimli çözeltilerde proses edilmiş, mikro dalga işlemine tabi tutulmamış Al 6060 alaşımının Yüzey SEM görüntüsü ve EDS analizi .....	46
Şekil 5.7.	150 dk. A bileşimli çözeltilerde proses edilmiş, 5 dk. mikrodalga işlemine tabi tutulmuş Al 6060 alaşımının Yüzey SEM görüntüsü ve EDS analizi .....	47
Şekil 5.8.	150 dk. A bileşimli çözeltilerde proses edilmiş, 10 dk. mikrodalga işlemine tabi tutulmuş Al 6060 alaşımının Yüzey SEM görüntüsü ve EDS analizi .....	48
Şekil 5.9.	150 dk. A bileşimli çözeltilerde proses edilmiş, 20 dk. mikrodalga işlemine tabi tutulmuş Al 6060 alaşımının Yüzey SEM görüntüsü ve EDS analizi .....	49
Şekil 5.10.	150 dk. A bileşimli çözeltilerde proses edilmiş, 5' er dk. arayla toplam 20 dk mikrodalga işlemine tabi tutulmuş Al 6060 alaşımının Yüzey SEM görüntüsü ve EDS analizi.....	50
Şekil 5.11.	150 dk. C bileşimli çözeltilerde proses edilmiş, mikrodalga işlemine tabi tutulmamış Al 6060 alaşımının Yüzey SEM görüntüsü ve EDS analizi.....	51
Şekil 5.12.	150 dk. C bileşimli çözeltilerde proses edilmiş, 5 dk. mikrodalga işlemine tabi tutulmuş Al 6060 alaşımının Yüzey SEM görüntüsü ve EDS analizi.....	52
Şekil 5.13.	150 dk. C bileşimli çözeltilerde proses edilmiş, 10 dk. mikrodalga işlemine tabi tutulmuş Al 6060 alaşımının yüzey SEM görüntüsü ve EDS analizi.....	53
Şekil 5.14.	150 dk. C bileşimli çözeltilerde proses edilmiş, 20 dk. mikrodalga	

	işlemine tabi tutulmuş Al 6060 alaşımının Yüzey SEM görüntüsü ve EDS analizi.....	54
Şekil 5.15.	150 dk. A çözeltisi ile proses edilmiş Al 6060 alaşımli numuneler. a ve b:mikrodalga işlemsiz, c ve d: 5 dk, e ve f: 10 dk., g ve h: 20 dk. mikrodalga işlemine tabi tutulmuş numunelerin yüzey ve kesit sem görüntüleri.....	55
Şekil 5.16.	150 dk. C çözeltisi ile proses edilmiş Al 6060 alaşımli numuneler. a ve b:mikrodalga işlemsiz, c ve d: 5 dk, e ve f: 10 dk., g ve h: 20 dk. mikrodalga işlemine tabi tutulmuş numunelerin yüzey ve kesit sem görüntüleri.....	56
Şekil 5.17.	AM 60 ve Al 6060 alaşımlarının prosesler sonrası yüzey pürüzlülükleri.....	58
Şekil 5.18.	Al 6060 ve AM 60 numunelerinin sertlik grafiği.....	58
Şekil 5.19.	Mikro sertlikleri alınmış numunelerinin görüntüleri.....	59
Şekil 5.20.	MAO işlem süresine bağlı olarak açık porozite miktarı değişim grafiği.....	59
Şekil 5.21.	Farklı miktarlarda sodyum fosfit di bazik penta hidrat ilavesinin % açık poroziteye etkisi grafiği.....	60
Şekil 5.22.	Farklı çözeltilerde proses edilmiş AM 60 numunelerin porozite değerleri.....	61
Şekil 5.23.	Al 6060 numuneleri mikrodal sinterlemenin poroziteye etkisi grafiği.....	62
Şekil 5.24.	Al 6060' a ait a)Mikro dalga sinter öncesi ve b)10 dk mikro dalga sinter sonrası SEM görüntüsü.....	62
Şekil 5.25	İşlem görmemiş ve işlem görmüş alaşımların zaman ile korozyon hızı değişimi grafiği.....	63
Şekil 5.26.	%10 NaOH çözeltisinde ağırlık kaybına bağlı korozyon grafiği	64
Şekil 5.27.	%3.5 NaCl çözeltisinde AM 60 numunelerinin ağırlığa bağlı korozyon hızı grafiği.....	65

## ÖZET

Anahtar kelimeler: Mikroark Oksidasyon, porozite, AM 60, Al 6060, SEM, EDS, XRD

Yüksek saflıktaki magnezyum ve alüminyum alaşımlarının geliştirilmesi ile gelişmiş korozyon direncine doğru en önemli adım gerçekleştirilmiştir. Buna karşın, genel ve galvanik korozyona karşı koruma, aşınmaya karşı direnç halen alaşım geliştirme yöntemi ile başırlanamamaktadır. Böyle durumlar da, hafif metal alaşım bileşenlerinin kaplanması kaçınılmaz bir yöntem olmaktadır. Günümüzde birçok kaplama yönteminin(CVD, PVD, plazma spray gibi) hafif alaşımlara uygulanabilirliği araştırılmaktadır. MAO yöntemi de bu kaplama yöntemlerinden bir tanesidir ki yatırım maliyeti diğer kaplama yöntemlerinden daha düşük olması bu yöntemi diğer kaplama yöntemlerinden ayıran en önemli özellik yapmaktadır.

Bu çalışmada, mikroark oksidasyon (MAO) prosesi kullanılarak magnezyum alaşımlarının (AM 60, AM60+0.2Ti, AM60+0.6Ti) ve alüminyum alaşımının (Al 6060) yüzey modifikasyonu yapılmıştır. Yüzey modifikasyonu sonucunda Mg bazlı alaşımların yüzeyinde düşük porozite sahip modifikasyon tabakası oluşturmak amaçlanmış ve bu amacı gerçekleştirmek için çözelti tayini ve mikrodalga sinterleme yapılmıştır. Ayrıca, mikrodalga sinterlemenin Al 6060 numunelerinin modifikasyon tabakasına olan etkisi incelenmiştir. Bu çalışmada, mikroyapı karakterizasyonu SEM, EDS, XRD kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, numunelerin sertlik, yüzey pürüzlülüğü ve korozyon dirençleri incelenmiştir. AM 60 yüzeyinde, sodyum silikat ve sodyum fosfit içerikli çözeltilerle proses gerçekleştirilmiştir. İki farklı çalışma sonunda sodyum fosfit içerikli çözelti sodyum silikat içerikli çözeltilere göre daha düşük porozite daha yüksek korozyon direnci ve daha düşük yüzey pürüzlülüğü sağladığı görülmüştür. Ayrıca sürenin artışı porozite artışına sebebiyet vermektedir. Al 6060 numunelerinde ise mikrodalga sinterleme ile porozite değeri düşmüştür. Sertlik değerleri ise Mg alaşımlarına göre daha yüksek elde edilmiştir. Modifiye edilmiş al alaşımının yüzey pürüzlülük değeri modifiye magnezyum alaşımlarının yüzey pürüzlük değerinden daha fazla olduğu gözlenmiştir.

# **MICROARC OXIDATION TREATMENT OF Mg – Al ALLOYS**

## **SUMMARY**

Keywords: Microarc oxidation, porosity, AM 60, Al 6060, SEM, EDS, XRD

With the development of high purity magnesium alloys, the most significant step towards improved corrosion resistance has been carried out. However, protection against general and galvanic corrosion and wear resistance is still difficult to achieve by simple alloy development. Applicable of several coating processes such as CVD, PVD, plasma spray, on light alloys is studied by researchers. One of the coating processes is MAO process that initial investment for an anodizing treatment is relatively low as to others.

The modification layer of various magnesium alloys and aluminum alloy was obtained by using MAO. One of the aims of the present study was to decrease porosity on the magnesium based alloys. To achieve that aim, various of aqueous solutions and microwave sintering was used. Furthermore, the effect of microwave sintering on the modified layer of the aluminum alloy was investigated. After modification the samples were carried out metallographic examinations (SEM, EDS, XRD). MAO process was carried out on magnesium alloys using two different aqueous solutions including sodium silicate and sodium phosphate. The porosity amount of modified magnesium alloys with aqueous solution including sodium phosphate was lower than that including sodium silicate. The porosity increased with increased processing time. The porosity value of Al 6060 samples was decreased by microwave sintering process. The hardness value of Al 6060 samples was obtained higher than magnesium based samples. Besides, the surface roughness value of Al 6060 was also found higher than magnesium based alloys samples.

## BÖLÜM 1. GİRİŞ

Gelecek yıllar için anahtar amaçlardan birisi büyüyen çevresel tehlikeleri azaltmak için emisyonun düşürülmesi olacaktır. Bu nedenle tüm yapı malzemeleri içinde en hafif metaller(alüminyum ve magnezyum gibi) önemini her gün arttırmaktadır. Hafif metallerin alaşımları sadece Avrupa da değil tüm dünyada da özellikle otomobil endüstrisindeki potansiyeli ile dikkati çekmektedir. Otomobil sektörü dışında elektronik, savunma, uzay sanayinde ve bio-medikal uygulamalarda da önemini her geçen gün arttırmaktadır. Özellikle magnezyum, sahip olduğu bazı problemlerinin (korozyon, aşınma gibi) çözülmesi halinde yüksek teknoloji malzemesi olarak kullanılmaya başlanacaktır ki literatür çalışmasında da Dünyada özellikle de Avrupa'daki araştırmacıların magnezyum alaşımlarında korozyon karşı direncini iyileştirme yönünde çalışmalar yaptığı görülmüştür. Bunun yanı sıra hafif alaşımlar sınıfında yer alan bir diğer metal olan alüminyum ve alaşımlarının da literatür de korozyona karşı dirençlerinin iyileştirilmesine çalışılmaktadır.

Yüksek saflıktaki magnezyum ve alüminyum alaşımlarının geliştirilmesi ile gelişmiş korozyon direncine doğru en önemli adım gerçekleştirilmiştir. Buna karşın, genel ve galvanik korozyona karşı koruma, aşınmaya karşı direnç halen alaşım geliştirme yöntemi ile başılamamaktadır. Böyle durumlar da, hafif metal alaşım bileşenlerinin kaplanması kaçınılmaz bir yöntem olmaktadır. Günümüzde birçok kaplama yönteminin(CVD, PVD, plazma spray gibi) hafif alaşımlara uygulanabilirliği araştırılmaktadır. Mikroark oksidasyon (MAO) yöntemi de bu kaplama yöntemlerinden bir tanesidir ki yatırım maliyeti diğer kaplama yöntemlerinden daha düşük olması bu yöntemi diğer kaplama yöntemlerinden ayıran en önemli özellik yapmaktadır. .

Taşıtlarda kullanılan hafif metal oranı son yıllarda artmış ve Amerika Birleşik Devletlerinde 1991 yılından bu yana %102 oranında alüminyum kullanımında artış

olmuştur. Hafif çekicilerde kullanılan alüminyum alaşım ağırlığı 1991’de 100kg iken 1999 model aynı taşıtta bu oran 140 kg’a çıkmıştır. Benzer şekilde 1991 model bir otomobilde 109 kg alüminyum kullanılırken 1999 modelde bu oran 116 kg’a çıkmıştır. Bunun ötesinde 1.72 milyon ton toplam alüminyum malzemenin %63’ ü geri dönüşümle kazanılmıştır. Bu yükselme trendinin önümüzdeki yıllarda da süreceği görülmektedir[1,2].

Bir taşıtta kullanılan alüminyum oranının %34 ‘ünü motor bileşenlerinde kullanılan silindir kafaları, silindir blokları, pistonlar gibi parçalar oluşturur. Alüminyum paneller, çerçeveler, klima ve su ısı değiştiricilerinde kullanılan yalıtkan malzemelerin kullanımı artmış olsa da bu parçalar bir arabanın toplam ağırlığının ancak %10’unu tutmaktadır. Japonya’da orta sınıf otomobillerde 1986 model bir arabada %6,1 olan alüminyum ağırlığı oranı 1997 modelinde % 9,6’ya çıkmıştır. Alüminyumun diğer hafif metal alaşımlar içindeki kullanılma oranı da aynı yıllarda %63,9’dan %78,1’e yükselmiştir[2]. Alüminyum alaşımlarının yükseliş trendinin nedenlerinden bir tanesi yüzey kaplama teknolojileri ile bu alaşımların yüzeylerinin aşınmaya ve korozyona karşı dirençlerinin arzu edilen değerlere ulaşmış olmasıdır.

1974 yılında Gradovsky, anodik boşaltımlar kullanılarak metallerin kaplanması metodu için ilk USSR patentini almıştır. 1977 yılında ise University of Illinois’ten, Dr.Van’ın “Anodik Spark Depozisyonun Mekanizması” başlıklı ilk bilimsel yayını basılmıştır. 1982 yılında ise Markov, “Alüminyum üzerinde sert oksit seramik kaplamaları üretmek için AC ve puls (pulse) bipolar prosesleri uygulaması” başlığı altında patent almıştır. Bu olay Plazma Elektrolitik Oksidasyon prosesin gelişimi açısından bir dönüm noktası olmuş ver bu tarihten itibaren PEO nihayetinde bilimsel çevrede tanınmış ve ticari açıdan da büyük bir ilgi odağı olmuştur[3].

Tchernenko ve Snezhko tarafından 1980 ve 1995 yılları arasında anodik spark depozisyonu teorik ve teknolojik olarak geliştirilmiştir [3].

Magnezyum üzerinde anodik film oluşumu 1953 yılında ilk Huber tarafından tanımlanmıştır. Huber 1M NaOH çözeltisi içerisinde magnezyum üzerinde film oluşum karakteristiği ile uygulanan voltaj arasında ilişki gözlemlemiştir. 3 V’a kadar

ki voltajda, akım yoğunluğu düşük kalmaktadır ve açık gri koruyucu film  $Mg(OH)_2$  oluşmaktadır. Orta derecedeki voltajda, örneğin 3-20 V, oksijen gelişir ve kalın siyah  $Mg(OH)_2$  film oluşur. 20 V voltajın üzerinde, ince koruyucu kaplama tekrar oluşur. Yoğun anodik film oluşumu yoğun kıvılcım(50V üzeri) ile oluşan kırılma bozulma(breakdown) olayı ile sınırlı olarak gerçekleşir [4].

Yaniv ve Shick(1968) ve daha sonra florid solüsyonlarında Zengnan ve arkadaşları ve Takaya tarafından KOH solüsyonları için benzer davranış gözlemlenmiştir. Ono ve arkadaşları çeşitli floridler içeren solüsyon için benzer kırılma potansiyelleri gözlemlenmiştir. Araştırmacılar 5V dışında kırılma voltajları, bariyer film veya yarı bariyer film alkalın florid çözelti içinde de gözlemlenmiştir. Kırılma potansiyeli üzerinde, poroz filmler oluşmuştur. Kırılma potansiyeli alarım ve elektrolit çeşitleri ile 50 V dan 110 Voltun üzerine çıkabilir. 5V civarlarında yüksek akım yoğunluğuna özđü dönüşüm-pasif bölge meydana gelebilir, AZ91 alarımını için Dow17 ve amonyum florid gibi asidik florid solüsyonlar içinde anotlama için bu durum görülmeyebilir. Başlıca, kırılma voltajlarında anodik tabakalar kristalin MgO iken bariyer tabaka  $MgF_2$  ve/veya  $AlF_3$  bileşiiğinden oluşur.  $AlO_2^{(-)}$  iyonları elektrolize eklenirken, kritik voltaj önemli derece artar ve akım yoğunluğu bu iyonların artışı ile efektif olarak azalır. Elektroliz içerisine alüminat eklenmesinin pasifivasyon etkisi magnezyum altlık içindeki eklenen alüminyumdan çok daha önemlidir. Yapıtaşı elementlerin etkisi gösteriyor ki alüminyum oksit film içerisine taşınıyor. Alüminyumun magnezyuma olan atomik oranı artan voltaj ile artış gösterir ve film içerisinde kristalin  $MgAl_2O_4$  ve MgO oluşur.

Düşük potansiyel altında 3 M KOH solüsyonu içerisinde 0.5-5M  $Na_2SiO_3$  eklemeksizin ve ekleyerek Mg-Al-Zn(AZ91D) alarımının anodik davranışı çalışılmıştır. Silisyum içeren anodik filmler elektroliz esnasında oluşmuş ve  $Na_2SiO_3$  bileşenli 3M KOH çözeltisi içinde sabit 4V potansiyel altında oluşan bu filmin uniform ve  $Na_2SiO_3$  bileşeni içermeyen çözeltide oluşan filmden daha kalın olduğu görülmüştür. Filmin ana bileşimi  $Mg(OH)_2$  olmasına rağmen bir miktar % Silikon  $MgSiO_4$  olarak film içerisinde görülür [5].

1995 yılından itibaren ise ticari teçhizat Keronite Ltd. tarafından Amerika Birleşik Devletleri ve Birleşmiş Krallıkta (İngiltere), Carl Zeiss tarafından ise Almanya'da üretilmeye başlanmıştır. Bu firmalar başlangıçta maliyetle ilgili olan şüphelerin üstesinden gelmişler, ayrıca prosesin verimliliğini arttırıcı bir seri gelişimler yapmışlardır. MAO teknolojisi o yıllarda alüminyum ve magnezyum üzerinde sert, aşınma-rezistanslı ve korozyon-rezistanslı kaplamalar üretiminde rekabetçi bir metot olarak pazarlanmaktadır [3].

Bu çalışmada, ana unsurlardan bir tanesi altlık malzemelerinin teminidir. Ülkemizde alüminyum ve çeşitli alaşımlarını temin etmek mümkündür. Buna karşın magnezyum ve alaşımları halen ülkemiz için yabancılığını korumaktadır. Magnezyum alaşımı altlık malzemesi, Tübitak'ın desteği ile gerçekleştirilen "Magnezyum Alaşımlarının Kontrollü Atmosferde Basınçlı Döküm Yöntemi ile Üretilmesi ve Alaşım Elementlerinin Özelliklere Etkisinin İncelenmesi (Proje no:106M122)" adlı projede üretilecek çeşitli magnezyum alaşım ürünlerinden temin edilebilecek olması çalışmamız için önemli bir avantaj oluşturmaktadır. Bu çalışma mikroark oksidasyon(MAO)cihazı ile temin edilecek magnezyum ve alüminyum altlıklar üzerine bu alaşımları çözmeyen çeşitli solüsyonlar hazırlanacak ve DC akım ile kaplamalar gerçekleştirilecek ve elde edilen kaplamaların çeşitli sertlik, yüzey pürüzlülük ve bu deneyler öncesi taramalı elektron mikroskobu (SEM), EDS ve X-ışınları difraktometresi kullanılarak metalografik incelemeler gerçekleştirilecektir. Çalışmanın 1. bölümünü genel bakış oluşturmaktadır. 2. ve 3. bölümde literatür çalışması gerçekleştirilecektir. Bu çalışmada kullanılmış deneysel prosedürler 4. bölümde tanımlanacaktır. 5. bölümde ise üretilen kaplamaların mikroyapı karakterizasyonu ve mekanik özellikler üzerindeki etkileri incelenecektir. Son bölüm olan 6. bölümde sonuçlar özetlenecektir.



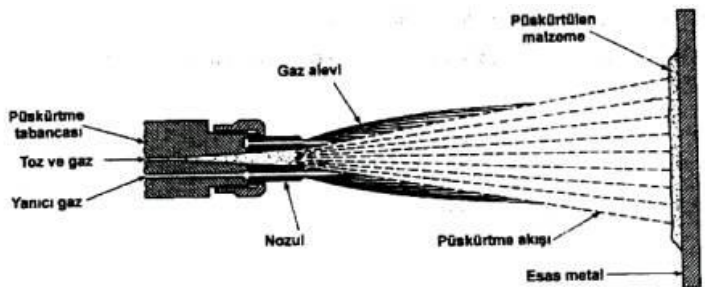
## BÖLÜM 2. KAPLAMA PROSELERİ

Mikroark oksidasyon prosesi birçok kaplamaya nazaran düşük maliyeti sebebiyle avantaj sağlamaktadır. Aşağıda bazı kaplama proseslerine kısaca değinilmiştir.

### 2.1. Alev Püskürtme

Alev püskürtme termal püskürtme işlemlerinin en basiti ve en ucuzu olanıdır. Alev püskürtme kaplama tekniği kaplanacak malzemenin cinsine bağlı olarak hem tel hem de toz kullanılabilen temel sistemlere uygulanabilmektedir.

Tel alev püskürtme tekniğinde; tel halinde üretilmiş ve ergime sıcaklığı oksii-asetilen alev sıcaklığının altında olan herhangi bir metalin, kaplanacak yüzeye püskürtülmesi olayıdır. Kaplanacak metal tel, sürücü ile püskürtme tabancasının nozuluna beslenmektedir. Tel nozul içinden geçerken oksijen ve yanıcı gaz karışımı yardımı ile ergitilmektedir. Ergimiş metal yüksek basınçlı hava ile atomize edilerek kaplanacak yüzeye püskürtülmektedir. Bu yöntemde alevin fonksiyonu metalin ergitilmesini sağlamaktır. Kaplanan yüzeyin sıcaklığı 95-200°C arasında değişmektedir [6].



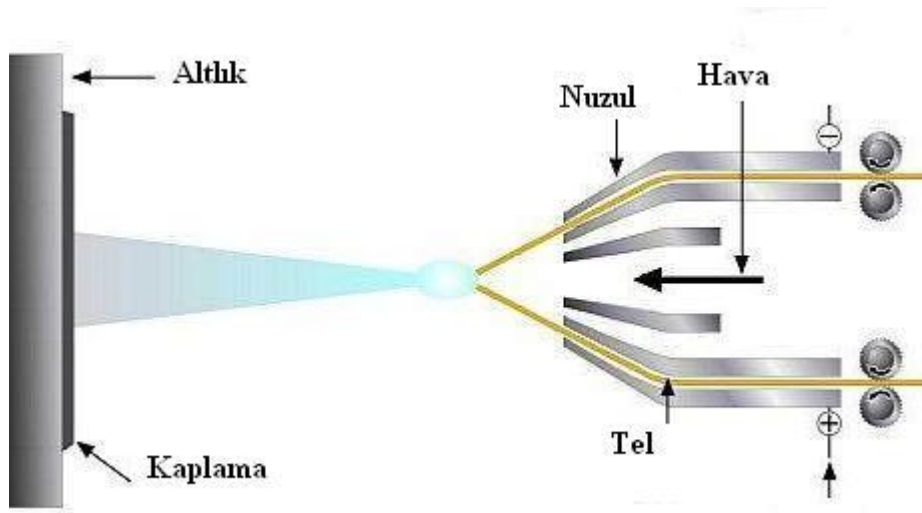
Şekil 2.1. Alev püskürtme düzeneği [7]

## 2.2. Elektrik Ark Püskürtme

Bu yöntemde, 4000°C'nin üzerinde bölgesel sıcaklıklar sağlayan iki tel elektrod arasında bir ark oluşturmakta ve burada eriyen malzeme, esas metale bir gaz jeti (genellikle basınçlı hava) ile gönderilmektedir.

Bu yöntem ile yüksek dolgu oranları elde edilebilir ve otomatik sistemlere uyarlanması da kolaydır. Yöntem 1.5 mm çapında elektriksel olarak iletken, yumuşak telin kullanılması ile sınırlı olduğundan karbürler, nitrürler ve oksitler püskürtülemezler. Elektrik ark püskürtme ile korozyona, erozyona ve sürtünmeye dirençli kaplamalar ile makine parçalarının geri kazanılması veya kullanılmış makine parçalarının karakteristiklerinin iyileştirilmesi için yeniden dolgu kaplamaları elde etme olanağı vardır. Elektrik ark püskürtme yöntemi, otomotiv sanayiinde üst tavan karoserinin birleştirilmesinde kullanılmaktadır.

Bu yöntem kullanılarak gerekli tertibatlarla kolaylıkla otomatik sistemlere dönüştürülebilir. Yöntemin dezavantajlarından birisi fazla miktarda gürültü ve toz açığa çıkarmasıdır [6].



Şekil 2.2. Elektrik Ark Püskürtme düzeneği [8]

Elektrik Akr Sprey Sistemi, dört üniteden oluşmaktadır [6] :

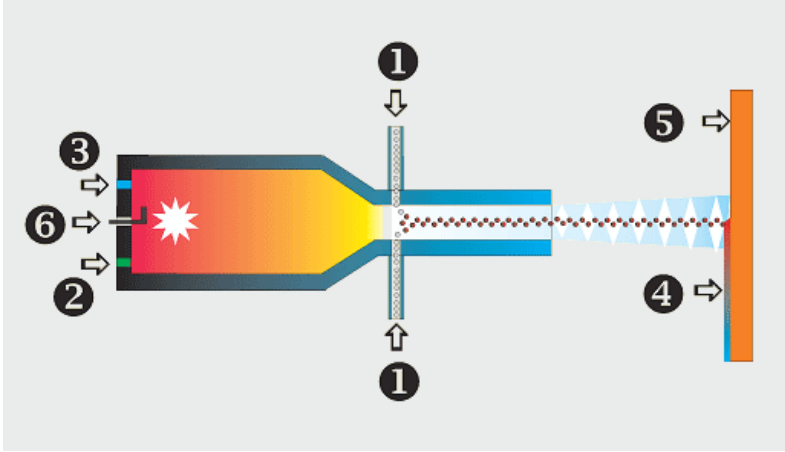
- 1- Püskürtme Tabancası
- 2- Güç Ünitesi
- 3- Tel Besleme Ünitesi
- 4- Kontrol Ünitesi

### **2.3. Plazma Püskürtme**

Plazma püskürtme tekniğinde bir katot ve anot arasında elektrik ark meydana gelir. Plazma jeti, genellikle Ar, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> veya He olan soygazın, nozul içinde oluşturulan bu elektrik ark içinden geçirilerek 20.000°C sıcaklığında bir plazma oluşturulur. Plazmanın tabancadan çıkışı sırasında bir taşıyıcı gaz aracılığıyla metal tozları bu plazma hüzmesi içine beslenir. Plazma alevi bu metal veya seramik tozlarını eriterek kaplanacak malzeme yüzeyinde kaplamayı oluşturur [6].

### **2.4. Yüksek hızlı oksî-yakıt (HVOF) püskürtme**

Yüksek hızlı oksî-yakıt püskürtme yönteminde, oksijen ve sıvı yakıt bir odacıkta yakıldıktan sonra tozların enjekte edildiği nozula doğru yönlendirilir. Nozulda bulunan tozlar ve yanıcı gazlar, gaz jetinin gelişimi ile ses üstü bir hızla atmosfere çıkmaktadır. Bu yöntem ile taneciklerin kinetik enerjileri ile plazmanın ısı enerjisinin yer değiştirerek çok iyi bağlanmış ve yoğunluğu iyi olan kaplamalar üretilmektedir [6].



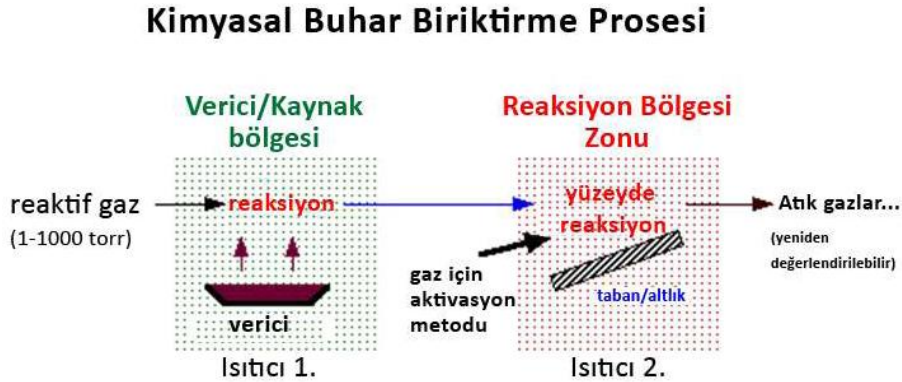
Şekil 2.3. Yüksek hızlı oksji-yakıt (HVOF) püskürtme düzeneği [9]

Şekil 2.3.'te görüldüğü gibi oksji-yakıt (HOVF)püskürtme düzeneğinde;

1. Toz malzeme girişı
2. Gaz geçiti
3. Oksijen Geçiti
4. Püskürtülmüş sıvı
5. Altlık
6. Ateşleme mandalı

## 2.5. Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD)

Kapalı bir kap içerisinde ısıtılmış malzeme (altlık) yüzeyinin, taşıyıcı bir gazın kimyasal reaksiyonu sonucu oluşan katı bir tabaka ile kaplanması "kimyasal buhar biriktirme (CVD)" yöntemi olarak tanımlanır. Yöntem, temelde "buhar fazından" ve basıncı istenilen değerlere ayarlanmış bir ortamda "kimyasal (reaksiyonlarla) olaylarla" katı kaplama malzemesi üretilmesine dayanmaktadır [10].



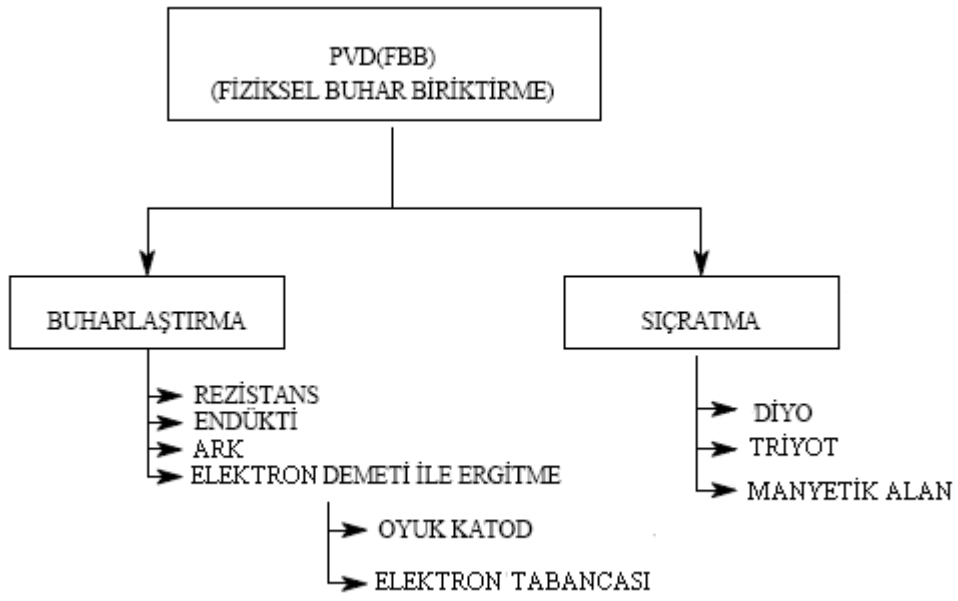
Şekil 2.4. Kimyasal buhar biriktirme proses şeması [8]

## 2.6. Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD)

Kaplama işlemleri, basıncı 10-5 mbar seviyesine düşürülmüş kamara içerisinde gerçekleşir. Vakum kaplama odası, önemli ölçüde iyonize olmuş haldedir. Kaplanacak malzemeler negatif olarak yüklenir, dolayısıyla kaplama esnasında yoğun pozitif bombardımana maruz kalır. Yüksek enerjili depozitleme kaplamanın yoğun olmasını sağlar [10].

Kaplama tabakalarının istenilen kalitede olması; seçilen kaplama prosesine, ön temizlik yöntemlerine, altlığın yüzey durumuna, kaplama prosesi parametrelerine ve kaplanacak parçanın geometrisine bağlıdır. Elde edilen kaplama tabakasının kalitesi ise tabaka özelliklerine (tabaka kalınlığına, tabakanın morfolojisine, kimyasal bileşim dağılımına ve iç gerilmelere) göre değişmektedir.

Kaplama prosesinde kaplanacak malzemeler ve iş parçaları özel tutuculara monte edilir. Bu tutucular hem kendi ekseni hem de vakum kabini içerisinde dönmektedir. Böylece iş parçaları yüzeylerinin homojen şekilde kaplanması sağlanır [10].



Şekil 2.5. PVD sınıflandırma şeması [10]

## **BÖLÜM 3. ANOTLAMA**

### **3.1 Genel Açıklamalar**

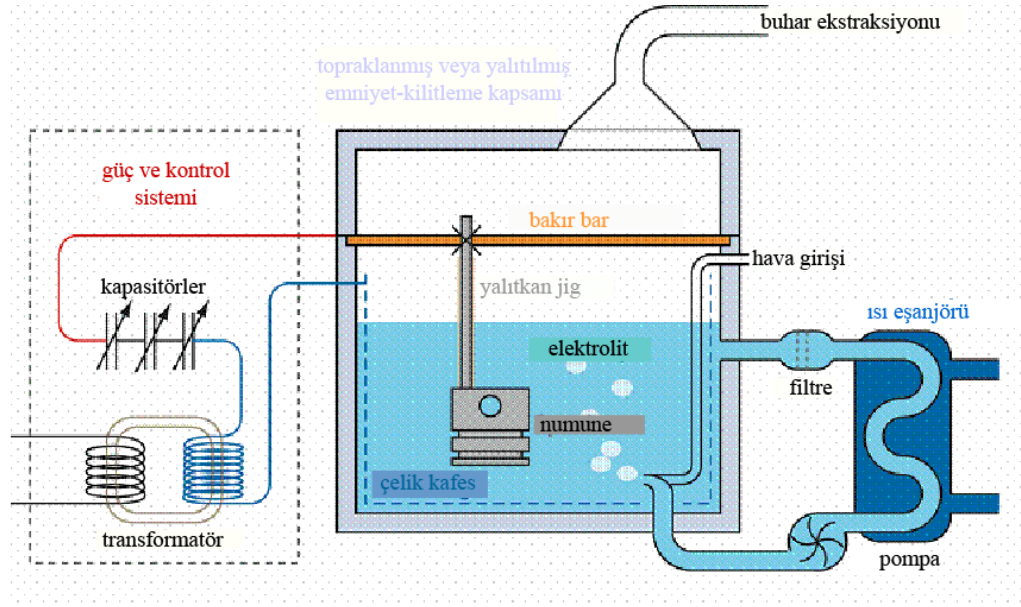
Anotlama, metal parçaların yüzeyindeki doğal oksit katmanının kalınlık ve yoğunluk değerlerini geliştirmek için kullanılan elektro-kimyasal elektrolitik pasifleştirme işlemidir.

Anotlanacak parça DC güç kaynağının artı ucuna, reaktif olmayan malzeme de, örneğin paslanmaz çelik, eksi ucuna bağlanır. Aluminyum parça (anot) ve paslanmaz çelik (katot) elektrolitik banyoya batırılır ve devreden DC voltaj geçirilir. Bu durumda ki potansiyel farkı 20 - 100 V, akım yoğunluğu ise 1 - 10 A/dm<sup>2</sup> 'dir. Elektrolitik banyolar kromik asit, ortofosforik asit, sülfürik asit, oksalik asit yada bunların benzerlerinin sulu çözeltileridir. Elektrolitik banyolarının yüksek dayanımı ve anotlama prosesinin ekzotermik oluşları sayesinde elektrolitik banyosundaki sıcaklık artışı anotlamayı büyük ölçüde arttırır. Anotlama prosesi sıcaklığa karşı çok hassas olduğu için banyo sıcaklığı sıcaklık değıştirciler veya soğutucular vasıtasıyla sürekli kontrol edilir.

Bu işlem karbon çelikleri dışındaki pek çok metallerin korozyon ve aşınma direncini arttırır ve boya astarları ile tutkalların çıplak metale yapışma orandan daha iyi yapışma göstermelerini sağlar. Anotlama yüzeyin mikroskobik dokusunu değıştirir ve yüzeye yakın olan metalin kristal yapısını değıştirebilir. Kalın kaplamalar çoğu zaman kaçınılmaz olarak porozludur ve bu sebepten korozyon direncini geliştirmek için mühürleme işlemi (sealing process) uygulanır. Anotlama meneviş oluşumunu engeller. Anodik filmlerin genel olarak çoğu boya ve kaplamadan daha sağlam ve yapışkan oluşları çatlama risklerini düşürür. Anodik filmlerin titanyum, çinko, magnezyum ve niyobyum içinde uygulamaları bulunmaktadır ancak çoğunlukla aluminyum alaşımlarını korumaya yönelik işlemler uygulanmaktadır [11].

### 3.2 Mikroark Oksidasyon (MAO)

Bu proses, bir çeşit elektro kimyasal işlem olup, kontrollü doğru akım, alternatif akım, pulse akım, iki kutuplu akım formlarının (DC, DA, AC, Pulse, Bİ-Polar) belirli kompozisyondaki elektrolitik banyoya parçayı daldırmak suretiyle parça yüzeyinde modifiye bir tabaka oluşturmaya dayanan bir procestir.



Şekil 3.1. Mikroark Oksidasyon prosesinin uygulandığı teçhizat şeması [3]

Proses kademeleri şöyle sıralanabilir:

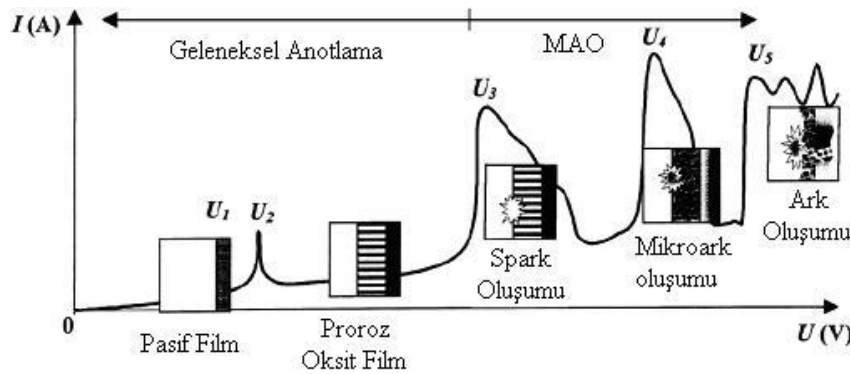
- Numuneyi prosese hazırlamak için ön işlemler (temiz bir yüzey için keçe ile parlatma ve uygulanacak malzemeye göre ultrasonik banyo),
- Prosesin gerçekleşeceği elektrolitik banyonun belirlenen kimyasallarla belirli oranlarda hazırlanır. Belirlenecek olan oranlar pH değerini 10 – 12, iletkenlik değerini ise 10,5 mS ile 11,5 mS arasında oluşturmalıdır.
- Tespit edilmiş olan amper değeri üzerinden numune boyutuna uygulanacak amperin hesap edilmesi ve işleme konması.

Şekil 3.1.'de görüldüğü üzere güç kontrol düzeneğinde numune üzerinde mikroarklar oluşturabilecek akım ve voltaj değerlerinin girilmesiyle elektrolitik



çözelti içerisinde bulunan numune üzerinde mikroarklar oluşturarak malzeme yüzeyinde modifiye edilmiş bir oksit seramik tabaka oluşturulur. Oluşan metal oksit tabaka porozitelidir. Bu açık poroziteler, voltaj değerinin azaltılması, çözelti bileşenlerinin değiştirilmesi veya yüzeyin ani sinterlenmesi ile azaltılabilir.

### 3.2.1 MAO prosesinin elektrokimyasal karakteristiği



Şekil 3.2. MAO prosesi akım – voltaj proses rejimi [4]

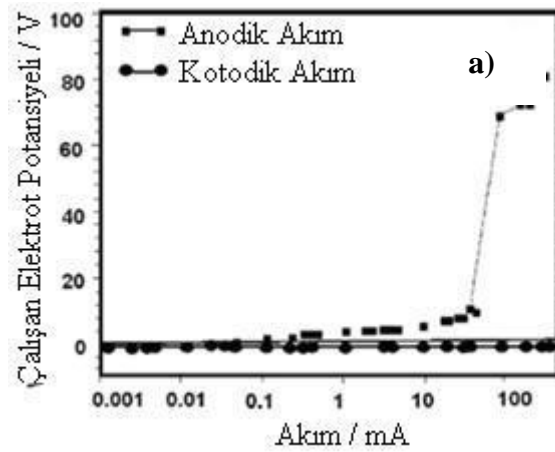
MAO prosesi oluşumu prensibi Yerokhin tarafından açıklanmıştır. Bu proste demir dışı metaller hedef alındığından (özellikle alüminyum, titanyum, magnezyum başta olmak üzere) bu metaller pasif oksit film tabakası oluşturmaya meyilli metallere dir. Şekil 3.2.' de 0-U<sub>1</sub> arasında bu pasif film tabakası oluşturmaktadır. U<sub>2</sub> ise metalin korozyon potansiyel değeridir. Bu değerde pasif film tabakası çözünmektedir. U<sub>2</sub>-U<sub>3</sub> arasında potansiyel değeri arttığından dolayı yeniden pasif film tabakası oluşmaktadır ve poroz film tabakası büyümeye başlar. Bu durum geleneksel anotlama yönteminde de aynıdır. Bununla beraber potansiyel değer kritik bir kırılma voltajına ulaştığında oluşan tabakanın üzerinde dielektrik kırılma gerçekleşir ve ayrı bölgelerde iyonizasyon darbeleri ile birlikte arklar belirir. Bu yüzeyi tamamen geçmekte ve bu durum büyümeyi yavaşlatmaktadır. U<sub>4</sub>'te termal iyonizasyon prosesinin başlamasıyla darbe iyonizasyon mekanizması desteklenir. Bu rejimde düşük güçte ve kısa süreli mikro boşalımların oksit tabakada meydana gelmesi

tabaka kalınlığını arttırmaktadır.  $U_5$ 'in üzerinde daha güçlü arkların oluşmasıyla daha tahrip edici bir durum söz konusu olup kaplamanın büyümesini engeller [12].

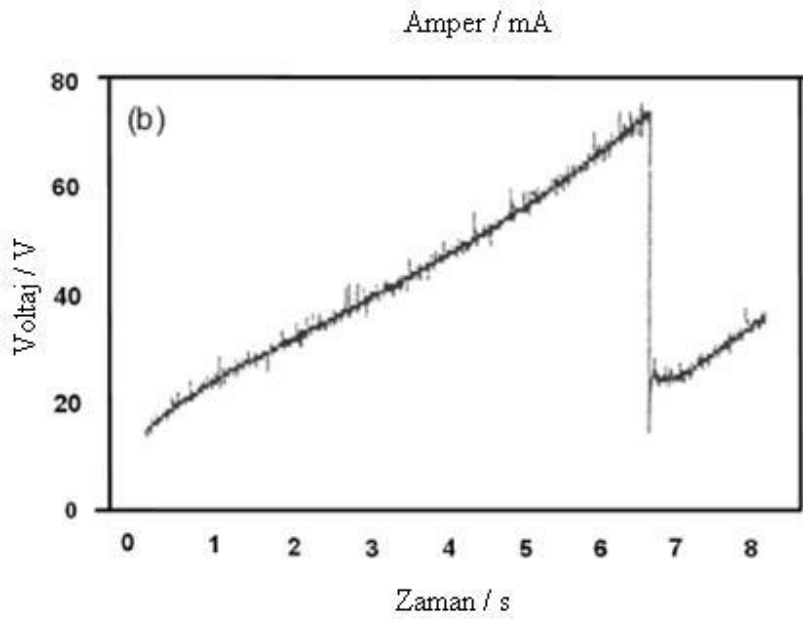
Magnezyum üzerinde anodik film oluşumu 1953 yılında ilk Huber tarafından tanımlanmıştır. Huber 1M NaOH çözeltisi içerisinde magnezyum üzerinde film oluşum karakteristiği ile uygulanan voltaj arasında ilişki gözlemiştir. 3 V'a kadarki voltajda, akım yoğunluğu düşük kalmaktadır ve açık gri koruyucu film  $Mg(OH)_2$  oluşmaktadır. Orta derecedeki voltajda, örneğin 3-20 V, oksijen gelişir ve kalın siyah  $Mg(OH)_2$  film oluşur. 20 V voltajın üzerinde, ince koruyucu kaplama tekrar oluşur. Yoğun anodik film oluşumu yoğun kıvılcım(50 V üzeri) ile oluşan kırılma bozulma (breakdown) olayı ile sınırlı olarak gerçekleşir. Yaniv ve Shick (1968) ve daha sonra florid solüsyonlarında Zengnan ve arkadaşları ve Takaya tarafından KOH solüsyonları için benzer davranış gözlemlenmiştir. Ono ve arkadaşları çeşitli floridler içeren solüsyon için benzer kırılma potansiyelleri gözlemiştir. Araştırmacılar 5 V dışında kırılma voltajları, bariyer film veya yarı bariyer film alkalın florid çözelti içinde de gözlemiştir. Kırılma potansiyeli üzerinde, poroz filmler oluşmuştur. Kırılma potansiyeli alaşım ve elektrolit çeşitleri ile 50 V dan 110 V' un üzerine çıkabilir. 5 V civarlarında yüksek akım yoğunluğuna özgü dönüşüm-pasif bölge meydana gelebilir, AZ91 alaşımı için Dow17 ve amonyum florid gibi asidik florid solüsyonlar içinde anotlama için bu durum görülmeyebilir. Başlıca, kırılma voltajlarında anodik tabakalar kristalin MgO iken bariyer tabaka  $MgF_2$  ve/veya  $AlF_3$  bileşiminden oluşur.  $AlO_2^{(-)}$  iyonları elektrolize eklenirken, kritik voltaj önemli derece artar ve akım yoğunluğu bu iyonların artışı ile efektif olarak azalır. Elektroliz içerisine alüminat eklenmesinin pasifivasyon etkisi magnezyum altlık içindeki eklenen alüminyumdan çok daha önemlidir. Yapıtaş elementlerin etkisi gösteriyor ki alüminyum oksit film içerisine taşıyor. Alüminyumun magnezyuma olan atomik oranı artan voltaj ile artış gösterir ve film içerisinde kristalin  $MgAl_2O_4$  ve MgO oluşur [5]. Düşük potansiyel altında 3 M KOH solüsyonu içerisinde 0.5-5M  $Na_2SiO_3$  eklemeksizin ve ekleyerek Mg-Al-Zn(AZ91D) alaşımının anodik davranışı çalışılmıştır. Silisyum içeren anodik filmler elektroliz esnasında oluşmuş ve  $Na_2SiO_3$  bileşenli 3M KOH çözeltisi içinde sabit 4 V potansiyel altında oluşan bu filmin uniform ve  $Na_2SiO_3$  bileşeni içermeyen çözeltide

oluşan filmde daha kalın olduğu görülmüştür. Filmin ana bileşimi  $Mg(OH)_2$  olmasına rağmen bir miktar % Silikon  $MgSiO_4$  olarak film içerisinde görülür [4].

Carter ve arkadaşları çalışmalarında kırılcım olmaksızın pasif oksit tabakanın kırılmasını ve tekrarlanabilir pasivizasyonu gözlemlemişlerdir. Şekil 3.3a'da görüldüğü gibi elektrokimyasal polarizasyon eğrisi sabit akım adımları kullanarak elde edilmiştir ve  $24^\circ C$  sıcaklıkta 3M NaOH çözelti içerisinde 10 saniye sonra sabit voltaj kaydedilmiştir. Anodik akım yaklaşık  $20 \text{ mA/cm}^2$  değerini aştığı zaman yüksek potansiyellerde ani atlamalar meydana gelebilir. 60 V değeri üzerindeki potansiyel sıçrama, düzensiz davranışlar sergilemeye başlar ve kırılcımlar görülür ve numune yüzeyi çevresinde hareket eder. Şekil 3.3b' de birkaç saniye içerisinde  $24^\circ C$  sıcaklıkta  $20 \text{ mA/cm}^2$  akımda potansiyel oluşumunu göstermektedir. Bariyer kaplamanın bozulduğu görülmektedir. Çünkü başlangıçta oluşmuş  $MgO$   $11.3 \text{ cm}^3/\text{mol}$  molar hacme sahiptir, Mg metal molar hacminden çok daha küçüktür. Parçalanma aynı  $dE/dT$  eğrisi ile bariyer tabakanın tekrar büyümesini izler [4].



Şekil 3.3a Elektrot potansiyel çalışması ve akım arasındaki ilişki [4]



Şekil 3.3b Voltaj ve zaman arasındaki ilişki [4]

Alüminyum ve tantalyum üzerindeki filmler ile karşılaştırıldığı zaman, dielektrik kırılma voltajı altında magnezyum yüzeyinde oluşmuş film üzerinde çalışmalar göreceli olarak çok azdır. Voltaj-zaman grafiği her iki alaşımında benzerdir voltaj başlangıçta çok hızlı artmıştır, 1 saniye içerisinde, yaklaşık 10 V, bu artış muhtemelen alaşım üzerinde oluşmuş film-hava etkileşiminden olmuştur. Takip eden lineer bölge 40-60 V voltaj aralığında 7,3 V/s değerinde son bulur. Kısa bir değişim bölgesinden sonra, voltaj tekrar lineer olarak 140-170 V aralığına artar, ama 4,8 V/s eğim azalması ile gerçekleşir. Daha sonra, eğim kademeli olarak 330 V voltajdaki deneylerin sonuna kadar azalır. Kıvılcım voltajdaki salınım ile ilgili olarak 270 V üzerinde görülmüştür. Oksijen evrimi kıvılcım öncesinde görülmemiştir. Alaşımın görünümü parlaktır. Numuneler birinci lineer bölge sonunda anodizasyon esnasında oldukça donuktur ve ikinci lineer aralığın sonuna kadar gittikçe artar. Sonuçta, lineer olmayan bölgede, numuneler hafif grimsi parlak olmayan bir görüntü alır [4].

AZ91D ve AM60B alaşımı üzerinde 0.2 mol/L NaOH solüsyonundaki büyüyen anodik filmin kinetik çalışmaları endüstriyel döküm alaşımları üzerinde yüzey filmlerinin oluştuğunu göstermiştir. Film tabakasının büyümesi MgO bariyer tabakasının başlangıçta oluşmasını gerektirir ve daha sonrasında filmin kırılmasını ve

poroziteli MgO ikincil tabakanın oluşumu izler. Böyle bir filmin yalıtkanlık özelliği film tabakasının büyümeye devam edebilmesi için yüksek elektrik alanlarının olmasını gereklidir. Ek olarak, yüksek elektrik alanları lokal ısınmalara neden olur [4].

Bu durumda kıvılcım ve plazma boşalımına neden olur. Filmin ilerlemesi için bir diğer açıklama sabit akım uygulaması kullanarak, alkalın çözeltiler içinde saf magnezyum ve bazı magnezyum alaşımları Wright ve arkadaşları tarafından verilmiştir.

Metal yüzeyinde yaklaşık 70 V voltajda zaman ile lineer olarak artan potansiyel ince bir bariyer film oluşturduğu gözlenmiştir. Bariyer filmdeki elektrik alan  $9 \times 10^8$  V/m olarak bulunmuştur. Uygulana akım ile alanın değişmediği görülmüştür. Bariyer film kritik kalınlığa ulaştığı zaman (yaklaşık 80nm) yaklaşık 10 V değerinin altına ani düşüşler gözlenmiştir. Daha sonra başka ani düşüşler gözlemlenene kadar potansiyel tekrar lineer olarak artmaya başlamıştır. Potansiyeldeki ani düşüşler bariyer filminin çatlamasının, poroziteli ikincil porozite oluşumundan dolayı olmaktadır. Bu kırılma bariyer film içerisindeki çekme mukavemetlerinden dolayı meydana gelir. Oluşan filmin molar hacmi çok daha ufaktır. Magnezyum anot yüzeyi rastgele kaplayan kıvılcım boşalımı sergiler. Kıvılcım yüksek sıcaklıklar ile ilgilidir ki porların elektriksel direncinin sonucu olarak anodik film içerisinde oluşur. Bu yükselmiş sıcaklıklar elektrolitin buharlaşmasına ve yüzeyde lokal alanlarda plazmaya neden olur. Kıvılcım esnasında 60-90 V voltaj aralığında potansiyel rastgele olarak dalgalanır ve oksijen evrimi görülür [4].

Genel olarak eğer akım kontrolü altında proses gerçekleştirilir ise özellikle farklı bölgeler gözlenir. AM60 magnezyum alaşımının DC anotlaması farklı NaAlO<sub>2</sub> konsatrasyonlarında 1.5M KOH+0.5KF + 0.25 M Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>(12H<sub>2</sub>O) içeren solüsyonlarda çalışılmıştır. Deneyler DC akım galvanostatik modta meydana getirilmiştir. Gözlemler ve voltaj ekranı 3 anotlama bölgesi göstermiştir: geleneksel anotlamayı mikro-ark anotlama ve sonuç ark oluşumu izlemiştir. Alaşımın yüzeyi plazma elektrolit oksidasyon filmi ile tamamen kaplandığı zaman ani değişime uğrar. Film kısmen kristalin alüminyum ve magnezyum oksitlerinin karışımından oluşur ki

elektrolitin tüm elementleri birleşmiştir. Filmin alüminyum içeriği anotlama elektroliti içindeki alüminat konsantrasyonunun bir fonksiyonudur [4].

Diğer magnezyum alaşımlarının anodizasyonu esnasında benzer dönüşüm adımları diğer elektrolitler kullanılarak gözlenmiştir. Yarı kararlı, katı eriyik Mg-0.8 Cu ve Mg-1.4Zn alaşımları  $10 \text{ mA/cm}^{-2}$  'de 3M amonyum+0.05 M tri-amonyum ortafosfat elektrolit (pH 10.7) 293 K sıcaklıkta 250 V voltaja kadar anodize edilmiştir. Anodik filmlerin görünümü uygulanan voltaj ile değişmiştir. Başlangıçta, göreceli olarak pürüzsüz, uniform film gelişimi 26 V voltajda dentrit benzeri ve levha benzeri yapı oluşmuştur. Dielektrik kırılmadan dolayı, 160 V voltajda poroz malzeme parçaları oluşmuş ve voltajın artırılması ile genişlemiştir. Sonuç film 240 V voltajda kıvılcımın tipik etkilerini göstermiştir. Film büyüme verimliliği yaklaşık olarak %30 dur ve göreceli olarak düşüktür [4].

Magoxid son dönemlerde anotlama yöntemi geliştirmiştir [13]. Bu proseste, daha yüksek voltajlarda (>100V) bariyer tabaka lokal olarak şarj olan parteküllerin enjeksiyonu ile bozulmuştur. Besleme transferi ve metal iyonlarının difüzyonu ısınmaya neden olur ve serbest enerji, metal yüzeyinde /gaz/elektrolit ara yüzeyinde plazma kimyasal proseslerinin başlaması için yeterli büyüklüktedir. Boşalma kanalları elektrolit/gaz film ara yüzeyi (katot) ve metal yüzeyi (anot) arasında meydana gelir. Bu ark türü metal yüzeyi oksidasyonu ve ergimesi esnasında oksijenin iyonizasyonu tarafından plazma benzeri bir durum yaratır. Eş zamanlı olarak, boşalma kanallarına yakın alanlar termik olarak aktive olurlar. Bu nedenle, tüm yüzeyde çok sayıda kısmi anotlar oluşur, tüm yüzey Mg okside dönüşür. Bu anodizasyonun önemli avantajlarından bir tanesi bileşenler küçük boyutsal değişimler ile tüm yönlerden işlem görsün diye yüksek fırlatma gücüne sahip olmasıdır.

Magnezyum anotun yüzeyinde potansiyelin 50 V ulaşmasına kadar her hangi bir elektrolitte kıvılcımlar meydana gelmez. Başlangıçta kıvılcımlar çok küçüktür ve çok hızlı olarak sönerler. Potansiyel arttırıldığı zaman kıvılcımlar daha çok büyürler ve anot yüzeyinde hareket etmeye başlayacaktır. Anotlama esnasında potansiyel adımlar halinde uygulandığı zaman filmin büyümesi esnasında anot aktif ve pasif

olacaktır. Sonuçta akım herhangi bir potansiyel değişiminde dalgalanacaktır. Anot belirlenen potansiyelde kaldığı zaman, kıvılcımların oluşum hızı azalacaktır. Eğer potansiyel yavaşça daha da arttırılırsa, kıvılcımlar tekrar oluşmaya ve yüzey çevresinde harekete başlayacaktır. Eğer kıvılcım keskin köşelerde veya yüzeydeki hatalı bölgelerde başlarsa hareket gerçekleşmez. Kaçınılmaz bir şekilde anotta büyük yanık çukurları oluşur [4].

Böyle plazma oluşum bazlı bir başka temel çalışma Nykyforchyn ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir. Yüksek voltajda metal-elektrolit uygulaması yapılmıştır. Elektrik boşalımları gerçekleşmiş ve bu durum boşalma kanallarında plazma gelişimine neden olmuştur ve metal yüzeyinde oksit birikmesi gerçekleşmiştir. Plazma elektronlarının yoğunluğu  $n_e \sim 10^{22} \text{ m}^{-3}$  olarak belirlenmiştir. Kıvılcım boşalımlarının elektrolit plazma içerisindeki oksitlerin sentezlenmesi esnasında plazma elektron sıcaklığı  $T_e \sim 10^4 \text{ K}$  olarak bulunmuştur. İki elektrolit kullanılmıştır. Bir tanesi potasyum hidroksit ve sodyum silikat içerirken diğer solüsyon benzer fakat ek olarak krom içermektedir.

Kıvılcım değişimleri ve anotlama voltajı veya akım yoğunluğunun dışında oksijen oluşumu aynı zamanda magnezyum alaşımlarının anotlanmasın da önemli bir olgudur. Oksijen oluşumu (evrimi) kıvılcım davranışına sıkıca bağlıdır. Normal olarak kıvılcım meydana gelirken kuvvetli oksijen gelişimi gözlenmiştir. Kıvılcım oluşmadan önce oksijen oluşumu göreceli olarak etkisizdir. Son dönemlerde, silikat içeren solüsyon banyosunda AZ91D anotlama çalışması ile oksijen oluşumu ve anotlama verimliliği arasındaki ilişki belirlenmiştir. İlk varsayılan anotlama akımının film oluşumu için kullanıldığı ve elektro kimyasal oksijen oluşumu:



Bu varsayımların sonucu olarak kıvılcımlar düzgün hale geldikten sonra anotlama verimliliği negatif değere kadar düşer. Anotlama davranışı analizlerinden sonra kıvılcım oluşumu esnasında kıvılcım noktalarındaki yüksek sıcaklıktan dolayı suyun termal-bozulması sonucu oksijen oluşumu olduğuna inanılmaktadır. Bu durum garip olan negatif anotlama verimliliğini açıklar [13].

### 3.2.2 Mikroark Oksidasyon Prosesini Etkileyen Faktörler

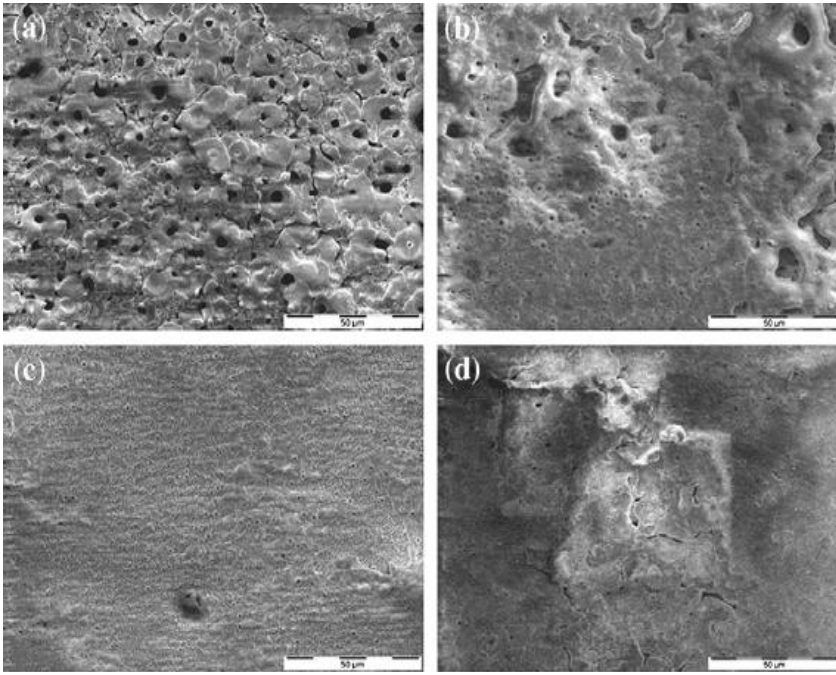
Mikroark Oksidasyon işleminin temelini, çözelti içeriği, uygulanan voltaj ve amper oluşturmaktadır. Proses çözelti içerisinde gerçekleştiğinde çözeltinin bileşiminde kullanılacak tuzların ve kimyasalların içeriği, oluşturulacak olan modifikasyon tabakasının kimyasal bileşimini etkilemektedir. Uygulanacak olan voltaj ve amper ise tabaka kalınlığı ve yüzey kalitesini belirlemede rol oynamaktadır. Bu konular üzerine olan çalışmalar Al ve Mg alaşımları üzerinde yoğunlaşmıştır. Çünkü bu iki metal en hafif yapı malzemelerinden ikisidir. Prosesi etkileyen faktörleri temel olarak şu başlıklarda ifade edebiliriz:

- a) K ve Na bileşiklerinin etkisi,
- b) Sodyum fosfit etkisi,
- c) Voltaj etkisi,
- d) Sürenin etkisi,

#### 3.2.2.1 K ve Na bileşiklerinin etkisi

Sodyum ve potasyum içerikli tuzlar, Rohs yasası ile kullanımı yasaklanan kromlu ( $Cr^{+6}$  olarak bileşik oluşturan) tuzlardan ( $Cr^{+6}$  olarak bileşik oluşturan) daha çevre dostudur [14,15]. Bu durum üzerine katyon olarak sodyum ve potasyum içeren bileşiklerin prosese olan etkilerine dayalı çalışmalar yapılmıştır.

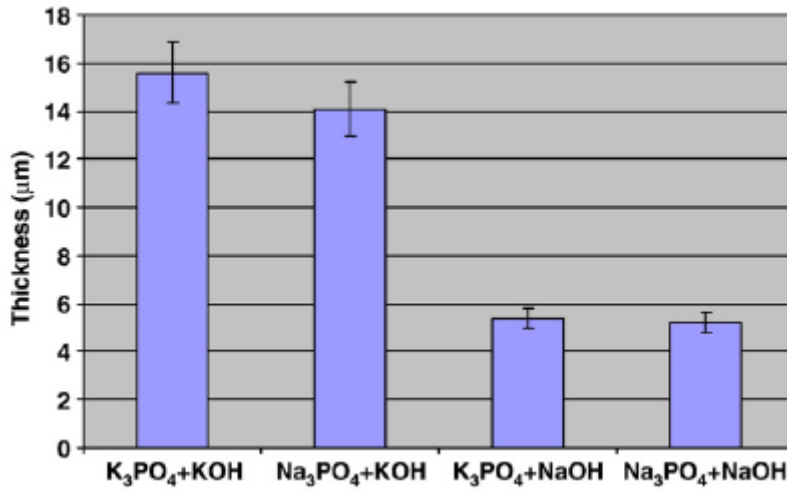




Şekil 3.4. Modifikasyon tabakasının yüzey SEM görüntüsü : (a)  $K_3PO_4+KOH$ , (b)  $Na_3PO_4+KOH$ , (c)  $K_3PO_4+NaOH$  and (d)  $Na_3PO_4+NaOH$  elektrolitleri (AM50) [14]

MAO prosesinin doğası gereği oluşan modifikasyon tabakası poroziteli olarak oluşmaktadır. Bu porozite miktarları ve boyutları akım-voltaja bağlı olduğu kadar çözelti içeriğine de bağlıdır. Çözelti içeriğine bağlı olarak Şekil 3.4' deki SEM görüntülerinde görüldüğü üzere potasyum içerikli denemelerde daha poroziteli yapılar elde dilmektedir. Bunun yanı sıra sodyum içerili bileşiklerle oluşturulan çözeltilerde porozite miktarı ve boyutlarında azlama gözlenmektedir.

Fakat porozite miktarının azaltılması da istenmeyen bir durum oluşturmaktadır. Şekil 3.5.' te görüldüğü üzere sodyum bileşenine yönelindiğinde oluşturulacak modifikasyon tabaka kalınlığı azalmaktadır.

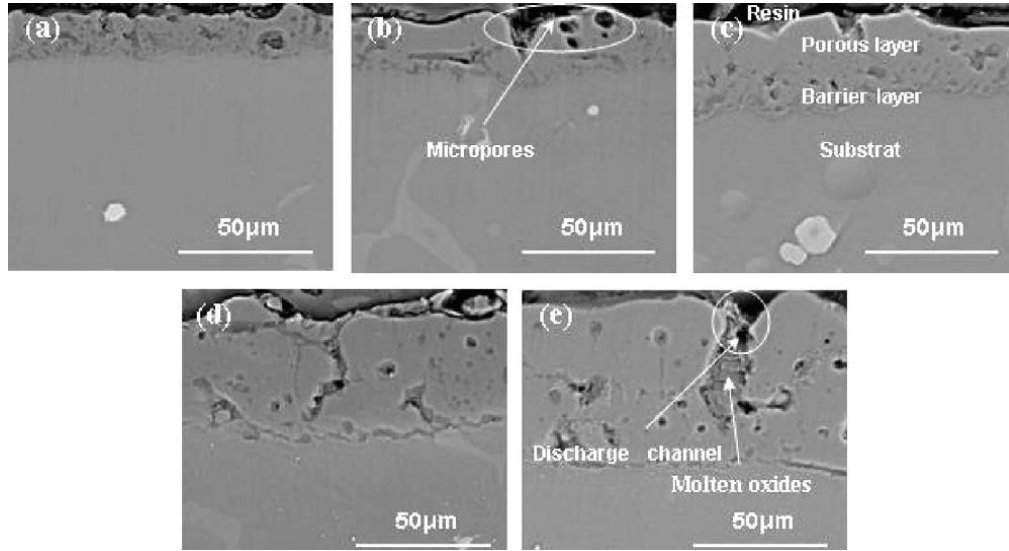


Şekil 3.5. Farklı çözelti bileşenleri kullanılarak üretilmiş tabakaların Eddy-current kalınlık ölçüm cihazı ile ölçülmüş tabaka kalınlıkları(AM50) [14]

### 3.2.2.2 Sodyum Fosfit Etkisi

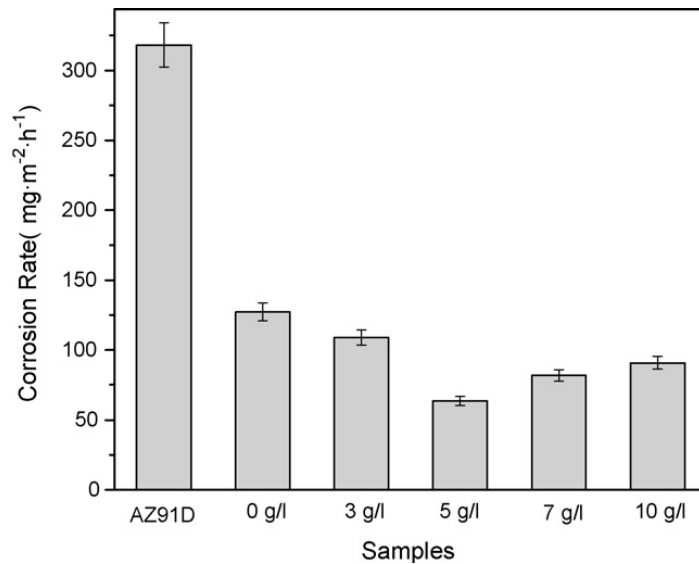
Sodyum silikat ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) içerikli numuneler diğer etkilerinin yanında poroziteli modifikasyon tabakası oluşturmaktadır. MAO prosesi gereği oluşturulan modifikasyon tabakasının poroziteli yapısı çözelti bileşeni değiştirilerek de azaltılabilmektedir.

Bu etki sodyum silikat yerine sodyum fosfit bileşiği kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Fakat sodyum fosfit kullanıldığı oranlara bağlı olarak etkisi değişmektedir (şekil 3.6).



Şekil 3.6. MAO prosesinde farklı bileşimlerde  $(\text{NaPO}_3)_6$  içeren tabakaların kesit görüntüleri: (a) 0 g/l; (b) 3 g/l; (c) 5 g/l; (d) 7 g/l; (e) 10 g/l.(AZ91D) [16]

Şekil 3.6’te görüldüğü üzere en uygun yapı 5 g/l ile işleme tabi tutulan yapıdır. Yapılan çalışmada prosese artan oranda sodyum fosfit ilavesinin modifikasyon yüzeyini belirli miktara kadar iyileştirme etkisi yaptığı devamında modifikasyon yüzeyini bozduğu belirlenmiştir.



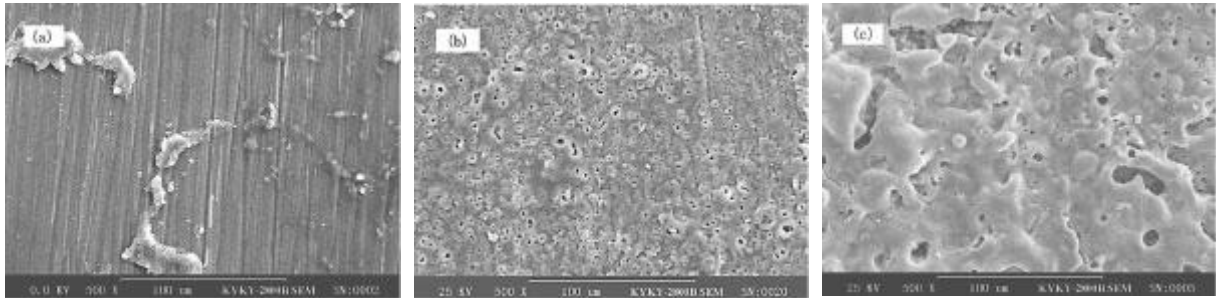
Şekil 3.7. %3.5 NaCl çözeltisinde farklı çözelti muhtevisiyatı olan MAO numunelerinin korozyon hızı (AZ91D Mg alaşımı) [16]

Şekil 3.7.' de belirtildiği üzere porozite miktarı korozyon hızı ile doğru orantılıdır. 5 g/l sodyum fosfit ilaveli proses ile elde edilen numunede daha az poroziteli olduğundan korozyon hızı daha düşüktür.

### 3.2.2.3 Voltaj Etkisi

MAO prosesi elektrokimyasal işlemi olup kontrollü doğru akım, alternatif akım, pulse akım, iki kutuplu akım formları (DC, DA, AC, Pulse, Bİ-Polar) kullanımı işlem parçası üzerinde oluşturulacak olan modifikasyon tabakasının oluşumuna farklı etki etmektedirler.

Proses süresince kullanılacak akım türünün yanı sıra, uygulanacak olan akım ve voltaj değerleri, oluşacak olan tabakasının morfolojisini önemli derecede etkilemektedir.



Şekil3.8. Farklı voltajlardaki yüzey morfolojileri: (a) 100 V, (b) 195 V, (c) 235 V(AZ91D) [17].

Şekil3.8 a' da pasif film oluşmuş çok ince bir tabaka, zımpara izleri ve elektrolit sayesinde oluşmuş koloidal bir tabaka gözükmektedir [17].

Şekil3.8 b' de 1 ila 5 mikron çaplarında çok fazla porlar gözükmektedir. Bu porlar reaksiyon sırasında oluşan arkların meydana gelmesiyle oluşmuş plazma boşaltım kanallarıdır [17].

Şekil3.8 c' de ise homojen olarak dağılmamış ve aynı zamanda çok farklı çaplara sahip porlar gözükmemektedir [17].

Voltaj artışı porozite miktarını arttırmasına rağmen tabaka kalınlığını da arttırmaktadır.

### **3.2.2.4 Sürenin Etkisi**

Sürenin etkisi ile ilgili açıklamaya deneysel çalışmalar bölümünde değinilecektir.

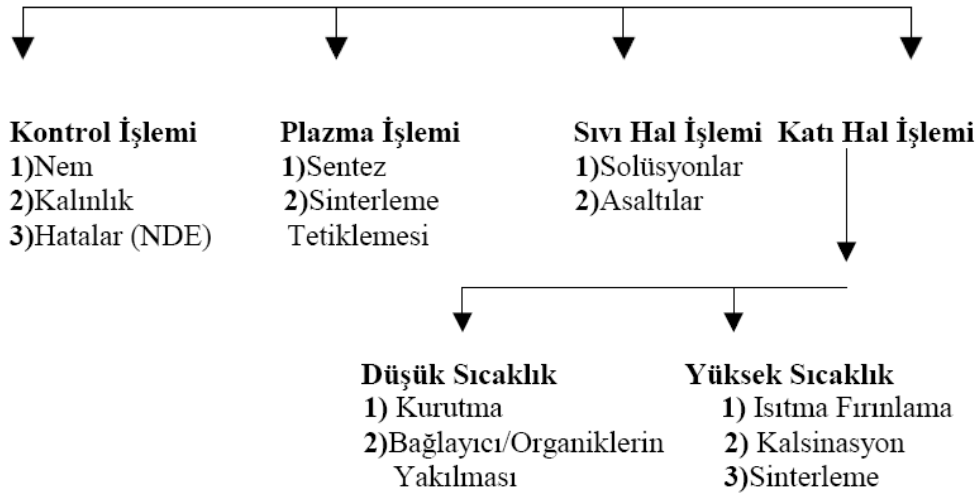
## **3.3 Mikrodalga Sinterleme**

Mikroark oksidasyon işlemi temelinde poroziteli bir modifikasyon tabakası oluşmaktadır. Mikrodalga sinterleme zaman tasarrufu ve ani sinterleme sağlaması nedeniyle MAO prosesinin devamına ek olarak porozite azaltmaya yönelik kullanılabilir.

Mikrodalga enerjisi; 300MHz ile 300GHz aralığında frekansa sahip iyonize olmamış elektromanyetik radyasyondur. Metalik bir levha benzeri aynadan yansıyan mikrodalgalar, dielektrik arayüzeyde kırılır ve parabolik yansıtıcı ile odaklanır. Mikrodalga enerji belli bir frekansta yüzdellik bir dönüşüm verimiyle elektrik enerjisinden elde edilir. Mikrodalgalar; görünür, ultraviyole gibi elektromanyetik enerji şekillerinden daha yüksek dalga boylarına ve daha düşük enerji miktarına sahiptirler.

Seramik malzemelerde ise mikrodalga enerjisi ; sentezleme, kurutma, kalsinasyon ve sinterleme... vb işlemler için kullanılır. Endüstriyel işlemler için mikrodalga ısıtma; işlem zamanını azaltması ve düşük enerji maliyetinden dolayı tercih edilmektedir [18].

### Seramik Malzemelerde Mikrodalga İşleminin Uygulamaları



Şekil 3.9. Seramik malzemelerde mikro dalga işleminin uygulama alanları [18]

Seramik malzemelerde mikrodalga enerjisinin kullanılmasının temel nedenleri [19];

1. Kısa işlem süresi ve enerji korunumu nedeniyle ürün maliyetinin yeteri derecede azalması
2. Ürün verme ve üniform olarak ürünün gelişmesi
3. Mükemmel mikroyapı ve özelliklerin gelişmesi
4. Yeni malzemelerin sentezinin sağlanmasıdır.

Seramik endüstrisinde mikrodalga teknolojisinin kullanılma nedeni; hızlı işlem zamanı ve düşük enerji maliyetidir.

### 3.4 Endüstriyel Yöntemler

Magnezyum ve alüminyum alaşımları akımı taşıyan ve alaşımları çözmeyen herhangi bir solüsyon ile DC veya AC akımın herhangi biri ile anotlama yapılabilir. Buna karşın, sadece bir kaçı endüstriyel öneme sahiptir. Yazarlar listeyi tamamen ispatlayamamaktadır fakat en popülerleri aşağıda değinilenlerdir.

#### 3.4.1 Dow-17 Prosesi

1940 lı yılların ortalarında ilk anotlanmış magnezyum kaplama Dow Kimyasal

Şirketi Dow 17 adlı altında tanıtıldı. Dow 17 alternatif veya doğru akımdan herhangi biri ile uygulanabilir. Voltajda 100 voltu geçmeyecek şekilde kullanılır. Kaplama uygulaması için kullanılan elektrolit sodyumdikromat, amonyumasitfloriti, fofforikasit içermektedir. Elektrolitin pH değeri yaklaşık olarak 5 tir. 160 Fahrenheitın üzerinde kaplama gerçekleştirilebilir. Dow 17 kaplaması 5 ila 75 mikrometre arasında elde edilebilir. Dow 17 kaplamasının rengi, kalınlığa bağlı olarak açık ve koyu gri arasındadır. Açık gri kaplamalar için voltaj 64 V AC olarak belirlenir kalın gri kaplamalar içinde 90 V AC'dir [4].

Yüksek voltajlarda anodik film kaplaması iyi abrazif dirence, boyanabilirliğe ve korozyon direncine sahiptir. AZ91 D alaşımı üzerine oluşturulmuş film pürüzlüdür. Bunun nedeni de tane sınırlarında bulunan  $Mg_{17}Al_{12}$  intermetalik çöktellerinin var olmasıdır. Başlıca filmi oluşturan bileşenler  $MgF_2$ ,  $NaMgF_3$ ,  $Mg_{x+y/2}O_x(OH)_y$ , ve bir miktarda  $Cr_2O_3$  bulunur. Buna karşın gelecekte elektrolit içindeki kromat ilavesinin oldukça sınırlı olacağı beklenmektedir [4].

### 3.4.2 HAE Prosesi

1952 de HAE anodik kaplamanın patentini alan Harry A. Evangalides adındaki araştırmacıdan adını almaktadır. Kaplama alternatif akım ile ve 25 volt voltajı aşmayacak şekilde uygulanır. Kaplama uygulaması için kullanılan elektrolit potasyum permanganat, trisodyumfosfat, potasyumflorit, potasyumhidrooksit ve alümiyumoksit bileşenleridir. Yaklaşık 14 olan pH ile bu elektrolit çok yüksek alkalin solüsyondur ve uygulama sıcaklığı 20 ila 30 °C arasındadır.

Kaplama 5 ila 75 mikrometre aralığında elde edilebilir. HAE kaplamanın rengi, kaplama kalınlığına bağlı olarak, açık bronz ve koyu kahverengi arasında değişir. 5 mikron kalınlık, açık bronz kaplama düşük voltajlarda (60 V voltaj) üretilir ve daha yüksek voltajlarda (85 Volt) koyu kahverengi kalın film (30 mikron) üretilir. Koyu kahverengi kaplama sertliğinden dolayı iyi abrezif dirence sahiptir. Buna karşın, ince magnezyum parçalarına uygulanırsa yorulma direncini düşürür. İnce kaplama için süreç parametreleri 7 ila 10. dakikadan sonra 60 ila 70 volt aralığında seçilir. Kalın kaplama oluşturmak için 60 dakika sonunda 80 ila 90 volt aralığında uygulanır. Bu

kaplamaları elde etmek için kullanılan elektrot KOH, Al(OH)<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ve K<sub>2</sub>MNO<sub>4</sub> bileşenlerinden oluşur ve akım yoğunluğunda 1.5-2.5 A/dm<sup>2</sup> [4].

### 3.4.3 ANOMAG Prosesi

Anomag prosesi Yeni Zellandadaki Magnezyum Teknolojisi Şirketi tarafından geliştirilmiştir. Anodik banyo sodyum amonyum fosfat ve sulu amonyum çözeltileri içerir. Proses krom veya florit esaslı ağır metaller içermediği için çevre dostu bir uygulamadır. Anotlama yüksek enerjili plazma boşalımı oluşturmaksızın çok düzgün bir tabaka şeklinde elde edilir. Anomag anodik prosesi anotlamanın düşük güçlerde dahi gerçekleştirilebileceğini kanıtlamıştır. 6 mm çapında 125 mm derinliğinde delik bile kaplama kalınlığının düşmesine rağmen, içi tamamen kaplanabilmektedir. Genel olarak çok karmaşık şekilli parçalar kaplanabilmektedir. Magnezyum alaşım altlıklarına uygulanan kaplamalar 5 – 25 mikron kalınlıklar arasındadır. Kaplamalar 3 sınıfta tanımlanır. Sınıf 1 (3-8 mikron), Sınıf 2 (10-15 mikron), Sınıf 3 (20- 25 mikron) kalınlıklardadır. Tabakalar yoğun ve dayanıklıdır ayrıca çok geniş bir renk aralığındadır. Aynı zamanda sızdırmazlık teknolojisinde kullanılabilir. Oluşturulan anodik filmin dielektrik kırılma voltajı arttığı için korozyon direnci gelişir. Prosesin optimizasyonu endüstriyel skalada kullanılan levhalar üzerinde başarılı bir şekilde gerçekleşmiştir [4].

Anomag prosesi uygulanmış döküm magnezyum numuneleri daha sonrasında polimer kaplanması ile iyi boyanabilme adhesyon özellikleri ve mükemmel korozyon koruma dayanımı sağlamıştır. Tchervyapov ve arkadaşları AZ91 alaşımının anomag anodik prosesini çalışmışlardır. Yaklaşık 6 mikron por boyutuna sahip poroz filmin oluştuğunu gözlemlemişlerdir. Porozite oranında yaklaşık %13 olarak bulunmuştur. Sızdırmazlık ve boyama yapılarak por büyüklüklerini 3 mikrona, porozite oranının ise %4 de indirildiği görülmüştür [4].

### 3.4.4 MAGOXID Kaplama Prosesi

Magoxid kaplama prosesi Rusya merkezli olup Almanya daki AHC-GMBH tarafından geliştirilmiştir. Plazma çalışma parçasının yüzeyine yakın yerde çok az



alkalin elektrolit içinde dış enerji kaynağı ile gerçekleştirilir. Elektrolit içinde boşalma (ark tarafından) ve oksijen plazma oluşumu çok kısa sürelerde kısmi yüzey ergimesi ve oksit seramik tabaka oluşumuna neden olur. Elektrolit borat veya sülfat anyonları, fosfat ve florit veya klorit iyonları içerir. pH değeri 5-11 arasında ayarlanır. Ama daha çok 8-9 arasında tercih edilmektedir. Özellikle ara tampon elektrolitler için uygun aminelerdir. Alkalin solüsyon içerisinde reaksiyona girer ve genel olarak  $10^{-2}$ - $10^{-7}$  ayrıştırma sabitine sahiptir. Buradaki amineler, özellikle pyridine,  $\beta$ -picoline, piperdine ve piperazine gibi silindirik olanları, genellikle suda kolayca çözünürler. Diğer suda çözünebilen örneğin sodyum sulfaninat, dimetilamin, etilen, dietilamin ve hekza-metilentetramin aminler kullanılabilir. Metenamin özellikle tercih edilir. Anotlama için doğru akım kullanılır ve her bir kısa kesintiyle veya polarite (kutupsallaşma) ile yüzeyde mangan fosfat, magnezyum florid ve magnezyum alüminat oluşmasına izin verilir. Voltaj olarak 400 V tercih edilir. Akım yoğunluğu  $1-2 \text{ A/dm}^2$  değerindedir. Var olan bu proses birleşmiş devletler (U.S., patent 4,978,432A), Avrupa (EP 0333048B1) ve Japonya' da (JP5-51679B4) patentlidir. Aynı zamanda bu prosesle daha fazla bilgi buradaki patentlerde bulunabilmektedir.

Normalde, 15 - 20 mikron kalınlığındaki tabakalar dakikada 1.5 mikron büyüme hızıyla üretilir. 15 $\mu\text{m}$  kalınlığa kadar tabaka kalınlığı ile işlem süresi arasında bir lineerlik bulunmuştur. 15 $\mu\text{m}$  kalınlığın üzerinde 25 $\mu\text{m}$  sınır kalınlığı boyunca eğimde azalma gerçekleşir. O sebeple tabaka, orijinal magnezyum yüzeyinde %50 büyür ve bu değer orijinal yüzey seviyesinin üzerindedir. Kaplama MgO, Mg(OH)<sub>2</sub>, MgF<sub>2</sub> ve MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> bileşenlerin karışımından oluşur. Renk normalde beyaz ile açık gri arasındadır. Buna karşın, elektrolite eklenen bileşenler ile siyah renk elde edilebilir. Boyamanın korozyon direncini düşürdüğü görülmüştür. Florid polimerler, parteküllerin kaplamaya emdirilmesi ile önemli derecede kaplamanın maruz kaldığı yüklere karşı direnci artar, iyi yapışma sağlar ve korozyon direnci artırır. Üretilen kaplamalar kaplanan parçanın köşe bölgelerinde bile uniformdur. Korozyona ve aşınmaya karşı koruma sağlar. Proseste uygulanan güç derin delikleri kaplama için yeterli büyüklüktedir. Buna karşın, tabaka kalınlığı, kör deliklerin kenarlarında azalabilir [4].

### 3.4.5 Tagnite Prosesi

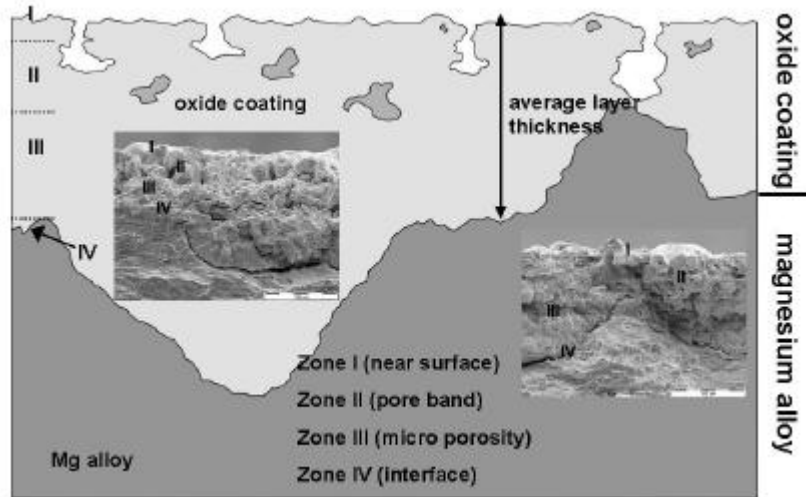
Tagnite kaplama sistemi kromit içermeyen anodik yüzey işlemleri olarak 1990 yılında U.S.A. de Teknoloji Uygulamaları grubu tarafından geliştirilmiştir. Bu kaplama ile herhangi bir kromat içeren kaplanmadan daha fazla korozyon ve abrasif dirence sahiptir. Tipik anotlama prosesi gibi proses boyunca numune taşınabilir Tagnite kaplama tankı içerisinde bağlantı çubuğu ve parça anot olur ve tank katot olarak elektroliti tutar.

Kaplamayı oluşturmak için kullanılan elektrolit, alkalın çözeltisidir ve krom(VI) veya ağır metaller içermez ve oda sıcaklığının altında kaplama gerçekleştirilir (40-60°F). Başlıca hidroksit, florid ve silikat içeren sulu çözeltiler içerir. Maksimum korozyon direnci ve yüksek di-elektrik direnci sağlamak için Tagnite kaplama 300V DC voltajın üzerinde uygulanır.

Abrasif ve korozyon direnci, Dow ve HAE prosesleri ile ve hatta organik kaplamayla bile karşılaştırıldığı zaman çok daha iyidir. Tagnite kaplamalar beyaz renge sahiptir ve 2,5 mikrodan 22.5 mikron kalınlığa kadar elde edilebilir[4].

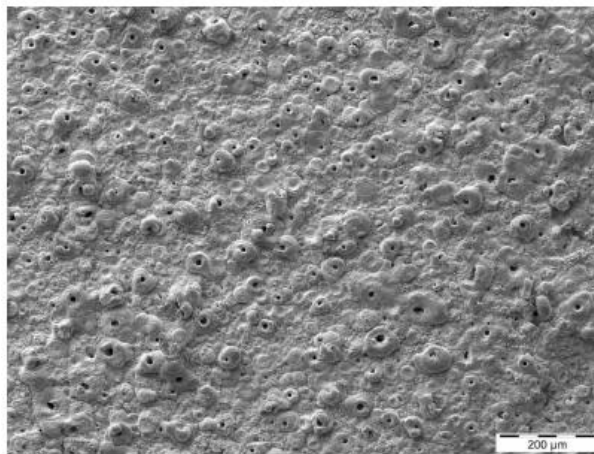
### 3.4.6. Keronite Prosesi

Keronite Teknolojisi Rusya'da tasarlanmış ve UK'da Isle Coat şirketi tarafından geliştirilmiştir. Proses, sert, aşınma dirençli kaplamalardır. Aynı zamanda iyi korozyon direnci ve iyi termal bariyer sağlar. Alüminyum, titanyum ve magnezyum gibi hafif alaşımlar bu proses ile kaplanabilirler ve sert anotlama veya nikel-silikon karbit kaplama gibi geleneksel yöntemler ile karşılaştırıldığında bu kaplamalar çok fazla avantaja sahiptir [4].



Şekil 3.9 Oksit tabakası ve magnezyum alaşımının görüntüsü [4]

Aynı zamanda Keronite, plazma elektrolit oksidasyon prosesinde kullanır. Elektrolit banyo içinde plazma boşalımı ile magnezyum metal yüzeyi seramik oksite dönüştürülür. Plazma boşalımı magnezyumu yüzeyin oksitlenmesi, seramik tabaka oluşumu ile karmaşık seramiklere dönüştürür. O sebeple plazma boşalımı ince yüzey tabakasında meydana gelir ve magnezyum termal oluşuma maruz kalmaz. Kaplama hızının (1-5 mikron/dakika) kontrolüne bağlı olarak 20-50°C arasında sıcaklıkta prosesin enerji harcaması 0.01-0.03 KWh/mikron  $dm^2$  dir. Elektrolit tehlikeli değildir [4,20].



Şekil 3.10. MAO tabakasının SEM görüntüsü [4]

Başlıca tabaka spinel ( $MgAl_2O_4$ ) ile  $SiO_2$  ve SiP den oluşmaktadır. Tabaka 3 ana bölgeden oluşur.

- İnce intermetalik tabaka ( $< 1\mu m$ ). Bu tabaka metal ile seramik arasında moleküler bağlanmayı sağlar.
- Yoğun ana fonksiyonel tabaka. Bu tabaka sertlik ve aşınma direnci karakteristiklerini sağlar.
- En üstteki poroz tabaka (%10-20 toplam kaplama kalınlığı içerir). Bu tabaka boyama, polimer kaplama gibi daha sonraki kaplamalar için mükemmel bir altlık vazifesi görür.

Tabaka kalınlığı 10-80 $\mu m$  aralığında elde edilir[24]. Keronit seramik matriksli gelişmiş özellikli yüzey yaratmak için farklı malzemeler ile alaşım üzerinde oluşturulabilir[4,21] .

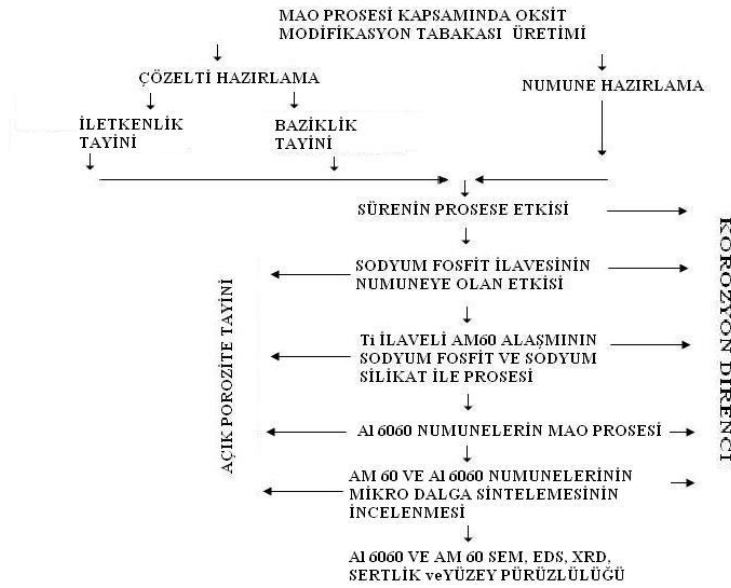
- Polimerler: PTFE, E-kaplamalar, toz kaplama,organik-inorganik polimerler-korozyon ve aşınma direnci için.
- Metaller: Ni(elektroliz), PVD/CVD: Cr,Mo,Ni- aşınma direnci için
- Seramikler: PVD,CVD, sol-gel- korozyon ve aşınma direnci için

## BÖLÜM 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 4.1. Çalışmanın Amacı

Bu çalışmada, AM 60 ve Al 6060 alaşımları altlık malzemesi olarak kullanılıp, MAO prosesi için temel parametrelerin belirlenmesi ( süre, amper – voltaj, çözelti bileşimi), numuneler üzerinde modifikasyon tabakasının oluşturulması hedeflenmiştir. AM 60 alaşımı için korozyon direncini arttıracak modifikasyon tabakasını değişik parametreler denenerek oluşturulmak, Al 6060 için ise yüzey sertliğini arttıracak bir modifikasyon tabakası oluşturmak amaçlanmıştır. Bu çalışmalara ek olarak yüzeyde oluşacak olan poroziteli modifikasyon tabakaları için mikrodalga sinterlemenin etkisi incelenmiştir.

### 4.2. Deney Programı ve İşlemler

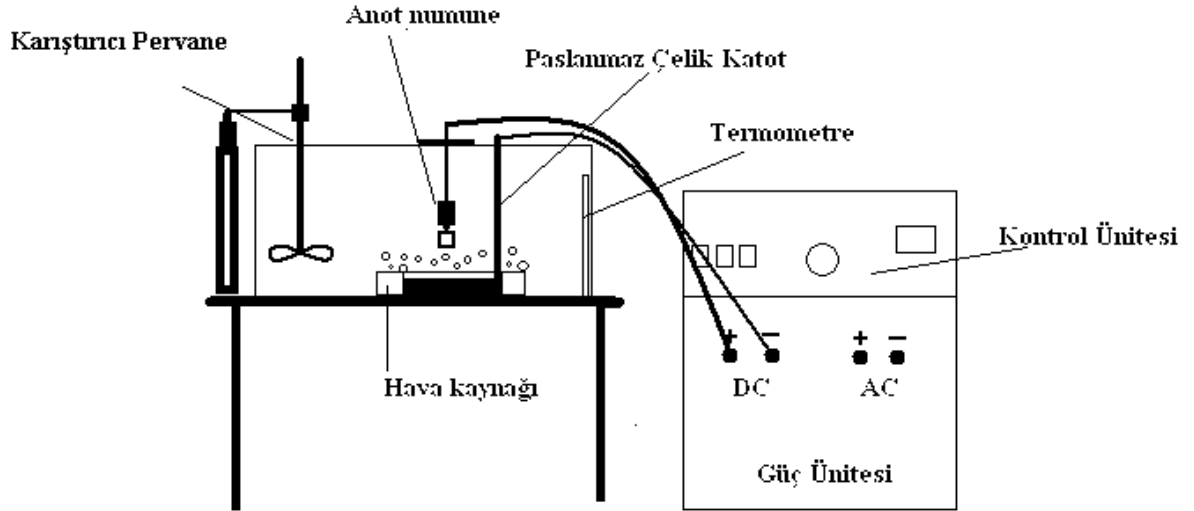


Şekil 4.1. Deney programının şematik görüntüsü

Mikro Ark Oksidasyon işleminin gerçekleştiği ünite aşağıdaki ana birimlerden oluşmaktadır:

- Güç kaynağı
- Kontrol birimi
- Çözelti tankı
- Karıştırıcı
- Termokupul

Ünite detaylı olarak şekil 4.2.'de gösterilmektedir.



Şekil.4.2 MAO prosesinin gerçekleştirildiği düzeneğin şematik gösterimi

Şekil 4.2' de görüldüğü üzere sistem, 100 litre hacimli cam tank, katot olarak görev yapan paslanmaz çelik, paslanmaz çeliği çevreleyen sürekli oksijen oranını arttırmak için hava üfleyen sünger çubuk, yalıtımlı numune tutacağı, anot olarak görev yapacak numune, çözeltinin sürekli karıştırılmasını sağlayacak karıştırıcı, çözelti sıcaklığını ölçen termometre ve prosesin gerçekleşmesini sağlayan güç kaynağından oluşmaktadır.

#### 4.2.1. Ön işlem

Çalışmamızda altlık numune olarak dört farklı alaşım kullanılmıştır. AM60, AM60 + %0,2 Ti, AM60 + % 0,6 Ti ve 6060 Al alaşımı kullanılmıştır. Magnezyum alaşımları HANCHUAN Machine tel erozyon cihazı ile kesildi. Numunelerin boyutu, çap 20mm, yükseklik 10mm ölçülerinde hazırlanmıştır. Bu silindirik magnezyum alaşımlı numuneler ağırlıkça %94' ü magnezyum olmak üzere %6 alüminyum ve çok düşük miktarda mangan içermektedir. Al 6060 bileşiminin standart bileşimi aşağıdaki gibidir.

6060 alüminyum alaşımlı 6 mm çapına sahip ekstrüzyon numuneleri DISCOTOM-6 disk ile kesme cihazında 4 cm uzunluğunda kesilmiş, çözeltiye 3cm doldurulmuştur.

Proses edilecek olan numunelerin yüzey hazırlama işlemi, 800 ve 1000 mikronluk zımparada yapılmıştır. Magnezyum esaslı numuneler ultrasonik temizlemeye tabi tutulmuştur.

#### 4.2.2. Çözelti hazırlama

MAO prosesinin temel parametrelerinden biri olan çözelti, prosesi uygulamanın ilk basamağını oluşturmaktadır. Prosesler süresince çözelti sıcaklığı 40 °C' yi geçmemiştir. Aksi halde çözelti yapısı bozulduğundan modifikasyon tabakasının oluşumu olumsuz etkilenmektedir. AM60 alaşımları için iki adet çözelti bileşeni hazırlanmıştır. Bunlar bileşim oranları ile birlikte aşağıdaki gibidir:

- 7.5 g/l Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> - 2.5 g/l KOH – 2g/l KF (A bileşimi)

- 2 g/l Na<sub>2</sub>(PHO<sub>3</sub>).5H<sub>2</sub>O – 2.5 g/l KOH – 2 g/l KF (B bileşimi)

6060 Al alaşımı için kullanılan çözeltinin bileşimi ise aşağıdaki gibidir:

- 7.5 g/l Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> - 2.5 g/l KOH – 2g/l KF (A bileşimi)

- 15 g/l Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> - 2.5 g/l KOH – 2g/l KF (C bileşimi)

Bu çözelti bileşimleri prosten verim alınan iletkenlik ve pH değerlerini sağlayacak şekilde hazırlanmıştır. İletkenlik ve pH değerleri Elmetron CX 401 portatif ölçüm cihazı ile ölçülmüştür. Kullanılan çözeltilerin iletkenlik değerleri 10 – 11.5 mS, pH ise 11.5 – 12.5 arasındadır. Çözelti suyu ise nüve distile su cihazından temin edilmiştir.

Bu parametreler kapsamında sodyum fosfitin poroziteyi azalmaya yönelik katkısını incelemek açısından ve proste kullanmak üzere uygun olan fosfit bileşimli çözeltiyi hazırlamak için çeşitli bileşimlerde çözelti hazırlanıp, oluşturdukları açık porozite yüzdeleri karşılaştırılmıştır. Elde edilen bileşim B bileşimidir. Belirtilen pH ve iletkenlik değerlerine bağlı olarak hazırlanıp karşılaştırılan bileşimler :

- 2.5 g/l KOH – 1 g/l Na<sub>2</sub>(PHO<sub>3</sub>).5H<sub>2</sub>O - 2g/l KF
- 2.5 g/l KOH – 2 g/l Na<sub>2</sub>(PHO<sub>3</sub>).5H<sub>2</sub>O - 2g/l KF
- 2.5 g/l KOH – 2.5 g/l Na<sub>2</sub>(PHO<sub>3</sub>).5H<sub>2</sub>O - 2g/l KF
- 2.5 g/l KOH – 5 g/l Na<sub>2</sub>(PHO<sub>3</sub>).5H<sub>2</sub>O - 2g/l KF

Bu çalışma 6 A/dm<sup>2</sup> koşulunda gerçekleştirilmiştir.

#### 4.2.3. Amper tayini

Hazırlanan numunelerin boyutları ve laboratuvarımızda imal edilmiş Mikroark Oksidasyon cihazının sağlayabileceği en düşük amper değeri ve kontrol altında tutulabilecek amper değeri denemeler sonucunda tespit edilmiştir.

Ağırlıkça ana bileşen elementi magnezyum olan alaşımlarda düşük porozite hedeflendiği için çalışmalar 6 A/dm<sup>2</sup> üzerinden gerçekleştirilmiş ilk arklar 290-320V aralığında belirlenmiştir. 6060 alüminyum alaşımı için ise poroziteli bir yapı hedeflendiğinden dolayı amper değeri 21 A/dm<sup>2</sup> olarak belirlenmiş ve ilk arklarda 340-360V aralığında gözlemlenmiştir. Süre tayini yapıldıktan sonraki AM 60 alaşımı ile ilgili çalışmalarda alışımlarda prosesin son yarım saati akım, porozite düşürmek amacıyla 3.1 A/dm<sup>2</sup> olarak belirlenip proses tamamlanmıştır.



#### 4.2.4. Proses süresi tayini

Prosesin optimum süresinin belirlenmesi için AM60 numunesi A bileşimi ile 75, 105, 135 dakikalık deneyler gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma referans alınarak, çalışmaların devamı elde edilen sonuçlar değerlendirerek 150 dakika süre ile proses edilmeye karar verilmiştir.

#### 4.2.5. Mikrodalga sinterleme

Bu proste ani yüzey sinterlemesi hedeflenmiştir. Bu proses için A bileşimi kullanılarak AM 60 numunelerinin, A ve C bileşimi kullanılarak MAO prosesi yapılan 6060 Al alaşımının 5 – 10 – 15 dakika mikrodalga sinterlemesi yapılmıştır. Ayrıca 6060 Al alaşımının yine A ve C bileşiminde MAO' da proses edildikten sonra 5' er dakika artırarak toplamda 20 dakika sinterlemesi yapıldı. Sinterleme işlemi mutfak tipi 2.5 GHz mikrodalga fırında yapılmıştır.

#### 4.2.6. Korozyon testi ve analiz yöntemleri

Proses süreleri tespit edildikten sonra her numunenin A, B ve C bileşimli çözeltileri için MAO prosesleri sonrasında % açık porozite değerleri Arşimet Prensibi kullanılarak tayin edilmiştir.

$$\% \text{Açık porozite} = (( \text{Yaş ağ.} - \text{Kuru Ağ.} ) / ( \text{Yaş Ağ.} - \text{Sudaki Ağ.} )) \times 100$$

Modifikasyon tabakasının ve porozite farklarının korozyona etkisi incelenmiştir. Korozyon testleri ağırlık kaybına bağlı olarak yapılmıştır.

- AM 60 alaşımının A bileşimi kullanılarak hazırlanan çözeltide farklı sürelerde (75, 105, 135) proses edilmesi ile elde edilen numuneler ağırlık kaybına bağlı olarak % 1'lik HCl çözeltisinde korozyon testi gerçekleştirilmiştir. Arşimet Prensibi kullanılarak % açık porozite değerleri tespit edilmiştir.

- AM 60, AM 60 + %0,2 Ti, AM 60 + %0,6Ti numuneleri A ve B bileşimi içeren

çözeltilerde 150 dakika MAO prosesine tabi tutularak, ağırlık kaybına bağlı %3,5 NaCl çözeltisinde korozyon testi uygulanmıştır. % açık porozite değerleri de incelenmiştir.

- 6060 Al alaşımı 150 dakika, A ve C bileşimine sahip çözeltilerde MAO prosesine tabi tutularak, 5 – 10 – 15 dakika, AM 60 ise A bileşimli çözeltide proses edilip mikrodalga sinterleme işlemine tabi tutulmuştur. Ayrıca %3.5 NaCl, %1 HCl ve %10 NaOH çözeltilerinde ağırlık kaybına bağlı korozyon testine tabi tutulmuştur.

MAO prosesinin gerçekleştirileceği optimum sürenin tespitinde aynı zamanda oluşturulan yapıların XRD analizleri RIGAKU XRD D/MAX/2200/PC cihazında analiz edilmiştir. Geri kalan deneylerde yüzey- kesit incelemeleri ve EDS analizi için JEOL JSM 6060LV marka taramalı elektron mikroskobu cihazı kullanılmıştır.

#### **4.2.7. Yüzey pürüzlülüğü**

Oluşturulan modifikasyon tabakalarının yüzey pürüzlülükleri Mahr, Perthometer M1 yüzey pürüzlülüğü cihazı ile ölçülmüştür. Ölçümler her numune için 5 değer alınarak ortalama  $R_a$  değerleri alınmıştır.

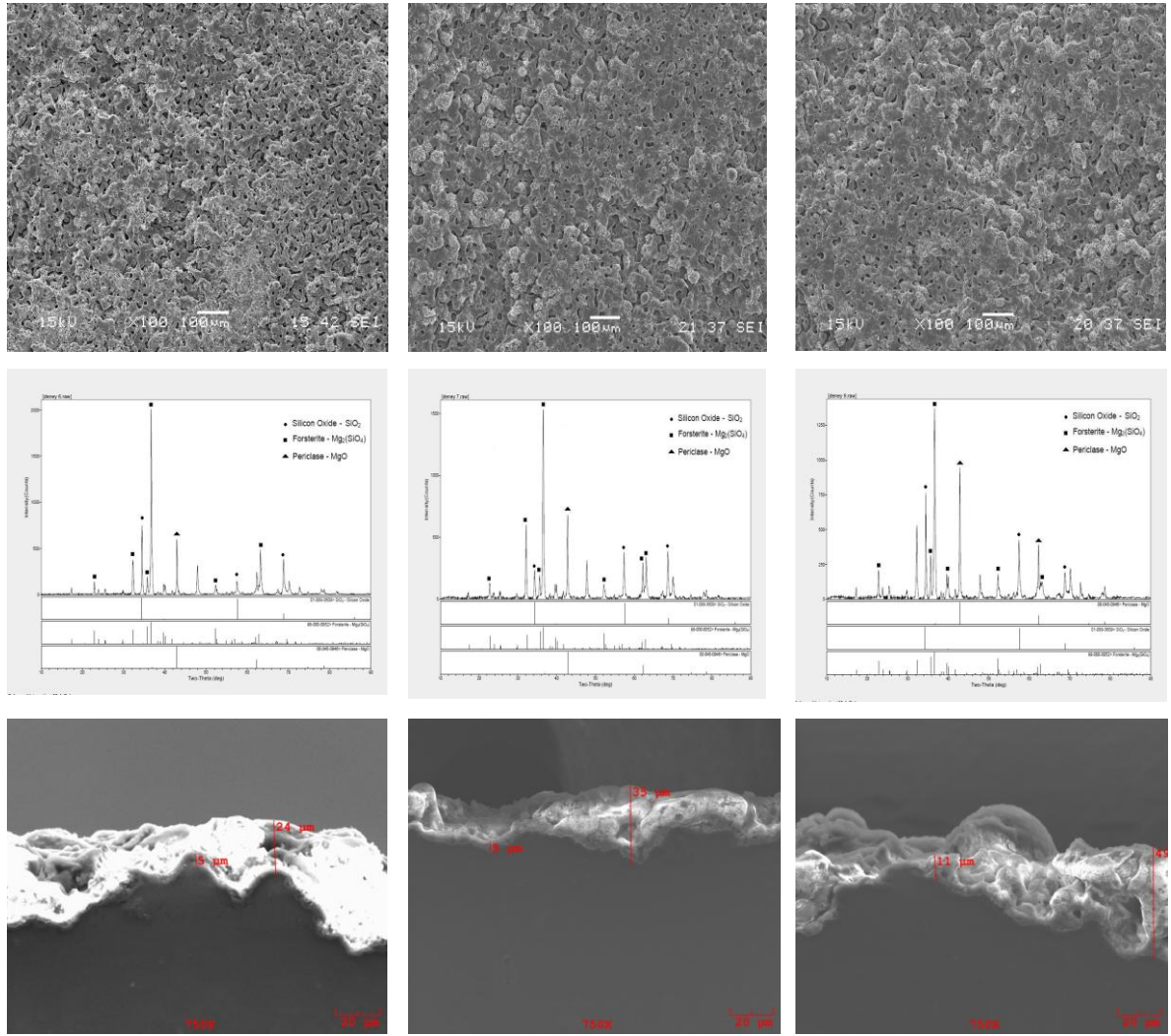
#### **4.2.8. Sertlik ölçümü**

Numuneler kesi görünecek şekilde DISCOTOM-6 kesme cihazında kesildikten sonra STRUERS LABOPRESS-1 bakalite alma cihazında bakalite alınmış ve kesi yüzeyleri parlatılmıştır. FUTURE TECH-CORP.FM-700 sertlik cihazında modifikasyon tabakalarının sertlik değerleri alınmıştır. Sertlikler 10 saniye süreyle 10 gram yük altında alınmıştır. Sertlik değerleri, her numune için 5 sertlik değeri alınıp ortalaması alınmıştır.

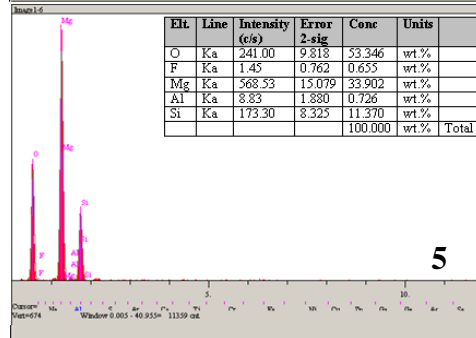
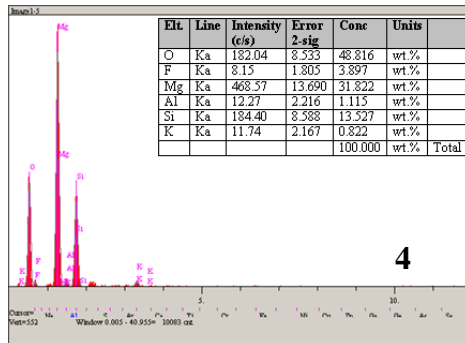
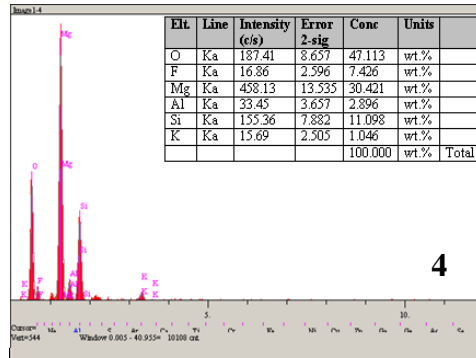
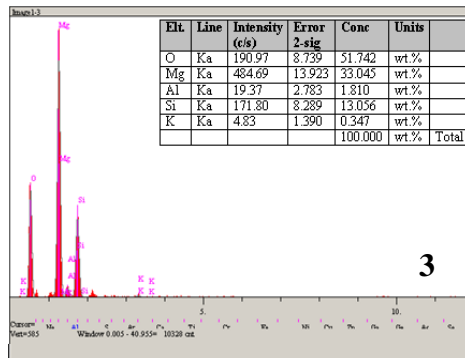
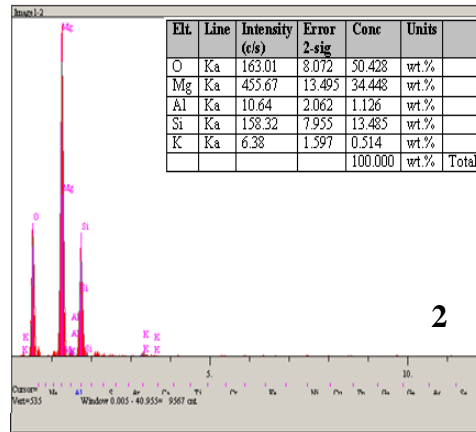
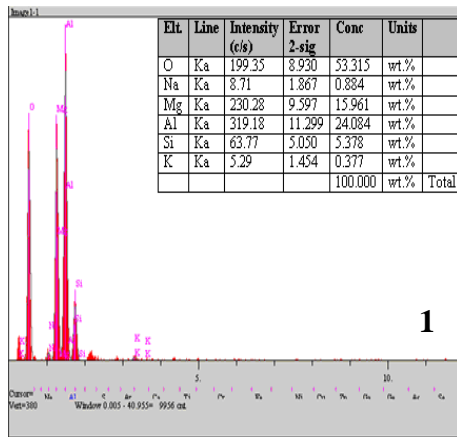
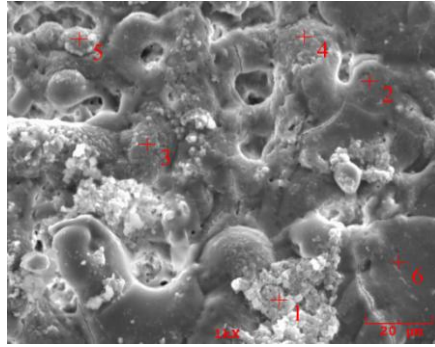
## **BÖLÜM 5. DENEYSEL SONUÇLAR**

### **5.1. XRD, SEM ve EDS Analizleri**

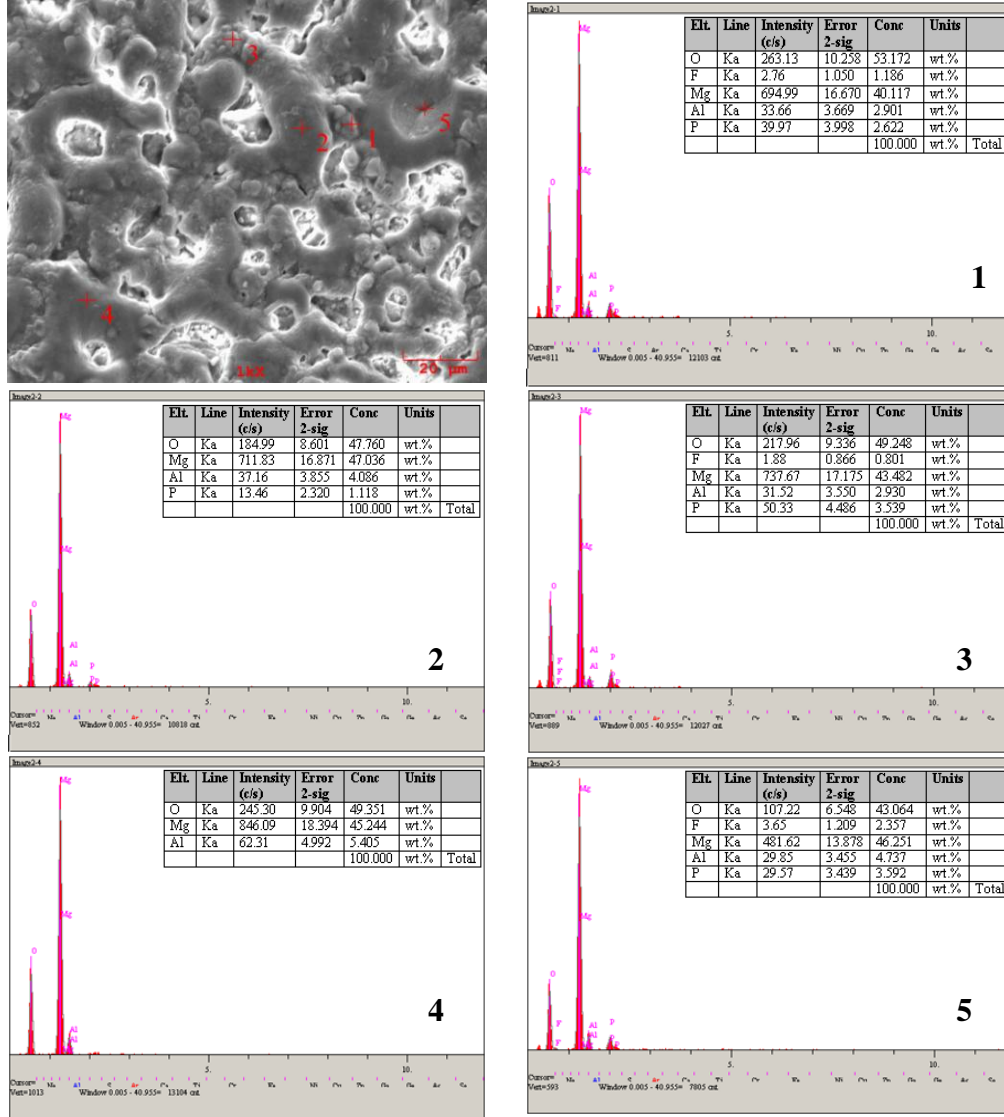
Miroark oksidasyon prosesinde optimum süre tayini için gerçekleştirilen deneyler sonucunda şekil 5.1'deki SEM görüntülerinden görüldüğü gibi, işlem süresinin artışı ile birlikte yüzeydeki porozitelerin çapının küçüldüğü ve açık porozite miktarının ise arttığı açıkça gözlenmektedir ki bu durum açık porozite tayininde elde edilen sonuçlar ile kanıtlanmıştır (Şekil 5.20). Buna karşın, şekil 5.1'de görüldüğü gibi, yoğun olan ara tabakanın kalınlığı işlem süresi ile artmıştır. Şekil 5.1'deki XRD analizlerinden de ise görüleceği üzere işlem süresinin artışı oksitli bileşiklerin pik sayısını arttırmış olup istenen MgO ve Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> bileşiklerine ait pik şiddetleri de artmıştır.



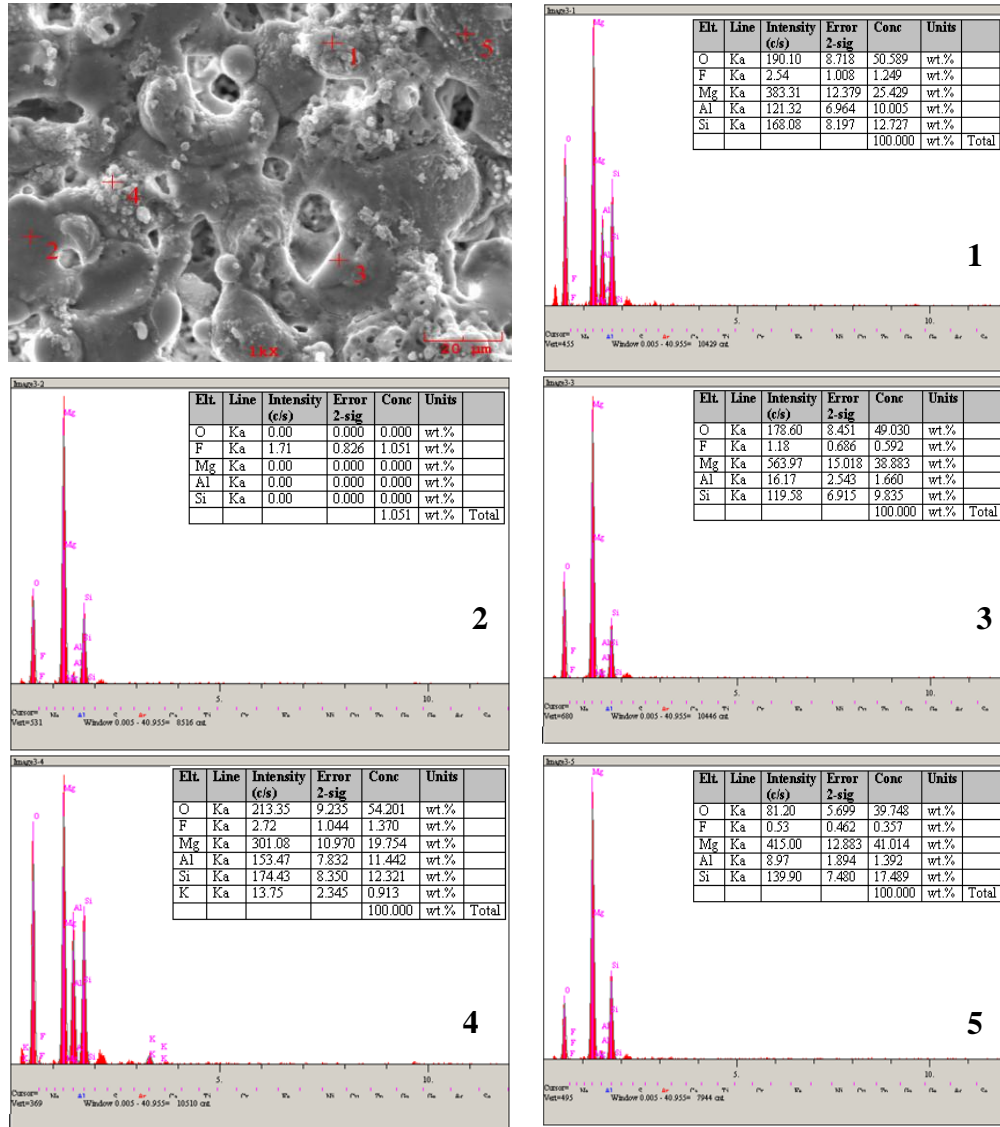
Şekil 5.1.Yüzey SEM, XRD ve kesit SEM görüntüleri(soldan sağa doğru, 75 - 105 -135 dk. işlem görmüş AM 60 numuneleri) görülmektedir.



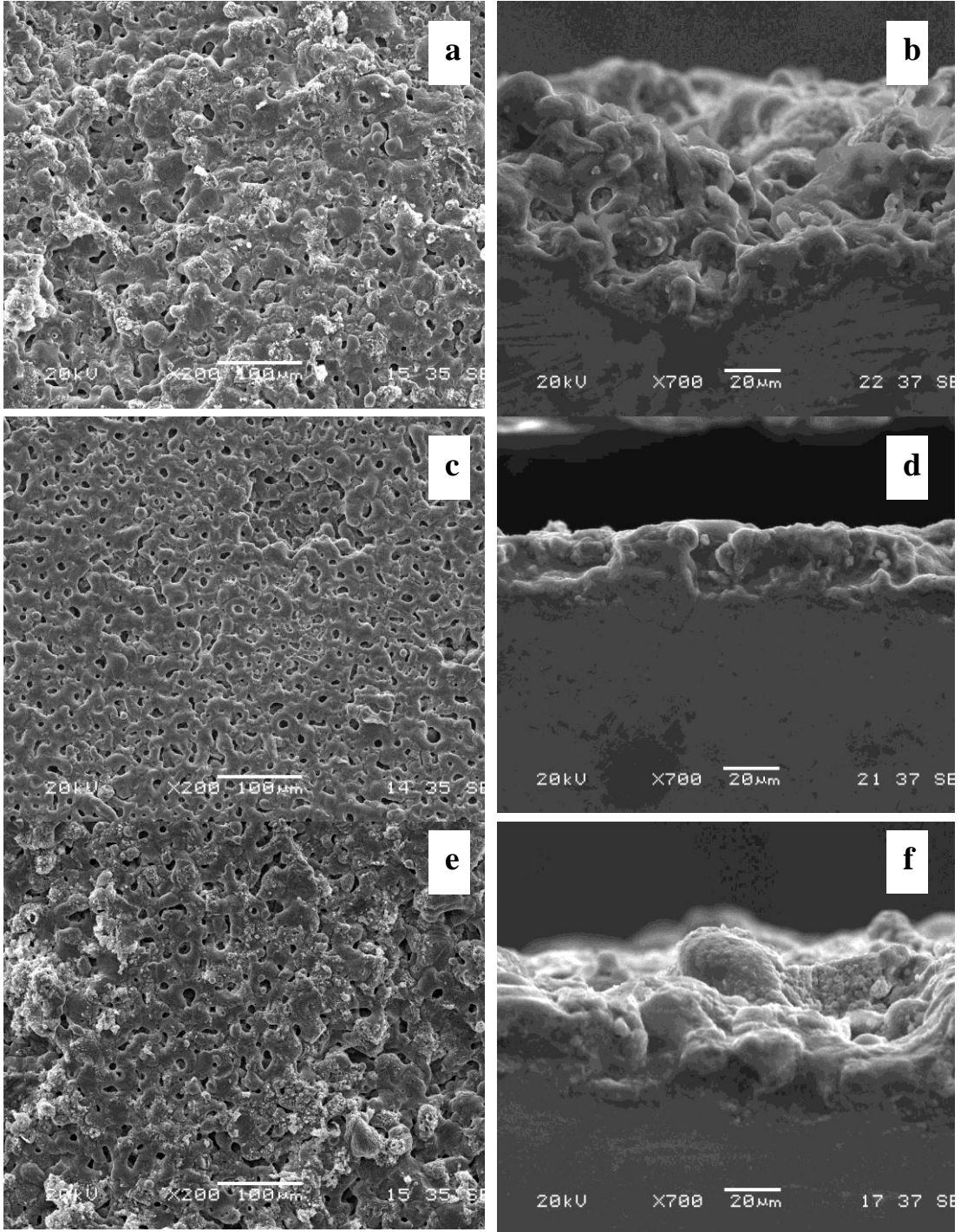
Şekil 5.2. Mikrodalga sinterlemeye tabi tutulmamış, sodyum silikat esaslı çözelti ile 150 dk. proses edilmiş AM 60 numunesinin yüzey SEM görüntüsü ve buna bağlı EDS analizleri görülmektedir.



Şekil 5.3. Mikroalgla sinterlemeye tabi tutulmamış, sodyum fosfit esaslı çözelti ile 150 dk. proses edilmiş AM 60 numunesinin yüzey SEM görüntüsü ve buna bağlı EDS analizleri görülmektedir.



Şekil 5.4. 10 dakika mikrodalga sinterlemeye tabi tutulmuş, sodyum silikat esaslı çözelti ile 150 dk. proses edilmiş AM 60 numunesinin yüzey SEM görüntüsü ve buna bağlı EDS analizleri görülmektedir.



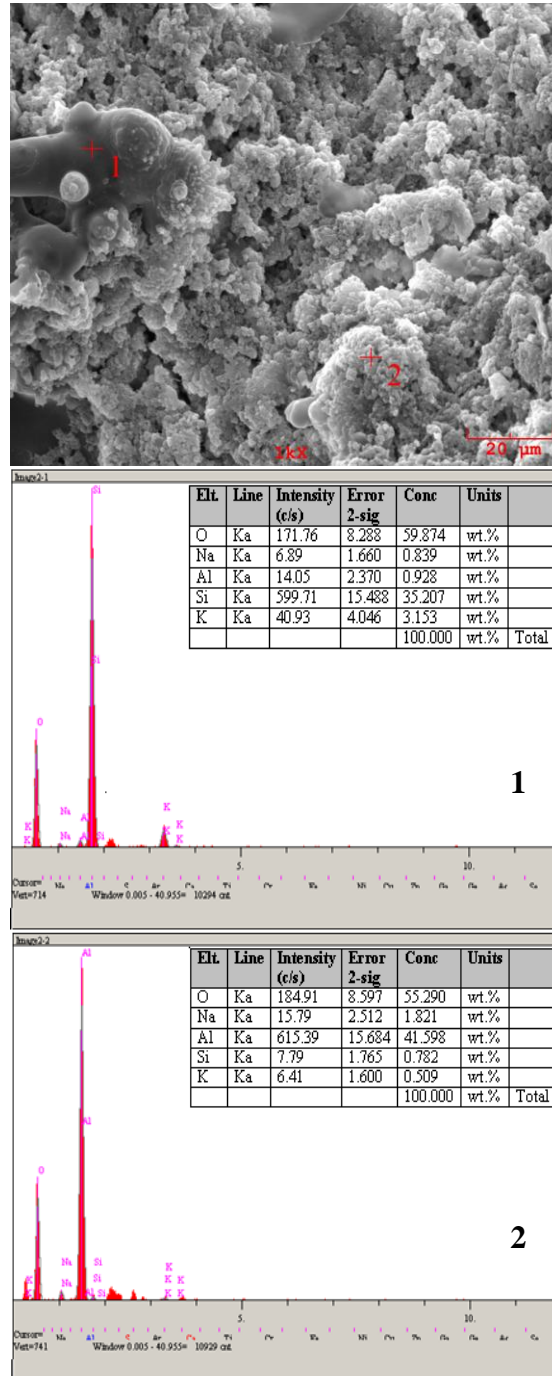
Şekil 5.5. a ve b: A bileşimine sahip çözelti ile, c ve d: B bileşimli çözelti ile, e ve f: A bileşimli çözelti ile proses gerçekleştirilmiş, ayrıca 10 dk. mikrodalga sinterlemeye tabi tutulmuş numunelerin yüzey ve kesit SEM görüntüleri. ( $6 \text{ A/dm}^2 - 150 \text{ dk.}$ )

Şekil 5.2 ve Şekil 5.4' te yüzey görüntülerinde, yüzeyin üzerinde bulunan yapılar EDS analizlerinde görülen ağırlıkça element değerleri göz önünde tutularak görünen fazların  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  ve  $\text{SiO}_2$ 'ye ait olduğu söylenebilir. Geri kalan bölgeler

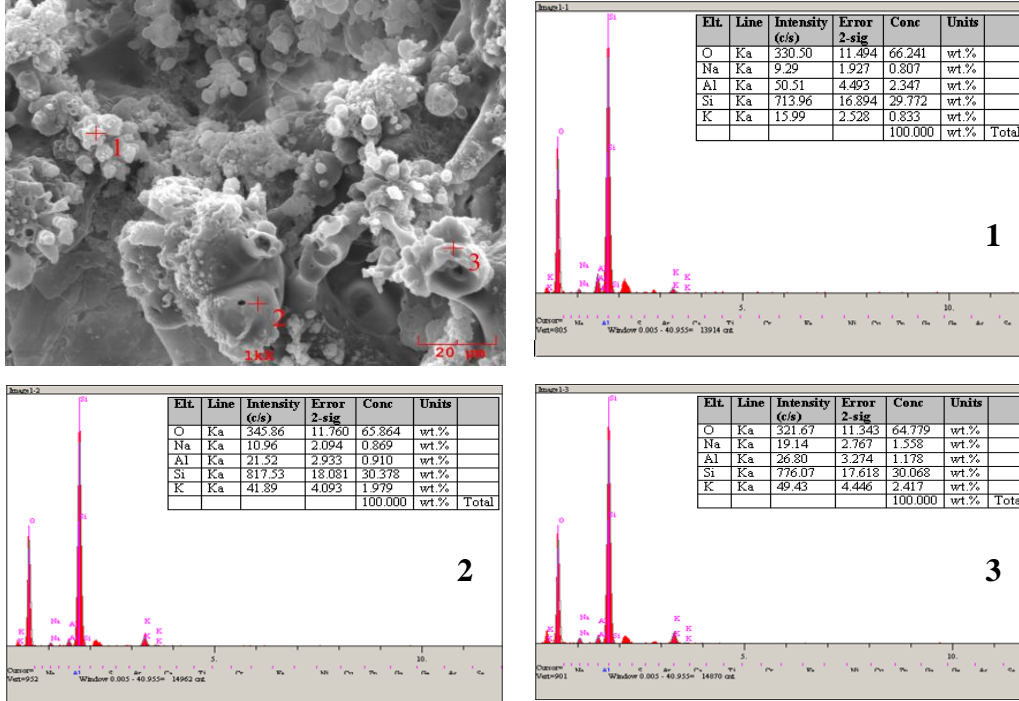


$Mg_2SiO_4$  ve  $MgO$  fazlarına aittir. Şekil 5.3' te ise çözelti ana bileşeni sodyum fosfit olduğundan analiz sonuçlarında yapı içerisinde fosfor elementinin tespit edilmesi ve Şekil 5.5 c ve d' de çözeltide sodyum fosfit bileşeninin kullanılması ile hedeflenen modifikasyon tabaka kalite ve kalınlığına ulaşılmış olması  $Na_2(PO_3).5H_2O + KOH$  bileşimli çözeltinin başarılı olduğunu göstermektedir. A. Ghasemi ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada benzer sonuçlar elde etmiştir.[14]

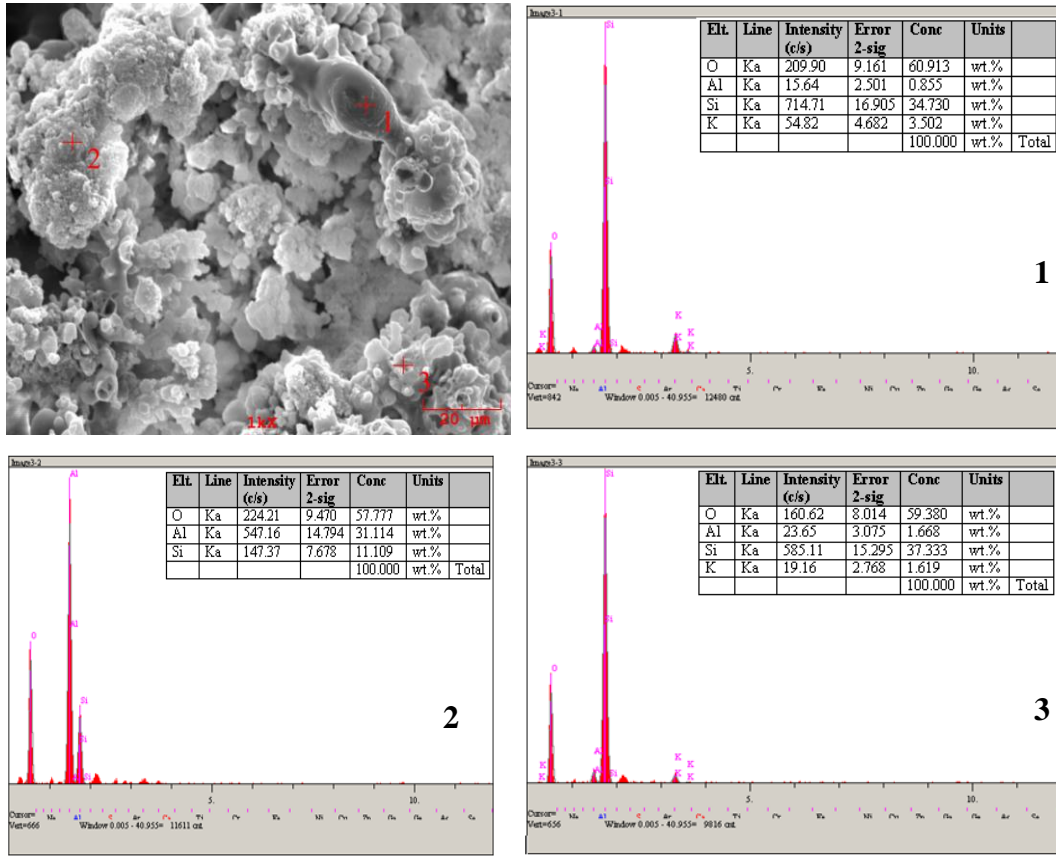
Şekil 5.5 c ve d' de en düzgün yüzey yapısının fosfit içerikli çözelti ile yapılan işlemde olduğu açıkça görülmektedir. Ayrıca sinterleme işleminin, yüzey yapısı görüntüsünden ziyade kesit görüntüsünden de görülebileceği gibi poroziteyi azalttığı ve sinterlenmemiş numuneye göre yapıyı daha düzgün bir morfolojiye getirdiği sağladığı açıkça görülmektedir (Şekil 5.5. f). Şekil 5.5 a' da sodyum 7.5 g/l sodyum silikat içerikli numunenin yüzeyinin daha pürüzlü ve poroz yapıya sahip olduğu anlaşılmaktadır.



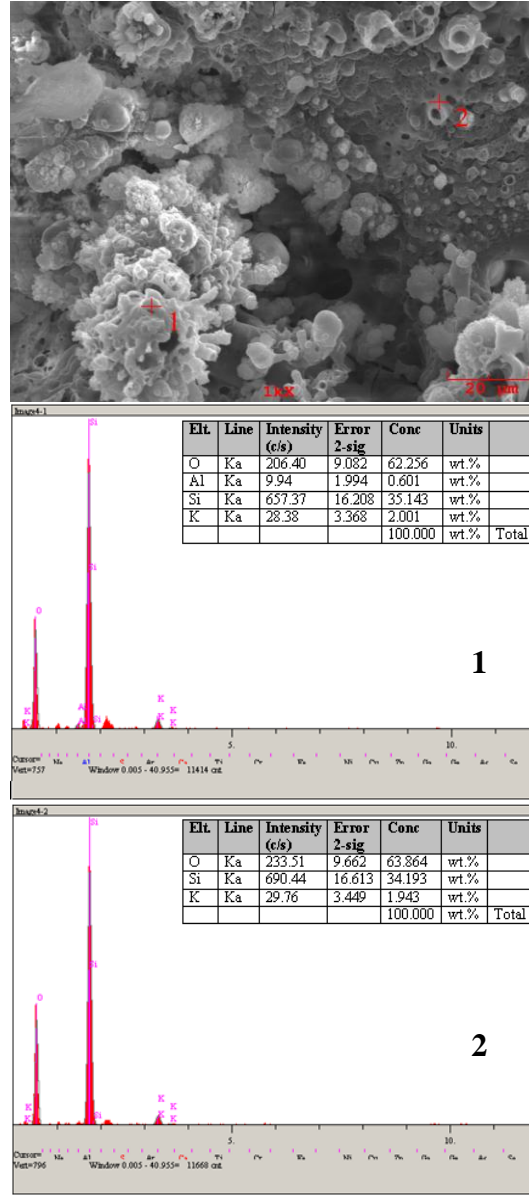
Şekil 5.6. 150 dk. A bileşimli çözeltide proses edilmiş, mikro dalga işlemine tabi tutulmamış Al 6060 alaşımının Yüzey SEM görüntüsü ve EDS analizi



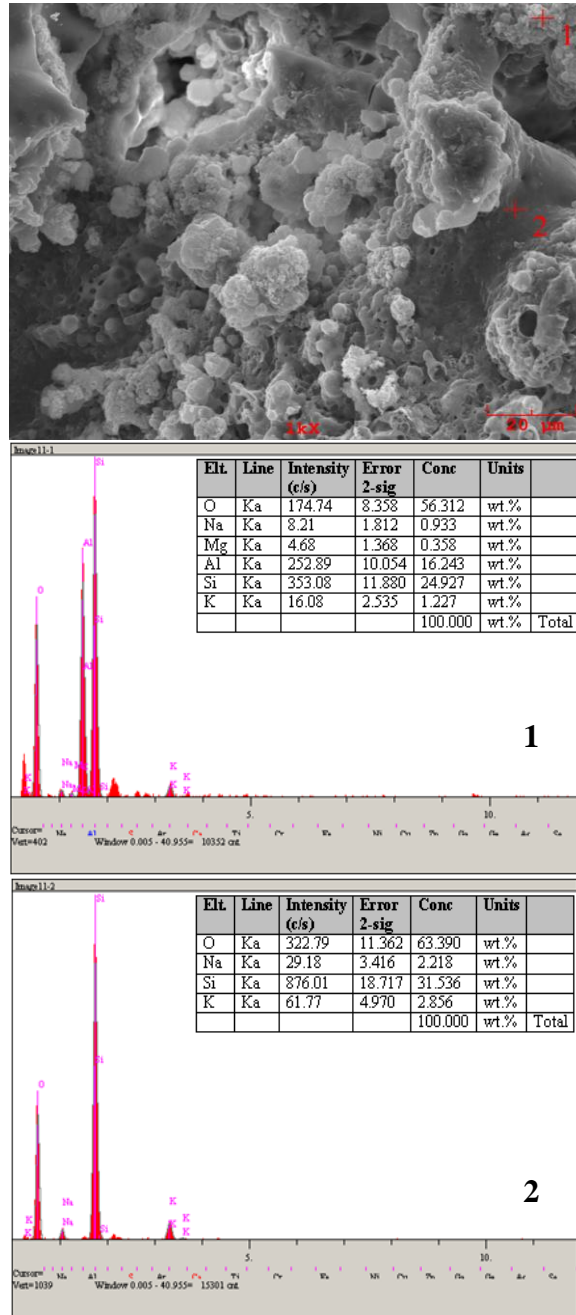
Şekil 5.7. 150 dk. A bileşimli çözeltide proses edilmiş, 5 dk. mikrodalga işlemine tabi tutulmuş Al 6060 alaşımının Yüzey SEM görüntüsü ve EDS analizi



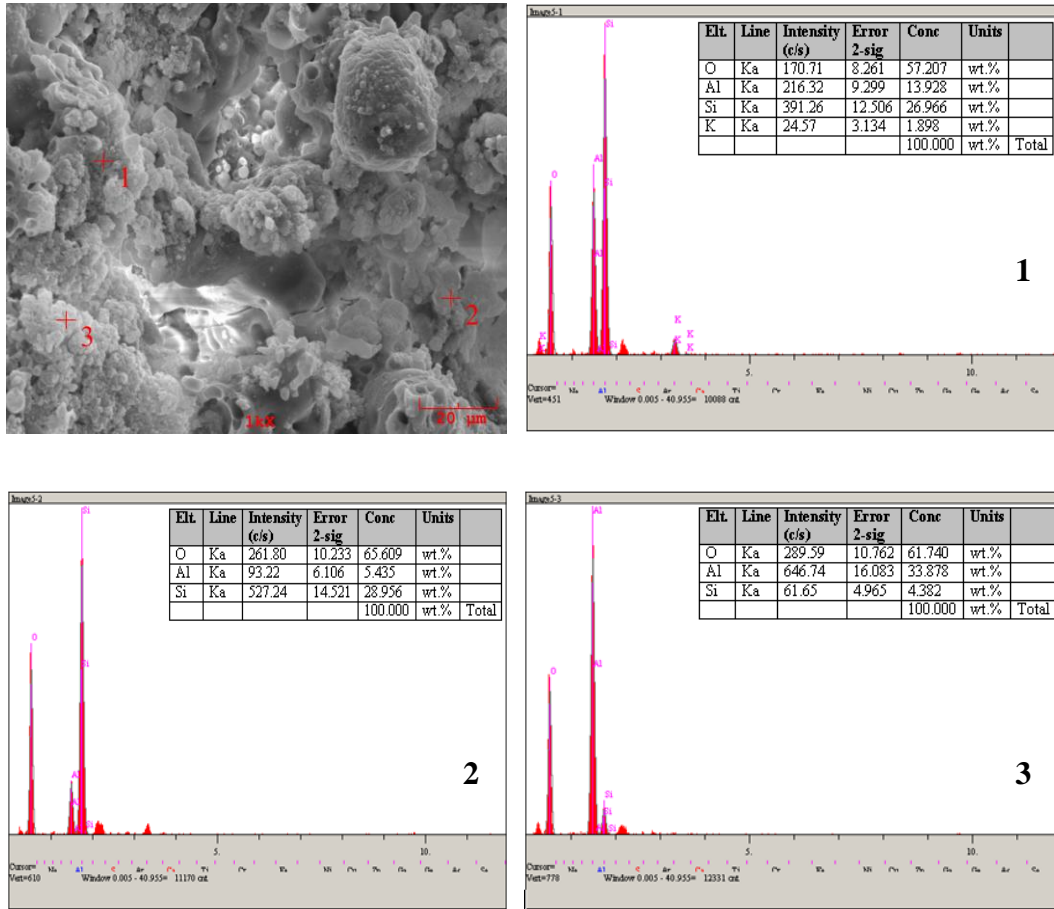
Şekil 5.8. 150 dk. A bileşimli çözeltide proses edilmiş, 10 dk. mikrodalga işlemine tabi tutulmuş Al 6060 alaşımının Yüze SEM görüntüsü ve EDS analizi



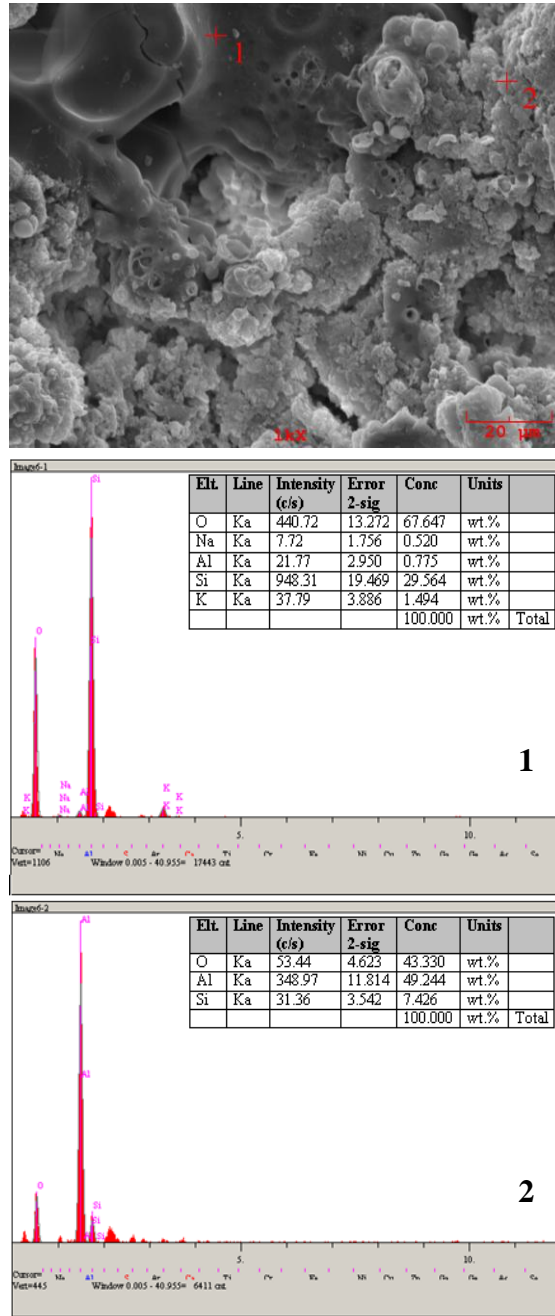
Şekil5.9. 150 dk. A bileşimli çözeltide proses edilmiş, 20 dk. mikrodalga işlemine tabi tutulmuş Al 6060 alaşımının Yüzey SEM görüntüsü ve EDS analizi



Şekil 5.10. 150 dk. A bileşimli çözeltide proses edilmiş, 5' er dk. arayla toplam 20 dk mikrodalga işlemine tabi tutulmuş Al 6060 alaşımının Yüzey SEM görüntüsü ve EDS analizi

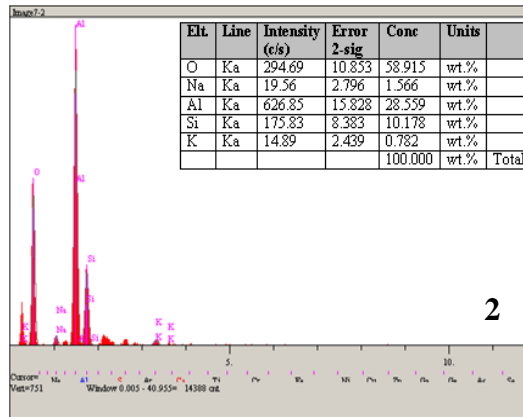
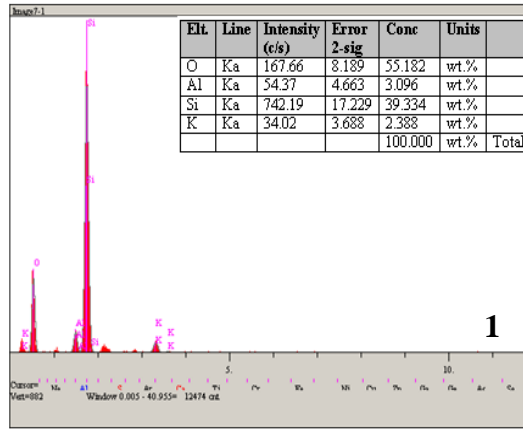
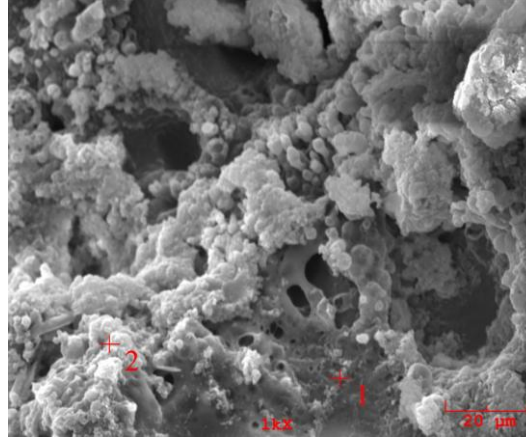


Şekil 5.11. 150 dk. C bileşimli çözeltide proses edilmiş, mikrodalga işlemine tabi tutulmamış Al 6060 alaşımının Yüzey SEM görüntüsü ve EDS analizi

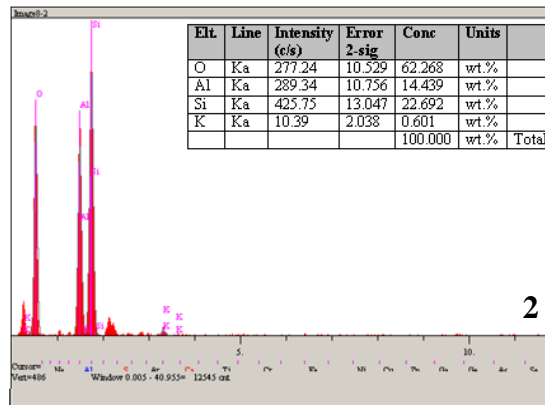
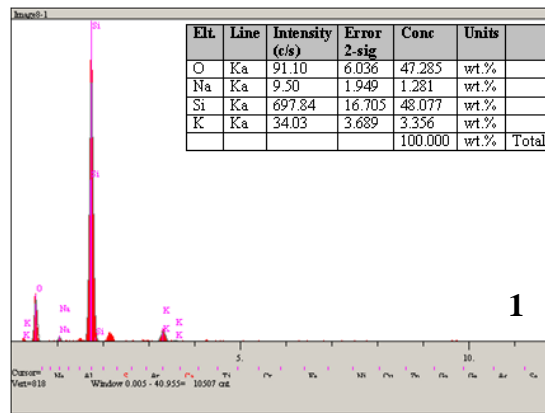
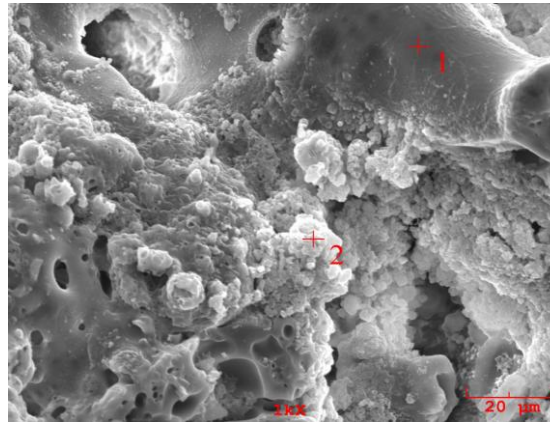


Şekil 5.12. 150 dk. C bileşimli çözeltide proses edilmiş, 5 dk. mikrodalga işlemine tabi tutulmuş Al 6060 alaşımının Yüzey SEM görüntüsü ve EDS analizi

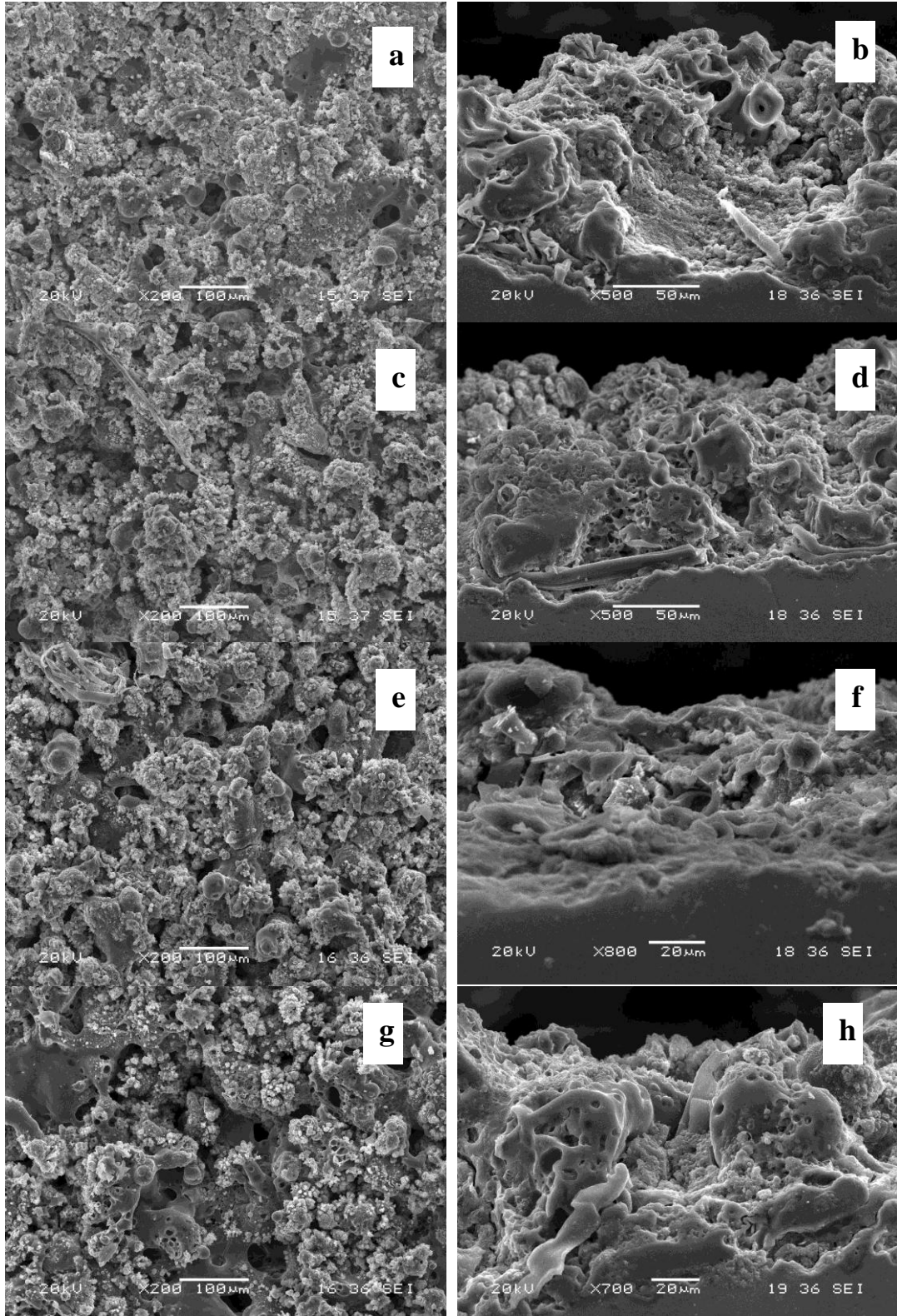




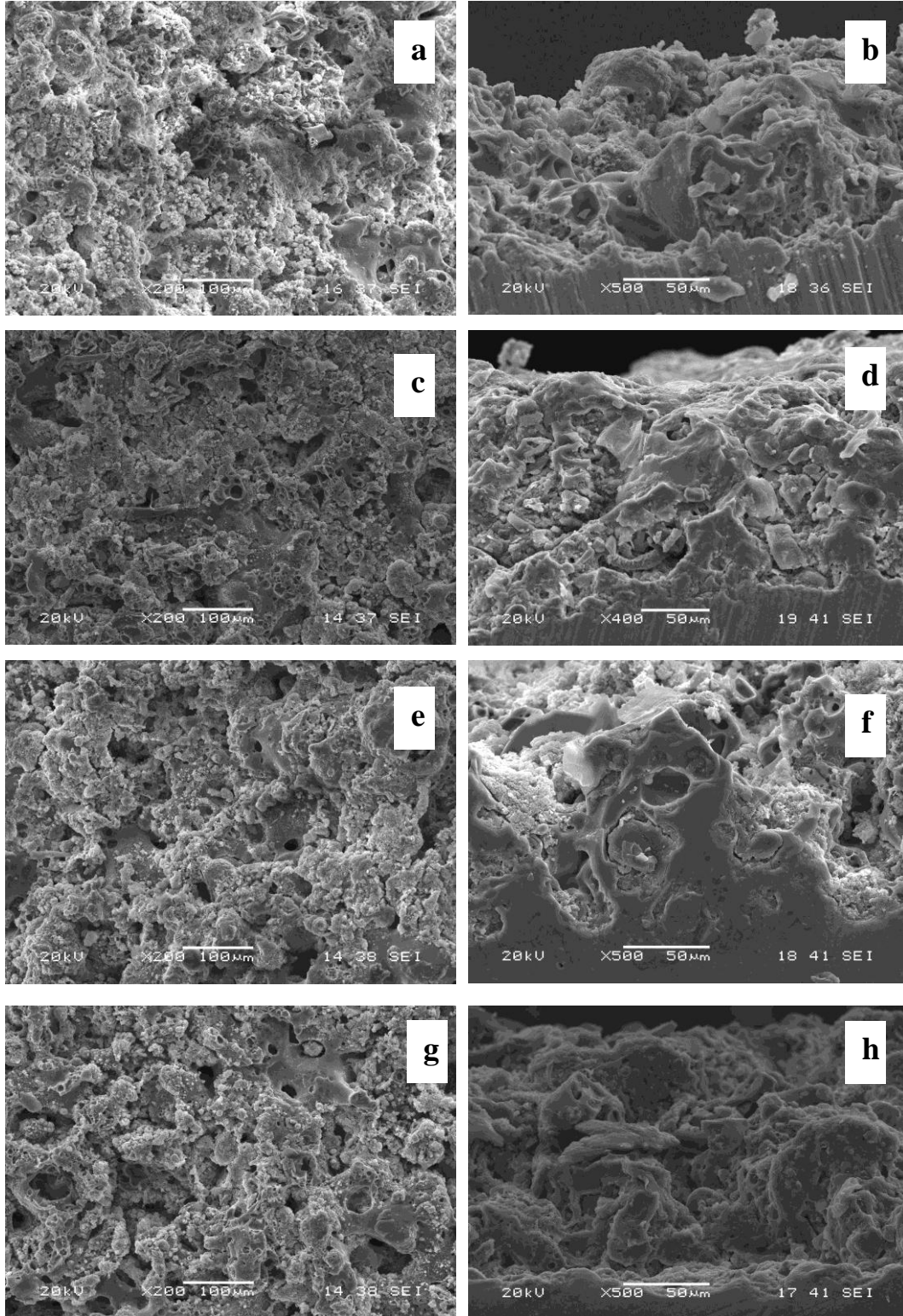
Şekil 5.13. 150 dk. C bileşimli çözeltide proses edilmiş, 10 dk. mikrodalga işlemine tabi tutulmuş Al 6060 alaşımının Yüzey SEM görüntüsü ve EDS analizi



Şekil 5.14. 150 dk. C bileşimli çözeltide proses edilmiş, 20 dk. mikrodalga işlemine tabi tutulmuş Al 6060 alaşımının Yüzey SEM görüntüsü ve EDS analizi



Şekil 5.15. 150 dk. A çözeltisi ile proses edilmiş Al 6060 alaşımlı numuneler. a ve b:mikrodalga işlemsiz, c ve d: 5 dk., e ve f: 10 dk., g ve h: 20 dk. mikrodalga işlemine tabi tutulmuş numunelerin yüzey ve kesit sem görüntüleri



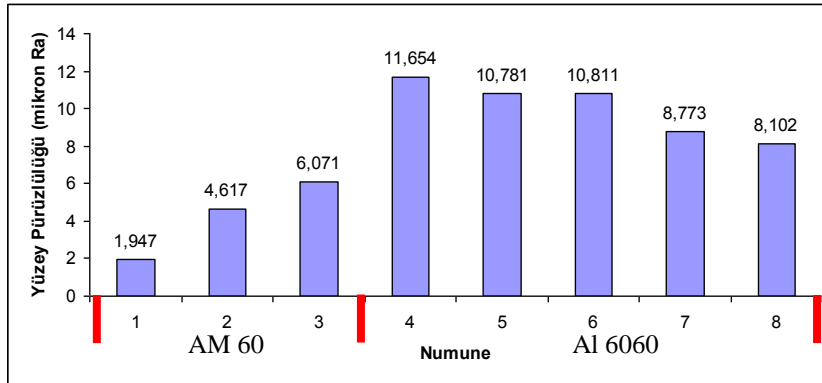
Şekil 5.16. 150 dk. C çözeltisi ile proses edilmiş Al 6060 alaşımlı numuneler. a ve b:mikrodalga işlemsiz, c ve d: 5 dk, e ve f: 10 dk., g ve h: 20 dk. mikrodalga işlemine tabi tutulmuş numunelerin yüzey ve kesit sem görüntüleri

AM 60 alaşımından mikrodalga sinterleme prosesinde verim alınması üzerine poroziteli bir yapıda bu prosesin yapılması hedeflenmiştir. Bu sebeple Al 6060 alaşımı ile yapılan çalışmada amaç poroziteli bir yapı elde etmek olduğundan sabit iletkenlik ve pH değerlerinde birim alan başına dūřen amper değeri arttırılmıştır (21 A/dm<sup>2</sup>). Buna bağlı olarak kırılma voltajı da (breakdown voltage) artmış, böylece proses daha yüksek voltajlarda gerçekleşmiş ve son bulmuştur.

Yukarıda Al 6060' a ait EDS analizlerinde yüzey yapılarında ağırlıkça Si, O, Al elementlerine sıkla rastlanmaktadır. Yüzeyde analiz değerlerine göre tahminen oluşmuş olan SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve müllit yapıları homojen olmayan bir dağılım göstermektedir. Yüzeyde daha fazla SiO<sub>2</sub> yapısına rastlanmaktadır. Bu durum muhtemelen kaplama kalınlığının artışı sonucunda soğumanın yavaşlaması ile alaşım içerisinde bulunan silisyum ve ozeltinin muhteva ettiği (SiO<sub>2</sub>)<sup>-</sup> iyonlarının yüzeye ulaşan arkın katılaşması ile oluşturmuştur. Bu arada belirtildiği üzere ozeltideki sodyum silikat oranının arttırıldığı (15 g/l sodyum silikat içerikli ozelti) numunelerin EDS sonuçlarında daha yoğun olarak silikat yapıya rastlanmaktadır.

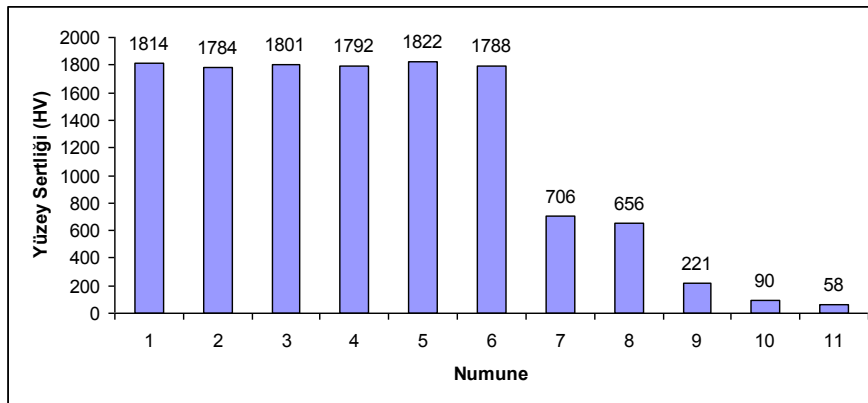
şekil 5.15 ve şekil 5.16 'in kesit görüntülerine bakıldığında mikrodalga sinterlemenin porozite azalımına katkıda bulunduğu görülmektedir. Fakat bu katkı süre ile doğru orantılı olmamaktadır. Ancak aşağıda şekil 5.23 (d) porozite grafiğinde 5' er dakika süreyle toplam 20 ve 25 dakika süresinde mikrodalga sinterlemeye tabi tutulan numunelerde kararlı bir porozite azalması görülmektedir (numuneler 7.5 g/l ozeltide işlem görmüştür) Ayrıca bu düşüş sürekli değildir, nc kez sinterlendikten sonra sabitlendiği anlaşılmaktadır.

## 5.2. Porozite ve Sertlik İncelemeleri



Şekil 5.17 AM 60 ve Al 6060 alaşımlarının prosesler sonrası yüzey pürüzlülükleri AM 60 :1) B bileşimli çözeltilde proses edilmiş, 2) A bileşimli + 10 dk. sinterleme, 3) A bileşimli - sintersiz, Al 6060: 4) A bileşimli - sintersiz, 5) A bileşimli + 10 dk sinter, 6) C bileşimli +10 dk. sinter, 7) A bileşimli + 5'er dk. artırımlı sinter, 8) C bileşimli 5' er dk artırımlı sinter

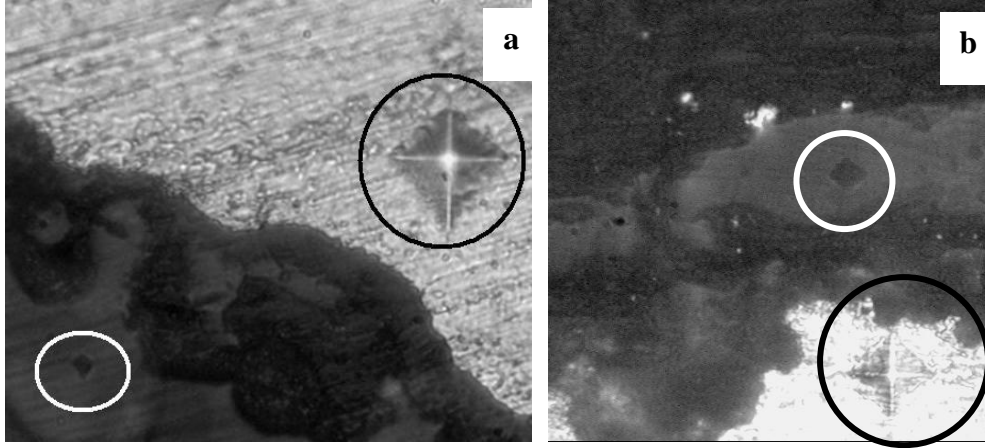
En düşük yüzey pürüzlülük değeri B bileşimli çözelti ile işlem görmüş AM 60 numunesinde görülmektedir. Mikrodalga sinterleme işlemi yüzey pürüzlüğünü azaltmaktadır. Bu her iki alaşım türünde de görülmektedir.



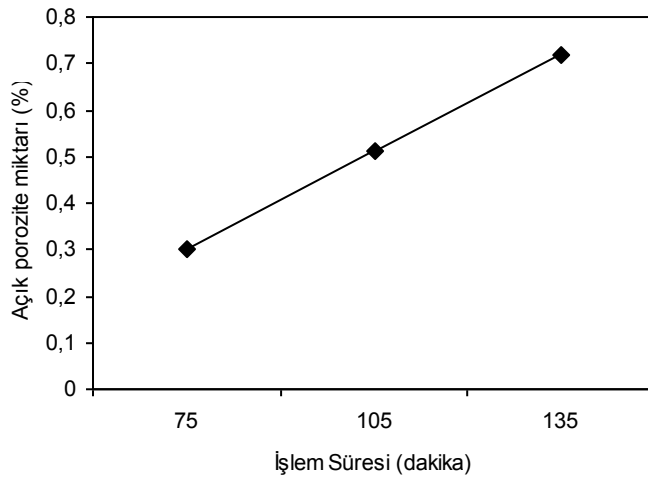
Şekil 5.18 Al 6060 ve AM 60 numunelerinin sertlik grafiği. Al 6060: 1) C bileşimli + 10 dk sinter, 2) A bileşimli + 10 dk sinter, 3) C bileşimli +5 dk. sinter, 4) A bileşimli + 5 dk sinter, 5) A bileşimi 5'er dk. artırımlı sinter, 10) Ana matris 6) Sintersiz, AM 60: 7) A bileşimi 10dk sinter, 8) Sintersiz, 9) B bileşimi sintersiz, 11) Ana matris

Şekil 5.18' de görülen sertlik grafiğindeki değerler ortalama değerlerdir. Al 6060 sertlik değerleri birbirine çok yakın değerler sergilemektedir. Al 6060 numunelerinde en düşük sertlik değeri 1740 HV, en yüksek değer ise 1860 HV olarak ölçülmüştür.

Şekil 5.18’de görüldüğü üzere C bileşimi ile hazırlanan numunelerin sertlik değeri biraz daha yüksek çıkmıştır. AM 60 numunesin de ise en düşük sertlik değeri B bileşimli çözeltilde işlem gören numunede tespit edilmiştir. Aşağıda sertlik ölçümü yapılan numunelerin bazılarının iz görüntüleri ye almaktadır.



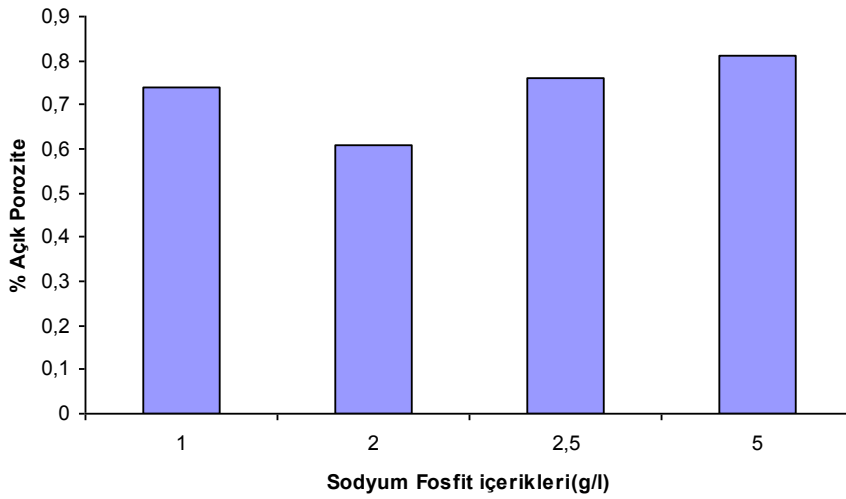
Şekil 5.19. Mikro sertlikleri alınmış numunelerinin görüntüleri.a)10 g 10 saniye Al 6060 A bileşimli b) 5g 10 saniye AM 60 B bileşimli çözeltilde hazırlanmış numuneler



Şekil 5.20. MAO işlem süresine bağlı olarak açık porozite miktarı değişim grafiği

Süre optimizasyonu sırasında malzemelerin poroziteleri Şekil 5.18’ de karşılaştırılmıştır. Artan süre ile birlikte tabaka kalınlığı arttığından dolayı porozite oranı da artmaktadır.

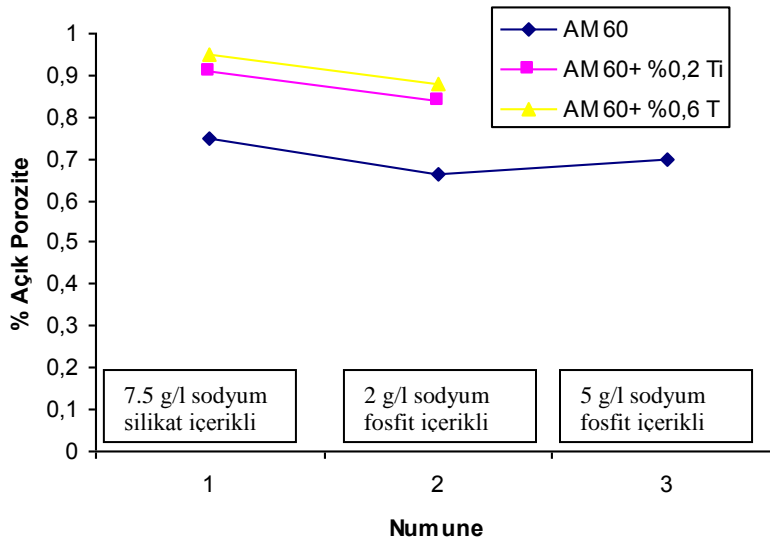
Bu sonuçlar üzerinde devam eden çalışmalar 150 dk. işlem süresi ile sürdürülmüştür. AM60 alaşımı yanı sıra %0.2 ve %0.6 Ti ilave AM60 alaşımlarının MAO prosesi yapılmış ve modifikasyon yüzeyine olan etkisi incelenmiştir. Ayrıca bu alaşımlar A ve B bileşimli çözeltiler ile proses gerçekleştirilmiştir. AM 60 alaşımı üzerinde sodyum fosfitin etkisini görmek amacıyla sabit amperde 1 g/l, 2 g/l, 2.5 g/l ve 5g/l ile MAO prosesi yapılmıştır. Bu prosesler sonucunda elde edilen porozite ve korozyon grafikleri aşağıda Şekil 5.21, Şekil 5.22 ve Şekil5.26' da verilmiştir.



Şekil 5.21. Farklı miktarlarda sodyum fosfit di bazik penta hidrat ilvesinin % açık poroziteye etkisi grafiği

Fosfit miktarındaki artış açık porozite miktarı ile doğru orantılı bir şekilde artmamaktadır.( Şekil 5.21) Bu da göstermektedir ki MAO prosesinde (doğru akım koşulu için) sodyum fosfit çözeltisi kullanılacağı zaman süre, amper parametreleri ve malzeme farklı olabileceğinden öncelikle düşük porozitenin yakalanması adına bir optimizasyon yapılmalıdır. Bu sonuçlar, Haihe Luo, Qizhou Cai ve arkadaşlarının bulmuş olduğu sonuçlarla paralellik göstermektedir [16].





Şekil 5.22. Farklı çözeltilerde proses edilmiş AM 60 numunelerin porozite değerleri

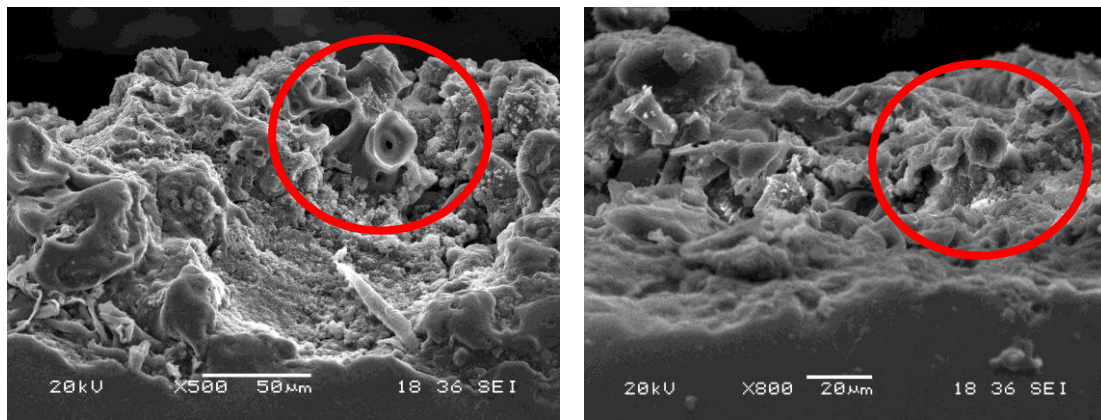
Ti alaşım elementinin alaşım içerisinde ağırlıkça oranının artması açık porozite miktarında artışa sebep olduğu Şekil 5.22’ de görülmektedir. Ti bileşimi poroziteyi artırması sebebiyle korozyon direncini azaltmaktadır bu sebeple çalışmalara Ti ilavesi numunelerle devam edilmiştir. Yine şekil Şekil 5.22’de görüldüğü üzere her alaşım numunesi için en düşük porozite değerini 2 g/l sodyum fosfit içeren çözeltide işlem görmüş numune sahiptir.

Geleneksel sinterleme yöntemi, uzun sürdüğünden ve altlık numuneye zarar verdiğinden dolayı MAO numuneleri ani sinterleme yöntemi olan mikrodalga sinterleme işlemi denenmiştir. Elde edilen sonuçlarda açık porozite miktarı azaltılabilmektedir. Fakat azalma her numunede eşit olarak gerçekleşmemiştir. Yani süre artışının poroziteyi daha fazla azalttığına dair net bir sonuç alınamamıştır. Ancak 5’er dakika süreyle sinterlemeye tabi tutulan numunelerde daha istikrarlı bir sonuç alınmıştır. Bu durum şekil 5.15 ile 5.16 SEM görüntülerinde ve şekil 5.23’te açık porozite grafiğinde belirgin olarak sergilenmektedir. AM 60 ve Al 6060 numuneleri için elde edilen porozite grafikleri aşağıdaki gibidir.



Şekil 5.23. Al 6060 numuneleri mikrodalga sinterlemenin poroziteye etkisi grafiği. a, b ve c grafikleri de 3'er numuneye ait değerler verilmiştir. Bu değerler 5, 10 ve 20 dk. süre ile sinterleşmiş 3' er farklı işlem söz konusudur. d grafiğinde önce 5 ve 10 dk. sinterlenmiş devamında 5 'er dakika sinterlemeye tabi kalmış 2 numunenin porozite grafiği gözükmemektedir.

Şekil 5.23 d porozite grafiğinde 5' er dakika süreyle toplam 20 ve 25 dakika süresinde mikrodalga sinterlemeye tabi tutulan numunelerde kararlı bir porozite azalması görülmektedir. Ancak bu düşüş sürekli değildir, üçüncü kez sinterlendikten sonra sabitlenmektedir. Diğer grafiklerde ise düzensiz bir azalma gözlemlenmiştir.



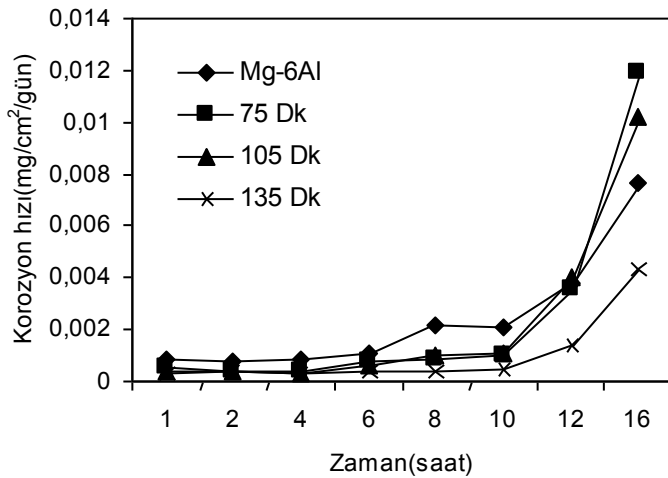
Şekil 5.24. Al 6060' a ait a)Mikro dalga sinter öncesi ve b)10 dk mikro dalga sinter sonrası SEM görüntüsü

Şekil 24' te ise SEM görüntüsünde çember içerisine alınmış bölge boşaltım kanalcığıdır. Görüldüğü üzere sinter sonrasında bu boşaltım kanalcığı kapanmıştır.(Aynı parametrelerde MAO tabi kalmış iki farklı numune)

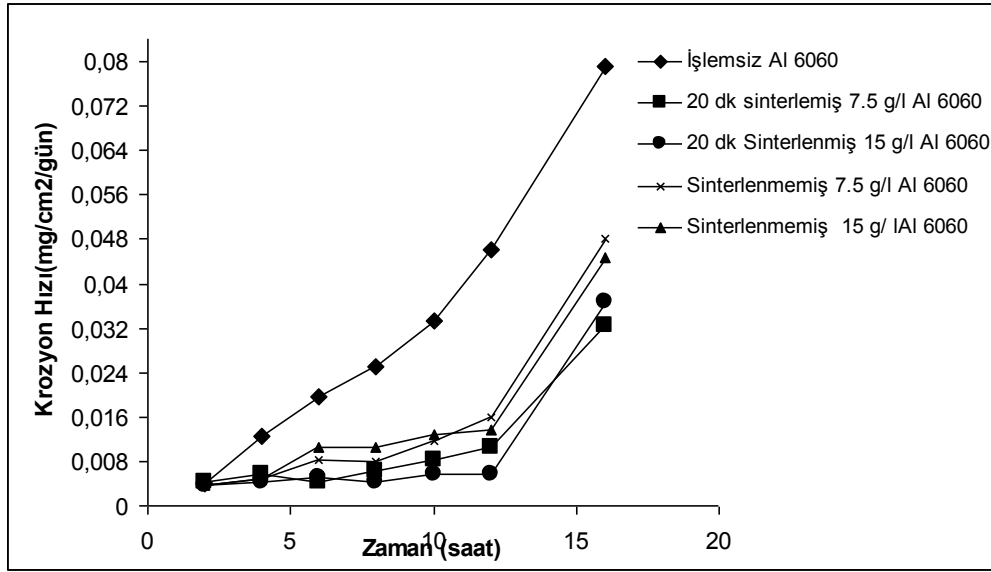
### 5.3. Korozyon Hızı İncelemeleri

Şekil 5.24' te MAO işlemi görmemiş ve MAO işlemine tabi tutulmuş numunelerin ağırlıkça % 1 HCl içeren çözelti içerisinde gerçekleştirilmiş olan korozyon testi sonucu zaman ile ağırlık kaybı grafiği verilmektedir. Şekil 5.24 'te görüldüğü gibi, işlem süresinin artışı ile numunelerin korozyona karşı direnci artmıştır. Bunun nedeni, işlem süresi ile artan tabaka kalınlığı sayesinde korozif çözeltinin altlık malzemeye nüfuzu gecikmiştir. Şekil 5.24' te görüldüğü gibi 10 saat sonunda işlem uygulanmış numunelerin tamamında ağırlık kaybı artışı hızlanmıştır. Bunun sebebi çözeltinin altlık malzemeye ulaşarak Mg(OH)<sub>2</sub> kristalin film tabakasının oluşmasıdır.

Oluşan bu tabaka pH < 10 solüsyonlarda kararlı değildir ve magnezyum latis içerisindeki geometrik hatalardan dolayı tabaka içerisinde yüksek basma gerilimlerine neden olur[23] ve muhtemelen bu da tabakada çatlakların oluşmasına neden olmuş ve kaplama tabakasının dökülmesine neden olmuştur.

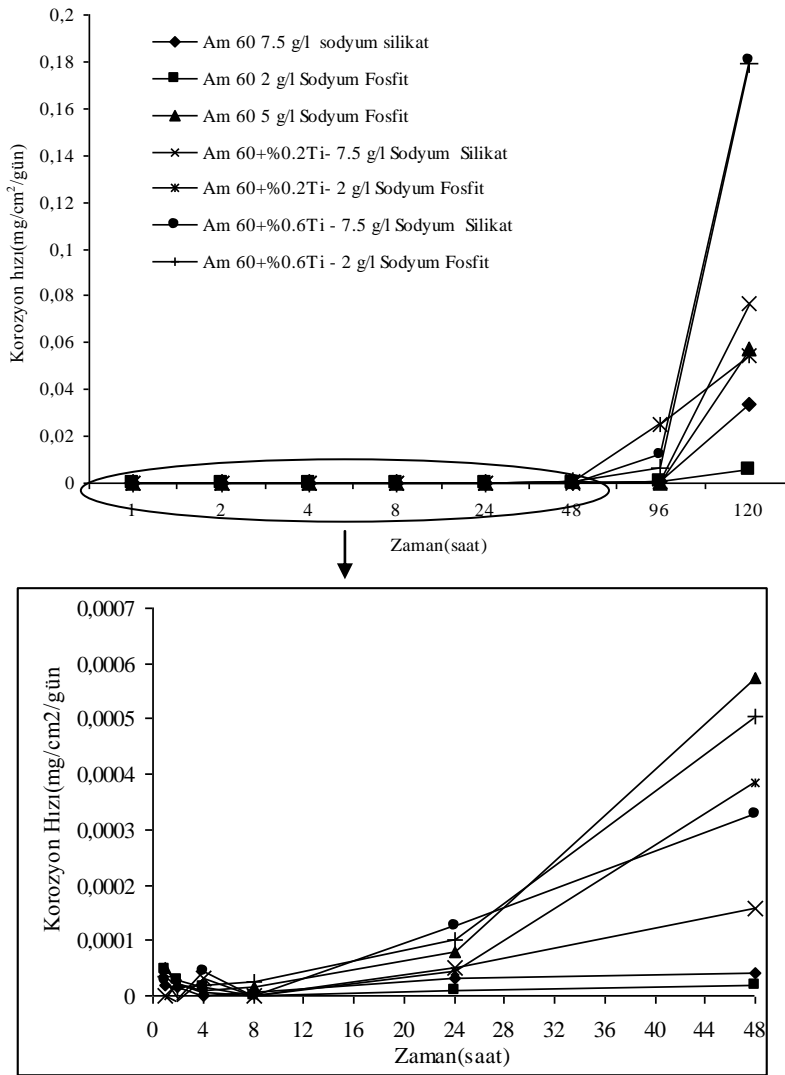


Şekil 5.25. İşlem görmemiş ve işlem görmüş alaşımların zaman ile korozyon hızı değişimi grafiği.



Şekil 5.26. %10 NaOH çözeltisinde ağırlık kaybına bağlı korozyon grafiği

Al 6060 numuneleri önce %3.5 NaCl çözeltisinde 21 gün, %1 HCl çözeltisinde bir hafta ağırlık kaybına bağlı korozyon deneyi yapılmıştır. Fakat herhangi bir korozyon gözlemlenmemiştir. Bunu üzerine Şekil 5.26' da belirtilen numuneler %10 NaOH çözeltisinde ağırlığa bağlı korozyon testi yapılmıştır. İşlem görmemiş numune bu agresif ortamda hemen korozyona uğramaya başlamıştır. 20 dk'lık numuneler numune benzer değerleri göstermektedir ve 8. saat civarında korozyon hızı artmaya başlamıştır. Mikrodalga sinterleme görmemiş numuneler 5. saatten 6. saate geçerken korozyon hızları arttırmıştır.



Şekil 5.27. %3.5 NaCl çözeltisinde AM 60 numunelerinin ağırlığa bağlı korozyon hızı grafiği korozyon a) belirtilen numunelerin korozyon hızı grafiği, b) 0 ile 48 saat arasında başlayan korozyonların belirtilmesi için detay grafiğidir.

Şekil 5.26'da da görüldüğü gibi açık porozite miktarı fazla olan numunelerin korozyon hızında artış gözlemlenmiştir. Bu durum nedeni daha öncede belirtildiği üzere açık porozite miktarının fazla olması numune yüzündeki modifikasyon tabakasının içerisinde daha fazla çözelti tutulması bunun sonucunda altlık numuneye ulaşan çözelti modifikasyon tabakası altında kristalin  $Mg(OH)_2$  oluşturup tabakanın oluşturacağı muhtemel basma gerilmesi sayesinde çatlak oluşturup korozyon hızını arttırmaktadır. Ti alaşımlı numunelerden istenilen verimin alınamaması sebebiyle deneylere AM 60 numuneleri ile devam edilmiştir.

## BÖLÜM 6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Doğru akım ile MAO prosesi için kullanılacak çözelti 10 – 11.5 mS iletkenlik değerine ve 11.5 – 12.5 pH değerlerine sahip olmalıdır. Aksi halde düzenli bir ark oluşumu sağlanamamıştır. Bu değerlere bağlı olarak 6 A/dm<sup>2</sup> değeri uygun bir akım değeri olmuştur. Sonuç olarak prosesi gerçekleşen AM 60 numunesinde artan süreyle birlikte modifikasyon tabakası kalınlığı artmış buna bağlı olarakta yüzeydeki porların çapları süre artışı ile azalmış fakat açık porozite yüzdesi artmıştır. Bununla birlikte %1 HCl çözeltisinde ağırlık kaybına bağlı olarak yapılan korozyon testinde işlem süresinin artışı ile numunelerin korozyona karşı direnci artmıştır. Bunun nedeni, işlem süresi ile artan tabaka kalınlığı sayesinde korozif çözeltinin altlık malzemeye nüfuzu gecikmiştir. 150 dk. olarak belirlenen işlem süresinde AM 60 numunelerinin prosesi gerçekleşirken 120 dk. işlem süresinin ardından 30 dk. 3.1 A/dm<sup>2</sup> ile proses tamamlanmıştır. Bu doğrultuda açık porozite oranı azaltılmıştır. Çözelti bileşiminde yine poroziteyi azaltmaya yönelik ve modifikasyon tabakasının yapısını düzenlemek amacıyla sodyum fosfit bileşiği çeşitli oranlarda denenmiş(1g/l, 2g/l, 2.5 g/l, 5 g/l) ve en düşük porozite 2 g/l muhteviyatlı çözeltide elde edilmiştir. Sabit parametrelerde gerçekleşen deneylerde 7.5g/l sodyum silikat ve 2g/l sodyum fosfit bileşimli çözeltiler ile hazırlanmış numunelerde sodyum fosfit bileşiminin poroziteyi azalttığı gözlemlenmiştir. AM 60 + %0.2 Ti ve AM 60 + %0,6 Ti alaşımlarında sodyum silikat ve sodyum fosfit çözeltilerinde prosesi gerçekleştirilmiş fakat yüksek porozite değerleri kaydedilmiştir. Ağırlık kaybına bağlı olarak yapılan korozyon testinde yüksek porozite oranlarından dolayı korozyon hızları yüksek çıkmıştır. Bu nedenle çalışmalara Ti ilavesiz AM 60 numuneleri ile devam edilmiştir. Mikrodalga sinterlemeye 10 dk. tabi tutulan sodyum silikatta hazırlanan numunede porozite azalımı tespit edilmiş fakat oran sodyum fosfit içerisinde hazırlanan numune kadar olmamıştır. EDS analizlerinde görüldüğü üzere sodyum silikat çözeltisi içerisinde hazırlanan numunelerin yüzeylerinde ağırlıkça Si, Al ve O bileşiklerine rastlanmaktadır. Muhtemel müllit, alüminyusilikat ve silisyum dioksit fazlarına aittir.

XRD analizinde de  $\text{SiO}_2$  kristalin fazı görülmektedir. Sodyum fosfit çözeltisinde hazırlanan numunelerin yüzeyinde bu yapılara rastlanmamaktadır.

Mikrodalga sinterlemenin mikroark numunelerinin açık porozite orana etkisini görmek amacıyla Al 6060 numuneleri  $21 \text{ A/dm}^2$  akım değerinde yüksek porozite hedeflenerek prosesi gerçekleştirilmiştir. Ayrıca proses 150 dk amper düşürmeden gerçekleştirilmiştir. MAO prosesi için 7.5 g/l ve 15 g/l sodyum silikat çözeltisi içerisinde prosesleri gerçekleştirilmiştir. Mikrodalga sinterleme işlemi 5 – 10 – 20 dk. olarak yapılmıştır. Her işlem süresi için porozite oranı azalmıştır fakat süre artışına doğru orantılı olarak porozite miktarı azalmamaktadır. En düzenli sonuç 5' er dakika artırımla yapılan sinter işlemlerinden elde edilmiştir. Al 6060 numunelerinin EDS analizlerinde yüzeyde ağırlıkça Si, O ve Al elementleri tespit edilmiştir. Yüzeyde analiz değerlerine göre tahminen oluşmuş olan  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ve müllit yapıları homojen olmayan bir dağılım göstermektedir. Yüzeyde daha fazla  $\text{SiO}_2$  yapısına rastlanmaktadır. Bu durum muhtemelen kaplama kalınlığının artışı sonucunda soğumanın yavaşlaması ile alaşım içerisinde bulunan silisyum ve çözeltinin muhteva ettiği  $(\text{SiO}_2)^-$  iyonlarının yüzeye ulaşan arkin soğuması sırasında oluşturmuştur. Bu arada belirtildiği üzere çözeltideki sodyum silikat oranının arttırıldığı (%15 sodyum silikat içerikli çözelti) numunelerin EDS sonuçlarında daha yoğun olarak rastlanmaktadır. Al 6060 numuneleri %3.5 NaCl, %1 HCl çözeltilerinde ağırlık kaybına bağlı olarak korozyon deneyi yapılmıştır. Bu çözeltilerde bir sonuç alınmadığında deney %10 NaOH korozif çözeltisinde yapılmıştır. Deney sonucunda 20 dk. sinterlenmiş numuneler 8 saate kadar direnç göstermiştir. Deneyde 20dk mikrodalga sinterlemeye tabi tutulmuş eş porozite değerlerine sahip numuneler kullanılmıştır. Numunelerden biri 7.5 g/l, diğeri de 15 g/l sodyum silikat çözeltisinde prosesi geçekleşmiştir. [26]

Yüzey pürüzlülük değerleri: AM 60, sodyum fosfit çözeltisinde hazırlanmış numunede  $1.9 R_a$ , sodyum silikatlı çözeltide hazırlanan numunede  $6 R_a$ , sinterlenmiş sodyum silikat çözeltisinde hazırlanmış numune yüzeyi ise  $4.5 R_a$  değerleri ölçülmüştür. Al 6060 numunelerinde ise en düşük yüzey pürüzlülüğü 5'er dk. artırımla gerçekleşen numunelerde gözlemlenmiştir ( $8 R_a$ ). Sertlik değerleri ise Al 6060 numunelerinde önemli bir değişim göstermemektedir. (1800 HV civarı) AM 60 numunelerinde ise 750 – 200 HV sertlik değerleri tespit edilmiştir. Al ve Mg

alaşımlarında bulunan sertlik değerleri Keronite Ltd firmasının proses sonuçları ile benzer sonuçları vermektedir.[23,24,25,26] AM 60 numunelerinde SEM görüntülerinden de görüleceği üzere 20-30 mikron arası, Al 6060 numunelerinde ise 90-100 mikron tabaka kalınlıkları elde edilmiştir.

MAO prosesinin gerçekleştirildiği sisteminde daha uzun süreli deneylerin gerçekleştirilmesi ve 2'den fazla numunenin bağlanması açısından soğutma sistemi tank içerisini çevreleyen bir düzenek kurulabilir. Çünkü proses 40 C üzerinde kullanılan zeltiiler için verim vermemektedir.



## KAYNAKLAR

- [1] FUNATANİ K., Surface and Coatings Technology, syf:133-134, 2000
- [2] Statistical data of Automotive Materials Committee, 1997.
- [3] KALKANCI H., Alüminyum alaşımlarının plazma elektrolitik oksidasyon ile yüzey modifikasyonu, 3.Doktora Tez İzlemeRaporu, SAÜ. Fen Bil.Ens., Aralık 2007
- [4] BLAWERT, C., DİETZEL, W., GHALİ, E., SONG, G., Advanced Engineering Materials, 8, No: 6, 511-533, 2006
- [5] MİZUTANİ, Y., Surface and coating technology, 169, 2003, 143-146
- [6] ÇALIŞKAN, O., “Termal Püskürtme Teknolojisinde Alternatif Uygulamalar”, Yüksek Lisans Tezi, SAÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mayıs 2004
- [7] [http://www.tezproje.8m.com/fatih\\_bayraktaroglu1/2\\_5\\_yu24.jpg](http://www.tezproje.8m.com/fatih_bayraktaroglu1/2_5_yu24.jpg), Nisan 2009
- [8] <http://www.arksprey.com/?SyfNmb=1>, Nisan 2009
- [9] <http://www.servisarmatur.cz/en/?c=nastrik-hvof>, Nisan 2009
- [10] <http://www.termalspreylab.sakarya.edu.tr/cont/ders.html>, Nisan 2009
- [11] KALKANCI, N.H.,” Mikroark Oksidasyon Teknolojisi Ve Alüminyum Alaşımlı Malzemelere Uygulanması”, Yüksek Lisans Tezi, SAÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ocak 2004
- [12] CURRAN A.J.,”Thermal and Mechanical Properties of Plasma Electrolytic Oxide Coatings “ Doktora Tezi, University of CAMBİRDGE,Malzeme bilimi ve Metalurji bölümü, Eylül 2005
- [13] VERDİER S., BOİNET M., MAXİMOVİTCH S., DALARD. F., “Formation, structure and composition of anodic films on AM60 magnesium alloy obtained by DC plasma anodising” ScienceDirect, Kasım 2004

- [14] GHASEMİ A., RAJA V.S.,BLAWERT C., DİETZEL W., KAİNER K.U.,” Study of the structure and corrosion behavior of PEO coatings on AM50 magnesium alloy by electrochemical impedance spectroscopy”, Sciencedirect, Aralık 2007
- [15] [www.dtm.gov.tr/dtmadmin/upload/AB/SanayiSektorDb/wee\\_rohs.doc](http://www.dtm.gov.tr/dtmadmin/upload/AB/SanayiSektorDb/wee_rohs.doc), Nisan 2009
- [16] HAIHE L., QIZHOU C., BOKANG W., BO Y., DİNGJUN L., JİAN H., ZE L.,” Effect of (NaPO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> concentrations on corrosion resistance of plasma electrolytic oxidation coatings formed on AZ91D magnesium alloy” Sciencedirect, Ekim 2007
- [17] WANG Y:\*,WANG J., ZHANG J., ZHANG Z., “Characteristics of anodic coatings oxidized to different voltage on AZ91D Mg alloy by micro-arc oxidization technique” Materials and Corrosion, 2005, 56, no:2
- [18] KUTBAY I., KUŞKONMAZ N.” Mikrodalga Isıtmanın Seramik Üretiminde Kullanımı”, Metalurji Dergisi, Sayı:137, Yıl:17
- [19] YILDIZ K., ALP A.” Using of Microwave in Metallurgical Processes”, Metalurji Dergisi, Vol.24, No.125, 1300-4824,1999
- [20] HOUNG-YU HSİAO, HUA-CHİH TSUNG AND WEN-TA TSAİ “Anodization Of AZ91D Magnesium Alloy İn Silicate-Containing Electrolytes”,Sciencedirect, Şubat 2005
- [21] Fa-he CAOa, Long-yong LINb, Zhao ZHANG, Jian-qing ZHANG, CAO “Environmental friendly plasma electrolytic oxidation of AM60 magnesium alloy and its corrosion resistance”, Sciencedirect, Nisan 2008
- [22] KAİNER K.U., 2003, ‘Magnesium Alloys and Technology’
- [23] [http://www.appliancedesign.com/CDA/Articles/Materials\\_and\\_Joining/BNP\\_GUID\\_9-5-2006\\_A\\_10000000000000192246](http://www.appliancedesign.com/CDA/Articles/Materials_and_Joining/BNP_GUID_9-5-2006_A_10000000000000192246)
- [24] <http://machinedesign.com/article/hard-face-for-soft-alloys-0111>, Nisan 2009
- [25] Lİ. X, “Plasma Electrolitik Oxidation Proses For Corrosion Protection Of Two Aluminum Alloysused İn Automotive Applications” Yüksek Lisans, University of Windsor, Ontorio, CANADA, 2006
- [26] ARRABAL R., MATYKİNA E., HASHİMOTO T., SKELDON P. , THOMPSON G.E., “Characterization of AC PEO coatings on magnesium alloys”, Elsevier, Surface and Coating Technology, 203, Şubat 2009

## ÖZGEÇMİŞ

Deniz Alexander BECERİK, 16.01.1983' te Berlin' de doğdu. İlk, orta ve lise İstanbul'da tamamladı. 2001 yılında Halit Armay Süper Lisesi'nden mezun oldu. 2002 yılında başladığı Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümünü 2006 yılında bitirdi. Bir buçuk sene yüksek lisans öğrenciliği ile başladığı Dövsan Ltd Şti.'de bir buçuk yıl çalıştığı firmadan ayrılıp şu an Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendiliği Ana bilim dalında yüksek lisans öğrencisi olarak öğrenim görmeye devam etmektedir.