

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇELİKLERİN ELEKTROSPARK
MİKROALAŞIMLANDIRMA
YÖNTEMİYLE KAPLANMASI

Emre MISIRLIOĞLU
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ ve MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

GEBZE
2006

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇELİKLERİN ELEKTROSPARK
MİKROALAŞIMLANDIRMA
YÖNTEMİYLE KAPLANMASI

Emre MISIRLIOĞLU
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ ve MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Prof. Dr. Orhan ŞAHİN

GEBZE
2006

ÖZET

TEZ BAŞLIĞI: Çeliklerin Elektrospark Mikroalaşımlandırma Yöntemiyle Kaplanması

YAZAR ADI: Emre MISIRLIOĞLU

Mekanik ve konstrüksiyon amaçlı kullanılan çelik malzemeler uygulanan kaplamalarla çok daha yüksek korozyon ve aşınma özellikleri gösterebilmektedir. Bu çalışmada çelik numunelere Electro-Spark Deposition (ESD) tekniğiyle titanyum kaplama ve Mikro-Ark Oksidasyon (MAO) tekniğiyle alüminyum oksit kaplama uygulanmıştır.

ESD metodu, metalik malzemelerin yüzeylerine geleneksel yöntemlere kıyasla çok daha kuvvetli olarak bağlanan ve iyi bir yapışma sergileyen kaplamalar yapılmasını sağlayan, kullanılan elektrodun pulslu elektrik akımların oluşturduğu plazma formasyonu vasıtasıyla yüzeyde biriktirilmesi prensibine dayanan bir mikro-kaynak işlemidir. Bu çalışmada çelik numunelerin yüzeyine ESD tekniği ile Ti kaplanmış ve çeşitli analiz yöntemleriyle kaplama tabakasının incelenmesi gerçekleştirilmiştir. Ayrıca kaplama yapılan numuneler fırında belirli sürelerle tavlansak yüzeydeki oluşumlar incelenmiştir.

ESD metodu ile biriktirilen kaplamanın üzerine ikinci bir koruyucu tabaka olarak korozyona ve aşınmaya direnci yüksek olan alüminyum oksit (Al_2O_3) oluşturmak amacıyla MAO uygulaması yapılmıştır. MAO işlemi, pulslu akımlar kullanılarak elektrolit çözelti içindeki numunenin yüzeyinin belli bir derinliğe kadar çok dayanıklı bir seramik olan Al_2O_3 tabakasına dönüşmesini sağlamıştır.

Kaplama işlemlerinin uygulandığı numunelerden kesit alınarak kaplama kalınlıkları ölçülmüş ve optik görüntüler de alınarak kaplama morfolojisi incelenmiştir. Yapılan analizler sonucunda ESD ve MAO yöntemlerinin birlikte uygulanması durumunda titanyum ve alüminyum oksit katmanlarından oluşan yaklaşık olarak 40µm kalınlığa sahip seramik bazlı bir koruyucu tabaka elde edildiği belirlenmiştir.

SUMMARY

TITLE OF THE THESIS: Coating of Steel by Electrospark Microalloying

AUTHOR: Emre MISIRLIOĞLU

Coating methods provide better corrosion and erosion resistant surfaces on steel parts. In this study, titanium is deposited by Electro-Spark Deposition (ESD) technique and aluminum oxide is formed on the surface of steel samples by Micro-Arc Oxidation method.

ESD is a micro welding process applied by an electrode using pulsed electric currents, thus depositing coating material on the surface of the substrate. It ensures a metallurgically bonded and stronger coating layer than any conventional technique. In this work, Ti is deposited on the surface of the steel samples by ESD application and the coating layer is analyzed by several methods. Also, coated samples are annealed in the furnace for different time periods and the formations on the surface are investigated.

In order to transform the outer layer of the ESD coating to aluminum oxide (Al_2O_3), which has superior corrosion and erosion resistance and to obtain a second protective film, MAO is applied on the samples. This process that uses pulsed currents provided a resistant Al_2O_3 layer formation on the sample parts put in the electrolyte solution.

Coating thickness is determined on the cross-sections of the coated samples and surface morphology is investigated by optical viewing. The result of these studies has shown that, a ceramic-based protective coating having approximately 40 μm thickness formed of titanium and aluminum oxide layers is obtained on the surface of the steel with successive operation of ESD and MAO processes.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca yardımını, bilgisini ve desteğini esirgemeyen kıymetli hocam Mühendislik Fakültesi Dekanı, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölüm Başkanı danışmanım Sayın Prof. Dr. Orhan ŞAHİN'e teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca ESD ve MAO konularındaki geniş bilgi birikimini ve tecrübelerini paylaştığı için Prof. Dr. Alexander RIBALKO'ya, tüm yardımlarından dolayı Arş. Gör. Kemal KORKMAZ hocama ve laboratuvar çalışmalarındaki katkılarından dolayı Uzman teknisyen Ahmet NAZIM ve Adem ŞEN'e tüm içtenliğimle teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
TABLOLAR DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ	1
1.1. Electro-Spark Deposition (ESD) Kaplama Metodu	1
1.1.1. İşlemin Tarihçesi	1
1.1.2. ESD Sistemi ve Uygulanması	2
1.1.3. ESD Kaplama İşlemi ve Karakteristikleri	4
1.1.4. ESD'nin Sağladığı Avantajlar	6
1.1.5. ESD Kaplama Yönteminin Kullanım Alanları	7
1.2. Mikro-Ark Oksidasyon (MAO) Yöntemi	7
1.2.1. Tarihçe	8
1.2.2. MAO Sistemi ve Çalışma Mekanizması	8
1.2.3. MAO İşleminin Avantajları	10
1.2.4. MAO Sisteminin Kullanım Alanları	11
2. DENEYSEL UYGULAMA ve BULGULAR	12
2.1. Kaplama Numunelerinin Hazırlanması	12
2.2. ESD Metoduyla Kaplama İşlemi	12
2.3. Tavlama İşlemi	13
2.4. MAO Tekniği ile Yüzey Kaplaması Uygulanması	14
2.5. Optik Mikroskopta Kaplama Kalınlığı Ölçümü	16
2.6. X-Ray Difraktometre Analizleri	17
2.7. SEM Analizleri	28
3. SONUÇLARIN YORUMLANMASI	34
3.1. ESD ile Ti Kaplama ve Fırınlama İşlemi	34
3.2. ESD ile Ti Kaplama ve MAO İşlemi	35
KAYNAKLAR	37
ÖZGEÇMİŞ	38

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1 – ESD sistemi şeması	3
1.2 – ESD ekipmanı (puls-akım üretici ve aplikatör)	4
1.3 – Elle yapılan bir ESD kaplama uygulaması	4
1.4 – Mikro-ark oksidasyon sistemi	9
2.1 – 10x10x10 mm’lik çelik numune	12
2.2 – ESD İşleminde Uygulanan Akım Pulsarı Grafiği	13
2.3 – ESD ile Ti kaplanan ve 25 dk fırınlanan numunenin kesitinin optik mikroskop görüntüsü	16
2.4 – ESD ile Ti kaplanan ve 6 saat fırınlanan numunenin yüzeyinden alınan optik mikroskop görüntüsü	17
2.5 - Kaplamasız Çelik altlık numunenin X-Ray grafiği	19
2.6 - ESD ile tek yüzeyi Ti kaplama yapılmış çelik numunenin X-Ray grafiği	20
2.7 - ESD ile tüm yüzeyleri Ti kaplanmış çelik numunenin X-Ray grafiği	21
2.8 - 900 °C / 2 saat Tavlanmış numunenin X-Ray grafiği	22
2.9 - 900 °C / 4 saat Tavlanmış numunenin X-Ray grafiği	23
2.10 - 900 °C / 6 saat Tavlanmış numunenin X-Ray grafiği	24
2.11 - 900 °C / 10dk Tavlanmış numunenin X-Ray grafiği	25
2.12 - 900 °C / 25dk Tavlanmış numunenin X-Ray grafiği	26
2.13 - MAO ile kaplama yapılmış numunenin X-Ray grafiği	27
2.14 – ESD tekniğiyle Ti kaplanmış olan numunenin SEM ile alınmış yüzey morfolojisi görüntüsü	28
2.15 – ESD tekniğiyle Ti kaplanmış olan numunenin kesitinin SEM görüntüsü üzerinden yapılan kaplama kalınlığı ölçümü	29
2.16 – ESD tekniğiyle Ti kaplanmış olan numunenin SEM/EDX analizi	30
2.17 – MAO uygulanmış olan Ti kaplı numunenin SEM ile alınmış yüzey morfolojisi görüntüsü	30
2.18 – MAO uygulanmış olan Ti kaplı numunenin kesitinin SEM görüntüsü üzerinde yapılan kaplama kalınlığı ölçümü	31
2.19 – MAO uygulanmış olan Ti kaplı numunenin line-EDX görüntüsü	32
2.20 – MAO uygulanmış olan Ti kaplı numunenin SEM/EDX analizi	33

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
1.1 – Mikro-ark oksidasyonu tekniğinin kullanım alanları	11
2.1 – Tüm numunelerin X-Ray Analizi Sonuçları	18
2.2 – ESD tekniğiyle Ti kaplanmış olan numunenin SEM/EDX Analizi Oransal Sonuçları	29
2.3 – MAO uygulanmış olan Ti kaplı numunenin SEM/EDX Analizi Oransal Sonuçları	32

1. GİRİŞ

1.1. Electro-Spark Deposition (ESD) Kaplama Metodu

Günümüzde mühendislik malzemesi ihtiyaçlarını karşılayabilmenin en iyi yollarından biri sertlik, aşınma direnci, yüksek sıcaklık mukavemeti ve korozyon direnci gibi özelliklerin geliştirilmesine olanak veren yüzey kaplama uygulamalarıdır. Bu konuda en çok umut veren yöntemlerden biri de electro-spark deposition (ESD) kaplama yöntemidir. ESD temel olarak kısa süreli, yüksek akım değerine sahip elektrik pulsarı kullanılarak elektrot malzemesinin metalik bir altlık malzemesinin yüzeyine kaynatılmasını (biriktirilmesini) sağlayan mikro-kaynak işlemidir. Kullanılan elektrot malzemesi elektrik iletkeni olmalı ve oluşan elektrik arkının etkisiyle eriyebilmelidir. Elektrik devresi tarafından sağlanan kısa süreli ve yüksek akım değerine sahip her akım sonucu oluşan ark elektrodu eriterek altlık malzemesinin üzerine düşmesini ve bu çevrimin belirli aralıklarla tekrarlanmasıyla malzemenin yüzeyinin kaplanmasını sağlar. İşlem ark-kaynağı metoduyla oldukça benzer olmakla birlikte, elektrik pulsalarının arasındaki bekleme periyotları sonucunda oluşan toplam ısının çok az olmasıyla farklılık gösterir [1-3].

1.1.1. İşlemin Tarihçesi

Elektrik arkının yüzey özellikleri üzerindeki etkisi konusundaki en eski çalışma 1924 yılında Rawdon (U.S. Bureau of Standards) tarafından yapılmıştır. Rawdon, demir üzerine benzer bir elektrot kullanılarak ark uygulanması sonucu sertliğinin oldukça arttığını keşfetmiş, daha sonra bunun sebebinin kısa süreli ark uygulaması sonucunda hızlı şekilde soğuyan demirin martenzite dönüşmesi olduğunu göstermiştir [1].

1943'te Lazarenko elektrik arklarıyla metal işleme metodları üzerinde çalışmalar yapmış ve electro-spark tekniğinin temellerini atmıştır. Elektrik arklarının metaller üzerindeki etkisinin keşfedilmesinden sonra pek çok alanda uygulanmıştır.

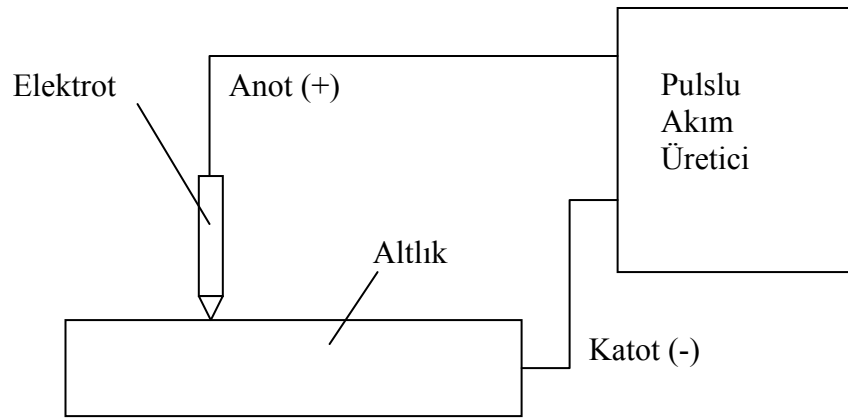
1957 yılında da Welsh, çeliklerin yüzeylerinde sürtünme sonucunda oluşan ısı etkileri elektrik arkları uygulayarak simüle etmeye çalışırken Rawdon'un gözlemlediğine benzer bir fenomenle karşılaşmıştır. Welsh ilerleyen çalışmalarında arkin oluştuğu ortamın yüzey sertliğini etkileyebildiğini, nitrojen ve oksijen gibi elementlerin absorbe edilmesinin yüzey sertliğine önemli ölçüde katkı sağlayabildiğini göstermiştir. Welsh'in ve diğer araştırmacıların yaptığı çalışmalarda çeliğin tungsten karbür veya tungsten karbür – titanyum karbür elektrotlarla kaplanması durumunda diğer kaplama yöntemlerine göre 6 ila 30 kat daha yüksek aşınma direnci elde edilebilmiştir [1].

ESD yöntemi konusundaki ilk çalışmaların büyük çoğunluğu S.S.C.B. tarafından yürütülmüş olup neredeyse 1940'lı yıllara kadar uzanmaktadır. Birçok Sovyet yayınında ESD kaplama metodunun aşınmaya maruz kalan pek çok parçanın (torna takımları, matkap uçları, kalıplar, türbin bıçakları, kam milleri gibi) kaplama yapılarak ömrünün uzatılmasında ve aşınan kısımlarının tamir edilmesinde kullanılan yaygın bir metot olduğundan bahsedilmektedir.

S.S.C.B.'de yaygın olarak kullanılan ESD batıda özellikle Johnson'un 1974'de yaptığı çalışmalara kadar kısıtlı olarak uygulanmıştır. Johnson deneylerinde ESD kaplamalarının A.B.D.'deki nükleer reaktörlerde yüksek sıcaklık ve aşınma direnci gerektiren alanlarda geniş bir uygulama alanı olduğunu göstermiştir. 1990'ların başından itibaren de ESD kaplama uygulamaları artan bir ilgiyle umut veren bir yüzey işlem tekniği olarak daha çok yaygınlaşmaktadır.

1.1.2. ESD Ünitesi ve Uygulanması

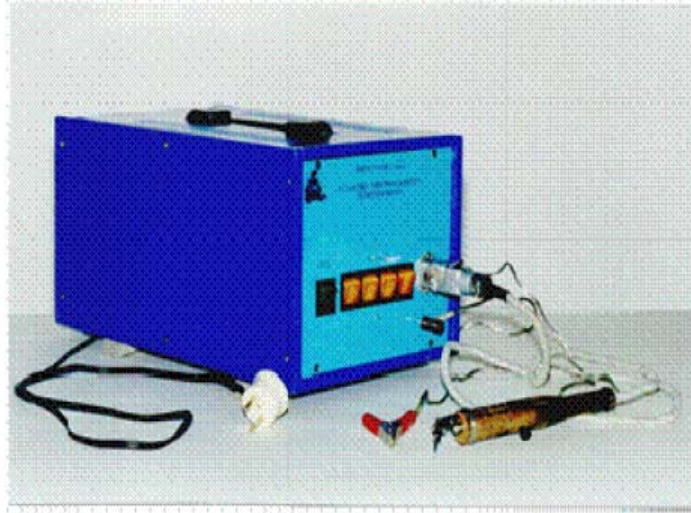
ESD sistemi ekipmanları elektrik pulsları üreten bir güç kaynağı ve elektrotu tutarken vibrasyon da sağlayan bir aplikatörden oluşur (Şekil 1.1). Sistemde altlık (iş parçası) katot, elektrot ise anot olarak bağlanır.



Şekil 1.1 – ESD sistemi şeması

Puls üretici üzerindeki bir seri kapasitörde biriken elektrik enerjisi, elektrot altlığa temas ederken milisaniyeler içinde boşalır. Boşalan bu enerji elektrot ve altlık arasındaki boşlukta arklar meydana getirir ve sıcaklığın binlerce santigrat dereceye yükselmesine yol açar, ki böylece bu hatlar üzerinde plazma kanalları oluştururlar. Plazmanın meydana getirdiği yüksek sıcaklık ve ani genişlemeden kaynaklanan vakum etkisiyle neredeyse eriyik hale gelmiş olan elektrot malzemesi (anot) yerçekiminin de yardımıyla altlık üzerine çekilerek sıvılaşmış bölgeye çarpar. Transfer olan kütlenin altlık üzerindeki sıvılaşmış bölgeyle karışması sonucu alaşımlama gerçekleşmiş olur. Çevrim sonunda altlık yüzeyinde anlık olarak alaşımlanan kısım katılaşır ve kaplama işlemi çevrimin tekrarlanmasıyla devam eder [4, 5]. Kaplama uygulamasında elektrotun altlığa yapışmasını önlemek için aplikatör vibrasyon yapar (pnömatik veya elektriksel tahrik ile). Elektrot hareketi kendi eksenini etrafında dönme şeklinde de olabilir. Vibrasyonun veya dönme hareketinin frekansı / hızı kaplamanın pürüzlülüğünü etkiler. Genel olarak yüksek frekanslarda ve düşük güçlerde nispeten daha düzgün kaplama yüzeyleri elde edilebilir.

ESD ekipmanı (Şekil 1.2) nispeten ucuz olup, portatif bir yapıya sahiptir. Bu sayede kolayca taşınabilir ve kurulabilir.



Şekil 1.2 – ESD ekipmanı (puls-akım üretici ve aplikatör)

Kaplama gerçekleştirilirken aplikatör ve ona bağlı olan elektrot (genellikle birkaç mm çapındadır) kaplama yapılacak altlığın yüzeyinde hareket ettirilerek kaplamanın yüzeyde birikmesi sağlanır. Bu hareket elle yapılabileceği gibi (Şekil 1.3) günümüzde servo kontrollü sistemler ile otomatik olarak da gerçekleştirilebilmektedir. Otomatik sistemler kaplamanın yüzey üzerinde daha düzgün ve eşit yapılmasını sağlayarak aynı zamanda ESD parametrelerinin de (kaplama kalınlığı, kütle transfer oranı gibi) kontrol edilmesine olanak sağlar.



Şekil 1.3 – Elle yapılan bir ESD kaplama uygulaması

1.1.3. ESD Kaplama İşlemi ve Karakteristikleri

Kaplama sırasında pulslar halinde uygulanan yüksek elektrik akımı, altlık ve elektrot arasındaki küçük boşluktan geçerken temas bölgesini eritecek kadar yüksek bir ısı ortaya çıkmasına yol açar. Kısa sürede yükselen sıcaklığın etkisiyle elektrot ve

altlığın kontak kesitlerinde lokal erimeler ve buharlaşmalar meydana gelir. Ancak uygulanan akımın çok kısa süreli olması sebebiyle (mikrosaniyeler mertebesinde) kütle transferi oldukça hızlı gerçekleşerek altlık yüzeyindeki lokal alaşımlama tamamlanır ve ani soğuma gerçekleşir. Bunda her bir arkın arasındaki zamanın, arkın uygulanma zamanına oranla çok daha fazla olmasının da önemli rolü vardır. Böylece altlığa geçen ısıнын dağılmasına zaman tanınmış olur. Ayrıca altlığın sıcaklığında neredeyse hiçbir değişimin olmaması, ısıdan etkilenen bölgenin (heat affected zone - HAZ) minimize edilmesini sağlar [2]. Parçaya geçen toplam ısı miktarı çok düşük olduğundan ve boyutlarının buna kıyasla büyük olmasından dolayı parçanın metalurjik ve fiziksel açıdan etkilenmesi ihmal edilecek düzeydedir [1, 5, 6]. Diğer bir deyişle parçanın kaplama tabakası dışındaki kısımlarında mikro-yapıda herhangi bir değişiklik gerçekleşmez.

Alaşım bölgesinin oldukça hızlı ısı kaybetmesi (soğuması) sonucunda kaplamada yüksek yoğunluk ve dayanıma sahip küçük taneli bir yapı oluşur. Bu da ESD kaplamaların mükemmel yapışma özelliklerini, altlıkla metalurjik bir bağ oluşturmasını ve neticede iyi düzeyde aşınma ve korozyon direnci göstermesini sağlar [2].

Arkın gerçekleşmesini sağlayan dielektrik ortam (hava, argon vb.) sayesinde enerjinin boşaldığı kesitteki plazma da elektrot ve altlık arasında iyonize bir kanal oluşturarak boşalan akımı sürdürür. ESD işleminin gerçekleştiği ortam gazı kütle transferi mekanizmasını etkiler. Hava ve nitrojen gibi gazlar yüksek termal iletkenliğe sahip bir plazma oluşturarak damlacık şeklinde kütle transferine yol açarlar. Bu durumda elektrodun ucunda erimiş damlacıklar oluşur ve plazmanın ivmelendirmesiyle altlığa düşer. Eriyik damlacıklar yüzeye çarptıktan sonra dağılarak ve saçılarak pürüzlü ve kalın bir kaplama yüzeyinin oluşmasına yol açar [1]. Ancak ark ortamında kullanılan argon gazı kolayca iyonize olarak ve nispeten düşük termal iletkenliğe sahip bir plazma oluşturarak eriyik metalin ince partiküller halinde yüzeye doğru spreyleneceğini sağlar. Sprey şeklinde gerçekleşen kütle transferi, damlacık şeklinde gerçekleşen kütle transferine göre daha pürüzsüz ve düzgün yayılmış bir kaplama tabakası meydana getirir.

Kütle transferinin ilk tabakaları elektrot ve altlığın ilk önce erimiş ve daha sonra katılaşmış olan karışımından oluşur. Kütle transferi tabaka tabaka devam ettikçe kaplama bölgesinin kimyasal kompozisyonu elektrodun kimyasal kompozisyonuna ulaşır ki bu koruyucu kaplama oluşumunun tamamlandığını gösterir [5].

1.1.4. ESD'nin Sağladığı Avantajlar

ESD kaplama yönteminin avantajları şu şekilde sıralanabilir [7, 8]:

- İşlem sonucunda metalurjik bağlarla yapışmış bir kaplama tabakası elde edilir
- Düşük ısı girdisi sebebiyle malzemedeki fiziksel çarpılmalar ve metalurjik değişimler ortadan kalkar. Çok ince olan kaplama tabakası dışındaki ana malzemenin sıcaklığı işlem esnasında bile değişmez, ortam sıcaklığında kalır
- Kaplama yüzeyindeki yüksek soğuma hızı ile amorf yapılar oluşabilmektedir
- Neredeyse hiçbir iş parçası hazırlığına ve yüzey finişine gerek olmamaktadır
- İşlem tekrarlanabilir olup, kolayca kumanda edilebilmektedir
- Operatörler kolayca eğitilebilir
- ESD ekipmanı portatif olup kolayca taşınır ve kurulabilir
- Karmaşık şekilli yüzeylere uygulanabilir
- Neredeyse tüm iletken malzemeler metalik bir yüzeyin üzerine kaplanabilir
- Kaplamalar lokal olarak çok yüksek sıcaklıklarda gerçekleştiğinden yüzeye metalurjik bağ ile oldukça iyi bir yapışma göstererek son derece tatminkar aşınma direnci sağlarlar
- Kaplama sayesinde malzemenin yüksek yük altındaki sürtünme özelliklerinde iyileşme sağlanır
- Kaplamalar yüksek sıcaklıklarda çok iyi derecede aşınma ve korozyon dayanımı sergiler
- Çeşitli kalınlık ve kompozisyonlarda kaplamalar oluşturulabilir

- Kaplama işlemi özel atmosferik şartlar hazırlanmasını gerektirmez
- İşlem sırasında çevreye zararlı atıklar ortaya çıkmaz
- Kullanıcı açısından tehlikeli ve zararlı unsurlar içermez

1.1.5. ESD Kaplama Yönteminin Kullanım Alanları

ESD kaplama yönteminin uygulama alanları aşağıdaki şekilde özetlenebilir [7, 8];

- Nükleer, fosil ve jeotermal enerji uygulamaları
- Yüksek sıcaklık türbini kaplamaları
- Freze ve matkap ucu gibi kesici takım uygulamaları
- Yüksek aşınma direnci gerektiren tarım ve tekstil sanayi uygulamaları
- Yüksek sıcaklık sensörleri
- Modern spor ekipmanları
- Kalıp tamir ve kaplama uygulamaları
- Endüstriyel bıçak ve kesici ekipmanlar
- Medikal uygulamalar (dental aletler ve implantlar)
- Otomotiv endüstrisi
- Uçak sanayii ve uygulamaları
- Çeşitli tamir ve dolgu uygulamaları (boru, valf parçaları vs.)

1.2. Mikro-Ark Oksidasyon (MAO) Yöntemi

Mikro-ark oksidasyon (literatürde plasma electrolytic oxidation, spark anodisation, micro-arc discharge oxidation şeklinde de isimlendirilir) tekniği, metallerin yüzey modifikasyonu amacıyla kullanılan bir elektro-kimyasal yüzey işlemidir. Temel olarak anodik oksidasyon (eloksal) yöntemine benzer ancak daha yüksek potansiyel farkları (voltaj) kullanıldığından MAO tekniğinde yüzeyde elektrik deşarjları oluşur. Potansiyel farkı kritik bir seviyeyi geçtiğinde plazma deşarj şartları sağlanmış olur ve anot yüzeyinde birçok açıdan çok iyi özelliklere sahip oksit-bazlı katmanlar oluşur, ki bu özellikler klasik anodik oksidasyon teknikleriyle elde edilememektedir [9].

Mikro-ark oksidasyonu tekniğinde elde edilen kaplama, iş parçasının orijinal malzemesinin kendi oksidine dönüştürülmüş şeklidir. Bu yöntem kaplama malzemesinin yüzeyde biriktirilmesiyle değil, ana malzemenin dönüşümüyle gerçekleştirildiğinden yüzeye mükemmel seviyede yapışma özelliğine sahiptir. Bu oksit tabakası sayesinde altlık malzemesinden çok daha iyi seviyede aşınma, korozyon, sürtünme, elektrik ve ısıl özelliklere sahip bir kaplama elde edilmiş olur.

Geliştirilen malzeme yüzey özellikleri sayesinde MAO tekniği genel olarak tekstil makinelerinin komponentleri, uçak ve uzay sanayii ekipmanları, mühendislik ekipmanları ve biyomedikal cihazların parçalarında kullanılabilmektedir [10]. Özel olarak alüminyum, titanyum, niyobyum, zirkonyum, magnezyum ve alaşımlarının yüzeylerinin oksidasyonu için uygun bir yöntemdir.

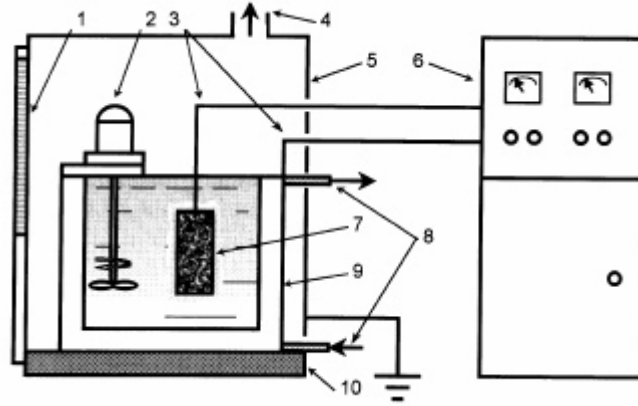
1.2.1. Tarihçe

Elektrolizin temellerini oluşturan deşarj fenomeni neredeyse bir asır önce Sluginov tarafından keşfedilmiş ve üzerinde daha detaylı olarak 1930’larda Günterschultze ve Betz tarafından çalışılmıştır. Ancak pratik yararları ancak 1960’larda McNiell ve Gruss’un Nb içeren bir elektrolitte anot olarak kullandıkları kadmiyum üzerine ark deşarjı tekniği uygulayarak kadmiyum niyobat kapladıkları zaman alınabilmektedir. 1970’ler boyunca ark deşarjı altında alüminyum anodun oksitlenmesi konusunda Markov tarafından da çalışmalar ve geliştirmeler yapılmıştır. Daha sonra 1980’lerde Rusya’da Snezhko ve ekibi çeşitli metaller üzerinde yüzeylerinin oksidasyonu tekniği ve bu teknikten daha fazla faydalanabilme imkanları konusunda daha derinlemesine çalışmalar yapmışlardır [11].

1.2.2. MAO Sistemi ve Çalışma Mekanizması

Mikro-ark oksidasyonu uygulanacak olan parça içi elektrolitik sıvı doldurulmuş olan tanka konulur. İş parçası güç kaynağına bağlanarak elektro-kimyasal sistemin içinde elektrotlardan biri (anot) olması sağlanır. Elektrik akımın diğer ucu ise genellikle paslanmaz çelikten yapılan tank gövdesidir. Elektrolitik sıvı çözeltisinin kompozisyonu ise uygulanacak değişik tipteki kaplamalar için farklılık

gösterebilir. Aşağıdaki şekilde MAO sisteminin temel elemanları görülmektedir (Şekil 1.4). Bu örnek sistemdeki elemanlar pencere (1), karıştırıcı (2), elektrik bağlantıları (3), havalandırma (4), topraklanmış kasa (5), güç ünitesi (6), iş parçası (7), tank soğutma suyu (8), tank (9) ve yalıtkan taban tabakasıdır (10).



Şekil 1.4 – Mikro-ark oksidasyon sistemi [11]

Sistemin güç kaynağı parça yüzeyindeki mikro-ark ve plazma oluşumu için gereken elektrik enerjisini sağlar. Ayrıca farklı kalınlıklardaki ve kompozisyonlardaki yüzey işlemlerinin uygulanabilmesine imkan veren bir güç kontrol paneli vardır. İçinde elektrolitik çözelti sıvısının bulunduğu tankın genellikle çözeltinin belirli bir sıcaklık aralığında tutulabilmesi amacıyla soğutma ünitesi çıkışları bulunur. İletken olan tank gövdesi izolasyon özelliğine sahip bir tabana yerleştirilerek sistem yalıtılmış olur. Tankın içinde işlem esnasında elektrolitik çözeltinin sirkülasyonunu sağlayan bir karıştırıcı (mikser) bulunur. Ayrıca teçhizatın üzerinde elektro-kimyasal işlemler gerçekleşirken ortaya çıkan gaz ve buharın ortamdan uzaklaştırılmasını sağlayan havalandırma (ventilasyon) ünitesi bulunur.

Sisteme enerji verilerek işlem başladığında ilk olarak uygun elektrolitik çözelti içindeki iş parçasının yüzeyinde ince bir yalıtkan oksit katmanı (filmi) oluşur. Voltaj belirli bir kritik seviyenin üzerine çıktığında, oksit katmanının dielektrik direnci kırılır ve bu da yüzey üzerindeki çeşitli noktalarda ark deşarjları olarak ortaya çıkar.

Mikro-ark oksidasyonun gerçekleşmesi üç ana adımda gözlemlenebilir. İlk adımda, yüzeydeki oksit katmanın düşük iletkenliğe sahip çeşitli bölgelerinde dielektrik kararlılığın kaybolmasıyla deşarj kanalları oluşur. Bu bölgelerdeki

malzeme meydana gelen elektron bombardımanı sonucunda ısınarak sıcaklığı binlerce derece artar. Oluşan kuvvetli elektrik alanı yüzünden anyonik elementler kanalın içine doğru çekilirler. Bu sırada yüksek sıcaklıktaki metal / alaşım elementleri eriyik halde oluşan plazma kanalında okside olurlar. İkinci olarak, okside olan parçacıklar kanaldan elektrodun kaplama yüzeyine ulaşır ve bu noktadaki kaplama kalınlığını artırmış olur. Son adımda ise deşarj kanalı soğur ve reaksiyon ürünleri parçanın duvarında birikir. Tüm bu işlemler kaplama yüzeyi boyunca çeşitli farklı noktalarda defalarca tekrar eder ve kaplamanın / yüzey dönüşümünün artmasını sağlar.

MAO tekniği çok-faktörlü bir işlem olduğundan kaplamanın kalitesi elektrolit ve alaşımın kompozisyonu, elektrolitin sıcaklığı, işlem süresi ve voltaj gibi parametrelerle kontrol edilebilir.

1.2.3. MAO İşleminin Avantajları

Mikro-ark oksidasyon tekniği parçanın yüzeyine çok iyi derecede yapışmış olan bir oksit tabakası oluşumuna imkan verdiği için özellikle yüzeyin mekanik ve kimyasal davranışlarında iyi derecede gelişmeler sağlar. Tekniğin avantajları şu şekilde sıralanabilir [12, 13];

- Geleneksel anodizasyon teknikleriyle kaplanması zor olan alaşımlarda uygulanabilir
- Yüksek kalınlığa sahip kaplamalar elde edilebilir (300 μm 'ye kadar)
- Yüzeyin işlem öncesinde ve sonrasında özel bir şekilde hazırlanması gerekmez
- Fiyatı ucuz ve çevreye zarar vermeyen elektrolit çözeltiler kullanılabilir
- Yüksek sertliğe sahip yüzey özellikleri elde edilebilir
- Her türlü şekle sahip parçanın tüm iç ve dış yüzeylerine uygulanabilir
- Teçhizat ve uygulama oldukça pratik ve kolaydır
- Geleneksel tekniklere göre üretimi yüksek seviyededir (20 kat kadar)

- Düşük kurulum maliyeti
- Çevreyi kirleten atıklar üretmediğinden karmaşık arıtma sistemleri gerekmez

1.2.4. MAO Sisteminin Kullanım Alanları

Mikro-ark oksidasyon tekniği sağladığı avantajlar sayesinde günümüzde pek çok alanda yüzey iyileştirme tekniği olarak kullanılmaktadır. Bu alanlar aşağıdaki tabloda özetlenmiştir (Tablo 1.1) [12].

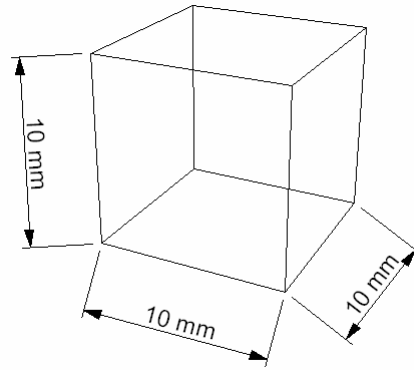
Tablo 1.1 – Mikro-ark oksidasyonu tekniğinin kullanım alanları

Kaplama Tipi	Uygulama Alanı
Aşınma direnci amaçlı	- Silindir-piston üniteleri - Su türbini mil yatakları - Kompresör ekipmanları
Korozyon direnci amaçlı	- Uçak, uzay mekiği, otomobil, motosiklet şasi ve gövde komponentleri - Çeşitli ev aletlerinin ısıtma ve yüzey komponentleri
Sürtünme direnci azaltılması	- Su türbinlerinin ve kompresörlerin rulman elemanları - Elektrikli ütülerin tabanları
Dielektrik	- Kimyasal laser - Voltaj stabilizatörleri

2. DENEYSEL UYGULAMA ve BULGULAR

2.1. Kaplama Numunelerinin Hazırlanması

Kaplama prosesinde kullanılacak numuneler St37 çelik malzemeden, 10x10x10 mm ölçüsünde küp şeklinde kesilerek hazırlanmıştır (Şekil 2.1). 10x10 mm’lik kare kesitli çelik çubuk Struers marka Minitom model hassas disk kesicilerde birer cm uzunluğunda kesilerek 5 adet küp numune elde edilmiştir.



Şekil 2.1 – 10x10x10 mm’lik çelik numune

2.2. ESD Metoduyla Kaplama İşlemi

Çalışmamızdaki amaç çelik üzerinde seramik bazlı bir koruyucu tabaka oluşturmaktır. Bunun için çelik altlık üzerine ESD metoduyla Ti alaşımı kaplanmış ve bu kaplama iki farklı metotla TiO_2 ’e dönüştürülmeye çalışılmıştır. Bu metotlardan bir tanesi kaplanmış numuneyi atmosfer şartlarında $900^{\circ}C$ ‘de tavlamaaktır, diğeri sıvı içerisinde Mikro-Ark Oksidasyonuna tabi tutmaktır.

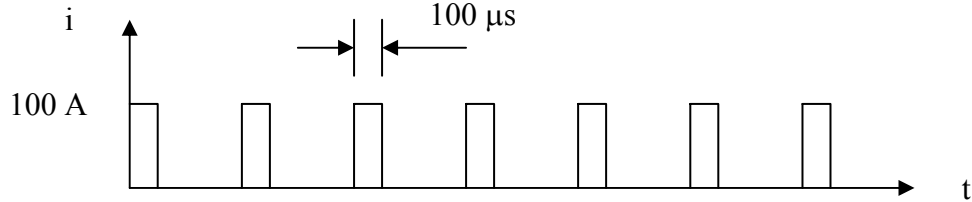
ESD kaplama işlemi taşınabilir bir ESD ünitesi ile gerçekleştirilmiştir. Kaplamada kullanılan elektrotlar %94 Ti ve %6 Al’dan oluşmaktadır.

Kaplama işlemine başlamadan önce küp şeklindeki çelik numune kaplanacak yüzeyi üste gelecek şekilde mengeneyle sıkıştırılmıştır. Mengenenin elektrik devresine bağlı olması sebebiyle çelik numune katot, elektrot ise anot olarak

görevlendirilmiştir. Daha sonra güç ünitesi çalıştırılarak Ti elektrot numunenin yüzeyinde ark oluşumu sağlayacak şekilde yüzey üzerinde elle hareket ettirilmiş ve kaplama uygulanmıştır. İşlem yapılırken elektrot yüzeye bastırılmadan kendi ağırlığına bırakılmış ve aynı zamanda sağa ve sola hareketler ettirilerek yüzey üzerinde gezdirilmiş ve böylece kaplamanın boşluk kalmayacak şekilde oluşması sağlanmıştır.

Ti elektrot ile numunenin sırayla 6 yüzeyinin tümü, kenarlarında boşluk kalmayacak ve kaplama yüzeyleri süreklilik sağlayacak şekilde kaplanmıştır. Her yüzeyin kaplaması tamamlandıktan sonra parça mengeneden sökülmüş ve diğer kaplanacak yüzey üste gelecek şekilde tekrar bağlanarak kaplama en son yüzey de kaplanana kadar her yüzey için aynı şartlarda tekrar edilmiştir.

Yapılan ESD kaplamasında güç kaynağının kontrolünde 100 μ s'lik sürelerle 100 A'lık akım pulsları uygulanmıştır. Uygulanan akım çevrimi kare dalga formundadır (Şekil 2.2).



Şekil 2.2 – ESD İşleminde Uygulanan Akım Pulsları Grafiği

ESD uygulaması sonucunda yüzeyde Ti bazlı bir kaplama elde edildiği ancak TiO_2 oluşmadığı X-Ray analizlerinde tespit edilmiştir (Şekil 2.6, Şekil 2.7).

2.3. Tavlama İşlemi

ESD tekniğiyle Ti kaplanmış çelik numunelerden bir tanesi kaplamanın uygulanmasından sonra 900°C'lik fırında atmosferik şartlarda 2 saat süreyle bekletilerek yüzeyinin TiO_2 'ye dönüştürülmesi planlanmıştır. Tavlama işleminin gerçekleştirilmesi için Carbolite marka 1200 °C yatay/dikey tüp fırın kullanılmıştır.

Numune fırında 2 saat bekletildikten sonra tavlama işlemine ara verilerek fırından çıkarılmış ve yüzeyin X-Ray analizi yapılmıştır. Analizden sonra tekrar fırına konularak 2 saat daha bekletilmiş ve toplam 4 saatlik tavlamanın ardından işleme ara verilerek bir X-Ray analizi daha yapılmıştır. Daha sonra tekrar fırına konulan numune toplam tavlama süresini 6 saat yapacak şekilde 2 saat daha fırında bekletilerek X-Ray analizi alınmıştır. Analizlerde TiO_2 oluşumu tespit edilememiştir. Tavlama sonucunda Fe_2O_3 'ün en kararlı (stable) faz olarak oluştuğu belirlenmiştir. Yüzeyde TiO_2 oluşmamasını, Ti'un 2 saat ve daha uzun sürelerde $900^\circ C$ 'de numune içerisine difüze olmasına bağlayabiliriz.

Titanyumun difüze olmasına fırsat vermeden oksitleyip oksitleyemeyeceğimizi anlamak için bir başka numuneye daha kısa süreli tavlama işlemi uygulanmıştır. ESD ile Ti kaplama yapıldıktan sonra ikinci numune $900^\circ C$ 'de 10 dakika ve toplam 25 dakikayı dolduracak şekilde tavlantıya tabi tutulmuştur. Numune fırına konulduktan 10 dakika sonra çıkarılarak X-Ray analizi yapılmış ve tekrar fırına bırakılarak 15 dakika daha bekletilmiştir. Bu süre sonunda da fırından çıkarılarak X-Ray analizi alınmıştır. Analizlerde numune yüzeyinde TiO_2 oluşumu sağlandığı belirlenmiştir.

Yapılan analizlerin sonuçları Tablo 2.1.'de verilmiştir.

2.4. MAO Tekniği ile Yüzey Kaplaması Uygulanması

Tüm yüzeyleri ESD yöntemiyle Ti kaplanmış olan numunenin atmosfer şartlarında tavlantıya tabi tutulması neticesinde üzerinde seramik bazlı bir koruyucu kaplama elde edilemediğinden dolayı ikinci bir işlemle Ti kaplamanın metal okside dönüşümünü sağlamak için MAO (Mikro-ark oksidasyon) tekniği uygulanmıştır. Uygulamada $0.7 m^3$ 'lük MAO tankı ve elektriksek güç ünitesi olarak da MDO-100 model, 100kW'lık bir sistem kullanılmıştır.

MAO işlemi uygulanmadan önce küp şeklindeki numunenin bir yüzeyinin ortasında parçanın sabitlenmesine ve aynı zamanda elektrik akımının verilebilmesini sağlayacak bağlantının yapılabileceği bir yuva hazırlanmıştır. Bunun için bir delik açılarak içine diş çekilmiştir. MAO cihazının güç kaynağından gelen elektrik

akımının parçaya iletilmesini ve parçanın MAO tankının içinde asılı kalmasını sağlaması amacıyla numuneye bir alüminyum kablo vidalanmıştır. Vida daha önce hazırlanmış olan deliğe takılmıştır. Yalıtkan tabaka kaplı alüminyum kablonun numune ile birleşen kısmının elektrolit sıvıyla temas etmemesi amacıyla üzeri teflon bant ile sıkıca sarılarak yalıtılmıştır.

Tankın içerisinde bulunan ve numune yüzeyinin oksidasyonunu sağlayacak elektrolitik çözeltinin hazırlanması için öncelikle tanka 100 litre saf su konmuştur. Daha sonra bu suyun bir kısmı bir kaba alınarak bu kabın içinde çözeltiye karıştırılacak ilk madde olan toz halindeki Na_3PO_4 katılmıştır. Karışım oranı 1.65g/l olduğundan dolayı 100 litre için 165 g Na_3PO_4 konulmuştur. Bu madde kabın içindeki suda iyice karıştırılarak çözülür. Bu işlem tamamlandıktan sonra karışımın ikinci maddesi olan NaAlO_2 de kaba eklenmiştir. Bu maddenin karışım oranı 8 g/l olduğu için 100 litrelik çözeltiye 800 g NaAlO_2 katılmıştır. Bu madde de daha önce kabın içinde çözülmüş olan Na_3PO_4 ile birlikte iyice karıştırılmıştır. İki madde de kabın içinde çözüldükten sonra tümü MAO tankının içine boşaltılarak saf suyla karışması sağlanmıştır.

Kablonun ucuna vidalanan kaplama yapılacak numunenin, kablonun MAO ünitesi üzerinde bulunan bakır iletken hatlara asılmasıyla çözeltiye tam olarak batması temin edilmiştir.

Tankın havalandırma sistemi ve tankın içindeki elektrolit çözeltinin sıcaklığının belirli bir seviyede tutulmasını sağlayacak olan soğutma sistemi çalıştırılarak sirkülasyon başlatılmıştır.

Güç sistemi çalıştırılarak MAO uygulaması başlatılmıştır. Uygulamada $U_k = 170\text{V}$ (katot voltajı) ve $U_a = 550\text{V}$ (anot voltajı) olarak kullanılmıştır. Seçilen kapasitans değeri numunenin kaplamaya maruz kalacak yüzey alanı mertebesiyle doğru orantılı olarak 50 μF olarak seçilmiştir.

İşlemin uygulama süresi, kaplama ilerleme hızının yaklaşık olarak 0.6 ~ 0.7 $\mu\text{m/dakika}$ olduğu hesaba katılarak belirlenmiştir. Buna göre kaplama 20 dakika

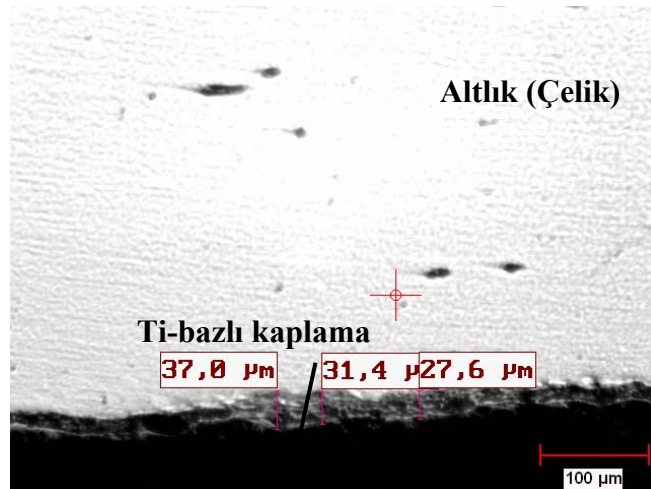
süresince uygulanmış ve numunenin yüzeyi bu süre boyunca mikro-ark oksidasyonuna maruz bırakılmıştır.

İşlem tamamlandıktan sonra enerji kesilerek numune tankın içinden çıkarılmış ve üzerinde vida bağlantısıyla takılı olan kablo sökülülmüştür. Daha sonra kaplama yapılan parça suyla durulanmış ve kurutma makinesiyle kurutulmuştur.

2.5. Optik Mikroskopta Kaplama Kalınlığı Ölçümü

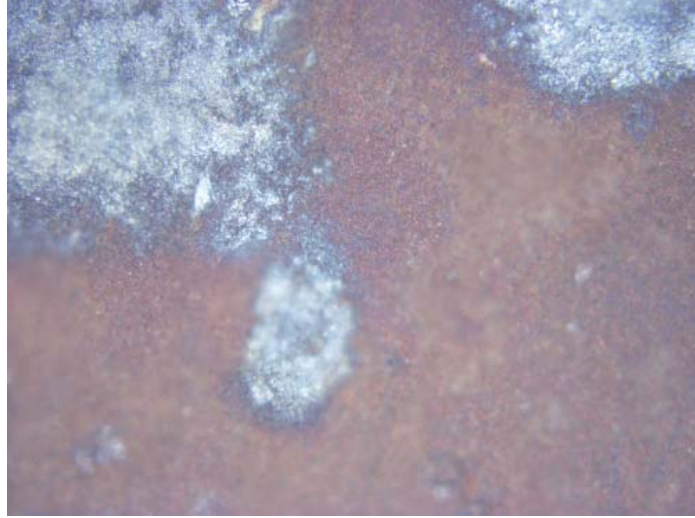
Çelik numunelerden bir tanesi, yüzeyi ESD ile Ti kaplama yapıldıktan ve fırında 25 dakika tavlandıktan sonra hassas disk kesiciyle ikiye kesilerek optik mikroskopta kaplama kalınlığı ölçümü için kesiti alınmıştır. Kesiti alınan numune bakalite oturtularak optik muayeneye hazır hale gelmesi için sırasıyla 320, 500, 800, 1000 ve 1200 gritlik zımparalarla Struers Labopol-5 marka parlatma cihazı kullanılarak parlatılmıştır. Daha sonra 3 μm 'lik pasta ile keçeyle parlatma uygulanmıştır. Numune %5'lik Nital ile dağlanmışır.

Optik analize hazır hale getirilen numune Olympus marka GX-51 model optik mikroskop altında incelenmiştir. Fotoğraflar 100X büyütme oranıyla alınmıştır. Numunenin yüzeyindeki kaplamanın alınan kesit üzerinden incelenmesi sonucunda titanyum bazlı kaplamanın 30-40 μm arasında bir kalınlığa sahip olduğu belirlenmiştir (Şekil.2.3).



Şekil 2.3 – ESD ile Ti kaplanan ve 25 dk tavlanan numunenin kesitinin optik mikroskop görüntüsü

ESD ile Ti tabakası oluşturulmasının ardından 6 saatlik süreyle tavlanan diğer numunenin üst yüzeyinden de meydana gelen oluşumla ilgili fikir vermesi amacıyla optik görüntü alınmıştır. 200X büyütme oranında alınan fotoğraf Şekil 2.4'te verilmiştir.



Şekil 2.4 – ESD ile Ti kaplanan ve 6 saat tavlanan numunenin yüzeyinden alınan optik mikroskop görüntüsü

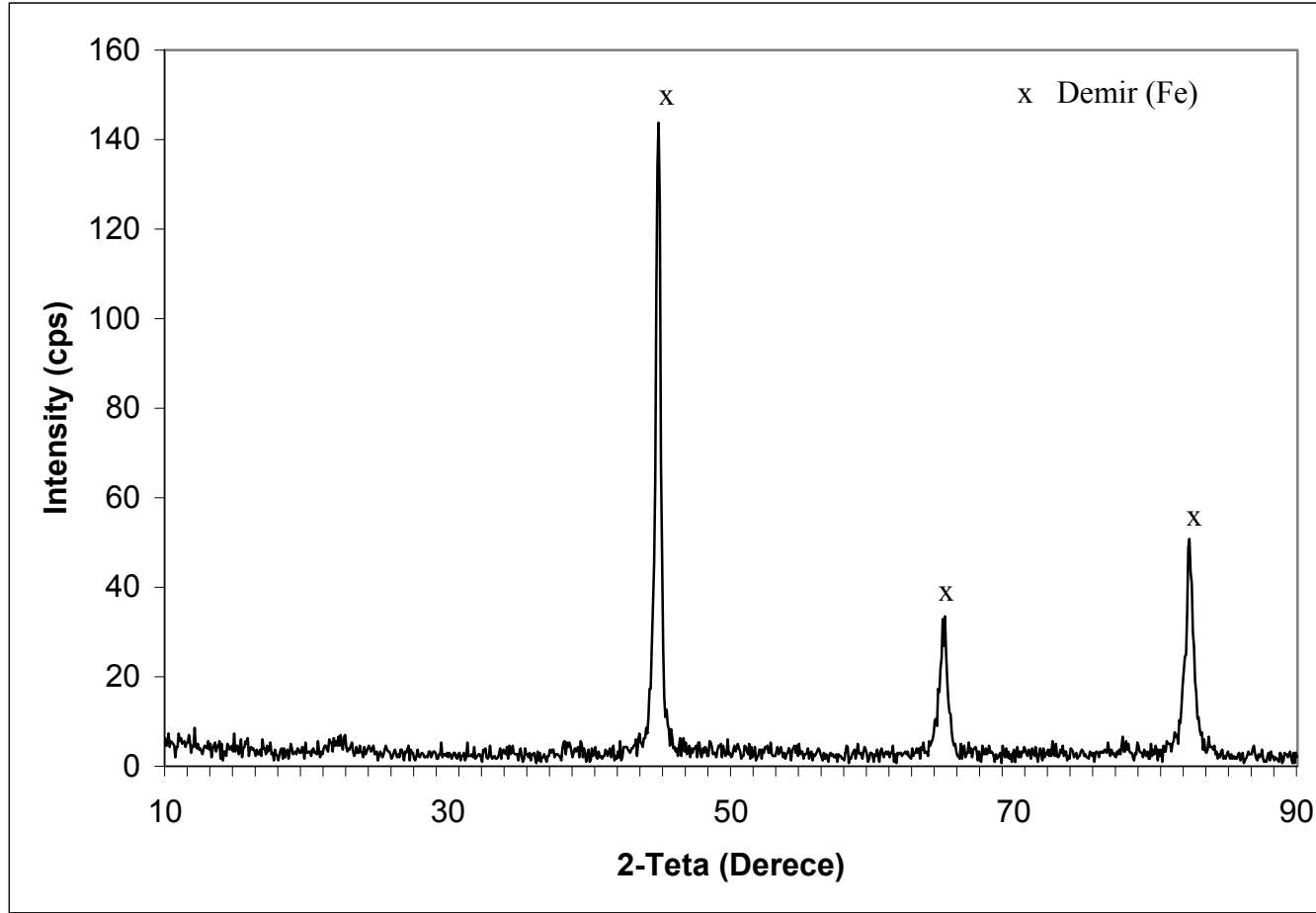
2.6. X-Ray Difraktometre Analizleri

Numunelerin ESD kaplaması uygulanmadan önce, ESD ile Ti kaplama uygulandıktan sonra, tavlama işlemi boyunca belirli aralıklarla ve mikro-ark oksidasyonu tekniğiyle kaplama gerçekleştirildikten sonra X-Ray Difraktometre cihazında analizleri yapılmıştır. Analizler RIGAKU marka D/Max 2200 model, $\text{CuK}\alpha$ radyasyonu kullanan ($1.54050 \text{ \AA}$) ve $40\text{kV} / 40 \text{ mA}$ 'de çalışan bir difraktometre ile yapılmıştır.

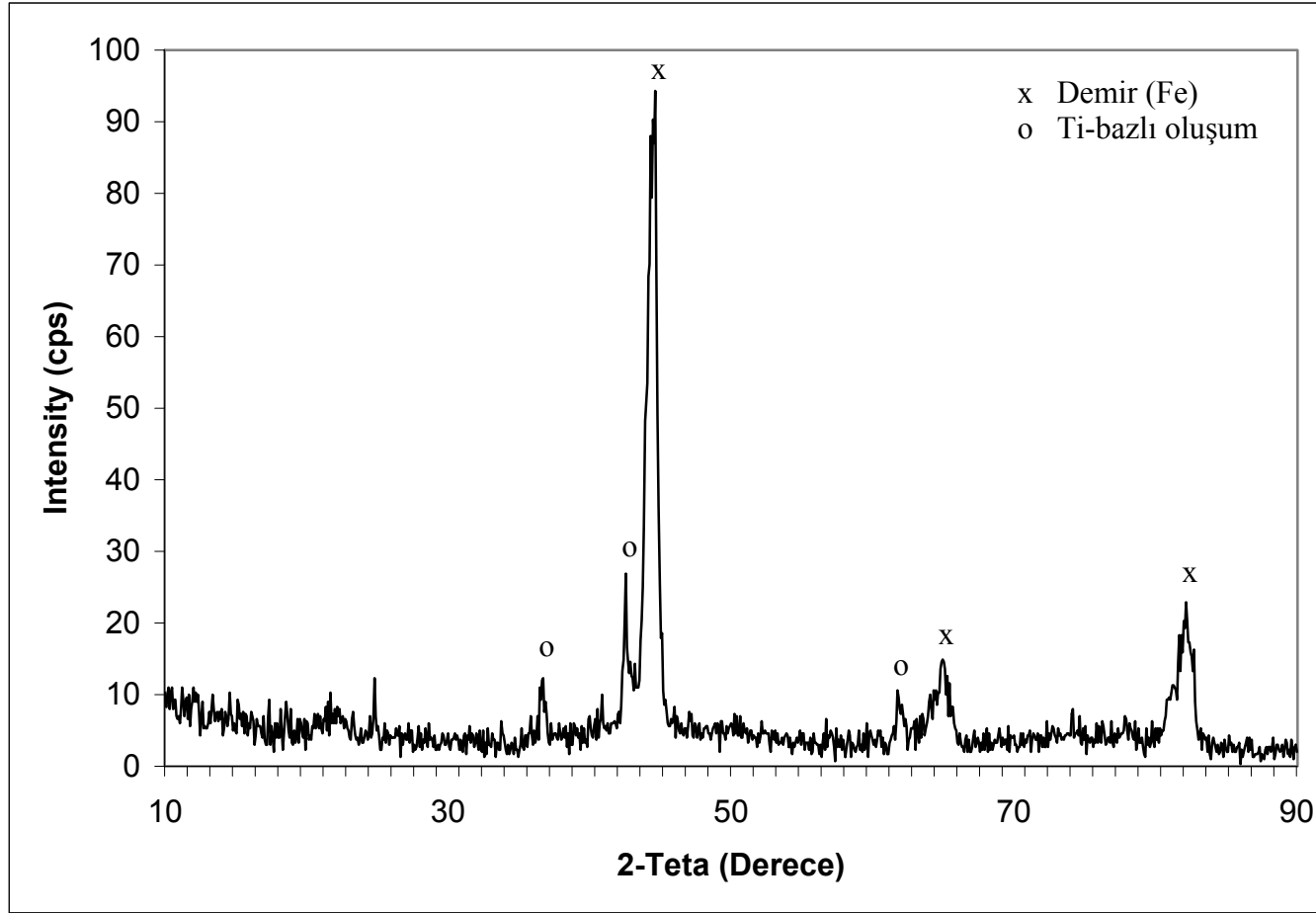
Tüm numuneler için X-Ray Difraktometre analizi sonuçları ve yüzeyde tespit edilen oluşumlar Tablo 2.1'de liste olarak verilmiştir.

Tablo 2.1 – Tüm numunelerin X-Ray Analizi Sonuçları

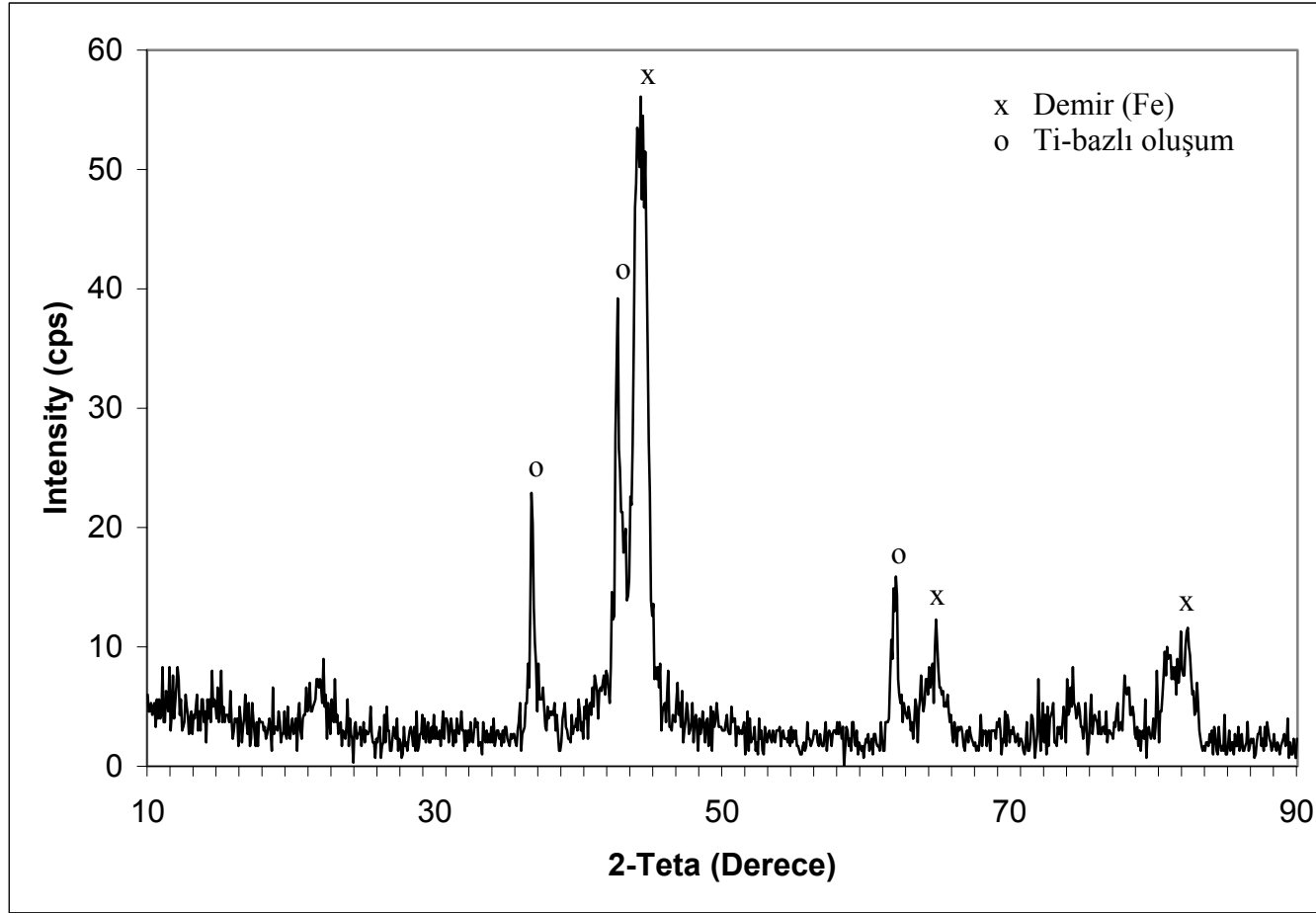
ÖLÇÜM	UYGULAMA	ANALİZ SONUCU
1	Kaplamasız Çelik altlık numune	Fe
2	ESD ile tek yüzey Ti kaplama	Ti-bazlı oluşum ve Fe
3	ESD ile tüm yüzeyler Ti kaplama	Ti-bazlı oluşum ve Fe
4	ESD ile Ti Kaplama 900 °C / 2 saat Tavlanmış	Fe ₂ O ₃ (hematit)
5	ESD ile Ti Kaplama 900 °C / 4 saat Tavlanmış	Fe Fe ₂ O ₃ (hematit) Fe Fe ₂ O ₄ (magnetit)
6	ESD ile Ti Kaplama 900 °C / 6 saat Tavlanmış	Fe Fe ₂ O ₃ (hematit) Fe Fe ₂ O ₄ (magnetit)
7	ESD ile Ti Kaplama 900 °C / 10dk Tavlanmış	Fe Fe ₂ O ₃ (hematit) Fe Fe ₂ O ₄ (magnetite) TiO ₂ (rutil)
8	ESD ile Ti Kaplama 900 °C / 25dk Tavlanmış	Fe Fe ₂ O ₃ (hematit) Fe Fe ₂ O ₄ (magnetite) TiO ₂ (rutil)
9	MAO Kaplama	Al ₂ O ₃ (alüminyum oksit) Al ₂ O ₃ (corondum)



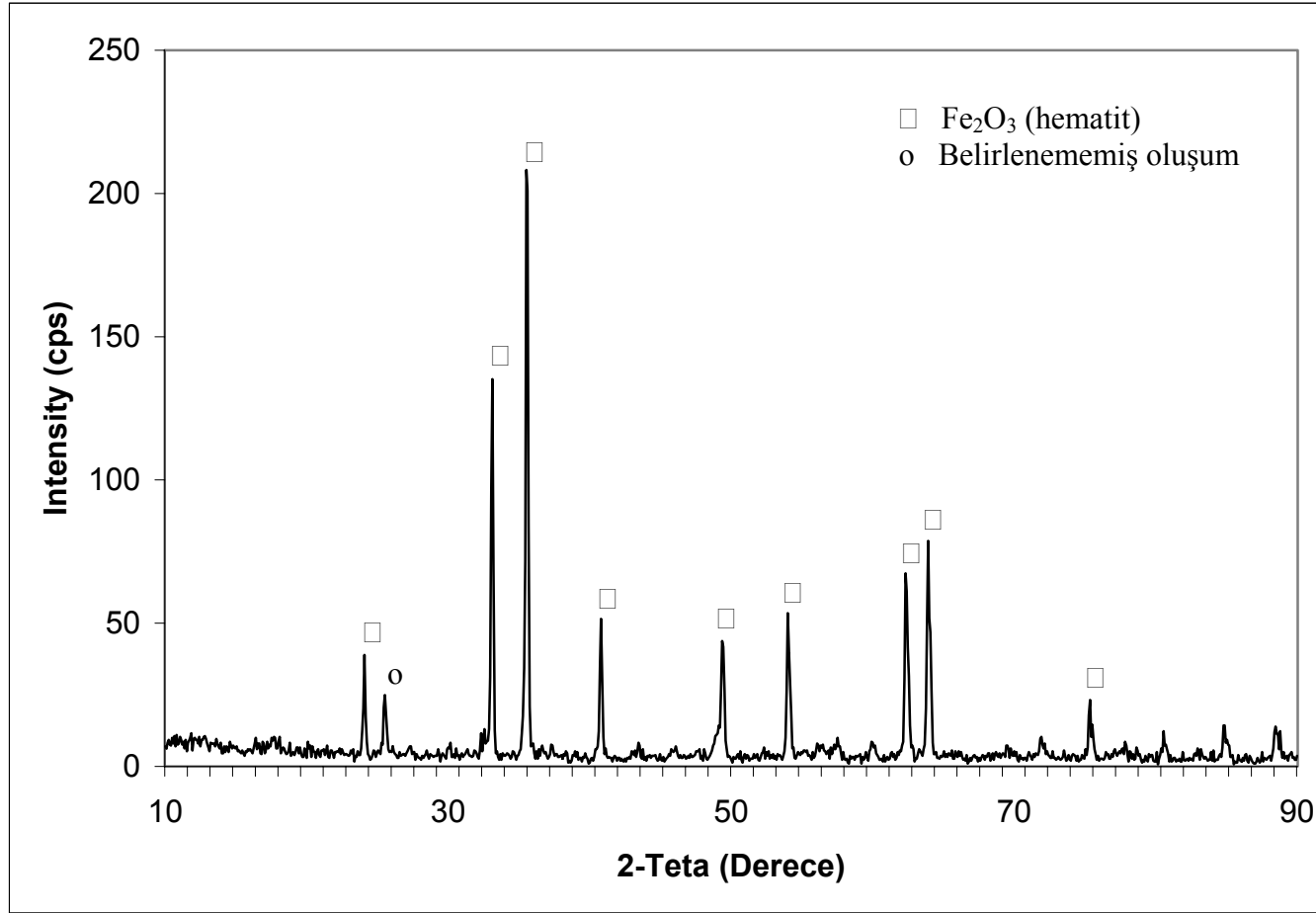
Şekil 2.5 - Kaplamasız Çelik altlık numunenin X-Ray grafiği



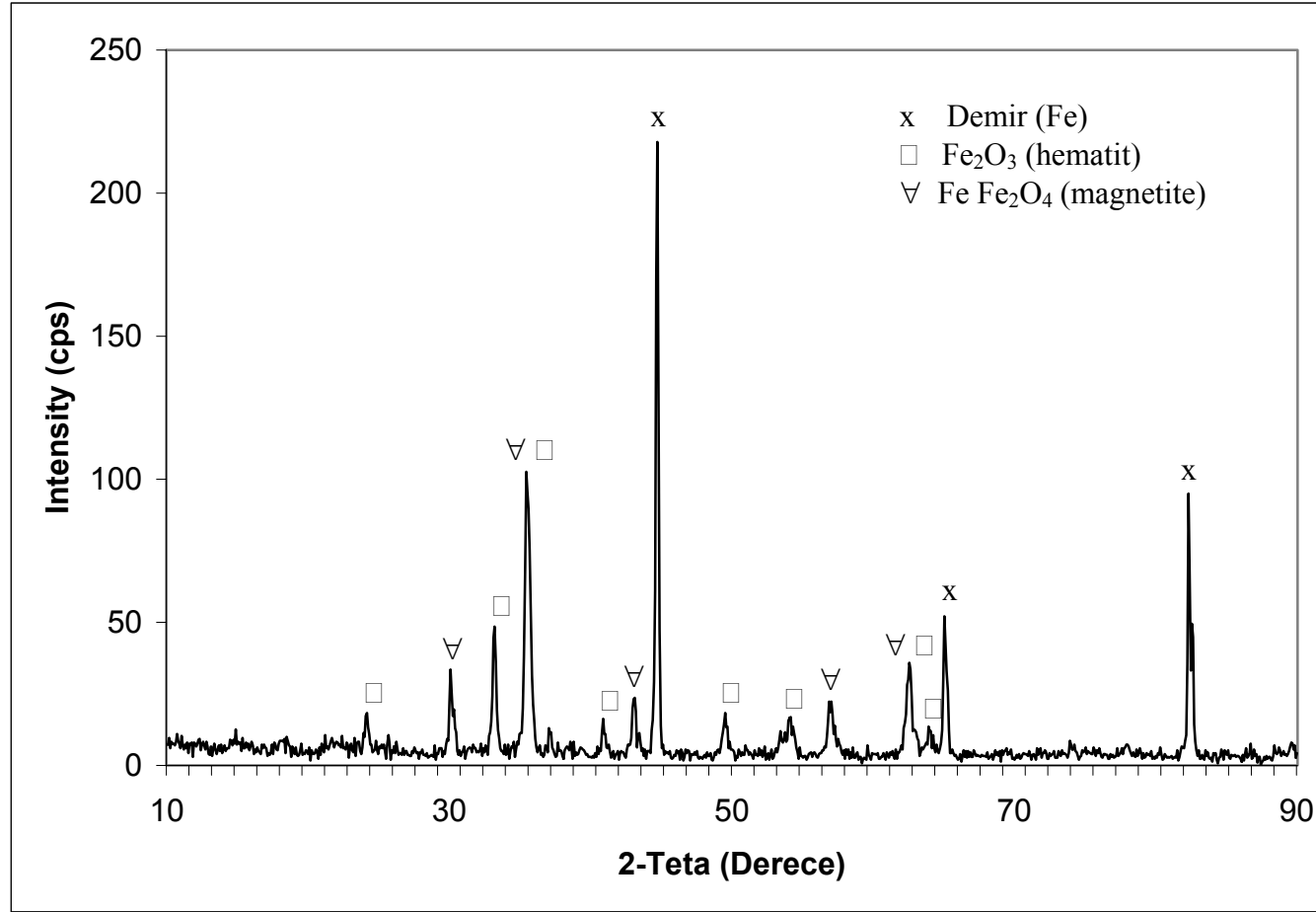
Şekil 2.6 - ESD ile tek yüzeyi Ti kaplama yapılmış çelik numunenin X-Ray grafiği



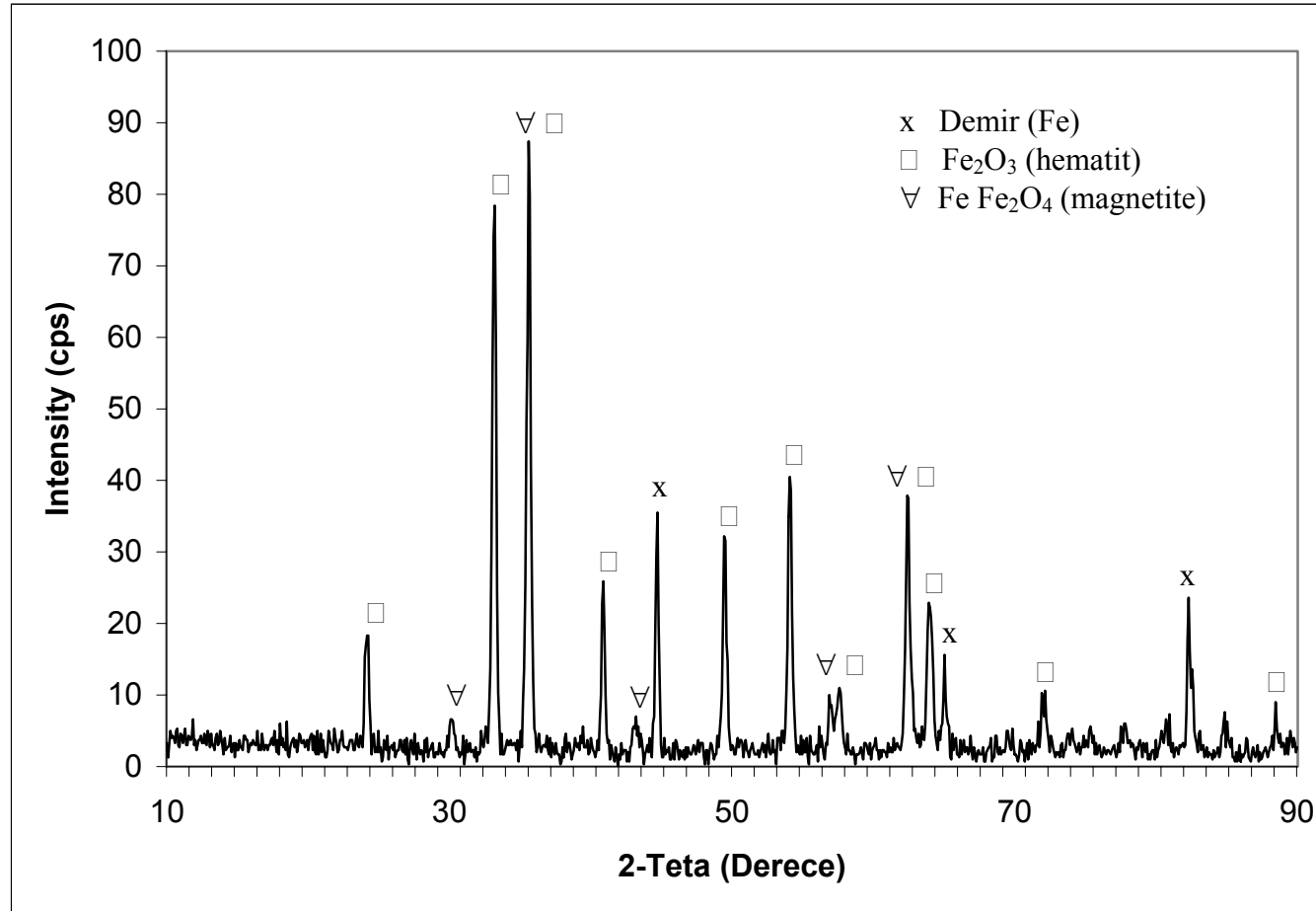
Şekil 2.7 - ESD ile tüm yüzeyleri Ti kaplanmış çelik numunenin X-Ray grafiği



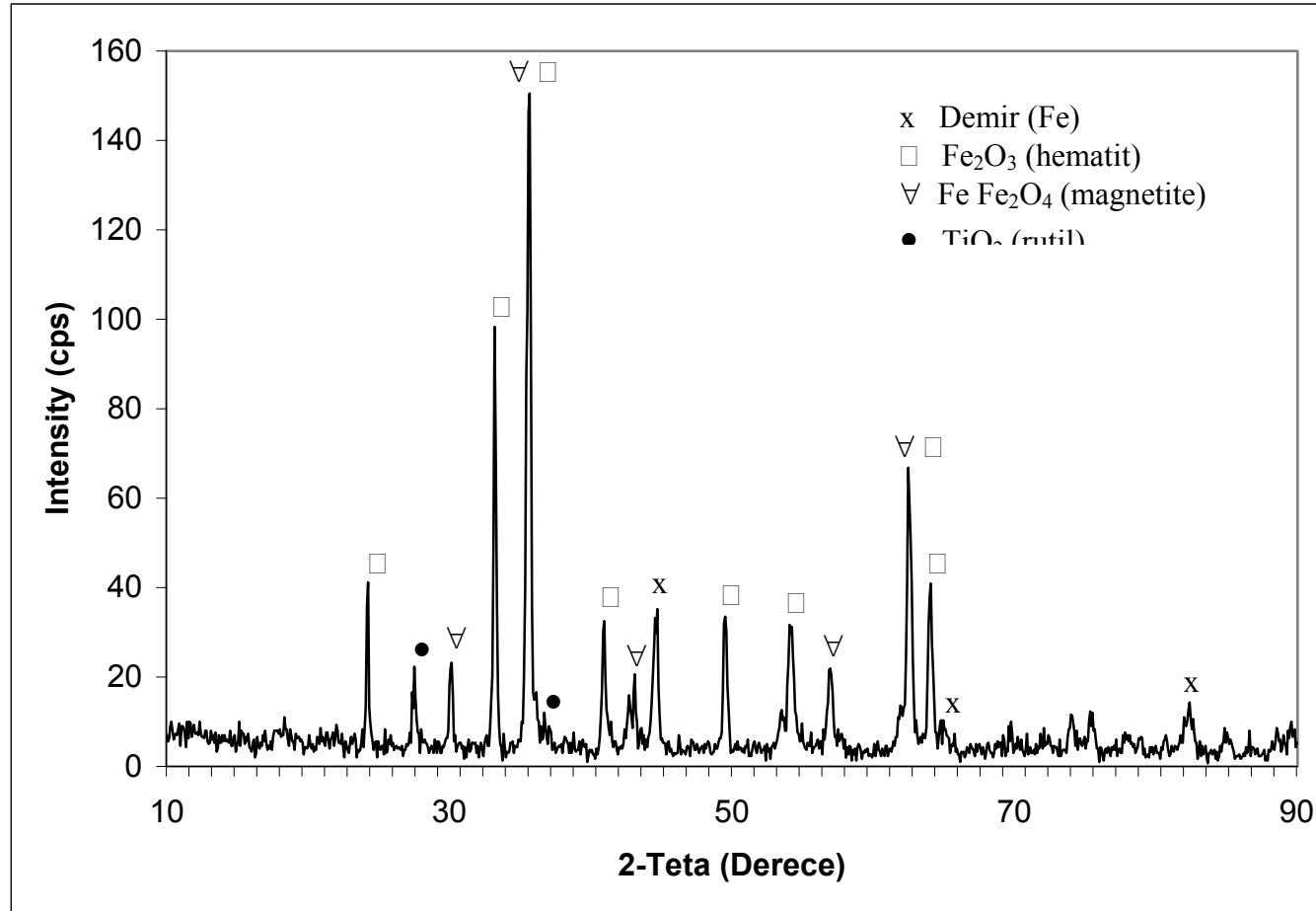
Şekil 2.8 - 900 °C / 2 saat Tavlanmış numunenin X-Ray grafiği



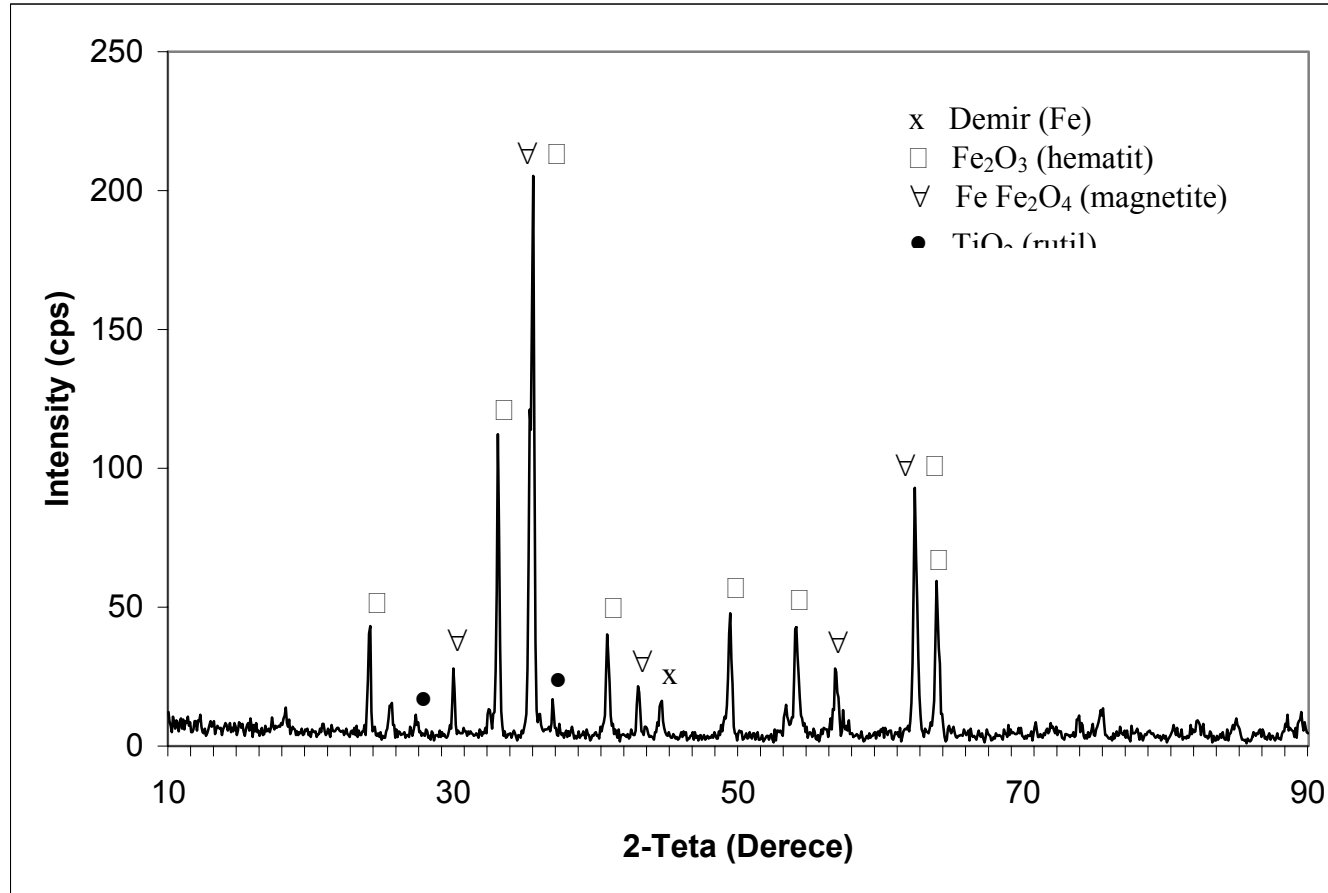
Şekil 2.9 - 900 °C / 4 saat Tavlanmış numunenin X-Ray grafiği



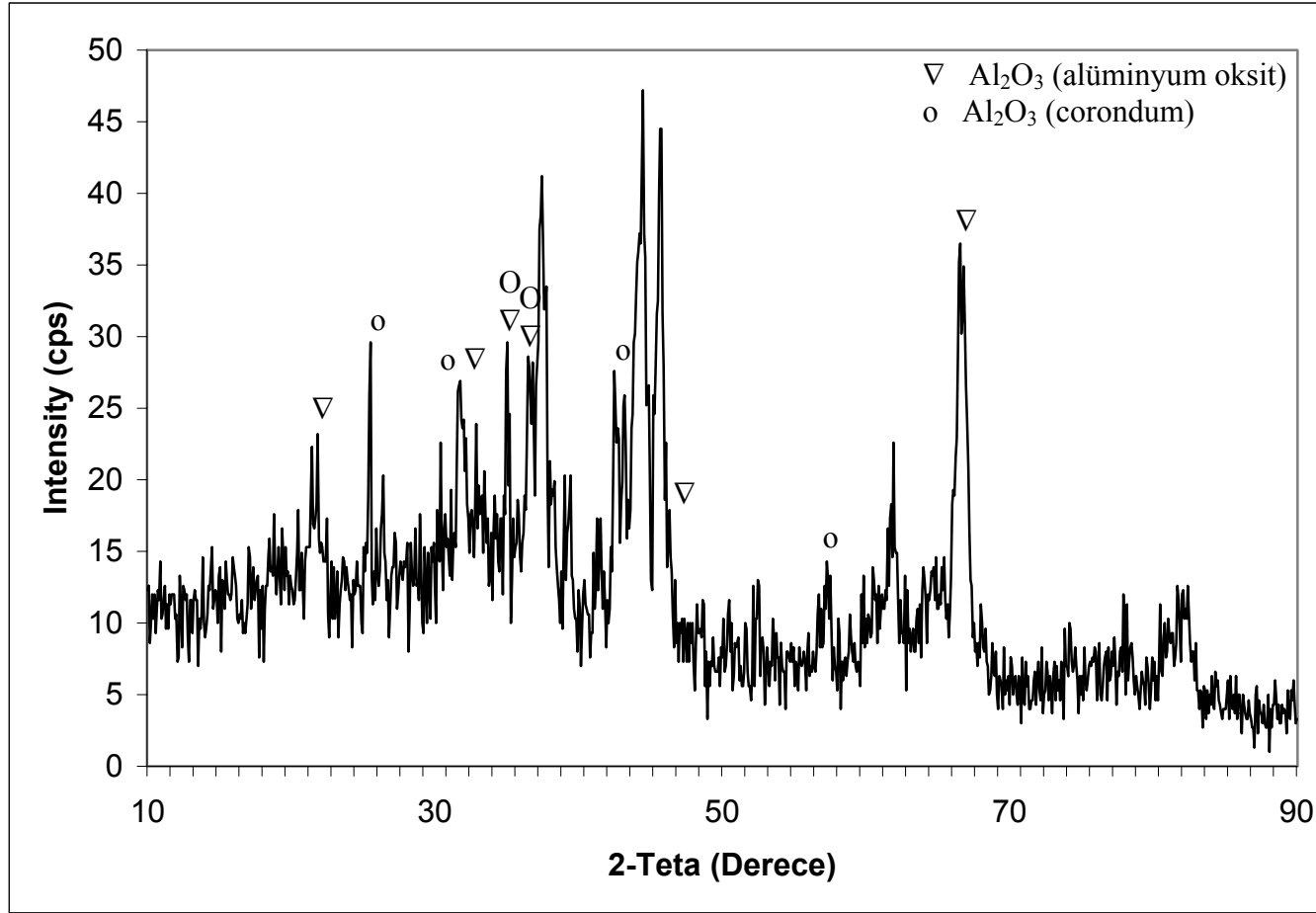
Şekil 2.10 - 900 °C / 6 saat Tavlanmış numunenin X-Ray grafiği



Şekil 2.11 - 900 °C / 10dk Tavlanmış numunenin X-Ray grafiği



Şekil 2.12 - 900 °C / 25dk Tavlanmış numunenin X-Ray grafiği



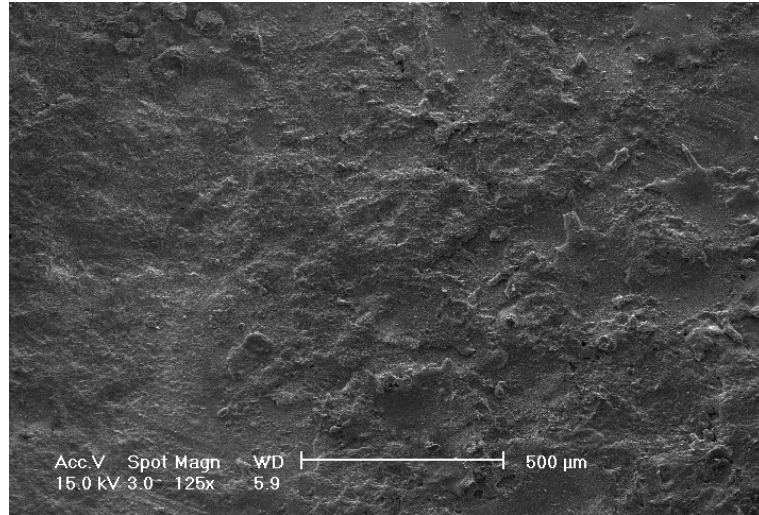
Şekil 2.13 - MAO ile kaplama yapılmış numunenin X-Ray grafiği

2.7. SEM Analizleri

ESD ile tüm yüzeyleri Ti kaplama yapılmış olan bir numune ve ESD ile tüm yüzeyleri Ti kaplandıktan sonra mikro-ark oksidasyonu ile ikinci bir kaplama tabakası oluşturulmuş olan bir diğer numunenin kesitleri alınmış ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi için hazırlanmıştır. Taramalı elektron mikroskobu incelemesi için Philips marka XL-30 model bir SEM cihazı kullanılmıştır.

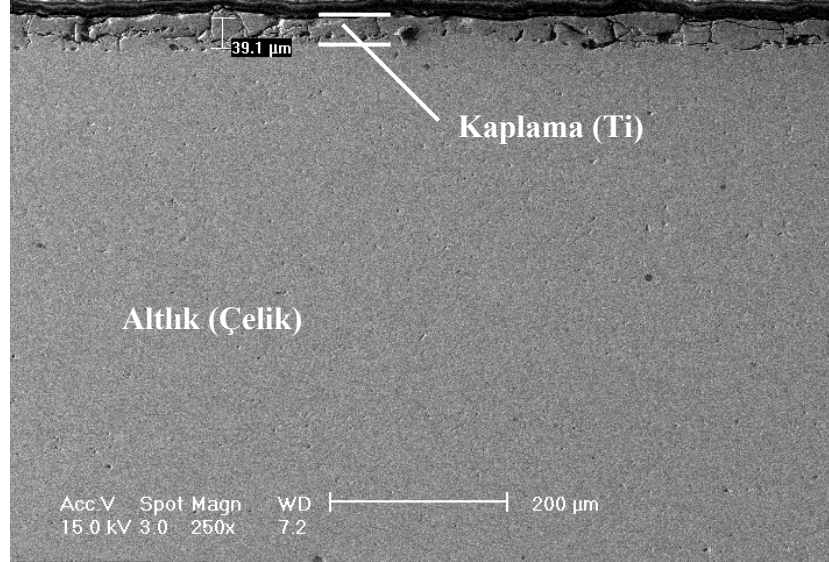
Kesit üzerinden kaplama kalınlığı ölçümü ve line-EDX taraması yapılacak olan numuneler disk kesiciyle ikiye kesilmiştir. Kesiti alınan numuneler bakalite oturtularak sırasıyla 320, 500, 800, 1000 ve 1200 gritlik zımparalarla Struers Labopol-5 marka parlatma cihazı kullanılarak parlatılmıştır. Daha sonra 3 µm'lik pasta ile keçede parlatma uygulanmıştır. Numuneler %5'lik Nital ile dağlanmışır.

ESD ile tüm yüzeyleri Ti kaplanan numune yüzeyinden SEM ile alınan yüzey görüntüsünde kaplamanın morfolojisi görülmektedir (Şekil 2.14). Bu görüntüde kaplamanın uygulanması esnasında meydana gelen sıvı mikro-damlacıkların yüzeye çarpması sonucunda yüzeyde saçılarak katılaşmış (splash) olduğu görülmektedir.



Şekil 2.14 – ESD tekniğiyle Ti kaplanmış olan numunenin SEM ile alınmış yüzey morfolojisi görüntüsü

ESD ile Ti kaplanmış olan numuneden hazırlanan kesit üzerinden SEM ile görüntü alınmış ve kaplama kalınlığı ölçülmüştür. Yapılan ölçümde uygulanmış olan Ti kaplamanın kalınlığının 39.1 μm olduğu tespit edilmiştir (Şekil 2.15).

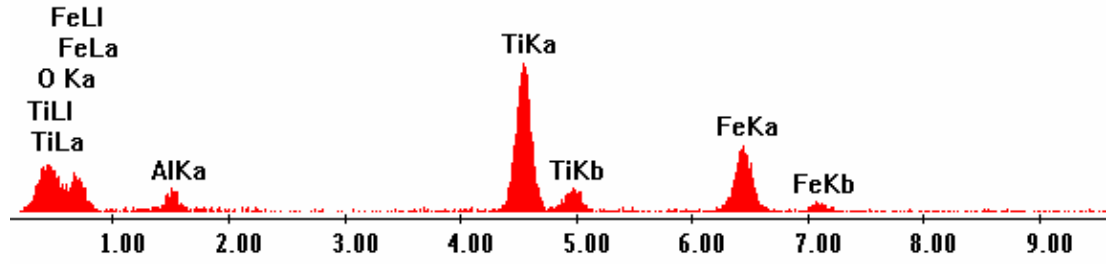


Şekil 2.15 – ESD tekniğiyle Ti kaplanmış olan numunenin kesitinin SEM görüntüsü üzerinden yapılan kaplama kalınlığı ölçümü

ESD ile tüm yüzeyleri Ti kaplanan numune yüzeyinde yapılan SEM/EDX analizi sonucunda O, Al, Ti ve Fe elementleri belirlenmiştir. Analiz sonuçları ve elementlerin yüzde oranları Tablo 2.2’de verilmiştir. EDX grafiği Şekil 2.15’de görülebilir.

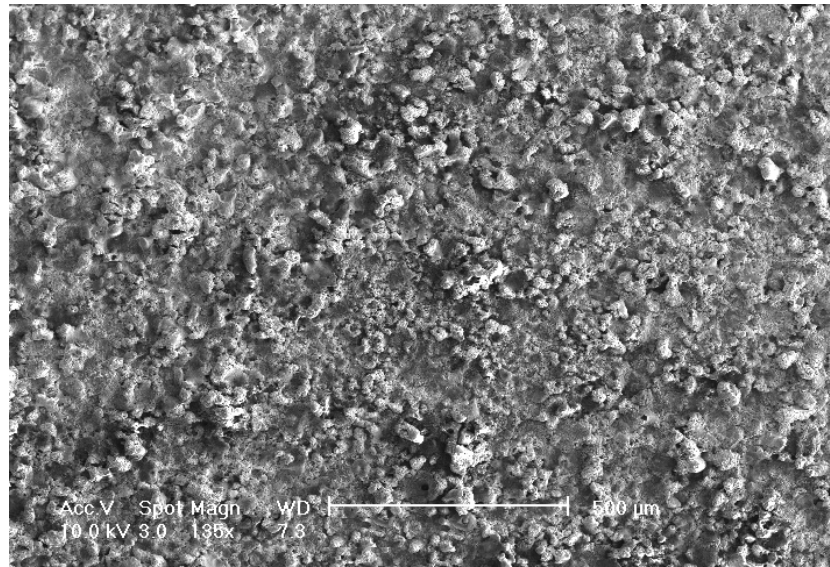
Tablo 2.2 – ESD tekniğiyle Ti kaplanmış olan numunenin SEM/EDX Analizi Oransal Sonuçları

Element	Ağırlık (%)	Atomik (%)
O K	8.72	22.96
AlK	3.49	5.45
TiK	43.24	38.01
FeK	44.54	33.58
<i>Total</i>	<i>100.00</i>	<i>100.00</i>



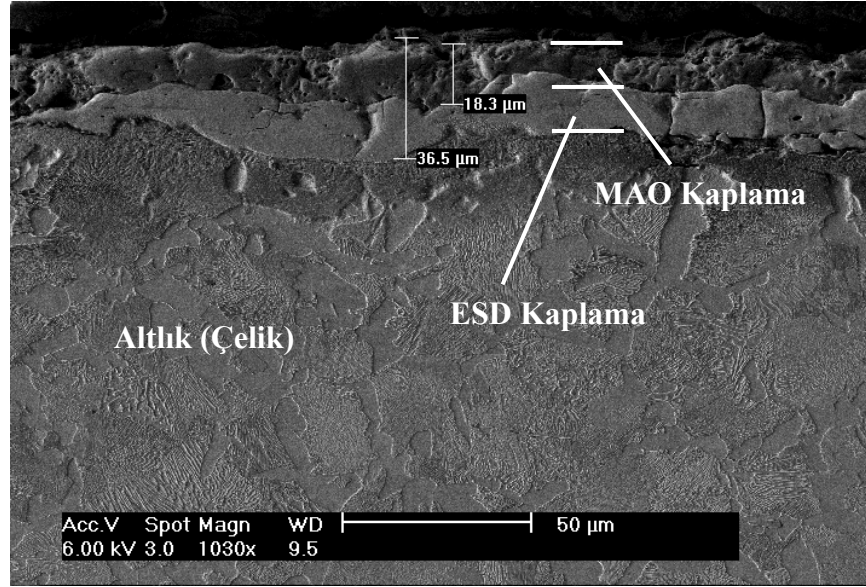
Şekil 2.16 – ESD tekniğiyle Ti kaplanmış olan numunenin SEM/EDX analizi

Aşağıdaki şekilde ESD tekniği yapılan Ti kaplamanın ardından bu tabakanın mikro-ark oksidasyonu ile farklı bir tabakaya dönüştürülmesinden sonra çelik numunenin yüzeyden alınan SEM görüntüsü bulunmaktadır (Şekil 2.17). Bu görüntüde MAO sonucunda parça yüzeyinde biriken alüminyum oksidin granüller şeklinde bir dağılım sergilediği ve düzgün yayıldığı tespit edilmiştir.



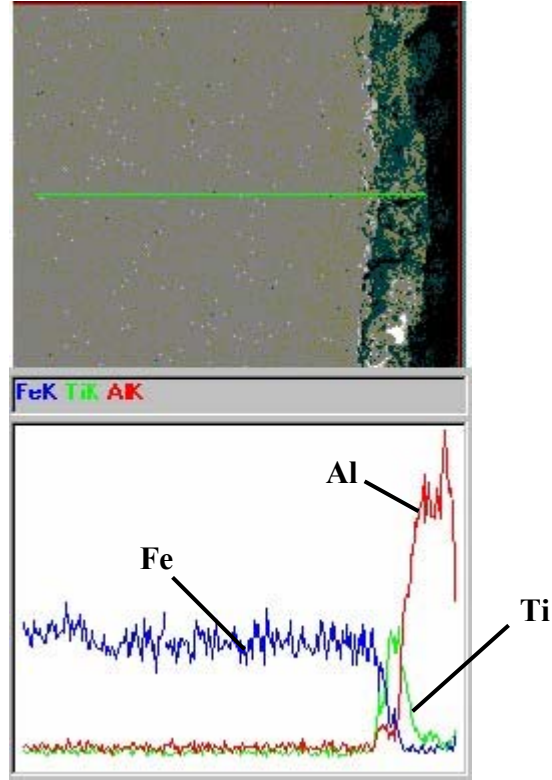
Şekil 2.17 – MAO uygulanmış olan Ti kaplı numunenin SEM ile alınmış yüzey morfolojisi görüntüsü

MAO ile oluşturulan ve metalik Ti tabakasının kısmi olarak metal-okside dönüştürülmüş olduğu tabakanın ve altındaki daha önce ESD ile uygulanmış olan metalik Ti kaplamanın bir arada görülebildiği kesit alınmış numunenin SEM görüntüsü Şekil.2.18’de verilmiştir. Bu görüntüde en üstteki metal-oksid tabakasının kalınlığı 18.3 µm olarak, daha önce ESD tekniğiyle uygulanmış olan Ti kaplamanın da yüzeyden 36.5 µm aşağıya kadar ulaştığı ölçülmüştür.



Şekil 2.18 – MAO uygulanmış olan Ti kaplı numunenin kesitinin SEM görüntüsü üzerinde yapılan kaplama kalınlığı ölçümü

ESD ile yapılan Ti kaplamanın üzerine MAO uygulanmış olan numuneden alınan kesit üzerinde ayrıca line-EDX taraması uygulanmış ve yüzeyden itibaren altlığa doğru elementlerin dağılımının ne şekilde değiştiği belirlenmiştir (Şekil 2.18). Buna göre en üstteki katmanda Al'nin miktar olarak daha fazla olduğu ve altlığa doğru azaldığı görülmektedir. Altlıkla üst katman arasındaki ESD ile oluşturulmuş kaplama bölümünde altlık ile birleşim kesitinden itibaren Ti oranının yüksek olduğu ancak MAO ile oluşturulmuş üst katmana yaklaştıkça azaldığı ve üst katman içerisinde neredeyse bulunmadığı tespit edilmiştir. Altlığı oluşturan Fe ise yalnızca Ti katmanının içinde görülmüş yüzeye doğru yaklaştıkça azalmış ve yok olmuştur.

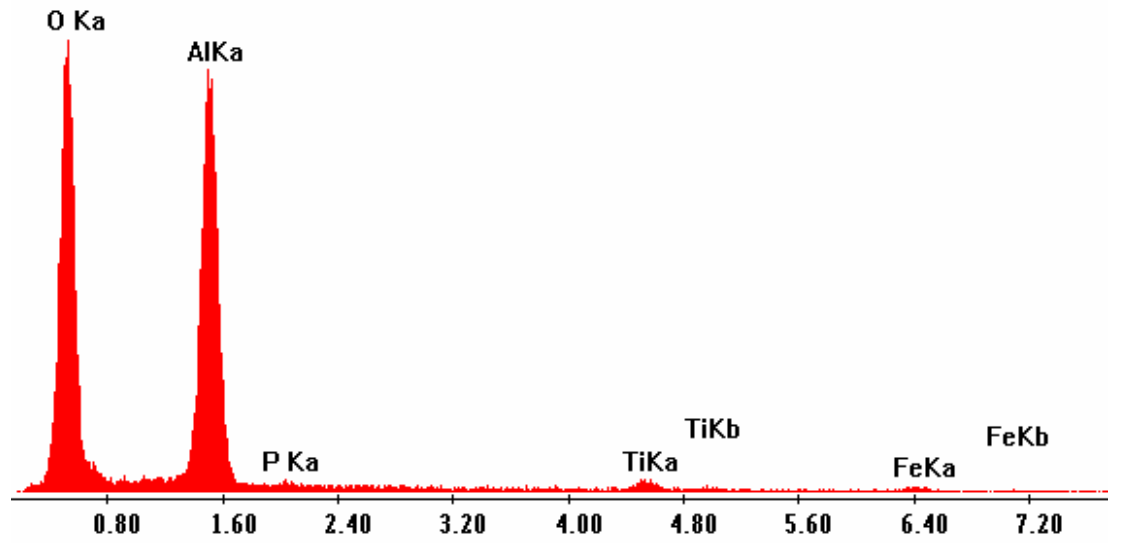


Şekil 2.19 – MAO uygulanmış olan Ti kaplı numunenin line-EDX görüntüsü

ESD ile yapılan Ti kaplamanın üzerine MAO uygulanmış olan numune yüzeyinde yapılan SEM/EDX analizi sonucunda O, Al, Ti ve Fe elementleri belirlenmiştir. Analiz sonuçları ve elementlerin yüzde oranları Tablo 2.3'te verilmiştir. EDX grafiği Şekil 2.20'da görülebilir.

Tablo 2.3 – MAO uygulanmış olan Ti kaplı numunenin SEM/EDX Analizi Oransal Sonuçları

Element	Ağırlık (%)	Atomik (%)
O K	43.96	60.53
AlK	39.92	32.60
P K	0.52	0.37
TiK	5.22	2.40
FeK	10.38	4.10
<i>Total</i>	<i>100.00</i>	<i>100.00</i>



Şekil 2.20 – MAO uygulanmış olan Ti kaplı numunenin SEM/EDX analizi

3. SONUÇLARIN YORUMLANMASI

3.1. ESD ile Ti Kaplama ve Tavlama İşlemi

Bu çalışmada, çelik malzemenin yüzeyinde koruyucu bir oksit tabakası oluşturmak amacıyla iki farklı teknik denenmiştir. İlk olarak kesilerek küp şekline getirilen numunenin yüzeyine ESD yöntemiyle Ti kaplama yapılmıştır. Kaplama yapılmadan önce numunenin yüzeyinden alınan X-Ray analizinde Fe olduğu doğrulanmıştır (Bkz. Şekil 2.4).

Kaplama işleminden sonra ise yüzeydeki Ti kaplamanın sert ve koruyucu özelliğe sahip olan seramik bazlı titanyum okside dönüştürülmesi için numune oksidasyona maruz kalması amacıyla atmosferik ortamda 900°C’de tavlanaştırılmıştır. Ancak uygulamanın sonunda titanyum oksit oluşumu belirlenememiştir. İki saatlik tavlama işleminden sonra numune yüzeyinde hematit olduğu tespit edilmiş, dört ve altı saatlik tavlama sonrasında ise hematit haricinde magnetit olduğu gözlenmiştir (Bkz. Şekil 2.8, Şekil 2.9, Şekil 2.10).

Bu sonuçlara ve numune yüzeyinden alınan SEM görüntülerine göre tavlama süresince, Ti kaplama işlemi neticesinde yüzeyde kaplamayla tam olarak örtülmemiş noktalardan (boşluk, pore), yüzeyinin ince olmasının da etkisiyle kaplamaya oksijen atomlarının nüfuz ederek Fe ile birleştiği yorumu yapılabilir, aynı anda kaplama tabakasındaki titanyumun çelik içerisinde difüze olmasıyla tabaka işlem süresince kaybolmuştur. ESD ile yapılan kaplamada elektrodun elle yüzey üzerinde hareket ettirilerek uygulanmış olmasından dolayı yeterince homojen bir tabaka meydana gelmemiş olması olasıdır. Ayrıca işlemin mekanizması gereği elektrotla altlık arasına oluşan plazma kanalından geçen ve kaplanan malzeme yüzeyine çarparak çevreye sıçrayan (splash oluşumu) kaplama maddesi, bu sebeple düzgün dağılımlı ve boşluk bırakmayacak şekilde her noktayı örten bir tabaka oluşturamayabilir. Bununla birlikte tavlama süresi uzun olduğundan oksijenin boşluklardan sürekli olarak altlık malzemesine ulaşmasıyla (titanyum tabakanın çelik içerisine difüze olmasının da yardımıyla) çelik malzeme oksitlenmiş ve kaplama tabakası özelliğini kaybetmiştir.

Tavlama işlemi daha kısa süreyle uygulanmak suretiyle bir diğer ESD ile Ti kaplanmış olan numune için tekrarlanmıştır. Böylece titanyum çelik içerisine difüze olmadan oksitlenmeye çalışılmıştır. Bu tavlama işleminde süre daha kısa tutulan numune ilk olarak 900°C’de 10 dakika daha sonra da 15 dakika olmak üzere toplam 25 dakika bekletilmiştir. Numune yüzeyinde yapılan X-Ray analizinde TiO₂ (rutil) oluşumu tespit edilmiştir (Bkz. Şekil 2.12). Bu uygulamada tavlama süresinin uygun seçilmesi sonucunda titanyum oksit kaplama tabakası elde edilebildiği söylenebilir.

3.2. ESD ile Ti Kaplama ve MAO İşlemi

Mikro-Ark Oksidasyon en yaygın olarak alüminyum ve onun alaşımlarında uygulansa da titanyum ve onun alaşımlarında da pek çok uygulamaları mevcuttur. Bizim yaptığımız bu çalışmada da bu iki metalin kompleks özelliklerinden faydalanılmak istenmiş ve çelik numune üzerine önce ESA yöntemle titanyum alaşımı biriktirilmiş daha sonrada Al tuzlarını (NaAlO₂) içeren bir elektrolit içinde numunemiz MAO prosese maruz bırakılmıştır.

ESA proses sonucu çelik altlık (substrate) üzerinde oluşturduğumuz Ti alaşım esaslı kaplamanın en üst yüzeyi yaklaşık 30-40 µm’lik ince bir seramik tabaka (TiO₂) dir (Bkz. Şekil 2.15). Bu tabaka dielektrik özelliğinden dolayı MAO proses esnasında elektrolitin içinde MAO prosesin çalışma felsefesinde yatan bariyer gibi davranmaktadır. ESA kaplamada hiç istenmese de oluşan mikro çatlaklar ve mikro porlar (boşluklar) daha sonra maruz kalınan MAO proseste bir avantaja dönüşüp anodik deşarjın gerçekleştiği mikro plazma kanalları vazifesi görmektedir. Proses esnasında da bu mikro plazma deşarj kanallarından pek çok sayıda aktif hale geçmesinden dolayı tüm yüzeyin parlak bir görünüm aldığı gözlenmiştir.

EDX sonuçlarından da anlaşılmaktadır ki MAO proses neticesinde oluşturulan alüminyum oksidin farklı fazlarını içeren tabakaya bu kanallardan metal iyonların transferi sonucu altlıktan ve ESD kaplamadan gelen Fe, Ti atomları da nüfuz etmiştir (Bkz. Tablo 2.3).

X-Ray sonuçlarına göre MOA proses sonucu oluşturulan tabakada da iki farklı Al_2O_3 - α (corrondum) ve Al_2O_3 - γ fazı tespit edilmiş bunlardan daha sert olan corrondumun oranının daha az olduğu gözlenmiştir (Bkz. Şekil 2.13). Fakat oksit tabakanın kalınlığı arttırıldığı takdirde yani MOA prosesin süresinin arttırılması ile bu oranın Al_2O_3 - α (corrondum) dan yana değişeceği aşıkardır. Ayrıca Şekil 2.18’de görülen MAO ile dönüştürülmüş kaplamanın kalınlığı proses süresi ile doğru orantılı olarak değişerek işlemin devam ettirilmesi durumunda tüm katmanın metal okside dönüşmesine yol açabilir. X-Ray sonuçlarında Al_2O_3 pikleri dışında kalan ve kaynağı tespit edilmemiş olan piklerin ortamdaki impüritelerle Al ve Ti’un kompleks bileşiklerinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

SEM görüntülerinden de anlaşılmaktadır ki, MAO sonucu oluşan tabakanın dış yüzeyinin morfolojisi granül ve porlu bir yapıdan oluşmaktadır (Bkz. Şekil 2.17). Oluşan tabakanın bu yapısı, MAO esnasında her bir çatlak ve por bir mikro ark bölgesi gibi davrandığından elektrolit içinden gelen ergimiş alümina’nın hızlı bir şekilde soğuması ile oluşmaktadır.

Çeliklerin üzerine plazma, termal sprej, vb. metotlarla değişik seramik oksit kaplamalar yıllardır yapılmaktadır. Bu çalışmada da benzer bir seramik oksit tabakasının (Al_2O_3) ESD prosesine ilaveten MAO prosesinin uygulanmasıyla elde edilebildiği gösterilmiştir. Çalışmamızdaki temel amaç da böyle bir kaplamanın bu proseslerle elde edilip edilemeyeceğinin tespit edilmesi idi. Ancak bu metotla elde edilen kaplamanın altlıkla yapışma mukavemeti yapışma test metotları (pull-off testi) ile incelenmediğinden, bu metodun geleneksel seramik oksit kaplama metotlarına göre bir avantajının olup olmadığı sonucuna varılamamıştır.

KAYNAKLAR

- [1] Advances in the electrospark deposition coating process
Roger N. Johnson and G. L. Sheldon - 1986
- [2] Pulse electrode deposition of superhard boride coatings on ferrous alloy
Arvind Agarwal *, Narendra B. Dahotre - 1997
- [3] Synthesis of Boride Coating on Steel using High Energy Density Processes:
Comparative Study of Evolution of Microstructure
Arvind Agarwal and Narendra B. Dahotre - 1999
- [4] A modern representation of the behaviour of electrospark alloying of steel by
hard alloy
Alexander V. Ribalko, Orhan Sahin - 2006
- [5] The use of bipolar current pulses in electrospark alloying of metal surfaces
Alexander V. Ribalko, Orhan Sahin - 2002
- [6] Electrospark Coating of Metal Surfaces, M. Mashinostroenie, Russia
N.I. Lazarenko - 1976
- [7] Advanced Surfaces and Processes, Inc.; www.advanced-surfaces.com
- [8] Surface Treatment Technologies, Inc.; www.stt-inc.com
- [9] Ultra-hard ceramic coatings fabricated through microarc oxidation on
aluminium alloy
Hanhua Wu a,b, Jianbo Wang b, Beiyu Long a, Beihong Long b,
Zengsun Jin b,*, Wang Naidan a, Fengrong Yu c, Dongmei Bi - 2005
- [10] Mechanisms underlying the formation of thick alumina coatings through
the MAO coating technology
G. Sundararajan*, L. Rama Krishna - 2002
- [11] Plasma electrolysis for surface engineering
A.L. Yerokhin a, X. Nie b, A. Leyland b, A. Matthews b,*, S.J. Dowey – 1999
- [12] InnovEco Australia; www.innoveco.com.au/html/mao.htm
- [13] Microplasmic Corporation; www.microplasmic.com/custom2.html

ÖZGEÇMİŞ

1975 yılında İstanbul’da doğdum. Lise öğrenimimi Bakırköy / Yahya Kemal Beyatlı Lisesi’nde tamamladıktan sonra 1993 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Makina Fakültesi / Makina Mühendisliği Bölümü’ne başladım. Lisans öğrenimimi İ.T.Ü.’de tamamlamamın ardından Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü’nde yüksek lisans programına kayıt oldum. Aynı dönemde EZ-CAM Bilgisayar Yazılım Ltd Şti.’nde çalışmaya başladım. Halen EZ-CAM’de eğitim sorumlusu olarak görevime devam etmekteyim.