

152758

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**MİKRO ARK OKSİDASYON TEKNOLOJİSİ VE
ALÜMİNYUM ALAŞIMLI MALZEMELERE
UYGULANMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Metalurji Müh. N.Hande KALKANCI

Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ ve MALZEME MÜH.

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Mehmet DURMAN

OCAK 2004

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MİKRO ARK OKSİDASYON TEKNOLOJİSİ VE
ALÜMİNYUM ALAŞIMLI MALZEMELERE
UYGULANMASI


YÜKSEK LİSANS TEZİ


Metalurji Müh. N.Hande KALKANCI


Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ ve MALZEME MÜH.

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Mehmet DURMAN

Bu tez ..01/2004 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.


Prof. Dr. Mehmet Durman
Jüri Başkanı


Doç. Dr. Vahdet Uçar
Jüri Üyesi


Yrd. Doç. Dr. Can Kurnaz
Jüri Üyesi

ÖNSÖZ

Yapılan bu tez çalışması süresince her türlü teşvik ve yardımlarını esirgemeyen, bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım kıymetli hocam rektör Prof. Dr. Mehmet DURMAN' a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmada emeği geçen ve bilgilerini esirgemeyen sayın Yrd. Doç. Can KURNAZ'a teşekkür ederim.

Ayrıca verdiği destek ve yardımdan dolayı meslektaşım Arş. Gör. Aysun Eğrisöğüt Tiryaki'ye teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında sabırla benden yardımlarını esirgemeyen, her türlü konuda büyük özveride bulunan, maddi ve manevi desteğini bir an olsun eksik etmeyen sevgili eşime ve aileme teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	ii
İÇİNDEKİLER	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ	ix
TABLolar LİSTESİ	xi
ÖZET	xii
SUMMARY	xiii
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2.	
SERAMİK KAPLAMA TEKNİKLERİ	6
2.1 Giriş	6
2.2 Kimyasal Buhar Çöktürme (CVD)	9
2.2.1 Yüksek sıcaklıklarda CVD	9
2.2.2 Düşük sıcaklıklarda CVD	9
2.3 Fiziksel Buhar Çöktürme (PVD)	10
2.4 Detonasyon Tabancası Tekniği	10
2.5 Alevle Püskürtme (Flame Spray) Tekniği	11
2.6 Sol-Jel Kaplama Tekniği	11
2.7 Termal Bariyer Amaçlı Kaplamalar	11
2.8 Plazma Sprey Kaplama Tekniği	12
2.8.1 Kaplama teknolojisinin fiziksel esasları.....	13
2.8.1.1 Plazma prosesi	13

2.8.1.2 Plazma	14
2.8.1.3 Plazma oluşumu	14
2.8.1.4 Plazmanın özellikleri	17
2.8.1.5 Plazma gazları	17
2.8.2 Kaplamaların oluşumu	18
2.8.3 Kaplamaların temel özellikleri	19
2.8.3.1 Yapı	20
2.8.3.2 Porözite ve yoğunluk	21
2.8.3.3 Yapışma ve iç gerilmeler	22
2.8.3.4 Mukavemet	23
2.8.3.5 Sertlik	23
2.8.3.6 Termal genleşme	23
2.8.3.7 Termal ve elektriksel iletkenlik	24
2.8.4 Kaplamaların uygulama alanları	25
2.9 Mikro Ark Oksidasyon Kaplama Prosesi	26
BÖLÜM 3.	
ANOTLAMA PROSESİ (KONTROLLÜ OKSİDASYON, ANODİK OKSİDASYON, ELOKSAL)	
3.1 Giriş	27
3.2 Anot (Eloksal) Tabakasının Yapısı	30
3.3 Anot (Eloksal) Tabakasının Genel Özellikleri	32
3.4 Eloksal İşlemleri	33
3.5 Anotlama Çeşitleri	34
3.5.1 Kromik asit anotlama	34
3.5.2 Sülfürik asit anotlama (mimari ve parlak eloksal)	36
3.5.3 Sert kaplama anotlama	38
3.5.4 İntegral renklendirme anotlama	40
3.5.5 Fosforik asit anotlama	40
3.5.6 Bariyer tabaka anotlama	40
3.6 Renkli Anodik Oksidasyon Yapılması (Anodik Oksidasyon Tabakasını Renklendirilmesi)	41
3.7 Renklendirme Mekanizmaları	42

3.7.1	Daldırma boyama	42
3.7.2	İntegral anot renklendirmesi.....	42
3.7.3	Elektrolitik (iki-etaplı) renklendirme	43
3.7.4	İnterferans renklendirme ocakları	43
3.8	Eloksal Tabakasının Tespit İşlemleri	44
3.8.1	Sıcak (hidrotermal) tespit	44
3.8.2	Soğuk (emprenye) tespit	45
3.9	Eloksal Notasyonları	45

BÖLÜM 4.

MİKRO ARK OKSİDASYON PROSESİ	47
------------------------------------	----

4.1	Giriş	47
4.2	Konvansiyonel (Geleneksel) Anotlama	50
4.3	Mikro Ark Oksidasyon Teknolojisi (MAO)	52
4.4	Uygulama Alanları	59
4.5	Mikro Ark Oksidasyon Kaplamaların Karakteristiği	62
4.6	MAO Prosesin Avantajları ve Dezavantajları	63
4.6.1	Avantajları	64
4.6.2	Dezavantajları	66
4.7	Anotsal Film Özellikleri	67
4.8	İşlem Parametreleri ve Tesis Gereksinimleri	67

BÖLÜM 5.

DENEYSEL ÇALIŞMA	70
------------------------	----

5.1	Giriş	70
5.2	Kaplama Sistemi İmalatı	70
5.3	Ön İşlem ve Metalografik Çalışma	71

BÖLÜM 6.

SONUÇLAR	74
----------------	----

6.1	Faz Analizi	74
-----	-------------------	----

6.2 Yüzey Tanımlama Tekniği Analizi	75
6.3 Oksit Kaplama Performansı	78
BÖLÜM 7.	
TARTIŞMA VE ÖNERİLER	80
KAYNAKLAR.....	82
EK-A Deney düzeneğinin Pro Engineer programında detaylı çizimleri	86
EK-B Deney düzeneğinin Auto-Cad programında çizimi	89
ÖZGEÇMİŞ.....	97



SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

PVD	: Fiziksel buhar çöktürme
CVD	: Kimyasal buhar çöktürme
PEPVD	: Plazma destekli fiziksel buhar çöktürme (depozitleme)
α	: Ferrit, katı faz
$^{\circ}\text{F}$: Sıcaklık birimi, Fahrenheit
$^{\circ}\text{K}$: Sıcaklık birimi, Kelvin
T	: Periyot
t	: Zaman
Z	: Empedans
L	: Uzunluk
R	: Direnç
C	: Kapasite
V	: Gerilim
V_m	: Gerilimin maksimum değeri
I	: Akım
I_m	: Akımın maksimum değeri
j	: Akım yoğunluğu
W	: İş
Q	: Reaktif güç
DC, DA	: Doğru akım
AC, AA	: Alternatif akım
Ω	: Elektriksel öz direnç, ohm
HV	: Mikro sertlik, Yüksek Vickers
Psi	: $7 \times 10^{-4} \text{kg/mm}^2$, basınç birimi (pound per square inch)

Kısaltmalar Listesi

Bkz : Bakınız

MAO : Mikro Ark Oksidasyon



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1a	MAO	4
Şekil 1.1b	MAO kaplama	4
Şekil 2.1	Nötr bir atomun şematik olarak gösterilişi	15
Şekil 2.2a	Diatomik gazlarda disosyasyon	16
Şekil 2.2b	Diatomik gazlarda iyonizasyon prosesleriyle gerçekleşen plazma oluşum mekanizması	16
Şekil 2.3	Tipik bir plazma sprej kaplamaya ait mikro yapının şematik olarak gösterilişi	21
Şekil 2.4	Bir plazma sprej kaplamada yapının ve mevcut gözeneklerin şematik olarak gösterilişi	22
Şekil 2.5	Kaplama-ana malzeme sisteminin farklı termal genişleme davranışları	24
Şekil 2.6	Plazma sprej kaplamaların başlıca uygulama alanları	25
Şekil 3.1	Kontrollü oksidasyon basit düzeneği	28
Şekil 3.2	Eloksal tabakasının yapısı	31
Şekil 3.3	Eloksal tabakasının natürel ve renklendirilmiş durumlarının kesit şeması	31
Şekil 3.4	Eloksal tabakasının integral ve 2-etaplı elektrolitik renklendirilmesinde kesit şemaları	31
Şekil 3.5	İnterferans ve 2-etaplı elektrolitik renklendirilme yöntemleriyle renklendirilmiş eloksal tabakasının kesit şemalarının kıyaslanması ..	32
Şekil 3.6	Eloksal tabakasının tesbit işlemi öncesi ve sonrası	32
Şekil 4.1	Plazma	47
Şekil 4.2	Direnç, uzunluk ve alan bağıntısı	54
Şekil 4.3	MAO kaplanmış 7075 alaşımının ara tabakası, kalınlık 120µm	55
Şekil 4.4	MAO kaplamanın sertleştirme ile beraber diğer kaplama tekniklerine mukayesesi	57
Şekil 5.1	MAO sistem	70
Şekil 5.2	MAO kaplama fırın modeli	71
Şekil 5.3	MAO mikro yapı	72

Şekil 6.1	XRD	75
Şekil 6.2	MAO kaplama analizi	76
Şekil 6.3	MAO matris analizi	76
Şekil 6.4	EDX	77
Şekil 6.5	EDX grafik	77
Şekil 6.6	3A/dm ² MAO kaplamanın SEM fotoğrafı	78
Şekil 6.7	Yüzey pürüzlülüğü analizi	79
Şekil Ek1.1	Deney düzeneğinin Pro Engineer programında detaylı çizimleri	86
Şekil Ek1.2	Deney düzeneğinin Auto-Cad programında çizimi	89



TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1	Uygulama alanlarına göre seramik kaplama malzemeleri	6
Tablo 2.2	Seramik kaplama teknikleri ve kullanılan seramikler	8
Tablo 2.3	Plazma gazlarının temel fiziksel ve kimyasal özellikleri	18
Tablo 2.4	Plazma sprej kaplamaların kalitesine etki eden parametreler	19
Tablo 2.5	Plazma sprej kaplamanın özelliklerini etkileyen parametreler	20
Tablo 2.6	Çeşitli endüstrilerde aşınmaya karşı dayanım amacıyla kaplama işleminin uygulandığı parçalar ve kullanılan kaplama malzemeleri	26
Tablo 3.1	Çeşitli eloksal işlemleri	33
Tablo 3.2	Notasyon	45
Tablo 4.1	MAO kaplamanın teknik özellikleri	50
Tablo 4.2	Kaplama spesifikasyonları	54
Tablo 4.3	MAO teknolojisinin genel sert-anotlama prosesleri ile mukayesesi .	56
Tablo 4.4	MAO kaplanmış alaşımların sertlik ve aşınma dirençleri	57
Tablo 4.5	MAO yöntemi ile işlem görmüş al alaşım parçalar ile geleneksel yöntem ile işlem görmüş malzeme kıyaslama	65
Tablo 6.1	En kuvvetli 3 pik	74
Tablo 6.2	Altlık malzeme pik değerleri	74

ÖZET

Anahtar kelimeler: Mikro Ark Oksidasyon, Alüminyum Alaşım, SEM, X-Işını

Bu çalışmadaki amaç, alüminyum alaşımların mikro ark oksidasyon yöntemi ile kaplanması ve kaplama mekanizmalarının incelenmesidir.

Yüzey karakterizasyonu X-ışınları difraksiyonu, SEM, yüzey pürüzlülüğü ölçüm cihazı ve mikro işlemci kaplama kalınlığı ölçüm testleriyle yapılmıştır.

Sonuçlar, alüminyum alaşımların üzerindeki mikro ark oksidasyon kaplamaların iki farklı bölgeyi gösterdiğini sergilemiştir. Poröziteli üst tabaka bölgesinde baskın olarak γ -Al₂O₃ içermektedir ki, bu yüksek soğutma derecesinde oluşur. Diğer yoğun iç bölge ise baskın olarak α -Al₂O₃ içerir ki, bu da düşük soğutma derecesinde meydana gelir. Her iki bölgede, alüminyum altlık üzerinde iyi bağlanmıştır.

Kaplamaların kalınlığı, mekanik özellikleri önemli şekilde etkilemektedir. Tribolojik performansta, en kalın kaplamalar kayma, çizme ve çarpma testlerinde en iyi başarıyı göstermekte, ince kaplamalar da hem çarpma hem de düşük-yük kaymada şaşırtıcı etki göstermektedir. Orta kalınlıktaki kaplamalar tüm tribolojik testler içinde nispeten zayıf performans sağlamaktadır.

Bu çalışmada hafif ve valf metallere yeni ufuklar açılması için yüzey işlemi teknolojisi geliştirilmiştir.

MICRO ARC OXIDATION TECHNOLOGY AND ITS APPLICATIONS ON ALUMINUM ALLOY MATERIALS

SUMMARY

Key Words: Micro Arc Oxidation, Aluminum Alloy, Scanning Electron Microscopy, X-Ray

The aim of the present study is to investigate the coating deposition mechanism of aluminum alloys by means of micro arc oxidation.

The surface characterizations were performed with X-ray diffractometry, scanning electron microscopy, surface roughness measurement equipment and microprocessor coating thickness gauge test.

The results show that the micro-arc oxidized coatings on Al alloys show two distinct regions, i.e. a porous overlayer region consisting predominantly of γ -Al₂O₃, which was produced at the higher cooling rate, and a dense internal region consisting predominantly of α -Al₂O₃, which was generated at the lower cooling rate. They are well bonded on the Al substrate.

The thickness of the coatings significantly influenced the mechanical properties. In terms of tribological performance, the thicker coatings performed best in sliding, scratch and impact tests whilst thin coatings were also surprisingly effective in both impact and low-load sliding. Coatings of intermediate thickness provided relatively poor performance in all tribological tests.

In this study surface treatment technology was breakthrough developed and opening up new horizons for light, valve metals.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Günümüz teknolojisi, çeşitli endüstrilerde gittikçe daha kompleks hale gelen çalışma şartları için kullanılacak ileri teknoloji malzemesi taleplerini karşılamak için uğraş vermektedir. Bunun için mevcut malzemelerin özelliklerini istenen şartlara bağlı olarak modifiye edilmesi üzerine çalışmalar yapılmaktadır. Plastik olarak şekillendirilebilir ve tok malzemeler olan metaller ile yüksek sıcaklık, aşınma ve korozyon direnci yüksek malzemeler olan seramiklerin, kombine edilerek optimum özellikli malzemelerin elde edilmesi, bu durum için iyi bir örnektir. Kombinasyonu sağlamanın değişik şekilleri vardır. Bunlardan en önemlisi metalik malzemelerin yüzeylerinin seramikle kaplanmasıdır.

Malzemelerin yüzey özelliklerinin iyileştirilmesi veya özelliklerinin çevresel etkilere karşı korunabilmesi için yüzeylerinin bir tabaka ile kaplanması birçok mühendislik alanında yaygın olarak kullanılmaktadır. Seramik kaplamalar malzemelerin, korozyona, yüksek sıcaklığa ve aşınmaya karşı direncini arttırmak için uygulanmaktadır. Metallerde sertliği de daha yüksek olan bu ince seramik kaplamalar sayesinde istenen özellikler sağlanabilirken, tokluk ve kolay şekillendirilebilme gibi diğer özellikler de korunabilmektedir. Böylece seramik kaplamalar; metal ve seramik malzemelerin üstün özelliklerinin bir arada toplanmasına ve kullanılmasına imkan tanımaktadır.

Kaplama kompozisyonu, porözite miktarı, ana malzeme-kaplama arasındaki uyum, kaplama ve çalışma sıcaklıkları, kaplamanın servis durumu, malzeme kayıpları ve adhezyon, kaplama teknolojisini optimize etmek için gerekli temel faktörlerdir. Kaplama teknolojisinin üstün yönü; kaplanmış bir sistemden beklenen uzun servis ömrünü sağlamasıdır.

Seramik kaplama teknolojisinde metaller; oksit, karbür, nitrür, borür, silis bileşikleri, cam seramikler ve sermetle kaplanmaktadır.

Kaplama kalitesine etki eden başlıca faktörler ise;

- Mekanik yapışma(adhezyon)
- Kimyasal bağlanma
- Kaplama ile ana malzeme arasındaki termal genleşme farklılıkları ve
- Yüzey gerilme ve yüzey enerjisi karakteristikleridir [1].

Metaller üzerinde yapılacak kaplamalar başlıca temel prensiplere göre kaplanırlar. Bunlardan birincisi; kaplama ile metal arasında bir difüzyon bağı oluşturması, ikincisi ise; herhangi bir difüzyon bağı olmaksızın metal ve kaplamanın mekanik bir tutunma ile bağlanmasıdır. Difüzyonlu kaplamalarda, metal ile kaplama arasındaki bağlanma özelliklerinin, malzeme bileşikleriyle de direkt ilişkili olması nedeni ile bazı kısıtlamalar ortaya çıkmaktadır. Oysa plazma sprey gibi difüzyonsuz kaplamalarda, kaplama ve metal arasındaki mekanik tutunma tamamı ile kaplama prosesine bağlıdır [2].

Son yıllarda termal püskürtme proseslerinde hızlı bir ilerleme kaydedilmiştir. Termal püskürtme teknikleri olarak, elektrik ark püskürtme, plazma püskürtme, alev püskürtme, detonasyon püskürtme ve yüksek hızda oksit yakıt püskürtme sayılabilir. Her tekniğin diğerlerine göre avantajları ve dezavantajları olmasına rağmen, plazma püskürtme yöntemi özellikle havacılık ve uzay sanayinde sıkça kullanılmaktadır. Plazma püskürtme yöntemini ön plana çıkaran nedenler arasında, yüksek plazma alev sıcaklığı, sert püskürtme ortamı ve kaplama ile taban malzeme arasında meydana getirdiği iyi bağlanma özellikleri sıralanabilir [3].

Seramik kaplanmış malzemelerin önemli avantajlarından birisi de; bu malzemelerin sahip olduğu üstün tribolojik özelliklerdir. Aşınma, sürtünme ve yağlanma konularını kapsayan triboloji, bağıl hareketteki yüzeylerin karşılıklı etkileşimlerinin bilim ve teknolojisi olarak tanımlanabilir.

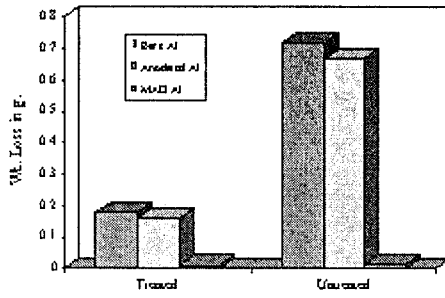
Metallerin seramiklerle kaplanması için emayeleme, sırlama, fiziksel/kimyasal buhar çöktürme gibi metotlar geliştirilmesine rağmen, özellikle tribolojik açıdan, termal-sprey kaplamalar çok daha yaygın olarak kullanılmaktadır. Termal-sprey kaplamaların en önemli bölümünü ise şüphesiz plazma sprej kaplamalar oluşturmaktadır [4].

Son yıllarda ise mikro ark oksidasyon prosesi adı altında her tip Al, Mg, Ti, Zr, Niyobyum ve bunların alaşımları, hafif alaşımlar ve inter-metalikler (örn; AlTi, AlNi) için yeni bir kaplama teknolojisi gündeme gelmiştir. Bu proses Mikro Plazmik Proses (MPP), Pulse Elektrolitik Oksidasyon, Pulse Plazma Anotlama ayrıca Kıvılcım Anotlama adları altında da sınıflandırılır. Proses hafif alaşımlarının yüzeyleri üzerinde Al oksit kaplamasının biriktirilmesi suretiyle çalıştırılmaktadır. Bu yeni ve eşsiz teknoloji alkali elektrolitik içindeki ortalama voltajlı kıvılcım davranışını elektro kimyasal oksidasyon ile birleştirmekte ve metal bazlı alaşımların yüzeyleri üzerinde Al oksit kaplama şeklinde sonuçlandırmaktadır.

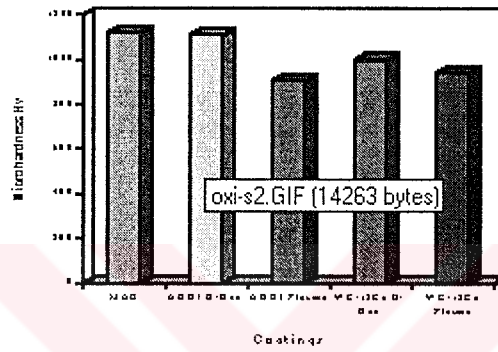
MAO metodu her tip hafif alaşım bileşenleri üzerinde oluşan koruyucu kaplamaların servis ömürlerinin defalarca arttırmak amacıyla kullanılır. MAO ile elde edilen seramik Al oksit kaplamalar;

- Son derece yüksek adhezyon,
- Yüksek Vickers sertliği, 25 GPa ulaşan,
- Yüksek erozyon&aşınma yırtılma direnci,
- Yüksek termal şok direnci,
- Dielektrik özellikleri sağlamaktadır.

Her tip hafif alaşımlar bu eşsiz teknoloji ile 0-170µm kalınlık aralığında kaplanabilir. Bu teknolojinin konvansiyonel anotlama işlemi üzerinde eşsiz avantajları vardır [5].



Şekil 1.1a MAO



Şekil 1.1b MAO kaplama

Anotlamada mikro ark oksitleme olayına ilk olarak 40 yıl önce şimdi Ukrayna ve Rusya olan eski Sovyetler Birliği'nde bilim adamları tarafından dikkat çekilmiştir. Ayrıca araştırmaya izin verilen alan askeri amaçlar için geliştirilen mikro ark oksidasyon teknolojisiydi. Şu bir gerçek ki teknoloji eski Sovyetler Birliği'nde denizaltı parçalarının hazırlanmasında kullanıldı. Bununla birlikte bu teknolojinin Ukrayna ve Rusya'daki gerçek askeri uygulamaları tanımlanamamıştır. 1970'lerde Birleşik Devletler bu teknolojiyi keşfetmeye başladı. Bu teknoloji üzerindeki bilimsel bilgiler 1980'lerin sonlarına doğru dünya üzerine yayılmaya başladı. Ateşleme anotlama, anotlama ateşlemesi tortulanması, mikro anotlama, mikro ark oksidasyon deşarjı, mikro plazma anotlama, mikro plazma oksidasyonu ve elektro plazma oksidasyonu gibi çeşitli yöntemlerle MAO işlemini tanımlama da kullanılmıştır.

Ek olarak Amerika, Avrupa ve İsrail'in kendi patentini aldığı bazı mikro ark oksidasyon teknoloji versiyonları KEPLA-COAT® ve ALMAG-AL®'dir. Mikro ark oksidasyon teknolojisini keşfetmek için Çin, Japonya ve Avustralya bu gruplara

katılmıştır. Şimdi takip eden görüşmeler ve basındaki büyük değişikliklerde yer alan mikro ark teknolojisiyle ilgili 100 kadar yayın vardır. Magoxid-Coat® ve Tognite® gibi mikro ark oksidasyon işlem ticari çifti Kuzey Amerika'da Mg anotlama için mevcuttur. Mikro ark oksidasyonundaki son gelişmeler çinko ve titanyum anotlama üzerinde de yayılmaya başlamıştır. Cazip bir teknoloji olarak mikro ark oksidasyonuna akademik enstitüler ve birçok endüstri tarafından artarak dikkat çekilmektedir [6].



BÖLÜM 2. SERAMİK KAPLAMA TEKNİKLERİ

2.1 Giriş

Metal ve alaşımların yüksek sıcaklık, erozyon, korozyon gibi şartlarda kullanılmak istenmesinden dolayı seramik kaplama tekniklerine ihtiyaç duyulmuştur. Seramik kaplamaya duyulan ilgi bu malzemelerin aşınmaya, korozyona, termal şoka karşı yüksek direnci ve düşük ısı iletiminden kaynaklanmaktadır. Tablo 2.1’de seramik kaplamalar ve uygulama alanları verilmiştir.

Tablo 2.1 Uygulama alanlarına göre seramik kaplama malzemeleri

UYGULAMA	KAPLAMA
Aşınma Direnci	TiN, TiC, TaN, ZrN, Si ₃ N ₄ , WC-TiC- TaB, BC, ZrB ₂ , NbB ₂ , TiZrB, ZrO ₂ , Al ₂ O ₃ , Cr ₃ C ₂ , Cr ₇ C ₃ , NiO-CaF ₂ -SiF ₂
Erozyon Direnci	Ta ₂ O ₂ , TaN, TiO, CaF ₂ , NiCaF ₂ , Cr ₃ C ₂ , WTiC ₂
Karbürizasyon Direnci	NbB ₂ , TaB ₂
Oksidasyon Direnci	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , MgO, BeO ₂ , Ta ₂ O ₃ , CeO ₂ , NiOCaF ₂ , WSi ₂ - ZrO ₂ , ZrSi ₂ -ZrSi, MoSi ₂ , NbSi ₂ , CrSi ₂ , TiSi ₂ , TiB ₂
Difüzyon Direnci	TiC, TiN

Erozyon, korozyon direnci ve termal bariyer amaçlı kaplamalarda karşılaşılan en büyük problemler yüksek ve değişken sıcaklıklarda ortaya çıkan kaplama-metal stabiliteleri ile ilgilidir. Yüksek termal gradyentleri ve farklı genleşme katsayıları

yapışma konusunda büyük problemler ortaya çıkarır. Bu problemler; kaplama–ara tabaka–metal sistemleri ve kaplama tekniklerinin geliştirilmesi ile çözülebilir.

Metallerin yüzeyine seramik kaplama yapmak için değişik yöntemler uygulanır. Bunların bazıları şunlardır:

- Kimyasal buhar çöktürme (CVD)
- Fiziksel buhar çöktürme (PVD)
- İyonla kaplama (IP)
- Sıçratma kaplama (S)
- Elektron huzme buh. (EBE)
- Alevle püskürtme (FS)
- Plazma sprej tekniği (PS)
- Detonasyon tabancası tekniği (DG)
- Reaktif iyon kaplama (RIP)
- Sol jel yöntemi (SG)
- Reaktif sıçratma ile kaplama (RS)
- Sıcakta izostatik presleme ile kaplama (HIP)

Bu yöntemlerde kullanılan kaplama malzemeleri Tablo 2.2' de verilmiştir.

Tablo 2.2 Seramik kaplama teknikleri ve kullanılan seramikler [7]

KAPLAMA TEKNİĞİ	KAPLANAN SERAMİK TOZLAR
CVD	SiO ₂ , TiSi , SiB , TiN
EBE	Al ₂ O ₃ , ZrO ₂
PVD	TiN , TaN , VC , TiC , In ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃
PS	Al ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ , ZrN , MoS ₂ , CaF ₂ , ZrO ₂ , TiO ₂
FS	ZrO ₂ , Al ₂ O ₃ , Cr ₃ C ₂
DG	WC , Cr ₃ C ₂ , WTiC , Al ₂ O ₃ , TiO ₂ , Cr ₂ O ₃
RIP	ZrO ₂
SG	CeO ₂ , SiO ₂
SL	Bütün Karbürler
S	TiN , Ta ₂ O ₃ , TiO ₂ , Fe-Cr-P-C , Cr ₃ B , Ti ₃ B
RS	Al ₂ O ₃ , TiO ₂ , NbN , TiN , CdS
IP	TiC , HfN
HIP	Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , MgO , SiO ₂ , BeO

2.2 Kimyasal Buhar Çöktürme (CVD)

Sıcaklığa bağlı olarak 2 kısımda incelenir.

2.2.1 Yüksek sıcaklıklarda CVD

800-1200°C gibi yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilir. TiN, TiC, TiCN, TiCO gibi kaplamalar TiCl₄'ün gaz fazında H₂, N₂, CH₄ ve CO gazlarının reaksiyona sokulması ile yapılır. Korozyon ve aşınma dirençleri yeterlidir. Sıcaklığın yüksek olması nedeniyle kaplanan metalde önemli ölçüde deformasyon görülür.

Yöntemde gaz halde reaksiyon bileşenleri katı halde taban üzerine çöker. CVD sistemleri 3 kısımdan ibarettir. Bunlar;

- 1- Buhar haldeki kısmını besleyen yer
- 2- CVD reaktörü
- 3- Egzoz gazlarını atan kısım

CVD reaktörleri sıcak ve soğuk cidarlı olmak üzere 2 çeşittir. Sıcak cidarlı reaktörlerde fırın ısıtılırken, soğuk cidarlı reaktörlerde sadece taban malzemesi, indüksiyonla veya rezistansla ısıtılır [1].

2.2.2 Düşük sıcaklıklarda CVD

500°C civarında Tungsten karbür (WC) ihtiva eden kaplamalar çökeltme ile yapılan CVD yöntemidir. Genellikle aşınma ve erozyona maruz kalan demir ve demir dışı alaşımlardan yapılmış gaz türbinlerine, uzay araçlarının vanalarına ve kompresör ağızlarına uygulanmaktadır. Kaplamalar WC, WC₂ veya WC+WC₂ den olup kalınlıkları 0.0762-0.254 mm'dir. Avantajı kuvvetli yapışma ve uniform kaplamadır. 325-500°C de CVD ile WC çökeltilmekte ve 2000-2500 Vickers sertlik sağlanmaktadır. Sıcaklık, toplam basınç farklı birimlerde gaz karışımları, mikro yapı biriken kaplamanın homojenitesi ve oranı gibi düzeltme parametreleri değiştirilerek istenilen kaplama sağlanır [7].

2.3 Fiziksel Buhar Çöktürme (PVD)

1000° C'nin üzerinde yapısı değişen malzemelere CVD ile kaplamak sakıncalıdır. Bu durumda PVD yöntemi kullanılabilir. PVD yöntemi sıcak işlem takım çeliklerinde ve aynı zamanda diğer malzemelerin kaplanmasında geniş ölçüde kullanılır.

Yöntem yüksek vakumda uygulanır. Vakum kaplama odası önemli ölçüde iyonize olmuş haldedir. Kaplanacak malzemeler negatif olarak yüklenir. Dolayısı ile kaplama esnasında yoğun pozitif bombardımana maruz kalır. Yüksek enerjili depozitleme kaplamanın yoğun olmasını sağlar. Bu şekilde üretilen TiN kaplamanın başlıca üstünlükleri; 500°C den düşük sıcaklık, mükemmel yapışma, uniform kaplama kalınlığı, kaplama sonrası işleme gerek olmaması, çevreyi kirlenici atıkların olmaması, hidrojen gevrekliği sorunu olmaması, kaplamanın yapısı ve stakiometrenin kontrolü mümkün olması, geniş bir uygulama imkanına sahip olması, sık yapıların eldesi ve daha büyük üretim imkanı.

Örnek reaksiyon; $2\text{Ti} + \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow 2\text{TiC} + \text{H}_2$

PVD proseslerinden buharlaştırma ve püskürtme iyon yöntemi PVD yönteminin esasını teşkil eder [8].

2.4 Detonasyon Tabancası Tekniği

Detonasyon tabancası prensibi, özel bir odada oksijen-asetilen karışımının kontrollü bir şekilde infilak ettirilmesine dayanır.

Seramik tozunun tabancadan her atılışında 25mm çapında ve birkaç mikron kalınlığında bir kaplama oluşur. Bu dairesel kaplama ince partiküllerin bir araya gelmesi ile oluşur. Kaplamanın düzgün bir yüzeye sahip olması için işlem kontrollü bir şekilde yapılmalıdır [9].

Dizayn bakımından diğerkaplamatekniklerine nazaran daha basit, homojen ve düşük poröziteli kaplamadır. Partiküllerin kinetik enerjileri düşük olduğundan kuvvetli yapışma, kaplanacak yüzeye ön işlem yapılmasının gerekmemesi, tercih edilen sıcaklık nispetine dayanan tozların hızları ve bunların birbirine uyumunun iyi olması, kaplanacak tabanın çok sert olmaması yöntemin avantajlarıdır [1].

2.5 Alevle Püskürtme (Flame Spray) Tekniğı

Toz yada metal çubuk şeklinde yanma bölgesine beslenen malzeme eriyerek kaplanacak yüzeye püskürtülür. Genelde sıcaklığı 2600°C dir. O₂-H₂ veya sıcaklığı 3000°C olan O₂-C₂H₂ gaz karışımları kullanılır

Ergime noktası, alev sıcaklığından daha yüksek olan malzemeler bu yöntemle kaplanamazlar. Bu yüzden mesela; O₂-C₂H₂ alevi (maksimum alev sıcaklığı 3000°C) ile ergime noktası 2715°C olan ZrO ve daha yüksek ergime noktalı seramikler püskürtülemezler. Bunun sebebi partiküllerin ergimiş olsalar bile kaplamanın gözenekliliğı, detonasyon ve plazma gaz hızının, plazmadaki veya detonasyondaki hızdan daha düşük değerde olmasıdır. Alevle püskürtülen partiküllerin kinetik enerjileri (E_k) düşük olduğundan seramik tozları, ergime noktasından daha yüksek bir sıcaklığa erişemedikleri sürece iyi kalitede kaplama gerçekleştirilemez. Alevle püskürtme tekniğinin diğerkisprey tekniğine göre esas avantajı ucuz olması ve kolay tatbik edilebilir olmasıdır [1].

2.6 Sol-Jel Kaplama Tekniğı

Sol-jel kaplama tekniğı ile metalurjide çok yönlü işlemler aşınmaya dayanıklı ve optik amaçlı kaplamaları yapılmaktadır. Özellikle yansıtma özelliğı olmayan TiO₂-SiO₂ kaplamaların, lenslerde uygulaması mevcuttur [8].

2.7 Termal Bariyer Amaçlı Kaplamalar

Termal bariyer amaçlı seramik kaplamalar uçak-uzay endüstrisi ve enerji santrallerinde kullanılmaktadır. Termal bariyer amaçlı kaplamalar (TBC) konusunda

çalışmalar 1950 yılından beri NASA laboratuvarlarında yapılmaktadır. Bu çalışmaların gayesi, uça motoru ve roket motor parçalarının yüzeylerini korunmasıdır.

Bu kaplamalarda düşük termal iletkenlik, kaplanacak metal ile seramik kaplamanın termal genleşme karakteristiklerinin birbirine yakın olması, mekanik gerilmelere karşı dayanıklı olması, kristal yapısının sıcaklıkla değişmemesi, kullanılan ortamda termodinamik kararlılık göstermesi, yansıtabilirliğinin yüksek olması, kolayca tamir edilebilmesi aranan özelliklerdir [8].

Termal sprey sistemi aşağıdaki özellikleri taşır:

- 1- Soğuk bir prosestir. Enerji kaynağı kaplanacak malzemedan ayrılır. Böylece refrakter kaplamaların düşük ergime sıcaklığına sahip malzemeler üzerine kaplamak mümkündür.
- 2- Püskürtülen partiküllerin ergime ve donma gibi fiziksel dönüşümleri püskürtme esnasında oluşur.
- 3- Yüzey kaplama tane tane oluşur. Tabakalı bir yapı mevcuttur.
- 4- Partiküller kaplanacak malzeme yüzeyine çarptığı zaman hızla soğur.

Başlıca termal bariyer amaçlı seramik kaplamalar genellikle uçak-uzay, gemi, otomobil endüstrisi ve elektrik güç jeneratörlerinden geniş ölçüde kullanılmaktadır [1].

2.8 Plazma Sprey Kaplama Tekniği

Toz halindeki kaplama malzemesinin plazma gazı içerisinde geçirilerek ergimiş halde ana malzeme üzerine püskürtülmesi "Plazma Sprey Yöntemi" olarak bilinir. Bu yöntem hakkında geniş bilgi aşağıdadır.

Plazma sprey kaplama; metallerin çeşitli tozlarla kaplanarak aşınmaya, oksitlenmeye, korozyona ve ısıya dayanıklı malzeme üretiminde yaygın olarak kullanılan bir termal sprey yöntemidir. Bu yöntemle gerçekleştirilen ince bir kaplama sayesinde belirtilen

özellikler elde edildiği gibi ana malzemenin üstün özelliklerinden tokluk ve kolay şekillendirilebilme korunmaktadır. Böylece plazma sprej kaplama, metal ve seramiklerin üstün özelliklerinin yeni bir malzemede toplanmasına imkan sağlamaktadır.

Plazma sprej kaplama yöntemi, özellikle 1960'lı yıllardan itibaren başta havacılık sektörü olmak üzere değişik endüstri kollarında hızlı bir kullanım alanı bulmuştur. Buna karşılık yöntemin bilimsel ve teknik manada analizi, kavranması ve geliştirilmesi aynı hızda olmamıştır. Bu durum; yöntemi kontrol eden parametrelerin sayısının çok fazla (100 civarında) olmasından kaynaklanmaktadır [10]. Bu bölümde, yöntem genel hatlarıyla kısaca tanıtılacaktır.

2.8.1 Kaplama teknolojisinin fiziksel esasları

2.8.1.1 Plazma prosesi

Bir malzemenin buharının, normal gaz halinden daha yüksek bir enerji seviyesine yükseltildiği hali ifade eden plazma, ısıtıldığı zaman klasik fizik ve termodinamik kanunlarına uymaz ve bu nedenle maddenin dördüncü hali olarak isimlendirilir. Atom seviyesinde incelendiğinde, pozitif yüklü iyonlarla negatif yüklü elektronlardan ibaret ve elektriksel olarak nötr bir gaz olan plazma, adi gazlara göre iki büyük avantaja sahiptir :

- Daha yüksek sıcaklık ve
- Diğer cisimlere daha iyi ısı transferi.

Toz halindeki kaplama malzemesinin plazma gazı içerisinde geçirilerek ergimiş halde ana malzeme üzerine püskürtülmesi “plazma sprej prosesi” olarak bilinir.

Kaplama işlemi 1910 yılında İsviçre’de Max Ulric SCHOOP tarafından bulunmuştur. Önceleri seramikler gibi metaller püskürtülerek kullanılmıştır. İlk 20 yıl Zn püskürtmesi ticari önem kazanmıştır. 1930 yıllarında Amerika’da sert metallerin makine parçaları üzerine püskürtülmesi uygulanmıştır. Daha sonraki 20 yılda ise Zn ve Al aşınmaya karşı kullanılmıştır. 1950’lerden sonra yeni metal ve

alaşımalar geliştirilerek sert yüzeyler elde edilmiş, daha sonraları sert yüzeyli ve koruyucu seramikler devreye girmiştir.

Ergime noktası, kaynama noktasından veya bozunma sıcaklığından birkaç yüz derece farklı olan bütün malzemeler plazma tekniği ile kaplanabilir. Ergime noktası bir problem teşkil etmez, çünkü plazma çok yüksek sıcaklıklara (10000-15000°C) ulaşır.

Kaplanacak yüzeyler yeterli derecede soğutulmak şartı ile her türlü malzeme üzerine plazma spreyle kaplama yapılabilir. Örneğin plazma spreyle yöntemiyle kağıt üzerine bile alümina kaplanabilir. Bu durumda yapışma kağıdın kendi mekanik direncinden daha iyi olmaktadır [7].

Plazma spreyle işleminin gerçekleştirildiği sistemde yöntemin başlıca prensipleri ise;

- Güç ünitesi,
- Gaz ünitesi,
- Toz besleme ünitesi,
- Soğutma sistemi,
- Püskürtme tabancası ve
- Kontrol ünitesini içermektedir [8].

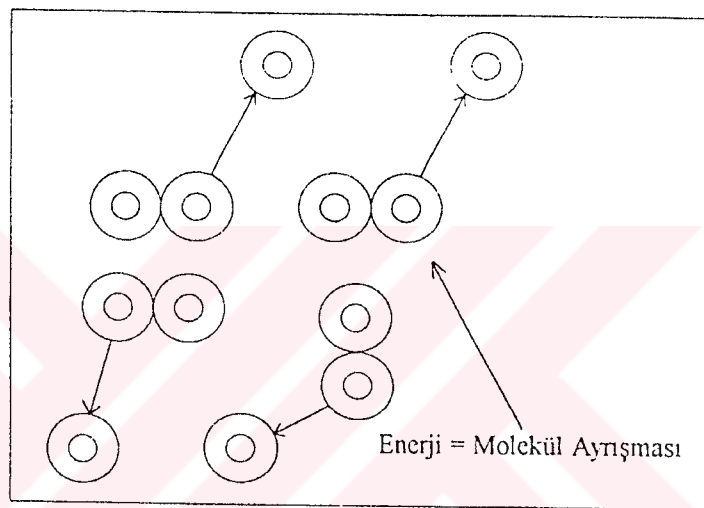
2.8.1.2 Plazma

Plazma, eşit sayıda serbest elektron ile iyon bulunduran ve genellikle maddenin 4. hali olarak adlandırılan yoğunlaştırılmış bir gazdır. Langmuir'e göre ise plazma terimi; içerisinde molekül, atom, iyon, elektron ve kuantum bulunduran malzemenin iyonize edilmiş halini tanımlar [11].

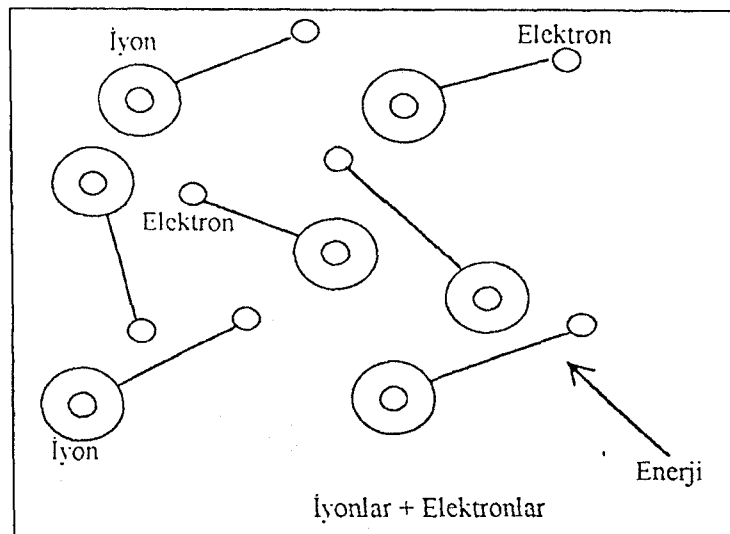
2.8.1.3 Plazma oluşumu

Plazma halini iyi bir şekilde anlayabilmek için, gaz mekaniği teorisi veya bir başka deyişle plazmayı oluşturan gazları meydana getiren atom ve moleküller incelenmelidir. Şekil 2.1 'de nötr bir atom şematik olarak gösterilmiştir. Şekil 2.1'den

Plazma oluşumunda disosasyon ve iyonizasyondan başka bir de "rekombinasyon prosesi" mevcuttur. Normalde bir gaz iyonize olurken birçok elektrik yüklü partikül ise nötrleşir. Bu olay rekombinasyon olarak bilinir. Bu gibi bir durumda farklı elektrik yüklü iki partikül birleşerek yeni bir partikül oluşturur. Yoğun bir plazmada mevcut olan elektron ve iyonların sayılarındaki azalmanın temel nedeni olan rekombinasyon olayına, pozitif veya negatif iyonlar veyahut ta pozitif iyonlar ile elektronlar arasındaki çarpışmaların neden olduğu belirtilmektedir [12].



(a)



(b)

Şekil 2.2 Diatomik gazlarda a) disosasyon ve b) iyonizasyon prosesleriyle gerçekleşen plazma oluşum mekanizması [11]

2.8.1.4 Plazmanın özellikleri

Plazmanın sahip olduğu temel özellikler kısaca aşağıda verilmiştir :

- Dış ortama karşı elektriksel olarak nötrdür. Yani plazma içerisindeki pozitif ve negatif yükler birbirine eşittir.
- Sahip olduğu serbest elektronlar nedeniyle iyi bir elektrik ve ısı iletkenidir. Plazma içindeki parçacıklar bir enerji taşıyıcıdır. Dolayısıyla elektrik ve ısı enerjisini de iletirler. Plazma içindeki hızın yüksek oluşu nedeniyle özellikle elektronlar elektrik ve ısı iletiminde esas rolü oynarlar [13].
- Rotasyon simetrik bir yapıya sahiptir. Burada silindir simetrisini sağlayan şey, katottan çıkıp anoda kadar devam eden plazma akışıdır.
- Yüksek sıcaklık ve enerji yoğunluğuna sahiptir.
- Manyetik ve termik olarak sıkıştırılabilir.
- Anizotropik bir yapıya sahiptir ve
- Elektrik ile manyetik alanlardan etkilenir [14].

2.8.1.5 Plazma gazları

Plazma oluşturmak amacıyla yaygın olarak kullanılan gazlar tek atomlu Ar ve He ile iki atomlu N_2 ve H_2 'dir. Bu gazlara ait temel fiziksel ve kimyasal özellikler Tablo 2.3'de verilmiştir. Plazma oluşturucu olarak hangi gazın seçileceği, plazma alevi için arzulanan sıcaklık ve hız değerleri ile kaplama malzemesi ve ana malzemenin kararlılıklarına bağlıdır [12].

Plazma gazları tek tek kullanılabildikleri gibi çoğunlukla belli oranlarda karışımlar halinde kullanılırlar. Burada amaç, plazma alevinin entalpisini ve hızını artırmaktır. Ar + H_2 ve Ar + N_2 sistemleri, yaygın olarak kullanılan gaz karışımlarıdır.

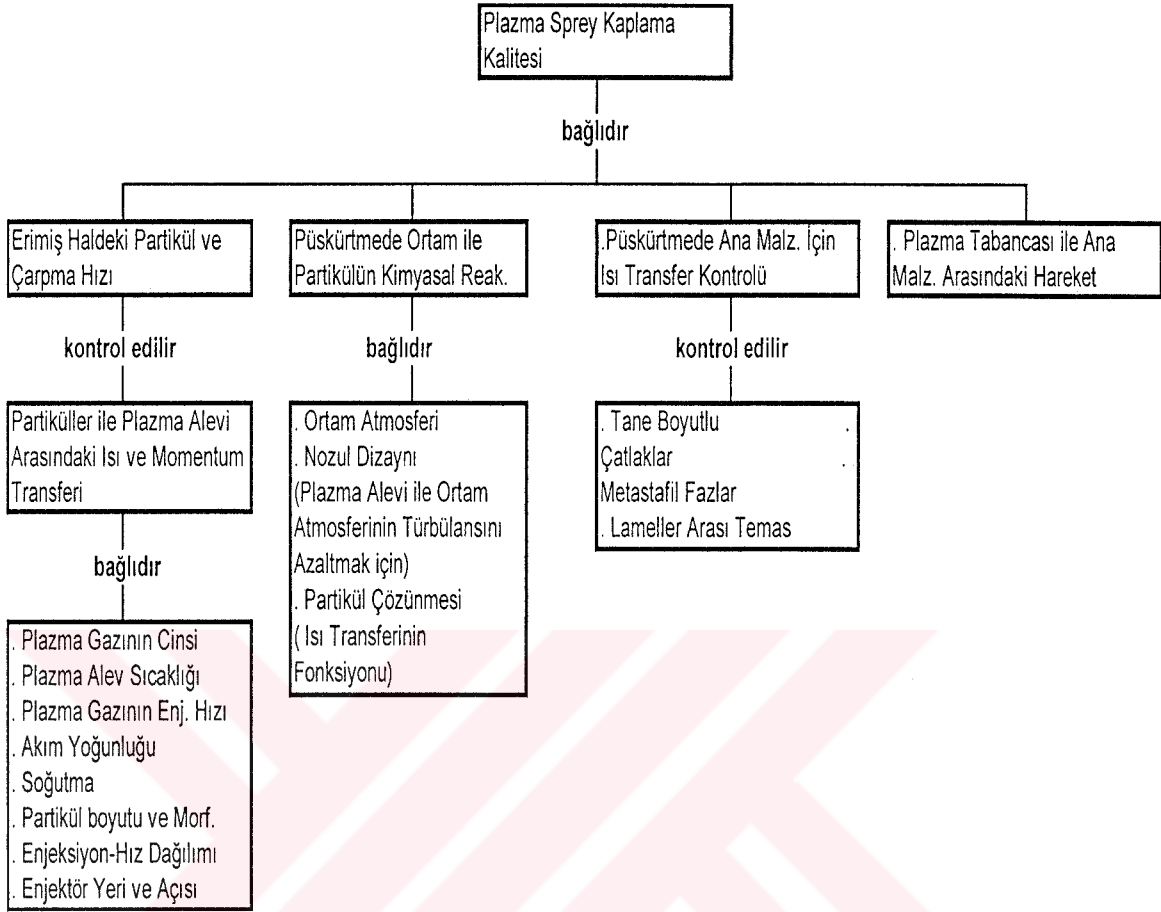
Tablo 2.3 Plazma gazlarının temel fiziksel ve kimyasal özellikleri [12]

ÖZELLİK	PLAZMA GAZLARI			
	Ar	He	N ₂	H ₂
Relatif molar ağırlık	39,944	4.0002	28.016	2.0156
Spesifik ağırlık 0°C, 100 Pa (kgm ⁻³)	1,783	0.1785	1,2505	0.0898
Isıl iletkenlik katsayısı 0°C (W/m.K)	0.01633	0.14363	0.0238	0.1754
Spesifik ısı kapasitesi 20°C (kJ/kg.K)	0.511	5.233	1.046	14.268
İyonizasyon potansiyeli (V)				
ilk kademe	15,7	24.05	14,5	13.5
son kademe	27.5	54.1	29.4	-----
Sıcaklık (°K)	14000	20 000	7300	5100
Ark voltajı (V)	40	47	60	62
Ark girişi (kW)	-----	50	65	120

2.8.2 Kaplamaların oluşumu

Plazma kaplamaların oluşum prosesi, sprey tabakalarının özelliklerini etkileyen birkaç kademedir meydana gelir. Plazma alevinin yüksek ısı ve kinetik enerjisi, kullanılan tozun ergitilmesini ve ana malzemeye doğru hareketini mümkün kılar. Plazma tabancasına tozun gönderilme biçimi ile tozun şekli ve granülitesi, belli bir hızdaki partiküllerin hareketini etkiler. Plazma alevi ile erimiş malzeme ve ortam atmosferi arasındaki etkileşim; partiküllerin fiziksel olarak erime ve kimyasal olarak dönüşüm şeklini etkiler. Erimiş partiküllerin ana malzeme yüzeyine çarptığında mevcut olan mekanik, kimyasal ve termal şartlar; kaplamanın karakter ve özelliklerini büyük ölçüde etkiler. Tablo 2.4'de kaplamaların kalitesine etki eden özellikler verilmiştir [15].

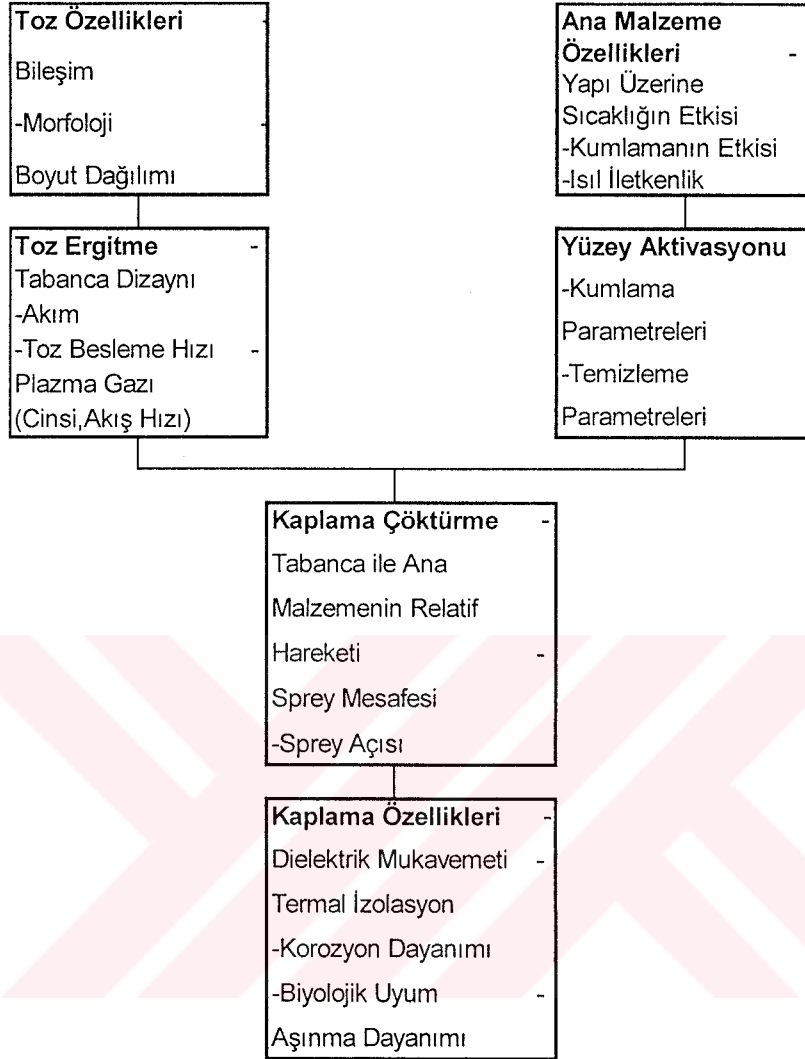
Tablo 2.4 Plazma sprey kaplamaların kalitesine etki eden parametreler [15]



2.8.3 Kaplamaların temel özellikleri

Plazma sprey kaplamalar, aynı tozdan üretilmiş kompakt malzemelere göre birçok farklı özelliğe sahiptir: O_2 ve N_2 içerikleri yüksek, yoğunluk ve plastisiteyi ise düşüktür. Kaplamaların özelliklerini belirleyen temel parametreler Tablo 2.5'te şematik olarak verilmiştir [16].

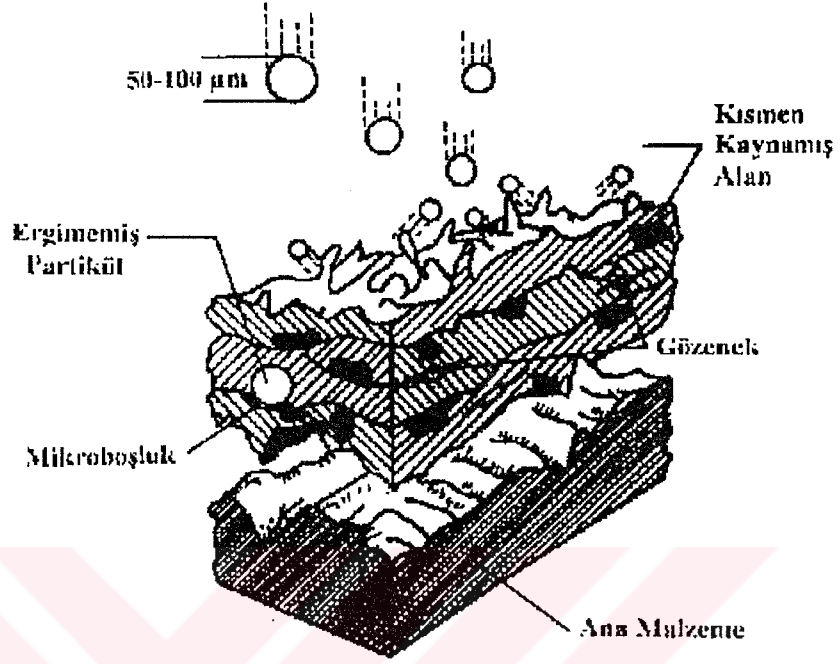
Tablo 2.5 Plazma sprey kaplamanın özelliklerini etkileyen parametreler [16]



2.8.3.1 Yapı

Plazma alevinde eriyen partiküller, yüzey gerilimlerinin sonucu olarak küresel şekillerde bulunur. Ergimiş partiküller, sıvı damlacıkları halinde ana malzeme yüzeyine çarptığı anda katılarak lamelli bir kaplama tabakası meydana getirirler. Katılma hızı 10^6 °C/sn olup, soğuma hızına bağlı olarak kristalin veya amorf yapılarda katılma olur. Kaplamaların yapısı heterojen olup, yarı kararlıdır ve genellikle birbirine yapışmış halde bulunan farklı boyutlu tanelerden meydana gelir. Erimiş partiküllerin oluşturduğu kaplamalar, tabakalı bir yapıyla karakterize edilir. Şekil 2.3'te şematik olarak gösterildiği gibi, bir kaplama tabakasında proses şartlarına

bağlı olarak ergimemiş partiküller, inklüzyonlar, mikro boşluklar, oksitler ve porözite bulunabilir [17].

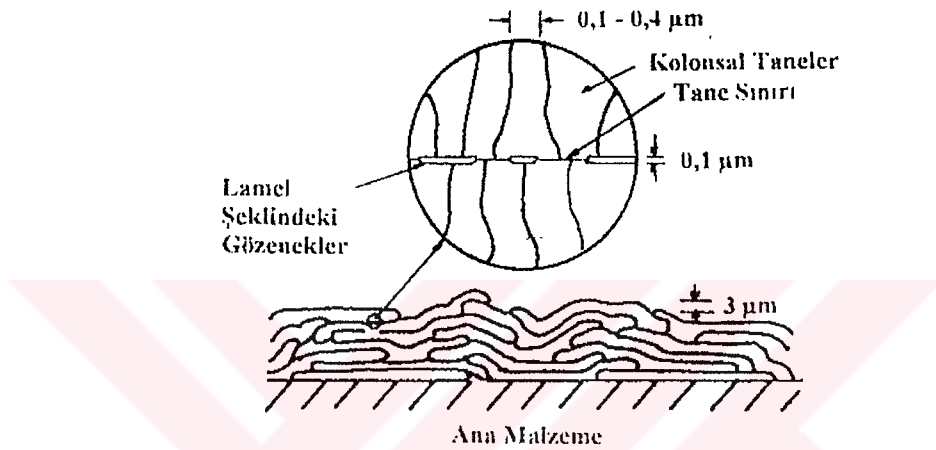


Şekil 2.3 Tipik bir plazma sprej kaplamaya ait mikro yapının şematik olarak gösterilişi [17]

2.8.3.2 Porözite ve yoğunluk

Porözite, sprej kaplamaların karakteristik bir özelliğidir ve yapısal göstergesidir. Viskozitesi yüksek tozlar ve yüksek güçlü plazma üniteleri kullanılarak daha yoğun bir kaplama tabakası elde edilebilir. Gevrek ve sert tozlardan elde edilmiş kaplamalar yüksek porözite oranlarına sahiptirler. Ancak uygun toz granülitesi ve sprej parametreleri seçildiğinde, sert tozlardan bile yoğun bir kaplama eldesi mümkün olmaktadır. Özellikle kaplamaların mekanik özellikleri üzerine olumsuz bir etkiye sahip olan yüksek porözite miktarı, termal izolasyon ve filtrasyon gibi uygulamalar için arzu edilen bir durumdur. Yüksek poröziteli kaplamalar, uzun sprej mesafesi ve iri taneli tozlar kullanılmak suretiyle kolaylıkla hazırlanabilir [18].

Plazma kaplamalarda iki tip porözite mevcuttur. Birincisi, çöktürülmüş partiküller arasındaki boşlukların tam olarak doldurulamaması nedeniyle yapıdaki kusurlarla birleşmiş iri (açık) porözitedir. Diğeri ise, kaplamaların doğal bir özelliği olan ince porlardır (mikro boşluklar) ve Şekil 2.4'de şematik olarak gösterilmiştir. Plazma sprej kaplamaların yoğunluğu, aynı tozlardan yapılmış kompakt malzemelerin yoğunluğundan düşüktür ve genellikle teorik yoğunluğun %85-93'ü arasında değişir.[19]



Şekil 2.4 Bir plazma sprej kaplamada yapının ve mevcut gözeneklerin şematik olarak gösterilişi [19]

2.8.3.3 Yapışma ve iç gerilmeler

Kaplamanın ana malzemeye yapışması, plazma sprej kaplamaların en önemli özelliklerinden birisidir. Yapışma: mekanik olarak (genellikle seramik esaslı kaplamalar), Van der Waals kuvvetleri (genellikle metal esaslı kaplamalar) ve difüzyon prosesleri ile gerçekleşir. Ana malzeme ile metalik bağlanma göstermeyen seramik kaplamalar, kırılğan yapıları nedeniyle, metal esaslı kaplamalara nazaran daha düşük yapışma mukavemetine sahiptirler. Bütün kaplamalar için yapışma mukavemeti, artan kaplama kalınlığı ile düşer [20].

Plazma sprej kaplamalarda, kaplama prosesi esnasında oluşan ve kaplamanın çatlamasına veya ana malzemeden ayrılmasına yol açan basma ve çekme iç gerilmeleri mevcuttur, iç gerilmelere; sprej malzemesinin üniform olmayan dağılımı, kaplama ile ana malzeme arasındaki termal genişleme farklılığı, ana malzemenin

üniform olmayan bir şekilde ısıtılmasıyla yine ana malzemenin şekil ve boyut özellikleri neden olmaktadır. Ara tabaka uygulaması ve sprey esnasında ana malzemenin ön ısıtılması veya soğutulması, iç gerilmeleri azaltır [21].

2.8.3.4 Mukavemet

Kaplamanın mukavemeti birçok faktöre bağlı olmasına rağmen temel olarak kaplama kalınlığı tarafından kontrol edilir. Artan kaplama kalınlığı, iç gerilmeleri artıracığından, kaplamanın ana malzemedan ayrılmasını teşvik etmekte, diğer bir deyişle mukavemeti düşürmektedir. Ayrıca kaplamanın elastisite modülündeki artışlar ile yüksek porözite ve oksit içerikleri, mukavemeti olumsuz yönde etkiler [22].

2.8.3.5 Sertlik

Sertlik, plazma sprey kaplamaların önemli bir özelliğidir ve kullanılan kaplama tozuna bağlı olarak 200-1500 HV arasında değişir. Kaplama tabakalarının sertliği; porözite, tabakanın heterojen yapısı ve uygulanan yük değeri ile farklılık arz eder [23].

2.8.3.6 Termal genleşme

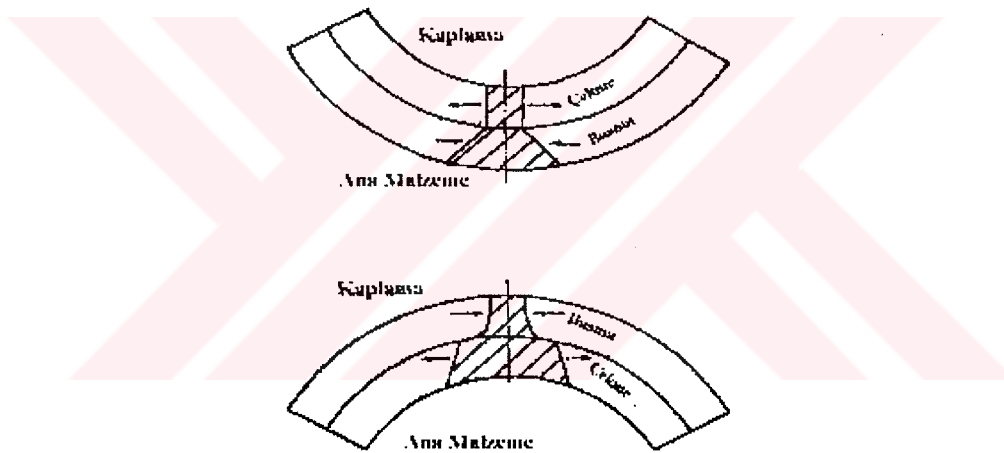
Yüksek sıcaklıklarda çalışan roket nozulları ve gaz türbinlerinin yanma odalarında kullanılan seramik kaplamaların gösterdiği termal genleşme davranışları, bu tip uygulamalarda kaplamalardan beklenen performansın elde edilmesinde bilinmesi gerekli en temel özelliktir.

Genellikle metalik ana malzemenin termal genleşme katsayısı, seramik kaplamanın termal genleşme katsayısından daha büyüktür. Termal genleşme katsayıları arasındaki fark ne kadar küçükse, kaplama-ana malzeme uyumu o derece iyi olmaktadır. Kaplama-ana malzeme sistemi düşünüldüğünde, termal genleşme davranışı açısından iki durum söz konusu olabilir:

1. $(\alpha_1)_{\text{kaplama}} > (\alpha_1)_{\text{ana malzeme}}$
2. $(\alpha_1)_{\text{kaplama}} < (\alpha_1)_{\text{ana malzeme}}$

İlk durumda, kaplama-ana malzemeye oranla daha fazla genişleyeceğinden çekme yükleri altında kalacak ve eğilecektir. Bu ise kaplamada çatlak oluşumuna neden olur. Diğer durumda, ana malzemenin termal genişleme katsayısının daha büyük olması nedeniyle, ana malzemeye termal olarak uyum sağlayamayan seramik kaplama kırılacaktır. Her iki durum, Şekil 2.5'da şematik olarak gösterilmiştir [24].

Kaplamaların kullanım potansiyelini azaltan bu tip termal uyumsuzluklar, ara tabaka uygulanması veya çok katmanlı kaplamalar oluşturulmasıyla giderilebilir.



Şekil 2.5 Kaplama-ana malzeme sisteminin farklı termal genişleme davranışları [24]

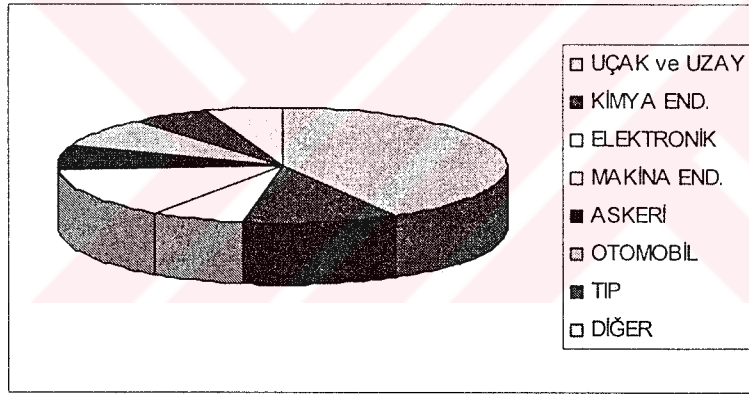
2.8.3.7 Termal ve elektriksel iletkenlik

Plazma sprej kaplamalarda ısı transferi: metal partiküllerinin elektronları, metal olmayan malzemeler için partiküllerdeki latis veya foton termal iletkenliği, kaplamada mevcut porlardaki yayılmış fotonlar ve hapsedilen gazın ısıl iletkenliği sayesinde gerçekleştirilir. Kaplamaların termal iletkenlik katsayıları, kompakt malzemelere nazaran daha düşüktür. Kaplamaların düşük veya minimum termal ve

elektrik iletkenlik değerleri, bazı uygulamalar için gereklidir. Bu özellikler temel olarak sprey şartları tarafından belirlenir.

2.8.4 Kaplamaların uygulama alanları

Plazma sprey yöntemiyle üretilen kaplamalar, endüstride geniş kullanım alanları bulmuştur. Plazma sprey yönteminde ergime noktası yüksek metal ve alaşımlarla çalışılabilmesi nedeniyle, sayısız kaplama tozlarının ve kombinasyonlarının farklı ana malzemeler üzerine uygulanması söz konusudur. Bu durum üretilen kaplamaların kullanım potansiyelini artırmaktadır. Şekil 2.6'da kaplamaların kullanıldığı genel endüstri dalları verilirken [25,26]; Tablo 2.6.'da ise uygulama alanına göre aşınmaya dayanım amacıyla kullanılan kaplama malzemeleri ve kaplama işleminin uygulandığı parçalar verilmiştir [27].



Uzay ve Uçak Endüstrisinde: Türbin paleti yapımında, TBC, Tamir ve bakımında, kompozit kaplamalarda

Makine Endüstrisinde: Hadde, Pompa, Komprösör imalatında

Kimya Endüstrisinde: Ventil, Tank, Pompa yapımında

Şekil 2.6. Plazma sprey kaplamaların başlıca uygulama alanları [25,26]

Tablo 2.6 Çeşitli endüstrilerde aşınmaya karşı dayanım amacıyla kaplama işleminin uygulandığı parçalar ve kullanılan kaplama malzemeleri [27]

UYGULAMA ALANLARI	KAPLANAN PARÇALAR	KULLANILAN KAPLAMA MALZEMELERİ
Otomotiv	Piston halkaları, sübaplar, yanma odaları	ZrO ₂ -MgO, Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ , Al ₂ O ₃ TiO ₂ -Y ₂ O ₃
Kimya	Şaftlar, yatak yüzeyleri, borular, brülörler	Al ₂ O ₃ -TiO ₂ , ZrSiO ₄ , Cr ₂ O ₃
Tekstil	İplik yönlendirme elementleri, sarma ve dağıtma silindirleri, germe kasnakları, iplik durdurucuları, iplik kılavuzları	WC-Co , Cr ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ -TiO ₂
Kağıt ve Matbaacılık	Kağıt kurutma silindirleri, elekler, filtreler	Cr ₂ O ₃ , MnO ₂ , Al ₂ O ₃ -TiO ₂
Hidrolik Makinalar	Türbin nozulları, santrifüj pompa gövdeleri, pompa ağızları, piston çubukları	Al ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃
Uçak ve Jet Motorları	Kılavuz yataklar, yakıt nozulları, kompresör bıçakları, yanma odaları	WC – Co , Al ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ -TiO ₂
Metalurji	Pistonlar, kalıplar, elektrotlar, merdaneler	Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ -MgO, ZrSiO ₄ , Al ₂ O ₃ -TiO ₂

2.9 Mikro Ark Oksidasyon Kaplama Prosesi

Bu konuyla ilgili detaylı bilgi Bölüm 4'te detaylı olarak verilmiştir.

BÖLÜM 3. ANOTLAMA PROSESİ (ANODİK OKSİDASYON, KONTROLLÜ OKSİDASYON, , ELOKSAL)

3.1 Giriş

Anotlama bir elektrolitik prosestir. Metalik yüzey üzerine bir iç kaplama üretir. Alüminyum veya alüminyum alaşımlı parçaların yüzeylerini sulu ortamlarda korozyona karşı koruma amacıyla yapılır. Bu kaplama bir alüminyum oksit tabakasıdır. Tüm kaplamaların koruyucu özellikleri için bu tanım alüminyum oksidin kararlılığını gösterir.

Eloksal, alüminyum yüzey işlem dilimize Almanca'dan girmiş bir terimdir. Uluslararası terminolojide "Anodik Oksidasyon" veya "Anodizasyon" olarak tanımlanır. Eloksal, alüminyum için çok özel bir yüzey kaplamadır; elektro kimyasal bir proses ile yapılır. Kullanılan elektrolit, genelde asidik bir çözeltidir. Kaplanacak alüminyum elektroliz işleminin "anot"udur. Belirli ve kontrol edilen bir akım (genellikle doğru akım DA) yoğunluğu, kaplanacak alüminyum (iş parçası) ile uygun bir katot arasında, yine belirli bir süre için geçirilir. Bu süre, oluşacak eloksal tabakasının özellik ve kalınlığına göre belirlenir. Proses sırasında ısı ortaya çıkar ve elektrolitin sıcaklığını sabit tutmak için bu ısının işlem ortamından alınması (elektrolitin soğutulması) gerekir.

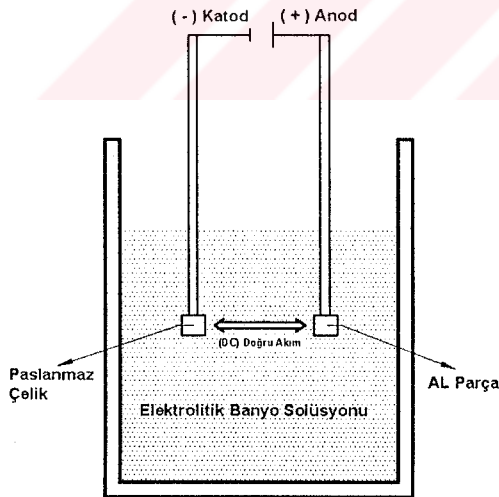
Eloksal işlemi, yetmiş yıldan beri gerek dekoratif, gerekse endüstriyel uygulamalar için kullanılmaktadır. Mimari uygulamalar için eloksal tabakasının "renk"lendirilmesi amacı ile birçok çalışmalar yapılmış ve prosesler geliştirilmiştir. Bu proseslerin çoğu, eloksal tabakasının gözenekli (poröz) yapısının, renk verici pigmentleri barındırması esasına dayanmaktadır.

Anotlama prosesi sonucu çok sert seramik kaplamalar üretilir ki bu, altlık malzemedan defalarca daha serttir. Ayrıca anotlanmış kaplamalar alüminyumu aşınmaya karşı dayanıklı kılar.

Geleneksek anotlama elektro kimyasal bir prosestir. Anotlanacak parça (+) terminale yani anoda, reaktif olmayan metal de (-) terminale yani katoda bağlanır.

Anotlama prosesi, oldukça basit bir metottur. Voltaj kaynağının (-) terminaline bir katod bağlanır ve solüsyon içine yerleştirilir. Voltaj kaynağının (+) terminaline bir reaktif olmayan metal bileşen bağlanır ve bu da solüsyon içine yerleştirilir. Elektrik devresi açıldığı zaman, anotlama solüsyonu içerisindeki oksijen, su moleküllerinden serbest kalır ve parça üzerindeki alüminyum ile bağlanarak bir alüminyum oksit tabakası oluşturur.

Burada alüminyum parça anoda ve reaktif olmayan metal de katoda bağlanarak, elektrolitik banyoya daldırılır ve aralarında doğru akım oluşturulur. Burada oluşan potansiyel fark 20-100 V ve $I= 1-10 \text{ A/dm}^2$ olmalıdır.



Şekil 3.1 Kontrollü oksidasyon basit düzeneği

Elektrolitik banyo; sülfürik asit, oksalik asit, kromik asitten vb. oluşabilir. Elektrolitik banyo fark edilir bir dirence sahiptir. Anotlama prosesi, egzotermik bir reaksiyon (dışarı ısı veren) olduğundan, banyo sıcaklığı anotlama sırasında çok artar.

Anotlama prosesi sıcaklığa karşı hassastır. Bu yüzden banyo sıcaklığı ısı değiştiriciler, ısı eşanjörü ve soğutma teçhizatı tarafından kontrol edilir.

Kaplamanın istenilen çeşit ve kalınlıkta olması elektrolitik banyonun kompozisyonuna (bileşimine) bağlıdır.

Geleneksel anotlama metodunda kullanılan cihazlar pahalıdır ve doğru akım anotlama prosesine dayanan asit banyosunda birçok sınırlamalar, limitler vardır. Düşük voltajlı DC gücünün kullanıldığı anodik kaplamalarda gözenek hacmi, neredeyse % 50'dir yani çok porözlüdür. Bir başka problem ise düşük akım yoğunluğu kullanıldığı için mikro kalınlıkta bile kaplama üretmek saatlerce sürebilir.

Anotlama, yüksek oranda Cu ve Si içeren alüminyum parçaları için kullanılmamaktadır. Bu yüzden otomotiv parçalarında ve uzay sanayinde başarısız olunmuştur. Ayrıca inter-metalik bileşenler ve metal matrisli kompozitler ve Ti, Zr, Mg gibi metallerde bu metot kullanılamaz. Alüminyum bazlı ileri (advance) alaşımlar ve kompozitler geleneksel anotlama ile korunamazlar. Kalın anot kaplama $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'ün sertliğinin de çok altında olmakta ve de alüminyum alaşımlı altlık ile anodik katmanlar (tabakalar) arasında çok fakir bağ (poor bonding) oluşmaktadır [28].

Tüm bu dezavantajlarına rağmen metodun avantajları da mevcuttur. Anotlama tekniğinin faydaları:

- Altlık malzemenin yalıtımı sayesinde temiz bir yüzey oluşturulur.
- Mükemmel bir korozyon direnci sağlar.
- İletken olmayan ürün olarak kullanılabilir.
- Boyanabilir veya ürünün görünüşünü iyileştirmek için renklendirilebilir.
- Kapalı ebatlandırma kontrolü vardır.
- Birçok boyama için mükemmel bir astardır.
- İkincil kaplamalar için mükemmel bir baz veya ön işlemdir.
- Aşınma direncini ve kullanım ömrünü artırır.
- Elektriksel yalıtıcıdır.

Ancak örneğin; askeri tanımlama MİL. A 8625, en azından altı tipleri listeler. Anotlanması için seçilmiş saf alüminyum renk ve kalınlık açısından çok daha üniform bir alaşım oluşturur. Alüminyum olmayan alaşımlı bileşikler anotlama prosesi üzerinde ters bir etki yapacaktır ve üretilen kaplama gölgeli ve süreksiz olacaktır.

Deneyimlerimiz göstermiştir ki birçok anotlama problemi yanlış alaşım seçimiyle ilgilidir. Teknik personel istenen anodik özellikleri maksimize edecek alaşımları önerir. Burada malzeme seçimi limitlidir. Özel proses prosedürleri beklenen performansı garantilemek için geliştirilmektedir.

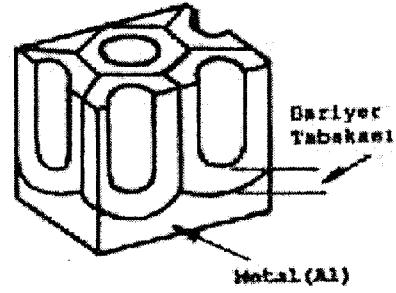
3.2 Anot (Eloksal) Tabakasının Yapısı

Eloksal tabakası, alüminyuma entegre bir tabaka olarak oluşur ve metal/oksit arakesitinde oluşan bölümüne özel olarak "baraj tabakası" (barrier layer) adı verilir. Anot tabakasının gözenekli yapısı, bu baraj tabakasının üstünde büyür. Şekil 3.2 'de eloksal tabakasının şematik üç boyutlu kesiti görülmektedir.

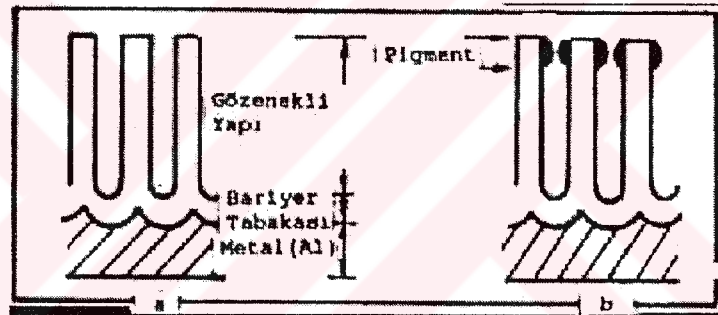
Genel olarak, gözenek çapı, hücre boyutları ve baraj tabakası; uygulanan voltajla doğru orantılıdır. Uygulanan her volt için gözenek çapı ve baraj tabakası 10 Angström, hücre boyutu ise 30 Angström büyür.

Eloksal tabakasının kalınlığı, amper-dakika miktarına bağlı olarak artar ve 1 ile 100 mikron arasında değişen kalınlıklar elde edilebilir. Tabaka kalınlığı; kullanılan elektrolit, sıcaklık, ve uygulanan akıma göre değişir. Eğer eloksal prosesi oluşan tabakayı eritmeyen bir çözeltide (örneğin Borik asit) yapıyorsa, tabaka gözeneksiz bir yapı gösterir, ayrıca kalınlığı da uygulanan voltaja bağlı olur. Bu tip eloksala "baraj eloksalı" adı verilir (Barrier Layer Film).

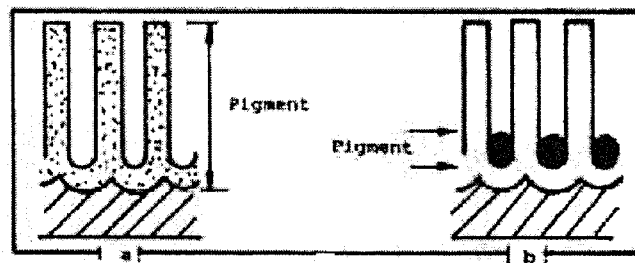
Aşağıda Şekil 3.2-3.6'da anodik oksidasyon (eloksal) tabakasının ve renklendirilmesinin kesit şemaları gösterilmiştir.



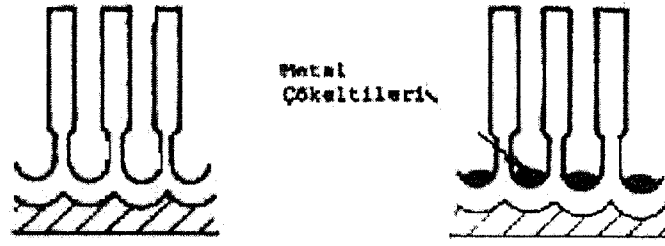
Şekil 3.2 Eloksal tabakasının yapısı



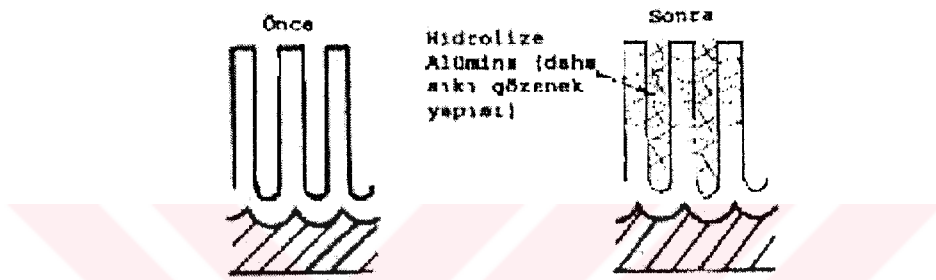
Şekil 3.3 Eloksal tabakasının naturel (renksiz) ve renklendirilmiş (daldırma boya) durumlarının kesit şeması. (a): Naturel, (b): Daldırma boyama ile renklendirilmiş



Şekil 3.4 Eloksal tabakasının integral ve 2-etaplı elektrolitik renklendirilmesinde kesit şemaları. (a): İntegral, (b): 2-Etaplı elektrolitik renklendirme



Şekil 3.5 İnterferans ve 2-etaplı elektrolitik renklendirilme yöntemleriyle renklendirilmiş eloksal tabakasının kesit şemalarının kıyaslanması. (a): İntegral, (b): 2-Etaplı elektrolitik renklendirme



Şekil 3.6 Eloksal tabakasının tesbit (sealing) işlemi öncesi ve sonrası

3.3 Anot (Eloksal) Tabakasının Genel Özellikleri

Eloksal tabakasının alüminyuma tutunması, alüminyum ile bütünleşerek oluşmasından dolayı mükemmel sonuç verir. Eloksal tabakası çok sert (Al_2O_3 =Korundum) ve böylece aşınmaya karşı çok dayanıklı olduğundan, alüminyuma üstün özellikler kazandırır. Tespit işlemi tamamlanmış bir eloksal tabakası çeşitli asit ve diğer kimyasallara karşı dayanıklı olduğundan, birçok ortamda alüminyum korozyona karşı korur. Eloksal tabakasının şeffaf yapısı, alüminyumun metalik görünümünü ortaya çıkarır, ve bu özellik sayesinde alüminyum yüzeyine parlak veya mat görünüm verecek çeşitli mekanik veya kimyasal işlemler uygulanabilir.

Eloksal tabakası, elektrik yalıtkanıdır. Elektrik geçirgenliği için, tabaka kalınlığının her mikronu için 40V gerekir. Bununla birlikte, gerçek değer, alüminyum alaşımına

bağlıdır, Al-Si5% alaşımında, eloksal tabakasının geçirgen olması için 25V yeterli olur.

Eloksal tabakası, alkali kimyasallardan olumsuz etkilenir. Bu nedenle, alkali ortamda, eloksal yüzey üzerine korunma için özel bant veya kendiliğinden soyulabilen lake kaplama ile koruyucu film uygulanır. Bu durum, özellikle, mimari uygulamalarda önem kazanır. İnşaat sahasında, eloksal alüminyumun kireç, harç veya çimento ile temas etmemesi için gerekli önlem alınmalıdır. İnşaat bittikten sonra, eloksal alüminyum üzerindeki koruyucu film çıkarılır.

3.4 Eloksal İşlemleri

Alüminyum üzerine, istenilen özelliklere göre, çeşitli elektrolitler kullanılarak, çeşitli eloksal (anodik oksidasyon) tabakaları oluşturulur.

Endüstride kullanılan çeşitli eloksal elektrolitleri ile elde edilen tabakaların özellikleri Tablo 3.1 'de gösterilmiştir [29].

Tablo 3.1 Çeşitli eloksal işlemleri

Çeşitli Eloksal İşlemleri					
Elektrolit Asidi	Konsantr. g/l	Sıcaklık,C	Akım Y. A/dm ²	Voltaaj, V	Tabaka Kalınlığı mikron
Sülfürik	150/200	18/20	1,0/2,0	12/22	5/30
Sülfürik	180/400	-5/+5	1,5/3,0	15/70	25/125
Sülfürik/Okzalik	160/180 5/10	10/20	1,2/2,0	12/25	5/35
Kromik	30/100	25/55	0,1/1,0	30/70	2/8
Sulfosali- silik	60/70	18/25	2,0/3,0	35/75	15/35
Fosforik	120/250	20/30	1,0/2,0	30/120	1/30
Borik	40/50	70/100	1,0	50/5000	0,5'e kadar
Tartarik	20/40	70/80	2,0	120/150	0,16'ya kadar

3.5 Anotlama Çeşitleri

Alüminyum üzerine 6 tip anotlama yöntemi geliştirilmiştir. Bu 6 yöntem de ürünü, kendisinin spesifik performans kaliteleriyle beraber üretir. Her 6 yönteminde uygulama alanlarına bağlı olarak avantajları ve dezavantajları vardır.

Son 70 yılda anotlama prosesleri üzerinde çalışmalara ağırlık verilmiştir. Fakat 6 ana alüminyum anotlama yöntemi mevcuttur.

1. Kromik Asit Anotlama
2. Sülfürik Asit Anotlama (Mimari ve Parlak Anotlama)
3. Sert Kaplama Anotlama (Sert Anotlama)
4. İntegral Renklendirme Anotlama
5. Fosforik Asit Anotlama
6. Bariyer Tabaka Anotlama

Bu yöntemlerin her birinin uygulamaya bağlı olarak avantajları ve dezavantajları vardır [30].

3.5.1 Kromik asit anotlama

Kromik anotlama, genellikle 1.Tip anotlama olarak adlandırılır. 100°F sıcaklıkta ve 1.5–4.5 A/ft² yoğunluktaki kromik asit elektrolitik solüsyonunun kullanılması ile oluşur. Proses 40-60 dakika arasında işlem yapar. Bu tip anotlama sonucu sızdırmazlığa ve kullanılan alaşıma bağlı olarak 2µm civarında, külrengi veya gri kaplamalar üretilir. Kaplama kalınlığının 1/3'ü yüzey başında oluşma gösterir, 2/3'ü ise yüzeye nüfuza olur (penetrasyon).

Kromik anotlama min. 336 saat %5 tuzlu sprej direnci her ASTM B.117'yi önerir. 2. ve 3. tip anotlamalar kadar uzun ömürlü değildir ve boyayı 2. tip anotlama kadar iyi kabul etmez. İnce kalınlığından dolayı avantajlıdır. Ayrıca Al'a karşı sülfürik asit kullanılan 2. tip kaplamadan daha az agrasiftir. Durulanması zor olan parçalarda

(kaynakla birleştirilen ve perçinlenerek monte edilen parçalarda) kullanım imkanı verir.

Birçok alaşımlar kromik anotlama için uygundur. Fakat bazı istisnalar veya kısıtlamalar mevcuttur. Yüksek siklonlu kalıp-döküm alaşımlarda ve yüksek bakır alaşımları istisnadır yani bu alaşımlar ile çalıştırılmaz. Temelde %5 Cu, %7 Si veya %7.5 alaşım elementlerinden daha yüksek alaşımlarda kullanılmaz.

Bu tip yöntem kromik asit banyolarında yapılır. Kromik asit anotlama diye adlandırılır. Bu yöntemle yapılan kaplamaların kalınlığı 0,0005 inç ile 0,0003 inç arasında değişir. Altlık malzemedeki yorulma direnci minimum düzeyde istenildiğinde bu tip anotlama tercih edilir. Ayrıca bu yöntemi avantajlı kılan diğer bir etken de, korozyon korumasının iyi olmasıdır. Korozyon koruma istenildiği zaman altlık malzemedeki yorulma direnci minimum seviyede istenir.

Anotlanmış ürünlerin bu formundaki kromik asit elektrolitleri, çok ince kaplamalar oluşturmasından dolayı kullanıma daha uygundur. Bu kaplamalar sadece 0,05 mil. ile 0,1 mil. kalınlık aralığındadır. Kromik anotlama kompleks ve zor durulanan parçalar için çok iyi bir seçimdir. Çünkü diğer anotlama metotlarında kullanılan sülfürik aside oranla, kromik asit daha az koroziftir. Yani kromik asit daha az korozyona neden olur.

Kromik anotlama ayrıca diğer anlatılan metotlara oranla alüminyumdaki yorulma direncine daha az etki eder. Yorulma direncini azaltır fakat bu azalma diğer metotlarda meydana gelen azalmalarla karşılaştırıldığında minimum seviyededir [31].

Birçok durumda bu metot yalıtım malzemesiyle birleştirilerek kullanılır. Aralık filmin inceliğiyle ilgili olarak kromik asit anotlama, renk boyamaları için kendinden bir şey katmaz fakat sülfürik asit anotlama kendinden de bir şey katar.

Kromik asit anotlama, daha çok uçak sanayiinde kullanım yeri bulmuştur. Bu eloksal tabakası ince olmasına rağmen (5-10 mikron), korozyona karşı çok dayanıklıdır.

Alüminyum komponentlerin (bileşenlerin) perçin ile birleştirildiği yapılarda kromik asit araya girse bile korozyon problemi görülmez. Ayrıca, kromik asit eloksalı, alüminyum yüzeyinde bulunabilecek çatlak ve hataları gösterdiğinden, uçak imali gibi önemli bir konuda bir bakıma kalite kontrol prosesi görevi görür.

Kromik asit anotlamanın bir diğer uygulaması da, AA6063 (AlMgSi0,5) alüminyum alaşımından yapılan yün örgü şişlerinin kaplanmasıdır. (Bengough Stuart metodu). Bu proseste, 40°C 'de, %3'lük Kromik Asit elektroliti, 0-50V arasında değişken voltaj, 0,3-0,8 A/dm², 50 dk. süre ile uygulanır ve 4-8 mikron kalınlığında eloksal tabakası elde edilir.

Daha yüksek konsantrasyon (%10), daha yüksek sıcaklık (50 C) ve 40 V sabit akım şartlarında daha kalın ve opak tabaka elde edilir.

3.5.2 Sülfürik asit anotlama (mimari ve parlak eloksal)

Bu yöntemde; üretim sülfürik asit banyolarında yapılmaktadır. Bu yöntemden sülfürik asit anotlama şeklinde bahsedilir. Bu kaplama yöntemi ile genellikle 0,0011 inç kalınlıklara kadar kaplama yapılabilir.

Sülfürik anotlama genellikle 2. tip anotlama olarak adlandırılır. Oda sıcaklığındaki sülfürik asit elektrolitik solüsyonunun kullanılması ile oluşturulur ve akım yoğunluğu 15-22 Amps/ft²'dir. Proses kullanılan alaşıma bağlı olarak 30-60 dakika arasında çalışır. Bu tip anotlama sonucu sızdırmazlığa bağlı olarak 8µm civarında temiz kaplamalar üretilir. Kaplama kalınlığının 1/3'ü yüzey başında oluşma gösterir, 2/3'ü ise yüzeye nüfuza olur (penetrasyon).

2.tip sülfürik anotlama birçok arzu edilen özellikler sağlar. Örneğin ;

- Korozyon direnci (336+ saat tuzlu sprej direnci her ASTM B117)
- Dayanıklılığı iyidir.
- Mükemmel boyanabilirlik (zayıf derinlik, zengin renkler)
- Elektriksel yalıtım (izolasyon)

Sülfürik anot kaplamalar sıkça korozyon direncini arttırmak için contalanır, boyanır veya her ikisi de uygulanır. Sıcak su contaları en temiz sülfürik anodu üretirler. Bu oluşum esnasında sodyum dikromat sarı-yeşil bir görüntü verir, fakat sodyum dikromat genellikle daha iyi sızdırmazdır (contadır).

Yüksek silikon kalıp-döküm alaşımlarından 380, bu tip anotlama için istisna bırakılmıştır. Bu formdaki anotlama ürünlerinin kaplama kalınlığı 1 mils'in altındadır. Ayrıca bu metot yumuşak aşınma direnci sunar. Kromik anotlamaya oranla daha uzun ömürlüdür. Burada da diğer anotlama yöntemlerinde olduğu gibi korozyon direnci mükemmeldir. Bu formdaki anotlamanın en arzu edilen belirleyici özelliği, çok zengin renkler ve boyama işleminden, çok zayıf derinlik sonuçlarının çıkarılmasıdır. Bu sonuçlar mükemmeldir. Boyama zayıf derinliği ve zengin renklerden çıkan mükemmel sonuçlar bu formdaki anotlama için en belirleyici niteliklerdir.

Sıcaklığı kontrol altında tutmak için ısı değiştiriciler kullanılmaktadır. Çünkü daha önce de bahsettiğimiz gibi anotlama egzotermik (ısı veren) bir reaksiyondur. Bu yüzden sıcaklık artar. Bu artış da soğutucular ile dengelenmektedir.

Ayrıca kaplamanın istenilen çeşit ve kalitesi banyonun kompozisyonuna bağlıdır. Düşük voltaj kullanılırsa porözlü bir yapı oluşur. Ayrıca düşük voltaj kaplama süresini de oldukça artırır [32].

Mimari ve dekoratif eloksal işleminde sülfürik asit elektroliti kullanılır. Tipik bir anotlama banyosunda, 160/170 g/l H₂SO₄ bulunur ve 18/20 C arasında 1,5 A/dm² doğru akım uygulanır. Banyonun konsantrasyonuna, sıcaklığına ve alüminyum bileşimine bağlı olarak voltaj 17-19V arasında değişir. Tabak oluşma hızı, dakikada 0,5 mikrondur. Mimari uygulamalarda, istenen eloksal tabakası kalınlığı, bina dışında 20-25 mikron, bina içinde 10-15 mikrondur.

Eloksal tabakası oluşurken, elektrolite alüminyum geçer. Tipik olarak, alüminyumun elektrolitte erime hızı 0,6g/mikron/m²'dir. Eloksal banyosunda bulunan alüminyum

miktarı 5-15g/l arasında bulunmalıdır. Daha yüksek konsantrasyonlarda eloksal işlemi için gerekli voltaj yükselerek enerji sarfiyatının artmasına ve banyonun ısınmasına neden olur. Daha düşük değerlerde de elektrolitin iletkenlik değeri azalır. Yüksek Al(+3) değeri, parlak eloksal eldesini de zorlaştırır.

Eloksal banyosundaki Al(+3) miktarının kontrolü, banyodan dışarı elektrolit alınarak temiz elektrolit verilmesi ile yapılabilirse de, bu işlem iyi sonuç vermez. Daha hassas kontrol için, iyon değiştirici ozmoz metodu ile çalışan asit temizleme üniteleri kullanılır.

Parlak eloksal ise daha yüksek konsantrasyon ve sıcaklıklarda yapılır. Akım yoğunluğu ise daha düşük seçilir. Tipik bir parlak eloksal, 175-185 g/l H₂SO₄, 22-25 C, 1,0 A/dm², 15V şartlarında yapılır. Bu sayede daha şeffaf tabaka elde edilir. Bununla beraber, parlak eloksal için alüminyumun kimyasal bileşiminin çok önemli olduğu unutulmamalıdır. Alüminyum içinde bulunan empüriler, belli limitlerin altında bulunmalıdır. Özellikle, AlMgSi_{0,5} (AA6063) alaşımında, Fe oranı %0,18'in altında bulunmalıdır. (Tercihen Fe: %0,10-0,15). Eloksal kalınlığı arttıkça, parlak görünüm azalır. Tabaka kalınlığı, kullanma yerine göre seçilmelidir. Bir otomobil farı 3 mikron, otomobil yan çıtalrı 7-10 mikron eloksal kaplanır

3.5.3 Sert kaplama anotlama

Sert kaplama anotlama genellikle 3. tip anotlama olarak adlandırılır. Yaklaşık olarak 32°F sıcaklıktaki sülfürik asit elektrolitik solüsyonunun kullanılması ile oluşturulur ve akım yoğunluğu 23-37 Amps/ft² 'dir. Proses kullanılan alaşıma ve istenilen kaplama kalınlığına bağlı olarak 20 ile 120 dakika arasında çalışır. Bu tip anotlama %50 oluşma ve %50 penetrasyonla beraber 10µm'dan 50µm kalınlığa kadar genellikle gri kaplama üretir.

Sert anotlama işlemleri, endüstriyel uygulamalar için yapılır. Çeşitli mühendislik uygulamaları için alüminyum üzerinde son derece sert, sürtünmeye dayanıklı bir

tabaka istendiğinde, 5-10 g/l H₂SO₄, 30-80V doğru akım, ve 0°C sıcaklıktaki şartlarda eloksal yapılır. Sert eloksal tabakaları, 25-150 mikron kalınlıkta olabilir.

Sert kaplama anotlama birçok arzu edilen özellikler sağlar. Örneğin ;

- Korozyon direnci (336+ saat tuzlu spreysel direnci her ASTM B117) mükemmeldir.
- Elektriksel izolasyon (800V/mil kalınlıkta).
- Yüksek dayanım (eğer sertliği, 60- 70 Rockwell C-skalasında üzerinde).
- Aşınma direnci çok iyidir.
- Erozyon direnci iyidir.
- Düşük sertleşme katsayısı.
- Yüksek yanma direnci.
- Dielektrik özellikleri.
- Mükemmel ısı emisyonu.
- Gıda maddeleri için güvenilir.
- Kan gereçleri için bulaştırıcı değildir (medikal aletlerde).
- Seramik severdir.
- Hafiftir.
- Birçok alüminyum alaşımına uygulanabilir niteliktedir [33].

Sert kaplama prosesi ürün ebadı kararlılığını yüksek performanslı uygulamalar garanti eden bir prosestir. Bu tip anotlama metotlarında da sülfürik asit kullanılır. Ancak sıcaklık daha düşük tutulur. Sert kaplama anotlamayı avantajlı kılan özellik, aşınma direncinin daha iyi olmasıdır. Rockwell_C skalasındaki 60-70 oranları bu metottan dolayı gözlemlenir. Bu da onu birçok aşınma durumu için mükemmel aday yapar.

Sülfürik asit anotlamaya oranla sert kaplama yönteminde, banyolar daha düşük derecelerde, daha yüksek amper ve voltajlarda çalıştırılır. Sonuçta meydana gelen kaplamaların korozyon ve aşınma dayanımı; sülfürik asit ve kromik asit kaplamalara göre çok daha iyidir. Bu tip özellikler yalıtım malzemeleri kullanılarak artırılabilir.

3.5.4 İntegral renklendirme anotlama

İntegral renklendirme, eloksal ile renklendirme işleminin aynı banyoda aynı anda yapılmasıdır. 1960-70'lerde özellikle Amerika'da yaygın olarak kullanılan ve yüksek enerji sarfı ile çalışan bu metot, yerini daha ekonomik ve verimli "iki-etaplı renklendirme" metoduna bırakmıştır. İntegral eloksal banyosunda, sülfürik asit ile sülfosalisilik asit gibi organik asitlerin karışımının oluşturduğu bir elektrolit, 20 C sıcaklık, 40-70 V doğru akım, 1,5-3,0 A/dm² akım yoğunluğu kullanılır. Oluşan eloksal tabakası, "sert eloksal" ile kıyaslanabilecek kadar serttir [29].

3.5.5 Fosforik asit anotlama

Fosforik asitle yapılan anotlama işleminde, 150 g/l fosforik asit (H₃PO₄), 20-25 ° C, 1,0-1,5 A/dm² akım yoğunluğu kullanılır. Bunun için eloksal banyo şartlarına bağlı olarak, 30-70V gerilimde doğru akım gerekir.

Fosforik asitle elde edilen eloksal tabakası, boyama ve "adhezif bonding" işlemleri için bir yüzey hazırlama görevi gördüğü gibi ayrıca filtrasyon membranlarının üretiminde kullanılır [29].

3.5.6 Bariyer tabaka anotlama

Borik asit ve tartarik asit ile hazırlanan elektrolitlerle yapılan eloksal tabakası gözeneksiz bir yapıya sahip olduğundan, bunlara "bariyer elektroliti" adı verilir. Bu tip eloksal yüksek sıcaklıkta (70-100°C) yapılır. Eloksal tabakasının kalınlığı uygulanan voltaja bağlıdır (14-15 Angström/V). Tipik olarak, 80 °C' de, %3'lük tartarik asit elektrolitinde 5 dk. süre ile 120V doğru akım uygulandığında, 1600 Angström kalınlığında bir anodik oksidasyon filmi oluşur.

Bariyer eloksalı, elektronik kapasitor ve alüminyum trafo bobinleri gibi elektrik yalıtkanlığı istenen uygulamalarda kullanılır [29].

3.6 Renkli Anodik Oksidasyon Yapılması (Anodik Oksidasyon Tabakasının Renklendirilmesi)

Eloksal tabakasının renklendirilebilme özelliği, alüminyum ürünlerin yaygınlaşmasını sağlamıştır. İlk önce, sülfürik asitle yapılan eloksal tabakalarının gözenekli (poröz) yapısına, organik veya inorganik boyalar ile uygulanmıştır (Daldırma boyama). Bu boyaların UV (morötesi) ışınlara dayanımı sınırlı olduğundan, özellikle mimari uygulamalarda renkli eloksallı alüminyum ürünlerin güneş ışınlarına dayanıklı olması için; integral eloksal (renklendirme), iki-etaplı elektrolitik renklendirme gibi prosesler geliştirilmiştir.

İntegral anotlama, güneşe dayanıklı uzun ömürlü, gri ve siyah renkler elde edilmiştir. Ancak, eloksal işletme şartlarının hassas kontrolü, yüksek enerji sarfı gibi maliyeti yükseltici faktörler nedeniyle, yerini "iki-etaplı" renklendirme işlemlerine bırakmıştır.

İki-etaplı elektrolitik renklendirmenin esası, eloksal tabakasının gözeneklerine metal iyonlarının pigment görevi göreceği şekilde emdirilmesidir. Bu sayede, açık bronzdan koyu bronz ve siyah renge kadar geniş bir yelpazede çeşitli renkler elde edilir. İki etaplı renklendirme, Japonya'da Dr. Asada tarafından keşfedilmiş ve Alcan tarafından patenti satın alınarak nikel, kobalt ve bakır esaslı "Anolok" renklendirme geliştirilerek lisansiyer üreticilere sunulmuştur. Daha sonra, kalay esaslı elektrolitlerin geliştirilmesi ile "iki-etaplı" renklendirme, tüm dünyada yaygınlaşmıştır.

Daldırma boyama ile elektrolitik renklendirmenin birlikte kullanılması ile, daha çeşitli renkler elde edilmesi mümkün olmakla birlikte, prosesin hassas kontrolü renk uyumunu zorlaştırmaktadır.

Elektrolitik renklendirmenin günümüzdeki son aşaması "interferans renklendirme" adı; verilen ve mavi-gri renklerin de kapsandığı çeşitli renklerin elde edildiği

prosestir. Bu yöntemde de, renk uyumu için eloksal ve renklendirme parametrelerinin çok hassas kontrolü gerekmektedir.[29]

3.7 Renklendirme Mekanizmaları

Alüminyum sektöründe endüstriyel uygulama alanı bulan eloksal renklendirme metotları şu şekildedir:

3.7.1. Daldırma boyama

Özel anot boyalarının sulu çözeltilerine daldırılan eloksallı alüminyumun anot tabakasının gözenekleri içine organik/inorganik boya pigmentlerinin absorpsiyonu ile sağlanır. İnorganik boyalarda, boya çözeltisi ile eloksal tabakası arasında kimyasal bir reaksiyon da görülebilir (örneğin, sarı renk için kullanılan ferric ammonium oxalate).

Daldırma boyama öncesi ve sonrasında anot tabakasının kesit şeması Şekil 3.3 'de görüldüğü gibidir. Pigmentler, eloksal tabakası gözeneklerinin üstten 2-6 mikron derinliğe kadar absorbe edilir. Anot tabakasının yansıttığı ışığın %90'ından fazlası, metal/oksit ara tabakasından yansıtılır, absorbe edilen boya pigmentleri beyaz ışık içindeki dalga boylarının tutarken, kendi renkleriyle ilgili olan ışık dalga boyunu yansıtırlar.

3.7.2. İntegral anot renklendirmesi

Bu metotta, alüminyum alaşımındaki bazı inter-metalik partiküller, eloksal gözeneklerinin duvarları içinde veya metal/oksit ara yüzeyinde çökelirler. Bu çökelmiş partiküller, eloksal tabakasının yoğunluğu ve kalınlığına bağlı olarak ışığı dağıtırlar. Bronz renk eldesinde, uzun dalga boyları eloksal tabakası tarafından yansıtılırken, siyah renk eldesinde beyaz ışığın tüm dalga boyları dağıtılır veya absorbe edilir (Bkz.Şekil 3.4).

3.7.3 Elektrolitik (iki-etaplı) renklendirme

Bu metotta, renk eldesi, integral renklendirmeye benzer, ancak, ışığın dağıtılması, eloksal tabakası gözeneklerinin dibine yerleşen pigmentler tarafından sağlanır. Bakır, Nikel, Kobalt veya Kalay iyonlarından oluşan pigmentler, eloksal tabakası gözeneklerinin dibine yerleşmiş durumdadır (Bkz. Şekil 3.5).

Eloksal gözeneklerinin dibinde çökelmiş pigmentlerin kalınlığı arttıkça, daha koyu renkler elde edilir. 7 mikrondan daha kalın pigment çökeltisinde siyah renk elde edilir.

Bakır tuzları ile yapılan renklendirmenin güneş ışığı karşısında dayanıksız olması (renk solması), Nikel tuzları kullanan elektrolitlerin de proses parametrelerinin zor kontrol edilmesi nedeniyle bu metotlar günümüzde tercih edilmemektedir. Öte yandan, Kobalt ve Kalay tuzları kullanan elektrolitler, gerek kullanım kolaylığı, gerekse uzun ömürlü renkleri nedeniyle en çok kullanılan metotlardır.

3.7.4 İnterferans renklendirme

Bu metot, eloksallı alüminyum renklendirilmesinde geliştirilen en yeni metot olmasına rağmen, ilave ekipman yatırımı gerektirmesi ve proses parametrelerinin kontrolünün zor olması, parametrelerdeki sapmaların renk farklılığına yol açması nedeniyle henüz yaygın bir kullanım alanı bulamamıştır.

Bu renklendirme metoda iki veya üç etaplı olabilmektedir. Renk eldesi, yansıtılan ve dağıtılan ışıktan ziyade, çeşitli dalga boylarının interferansı (girişim) ile temin edilir. Nikel veya Kalay esaslı elektrolit ile pigment özel olarak hazırlanmış eloksal tabakasının gözenekleri dibine çökeltilir. Bu metotta, eloksal tabakasının yapısı, diğer metotlardakinden farklıdır. Anotlama işlemi sırasında özel elektrik ekipmanı kullanılarak veya eloksalda sonra fosforik asit elektroliti içeren ikinci bir anot banyosunda, "modifikasyon" adı verilen bir işlemle, konvansiyonel eloksal

gözeneklerinin yapısı değişime uğratarak, gözenekler metal/oksit ara yüzeyinde genişletilir.

Şekil 3.5'te görüldüğü gibi, Kalay veya Nikel iyonlarından oluşan pigment, genişletilmiş eloksal gözeneklerinin dibine çöker ve pigment yüzeyi ile metal/oksit ara yüzeyinden yansıtılan ışığın interferans etkisi ile eloksal renklendirilmesi sağlanır.

3.8 Elokسال Tabakası'nın Tespit İşlemleri

Elokسال tabakasının ve gerekiyorsa renklendirilmesinin ardından, gözeneklerin kapatılması amacı ile "tespit" işlemi yapılır. Böylece, elokسال tabakasının kimyasal ve fiziksel etkilere dayanıklı olması, renkli ise pigmentlerin dışarı kusmaması ve gözenekler içine empüritelere girmemesi sağlanır. Tespit işlemi iki metotla yapılabilir:

3.8.1. Sıcak (hidrotermal) tespit

Sıcak tespit, kaynama derecesindeki deiyonize su ile yapılır. Suyun pH değeri 5,5-6,5 arasında bulunmalı (asetik asit/amonyak kullanılarak ayarlanır) ve elokسال kalınlığının her mikronu için 2 dakika beklenmelidir. Bazı katkı maddeleri ile bu süre mikron başına 1 dakikaya kadar indirilebilir. Bu katkı maddeleri genellikle Nikel esaslı bileşiklerdir, bununla birlikte daha çevreci zararsız maddeler de geliştirilmektedir.

Tespit işleminin mekanizması, Şekil 3.6'da görülmektedir. İyi bir tespit sonrasında, elokسال tabakasının yüzeyinde beyaz bir toz tabakası oluşur. Bu tabakanın silinerek temizlenmesi zahmetli bir işlem olduğundan, tespit banyosuna ilave edilecek bazı katkı maddeleri ile önlenmesi tercih edilmektedir. Ancak, tespit kalitesinin bozulmaması için, bu katkı maddelerinin miktarı ve ilave zamamı son derece dikkatle takip edilmelidir.

Daha ender kullanılan bir sıcak tespit yöntemi de "su buharı" kullanmaktır.

3.8.2. Soğuk (emprenye) tespit

Bu metotta, deiyonize su ile birlikte nikel sülfat veya nikel flüorür esaslı kimyasal bileşiklerin oluşturduğu bir çözelti kullanılır. İşlem sıcaklığı 20-30 °C, süresi mikron başına bir dakikadır. Ancak, yapılan testler ve tecrübeler sonucunda, soğuk tespitin, sıcak tespit kadar iyi sonuç vermediğinin anlaşılması üzerine, soğuk tespitten sonra, 60-70 °C sıcaklıkta bulunan su banyosunda tutulması ile daha iyi sonuçlar elde edildiği anlaşılmıştır. Soğuk tespitite, banyonun kontrolü, özellikle natürel (beyaz) eloksalda renklenme oluşmaması açısından (yeşil), önem taşır.

Eloksal tespit işleminin sıcak veya soğuk işlemlerden hangisi ile yapılacağı, enerji ve kimyasal madde maliyetlerinin kıyaslanması, kalite faktörü ve tesisin günlük çalışma saati göz önünde tutularak belirlenmelidir.

3.9 Eloksal Notasyonları

Avrupa ülkelerinde eloksallı alüminyumun dekoratif görünümü tarif etmek için kullanılan eloksal kısa gösterilişleri (notasyon) Tablo 3.2 'de gösterilmektedir.

Tablo 3.2 Notasyon

Notasyon	Tarifi
E0, E1, E2, E3, E4, E5, E6	Bakınız DIN 17611
QUALANOD (EURAS)'a göre	
C0	Natürel eloksal rengi (beyaz /renksiz)
C31	Çok açık bronz
C32	Açık bronz
C33	Orta Bronz
C34	Koyu bronz
C 35	Siyah
Eski Alman notasyonları:	
EV1	Natürel renkli (renksiz, beyaz)
EV2	Alman gümüşü
EV3	Altın
EV6	Siyah

Alüminyum ekstrüzyon ürünleri, son derece geniş ve çeşitli uygulama alanlarına sahiptir. Mimari, mühendislik, ulaşım, elektrik, tıbbi cihazlar, dekorasyon, ev eşyaları, beyaz ve kahverengi eşyalar gibi günlük hayatımızın her anında kullanılan bu ürünlerin, eloksal kaplama veya boyama ile hem daha estetik bir görünüme sahip olmaları, hem de fiziksel ve kimyasal etkilere karşı dayanımları yükseltilmektedir. Böylece alüminyum, çağımızın ve geleceğin en önemli metallere birisi olmaktadır [29].

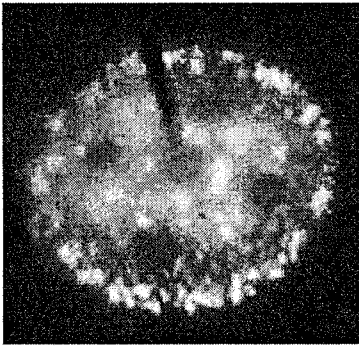


BÖLÜM 4. MİKRO ARK OKSİDASYON PROSESİ

4.1 Giriş

Son yıllarda mikro ark oksidasyon işlemi olarak bilinen, her tip alüminyum alaşımları için yeni bir kaplama teknolojisi gündeme gelmiştir. Bu bir çeşit elektro kimyasal işlemi olup kontrollü doğru akım (DC, DA) gücünün belirli kompozisyondaki elektrolitik banyoya alüminyum parçayı daldırmak suretiyle uygulanır.

Yeterli voltaj ile akım sayesinde yoğun plazma, model yüzeyi üzerinde mikro arklama ile oluşturulur ve bu plazma, Al model yüzeyini oksitler doğrultudur. Al yüzeyin yani kaplama yapılacak yüzeyin oksitlenmesi ile oksit filmi oluşturulur ve geleneksel metotlara kıyasla çok daha kalın kaplamalar üretilir. Mikro ark oksidasyon prosesi geleneksel anotlama prosesi ile radikal değişiklikler gösterir, benzerlik ise her iki prosesin de bir elektro kimyasal oksidasyon prosesi olmasıdır. MAO ile oluşan plazma Şekil 4.1'de görülmektedir.



Şekil 4.1 Plazma[34]

Öncelikle işlem, kompozisyonu kaplama oranınca son derece kritik olan ve anot film oluşturma özelliğine sahip alkali elektrotları çalıştırır. Elektrotların pH dereceleri 8-12 arasında ve çevresel nitelikte kusursuzdur. Geleneksel anotlama prosesinde ise pH derecesi düşük asit elektrotları çalıştırılmaktadır.

Proses ortalama (ne çok yüksek, ne de çok düşük) voltaj ve akımdaki doğru akımları çalıştırır. Oluşan voltaj nedeniyle, mikro plazma etrafı elektrotlar tarafından çevrilir ve plazmada oluşan oksijen iyonları anodik filmde Al altlığına difüze olur ve orada daha kalın film oluşturur. Oluşan voltaj ve akım, geleneksel prosesle uzun zaman diliminde oluşan benzer kalınlıktaki filmlerin oluşumunu çok kısa bir sürede sağlar. Voltajlar oluşan filmin kırılma voltajından daha yüksek olduğundan prosesin sürekliliğinde prosesi güçlendiren açık kanallara ihtiyaç yoktur ve bu nedenle daha kalın ve yoğun, gözeneksiz (porözsüz) film tabakası oluşmaktadır. İlâveten, doğru akım gücünün prosesle çalıştırılması ile üretim artmıştır.

Elektriksellikten sağlanan güç, elektro kimyasal tanklarda uygun kontroller ile kullanılmakta, bu da prosesi daha az miktarda sermaye gerektiren hale sokmaktadır. Güç rektifiyesine ve dalgalı pürüzsüz yüzeye gerek yoktur.

Elektrolitik banyo derecesinin korunması için ekstra büyük çabalara ihtiyaç kesinlikle yoktur. Hatta eğer solüsyon sıcaklığı 40-70°C arasında ise son derece başarılı kaplamalar elde edilir. Ayrıca bu sıcaklık aralığında prosesi de kolaylaştırır.

Değişik tür kaplamalar için elektrolitik kompozisyonun kendisi oldukça kararsızdır. Kaplamanın yüksek yoğunluğu nedeniyle anotlanmış parçanın boyutunda hiçbir değişim mevcut değildir ve tamamıyla bitirilmiş parça daha sonraki aşamalara (post-processing finishing şeklinde adlandırdığımız işlemlere) gerek kalmadan kaplanabilir. Her ne kadar yumuşak dış kaplamanın %15'i üretim sırasında yüzeyden sıyrılabilir, iç tabakanın kalın seramik tabaka olduğu gözlenir.

Tüm bu belirtilenlere ilâveten geleneksel anotlama prosesinden farklı olarak herhangi bir kompozisyona sahip Al alaşım parçaları, mikro ark oksidasyon prosesi ile başarıyla kaplanabilir. Daha da önemlisi değişik türdeki seramik alaşım kaplamaları, örneğin; $Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$, $Al_2O_3 \cdot MgO$, $Al_2O_3 \cdot CaO$ vb., sadece bu metotla üretilir.

Proses ayrıca parça iç yüzeyinde sert kaplama oluşturmak için de son derece uygundur. Örneğin; silindirik, konik veya küresel oyuk parçaların kaplanması için en uygun proseslerdir. Piyasadaki birçok kaplama prosesi, örneğin; PVD, CVD, PEPVD ve

Termal Sprey metodu dahil bu metotlar uzun parçada iç yüzeyleri kaplamak için uygun değildirler. Mikro ark oksidasyon metodu her tür Al alaşım bileşenleri üzerindeki koruyucu kaplamaların servis ömrünü defalarca arttırmak maksadıyla da kullanılır. MAO ile elde edilen seramik Al oksit kaplamalar eşsiz özelliklere sahiptir. Başlıca özellikleri şunlardır;

1. Yüksek adhezyon
2. Yüksek sertlik (Vickers>25GPa)
3. Yüksek erozyon& abrasif aşınma direnci
4. Yüksek termal şok direnci
5. Dielektrik özellikleri

Mikro ark oksidasyon prosesine kısaca bakacak olursak, proses;

1. A.B.D. ve Japonya'da ASD (Anodic Spark Deposition), Almanya'da ANOF (Anodische Oxidation an Funkenanladung) ve Rusya'da MAO (Micro Arc Oxidation) veya PEO (Plasma Electrolytic Oxidation) olarak adlandırılmıştır. Bunların haricinde proses MDO ve MPP (Mikro Plazmik Proses) kısaltması şeklinde de ifade edilebilir. Ayrıca Pulsed Electrolytic Oxidation Hardening, Arc Discharge Oxidizing, Mikro Plazmik Oksidasyon ve Spark Anotlama Oksidasyonu şeklinde de adlandırılabilir.
2. Çevre dostudur-zehirli gaz ve atık proseste mevcut değildir.
3. Ekonomiktir.
4. Tehlikeli atık mevcut değildir.
5. Asitler yoktur.
6. Üretim sayesinde: ISI
7. Al Alaşımları: Her çeşit
8. Mg&Ti&Mn&Zr&Niyobyum&İntermetalikler (AlTi,AlNi vb.) uygulanabilir.

Kimyasal özellikleri:

1. Korozyon: Kaplanmış alaşımlar 7000 saat tuzlu-bulanık test odası içerisinde direnç gösterirler.
2. Kompozisyon: Kristalin α - Al₂O₃

Elektriksel özellikleri:

1. Elektrik direnci > $5 \times 100 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$
2. Kırılma voltajı: 800V

Termik özellikleri:

1. Isı rezistansı: 3000+ °F soğutma ile beraber

Mekanik özellikleri:

1. Kalınlığı: 0-150 mikron
Sertliği: 1400+ Vickers
2. Sertlik: Yumuşak (kaplama): 90:10
3. Bağlanma: >1000 psi
4. Kaplama Yoğunluğu: 3.8 gms/cm^3
5. Young Modülü: 277 GPa
6. Poisson Oranı: 0.21 [35]

Tablo 4.1 MAO kaplamanın teknik özellikleri

PROSES ve KAPLAMA ÖZELLİKLERİ	AŞINMA-DİRENÇLİ SERTLEŞTİRİLMİŞ KAPLAMALAR	ve TERMİK ve EROZYON-DİRENÇLİ KAPLAMALAR
Kaplama Kalınlığı	50-150µm	200-600 µm
Kaplama Yığıma Hızı	0,5... 1,5 µm*min ⁻¹	4,0... 30,0 µm*min ⁻¹
Spesifik Enerji Tüketimi	0,08 kW*h*dm ⁻² /µm	0,03 kW*h*dm ⁻² /µm
Kaplamanın Mikro Sertliği: Al-Si Alaşımlarında	-	8... 10 GPa
Al-Cu-Mg Alaşımlarında	14... 20GPa	-
Al-Mg Alaşımlarında	11... 15GPa	-
Porözite (açık)	0,1... 3%	2... 10%

4.2 Konvansiyonel (Geleneksel) Anotlama

Konvansiyonel anotlama, bir elektro kimyasal oksidasyon prosesidir. Anotlanacak parça, doğru akım (DC) güç kaynağındaki artı (+) terminale, ve reaktif olmayan metal ise, (örneğin; paslanmaz çelik) eksi (-) terminale bağlanır.

Alüminyum parça veya buna anot da diyebiliriz ve katot olan paslanmaz çelik elektrolitik banyo içerisine daldırılır. Aralarında voltaj uygulanır. Oluşan potansiyel fark 20-100 V, akım yoğunluğu ise (j) 1-10 A/dm²'dir.

Elektrolitik banyo kromik asit, ortofosforik asit, sülfürik asit ve oksalik asit sulu çözeltilerinden veya bunların bileşiminden oluşur. Elektrolitik banyonun fark edilir bir dirence sahip olması ve de anotlama prosesinin kendisinin dışarı ısı veren (egzotermik) bir proses olması sebepleri ile elektrolitik banyonun sıcaklığı anotlama süresince çok fazla artış gösterir.

Anotlama prosesinin ısıya karşı oldukça hassas olmasından dolayı, banyo sıcaklığı sıkça ısı değiştiriciler veya soğutucu ekipmanlarla kontrol edilir. Günümüzün gelişmiş anotlama teknolojileri, birçok patentli sert-anotlama prosesini kapsamakta ve de bu prosesler, elektrolit kompozisyonların, işlem şartlarının, alüminyum alaşımlı bileşenlerin geniş alanlarda kullanılmasına imkan tanır. Kaplamanın türü ve kalınlığı büyük ölçüde elektrolitik banyonun kompozisyonuna, işlem şartlarına ve alaşım kompozisyonuna bağlıdır.

Anotlama için yaygın şartname metodu, MIL-A-8625 F (askeriye özel) olarak bilinir. Örneğin en az altı tipi listelenir ve iki sınıfı elektrolitik olarak alüminyum ve alüminyum alaşımları üzerindeki anodik kaplamalarda mimari olmayan uygulamalar için oluşturulur.

Onlarca yıllık deneyime ve geleneksel anotlama fabrikalarındaki pahalı ekipmanlara rağmen, asit banyosu bazlı doğru akım anotlama prosesinin birçok sınırlaması vardır. Düşük voltajlı doğru akım gücünün kullanımı anodik kaplamanın oldukça porozlu olması demektir. Poröz konsantrasyonu oranı en çok 50 vol% civarındadır. Yani oldukça porozlu bir yapı oluşur. Düşük akım yoğunlukları kullanıldığı için, çok az bir mikron kalınlığında dahi kaplama üretmek saatler alır.

Elektrolitik banyo aşırı derecede düşük Ph asit elektrolitleri içerir ve bundan ötürü bu proses günümüz çevre yönetmeliklerine uymaz.(düşük Ph derecesindeki asit

elektrotları çok tehlikelidir). Pahalı ekipmanlar, örneğin; elektrik güç kaynakları ve ısı değiştiricileri, prosesin sermayesini arttırır, pahalılaştırır.

Geleneksel proses yüksek bileşimli Cu ve Si içeren alüminyum alaşımlarının anotlanması için kullanılmaya uygun değildir. Bu sebepten özellikle uzay endüstrisi ve otomotiv parçaları anotlanmaz.

Kullandığımız bu proses limitli bir dizi işlenmiş (dövülmüş) alüminyum alaşımları için uygun iken, Ti, Zr veya Mg gibi diğer reaktif metallerin, intermetalik bileşenlerin ve metal matrisli kompozitlerin anotlanması için kullanılmaz. Geleneksel anotlama prosesi birçok geleceği parlak alüminyum bazlı ileri alaşımların ve kompozitlerin korunması için kullanılmaz.

Bütün bunların yanı sıra, kalın anot kaplamaların sertliği α -Alumina (anodik kaplamadaki temel bileşen, α =ferrit, katı faz) sertliğinden çok aşağıdadır. Bundan dolayı geleneksel proses anodik tabakanın bütün potansiyel gücünü kullanamaz. Alüminyum oksidin diğer potansiyel olarak yararlı özellikleri (yüksek termal ve elektriksel özdirençleri ve yüksek dielektrik kırılma mukavemeti) haklarında çok tatmin edici bilgiler adres edilmemiştir.

Bu durumların açıklaması aslında düşük güç seviyelerinde, geleneksel asit bazlı elektrolitik prosesler ile üretilen kaplamaların poroziteleriyle ilgilidir. Ayrıca büyük ölçüde alüminyum alaşımlı altlık ile anodik katmanlar (tabakalar) arasındaki zayıf bağlanma (poor bonding) oluşumu ile de ilgilidir.

4.3 Mikro Ark Oksidasyon Teknolojisi (MAO)

Alüminyum ve alaşımları için anotlama prosesinin temeli 60 sene öncesine dayanır. Bugünün ileri anotlama teknolojileri birçok patentli sert anotlama proseslerini kapsamaktadır. Bunların hepsi kaplama kalınlığına, sertliğe, poroziteye, dielektrik mukavemetine, korozyona ve ısı direncine göre limitlendirilmiş olarak bilinir.

MAO, alüminyum ve tüm alüminyum alaşımlarını aynı derecede kusursuz olarak kaplar. Bu metot elektro kimyasal mikro ark oksidasyon prosesidir. Basit cümlelerle anlatacak olursak, alüminyum numune alkali elektrolitik solüsyona daldırılır, bu alkali elektrotlar anot filmin özelliğini oluşturur ve yüksek güç doğru akımı (DC) kontrollü bir şekilde uygulanır. Alüminyum malzeme yüzeyinde, voltaj ve akım sayesinde yoğun plazma, mikro arklama suretiyle oluşturulur ve bu yoğun plazma Al modeli oksitler. Oksit film alt yüzeyin oksitlenmesi ile oluşur ve kalın kaplamalar üretilir. Bu MAO'nun termolojisidir. Kaplamada numune daldırıldığı sürece kaplamanın kalınlığı da artar. Kaplanmış parçanın boyutunda, kaplamanın yüksek yoğunluğa sahip olması nedeniyle son derece önemsiz bir değişim olur. MAO proses ayrıca iç yüzeylerin sert kaplanması için gerekli silindirik, konik veya küresel oyuk parçalar içinde uygun, tatbik edilebilen bir yöntemdir. Piyasada satılan pek çok kaplama türünden daha avantajlıdır. Örneğin; CVD, PVD, IVD, PEPVD, Pulverizasyon (püskürtme) ve Termal Sprey yöntemleri. Bu adı geçen yöntemler upuzun parça iç yüzeylerinde uniform (eşit ve düzenli bir şekilde) kaplama oluşturamazlar. MAO yöntemi ile iç yüzeylerde daha uzun ömürlü kaplama elde edilir.

MAO ile üretilen kaplamalar da iki bölge oluşur. Malzemenin yüzeyinde oluşan dış kaplama iç ve dış kaplama olarak adlandırılır. Burada geçen iç kaplama da malzemenin dış yüzeyinde veya bir nevi kabuğunda oluşmaktadır. Dış kaplamanın yaklaşık 15 %'si soyulabilir, ama bu az bir orandır. İç kaplama ise son derece sert bir seramik kaplamadır. Oluşan sert seramik kaplama mükemmel derecede aşınma, ısıya direnç gösterir ve kimyasal korozyonu da mükemmeldir. İlaveten kaplama elektriksel yalıtkan olarak iş görür. MAO teknolojisi ile her tür alüminyum alaşım, istenilen kalınlıkta seramik kaplanır, ayrıca altlık malzeme ile kaplama arasındaki bağlar geleneksel anotlamadaki gibi zayıf (poor-bonded) değil, kuvvetlidir (well-bonded).

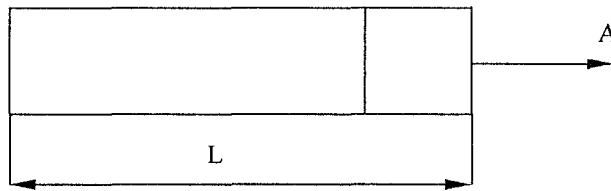
Sonuç olarak çevreye dost bir kaplama çeşididir. Asitler, zehirli gazlar ve çok fazla miktarda atıklar oluşmaz. Aşağıda tablo 4.2'de kaplamanın belli başlı bazı özelliklerinin şartnamesi verilmiştir.

Tablo 4.2 Kaplama spesifikasyonları

Kaplama Spesifikasyonları	
Mekanik özellikleri	
Kalınlık (μm)	0–150+
Sertlik (Vickers)	1400+
Sert: Yumuşak (kaplama)	90:10
Bağlama Mukavemeti	>1000psi
Kaplama Yoğunluğu	3.8 g/cm ³
Young Modülü	277 GPa
Poisson Oranı	0.21
Kimyasal özellikleri	
Korozyon	7000+ saat Tuzlu Sprey (Ortam)
Kompozisyon	Kristalin $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
Elektriksel özellikleri	
Elektriksel Özdirenç	>5x 10 ¹⁰ $\Omega(\text{Ohm})/\text{cm}$
Dayanma Voltajı	800 V
Termal özellikleri	
Isı Direnci	3000+ °F, ASTM C 85-58 (Standart termal şok direnç test metodu) 500° C'ye kadar dayanım gösterir.

Not :

$$R (\text{Direnç}) = \rho \times (L/A) \quad L = \text{uzunluk ve } A = \text{alan}$$

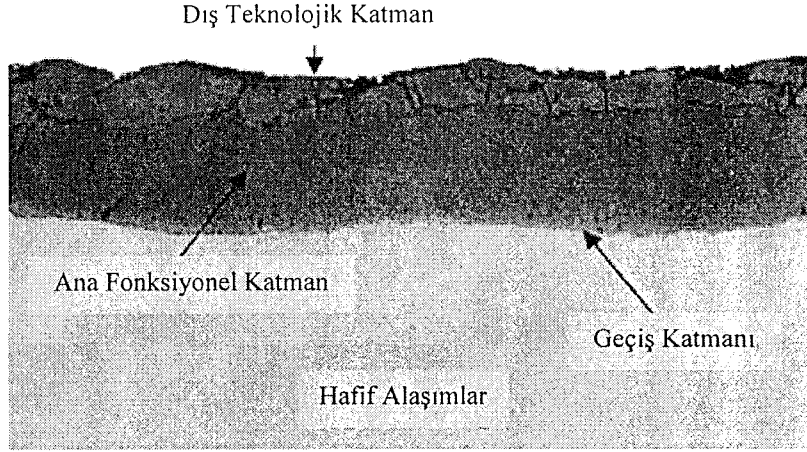


Şekil 4.2 Direnç, uzunluk ve alan bağıntısı

$$\begin{aligned} \Omega &= \rho \times (m/m^2) \\ \rho &= \Omega \times m \\ R &= (\Omega \times m) \times (m/m^2) \\ R &= \Omega \\ \Sigma &= 1/\rho \\ P &= \rho = \text{özdirenç} \\ \Sigma &= \text{sigma} = \text{iletkenlik} \end{aligned}$$

Öz direnç ile iletkenlik görüldüğü üzere birbirinin tersidir [36].

Aşağıda Şekil 4.3’de MAO teknolojisi ile kaplanmış 7075 alaşımının yapı fotoğrafı görülmektedir.



Şekil 4.3 MAO kaplanmış 7075 alaşımının ara tabakası, kalınlık 120 μ m [37]

Yukarıdaki kaplamada dış tabaka 30-60 μ m kalınlıkta, mikro sertlik 500-1000 HV ve porözite >15% biçimindedir. Fonksiyonel tabaka ise 200 μ m’a kadar kalınlık göstermekte, mikro sertlik 900-2000 HV ve porözite 2-15% şeklindedir. Sert tabaka hücresel yapıya sahiptir, sert kristaller (2000 HV’e kadar) yumuşak yapı (800-1200 HV) içerisinde paketlenmiştir. İnce geçiş tabakası (5 μ m’a kadar) ana metal ile seramikler arasındadır.

Neden MAO kullanılmaktadır?

1. Hafif ve pahalı olmayan alüminyum, MAO teknolojisi ile kaplanarak çoktan ağır çelik ve birçok imalat veya sanayi prosesleri ve ürünleri (nakliyat, elektronik, kimyasallar, spor faaliyet alanları ve diğer sanayi dallarını da içerir) için istenilen diğer kompozitlerin yerini almıştır.
2. En önemlisi ise, alüminyumun düşük maliyeti, bu prosesi ekonomik açıdan makul kılar.
3. Arzu edilen seramik kaplama kalınlığına, hızlı üretim, ham malzemelerin ekonomikliği ve uygulamanın bütününde çevresel olarak güvenli olması ile birlikte ulaşılır.

4. MAO tek cevaptır [38].

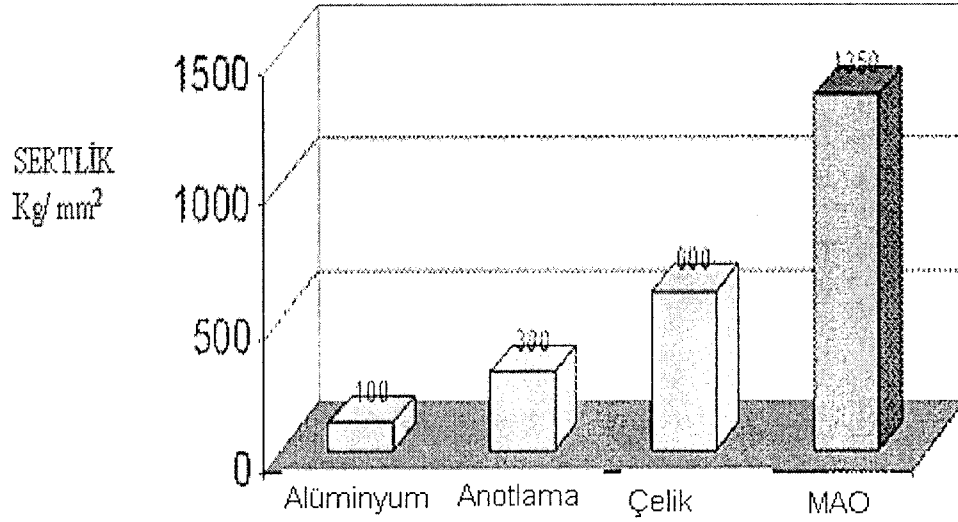
MAO teknolojisinin genel sert-anotlama prosesleri ile mukayesesi Tablo 4.3'de örneklerle açıklanmıştır.

Tablo 4.3 MAO teknolojisinin genel sert-anotlama prosesleri ile mukayesesi

	Mikro Ark Oksidasyon Prosesi (MAO)	Sert Anotlama
Kategori	Patenti Askıda	Genel+Tescilli
Uygulanabilirlik	U.S.A.	Evrensel
Proses hızı	Hızlı	Yavaş
Güç	Standart, DC	Düşük, DC
Elektrolit	Bazik	Asidik
Elektrolit konsantrasyonu	Çok Düşük	Çok Yüksek
Elektrolit Sıcaklığı	Değişken	Sabit
Alüminyum Alaşımları	Tüm Tipler	Bazılarında Uygulanabilir
Kalınlık-Mikron	0-500	0-50
Sertlik-Vickers	1300+ kg/mm ²	500 kg/mm ²
Sert:Yumuşak [kaplama]	90:10	50:50
Aşınma Direnci	Harika	-
Kimyasal Korozyon Direnci	Harika	-
Dielektrik Özelliği	Dielektrik	-
Isı Direnci	Mükemmel	-
Zehirli Atıklar	Hayır	Evet
Mil-A-8625 F, Tip-III	Türü Aşar	Uygundur
İç Yüzey Kaplama	Evet	Hayır

Şekil 4.4'de MAO kaplamanın sertleştirme ile beraber diğer kaplama tekniklerine mukayesesi gösterilmektedir.

VİKERS SERTLİK MUKAYESESİ



Şekil 4.4 MAO kaplamanın sertleştirme ile beraber diğer kaplama tekniklerine mukayesesi [31]

Tablo 4.4'de ise MAO kaplanmış alaşımların sertlik ve aşınma dirençleri ifade edilmektedir.

Tablo 4.4 MAO kaplanmış alaşımların sertlik ve aşınma dirençleri [37]

ALAŞIMLAR	SERİLER	MİKROSERTLİK HV	NİSBİ AŞINMA-DİRENCİ
Al-Cu-Mg	2024,2014	1400-2000	1.0
Al-Mg-Si	6061,6463	1300-1800	1.23
Al-Mg	5056	1200-1500	1.37
Al-Mg-Zn	3003		
Al-Zn-Mg	7075,7175	1200-1600	1.45
Al-Si-Cu	A.319.0 A.305.0	800-1200	1.93

En yüksek sertlik değeri 2000 serisi Al alaşımlarında elde edilmiştir. Sertlik genelde 800-2000 HV arasında gözlenmiş (kullanılan alaşım tipine göre değişmektedir) ve aşınma direnci de Al alaşımlar üzerinde sert anotlamadan ve galvanoplastiden (saç kaplama) daha üstündür.

Neden MAO teknolojisi çevresel nitelikte kusursuz olarak görülmektedir?

1. Bu tip teknolojilerin çalıştırıldığı yerlerde çok dikkatli olmak, çevreye ve ekolojiye zarar vermeyecek şekilde çaba harcamak gereklidir. İşte MAO teknolojisinde asitler ve asidik malzemeler kullanılmamaktadır.
2. Asidik atıklara neden olmaz
3. Ne zehirli ne de tehlikeli gazlar üretilmemektedir
4. Havalandırma sistemleri özenli bir şekilde ayrıntılandırılmıştır.
5. Sistemin bakımı sürekli faaliyettedir.
6. Bir ürün olan, ISI, kolayca atmosferde dağılabilmektedir.
7. MAO, kamuya zararlı hiçbir ham maddeyi kullanmamakta ve zararlı atıklara da neden olmamaktadır.
8. MAO çevreye dost ve sürekli bir teknolojidir.

MAO imalatta maliyeti nasıl azaltmaktadır?

1. MAO teknolojisi ile alüminyum kaplamanın maliyeti çok düşüktür. Fakat tabii ki üretim aşamaları değiştikçe, geliştirilip ilaveler yapıldıkça, üretim maliyeti de değişir. Ama maliyet her haluk alda yine de düşüktür.
2. Çelik alüminyumdan üç kat ağırdır, bu nedenle çeliği aynı ebattaki alüminyum ile değiştirmek üretimde ağırlıkta azalma olarak kendini gösterir.
3. Ağırlıkta azalma bizi m/lt'de artışa, yoldan tasarrufa ve akışkanlıkta artışa götürür.
4. MAO ile işlem görmüş alüminyumun sertliği çeliğin iki katıdır. Bu da yüksek çarpma (darbe) istenen durumlarda çelik yerine MAO işlenmiş alüminyumu tercih ettirir. Örneğin; kalıplarda, pistonlarda vb.
5. Sürtünme, korozyon ve ısı özellikleri aynı derece de kusursuzdur. Alüminyum kullanımındaki artış yaygın çelik kullanımının yerini almaktadır [39].

4.4 Uygulama Alanları

Mikro Ark Oksidasyon teknolojisiyle yapılan seramik kaplamalar çeşitli alanlarda kullanılan alüminyum parçaların sertleştirilmesi için kullanılmaktadır. Bu alanlar içinde; makine konstrüksiyon, örneğin; motor imalatı, hidrolik, tekstil sanayisi vb. sayılabilir. Bu metot pistonlara uygulanabilir, dizel yakıtlı pompalar, ergime fırınları için termokupul valflar, abrasif sıvı pompaları için parçalarda, dönel pompalar için ön yüzey contalarda vb. metot uygulanabilir.

Al alaşımından yapılan ve MAO metotla işlem görmüş parçalar; ısı işlem çeliğinden yapılan parçaların, yüksek mukavemetli dökme demirin, sert metalin, seramiğin, sert krom kaplama ile sertleştirilmiş parçaların, sert anotlamanın ve gaz-termal spreyleme metoduyla yapılan parçaların yerine geçer. Bu kadar geniş kullanım ağına sahiptir [40].

Mikro Ark Oksidasyon işlemi, bu teknolojinin eşsiz avantajlarının olması nedeniyle otomotiv, uzay, spor ve askeriye ile ilgili çeşitli endüstriler içinde özel uygulamalar bulmaktadır. MAO kaplamalar, sert seramik kaplamalar gerektiği durumlarda uygulanır. Magnezyum alaşımları ve yüksek silikon içeren alüminyum dökümlerde olduğu gibi konvansiyonel anotlama işlemi ile kaplamanın zor olduğu proseslerde MAO işlemi uygulanabilir. MAO sonucu oluşan seramik kaplamalar boyaya olan ilgileri sebebiyle mükemmel bir boya tabanı oluştururlar. Elektriksel yalıtkanlar için uygun olan mükemmel dielektrik özellik göstermesi nedeniyle ısıya dayanıklı MAO kaplamaları, füzelerin ve uzay mekiklerinin koruyucu kaplamalarının üretiminde değer kazanır. Diğer yandan, MAO teknolojisi farklı alaşımların kaplanması sonucu ortaya çıkan değişik renklere bağlı olarak mimari alanlarda da uygulama alanları bulabilir. Diğer potansiyel uygulamaları; otomotiv, askeri ve tüketici ürün endüstrileri olabilir [41].

Tüm bunların yanı sıra mikro plazmik proses çeşitli reaktif hafif metal alaşımları üzerinde kalın, yüksek bağlı seramik kaplama ürettiği için geniş uygulama sahalarına da kullanılır.

Prosesin başlangıç uygulaması ağır metalik alaşımların yerini alması şeklinde veya uzay ve otomotiv endüstrilerin de gerekli olan daha pahalı kompozit malzemelerin yerine hafif metaller ile mikro ark oksidasyon kaplama şeklinde olur (örneğin; alüminyum, titanyum, magnezyum ve alaşımları).

Diğer uygulamalar kimyasal, mekanik, termal, elektrik–elektronik ve bu dördünün kombinasyonunu gerektiren ortamlar için mevcuttur. Bunlara kısaca bir göz atalım;

1. Kimyasal uygulamalar: seramik kaplama sulu ortamlara, orta yükseklikteki sıcaklıklara ve güçlü asitler ile bazlara karşı dirençlidir. Bu sebeple kimyasal ve gıda endüstrilerinde kullanılabilir.
2. Mekanik uygulamalar: Film kalınlığı 1300 kg/mm^2 'den yukarıdır. Filmin kayma, abrasif ve erozif aşınma dirençli kullanımını mümkün kılar. İlâveten, sürtünme katsayısı düşüktür ve bundan ötürü sınırlı yağlayıcı sistemler içinde kullanılabilir.
3. Termal uygulamalar: Anot filmin ısısal iletkeni diğer metallerden daha düşüktür. Bu sebepten dolayı, anotlanmış parçalar sıcaklığın eşit dağılımını korumak ve termal şok direnç için kullanılabilirler.
4. Elektrik ve elektronik uygulamalar: Mikro plazmik filmin dielektrik kırılma mukavemeti onun $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'ü ile karşılaştırılabilir ve bu nedenle elektrik ve elektronik bileşenler üzerinde bir yalıtkan film olarak kullanılırlar. Mikro ark oksidasyon proses iç yüzeylerin sert kaplanması (oyuk silindirik ve konik bölgeler vb) ve işlem görmüş bölümler için uygundur [42].

Mikro Ark Oksidasyon metodu geleceği son derece parlak olan bir yüzey işlemdir. Bu metot çok işlevli kaplamaların üretimi için çok geniş uygulama imkanı verir ve bir çok endüstri dalında uygulamalarda kullanılır. Mikro Ark Oksidasyon elektro kimyasal prosesleri kapsar. Ama en göze çarpan özelliği işlem görmüş parçaların yüzeyinde bulunan elektrolitteki, elektriksel mikro boşaltım enerjisinin uygulamasıdır ki, bu da yüksek özelliklerde kaplamaların üretimine olanak sağlar.

Alüminyum üzerine oluşturduğumuz Al_2O_3 seramik kaplama sayesinde aşınma ve korozyon dirençli uygulamalar elektrik izolasyonu, ısı direnci ve dekoratif kaplamalar yapılır [4,5].

MAO uygulamalarını kısaca bazı endüstri dallarında biraz daha spesifik olarak gösterecek olursak kullanım yerleri şu şekildedir;

Otomotiv Endüstrisi: Piston, silindir blokları, kayıcı yataklar, silindir gömleği, egzoz memesi, supap treni, süspansiyon elemanları, yakıt pompası, şanzıman kutusu, motor bloğu kapağı, yapı elemanları, tekerlek, mil, şaft, firdöndü, yaylı diş ve sürgüler.

Uzay Endüstrisi: Uzay mekiği, aktüatörler ve dişliler, yapı elemanları, yataklar ve tekerlek, iniş dişlisi bileşenleri.

Tekstil Endüstrisi: İplik rotorları, kancalı ve şişli dokuma tezgahı, iplik kılavuzu, makara, halkalar, sürgüler ve bükme makinesi.

Denizcilik: Pervane, çıkık vinçleri, kılavuz trabzanlar, zincir ve gemi bölmesi bağlamalarında.

Yağ, Gaz Endüstrileri ve Kimya Mühendisliği: Supap, pompa, hidrolik ve pnömatik (havayla çalışan) sistemler, daldırmalı yağ pompaları.

Mutfak-Aksesuar: Tavalar, kulplu tencereler, bıçak bileyiciler.

Tıp: Kemik protezleri, tıbbi karışımlar, turbo-moleküler pompalar.

Matbaacılık, Ambalaj ve Tütün Endüstrileri: Ambalajlama çizgi parçaları, kılavuz saçı, rulolar.

Robot bilim: Pnömatik sürüş bileşenleri, pompalar ve hidrolik sistemler, kılavuz tabancalar [37].

4.5 Mikro Ark Oksidasyon Kaplamaların Karakteristiği

Nükleer fizik ve fiziksel metot analizlerini kullanarak; XRD, SEM, SIMS, RBS, ERDA ve mikro sertlik ölçümleri ile Al_2O_3 kaplamaların yapı ve özellikleri araştırılmaktadır.

Al alaşımlı altlık malzeme üzerine Al–Mg–Mn mikro ark oksitleme yöntemi ile depozit edilmektedir. Araştırmalar sonucu az bir miktar (CrO_3) krom oksit mevcut α -faz içinde alüminyum oksit ile birlikte bulunmaktadır.

Al alaşımları birçok olumlu özelliği birleştirir; düşük yoğunluk, yüksek dayanıklılık, yüksek elektrik ve termal iletkenlik ve viskozite, birçok organik aside ve tuzlu suya karşı yüksek korozyon direnci, imalat için iyi adaptasyon gibi [1,2]. Bu özellikler birçok endüstriyel işlerde vazgeçilmezdir. Örneğin; havacılık endüstrisi, gıda endüstrisi, toz endüstrisi ve yapı endüstrisi gibi alanlarda mikro ark kaplama uygulamalar eşsiz avantajlar sağlar. Bu endüstri kolları Al alaşım uygulamaları olmadan çalışma yapamaz.

Aynı zamanda Al alaşımlı uygulamaların dezavantajları da mevcuttur; alaşımların düşük sertliği, elastik modüllerin düşük oluşu, birçok organik olmayan asitlerle yüksek kimyasal aktivasyon göstermeleri ve düşük aşınma dirençleri Al alaşımların dezavantajlarını oluşturur.

Bu dezavantajları engellemek için parça yüzeyinde (Al_2O_3) alüminyum oksit tabakası üretilebilir. Bu kaplama çok serttir ve yüksek korozyon direncine de sahiptir. Bu uygulama mikro ark oksidasyon metodu denilen, özel bir elektrolit içindeki elektrik arkı sayesinde sonuçlandırılır [3].

MAO teknolojisi 10-20 GPa mikro sertlikte yüksek dağılımlı seramik oksit kaplamalar oluşturmak için uygun bir metottür. Bu sertlik oranı kaplama yapısı içindeki α - Al_2O_3 fazı içerik miktarına bağlıdır.

Kaplama ile temel malzeme arasındaki yapışma mukavemeti çok yüksektir, örneğin; 80-90 % civarında altlık mukavemeti mevcuttur. MAO prosesi için seçilecek kesin şart, (elektrolit kompozisyon elektroliz şartları, temel veya buna baz diyebiliriz-baz malzemenin türü) ilk olarak arzu edilen yüzey tabaka yapısının istenilen fiziksel, mekanik ve fonksiyonel özelliklerinin sağlanmasıyla mümkündür.

MAO teknolojisi aşağıdaki özelliklere sahip kaplamalar üretir;

- Yüksek aşınma ve kırılma direnci (temperlenmiş çelikten 15 kez daha fazla)
- Kimyasal kitle iletilim araçları ve korozyona karşı yüksek direnç (7000saat boyunca renkli, tuzlu-bulanık ortamlarda içerisinde oksitlenmez.
- Yüksek termal ve erozyon direnci (2000 K'den yukarı sıcaklığa kaplama direnç gösterir).
- İyi dielektrik karakteristikleri (100µm tabaka için kırılma voltajı 1000V civarındadır).

“MAO-kaplama_çelik” çifti ile “MAO-kaplama _MAO-kaplama” çifti için kayma sürtünme oranı 0,35-0,5 oranları arasındadır. Bu oran sıvı yağlayıcı 0,1'i, macun yağlayıcı 0,2'yi aşmadığı ve kuru sürtünme şartları (yağlayıcı olmadan) dahilindedir.

Alüminyum alaşımları üzerindeki MAO kaplamalar genellikle üç tabaka içerir: ince geçişli iç tabaka, maksimum sertlik ve minimum porozite ihtiva eden temel çalışan ara tabaka, α -Al₂O₃, ve dış teknolojik tabakadır.

4.6 Prosesin Avantajları ve Dezavantajları

Mikro ark oksidasyonu anlaşılabilir bir teknolojidir. İlk olarak mikro ark oksidasyon prosesinin temelleri diğer prosesler gibi sınırlandırılmamıştır. Mikro ark işlemi içerisinde, artan seramik film mekanizmasını ve bileşke kaplamanın özelliklerini anlamak için bir çok işlemin yapılması gerekmektedir. Bu bize mikro ark oksidasyon teknolojisinin yegane avantajlarının olduğunu göster. Diğer yandan ise her teknolojiye olduğu gibi, prosesin dezavantajları da mevcuttur.

4.6.1 Avantajları

1. MAO prosesinin diğer proseslere kıyasla temel farkı; kararlı, sonuç verici olması ve özel kompozisyonlarda elektrolit ve elektroliz şartları kullanılmasına karşın pahalı olmamasıdır. Bu yüzden MAO metodu geniş skala üretimde kullanılmaktadır.
2. MAO metodunda kullandığımız özel elektrolitin, diğer kullanılan elektrolitlere kıyasla avantajları vardır. Bunlar;
 - Yüksek çalışma kararlılığı $400 \text{ A} \cdot \text{g} \cdot \text{l}^{-1}$, elektrolit kullanım süresince doğrultulabilir ve işlemler arasında uzun zamanlı aralarda direnebilir.
 - Bileşimde basittir, hazırlaması kolay, ekolojik olarak temiz ve güvenlidir.
 - Evrenseldir, genel-amaçlı, alternatif polariteden kaynaklı spark boşaltımı altında, elektrot üzerinde maddenin çökeltilmesi sonucu oluşan parçalar ve iyonları içerir.
3. MAO kaplamalar diğer konvansiyonel kaplamalar ile karşılaştırıldığında aşağıdaki avantajlara sahiptirler;
 - Geniş oranda boyutlandırma ve kaplanmış parçaların şekillendirilmesi, ebatları sadece teknolojik banyo boyutları ile limitlendirilir.
 - Tamamlanmış yüzeylerde özel aksesuarlar hariç, eşit, uniform tabaka kalınlığı sağlanır, kara delik ve derin boşluklar içindeki kaplama dahil.
 - Proses sıcaklığı düşük (banyo sıcaklığı $10-70^{\circ}\text{C}$ arasındadır, fırında operasyon sıcaklığı max. 70°C) ve difüzyon türü parçaların deforme olmasından uzaktır, başlangıç boyutları değişmez.
 - Kaplama işlemine başlamadan önce ön hazırlık işlemlerine gerek yoktur.
 - Teknoloji, ekolojik olarak güvenli elektrolit kullanıldığı için, ekolojik olarak temizdir.

Aşağıda Tablo 4.5’de, MAO-kaplamanın fiziksel ve mekanik özelliklerinin, diğer konvansiyonel malzemelerin sertleştirme teknolojileriyle kıyaslanması gösterilmiştir.

Tablo 4.5 MAO yöntemi ile işlem görmüş al alaşım parçalar ile geleneksel yöntem ile işlem görmüş malzeme kıyaslama [30]

İşlenmiş Parçalar	Önceden Kullanılan Malzeme	Al Yüzey Kaplama, D*h, mm	Dayanıklılık Artış Katsayısı	Maliyet- Verim Katsayısı
Dizel motor pistonu	Al- alaşım	80*75	1.5	2.3
İçten yanmalı motor silindir kolu	Yüksek mukavemetli pik-demir	76*120	3.0	2.1
Yakıt pompa dişlisi	Paslanmaz çelik	40*80	4.5	6.0

MAO teknoloji uygulaması makinelerin en önemli kritik parçalarının ömrünü 1.5-4.5 kez uzatır. Bu teknoloji, yedek parça alım ihtiyacını keser ve bakım sağlar.

Al-alaşım ve MAO işlenmiş parçaların üretim maliyeti, konvansiyonel teknoloji ile yapılan aynı tip parçalardan 30-50% ucuzdur. 1dm^2 yüzey sertleştirme işlemi (MAO işlemi ve bitirme işlemleri dahil; bu işlemler, parlatma ve polimerik florin ile emdirme) maliyeti 5-10 USD fiyatındadır. Hesaplanıldığı üzere geniş bir skalada düşünülecek olursa MAO metodu, geleneksel metot üretiminden 3-5 kez ucuz sermaye yatırımı gerektirmektedir [40].

Mikro ark oksidasyonu için suyla durulama dışında ön hazırlık işlemlerine ve son işlemlere gerek yoktur. Ön davranış ve tayin edilen davranışlar ve ilgili olarak çevresel zorlamalarla ürün işlemi çok basitleşir. Bu teknoloji alüminyum, magnezyum, titanyum ve çinko gibi elementlerin kaplanması için uygulanabilir. Diğerlerinden farklı olarak yüksek bakır içeren alüminyum alaşımları (tipik 2000 serisi), yüksek silikon içeren basınçlı dökümler (tipik A380) ve magnezyum alaşımları konvansiyonel anotlama işlemi ile kaplamak zordur. Mikro ark oksidasyonu, artan mükemmel bir güce ve malzemelerin alt katmanları üzerinde kalın

bir kaplama oluşturma yeteneğine sahiptir. Defalarca uygulama sonucu, 200 µm kalınlıktan fazla alüminyum oksit gözlemlenmiştir. Mikro ark oksidasyonun da kullanılanlar çevre dostu, oksitlenmeyen, ucuz, koruması ve çıkartılması kolay olan elektrolitlerdir. Mikro ark oksidasyonunun çoğunlukla konvansiyonel anotlama işleminde karşılaşılan yanma problemi yoktur. Seramik kaplamadaki mikro ark oksidasyon tarafından oluşturulan esas renkler gerçekten çekicidir. Mikro ark oksidasyonunun sonuçlarına göre, kaplanan malzemenin yorulma mukavemetindeki azalma konvansiyonel anotlama işleminden daha düşüktür. Mikro ark oksidasyonun bu ayırt edici özellikleri aşırı cazip edicidir ve bunun potansiyel uygulamalarının keşfedilmesi için cesaret verir.

Mikro ark oksidasyon kaplamalar yüksek sertlikle (2000-25000 kg/mm², 1400-1700HV), aşınma direnci ve kontrol edilebilir porozite (2-50%) ile karakterize edilir.

4.6.2 Dezavantajları

Diğer teknolojilerde olduğu gibi mikro ark oksidasyonun da limitleri vardır. Büyük ölçekli ürünlerde mikro ark oksidasyonu işlemini yürütmek için yüksek voltaj (1000 V'un üzerinde) ve güç kaynağı kapasitesi (1 MW'tan fazla) gerekmektedir. Bu yüksek enerji tüketimi ve ürün ölçeği ile parça büyüklüğünde olduğu gibi tehlikeli bir üretim ortamı anlamına gelir.

Dişli yapım aletlerinin ve malzemelerinin beklenen yüksek voltaj kullanımı ile büyük ilgisi vardır. Bu teknoloji sülfürik katı anotlama da olduğu gibi yanmaya yol açmaz. Bununla birlikte dişli, parça ve maskeleme arasındaki temas sırasında oluşan arkı kaldırmak ciddi bir problemdir.

4.7 Anotsal Film Özellikleri

MAO kaplamada kalınlık genel kapasite ve anotlama zamanına bağlıdır. Kaplama içerisinde mikro ölçekli deliklere yayılan az miktardaki pürüzlerin varlığına rağmen, ortaya çıkan kaplamanın sızdırmazlığa eğilimi vardır. Kaplama kompozisyonu,

alüminyum oksidi de ekleyecek olursak silikatların, fosfatların ve diğer iyon olmayan malzemelerin kullanıldığı elektroliti içerir.

Kalın kaplamalar bu teknoloji ile mümkündür. Bir alüminyum altlık için 200µm'den fazla kalınlıklar gözlemlenmiştir. MAO kaplamaları yüksek termal dayanım ve dielektrik mukavemete sahiptir.

Sonuçta mikro ark oksidasyon ile üretilen seramik kaplamalar son derece düzgün, diğer metotlarla üretilen kaplamalar ise sert, eğri ve kırılğan olurlar; bu nedenle diğer kaplamanın yüzey aşınma dayanımı bazen düşük olur. Tuz püskürtme metodu kullanılarak belirlenen aşınma dayanımı, sızdırmazlığı sağlanmış tip 2 kaplamalarıyla karşılaştırıldığında yeterli değildir.

4.8 İşlem Parametreleri ve Tesis Gereksinimleri

Bu kaplama sisteminin bünyesi içinde elektrolitik soğutucu ve elektrolitik banyoya açılan bir havalandırma sistemi mevcuttur. Altlık numune ile üstte oluşan kaplamanın birbirine sıkıca yapışması için ise, banyo içerisinde özel bir teknolojik ekipman mevcuttur. Kontrol paneli üzerinde gücün açılıp kapatılmasını sağlayan akım kaynağı, pompalar, acil durumlarda sistemin manuel (otomatik olmayan) olarak kapatılması için gerekli ekipman ve acil akım kesme ekipmanları sistemde mevcut bulunmaktadır. Bir üretim prosesinin (MAO) ana denetleyici parametreleri ise şunlardır;

- Basınç (voltaj, gerilim)
- Elektrolitin hidrojen iyonlaşma değeri (çalışma yüzeyinin, yani numunenin alan miktarına bağlıdır).
- Elektrolitin sıcaklığı

Aşağıda ise titanyum (Ti) ve alüminyum (Al) alaşımlı iş parçaları üzerinde uygulanan MAO yöntemi sonucu kaplamanın bazı spesifikasyonları (şartnameleri) verilmektedir. Bunlar;

- Kalınlık, mikron = 5-100
- Basınç (voltaj, gerilim) = doğru akım ile 150-600

- Özgül direnç = 2-10
- NaCl solüsyonunun 3%' ündeki anodik polarizasyon kırılması = 15-80

Ti, Al, Zr, Niyobyum ve bunların alaşımlarından oluşan numune üzerinde MAO kaplama sayesinde yeniden şekillendirme yapılabilir. Ayrıca kaynak ile heterojen alaşımlı numunelerde de yeniden şekillendirme, bu metot ile yapılabilir. Kaplamaların adhezyon kuvveti yüksektir, bu nedenle boya iyi tutarlar. Kaplamalar, atmosferik korozyonda yüksek kararlılığa sahiptirler [43].

Bir doyurulan çözelti içinde anotlama yapıldığında, valf metalinin yüzeyinde dielektrik oksit film meydana geldiği zaman ara yüzeyinde çift katlı kapasitör yer alan metal elektrot, elektroliz içerisine daldırılır. İki durumda da belirlenen kritik voltaj veya potansiyel farkı elektrotta uygulandığında mikro ark, ateşleme veya ışık emisyonu oluşturmak için kapasitör veya dielektrik film bozulacaktır. Doymuş çözelti içindeki elektrottan ışık emisyonu, anotlama da olduğu gibi elektroposaj ve elektroliz içinde de uzun uzun gözlemlenir. Işık yayılımı oluşturmak için gereken kritik potansiyel, temel olarak elektrotun polaritesine (elektrotun malzemesinin) ve daldırılan elektrotta bağlıdır, ama sıcaklıktan, elektrolit konsantrasyonundan ve yüzey geriliminden etkilenmez.

Teorik analiz ateşleme bölgelerinde ki, bölgesel geçici sıcaklığın, ancak güneşin merkezinde ölçülen binlerce Kelvin (K°) sıcaklığa ulaşabileceğini önerir. Ateşleme mekanizması iyi anlaşılmadığından beri, teknik bültenlerin konusu dışında elektrot işlemi, içindeki ateşleme fenomeninin temelleri hakkında detaylı tartışmalar vardır. Aslında elektrotlar da, ışık yayılımı işleminin temelleri üzerindeki çalışmalar hala çocukluk çağındadır. Ateşleme elektrot işleminin uygulamaları, kaliteli anodik kaplama üretimi için, kapsamlı olarak keşfedilmiştir. Elmastan sonra ikinci sert ve aşınmaya dayanıklı, korindon ile aynı seramik kaplamanın içi, ateşleme bölgelerinin aşırı bölgesel sıcaklıklarında, anotlama ile oluşan alüminyum oksit ile kaplanabilir. Mikro ark oksidasyon teknolojisi, temel olarak alüminyum ve magnezyum için, bir alkalın elektrolit ve özel bir güç kaynağından ibarettir. Tercihen DC, alaşım ve elektrolit kompozisyonu ile ilgili olarak dalga biçiminin asimetrik, anotsal ve katotsal potansiyel ucudur. Yapay dalga boyları, bazen gerçekte dielektrik malzeme olan

alüminyum oksidin, yarı iletkenlik karakteristiği gibi yorumlanmaz. Aslında eğer güç kapasitesi gerekeni sağlayacak kadar geniş ise, gerçek üretimde gerekli olmayan bir prosedürden ibaret olan, elektrolit içerisindeki parçaların batırılma olayı, Rus MAO deneylerine de açıkça belirtilmiştir.

Elektrolitler tipik olarak, eklenecek olan karboksilik asitler, vanadatlar, permanganatlar, polimerler ve karışımlarla birlikte silikatlar, alüminatlar, metafosfatlar, boratlar ve hidroksitlerin birleşiminden oluşur. Zıt elektrot olarak kullanılan, dönel tank yapımında paslanmaz çelik kullanılır. Elektrolitin sıcaklığı genellikle 10 ile 70°C (50 ile 140° F) arasında kontrol edilir. Buna göre yüksek miktarlarda ısı oluşturmeyen MAO işleminde, elektrik gücü kullanıldığından bu yana, yüksek soğutma kapasitesinin sıcaklık değerini korunması çok önemli olmamakla birlikte korunmaktadır.

Bu teknolojiye, magnezyum alaşımları gibi, alkali metaller kadar iyi alüminyum, çinko ve titanyum alaşımlarından yapılan valf metallerine seramik kaplama yapabileceğine inanılır. Şekillenen kaplamanın performansı, konvansiyonel anotlama işlemiyle karşılaştırılırsa; yüksek mikro sertlikte, çok iyi korozyon ve aşınma dayanımına sahiptir.

BÖLÜM 5. DENEYSEL ÇALIŞMA

5.1.Giriş

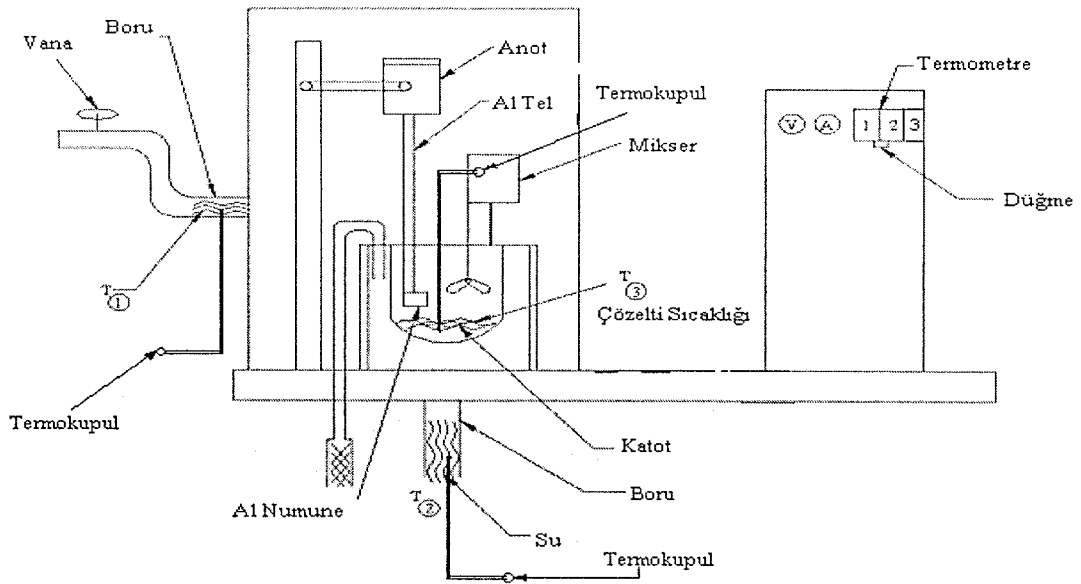
Sistem aşağıdaki bölümlerde detaylı olarak anlatılmıştır.

5.2. Kaplama Sistemi İmalatı

Mikro ark oksidasyon yöntemiyle kaplama işlemlerinin gerçekleştirildiği sistem temel olarak;

- Güç ünitesi,
- Soğutma ünitesi,
- Pota,
- Termokupul ve
- Kontrol ünitesinden

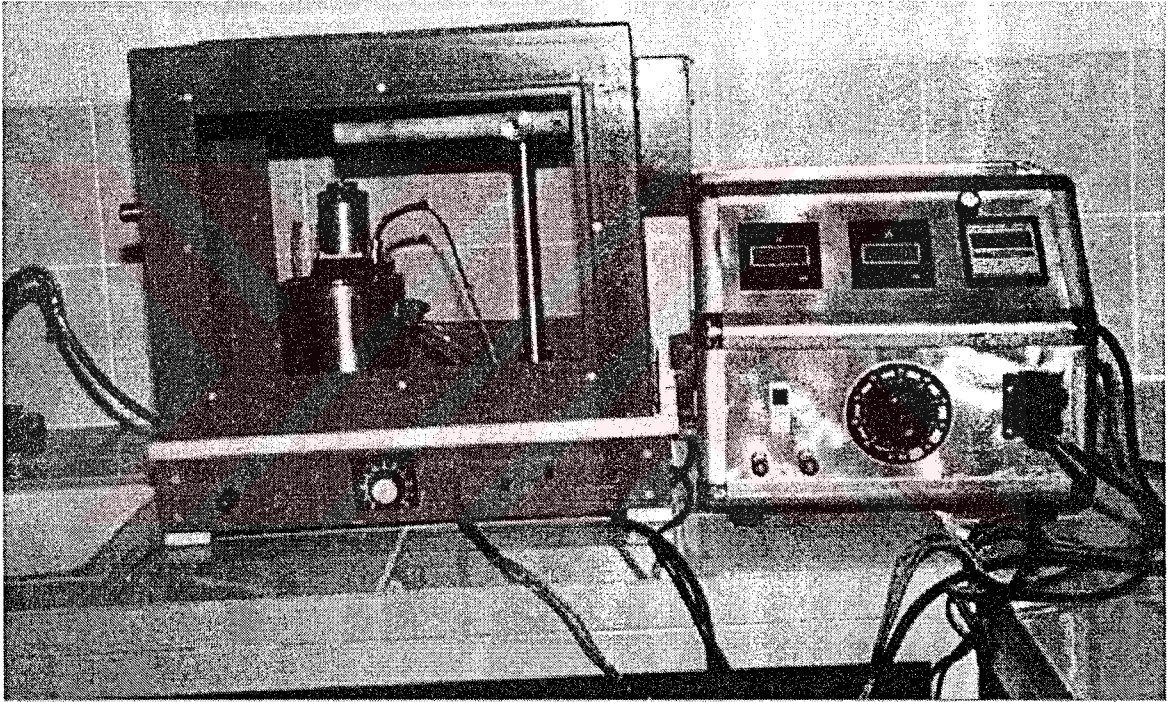
meydana gelmektedir. Sistem Şekil 5.1’de şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 5.1 MAO deney düzeneğinin şematik gösterimi

Sistemde görüldüğü üzere anot ve katot bulunmakta ve pota paslanmaz çelikten oluşmaktadır. Pota katot olarak işlem yapmakta, 2,5mm çapındaki (genellikle 1,0...1,5mm tavsiye edilir) Al tel ise anot olarak görev yapmaktadır. $W=h.S$, Al+Mg, Al+Si (1...6%) Mikser mutlaka plastik malzemeden yapılmalıdır. Mikserin devri periyodik ve yavaştır. Fırının alt zemininde ise polyemit malzeme kullanılmıştır. Soğutma suyu potanın dış cidarından geçmektedir.

Deney düzeneğinin Pro Engineer programında detaylı çizimleri ise EK-1’de ve Auto-Cad programında çizimi EK-2’de verilmiştir. Çalışma sonunda aşağıda Şekil 5.2’de görülen kaplama fırın modeli geliştirilmiştir.

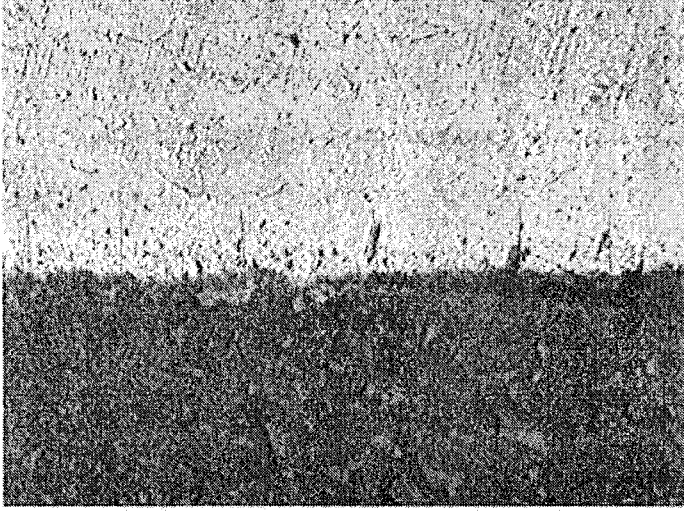


Şekil 5.2 MAO fırın modeli

5.3. Ön İşlem ve Metalografik Çalışma

Çalışmamızda altlık malzeme olarak kullanılan Al alaşım numune Finocut, Metkon, “Low speed precision cutter” hassas kesme cihazı ile $50 \times 25 \times 5 \text{ mm}^3$ ölçülerinde ebatlandırılmıştır. $50 \times 25 \times 5 \text{ mm}^3$ ebatlarında alüminyum alaşımlı dikdörtgen plaka kullanılmış olup, matris ağırlıkça %0,95 Mg, %3,85 Cu ve %95,20 Al ihtiva etmektedir. Kaplama film kalınlığını gösteren resim (METKON) aşağıdadır, burada

siyah kısım bakalit, turkuaz kaplama yüzeyi, en üst taraf ise Al altlık malzemeyi göstermektedir.



Dağlanmış Yapı (100X) Dağlama: %10 NaOH

Mesafe Ölçüm Sonuçları :

Ölçüm No.	Mesafe μm	Tarih
1	49.1669	08/04/2003
2	50.8950	08/04/2003
3	49.2798	08/04/2003
4	52.5069	08/04/2003
5	51.7743	08/04/2003
6	51.6736	08/04/2003

Şekil 5.3 MAO kaplamanın mikro yapısı

Al alaşımlı plaka ilk olarak ıslak kireçli soda ile temizlenmiş ve daha sonra mekanik kirleri uzaklaştırmak için su ile durulanmıştır. Mikro ark oksidasyon yöntemi kullanarak oluşturulan kaplama, izole edilmiş elektrolit banyo ve yüksek voltajlı simetrik doğru akım (DC) güç kaynağında oluşturulmuştur. Güç kaynağının bir çıkışı banyoya bağlanmış, diğeri ise elektrolit içine daldırılan numuneye bağlanmıştır. Bahsi geçen elektrolit bizim belirli oranlarda hazırladığımız bir tür solüsyondan oluşmaktadır ve elektrolit sıcaklığı 40-70°C arasındadır. 70°C sıcaklık maksimum değerimizdir.

Proses çalıştırılırken sistem içerisinde H_2 ve O_2 gazları açığa çıkar. Bu patlayıcı gazların açığa çıkmasından dolayı sisteme fan ilave edilmiştir. Proses başladığı anda fanımızda otomatik olarak devreye girer ve proses boyunca sürekli çalıştırılır.

Kaplamalar 50Hz frekans voltajda ve 300-350V aralığında belirlenmiştir, depozitleşme zamanımız 35-70 dakikadır ve ortalama akım yoğunluğu 3-15 A/dm²'dir. $V=I.R$ ilişkisi göze alınmıştır. (Voltaj= Akım x Rezistans)

Kaplamanın çeşitli testlerden sonra ve öncesindeki yüzey morfolojisi ve mikro yapısı tarama elektron mikroskobu (SEM) ile analiz edilmiştir. EDX verisi ise nitel elementsel kimyasal analizi için kullanılmıştır. Katı numunemizde JEOL 840 A Tarama Elektron Mikroskobu(SEM) yüzeyi, kaplamanın kesişim alan morfolojisini gözlemlemek için ve Analitik Sistem(IXRF) kullanılmıştır. Mahr mahra Perthometer M1 portatif cihazı yüzey pürüzlülüğünü ölçmek için kullanılmıştır. Ölçüm aralığı maksimumdur. 150µm ve ISO 3274 kalitelidir. Mikro ark oksidasyon kaplamanın kalınlığı mikro işlemci kaplama ölçü aygıtı ile ölçülmüştür. Numunenin kristolografik karakteristiği ve faz kompozisyonu SHIMADZU XRD-6000 model X-ışını difraktometre cihazı ile Cu X-ışını tüpü ($\lambda=1.5405$ Angström) kullanılarak numunenin X-ışını difraktogram paterni çekilmiştir.

BÖLÜM 6. SONUÇLAR

6.1 Faz Analizi

MAO kaplamadaki X-ışınları (XRD) difraksiyonu çalışması $3A/dm^2 \leq j \leq 15A/dm^2$ akım yoğunluğu aralığındadır. Analiz sonucu, kaplamanın çoğunlukla α - Al_2O_3 , γ - Al_2O_3 ve bazı diğer empüriteleri ihtiva ettiğini ortaya koymuştur. α - Al_2O_3 ve γ - Al_2O_3 içerisindeki fark, mikro ark bölgesindeki ergimiş alüminanın soğuma oranındaki varyasyonu sonucudur. En kuvvetli 3 pik değeri Tablo 6.1’de verilmiştir;

Tablo 6.1 En kuvvetli 3 pik

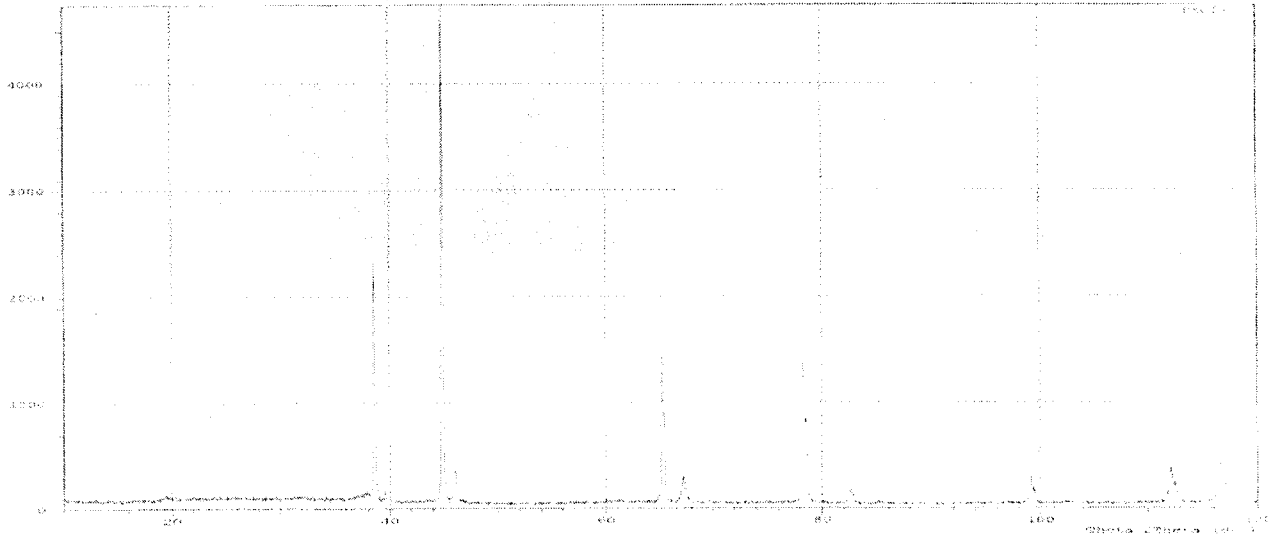
No	Pik no	2Teta(derece)	d(Å^0)	I/I ₁
1	2	44.8620	2.0187	100
2	1	38.6201	2.32944	44
3	4	65.2136	1.42947	33

Son derece net ifadeli γ - Al_2O_3 pikleri I/I₁’de 100, 44 ve 33 şeklinde bulunmuştur. Ayrıca X-ışını difraksiyonu analizi altlık malzeme için de Kobalt X-ışını tüpü, α -1,7902 kullanılarak yapılmıştır. Sonuçlar Tablo 6.2’dedir;

Tablo 6.2 Altlık malzeme pik değerleri

d(Å^0)	I/I ₁	hkl
2.338	100	111
2.024	47	200
1.431	22	220
1.221	24	311
1.1690	7	222
1.0124	2	400

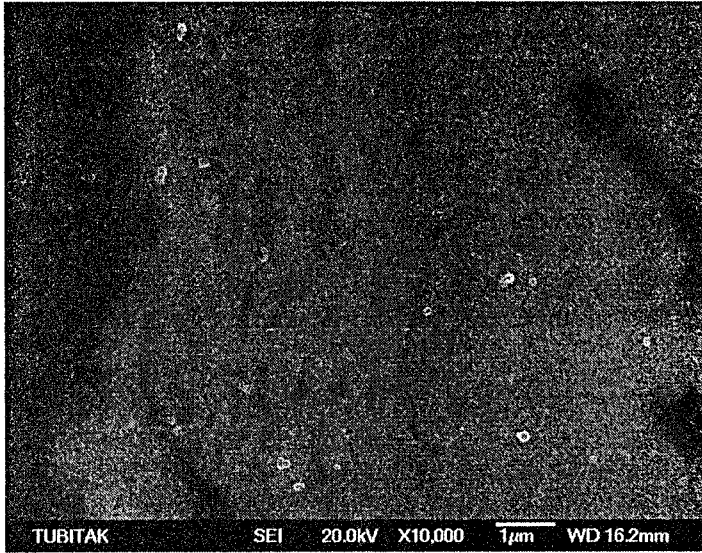
Sonuçlardan da anlaşılacağı üzere altlık malzeme alüminyumdur.



Şekil 6.1 XRD

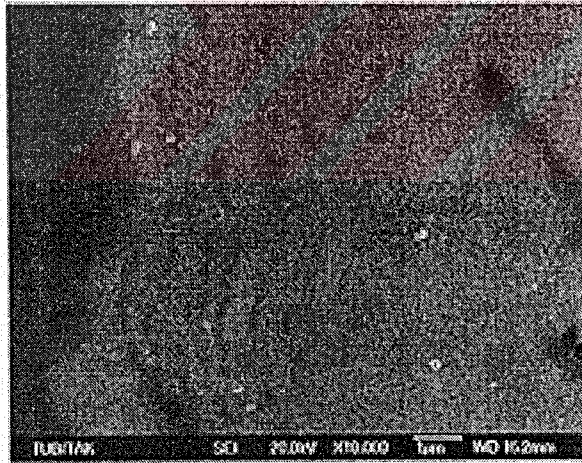
6.2 Yüzey Tanımlama Tekniği Analizi

MAO işlemi görmüş alüminyum alaşım malzemenin yüzey morfolojisi JEOL 840A-IXRF taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiştir. Taramalı mikroskop kullanılan alüminyum alaşımın yüzey morfolojisinin araştırılması, bize mevcut farklı faz bölgelerinin olduğunu (α - Al_2O_3 , γ - Al_2O_3) kanıtlamıştır. Aşağıda işlem görmüş yüzeylerin SEM fotoğrafları görülmektedir. Şekil 6.2 kaplama analizini ve şekil 6.3’de matris analizini vermektedir.



Element	Ağırlık%	Atomik%
O K	51.47	64.14
Al K	48.53	35.86

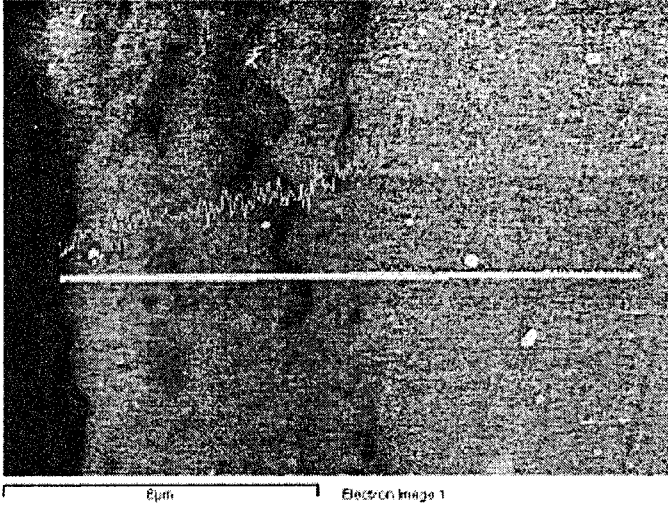
Şekil 6.2 MAO kaplama analizi



Element	Ağırlık%	Atomik%
Mg K	0.95	1.08
Al K	95.20	97.25
Cu K	3.85	1.67

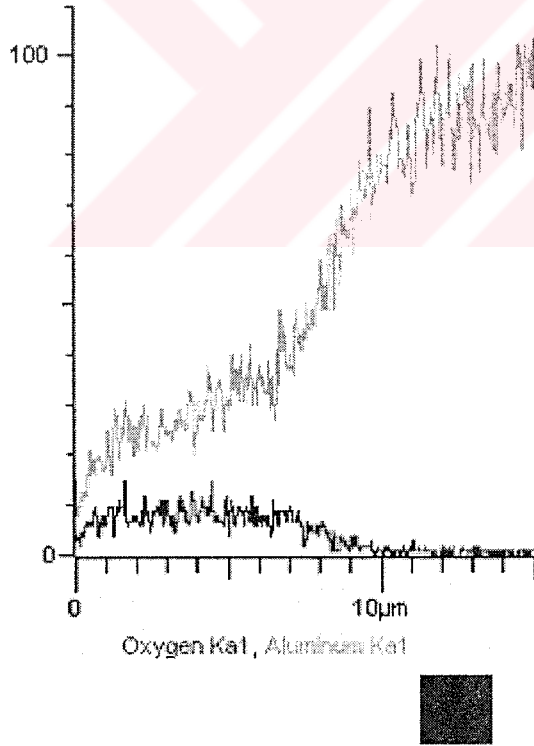
Şekil 6.3 MAO matris analizi

Aynı numuneye EDX analizi de yapılmıştır. Aşağıda sonuçlar verilmektedir.



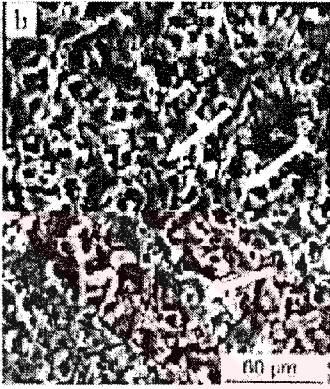
Şekil 6.4 MAO EDX

Bu aşağıda ve yukarıda görülen SEM-EDS ve EDX çizgi formunda, diğerinde ise WD= çalışma mesafesi ve 20.0kV=uyarma voltajı, 10.000 büyütme;



Şekil 6.5 MAO EDX Grafik

MAO prosesi süresince, sayısız mikro-ark boşaltımları oluşmuştur. Bir mikro-ark boşaltımı söndürüldüğünde, geriye kaplama yüzeyinde bir por (gözenek) bırakmıştır. Ama önemsenmeyecek büyüklüktedir. MAO prosesi boyunca boşaltım kanalları içerisinde yüksek sıcaklıkla porözlü yüzey bulunabilir. Şekil 6.6'da $3A/dm^2$ akım yoğunluğunda depozitlenmiş MAO kaplamanın SEM mikrografı görülmektedir. Yüksek sıcaklıkta MAO kaplamalarda, boşaltım kanalları içerisinde yüksek miktarda $\alpha-Al_2O_3$ taşındığı bilinmektedir. Ayrıca yüksek oranda $\alpha-Al_2O_3$ içeriği kaplama kalitesine birçok avantajlar sağlamaktadır.



Şekil 6.6 $3A/dm^2$ MAO kaplamanın SEM fotoğrafı (oklar tipik gözenekleri işaret etmektedir)

6.3 Oksit Kaplama Performansı

MAO kaplamaların performansları, kaplamanın yapısı ile yakından ilgilidir. Tipik MAO ile işlenmiş Al alaşımlı kaplamalar üç tabaka içerirler; porözlü dış bölge baskın olarak düşük sıcaklık ve X-ışını amorf fazlarından oluşur. Yoğun iç bölge ise yüksek sıcaklık modifikasyonlarından oluşmaktadır ve ara yüzey bölge yoğun tabakanın altındadır. Yani kalın yoğun tabaka kaplama kalitesine olumludur. Genellikle $3A/dm^2$ akım yoğunluğunda depozitlenmiş MAO kaplama, $15A/dm^2$ akım yoğunluğunda depozitlenmiş MAO kaplamadan daha yoğundur, yani yüksek akım yoğunluğunda depozitlenmiş numunelerde düşük sertlik oluşmaktadır. Aşağıda Şekil 6.7'de MAO kaplanmış yüzeyin Mahr marka Pertometre M1 cihazı ile yüzey pürüzlülüğü analiz sonucu görülmektedir.

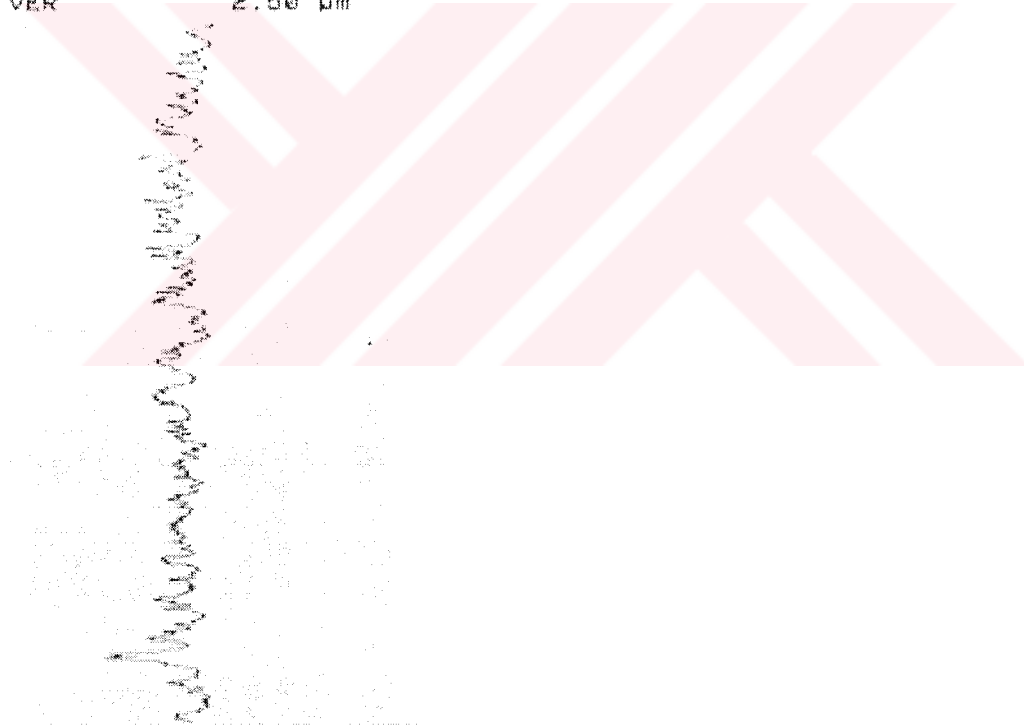
Cihaz 5,6 mm yolu yüzeyde taramıştır, taranan mesafe 5,6mm'dir. Cihaz 5,6 mm yolu 7 eşit parçaya bölmekte, baş ve sondaki 0,8 mm'lik kısımları atmaktadır. Ortadaki değerler alınmaktadır. Burada, R_a ortalama yüzey pürüzlülüğü değeridir. Burada elde ettiğimiz bu değer ortalama yüzey pürüzlülüğünün çok alt değerlerde olduğunu gösterir. R_{max} ise en uzun pik değeridir ki buna alt ve üst limitler arasındaki uzunluk da denilebilir. R_z ise, yol 5 eşit parçaya bölünür, her birinin R_{max} 'ı bulunur. 5 tanesindeki pikler toplanıp 5'e bölünmek suretiyle bulunur. P_c kaç ölçüm yapıldığını gösterir.

```

Lt          5.600 mm
Lc          0.800 mm
Ra          0.429 µm
Rz          2.61 µm
Rmax        3.70 µm
Pc( 0.5, -0.5) 43 /c

R Profile
Lc          0.800 mm
VER        2.50 µm

```



Şekil 6.7 Yüzey Pürüzlülüğü Analizi

BÖLÜM 7. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Bu çalışmada örnek bir mikro ark oksidasyon kaplama sistem modelinin üretimi, sistem içerisinde hangi malzemeler ile proses yapılacağı ve işlem parametre ile sonuçlar incelenmiştir. Ayrıca kaplama kademeleri incelenmiş ve benzer prosesler ile mukayeselere yer verilmiştir. Çalışma sonunda Şekil 5.2'de görülen fırın modeli geliştirilmiştir.

Bu cihaz, gözlemlene için saydam duvarlara elektrolitik banyo ile beraber sahiptir. MAO prosesi oda sıcaklığında seyreltik ve ekolojik olarak güvenli elektrot içerisinde vuku bulmaktadır. Tipik elektrot sodyum fosfat, sodyum hidroksit ve hidrojen peroksidi 5gr/l'ten az olmak şartıyla konsantre etmektedir.

Düzenekte soğutma sistemi su soğutma ile şekilde görüldüğü üzere musluğa bağlama suretiyle cereyan etmektedir. Bunun yerine motor modifiye edilebilir ve soğutma sistemi otomatik olabilir idi. Böyle bir değişiklik yapılması sonucu etkilemez ama daha avantajlı olmaktadır.

Buna ilave olarak ileride yapılacak çalışmalarda deneylerden elde edilen veriler kullanılarak yapay sinir ağları yöntemiyle prosesin modellenmesi ve otomasyonu proje aşamasındadır.

Bu sayede, prosesteki altlık malzeme üzerinde oluşturulan seramik tabakadaki; kaplama kalınlığı, sertliği, aşınma ve korozyon direnci gibi faktörler, kaplamanın kaliteli olması için istenen değerler arasında oluşturulabilir.

Çalışmada sonuç yukarıdaki sistemi kurulması ve daha sonra da Al alaşım üzerinde Al_2O_3 kaplamaları, bütün derinlikler üzerinde, üniform element konsantrasyonu ile beraber üretilmesidir. Deneysel veriler sonucu MAO kaplamaların eşsiz avantajlarının olduğu, evre dostu ve ekonomik olduğu ve de en önemlisi en mükemmel yüzey kalitesine sahip olduğu ispatlanmıştır.



KAYNAKLAR

[1] ÇELİK, E., SOYKAN, Ş., AVCI, E., “Seramik Kaplanmış Malzemelerin Ekonomikliğinin İncelenmesi”, II. Uluslararası Seramik Kongresi Bildirisi, 2. Cilt, 24-28 Ekim 1994, 419-430.

[2] METALS HANDBOOK “Surface Cleanning, Finishing and Coating”, V.5, 9 Edition ASM, Metals Park, Ohio, 1982.

[3] METALS HANDBOOK “Powder Metallurgy”, V.7, 9 Edition ASM, Metals Park, Ohio, 1982.

[4] SOYKAN, Ş. “Seramik Kaplanmış Malzemelerin Tribolojik Davranışlarının İncelenmesi”, İleri Mekanik Metalurji Seminer Notları, 1995, Adapazarı.

[5] <http://www.arcihyd.com/html/tp/moxi.htm>

[6] E.M. Drobyevski, B.G.Zhukov, B.I.Reznikov, S.I. Rozov, Sov. Phys. Tech. Phys. 22, 148, 1997.

[7] ÇELİK, E., “Seramik Kaplama Teknolojisi”, Lisans Tezi. Sakarya Üni. Müh. Fak. Metalurji Bölümü, 1993, Adapazarı.

[8] GEÇKİNLİ, E. “İleri Teknoloji Malzemeleri”, İTÜ Kimya-Metalurji Fak. İst., 29-255, 1992.

- [9] VAN DE VOORDE, M.H. HOCKING, M.G. VASANTAREE, V. "A Comprehensive Review on the Development of Ceramic Coating for Thermomechanical Applications High Temperature Materials and Processes" V.7, 1986.
- [10] PFENDER, E. Fundamental Studies Associated with the Plasma Spray Process, Thermal Spray: Advances in Coatings Technology, Florida-USA, 1987.
- [11] INGHAM, H.S., SHEPARD, A.P., Metco Flame Spray Handbook, Metco Inc., New York- USA, 1965.
- [12] MATEJKA, D., BENKO, B., Plasma Spraying of Metallic and Ceramic Materials, John Wiley&Sons, West Sussex-ENGLAND, 1989.
- [13] SAFOĞLU, R.A. "Malzeme Bilimine Giriş" İTÜ, İSTANBUL, 221-247, 1964.
- [14] THORPE, M.L., Termal Spray Industry, Adv. Mat.&Proc., 50-60, 10/1993.
- [15] EDWARD, I., KUBEL, J.R., Thermal Spraying Technology: from Art to Science, Adv. Mat.&Proc., 69-77, 12/1987.
- [16] FILMER, H.L., Plasma Spray Deposition of Alumina-Based Ceramic Coatings, Ceramic Bulletin, 69, 1955-1958, 12/1990.
- [17] POHL, A., LICHTENAUER, I.M., JAGER, D., WILLBRAND, I., The Microstructural Analysis of VPS-Coatings, Prakt. Metallogr., 31, 338-348, 7/1994.
- [18] STECURA, S., Optimization of the Ni-Cr-Al-Y/ZrO₂-Y₂O₃ Thermal Barrier System, Adv. Cer. Mat., 1, 68-76, 1986.
- [19] MCPHERSON, R., A Review of Microstructure and Properties of Plasma Sprayed Ceramic Coatings, Surf.&Coat. Tech., 39/40, 173-181, 1989.

[20] ÜSTEL, F., ÇELİK, E., SOYKAN, Ş., AVCI, E., “Seramik Kaplamaların Yapışma Mukavemetinin İncelenmesi”, VIII. Uluslararası Met. ve Malz. Kongresi, İSTANBUL, 366-372, 6/1995.

[21] CHAGNON, P., FAUCHAIS, P., Thermal Spraying of Ceramics, Cer. Int., 10.119-131, 4/1984.

[22] GRUNLING, H.W., Mechanical Properties of Coated Systems, Mat. Sci.&Tech., 88, 177-189, 1987.

[23] BALTING, U., Untersuchung des Eigendehnungsverhaltens Plasmagespritzter Al₂O₃-Schicht-Sustrat-Verbundsystemmit Hilfe der Simulation, Metall., 5/1995.

[24] BECHTLOFF, G., Untersuchung zur Wärmeleitfähigkeit von Thermischen Spritzschichten, Metali, 39, 733-734, 8/1985.

[25] BERNDT, C.C., Mechanical, Thermomechanical and Tribological Applications of Ceramic Coatings, 7th. CIMTEC, World Ceramics Congress, Montecatani-ITALY, 7/1990.

[26] LUNGSCHEJDER, E., Plasmapritzen, Verfahren, Anwendungen, Entvwicklungen, Metall, 47, 3, 230-235, 3/1993.

[27] ÇELİK, E., BÜYÜKKAYA, V., YAŞAR, H., SOYKAN, Ş., Termal Sprey Teknolojisi ve Motorlarda Uygulanması, IV. Ulus. Yanma Semp., Bursa, 1995.

[28] <http://www.dav-techplatingc.com/anodizing.htm>

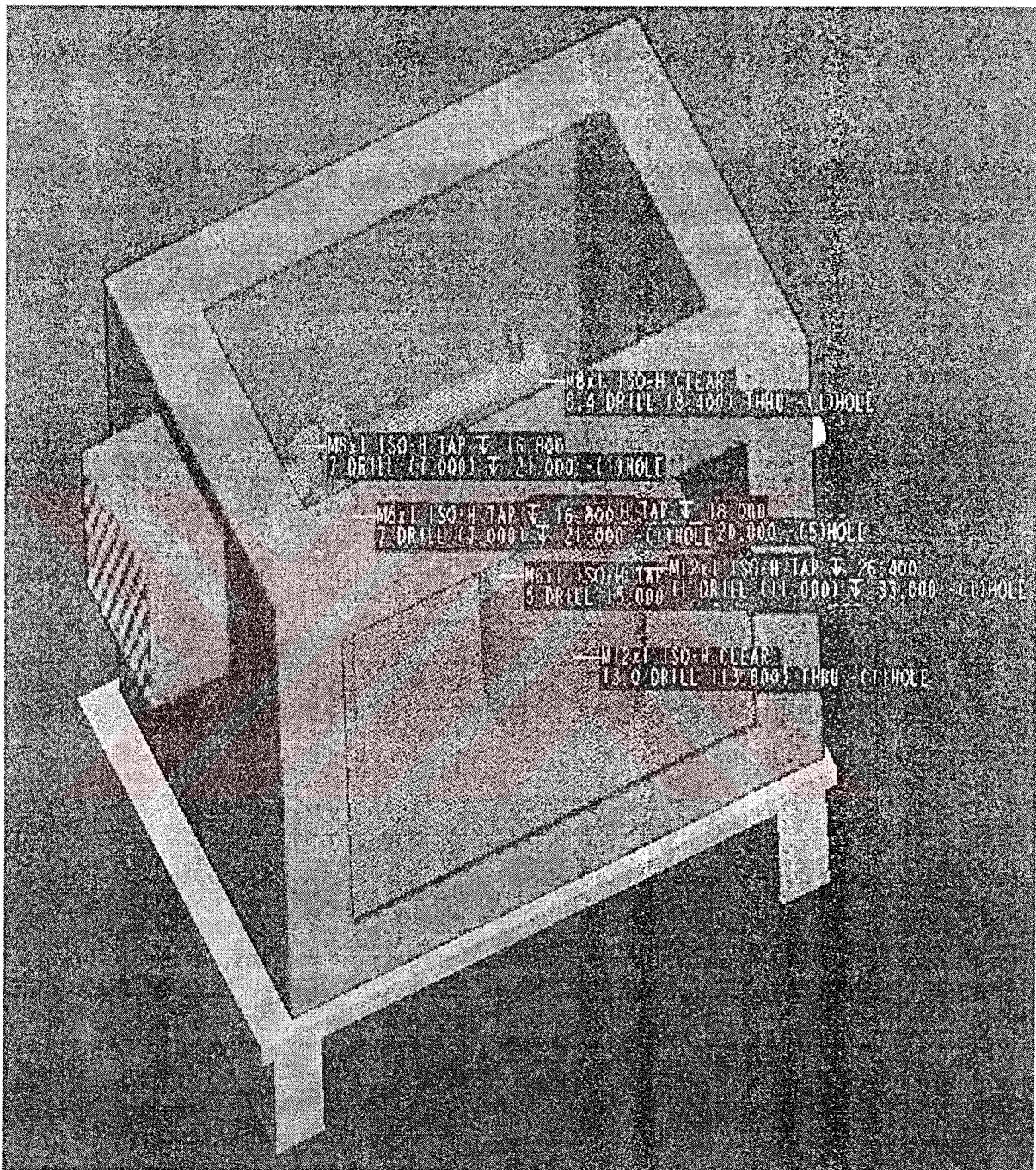
[29] <http://www.angelfire.com/al/aluminum/alyuzeyislem.html>

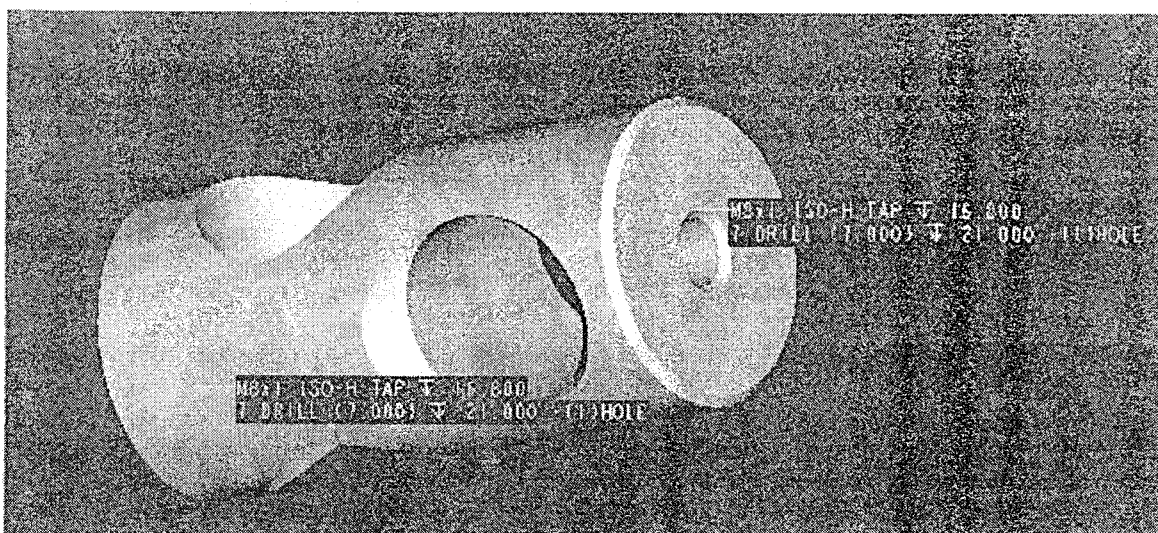
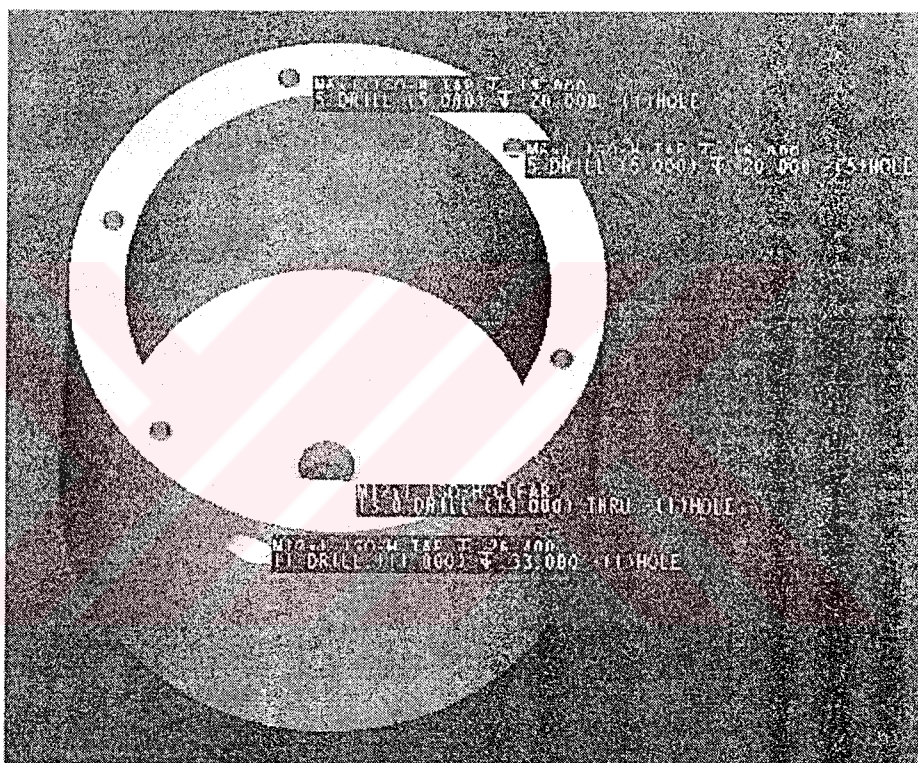
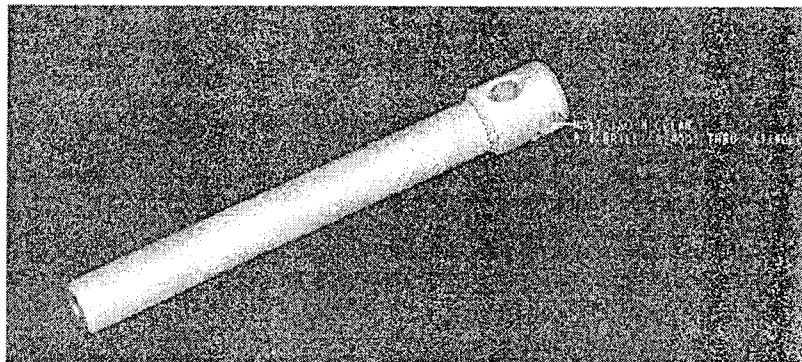
[30] <http://www.dav.tech./aluminum.htm>

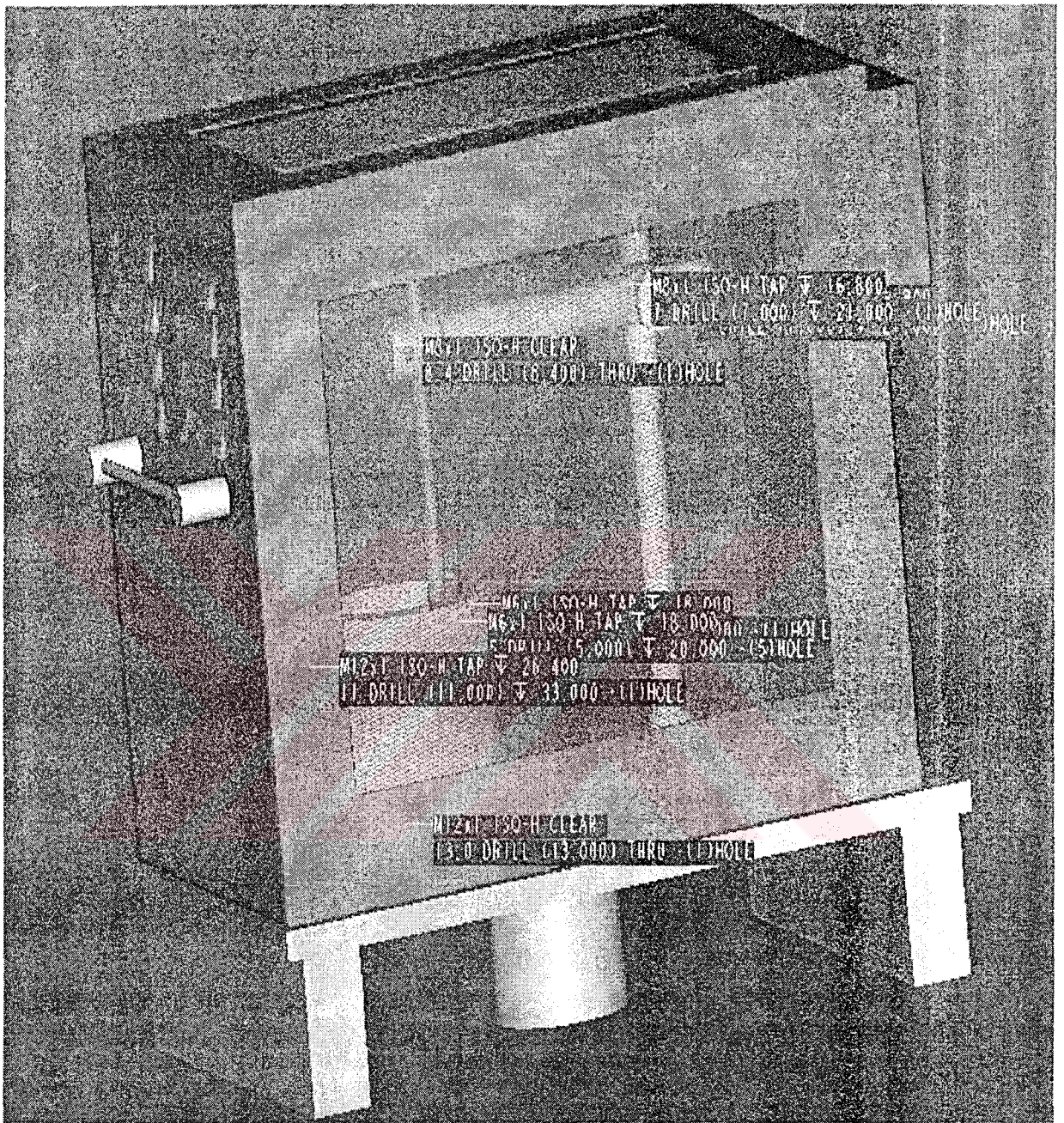
[31] <http://www.theAnodizingProcesses.htm>

- [32] <http://www.ihcorp.com/IHC.Sulf.Anod.htm>
- [33] <http://www.ihcorp.com/IHC.Hard.Anod.htm>
- [34] <http://www.msm.cam.ac.uk>
- [35] <http://www.jobshoptechnology.com/past0111/unique.shtml>
- [36] American Ceramic Society Bulletin, Vol.80, No.4
- [37] <http://www.keronite.com>
- [38] <http://www.microplasmic.com/Products.htm>
- [39] <http://www.microplasmic.com/faqs.htm>
- [40] <http://www.machaon.ru/tetra/harden.htm>
- [41] S.K. SENGUPTA, R.SINGH ve A.K. SRIVASTA, J. Electrochem. Soc. 147 (7), 2209 (1998).
- [42] VICTOR SAMSONOV ve MISHA HITERER, US. Pat. 5, 616, 229, Nisan 1, 1997.
- [43] S.V.KORCOCH. Dr. "Practice of Micro Arc Oxidizing of Workpieces from Titanium and Aluminum Alloys".

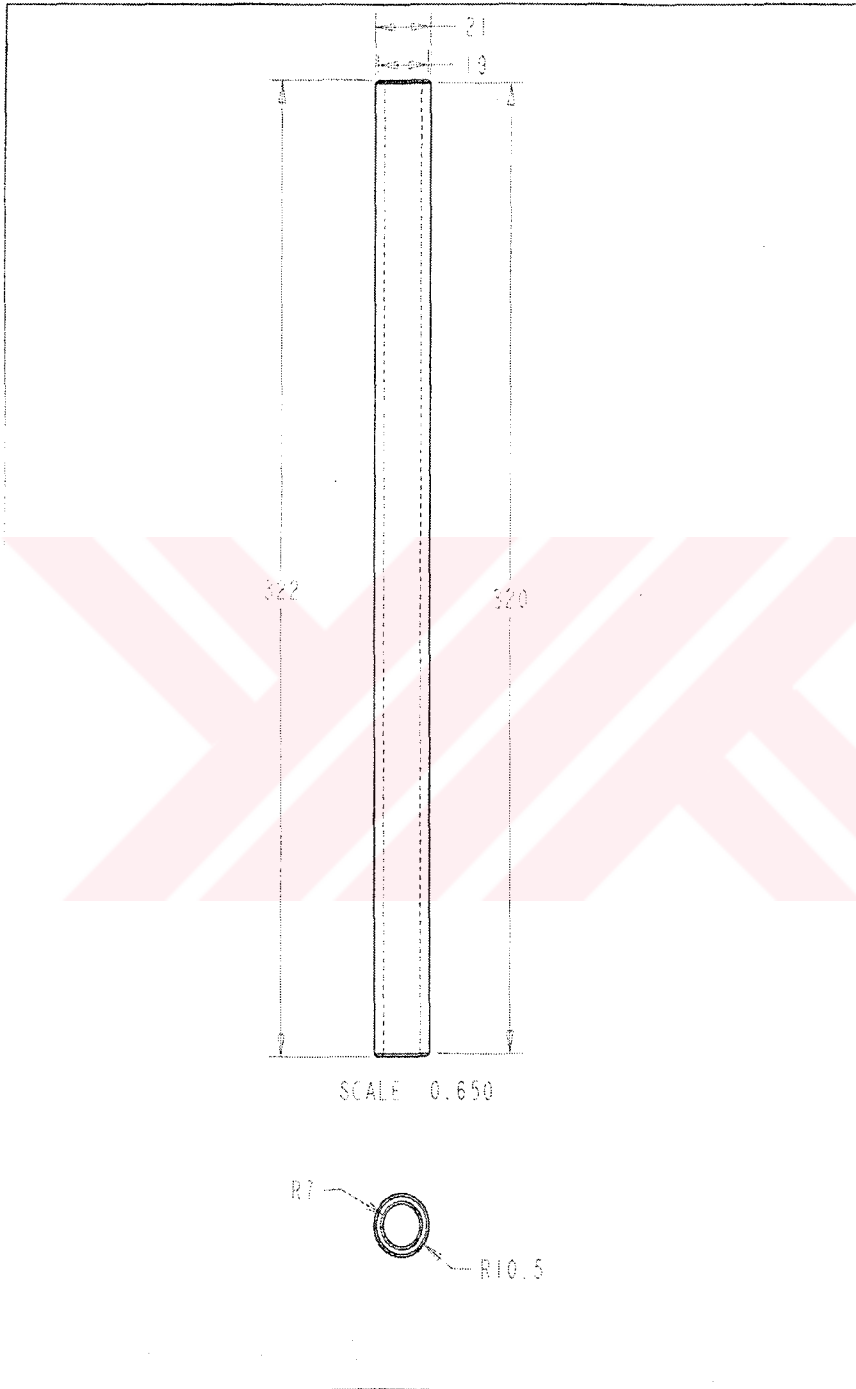
EK-1

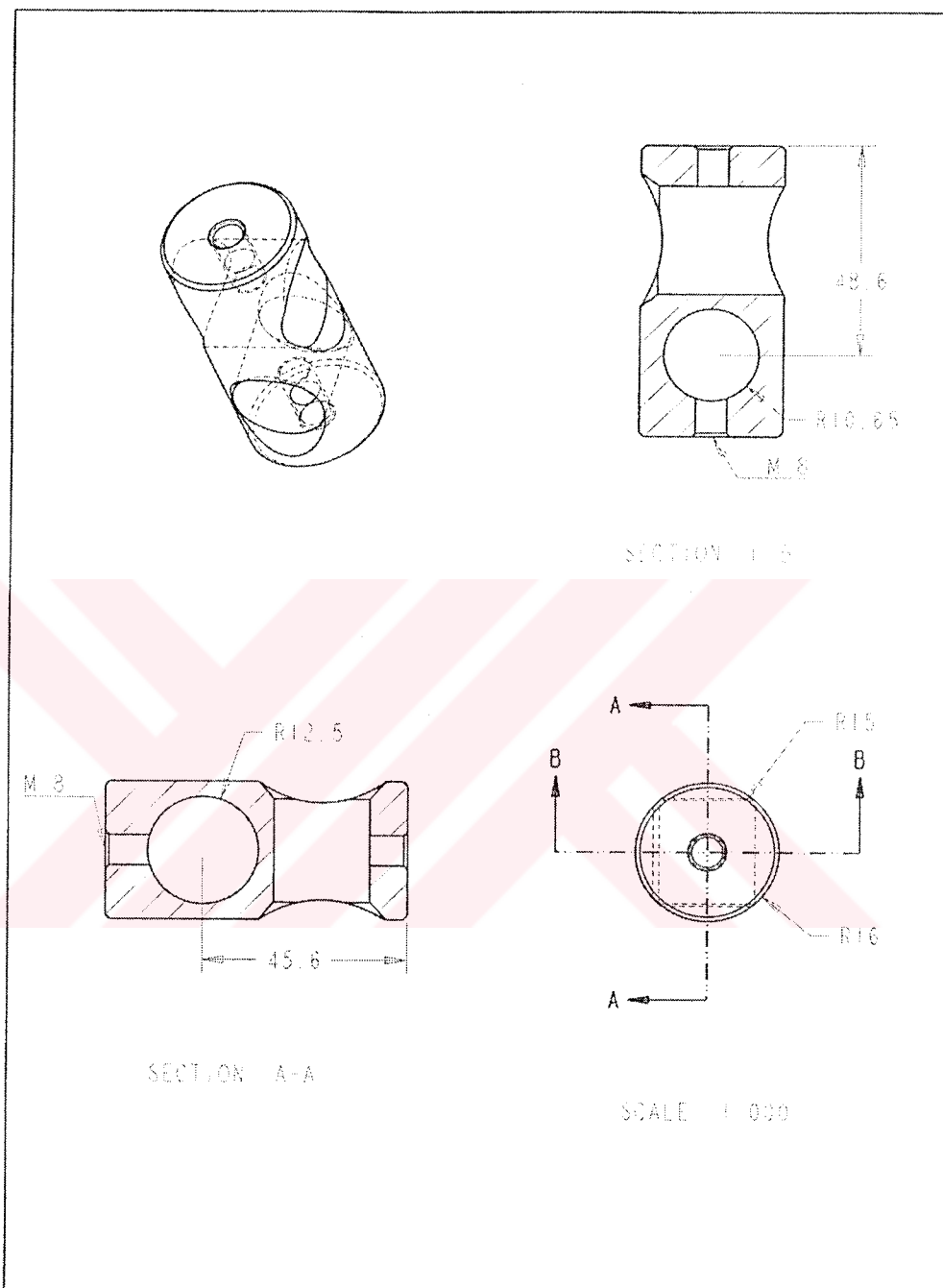


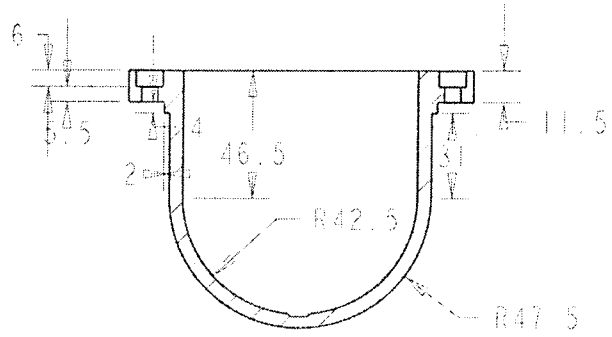




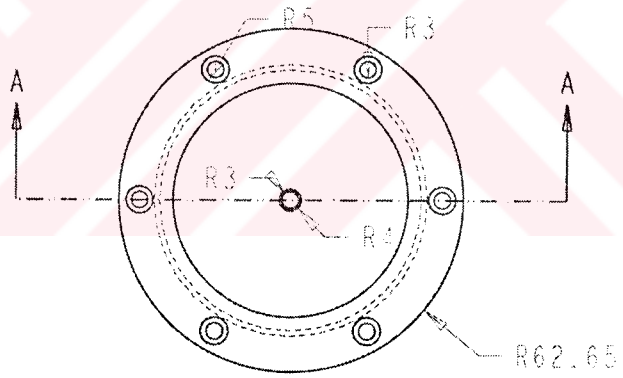
EK-2



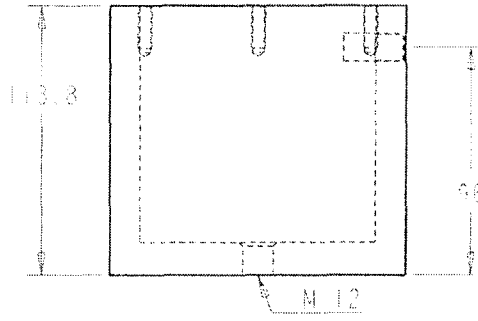




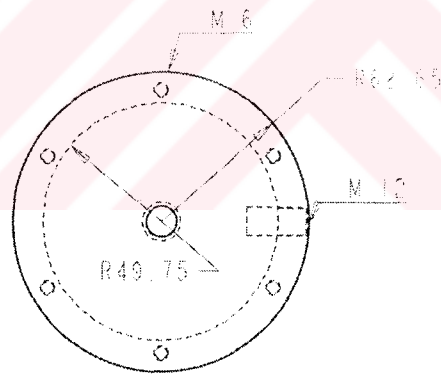
SECTION A-A

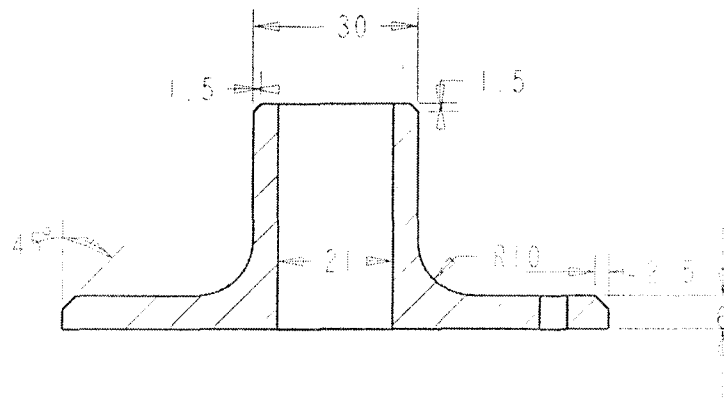


SCALE 0.500

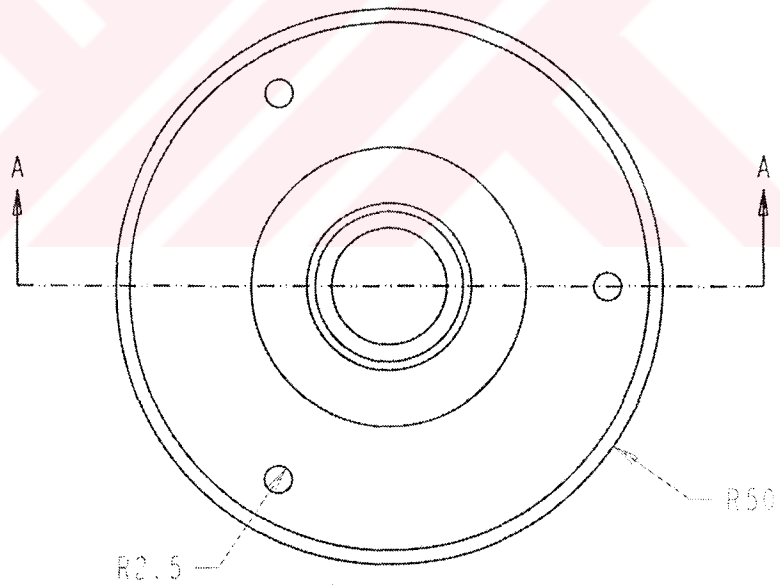


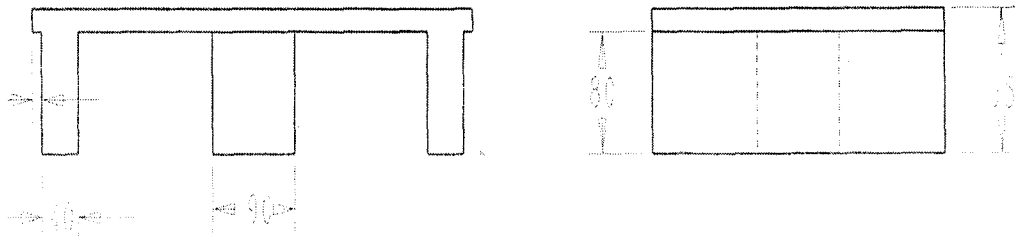
SCALE 0.500



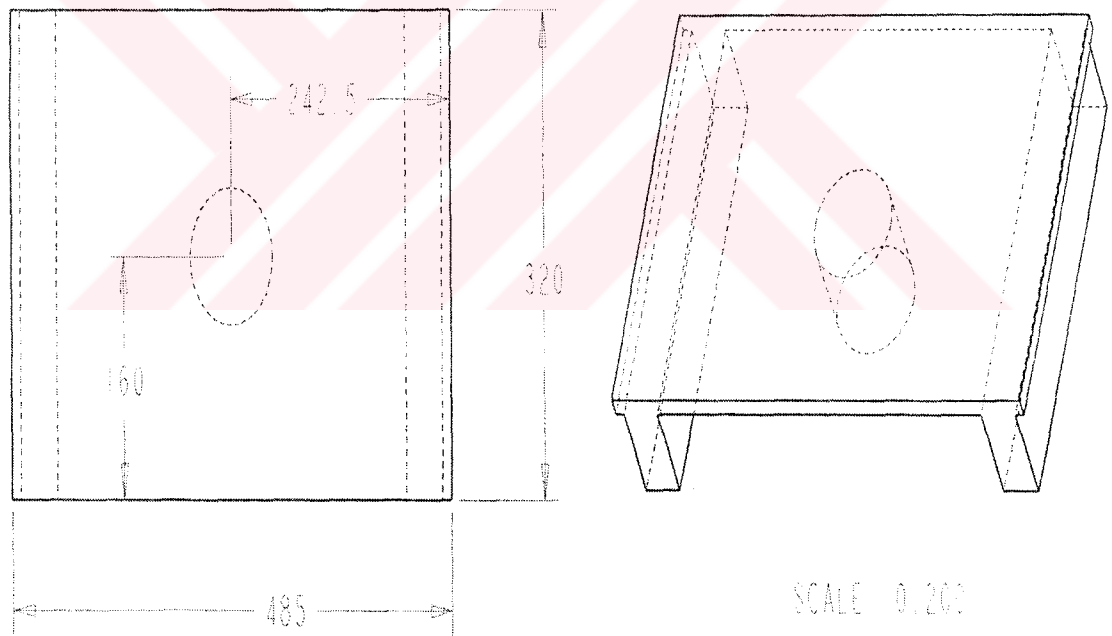


SECTION A-A





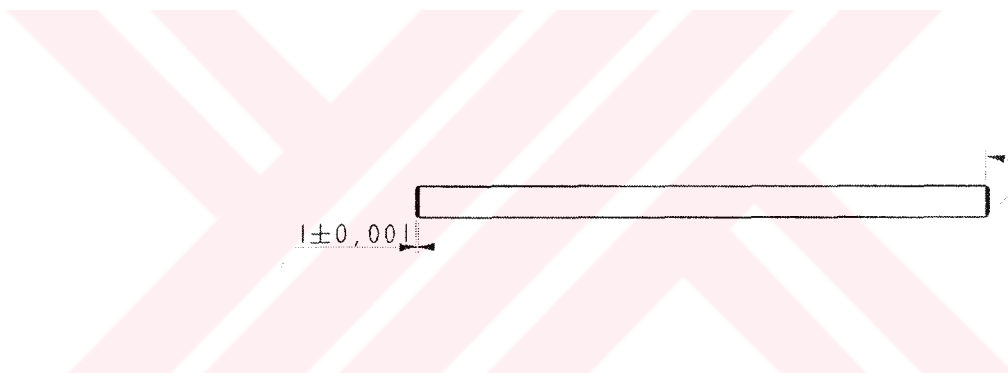
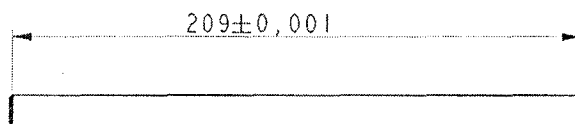
SCALE 0.200



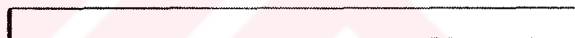
SCALE 0.200

Handwritten text at the bottom of the page, possibly a signature or date, which is mostly illegible.

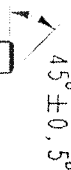
R6±0,001

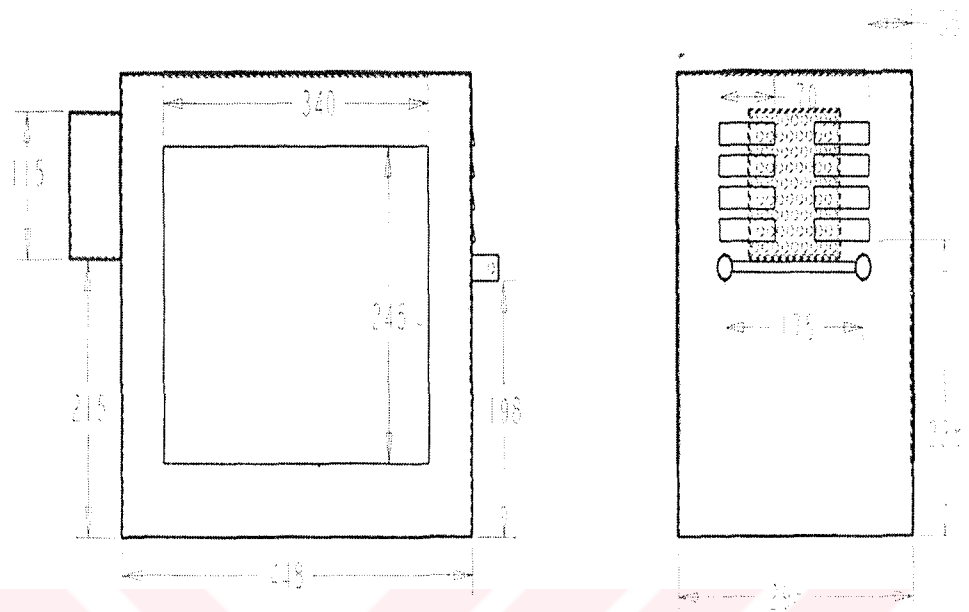


1±0,001

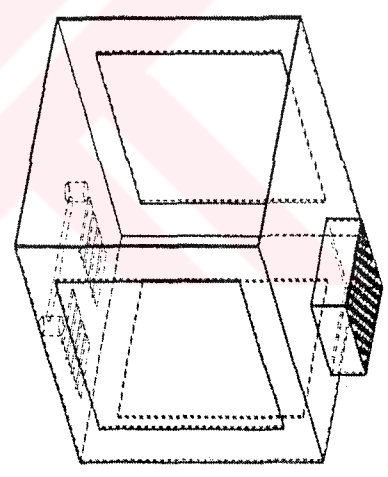
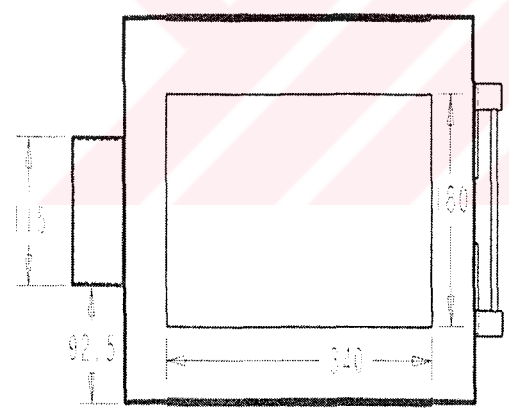


45°±0,5°





SCALE 0.700



SCALE 0.150

ÖZGEÇMİŞ

1978 yılında Ankara'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Ankara'da tamamladı. 1996 yılında Sakarya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümüne girdi. 2000 yılında lisans eğitimini tamamladı. 2001 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Malzeme Dalında yüksek lisans eğitimine başladı. Aynı yıl Sakarya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümüne Araştırma Görevlisi olarak girmeyi hak kazandı. Halen bu göreve devam etmektedir. İleri derecede İngilizce ve Teknik İngilizce, orta derecede Fransızca bilmektedir.