T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ALAŞIM ELEMENTLERİNİN MAGNEZYUMUN PLAZMA ELEKTROLİTİK OKSİDASYON DAVRANIŞINA OLAN ETKİSİ

KEREM ÖZGÜR GÜNDÜZ
DOKTORA TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE
2017

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ALAŞIM ELEMENTLERİNİN MAGNEZYUMUN PLAZMA ELEKTROLİTİK OKSİDASYON DAVRANIŞINA OLAN ETKİSİ

KEREM ÖZGÜR GÜNDÜZ
DOKTORA TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
DOÇ. DR. YÜCEL GENÇER

GEBZE
2017

T.R.

GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

EFFECT OF ALLOYING ELEMENTS ADDITION ON THE PLASMA ELECTROLYTIC OXIDATION BEHAVIOUR OF MAGNESIUM

KEREM ÖZGÜR GÜNDÜZ

A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF

DOCTOR OF PHILOSOPHY

DEPARTMENT OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

THESIS SUPERVISOR

ASSOC. PROF. DR. YÜCEL GENÇER

GEBZE

2017

GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ	**DOKTORA JÜRİ ONAY FORMU**

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ..22../..06../..2017 tarih ve ..2017/..34.. sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 17/07/2017 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Kerem Özgür GÜNDÜZ'ün tez çalışması Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE
(TEZ DANIŞMANI) : Doç. Dr. Yücel GENÇER

ÜYE :Doç. Dr. Mehmet TARAKÇI

ÜYE :Prof. Dr. Sakin ZEYTİN

ÜYE :Prof. Dr. Ahmet ÇAPOĞLU

ÜYE :Prof. Dr. Recep ARTIR

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

...../...../..... tarih ve ...../..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

Doç. Dr. Arif Çağdaş AYDINOĞLU
Gebze Teknik Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ÖZET

Bu çalışmada magnezyum içerisine ilave edilen en yaygın alaşım elementlerinden alüminyum ve çinkonun Plazma Elektrolitik Oksidasyon (PEO) metoduyla, Mg yüzeyinde oluşturulan kaplamalara etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla öncelikle atomik olarak % 2, % 4, % 8, % 12 ve % 16 alaşım elementi içeren ikili Mg-Al ve Mg-Zn alaşımları kontrollü argon atmosferi altında ergitilerek hazırlanmıştır. Hazırlanan bu alaşımlar XRD, SEM-EDS ve Vickers mikrosertlik yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Yapılan karakterizasyonlar, alaşımların homojen ve istenilen elementel dağılıma sahip olduğunu, alaşımların dendritik olarak katılaştığını ve ayrışmış ötektik mikroyapıya sahip olduğunu göstermektedir. Ayrıca faz analizlerinde Mg fazına ek olarak Mg-Al alaşımlarında $Mg_{17}Al_{12}$, Mg-Zn alaşımlarında ise Mg_7Zn_3 fazlarının olduğu tespit edilmiştir. Bu aşamadan sonra saf Mg altlık üzerinde elektrolit optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. 4 g/l KOH, 3 g/l $Na_2B_4O_7.10H_2O$ ve 10 g/l $Na_2SiO_3.5H_2O$ (E3) elektroliti içerisinde 120 dk süreyle kaplandığında 300 µm kalınlığa sahip, Mg_2SiO_4 (dış bölge) ve MgO (iç bölge) fazlarından oluşan, düzgün bir kaplama/altlık arayüzeyine sahip göreceli olarak yoğun kaplamalar elde edilmiştir. Kaplamaların dış bölgesi maksimum 800 HV iç bölgesi ise 550 HV mikrosertlik değerlerine sahiptir. İkili Mg-Al ve Mg-Zn alaşımları da 60 dk ve 120 dk süreyle E3 içerisinde kaplanmıştır. Mg-Al alaşımların üzerinde oluşan PEO kaplamaların dalgalı bir kaplama/altlık arayüzeyine sahip olduğu, Al ilavesiyle kaplama kalınlığının düştüğü ve mikrosertlik değerlerinin arttırdığı tespit edilmiştir. Mg-Zn alaşımları üzerine sentezlenen PEO kaplamaların Zn ilavesiyle kalınlığının düştüğü, kaplama arayüzeyinin daha girintili çıkıntılı hale geldiği ve homojen olmayan kaplama kalınlıkları oluşmuştur. Ayrıca, Mg-Zn alaşımlarında bulunan Mg_7Zn_3 fazının kaplama içerisinde oksitlenmeden, kaplamanın iç bölgesinde yer aldığı tespit edilmiştir. Al, kaplamaların hem dış hem de iç bölgesinde yer alırken, Zn, kaplamaların sadece dış bölgelerinde olduğu tespit edilmiştir. Tüm ikili alaşımların PEO ile kaplanması ile MgO ve Mg_2SiO_4 fazları oluşmuş ve oksit esaslı farklı bir faz oluşmamıştır.

Anahtar Kelimeler: Magnezyum, Mg-Al alaşımları, Mg-Zn alaşımları, Plazma Elektrolitik Oksidasyon (PEO), Forsterit, Periklas.

SUMMARY

In this thesis, the effect of Al and Zn addition on the Plasma Electrolytic Oxidation Behaviour of Mg was studied. For this purpose, Mg-Al and Mg-Zn binary alloys containing 2, 4, 8, 12, 16 at. % Al and Zn were preperad under controlled argon atmosphere. The binary alloys were characterized by XRD, SEM-EDS and Microhardness tester. The characterizations revealed that all alloys had a uniform microstructure with the anticipated elemental composition. Moreover, XRD analysis showed that, all alloys contained Mg phase while secondary phases of $Mg_{17}Al_{12}$ and Mg_7Zn_3 were observed in the alloys containing 8 at.% and more Al and Zn. Additionaly, the dendritic solidification was evident and divorced eutectic microstructure was observed instead of lamellae in the microstructures in the alloys. Upon characterization of binary alloys, an electrolyte optimization study which resulted in a continuous and stable oxide layer on magnesium was carried out. Relatively dense and thick (300 μm) coatings consisted of Mg_2SiO_4 (outer layer) and MgO (inner layer) with a smooth coating/substrate interface layer were obtained in the electrolyte 3 (E3) which contained 4 g/l KOH, 3 g/l $Na_2B_4O_7.10H_2O$ for the duration of 120 min. After the optimization step, binary Mg-Al and Mg-Zn were coated by PEO in the same electrolyte (E3) for 60 min and 120 min process durations. The results showed that the addition of Al into Mg resulted in a wavy substrate/coating interface, retarded the growth rate and increased microhardness. The addition of Zn into Mg also retarded the coating growth rate, though not as significantly as Al. However, bright precipitates as a continuous part of the substrate were observed in the compact region of the coatings around which oxidation was hindered. No oxide phases other than Mg_2SiO_4 and MgO were determined according to the XRD results though some pits in the inner region which might be a mixture of $MgO-Al_2O_3$ were detected by cross-sectional SEM-EDS studies. Moreover, Al is incorporated both in the outer and inner layer of the coatings whereas Zn is detected in outer region of the coatinng.

Keywords: Magnesium, Mg-Al alloys, Mg-Zn alloys, Plasma Electrolytic Oxidation (PEO), Forsterite, Periclase.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince tüm deneyim ve bilgisini benimle paylaşan, danışmanım Doç. Dr. Yücel Gençer'e teşekkür ederim.

Ayrıca benden bilgi ve deneyimlerini esirgemeyen ve her konuda destek olan hocam Doç. Dr. Mehmet Tarakçı'ya da teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam içerisinde gerçekleştirdiğim XPS analiz sonuç ve yorumları için Doç. Dr. Osman Öztürk'e teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam süresince, tez izleme raporlarını inceleyerek beni yönlendirerek katkı sağlayan Prof. Dr. Ayhan Mergen'e teşekkür ederim.

Ayrıca tezimi okuyarak yaptıkları bilimsel katkılardan dolayı, Prof. Dr. Sakin Zeytin'e ve Prof. Dr. Recep Artır'a teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam süresince gerçekleştirdiğimiz beyin fırtınaları ve fikirleri benim için çok önemli olan, deneysel çalışmalarımda bana yardımcı olan arkadaşlarım Arş. Gör.Yunus Azaklı ve Arş. Gör. Sezgin Cengiz'e ve Arş. Gör. Zafer Çağatay Öter'e ayrıca teşekkür ederim.

Ayrıca tez çalışmam sırasınca bana destek olan arkadaşlarım Arş. Gör. Mehmet Yazıcı, Arş. Gör. Ali Emre Güleç ve Arş. Gör. Mustafa Safa Yılmaz'a teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarımda yardımlarından dolayı Uzman Adem Şen'e ve Uzman Ahmet Nazım'a teşekkürü bir borç bilirim.

Son olarak, maddi ve manevi olarak beni destekleyen, her zaman yanımda olan ve beni bugünlere getirmek için emek veren aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
TABLOLAR DİZİNİ	xxii
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği	1
2. MAGNEZYUM VE ALAŞIMLARI	3
2.1. Magnezyuma İlave Edilen Alaşım Elementleri	7
2.2. Magnezyum Alaşımlarının Sınıflandırılması	12
2.3. Basınçlı Döküm Magnezyum Alaşımları	14
2.4. Metal ve Kum Kalıba Döküm ve Hassas Döküm ile Üretilen Magnezyum Alaşımları	15
3. PLAZMA ELEKTROLİTİK OKSİDASYON	17
3.1. PEO Yönteminin Avantajları	18
3.2. PEO Yönteminin Temelleri ve Kaplama Büyüme Mekanizması	20
3.3. Magnezyum ve Alaşımlarının PEO Metodu İle Kaplanması	24
3.4. Magnezyum ve Alaşımlarının Kaplanmasında Elektrolit Seçiminin Kaplama Özelliklerine Olan Etkisi	27
3.5. Elektriksel Parametrelerin PEO yönteminde Kaplama Özelliklerine Olan Etkisi	35
3.6. Altlık Malzemenin Kimyasal Kompozisyonunun PEO Kaplama Özelliklerine Olan Etkisi	38
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	41
4.1. İkili Mg-Al ve Mg-Zn Alaşımlarnın Üretilmesi	42
4.2. İkili Mg-Al ve Mg-Zn Alaşımlarının Kaplama İşlemine Hazırlanması	44
4.3. İkili Mg-Al ve Mg-Zn Alaşımlarının Karakterizasyonu	44

4.4. PEO Prosesi İçin Elektrolit Optimizasyonu 45
4.5. İkili Mg-Al ve Mg-Zn Alaşımlarının PEO ile Kaplanması 49
4.6. PEO ile Kaplanmış Numunelerin Karakterizasyonu 49
4.7. Yüzey SEM Analizi 50
4.8. Yüzey XRD Analizi 50
4.9. Kazımalı XRD Analizi 51
4.10. Numunelerin Kesit Karakterizasyonuna Hazırlanması 51
4.11. Kesit SEM Analizi 52
4.12. Elemental Analiz 52
4.13. Mikrosertlik 53
4.14. XPS Analizi 53
5. SONUÇLAR ve TARTIŞMA 54
5.1. Elektrolit Etkisi 54
5.1.1. Elektrolit E1 ile Yapılan Kaplamalar 54
5.1.2. Elektrolit E2 ile Yapılan Kaplamalar 61
5.1.3. Elektrolit E3 ile Yapılan Kaplamalar 75
5.2. Kaplamalara Alaşım Elementi Etkisi 91
5.2.1. İkili Mg Alaşımlarının Karakterizasyonu 92
5.3 İkili Alaşımların PEO ile Kaplanması 104
5.3.1 120 Dk Süreyle Kaplanmış İkili Mg Alaşımları 104
5.3.2 60 Dk Süreyle Kaplanmış İkili Mg Alaşımları 125
6.GENEL SONUÇLAR 158

KAYNAKLAR 160
ÖZGEÇMİŞ 172

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler ve Kısaltmalar		Açıklamalar
°C	:	Santigrat derece
µm	:	Mikrometre
A	:	Amper
Å	:	Angstrom
AC	:	Alternatif akım
Ag	:	Gümüş
ağ. %	:	Ağırlıkça yüzde
Al	:	Alüminyum
at. %	:	Atomik yüzde
Be	:	Berilyum
Ca	:	Kalsiyum
CH_4N_2O	:	Üre
cm	:	Santimetre
CO_2	:	Karbon dioksit
Cu	:	Bakır
Cu-Kα	:	Bakır K alfa ışıması
DC	:	Doğru akım
dk	:	Dakika
dm	:	Desimetre
EDS	:	Enerji dağılım spektroskopisi
Fe	:	Demir
g	:	Gram
GPa	:	Gigapaskal
H_2O	:	Su
HMK	:	Hacim merkezli kübik yapı
HSP	:	Hegzagonal sıkıpaket yapı
HV	:	Vickers sertlik
Hz	:	Hertz
K_2TiF_6	:	Potasyum fluotitanat

K_2ZrF_6	:	Potasyum fluozirkonat
KF	:	Potasyum florür
$KMnO_4$	:	Potasyum permanganat
KOH	:	Potasyum hidroksit
kW	:	Kilowatt
l	:	Litre
Li	:	Lityum
M	:	Molarite
Mg	:	Magnezyum
$Mg(OH)_2$	:	Magnezyum hidroksit
$Mg_{17}Al_{12}$	:	Gama magnezyum alüminit
$Mg_2B_2O_5$	:	Suanit
$Mg_3B_2O_6$	:	Kotoit
Mg_2SiO4	:	Forsterit
Mg_7Zn_3	:	Magnezyum çinko intermetaliği
$MgAl_2O_4$	:	Magnezyum alüminat
MgF_2	:	Magnezyum florür
MgO	:	Periklas
$MgSiO_3$	:	Magnezyum ortosilikat
$MgSn(OH)_6$	:	Schoenflisite
MgZn	:	Magnezyum çinko intermetaliği
Mn	:	Mangan
MPa	:	Megapaskal
N	:	Newton
$Na_2B_4O_7.10H_2O$	:	Boraks
Na_2HPO_4	:	Disodyum hidrojen fosfat
$Na_2SiO_3.5H_2O$	:	Sodyum metasilikat pentahidrat
Na_2WO_4	:	Sodyum tungstit
$Na_3PO_4.12H_2O$	:	Disodyum fosfat dodekahidrat
$NaAl_2O_4$	:	Sodyum alüminat
NaH_2PO_4	:	Sodyum dihodrojen fosfat
Nd	:	Neodimyum
Ni	:	Nikel

nm	:	Nanometre
PEO	:	Plazma Elektrolitik Oksidasyon
pH	:	Hidrojenin potansiyeli
S	:	Saniye
SEM	:	Taramalı elektron mikroskobu
Si	:	Silisyum
Sn	:	Kalay
SnO	:	Kalay oksit
Sr	:	Stronsiyum
Th	:	Toryum
V	:	Volt
XPS	:	X-Işını fotoelektron spektroskopisi
XRD	:	X-Işını difraksiyonu
Y	:	İtriyum
YMK	:	Yüzey merkezli kübik yapı
Zn	:	Çinko
Zr	:	Zirkonyum
$Zr(OH)_4$	:	Zirkonyum hidroksit
ZrO2	:	Zirkonya
α-Al2O3	:	Alfa alümina
γ-Al2O3	:	Gama alümina

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil No:		Sayfa
2.1:	Araç ağırlığına bağlı olarak yakıt tüketimi.	5
2.2:	2012 ve 2016 yılları arasında değişen Al ve Mg fiyatları.	6
2.3:	Geçmişten günümüze otomobiller içerisinde kullanılan Mg parçalar.	6
3.1:	PEO metodunda sabit akım güç kaynağı kullanılarak kaplama oluşumunun şematik bir gösterimi.	21
3.2:	PEO prosesinde Al altlık kullanılarak yapılan deşarj modellemesi.	23
3.3:	PEO prosesinde düşük silikat içeren çözeltilerde önerilen yeni deşarj modeli.	24
3.4:	Mg'nin şematik olarak PEO yöntemiyle kaplanma aşamaları.	26
3.5:	Mg alaşımlarının PEO ile kaplanması sonucunda oluşan şematik kaplama ve kaplama içerisinde oluşan bölgelere ait SEM görüntüleri.	26
4.1:	Deneysel çalışmaların akış diyagramı.	41
4.2:	İndüksiyon döküm sisteminin şematik gösterimi.	43
4.3:	PEO kaplama düzeneğinin şematik görüntüsü.	47
4.4:	Osiloskop ile ölçülen 100 kW'lik güç kaynağının ürettiği voltaj davranışı.	47
4.5:	PEO metoduyla kaplanmış numunelerin ve bu numunelerin karakterizasyon amacıyla kullanılan kısımlarının şematik gösterimi.	49
5.1:	E1 elektroliti içerisinde farklı sürelerde kaplanmış saf Mg üzerinde oluşan kaplamaların XRD spektrumu.	55
5.2:	E1 elektroliti içerisinde 5 dk kaplanmış saf Mg üzerinde oluşan kaplamanın yüzey SEM görüntüsü.	56
5.3:	E1 elektroliti içerisinde 10 dk kaplanmış saf Mg üzerinde oluşan kaplamanın yüzey SEM görüntüsü.	56
5.4:	E1 elektroliti içerisinde 15 dk kaplanmış saf Mg üzerinde oluşan kaplamanın yüzey SEM görüntüsü.	57
5.5:	E1 içerisinde elektroliti içerisinde 21 dk kaplanmış saf Mg üzerinde oluşan kaplamanın yüzey SEM görüntüsü.	57

5.6: E1 elektroliti içerisinde 5 dk kaplanmış saf Mg üzerinde oluşan kaplamanın kesit SEM görüntüsü. 59
5.7: E1 elektroliti içerisinde 10 dk kaplanmış saf Mg üzerinde oluşan kaplamanın kesit SEM görüntüsü. 59
5.8: E1 elektroliti içerisinde 15 dk kaplanmış saf Mg üzerinde oluşan kaplamanın kesit SEM görüntüsü. 60
5.9: E1 elektroliti içerisinde 21 dk kaplanmış saf Mg üzerinde oluşan kaplamanın kesit SEM görüntüsü. 60
5.10: E2 elektroliti içerisinde farklı sürelerde kaplanmış saf Mg üzerinde oluşan kaplamaların süreye bağlı olarak kalınlık değişimleri. 62
5.11: E2 içerisinde kaplanan farklı sürelerde kaplanmış saf Mg numuneler üzerinde oluşan kaplamaların XRD spektrumu. 63
5.12: E2 içerisinde kaplanan 20dk kaplanmış saf Mg numuneler üzerinde oluşan kaplamaların kazımalı XRD spektrumu. 64
5.13: E2 elektroliti içerisinde 5 dk kaplanmış saf Mg üzerinde oluşan kaplamanın yüzey SEM görüntüsü. 65
5.14: E2 elektroliti içerisinde 10 dk kaplanmış saf Mg üzerinde oluşan kaplamanın yüzey SEM görüntüsü. 66
5.15: E2 elektroliti içerisinde 15 dk kaplanmış saf Mg üzerinde oluşan kaplamanın yüzey SEM görüntüsü. 66
5.16: E2 elektroliti içerisinde 20 dk kaplanmış saf Mg üzerinde oluşan kaplamanın yüzey SEM görüntüsü. 67
5.17: E2 elektroliti içerisinde 5 dk kaplanmış saf Mg üzerinde oluşan kaplamanın kesit SEM görüntüsü. 69
5.18: E2 elektroliti içerisinde 10 dk kaplanmış saf Mg üzerinde oluşan kaplamanın kesit SEM görüntüsü. 69
5.19: E2 elektroliti içerisinde 15 dk kaplanmış saf Mg üzerinde oluşan kaplamanın kesit SEM görüntüsü. 70
5.20: E2 elektroliti içerisinde 20 dk kaplanmış saf Mg üzerinde oluşan kaplamanın kesit SEM görüntüsü. 70
5.21: E2 elektroliti içerisinde 20 dk kaplanmış saf Mg üzerinde oluşan kaplamanın yüzey SEM görüntüsü ve SEM-EDS analizi yapılan noktalar. 72

5.22: E2 elektroliti içerisinde 20 dk kaplanmış saf Mg üzerinde oluşan kaplamanın kesit SEM görüntüsü ve çizgi SEM-EDS analizi. 73
5.23: E2 elektroliti içerisinde farklı sürelerde kaplanmış saf Mg üzerinde oluşan kaplamaların mesafeye bağlı olarak mikrosertlik değişim grafiği. 74
5.24: E3 elektroliti içerisinde farklı sürelerde kaplanmış saf Mg numunelerin üzerinde oluşan kaplamaların XRD spektrumu. 76
5.25: E3 elektroliti içerisinde 120 dk kaplanmış saf Mg üzerinde oluşan kaplamanın kazımalı XRD spektrumu. 78
5.26: E3 elektroliti içerisinde 5 dk kaplanmış saf Mg üzerinde oluşan kaplamanın yüzey SEM görüntüsü. 79
5.27: E3 elektroliti içerisinde 15 dk kaplanmış saf Mg üzerinde oluşan kaplamanın yüzey SEM görüntüsü. 79
5.28: E3 elektroliti içerisinde 30 dk kaplanmış saf Mg üzerinde oluşan kaplamanın yüzey SEM görüntüsü. 80
5.29: E3 elektroliti içerisinde 45 dk kaplanmış saf Mg üzerinde oluşan kaplamanın yüzey SEM görüntüsü. 80
5.30: E3 elektroliti içerisinde 60 dk kaplanmış saf Mg üzerinde oluşan kaplamanın yüzey SEM görüntüsü. 81
5.31: E3 elektroliti içerisinde 90 dk kaplanmış saf Mg üzerinde oluşan kaplamanın yüzey SEM görüntüsü. 81
5.32: E3 elektroliti içerisinde 120 dk kaplanmış saf Mg üzerinde oluşan kaplamanın yüzey SEM görüntüsü. 82
5.33: E3 elektroliti içerisinde 5 dk kaplanmış saf Mg üzerinde oluşan kaplamanın kesit SEM görüntüsü. 84
5.34: E3 elektroliti içerisinde 15 dk kaplanmış saf Mg üzerinde oluşan kaplamanın kesit SEM görüntüsü. 84
5.35: E3 elektroliti içerisinde 30 dk kaplanmış saf Mg üzerinde oluşan kaplamanın kesit SEM görüntüsü. 85
5.36: E3 elektroliti içerisinde 45 dk kaplanmış saf Mg üzerinde oluşan kaplamanın kesit SEM görüntüsü. 85
5.37: E3 elektroliti içerisinde 60 dk kaplanmış saf Mg üzerinde oluşan kaplamanın kesit SEM görüntüsü. 86

5.38: E3 elektroliti içerisinde 90 dk kaplanmış saf Mg üzerinde oluşan kaplamanın kesit SEM görüntüsü. 86
5.39: E3 elektroliti içerisinde 120 dk kaplanmış saf Mg üzerinde oluşan kaplamanın kesit SEM görüntüsü. 87
5.40: E3 içerisinde 120 dk kaplanmış saf Mg üzerinde oluşan kaplamanın kesit SEM görüntüsü ve çizgi SEM-EDS analizi. 88
5.41: E3 içerisinde 120 dk kaplanmış saf Mg üzerinde oluşan kaplamanın yüzey XPS spektrumu. 89
5.42: E3 içerisinde 120 dk kaplanmış saf Mg üzerinde oluşan kaplamanın kazımalı XPS spektrumu. 89
5.43: E3 elektroliti içerisinde farklı sürelerde kaplanmış saf Mg üzerinde oluşan kaplamaların mesafeye bağlı olarak mikrosertlik değişimi. 91
5.44: İkili Mg-Al alaşımlarının XRD spektrumu. 92
5.45: İkili Mg-Al faz diyagramı. 93
5.46: İkili Mg-Zn alaşımlarının XRD spektrumu. 93
5.47: İkili Mg-Zn faz diyagramı. 94
5.48: Mg-2Al alaşımının SEM görüntüsü ve SEM-EDS analizi yapılan noktalar. 97
5.49: Mg-4Al alaşımının SEM görüntüsü ve SEM-EDS analizi yapılan noktalar. 97
5.50: Mg-8Al alaşımının SEM görüntüsü ve SEM-EDS analizi yapılan noktalar. 98
5.51: Mg-12Al alaşımının SEM görüntüsü ve SEM-EDS analizi yapılan noktalar. 98
5.52: Mg-16Al alaşımının SEM görüntüsü ve SEM-EDS analizi yapılan noktalar. 99
5.53: Mg-2Zn alaşımının SEM görüntüsü ve SEM-EDS analizi yapılan noktalar. 100
5.54: Mg-4Zn alaşımının SEM görüntüsü ve SEM-EDS analizi yapılan noktalar. 101
5.55: Mg-8Zn alaşımının SEM görüntüsü ve SEM-EDS analizi yapılan noktalar. 101

5.56: Mg-12Zn alaşımının SEM görüntüsü ve SEM-EDS analizi yapılan noktalar. 102
5.57: Mg-16Zn alaşımının SEM görüntüsü ve SEM-EDS analizi yapılan noktalar. 102
5.58: İkili Mg alaşımlarının artan alaşım elementine bağlı olarak değişen mikrosertlik değerleri. 103
5.59: E3 elektroliti içerisinde 120 dk kaplanmış saf Mg, Mg-Al ve Mg-Zn alaşımları üzerinde oluşan kaplamaların XRD spektrumu a) Mg-Al, b) Mg-Zn. 105
5.60: E3 elektroliti içerisinde 120 dk kaplanmış Mg-8Al alaşımı üzerinde oluşan kaplamanın kazımalı XRD spektrumu. 106
5.61: E3 elektroliti içerisinde 120 dk kaplanmış Mg-8Zn alaşımı üzerinde oluşan kaplamanın kazımalı XRD spektrumu. 106
5.62: E3 elektroliti içerisinde 120 dk kaplanmış saf Mg üzerinde oluşan kaplamanın yüzey SEM görüntüsü. 109
5.63: E3 elektroliti içerisinde 120 dk kaplanmış Mg-2Al alaşımı üzerinde oluşan kaplamanın yüzey SEM görüntüsü ve EDS analizi yapılan noktalar. 109
5.64: E3 elektroliti içerisinde 120 dk kaplanmış Mg-4Al alaşımı üzerinde oluşan kaplamanın yüzey SEM görüntüsü ve EDS analizi yapılan noktalar. 110
5.65: E3 elektroliti içerisinde 120 dk kaplanmış Mg-8Al alaşımı üzerinde oluşan kaplamanın yüzey SEM görüntüsü ve EDS analizi yapılan noktalar. 110
5.66: E3 elektroliti içerisinde 120 dk kaplanmış Mg-2Zn alaşımı üzerinde oluşan kaplamanın yüzey SEM görüntüsü ve EDS analizi yapılan noktalar. 111
5.67: E3 elektroliti içerisinde 120 dk kaplanmış Mg-4Zn alaşımı üzerinde oluşan kaplamanın yüzey SEM görüntüsü ve EDS analizi yapılan noktalar. 111
5.68: E3 elektroliti içerisinde 120 dk kaplanmış Mg-8Zn alaşımı üzerinde oluşan kaplamanın yüzey SEM görüntüsü ve EDS analizi yapılan noktalar. 112

5.69: E3 elektroliti içerisinde 120 dk kaplanmış saf Mg üzerinde oluşan kaplamanın kesit SEM görüntüsü. 114
5.70: E3 elektroliti içerisinde 120 dk kaplanmış Mg-2Al alaşımı üzerinde oluşan kaplamanın kesit SEM görüntüsü. 114
5.71: E3 elektroliti içerisinde 120 dk kaplanmış Mg-4Al alaşımı üzerinde oluşan kaplamanın kesit SEM görüntüsü. 115
5.72: E3 elektroliti içerisinde 120 dk kaplanmış Mg-8Al alaşımı üzerinde oluşan kaplamanın kesit SEM görüntüsü. 115
5.73: E3 elektroliti içerisinde 120 dk kaplanmış Mg-2Zn alaşımı üzerinde oluşan kaplamanın kesit SEM görüntüsü. 116
5.74: E3 elektroliti içerisinde 120 dk kaplanmış Mg-4Zn alaşımı üzerinde oluşan kaplamanın kesit SEM görüntüsü. 116
5.75: E3 elektroliti içerisinde 120 dk kaplanmış Mg-8Zn alaşımı üzerinde oluşan kaplamanın kesit SEM görüntüsü. 117
5.76: E3 elektroliti içerisinde 120 dk kaplanmış Mg-2Al alaşımı üzerinde oluşan kaplamanın kesit SEM görüntüsü ve SEM-EDS analizi yapılan noktalar. 118
5.77: E3 elektroliti içerisinde 120 dk kaplanmış Mg-4Al alaşımı üzerinde oluşan kaplamanın kesit SEM görüntüsü ve SEM-EDS analizi yapılan noktalar. 119
5.78: 1 E3 elektroliti içerisinde 120 dk kaplanmış Mg-8Al alaşımı üzerinde oluşan kaplamanın kesit SEM görüntüsü ve SEM-EDS analizi yapılan noktalar. 119
5.79: E3 elektroliti içerisinde 120 dk kaplanmış Mg-2Zn alaşımı üzerinde oluşan kaplamanın kesit SEM görüntüsü ve SEM-EDS analizi yapılan noktalar.. 120
5.80: E3 elektroliti içerisinde 120 dk kaplanmış Mg-4Zn alaşımı üzerinde oluşan kaplamanın kesit SEM görüntüsü ve SEM-EDS analizi yapılan noktalar. 120
5.81: E3 elektroliti içerisinde 120 dk kaplanmış Mg-8Zn alaşımı üzerinde oluşan kaplamanın kesit SEM görüntüsü ve SEM-EDS analizi yapılan noktalar. 121

5.82: E3 elektroliti içerisinde 120 dk kaplanmış ikili Mg-Al alaşımı üzerinde oluşan kaplamanın kesit SEM görüntüsü ve SEM-EDS analizi yapılan noktalar. 122
5.83: E3 elektroliti içerisinde 120 dk kaplanmış saf Mg ve ikili Mg-Al ve Mg-Zn alaşımları üzerinde oluşan kaplamaların alaşım elementi ilavesine göre kalınlık değişimi. 124
5.84: E3 elektroliti içerisinde 120 dk kaplanmış saf Mg ve ikili Mg-Zn alaşımları üzerinde oluşan kaplamaların mesafeye bağlı olarak mikrosertlik değişimi. 124
5.85: E3 elektroliti içerisinde 60 dk süreyle kaplanmış ikili Mg-Al ve Mg-Zn alaşımları üzerinde oluşan kaplamaların XRD spektrumları a) Mg-Al, b) Mg-Zn. 126
5.86: E3 elektroliti içerisinde 60 dk süreyle kaplanmış Mg-16Al ve Mg-16Zn alaşımları üzerinde oluşan kaplamaların kazımalı XRD spektrumları a) Mg-Al, b) Mg-Zn. 127
5.87: E3 elektroliti içerisinde 60 dk kaplanmış Mg-2Al alaşımı üzerinde oluşan kaplamanın farklı büyütmelerde yüzey SEM görüntüleri a) 125 büyütme, b) 500 büyütme. 129
5.88: E3 elektroliti içerisinde 60 dk kaplanmış Mg-4Al alaşımı üzerinde oluşan kaplamanın farklı büyütmelerde yüzey SEM görüntüleri a) 125 büyütme, b) 500 büyütme. 130
5.89: E3 elektroliti içerisinde 60 dk kaplanmış Mg-8Al alaşımı üzerinde oluşan kaplamanın farklı büyütmelerde yüzey SEM görüntüleri a) 125 büyütme, b) 500 büyütme. 131
5.90: E3 elektroliti içerisinde 60 dk kaplanmış Mg-12Al alaşımı üzerinde oluşan kaplamanın farklı büyütmelerde yüzey SEM görüntüleri a) 125 büyütme, b) 500 büyütme. 132
5.91: E3 elektroliti içerisinde 60 dk kaplanmış Mg-16Al alaşımı üzerinde oluşan kaplamanın farklı büyütmelerde yüzey SEM görüntüleri a) 125 büyütme, b) 500 büyütme. 133
5.92: E3 elektroliti içerisinde 60 dk kaplanmış Mg-2Zn alaşımı üzerinde oluşan kaplamanın farklı büyütmelerde yüzey SEM görüntüleri a) 125 büyütme, b) 500 büyütme. 134

5.93: E3 elektroliti içerisinde 60 dk kaplanmış Mg-4Zn alaşımı üzerinde oluşan kaplamanın farklı büyütmelerde yüzey SEM görüntüleri a) 125 büyütme, b) 500 büyütme. 135
5.94: E3 elektroliti içerisinde 60 dk kaplanmış Mg-8Zn alaşımı üzerinde oluşan kaplamanın farklı büyütmelerde yüzey SEM görüntüleri a) 125 büyütme, b) 500 büyütme. 136
5.95: E3 elektroliti içerisinde 60 dk kaplanmış Mg-12Zn alaşımı üzerinde oluşan kaplamanın farklı büyütmelerde yüzey SEM görüntüleri a) 125 büyütme, b) 500 büyütme. 137
5.96: E3 elektroliti içerisinde 60 dk kaplanmış Mg-16Zn alaşımı üzerinde oluşan kaplamanın farklı büyütmelerde yüzey SEM görüntüleri a) 125 büyütme, b) 500 büyütme. 138
5.97: E3 elektroliti içerisinde 60 dk kaplanmış Mg-2Al alaşımı üzerinde oluşan kaplamanın kesit SEM görüntüsü. 140
5.98: E3 elektroliti içerisinde 60 dk kaplanmış Mg-4Al alaşımı üzerinde oluşan kaplamanın kesit SEM görüntüsü. 140
5.99: E3 elektroliti içerisinde 60 dk kaplanmış Mg-8Al alaşımı üzerinde oluşan kaplamanın kesit SEM görüntüsü. 141
5.100: E3 elektroliti içerisinde 60 dk kaplanmış Mg-12Al alaşımı üzerinde oluşan kaplamanın kesit SEM görüntüsü. 141
5.101: E3 elektroliti içerisinde 60 dk kaplanmış Mg-16Al alaşımı üzerinde oluşan kaplamanın kesit SEM görüntüsü. 142
5.102: E3 elektroliti içerisinde 60 dk kaplanmış Mg-2Zn alaşımı üzerinde oluşan kaplamanın kesit SEM görüntüsü. 143
5.103: E3 elektroliti içerisinde 60 dk kaplanmış Mg-4Zn alaşımı üzerinde oluşan kaplamanın kesit SEM görüntüsü. 144
5.104: E3 elektroliti içerisinde 60 dk kaplanmış Mg-8Zn alaşımı üzerinde oluşan kaplamanın kesit SEM görüntüsü. 144
5.105: E3 elektroliti içerisinde 60 dk kaplanmış Mg-12Zn alaşımı üzerinde oluşan kaplamanın kesit SEM görüntüsü. 145
5.106: E3 elektroliti içerisinde 60 dk kaplanmış Mg-16Zn alaşımı üzerinde oluşan kaplamanın kesit SEM görüntüsü. 145

5.107: E3 elektroliti içerisinde 60 dk kaplanmış ikili Mg-Al ve Mg-Zn alaşımları üzerinde oluşan kaplamaların alaşım elementi ilavesine göre kalınlık değişimi. 147
5.108: E3 elektroliti içerisinde 60 dk kaplanmış ikili Mg-2Al alaşımının yüzey SEM görüntüsü ve SEM-EDS analizi yapılan noktalar. 148
5.109: E3 elektroliti içerisinde 60 dk kaplanmış ikili Mg-8Al alaşımının yüzey SEM görüntüsü ve SEM-EDS analizi yapılan noktalar. 148
5.110: E3 elektroliti içerisinde 60 dk kaplanmış ikili Mg-16Al alaşımının yüzey SEM görüntüsü ve SEM-EDS analizi yapılan noktalar. 149
5.111: E3 elektroliti içerisinde 60 dk kaplanmış ikili Mg-2Zn alaşımının yüzey SEM görüntüsü ve SEM-EDS analizi yapılan noktalar. 150
5.112: E3 elektroliti içerisinde 60 dk kaplanmış ikili Mg-8Zn alaşımının yüzey SEM görüntüsü ve SEM-EDS analizi yapılan noktalar. 151
5.113: E3 elektroliti içerisinde 60 dk kaplanmış ikili Mg-16Zn alaşımının yüzey SEM görüntüsü ve SEM-EDS analizi yapılan noktalar. 151
5.114: E3 elektroliti içerisinde 60 dk kaplanmış ikili Mg-2Al alaşımının kesit SEM görüntüsü ve SEM-EDS analizi yapılan noktalar. 152
5.115: E3 elektroliti içerisinde 60 dk kaplanmış ikili Mg-8Al alaşımının kesit SEM görüntüsü ve SEM-EDS analizi yapılan noktalar. 153
5.116: E3 elektroliti içerisinde 60 dk kaplanmış ikili Mg-16Al alaşımının kesit SEM görüntüsü ve SEM-EDS analizi yapılan noktalar. 153
5.117: E3 elektroliti içerisinde 60 dk kaplanmış ikili Mg-2Zn alaşımının kesit SEM görüntüsü ve SEM-EDS analizi yapılan noktalar. 155
5.118: E3 elektroliti içerisinde 60 dk kaplanmış ikili Mg-8Zn alaşımının kesit SEM görüntüsü ve SEM-EDS analizi yapılan noktalar. 156
5.119: E3 elektroliti içerisinde 60 dk kaplanmış ikili Mg-16Zn alaşımının kesit SEM görüntüsü ve SEM-EDS analizi yapılan noktalar. 156

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo No:		Sayfa
2.1:	Mg, Fe ve Al'nin fiziksel özellikleri.	3
2.2:	Alaşım elementi harfleri ve karşılığı.	12
2.3:	Magnezyum ve alaşımlarına uygulanan işlemler.	13
2.4:	T ve H işlemlerinin alt basamakları.	13
2.5:	Yaygın olarak kullanılan basınçlı döküm ile üretilmiş Mg alaşımları.	14
3.1:	Anotlama, sert anotlama ve PEO yönteminin karşılaştırılması.	19
4.1:	Tez çalışması içerisinde kullanılan elektrolit bileşenleri.	46
5.1:	E2 içerisinde 20 dk kaplanmış numunenin yüzey EDS analiz sonuçları.	74
5.2:	Mg-Al alaşımlarının SEM-EDS ile yapılmış kimyasal analizleri.	97
5.3:	Mg-Zn alaşımlarının SEM-EDS ile yapılan elemental analizleri.	101
5.4:	E3 elektroliti içerisinde 120 dk süreyle ikili Mg-Al ve Mg-Zn alaşımlarının yüzey SEM analiz sonuçları.	109
5.5:	E3 elektroliti içerisinde 120 dk süreyle kaplanmış ikili Mg-Al ve Mg-Zn alaşımlarının kesit SEM analiz sonuçları.	124
5.6:	E3 elektroliti içerisinde 60 dk kaplanmış ikili Mg-2Al, Mg-8Al ve Mg-16Al alaşımlarının yüzey SEM-EDS analiz sonuçları.	149
5.7:	E3 elektroliti içerisinde 60 dk kaplanmış ikili Mg-2Zn, Mg-8Zn ve Mg-16Zn alaşımlarının yüzey SEM-EDS analiz sonuçları.	151
5.8:	E3 elektroliti içerisinde 60 dk kaplanmış ikili Mg-2Al, Mg-8Al ve Mg-16Al alaşımlarının yüzey SEM-EDS analiz sonuçları.	155
5.9:	E3 elektroliti içerisinde 60 dk kaplanmış ikili Mg-2Zn, Mg-8Zn ve Mg-16Zn alaşımlarının kesit SEM-EDS analiz sonuçları.	158

1. GİRİŞ

Çevresel duyarlılığın ve yakıt tasarrufunun çok önemli olduğu bir çağda yaşamaktayız. Global eğilim, otomotiv endüstrisini hafif, çevre dostu, güvenli ve ucuz arabalar yapmaya zorlamaktadır. Özellikle öncü otomotiv firmaları egzoz emisyonunu azaltmak amacıyla düşük ağırlıklı araçlar üretmeye oldukça yoğun çaba harcamaktadırlar [1]. Zira CO_2 emisyonu, harcanan yakıt miktarı ile doğru orantılı olduğundan dolayı araç ağırlığı, araç tasarımı içerisindeki unsurlar arasında en kritiği haline gelmiştir [1, 2]. Araçların ağırlığını düşürmek hem enerji kazancı sağlamakta hem de sera gaz çıkışını da azaltmaktadır [1, 2].

Mg yapısal mühendislik uygulamalarında kullanılan metalik malzemeler arasında en hafifidir. Sahip olduğu düşük yoğunluk (1,74 gr/cm^3) ile Al'den (2,7 gr/cm^3) % 35 çelikten (7,86 gr/cm^3) ise 4 kat daha hafiftir [1, 3-5]. Mg, sahip olduğu yüksek spesifik mukavemet ve son yıllardaki teknolojik gelişmelerle beraber üretim maliyetlerinin düşmesi sebebiyle geleneksel olarak Al bazlı alaşımların kullanıldığı uzay ve havacılık sanayi, otomotiv endüstrisi ile bilişim sektöründe yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır [1, 3, 6, 7]. Ayrıca titanyum alaşımlarının aksine elastik modülüsünün kemiğe yakın olması ve vücut içerisinde biyoçözünür özellik göstermesinden dolayı özellikle kırılan kemikleri tamir etme amaçlı alternatif bir biyolmalzeme olarak kullanılması üzerine literatürde önemli araştırmalara konu olmuştur [8-12]. Fakat korozyon ve aşınma direncinin düşük olması Mg ve alaşımlarının kullanımını oldukça fazla kısıtlamaktadır [8-10, 13-15]. Mg'nin düşük Pilling-Bedworth (0,81) katsayısına sahip olması ve çok anodik bir metal olması, yüzeyinde pasif bir oksit film oluşumunu zorlaştırmakta, korozyon direncini çok düşürmektedir [16-18]. Dolayısıyla Mg ve alaşımlarının yüzeylerini hem korozyon hem de aşınma direncini arttıracak şekilde modifiye edilmesi gerekmektedir.

1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği

Mg'nin, mekanik özelliklerini geliştirmek, aşınma ve korozyon direncini iyileştirmek için temel iki yaklaşım vardır. Bunlardan ilki Mg'yi Al, Zn, Mn, Y, Li gibi elementlerle alaşımlandırarak bünyesel (bulk) özelliklerini geliştirmektir. İkinci yaklaşım ise alaşımın bünyesel özelliklerinden ziyade yüzey özelliklerini çeşitli

yüzey modifikasyon yöntemleri kullanarak iyileştirmektir. Bu yöntemlerden biri de plazma elektrolitik oksidasyon (PEO) yöntemidir [8-11, 13-16, 19-23].

PEO yüzeyinde pasif oksit film tabakası olan metallerin (Al, Mg, Ti, Zr) yüzeyini kaplamak için kullanılan elektrokimyasal bir yüzey modifikasyon tekniğidir [24-27]. PEO yönteminin en büyük avantajı oda sıcaklığında sol-gel ve magnetron sıçratma gibi tekniklerle elde edilemeyen kristalin oksit kaplamaların elde edilmesidir [28, 29]. Ayrıca teknik bir depolama, değil dönüşüm (conversion) kaplaması olduğundan proses sırasında oluşan kaplama ile altlık malzeme arasında metalürjik bir bağ oluşmaktadır [29, 30].

PEO prosesinde oluşan kaplamalara etki eden birçok faktör vardır. Bunlar; kullanılan elektrolitin kimyasal bileşimi ve pH değeri, elektrolitin sıcaklığı, kullanılan güç kaynağı, kaplama süresi, elektriksel parametreler ve altlığın kimyasal bileşimidir [31-35].

Literatürde bahsedilen alaşım elementlerini içeren birçok Mg alaşımı bu alaşımların yüzey özelliklerini korozyon ve aşınmaya karşı daha dirençli olması amacıyla PEO yöntemiyle kaplandığı rapor edilmiştir [36-44]. Özellikle Mg'nin en önemli iki alaşım elementi olan Al ve Zn'nin kaplama prosesini ve oluşan kaplama özelliklerini nasıl etkilediğini tespit etmek son derece önemlidir. Ancak Mg'ye ilave edilen alaşım elementlerinin tekil olarak PEO prosesi ile oluşan kaplamaları nasıl etkilediğine dair sistematik bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Bu tez çalışmasında ilk aşamada saf Mg altlık malzeme kullanılarak elektrolit bileşenlerinin PEO prosesini nasıl etkilediğini belirlemek amaçlanmıştır. Elektrolit bileşenleri olarak $Na_2SiO_3.5H_2O$ (sodyum metasilikat pentahidrat), KOH (potasyum hidroksit), $Na_2B_4O_{7.}10H_2O$ (Boraks) kullanılması hedeflenmiştir. Elektrolit bileşenleri tespit edildikten sonra atomik olarak % 2, 4, 8, 12, 16 Al ve Zn içeren Mg-Al ve Mg-Zn alaşımları indüksiyon ergitme ve döküm yöntemiyle ile hazırlanmıştır. Hazırlanan alaşımların faz bileşenleri, kimyasal kompozisyonları, Mikrosertlik değerleri XRD, SEM-EDS ve Mikrosertlik cihazı ile tespit edildikten sonra PEO metodu ile kaplanmıştır. PEO ile kaplanan alaşımların faz bileşenleri, kimyasal kompozisyonları, mikroyapıları, yüzey morfolojileri ve mikrosertlik ölçümleri, XRD, SEM-EDS ve mikrosertlik cihazı ile yapılmıştır. Böylelikle, Mg içerisine ilave edilen Al ve Zn'nin PEO prosesinde oluşan kaplama özelliklerini nasıl etkilediği belirlenmiştir. Bu çalışmanın, Al ve Zn içeren Mg alaşımlarının PEO tekniği ile kaplanması için öncü ve temel bir çalışma olması hedeflenmiştir.

2. MAGNEZYUM VE ALAŞIMLARI

Mg tüm mühendislik metalleri arasında 1,74 g/cm^3 yoğunluğu ile en hafifidir. Mg Al'den % 35 (2,7 g/cm^3), ve Fe'den (7,86 g/cm^3) daha hafiftir. Mg, Fe ve Al'nin fiziksel özellikleri Tablo 2.1'de verilmiştir [1].

Tablo 2.1: Mg, Fe ve Al'nin fiziksel özellikleri.

Özellik	Mg	Al	Fe
Kristal Yapı	HSP	YMK	HMK
Yoğunluk (g/cm^3)	1,74	2.7	7.86
Termal genleşme katsayısı 20-100 ºC (x 10^6/°C)	25,2	23,6	11,7
Elastik modülüs (10^6 MPa)	44,126	68,947	206,842
Çekme mukavemeti (MPa)	240 (AZ91D)	320 (A380)	350
Ergime sıcaklığı (ºC)	650	660	1536

Mg'yi elementel olarak 1808 yılında ilk defa ayrıştıran İngiliz bilim adamı Sir Humphrey Davy olduğu için Mg'nin kâşifi olarak kabul edilmektedir. Sir Humphrey Davy magnezya ve civa oksit'in bir karışımını elektroliz ile ayrıştırarak Mg'yi element olarak elde etmiştir [4, 5].

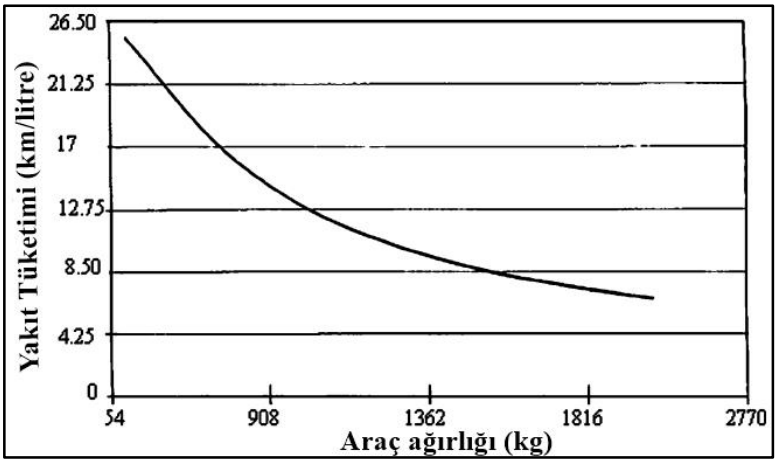
Mg doğada en yaygın olarak bulunan 8. Elementtir. Üretimi silisyumla MgO'nun metalotermik reaksiyonu ile ya da deniz suyundan elde edilen ergiyik magnezyum klorürün ($MgCl_2$) elektroliz ile ayrıştırılmasıyla elde edilmektedir [1]. Her bir metreküp deniz suyu 1,3 kg Mg (ağ. % 0,3) içermektedir. Genel olarak Mg mükemmel dökülebilirliğe (castability), yüksek spesifik mukavemete ve Al ile karşılaştırıldığında daha iyi gürültü ve titreşim sönümleme özelliğine sahiptir [1].

Mg, Al, Zn, Th, Mn ve Zr ile alaşımlandırıldığında ağırlık başına mukavemet değeri arttığı için özellikle ağırlığın azaltılması ve eylemsizlik kuvvetlerinin düşürülmesi gereken uygulamalarda oldukça önemli bir mühendislik malzemesidir. Bu özelliklerinden dolayı Mg alaşımları daha yoğun olan Cu ve Fe bazlı alaşımları dışında dışında Al alaşımlarının yerine de kullanılmaya başlanmıştır. Özellikle yasalar sebebiyle, araçların daha az gaz salınımı yapma zorunluğundan dolayı 1970'lerde olduğu gibi Mg'ye karşı tekrar bir ilgi başlamıştır [6].

Tarihsel olarak Mg alaşımları 1. ve 2. Dünya savaşı yıllarında Almanya tarafından askeri uçaklarda yaygın olarak kullanılmıştır [6]. Amerikan uzun mesafe bombalama uçaklarında (B-36 ve B-52) Mg alaşımları döküm, dövme ve ekstrüzyon ile üretilerek büyük miktarda kullanılmıştır [6]. 1950'li yıllarda askeri B36 uçağında 5612 kg sac, 675 kg dövme, 297 kg döküm Mg parçalar kullanıldığı rapor edilmiştir.

1962'den 1984'e kadar üretilen Boeing 727 uçaklarının bazılarında Mg alaşımları yaygın olarak kullanılmıştır. Sovyet havacılık endüstrisi de Mg yaygın olarak kullanmış olup TU-95MS uçağında 1550 kg, TU-134 uçağında 780 kg Mg alaşımı kullanılmıştır. Maalesef modern zamanlarda havacılık sektöründe Mg kullanımı yangın riski sebebiyle kullanımı azaltılmıştır. Ayrıca uluslararası hava taşımacılık derneğinin aldığı bir karara göre 1950 ve 1960'larda rapor edilen korozyon problemleri yüzünden Mg'nin sadece yapısal olmayan parçalarda kullanımına izin verilmektedir. Öncü uçak firmaları Airbus ve Boeing Mg alaşımlarını yapısal uygulamalarda kullanmamaktadır. Fakat helikopter endüstrisinde döküm vites kutularında ve yapısal olmayan uygulamalarda kullanılmaktadır. Örnek olarak UH60 Sikorsky ana vites değiştirme mekanizmasında ZE41 alaşımı kullanılmaktadır [6].

Mg ve alaşımlarının en önemli kullanım alanlarından biri de otomotiv endüstrisidir. Global eğilimler otomotiv endüstrisini daha hafif, çevre dostu, güvenli ve daha ucuz arabalar yapmaya yönlendirmektedir. Önde gelen otomotiv firmaları daha düşük ağırlığa sahip, güvenli ve ucuz otomobiller yapmaya odaklanmaktadırlar. CO_2 salınımı araç ağırlığı ile doğrudan ilgili olduğundan dolayı araç tasarımında en önemli ölçüt düşük ağırlığa sahip araçlar üretmektir. Araçları düşük ağırlıkta üretmek, enerji kazancı sağlamanın yanında çevreye daha az sera gazları salınımını sağladığı için oldukça önemlidir. Araç ağırlığına bağlı olarak yakıt tüketim değişimi Şekil 2.1 içerisinde verilmiştir.



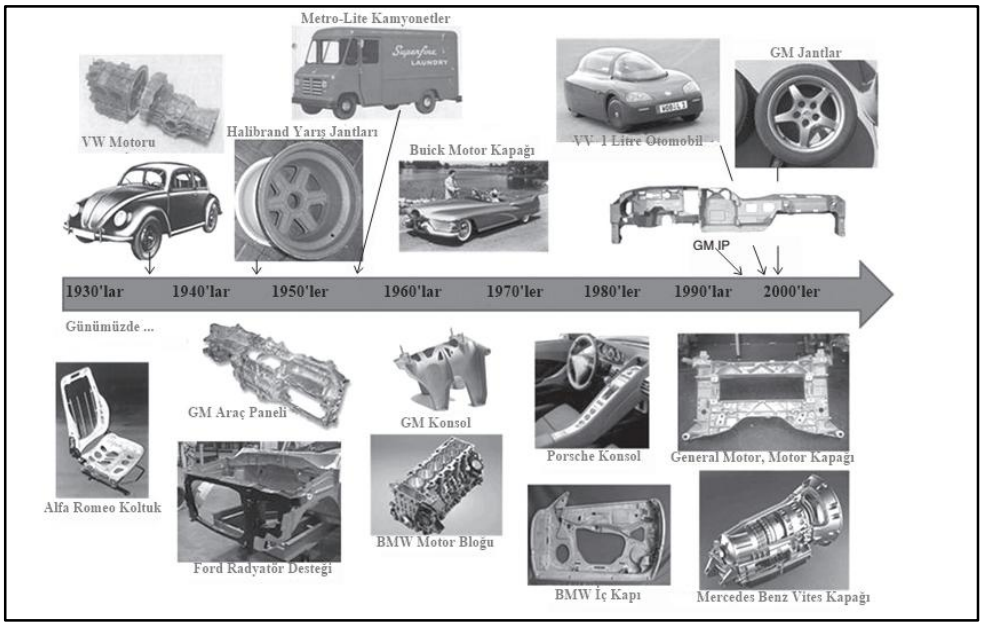
Şekil 2.1: Araç ağırlığına bağlı olarak yakıt tüketimi.

Son 20 yılda Mg'ninun kullanımı gittikçe artmıştır. En çok Mg tüketiminde birinci sırada kuzey Amerika, ikinci sırada batı Avrupa ve üçüncü sırada Japonya'dır. Günümüzde, Mg'nin çoğu Al'yi alaşımlamak için kullanılırken, var olan Mg kaynaklarının sadece % 34'ü Mg alaşımlarının üretilmesi kullanılmaktadır. Üretilen Mg alaşımlarının % 98'i döküm geri kalan % 2 si ise şekillendirilmiş alaşımlardır. 2012'den 2016'ya kadar Mg ve Al fiyatları Şekil 2.2'de gösterilmiştir [45]. Günümüzde en çok Mg üreten ülke % 80'lik dilimle Çin Halk Cumhuriyetidir [1].

Mg alaşımları üzerine en çok araştırma geliştirmeyi otomobil üreten firmalar yapmıştır. Volkswagen, Mg alaşımlarını otomotiv sektöründe ilk kez uygulayan otomotiv firmasıdır. Volkswagen Mg alaşımlarını meşhur kaplumbağa modeli üzerinde denemiş olup otomobilde toplamda 22 kg Mg kullanmıştır [46]. Mg alaşımlarından motor bloğu ilk defa 1928 yılında Porsche tarafından yapılmıştır [47]. Geçmişten günümüze Mg parçalarının kullanımı Şekil 2.3'te gösterilmiştir [6]. Görüldüğü gibi BMW firması özellikle Mg motor bloğunu ve iç kapı panelini Mg alaşımlarından yapmaktadır. Mercedes firması da vites koruma kapağını Mg alaşımlarından yapmaktadır.

Şekil 2.2: 2012 ve 2016 yılları arasında değişen Al ve Mg fiyatları.

Mg alaşımlarından üretilen bir parça Al alaşımlarına göre daha pahalı olsa da, Mg alaşımları bu fazla fiyatı daha az yakıt tüketimi ve CO_2 emisyonu ile telafi ederek Al alaşımları ile maliyetler açısından rekabet edebilmektedirler. Ayrıca çevre duyarlılığı ve sera gazlarının egzos emisyon değerlerinin Mg alaşımlarının kullanımıyla azalacağından dolayı Mg'nin otomotiv sektöründe kullanımının artması oldukça önemlidir.



Şekil 2.3: Geçmişten günümüze otomobiller içerisinde kullanılan Mg parçalar.

Mg'nin, ağırlıktan tasarruf elde edilmesi istenen daha birçok uygulamada (diz üstü bilgisayarlar, cep telefonları, bisikletler gibi) kullanılmaktadır ve Mg alaşımlarının özellikleri iyileştikçe kullanım alanları da artmaktadır [1, 6]. Otomotiv ve havacılık sektörü haricinde Mg alaşımlarının yeni bir kullanım alanı da biyomalzeme alanıdır. Özellikle vücut içerisinde çözünebilen Mg bazlı biyoçözünür kardiovasküler ve ortapedik implant malzemeleri olarak kullanımı son derece önemlidir [48]. Fe ve Zn bazlı biyoçözünür implant malzemeleri ile kıyaslandığında kemiğin elastik modülüsüne daha yakın değerlere sahip olduğundan (Fe: 211,4 GPa, Zn: 90 GPa, Mg: 41-45 GPa, Kemik: 3-20 GPa) stres gölgelemesi (stress shielding, yani implantın kemiğe göre daha fazla yük taşımasından dolayı kemiğin gelişmemesi durumu) ve ikincil bir ameliyata ihtiyaç duymadıklarından dolayı geleceğin implant malzemeleri olarak görülmektedirler [48-50]. Günümüzde Mg-Ca, Mg-Zn, Mg-Sr ve Mg-Si bazlı implant malzemeler geliştirilmeye çalışılmaktadır [48-53]. Biyoçözünür uygulamalarda örnek olarak ortapedik implantlarda kemiğin gelişebilmesi için implant malzemenin 3-4 hafta mekanik özelliklerini kaybetmeden vücut içerisinde kalması gerekmektedir fakat şu ana kadar yapılan çalışmalarda korozyon hızının çok fazla olması ve ilk korozyon aşamalarında mekanik özelliklerin keskin bir şekilde düşmesi önemli bir problemdir [54]. Dolayısıyla, implant malzemeler üzerine çalışmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir.

2.1. Magnezyuma İlave Edilen Alaşım Elementleri

Mg'nin yapısal uygulamalarını en çok kısıtlayan sebep kristal yapısının hegzagonal sıkı paket olması ve dolayısıyla sünekliğinin düşük olmasıdır. Dolayısıyla Mg'nin sünekliğini arttırmak amacıyla katı eriyik yöntemiyle alaşımlandırılması ve sünekliğinin iyileştirilmesi gerekmektedir. Mg'nin atomik yarıçapı (0,320 nm) incelendiğinde ± % 15 atomik yarıçap kuralına (Hume-Rotary) uygun birçok element bulunmaktadır. Fakat, Mg'nin aşırı elektropozitif bir metal olması ve son yörünge değerlik elektron sayısındaki farklılıklar, silisyum ve kalay gibi elementlerle yaptığı alaşımlarda kararlı intermetalikler oluşmasına sebep olmakta ve katı eriyik olarak çözünürlüğü düşürmektedir [4, 5] Özellikle intermetalik bileşikler genelde sünekliği düşürdükleri için intermetalik içeren Mg alaşımları haddeleme ve dövme yerine döküm yöntemiyle üretilirler. En yaygın olarak kullanılan alaşım elementleri, Alüminyum (Al), berilyum (Be), kalsiyum (Ca), çinko

(Zn), bakır (Cu), demir (Fe), lityum (Li), mangan (Mn), nikel (Ni), silisyum (Si), gümüş (Ag), toryum (Th), kalay (Sn) , zirkonyum (Zr) ve toprak alkali metaller olarak sıralanmaktadır [4, 5].

2.1.1. Alüminyum

Al, Mg içerisinde en yaygın olarak kullanılan alaşım elementi olup Al ilavesi mukavemeti ve sertliği arttırmakta ve katılaşma aralığını genişleterek dökülebilirliği arttırmaktadır. Ağırlıkça % 6'dan fazla Al içeren Mg-Al alaşımları ısıl işlem ile yaşlandırılabilirler. Fakat nadir olarak Mg alaşımları ağırlıkça % 10'dan fazla Al içerirler. Genel olarak ağırlıkça % 6 Al miktarı en uygun mukavemet ve süneklik sağlamaktadır [4, 5].

2.1.2. Berilyum

Be, Mg içerisinde çok az bir çözünürlüğe sahip olsa da ağırlıkça % 0,001 berilyum ilavesi ergiyik metalin yüzeyinin oksitlenmesini azaltmaktadır. Be, metal kalıplara yapılan döküm işleminde ve sonradan şekillendirilen alaşımlarda kullanılabilmektedir. Fakat kum kalıba yapılan döküm işlemi sırasında dikkatli olunmalıdır çünkü Be'nin tane kabalaştırıcı etkisi bulunmaktadır [4, 5].

2.1.3. Kalsiyum

Ca, özellikle yeni nesil biyoçözünür implant malzemelerde biyo-uyumluluğu arttırmak için kullanılmaktadır [48, 50]. Ayrıca, ağırlıkça % 0,3 Ca içeren alaşımlar ergitme ve ısıl işlem sırasında oksidasyonu azaltmaktadır. Fakat kalsiyum oranının fazla olması sünekliği düşürmekte ve kaynaklanabilirlik özelliğini azaltmaktadır [4, 5].

2.1.4. Bakır

Cu, ağırlıkça % 0,05'ten fazla ilave edildiği yüksek sıcaklıktaki mukavemeti arttırmasına rağmen, korozyon direncini kötüleştirmektedir [4, 5].

2.1.5. Demir

Fe, Mg alaşımları içerisinde yer alan zararlı safsızlıklardan biridir ve çok düşük miktarlarda bile korozyon direncini düşürmektedir. Ticari uygulamalarda kullanılan standart Mg alaşımları içerisinde demir miktarı ağırlıkça % 0,001 ile 0,003 arasında değişmektedir. Korozyon direncinin maksimum olması için tavsiye edilen Fe miktarı en fazla ağırlıkça % 0,005 olarak belirtilmektedir [4, 5].

2.1.6. Lityum

Li, Mg içerisinde göreceli olarak yüksek çözünürlüğe (at. % 17) sahiptir ve 0,54 gr/cm^3 yoğunluğa sahip olması sayesinde alaşımlanmamış Mg'den daha düşük yoğunluğa sahip ultra hafif alaşımlar elde edilebilmektedir. Ağırlıkça, % 11 Li ilavesi sonucunda hacim merkezli kübik yapıya sahip β fazı oluşmaktadır ve bu faz şekillendirilebilirliği arttırmaktadır. Li ilavesi sünekliği arttırmasına karşın mukavemeti düşürmektedir. Ayrıca Mg-Li alaşımları çökeltme sertleştirme mekanizması ile sertleştirilebilirler ancak çok düşük sıcaklıklarda (60 ºC) aşırı yaşlanmaktadırlar. Mg-Li alaşımları henüz kısıtlı bir uygulama alanına sahiptir [4, 5].

2.1.7. Mangan

Mg'ye Mn ilavesi, çekme mukavemetine çok etkisi olmasa da akma mukavemetini az da olsa attırmaktadır. Mn'nin en önemli fonksiyonu Mg-Al ve Mg-Al-Zn alaşımlarının içerisindeki demir ve diğer ağır metallerle reaksiyona girerek onları ergime sırasında ayrışan zararsız intermetalik bileşikler haline dönüştürmektedir. Alaşım elementi olarak Mn ilavesi, Mn'nin Mg içerisindeki düşük çözünürlüğünden dolayı kısıtlanır. Ticari alaşımlar nadiren ağırlıkça % 1,5'ten fazla Mn içerirler ve Al varlığında bu çözünürlük limiti ağırlıkça % 0,3'e kadar düşmektedir [4, 5].

2.1.8. Nikel

Ni, Fe'ye benzer bir şekilde Mg içerisinde istenmeyen bir alaşım elementidir. Ni'nin safsızlık olarak Mg içerisinde çok az miktarda bulunması bile korozyon

direncini galvanik korozyona sebep olarak düşürmektedir. Sıradan ticari alaşımlarda nikel oranı ortalama % 0,001 ile % 0,03 arasında değişmektedir, fakat alaşımların korozyon direncinin maksimum olması için ağırlıkça en fazla % 0,005 Ni içermelidir [4, 5].

2.1.9. Silisyum

Si, Mg'ye eklendiğinde ergiyik metalin akışkanlığını arttırmaktadır fakat alaşım içerisinde özellikle Fe varsa korozyon direncini düşürmektedir [4, 5].

2.1.10. Gümüş

Ag, Mg alaşımlarına eklendiğinde çökelme sertleşmesine olan etkiyi arttırdığı için Mg alaşımlarının mekanik özelliklerini iyileştirmektedir [4, 5].

2.1.11. Toryum

Th, Mg alaşımlarına eklendiğinde sürünme mukavemetini 370 ºC'ye kadar arttırmaktadır. En yaygın olarak kullanılan alaşımlarda Th ağ. % 3 olarak ilave edilmektedir ve Zn, Zr ve Mn ile birlikte kullanılmaktadır. Th, Zn içeren alaşımların kaynaklanabilme özelliğini iyileştirmektedir [4, 5].

2.1.12. Kalay

Sn, genellikle düşük miktarlarda Al ile birlikte kullanıldığında faydalıdır. Sn, Mg alaşımlarına ilave edildiğinde sünekliği arttırmakta, ve özellikle sıcak dövme işlemlerinde alaşımın çatlamasını engellemektedir [4, 5].

2.1.13. Çinko

Zn, Al'den sonra Mg alaşımlarına ilave edilen en yaygın ikinci elementtir. Al ile birlikte kullanıldığında oda sıcaklığındaki mukavemeti arttırmaktadır. Fakat ağ. % 7-10 arasında Al içeren Mg alaşımlarına eklendiğinde sıcak yırtılmaya sebep olmaktadır. Ayrıca Zn, Zr, nadir toprak metaller ve Th ile birlikte kullanıldığında

çökelme sertleşmesi ile sertleştirilebilen yüksek mukavemete sahip alaşımlar oluşturmaktadır. Zn ayrıca, Fe ve Ni gibi korozyon direncini düşüren elementlerin etkisini azaltmaktadır [4, 5].

Ayrıca ikili Mg-Zn alaşımları, tıpkı ikili Mg-Ca alaşımlarında olduğu gibi biyoçözünür implant uygulamaları için geliştirilmekte olup Zn ilavesi biyoçözünür implantların korozyon direncini arttırmaktadır [12, 51].

2.1.14. Zirkonyum

Zr, Mg alaşımlarındaki en büyük rolü taneleri küçültmesidir. Bunun sebebi olarak Zr'nin latis parametresinin (a: 0,323 nm, c: 0,514 nm) Mg'nin latis parametresine (a: 0,320 nm, c: 0,520 nm) çok yakın olmasından kaynaklanmaktadır. Katılaşma sırasında oluşan Zr'ce zengin katı parçacıklar Mg alaşımlarının heterojen olarak çekirdekleşebileceği bölgeler oluşturmaktadır.

Zr genellikle Zn, nadir toprak metaller, Th ya da bu elementlerin kombinasyonu ile kullanılmaktadır. Fakat Mn ya da Al ile birlikte kullanılamamaktadır çünkü bu elementlerle kararlı intermetalik bileşikler oluşturarak bu elementleri katı eriyik durumundan çıkmalarına sebep olmaktadır [4, 5].

2.1.15. Yitriyum

Y, Mg içerisinde oldukça yüksek katı eriyik çözünürlüğüne sahip bir alaşım elmentidir. (ağ. % 12,4) Diğer elementlerle birlikte kullanıldığında 300 °C'ye kadar sürünme direncini arttırabilmektedir. Sürünme mukavemetini arttırmak amacıyla WE43 ve WE54 gibi alaşımlara % 4 ya da 5 Zr ilavesiyle birlite kullanılmaktadır [4, 5].

2.1.16. Nadir Toprak Metalleri

Nadir toprak metalleri, Mg'ye bir karşım olan mischmetal ya da didmiyum olarak eklenmektedir. Mischmetal denilen karışım doğada bulunmakta ve yaklaşık olarak ağ. % 50 Ce geri kalanı ise ağırlıklı olarak lantanum (La) ve neodimyumdan (Nd) oluşmaktadır. Didymium yine doğada bulunan bir karışım olup % 85 Nd ve % 15 Pr içermektedir. Nadir toprak metalleri Mg'ye eklendiklerinde yüksek

sıcaklıklardaki mukavemeti arttırmaktadır. Ayrıca nadir toprak metaller döküm yöntemiyle üretilen alaşımlar için kaynak sırasında oluşan çatlakları ve döküm sırasında oluşan gözenekliliği azaltmaktadır [4, 5].

2.2. Magnezyum Alaşımlarının Sınıflandırılması

Mg alaşımları, içerdikleri alaşım elementi çeşidi ve miktarı, üretim yöntemleri ile maruz kaldıkları ısıl işlem çeşidine göre sınıflandırılmaktadırlar. Alaşım elementlerine ait kodlama Tablo 2.2'de verilmiştir [5].

Tablo 2.2: Alaşım elementi harfleri ve karşılığı.

Harf	Alaşım Elementi
A	Alüminyum
C	Bakır
E	Nadir Toprak Metal
H	Toryum
K	Zirkonyum
L	Lityum
M	Mangan
Q	Gümüş
S	Silisyum
W	Yitriyum
Z	Çinko

Örneğin, AZ91 Mg alaşımında A ve Z harfleri sırasıyla Al ve Zn'yi 9 ve 1 rakamları da içerdikleri alaşım elementi miktarını ağırlıkça yüzde olarak belirtmektedir. Mg alaşımlarına uygulanan işlemler ise Tablo 2.3 içerisinde verilmiştir. Ayrıca Tablo 2.3'te verilen T ve H işlemlerinin alt başlıkları bulunmaktadır ve bunlar Tablo 2.4 içerisinde verilmektedir [5].

Tablo 2.3: Mg alaşımlarına uygulanan işlemler.

Harf	Yapılan işlem
F	Üretildiği gibi
O	Şekillendirilmiş yeniden kristalize olmuş
H	Soğuk deformasyon
T	Temperleme (stabil çökeltiler)
W	Çökelti sertleşmesi (kararsız çökelti)

Tablo 2.4: T ve H işlemlerinin alt basamakları.

H1	Sadece soğuk deforme edilmiş
H2	Soğuk deforme edilmiş kısmi tavlama yapılmış
H3	Soğuk deforme edilmiş ve stabilize edilmiş
T1	Soğutulmuş ve doğal yaşlandırma yapılmış
T2	Tavlanmış (döküm ile üretilmiş parçalar için)
T3	Çözeltiye alınmış ve soğuk işlem yapılmış
T4	Çözeltiye alınmış
T5	Soğutulmuş ve yapay olarak yaşlandırılmış
T6	Çözeltiye alınmış ve yapay olarak yaşlandırılmış
T7	Çözeltiye alınmış ve stabilize edilmiş
T8	Çözeltiye alınmış, soğuk deforme edilmiş, yapay yaşlandırılmış
T9	Çözeltiye alınmış, yapay yaşlandırılmış, soğuk deforme edilmiş
T10	Soğutulmuş, yapay yaşlandırılmış, soğuk deforme edilmiş

Örnek olarak AZ91-T6 bir Mg alaşımı olup, alaşım içerisinde ağırlıkça % 9 Al ve ağırlıkça % 1 Zn olduğu ve önce çözeltiye alınıp daha sonra yapay olarak yaşlandırıldığı ifade etmektedir.

Ticari olarak kullanılan beş ayrı Mg alaşım grubu vardır. Bu alaşımlar içerisinde, Mn, Al, Zn, Zr ve nadir toprak metalleri kullanılmaktadır. Nadir toprak elementleri, genellikle daha iyi yüksek sıcaklık özellikleri istenildiğinde kullanılmaktadır. Bu tez çalışmasında alaşımlar döküm ile üretildiği için ilerleyen kısımlarda döküm teknikleri ile üretilen ticari Mg alaşımlarına yer verilmiştir [5].

2.3. Basınçlı Döküm Magnezyum Alaşımları

Basınçlı döküm, Mg alaşımlarının üretiminde en yaygın olarak kullanılan yöntem olup Mg alaşımlarının % 70'i bu yöntemle üretilmektedir [5]. Özellikle karmaşık şekillere sahip parçalar bu metot ile kolay bir şekilde üretilmektedir. Basınçlı döküm sırasında alaşımların hızlıca soğuması, ince tane yapısı oluşturması açısından bir avantaj olsa da yapı içerisinde bu hızlı soğumadan dolayı gazların hapsolmasına ve gaz boşluklarının oluşmasına sebep olmaktadır [5]. Bu durum bu alaşımların ısıl işlemini ve kaynaklanabilirliğini engellemektedir. Basınçlı döküm yöntemi, et kalınlığı düşük ince parçaların üretimine uygundur. Ancak bu durum ergiyik halde akışkanlığın yüksek olmasını gerektirmektedir [5].

Bu yöntemle en yaygın olarak üretilen alaşımlar Mg-Al alaşımlarıdır. Bu alaşımların bazı özellikleri Tablo 2.5'te verilmiştir [5].

Tablo 2.5: Yaygın olarak kullanılan basınçlı döküm ile üretilmiş Mg alaşımları.

Alaşım	Al	Mn	Zn	Diğer	Akma Mukavemeti (N/mm^2)	Çekme Mukavemeti (N/mm^2)	Uzama (%)	Brinell Sertlik
AE42	4,0	0,10		2,5 RE	145	230	11	60
AM20	2,1	0,10			90	210	20	45
AM50	4,9	0,26			125	230	15	60
AM60	6,0	0,13			130	240	13	65
AS21	2,2	0,10		1,0 Si	120	220	13	55
AS41	4,2	0,20		1,0 Si	140	240	15	60
AZ91	9,0	0,13	0,7		160	250	7	70

Düşük miktarda Al içeren alaşımlar katı eriyik sertleşmesi ile mukavemet kazanırken daha yüksek miktarda Al içeren alaşımlar içerisinde oluşan $Mg_{17}Al_{12}$ çökeltileri ile mukavemet kazanmaktadır [5]. Mg-Al sisteminde eğer gözenek oluşumu engellenebilirse en iyi mukavemet ağırlıkça % 6 Al içeren alaşımda gözlenmektedir. Bu alaşımlar çözeltiye alınıp yaşlandırılabilmektedirler. Dolayısıyla, basınçlı dökümde her zaman bir taviz verilmek durumunda kalınmaktadır [5]. Al miktarını düşürmek alaşımın akışkanlığını kötüleştirdiği için sadece basit geometriye

sahip kalıplar akışkan metal ile doldurulabilmektedirler. Al miktarı arttığında ise dökülebilirlik ve mukavemet artsa bile süneklik azalmaktadır [5].

Tablo 2.5 incelendiğinde, tüm alaşımların Mn içerdiği de görülmektedir. Mn daha önce bahsedildiği gibi korozyon direncini, sünekliği ve kırılma tokluğunu arttırmaktadır. Bu iyileşme Mn'nin ilavesiyle birlikte yapı içerisinde oluşan $Mg_{17}Al_{12}$ intermetalik fazının yapı içerisinde homojen bir şekilde dağıtılması ve tane sınırlarında azalmasından kaynaklanmaktadır [5].

AS21, AS41 alaşımına göre daha iyi sürünme mukavemetine sahiptir. Fakat akışkanlığı kötü olduğu için dökülebilirliği kötüdür. AZ91 Al'ye ek olarak Zn içermekte olup, Zn ilavesi mukavemeti iyileştirmektedir. Zn gözenekliliği arttırsa da korozyon direncini iyileştirmektedir [5].

Mg-Al alaşımlarının yüksek sıcaklıklardaki mukavemetini arttırmaya yönelik çalışmalarda kalsiyum ilavesi denenmiştir. Fakat kalsiyum ilavesi sıcak yırtılmaya sebep olmaktadır. Sürünme mukavemetini arttırmaya yönelik çalışmalarda nadir toprak metalleri ilave edilmiştir fakat bu alaşımlar sadece basınçlı döküm ile üretilmeye uygundurlar çünkü yavaş soğuduklarında kaba Al_2RE bileşikleri oluşmaktadır. Nadir toprak metalleri, daha önce belirtildiği gibi mischmetal adı verilen bir karışım şeklinde Mg'ye ilave edilmekte ve Mg bu elementlerden bir ya daha fazlasıyla intermetalik bileşikler oluşturmaktadır. Zr içeren alaşımlar, basınçlı dökümle dökülmemektedir. Çünkü Zr Al ve Mn ile bileşik oluşturmaktadır [5].

2.4. Metal ve Kum Kalıba Döküm ve Hassas Döküm ile Üretilen Magnezyum Alaşımları

Temel olarak bakıldığında bu döküm yöntemleriyle üretilen alaşımlar Zr içeren ve içermeyen olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Zr tane küçültücü etkisinden dolayı Mg alaşımlarına eklenmektedir. Zr içermeyen ilk grup incelendiğinde Mg-Al alaşımları ya da Mg-Al-Zn sistemi küçük miktarda Mn ilave edilmektedir. Zr, Mg-Al ve Mg-Al-Zn sistemlerinde kullanılmamaktadır çünkü Zr bu elementlerle intermetalik bileşikler oluşturmaktadır. Dolayısıyla tane boyutunu küçültmek için Sr ilavesi ve karbon üzerinde çekirdekleştirme yöntemleri kullanılmaktadır. Basınçlı döküm yönteminde prosesin doğasından dolayı alaşımlara ısıl işlem yapılamamaktadır. Diğer döküm yöntemleriyle üretilen Mg-Al ve Mg-Al-Zn

alaşımlarının mekanik limitasyonlarından özellikle de mukavemet ve sürünme özelliklerini iyileştirmek için bu alaşımlara ısıl işlem uygulanmaktadır [5].

Mg-Zn-Zr sisteminde kullanılan iki alaşım bulunmaktadır. Bunlar ZK51 ve ZK61'dir. ZK51 genellikle T5 ısıl işlemine tabi tutulurken ZK61 alaşımı T5 ve T6 ısıl işlemine tabi tutulmaktadır. Bu alaşımların yaygın olarak kullanımı mikrogözeneklerin alaşımların dökümü sırasında oluşmasından dolayı sınırlanmaktadır. Mg-Re-Zr içeren alaşımlarda ise nadir toprak metalleri yas neodmiyum mischmetal ya da ucuz seryum mischmetal olarak eklenmektedir. Dökülebilirlikte herhangi bir problem yoktur ve mekanik özellikleri özellikle sürünme mukavemetini arttırmak için yaşlandırma işlemi uygulanmaktadır [5].

Mg-Re-Zr alaşımları geliştirildikten sonra bu yaşlandırılmış alaşımların mukavemetini arttırmak için bazı araştırmalar yapılmıştır [5]. Bu alaşımlarda, Nd içeren nadir toprak metali kullanılmış olup gümüş ilavesi yapılmıştır. Yapılan çalışma sonucunda bu kompozisyona sahip alaşımların mekanik özelliklerini 250 ºC'ye kadar koruduğu belirlenmiştir. Ag belirli miktarlarda eklendiğinde çökeltme sertleşmesi işlemini modifiye ederek hacimsel olarak daha fazla çökelti oluşmasını sağlamaktadır. Tam olarak aşamaların nasıl olduğu bilinmese de en son denge çökelti fazı olarak $Mg_{12}Nd_2Ag$ çökeltisi oluşmaktadır. Bu alaşım özellikle havacılık sektöründe yüksek sıcaklıklar gereken uygulamalarda kullanılmaktadır [5].

Diğer bir alaşım grubu ise Y içeren Mg alaşımlarıdır. Y, Mg içerisinde yüksek çözünürlüğe sahip çökelme sertleşmesi uygulanabilir bir metaldir. Nd içeren mischmetal karışımı kullanılmaktadır. Bu sistem içerisinde ilk çalışmalar Mg-Y-Nd-Zr üzerine yapılmıştır. Burada Zn, Y çözünürlüğünü düşürmek için eklenmiştir. Bu alaşımlar QE alaşımlarından daha iyi mekanik özelliklere ve korozyon direncine sahiptir. WE43 ve WE54 alaşımları 300 ºC'ye kadar mekanik özelliklerini koruyabilmektedir [5].

3. PLAZMA ELEKTROLİTİK OKSİDASYON

Temel olarak Plazma Elektrolitik Oksidasyon (PEO) yöntemi, Al, Ti, Mg, Zr gibi pasifleşme özelliğine sahip metallerin yüzeylerinde uygulanabilen elektrokimyasal bir yüzey modifikasyon metodudur. PEO metodunda oluşan kaplamalar oksit esaslıdır. PEO metodu uygulandığı metallerin korozyon ve aşınma direncini iyileştirmektedir. PEO yöntemi ile pasifleşme özelliğine sahip metallerin yüzeyinde, ayrıca düşük sürtünme katsayısına sahip anti-sürtünme kaplamalar, Biyouyumlu kaplamalar, termal bariyer kaplamalar diğer kaplamalara destek olacak kaplamalar, oluşturulabilmektedir [29, 31].

PEO işlemi geleneksel anotlamaya oldukça benzemektedir ve temellerini hafif metallerin alkali çözeltiler içerisinde anotlanmasından almaktadır. Fakat PEO yöntemi kaplamanın dielektrik olarak bozunma voltajının üzerinde çalıştığından dolayı altlık yüzeyinde plazma deşarj olayları gerçekleşmektedir [30, 31]. Bu deşarj kanallarının oluşması farklı yüzey reaksiyonlarının oluşmasına imkan vermekte ve dolayısıyla kaplamanın sadece altlık malzemelerinin oksitlerinden değil ayrıca elektrolit içerisindeki bileşenleri içeren karmaşık oksitlerin oluşmasını da sağlamaktadır. Farklı mikroyapı ve özelliklere sahip kaplamalar uygun elektriksel parametreler ve elektrolitin seçilmesiyle elde edilebilmekte, bu esneklik de otomotiv, havacılık, denizcilik, tekstil gibi birçok sektörde yöntemin uygulanabilirliğini arttırmaktadır [31].

PEO'nun tarihçesi 1930'lara dayanır. İlk olarak Günterschultze ve Betz 1934 yılında spark deşarj olayını incelemişlerdir. Fakat 1960'lara kadar çok ciddi bir gelişme olmamıştır. 1966'da McNiell and Gruss kadmiyum anot üzerinde Nb içeren bir elektrolit içerisinde yaptıkları kaplamada yüzeyde kadmiyum niobat oluşturmuşlardır. 1970'lerden itibaren hafif metaller üzerinde oksit kaplamaların oluşturulması üzerine öncelikli olarak Rusya, Amerika, Almanya ve diğer ülkelerde üzerine çalışmalar yapılmıştır [31]. PEO ile ilgili ilk endüstriyel uygulamalar 1970'lere kadar uzanmaktadır. Fakat kaplamaların düşük büyüme hızı ve kalitesiz kaplamaların oluşması bu yöntemin ilerlemesini kısıtlamaktadır. 1980'lerden günümüze kadar yeni elektrolitlerin geliştirilmesi (asidik elektrolitlerden alkali elektrotlara geçiş) ve DC akımdan darbeli akıma (pulse current) geçiş yapılması özellikle 2000'li yıllarda PEO kaplamaların kalitesini arttırmıştır [31]. Özellikle Keronite (İngiltere), Magoxid-Coat (Almanya), Microplasmic (ABD) PEO metodu

ile yüksek korozyon ve aşınma direncine sahip kaplamaların elde edilebilmesi için çok fazla çalışma yapmışlardır [31]. Endüstriyel çalışmalara ek olarak kaplama yöntemini anlamaya yönelik çalışmalar ve fonksiyonel kaplamalar, Rusya, Japonya, İngiltere, Almanya, Avusturalya, Türkiye gibi birçok ülkede araştırmalar yapılmaktadır. PEO metodu üzerine çalışmalar devam etmekte ve endüstriyel olarak uygulama alanlarının geliştirilmesi beklenmektedir.

3.1. PEO Yönteminin Avantajları

PEO metodu diğer kaplama türlerine göre oldukça fazla üstünlüğe sahiptir [31, 55]. Bunlar;

- Farklı uygulamalara yönelik kaplamaların üretilebilmesi (aşınmaya ve korozyona dirençli kaplamalar diğer fonksiyonel özellikler (Termo-Optik, Dielektrik, Termal Bariyer kaplamalar, biyouyumlu kaplamalar).
- Transfer edilen ısının ihmal edilebilir düzeylerde olmasından dolayı altlık malzemenin özelliklerinde herhangi bir değişim olmaz.
- Altlık ve kaplama arasında metalürjik bir bağ oluşmasından dolayı kaplamanın altlık malzemeye mükemmel bir şekilde yapışmaktadır.
- Kompleks ve büyük geometriye sahip parçalar kolaylıkla kaplanabilir.
- Basit ve karmaşık olmayan ekipmanlar gerektirir.
- Herhangi bir vakum ya da koruyucu atmosfer gerektirmediği için maliyetler ucuzdur.
- Kaplama işlemi genellikle alkali elektrolitler içerisinde yapıldığından dolayı çevre dostudur ve işlem sırasında zehirli gazlar salınmaz.

Diğer kaplama yöntemlerine göre üstünlüklerinin yanında anotlamaya göre de PEO birçok üstünlüğe sahiptir (Tablo 3.1) [30, 31]. Geleneksel anotlama işleminde kuvvetli alkali elektrolitler kullanılarak birkaç mikron kalınlığında kaplamalar üretilebilse de bu kaplamalar aşınma ve korozyona karşı işe yaramamaktadır ve daha çok dekoratif amaçlı kullanılmaktadırlar. PEO işlemi oluşan kaplamanın dielektrik kırılma voltajı üzerinde uygulanan voltaj değerleri spark deşarj olaylarının olmasını sağlamakta ve bu durum anotlamaya kıyasla çok daha kalın yüksek sertlik, aşınma direnci ve korozyon direnci gibi özelliklere sahip seramik kaplamalar oluşmasını

sağlamaktadır. Ayrıca yüzeyde meydana gelen kıvılcım deşarj mekanizmaları altlık ve kaplama arasında metalürjik bir bağ meydana getirdiği için, kaplamanın altlığa yapışması oldukça iyidir. Proses genel olarak Mg, Al ve Ti alaşımlarının yüzey oksidasyon işlemlerinde oldukça fayda sağlamış ve asit temelli elektrolitler ya da 6 değerlik elektrona sahip krom içeren anotlama yönteminin yerini almıştır [31].

Tablo 3.1: Anotlama, sert anotlama ve PEO yönteminin karşılaştırılması.

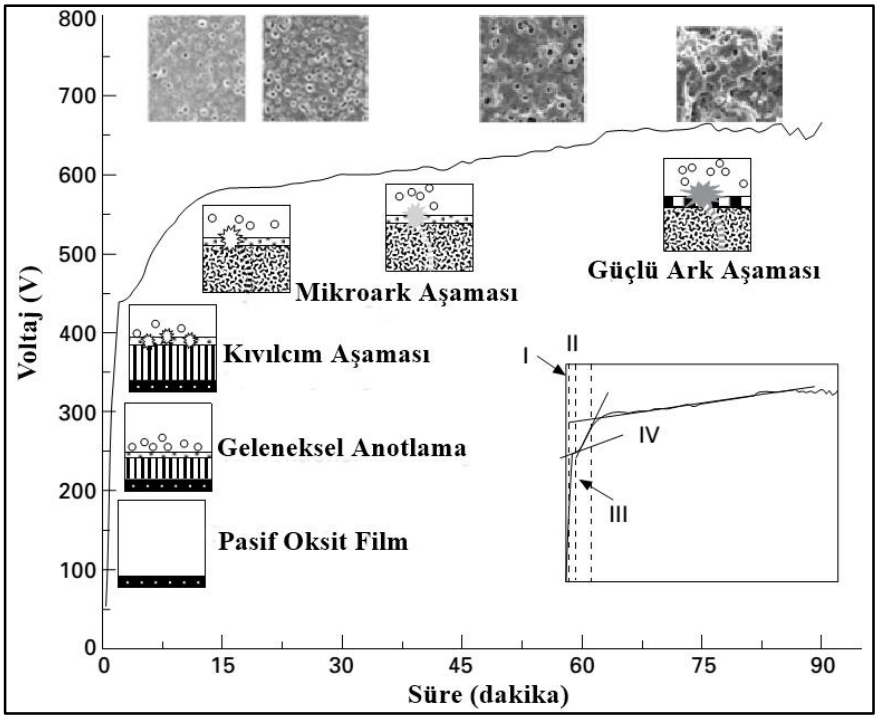
	Anotlama	Sert Anotlama	PEO
Uygulanan Voltaj V	10-50	20-120	150-800
Akım Yoğunluğu (A/dm^2)	0,5-2,5	1,5-3	5,20
Oksidasyon Süresi (dk)	10-60	30-120	Onlarca Dakika
Çalışma Sıcaklığı (ºC)	0-30	<10	<50
Elektrolit Çeşidi	Asit	Asit	Zayıf Alkali
Kaplama Sertliği (HV)	150-300 (Al)	300-600 (Al)	800-2000 (Al) 300-800 (Mg)
Kaplama Kalınlığı (µm)	0,1-3	40-70	200 ve üstü
Kaplama Bileşeni	Amorf	Amorf	Amorf ve nanokristalin karışımı
Aşınma Direnci	Düşük	Yüksek	En yüksek
Korozyon Direnci	Düşük	Orta	Yüksek
Elektriksel Yalıtkanlık	Düşük	Orta	Yüksek
Gözeneklilik	Yüksek	Yüksek	Düşük
Yorulma Direncinde Kayıp	Düşük	Yüksek (% 47)	Ortak (% 23)
Çevresel Hassasiyet	Çevreyi kirletici (asidik elektrolit)	Yüksek Kirlilik Krom içeren elektrolit	Çevre Dostu

3.2. PEO Yönteminin Temelleri ve Kaplama Büyüme Mekanizması

PEO yönteminin en belirleyici özelliği işlem sırasında oluşan kıvılcım deşarj olaylarıdır. Geleneksel anotlama ile karşılaştırıldığında bu oluşan kıvılcım deşarj olaylarının elektrolit ve elektriksel parametrelerle kontrol edilmesiyle birlikte uygulama alanı için istenen kaplama özellikleri elde edilebilmektedir. Temel olarak PEO metodunda elde edilen kaplamaları 3 bölgeye ayırmak mümkündür. Bu bölgeler dış gevşek bölge, iç yoğun bölge ve altlık/kaplama ara yüzey bölgesi olarak belirtilebilir [24-26, 28]. Dış bölge elektrolit bileşenlerini içeren oksit malzemeleri oluştururken (Forsterite ya da Müllit gibi), iç bölge kaplanan altlık malzemenin kendi oksitlerini içeren fazlardan (α-Al_2O_3, Mg_2SiO_4 gibi) oluşmaktadır [31]. Genellikle daha gözenekli dış bölge daha gözenekli aşınma ve korozyon direnci için daha kötü özellikler göstermektedir dolayısıyla uygulama alanına göre değişmekle beraber bu bölge aşındırılarak kaplama bölgesinden uzaklaştırılır. Al özerine yapılan çalışmalar da dış bölgenin küçültülmesi ve iç bölgenin büyütülmesine yönelik çalışmalar yapılmaktadır. Mg'nin PEO metoduyla kaplanmasında tam ters bir durum ortaya çıkmaktadır. Bu durum dış bölgede oluşan ($MgAl_2O_4$) Spinel ya da (Mg_2SiO_4) Forsterit gibi fazların Mg'nin kendi oksidi olan Periklas'tan (MgO) daha sert olmasından kanaklanmaktadır. Mohs sertlik skalasına göre Forsterite 7 ile derecelendirilmişken Periklas 6 ile değerlendirilmiştir [56].

PEO metodunda, elektrolit sistemi ya da elektriksel parametreler ne olursa olsun (sabit voltaj ya da sabit akım) temel kaplama oluşma mekanizmaları oldukça benzerdir. Şekil 3.1 içerisinde PEO prosesiyle sabit akım güç kaynağı kullanılarak kaplama oluşumu şematik olarak gösterilmektedir. İlk aşamada metaller üzerinde kendiliğinden oluşan ince (3nm civarı) pasif bir film bulunmaktadır ve genel olarak bu filmin koruyuculuğu oldukça düşüktür [31]. Bu aşama pasif oksit film aşaması denmektedir. Voltaj artmaya devam ettikçe yoğun bir şekilde gaz çıkışı olmaya başlamaktadır. Bu aşama voltaj değerinin geleneksel anotlamaya denk geldiği gözenekli ve kolonsal bir kaplamanın oluştuğu aralıktır. Uygulanan voltaj, belirli bir eşik değerini geçtikten sonra yalıtkan filmin diğer bölgelere göre göreceli olarak zayıf olduğu kısımlarda dielektrik kırılma meydana gelmektedir. Bu dielektrik kırılma olayıyla birlikte kıvılcım deşarjları da ortaya çıkmaktadır [31]. Bu durumda numune yüzeyinde yüksek sayıda, homojen dağılmış beyaz kıvılcımlar oluşmakta ve

çok sayıda uniform mikron ve mikron altı boyutlarda gözenek oluşumuna sebep olmaktadır. Sabit akım modunda kaplama yüzeyinde efektif bir şekilde dielektrik kırılma olabilmesi için zamana bağlı olarak voltajın artması gerekmektedir. Artan süreyle birlikte oluşan kıvılcımların renkleri (beyazdan sarıya daha sonra turuncu ve kırmızıya) değişmekte, sayıları azalmakta ve boyutları büyümektedir. Sarı-turuncu-kırmızı aşamada büyüme hızı daha yüksektir ve bu bölgeye mikro-ark bölgesi denmektedir. Artan kaplama kalınlığı ile birlikte voltaj değeri artmakta, kıvılcımların sayıları azalmakta fakat enerjileri artmaktadır, bu sebeple yüzeyde daha büyük gözenekler oluşmaya başlamakta, dolayısıyla yüzeyin kaba ve pürüzlü olmasına sebep olmaktadır. Voltajın daha da artmasıyla birlikte güçlü noktasal arklar oluşmaktadır. Bu durum kaplama materyallerinin etrafa saçılmasına sebep sebep olmakta oldukça kaba ve büyük gözeneklere sahip bir yüzey oluşmasına sebep olmaktadır. Bu itibarla PEO metoduyla yüksek yoğunluğa ve düşük pürüzlülüğe sahip bir kaplama isteniyorsa bu aşamadan mümkün olduğunca kaçınılmalıdır. Ayrıca bu aşama sırasında kaplamaların kalıcı hasar alabileceği literatürde rapor edilmiştir [31].

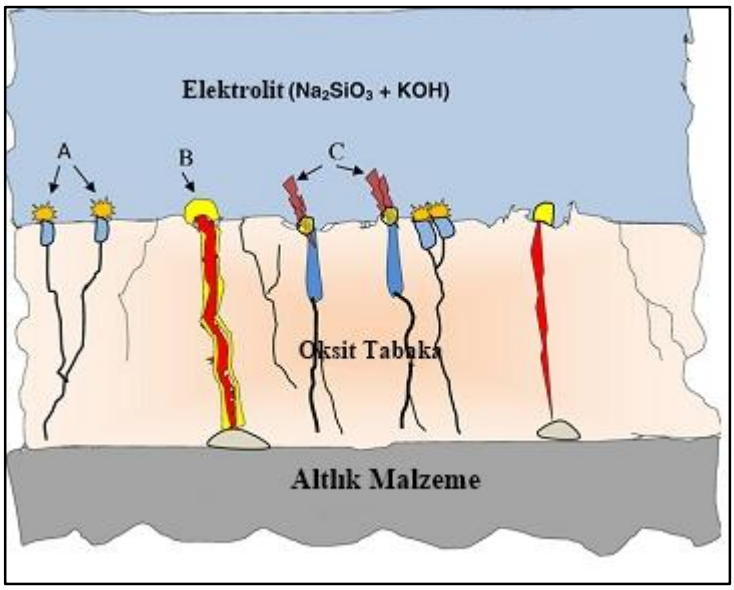


Şekil 3.1: PEO metodunda sabit akım güç kaynağı kullanılarak kaplama oluşumunun şematik bir gösterimi.

Oluşan deşarjlar sayesinde negatif yüklü elektrolit bileşenleri (örnek olarak fosfat ve silikat) kaplama içine doğru elektroforetik etkiyle hareket ederken kanallar içerisinde oluşan yüksek basınç ve sıcaklığın etkisiyle ergiyen altlık malzeme ve daha önceki aşamada birikmiş olan oksit film yüzeye doğru hareket eder ve kanal içerisinde reaksiyona girerler. Yüksek basıncın ve sıcaklığın etkisiyle bir volkan şeklinde yüzeye çıkan bu ürünler soğuk elektrolitin etkisiyle soğuyarak katılaşırlar. Bu aşamanın sürekli olarak tekrarlanması ile birlikte kaplama kalınlığı homojen olarak büyümektedir. Kanal içerisinde oluşan gazlar bazen yapı içerisinde hapsolmaktadır ve kaplama içerisine kesit tarafından bakıldığında gözenekli balona benzeyen küresel geometride gözeneklerin yapı içerisinde hapsolduğu gözlenmektedir. Bu gözenekler genellikle yüzeye yakın bölgelerde gözlenirler. Bunun haricinde yüksek basıncın etkisiyle kaplama bileşenlerinin yüzeye saçılması krater tipi gözeneklerin oluşmasına sebep olmaktadır. Kaplama büyümesinde ki en temel mekanizma bu şekilde ilerlemektedir [28].

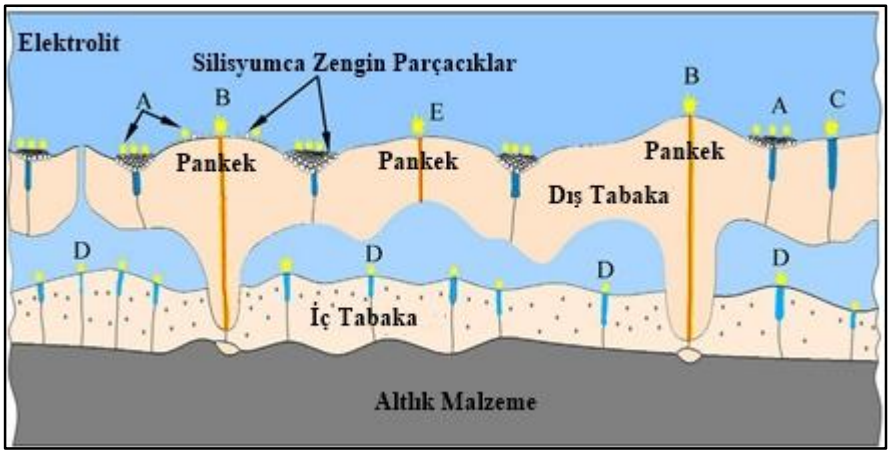
Fakat belirtilmesi gereken, PEO yönteminde sadece tek tip deşarjlar meydana gelmemektedir. Ayrıca kaplama altlığın orijinal seviyesi referans alındığı takdirde, seviyenin hem içeri (altlık tarafına doğru) hem de dışarı (yüzeye doğru) büyüdüğü yapılan çalışmalarla kanıtlanmıştır [25, 57-64]. Kaplamanın içe ve dışa doğru büyümesi incelendiğinde literatürde iki farklı varsayım bulunmakta, kimi araştırmacılar altlığın kaplama işlemi sırasında yenmesi sonucu içe büyümenin olduğunu kimi araştırmacılar ise oksijen difüzyonu ile kaplamanın içe büyüdüğünü savunmaktadır [57, 59, 65]. Deşarj oluşumu ve kaplama büyüme mekanizması arasındaki ilişkiyi R.O. Hussein yaptığı yayınlarda açıklamaya çalışmıştır [57, 59]. Hussein'in çalışmasına göre kaplama büyüme mekanizmasına etkiyen 3 farklı deşarj tipi bulunmaktadır. Hussein, bu varsayımı optik emisyon spektroskopisi ve yüzey morfolojilerini inceleyerek ulaşmıştır. Bu 3 farklı deşarj tipinin şematik görüntüsü Şekil 3.2'de verilmiştir [57, 59]. Şekilde görüldüğü gibi Hussein bu deşarjları A, B, C olarak tanımlamıştır [57, 59]. B tipi deşarjlar proses sırasında oluşan bölgesel yüksek elektrik alan şiddetinden dolayı tüm kaplamanın dielektrik olarak bozunmasıyla meydana gelirken, A ve C tipi deşarjlar yüzeyde yer alan mikro gözenekler içerisinde gaz deşarjı olarak meydana gelmektedir [57, 59]. Dolayısıyla B tipi deşarjların etkisiyle kaplamanın içe doğru büyüdüğü ileri sürülmektedir ve daha önce bahsedilen yüzeydeki volkan tipi gözeneklerin oluştuğu belirtilmektedir. A ve C tipi deşarjlar ise yüzeye yakın (A tipi) ve derin (C tipi) mikro gözeneklerde meydana

geldiğinden ve B tipi deşarjlara göre daha düşük enerjiye sahip olduklarından dolayı yüzeyde küçük ve büyük gözenekler meydana getirmektedir [57, 59]. B tipi deşarjlar ana metalin oksitlenmesi sonucu metalin kendi oksiti içe doğru büyürken, A ve C tipi deşarjlarda elektrolit bileşenleri ile var olan oksit ve ergiyik metal reaksiyona girdiği için elekrolit bileşenlerini içeren oksitler dışarı doğru büyümektedir [57, 59].



Şekil 3.2: PEO prosesinde Al altlık kullanılarak yapılan deşarj modellemesi.

Fakat Hussein'in çalışmasından [57, 59] sonra Cheng'in düşük konsantrasyona sahip sodyum silikat içeren elektrolit içerisinde elde ettiği kaplamaları yüzeyden aşındırıp SEM ile incelemesi sırasında bu volkan tipi deşarj kanallarının altlığa doğru devam etmediği gibi iç bölgede mikro gözenekler gözlemlediği bu bölgelerin silisyumca zengin olduklarını tespit etmiştir [65]. Hussein'in elde ettiği sonuçlara benzer olarak kaplamanın zamana bağlı olarak içe doğru büyüdüğünü tespit etmiş. Dolayısıyla Hussein'in önermesi iç bölgede silisyumca zengin bölgelerin varlığını açıklamadığı gibi volkan tipi deşarjların sürekli olarak altlığa kadar devam ettiğini savunmaktadır [65]. Fakat bu önerme Cheng'in elde ettiği bulgular ile çelişmektedir. Dolayısıyla Cheng D tipi olarak tanımlanan yeni bir deşarj mekanizması ortaya koymuştur ve bu mekanizmanın şematik gösterimi Şekil 3.3'de verilmektedir [65]. Cheng'in önermesine göre D tipi deşarjlar iç ve dış yüzeyler arasında bulunan büyük gözeneklerin dielektrik olarak kırılmasıyla birlikte kaplamanın içe doğru büyeyebileceğini önermiştir.



Şekil 3.3: PEO prosesinde düşük silikat içeren çözeltilerde önerilen yeni deşarj modeli.

Bu seramiklerde oldukça fazla miktarda gözlenen gaz deşarj mekanizmasına (air discharge breakdown) çok benzemektedir. Dolayısıyla Cheng çalışmasında volkan tipi büyük deşarjların iç bölgeye doğru devam etmemesini ya D tipi deşarjların oluşmasına ya da kaplamanın sürekli içe doğru büyümesiyle birlikte bölgesel olarak meydana gelen dönüşümlerden olabileceğini savunmaktadır [65].

3.3. Magnezyum ve Alaşımlarının PEO Metodu ile Kaplanması

Mg'nin PEO prosesiyle kaplanma alaşımlarını içeren şema şekil 3.4'te verilmiştir [30, 66]. Temel olarak Mg alaşımlarının PEO yöntemi ile alkali elektrolitler içerisinde kaplanması dört aşamada gerçekleşmektedir. İlk aşama Mg altlık malzemenin çözünmesidir. Bu çözünme sonrasında yüzeyde $Mg(OH)_2$ ve MgO fazlarından oluşan pasif bir film oluşmaktadır [30]. Kullanılan elektrolit bileşenlerine göre pasif film içerisine diğer bileşenler de girebilmektedir. Bu aşamada gerçekleşen reaksiyonlar aşağıda verilmiştir.

$$Mg \longrightarrow Mg^{+2} + 2e^{-} \quad (3.1)$$

$$Mg^{+2} \longrightarrow Mg(OH)_2 \quad (3.2)$$

$$Mg(OH)_2 \longrightarrow MgO + H_2O \quad (3.3)$$

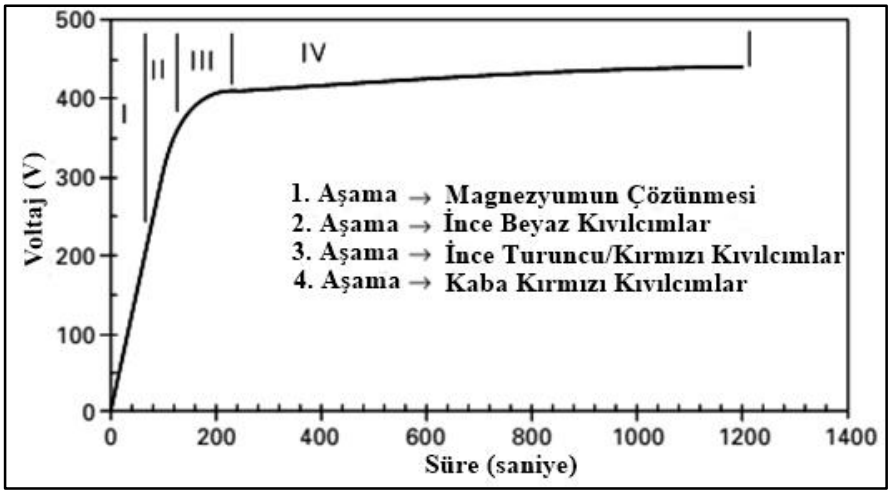
Mizutani yaptığı çalışmada anotlanmış Mg üzerinde kıvılcım olmayan koşullar altında (60V) $Mg(OH)_2$ ve MgO fazlarını gözlemlemiştir ve bu daha önce bahsedildiği gibi PEO yönteminde ilk aşamaya denk gelmektedir [66, 67]. İkinci aşamada daha önce yüzeyde oluşan MgO ve $Mg(OH)_2$ pasif filmin dielektrik olarak kırılması ve yüzeyde kıvılcım oluşumu meydana gelmektedir. Bu kaplamanın dielektrik olarak kırılma voltajı altlık malzeme ve kaplamanın yapıldığı elektrolit bileşenleri ve konsantrasyonuna bağlıdır. Pasif filmin dielektrik olarak kırılmasıyla birlikte çok şiddetli bir gaz salınımı gözlenmektedir [30, 66]. Anot yüzeyinde kırılma voltajı aşıldıktan sonra gerçekleşen reaksiyonlar aşağıda verilmektedir.

$$Mg(OH)_2 \longrightarrow MgO + H_2O \tag{3.4}$$

$$2H_2O \longrightarrow 2H_2 + O_2 \tag{3.5}$$

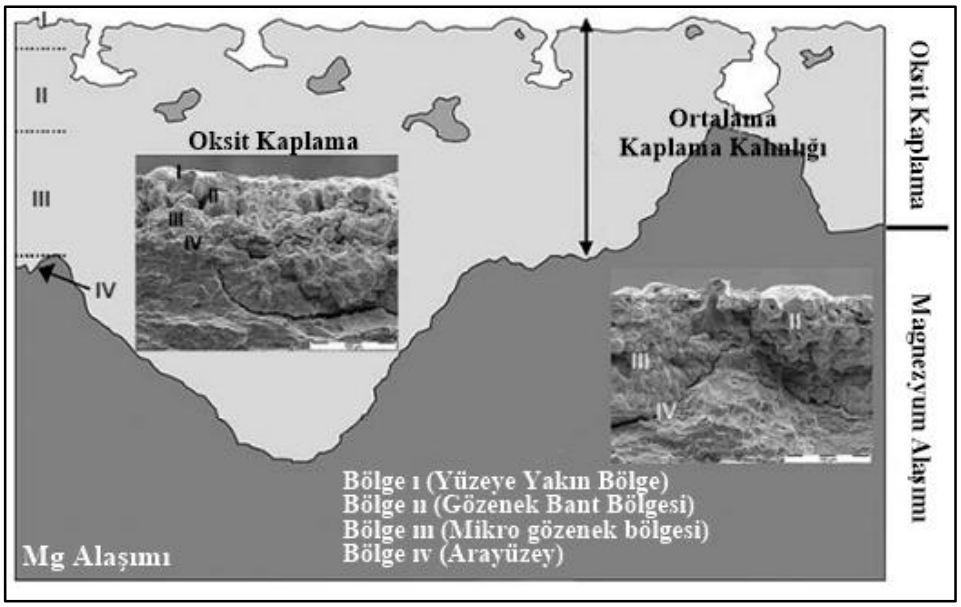
$$2Mg + O_2 \longrightarrow 2MgO \tag{3.6}$$

Pasif film kırıldıktan sonra yüzeyde oluşan kıvılcımların karakteristik özellikleri ve şiddeti kullanılan elektrolit bileşenlerine, elektriksel parametrelere (akım yoğunluğu, frekans gibi) ve altlık malzemenin bileşenine bağlıdır. İkinci aşamanın başlangıcında oluşan kıvılcımlar oldukça küçük ve çok kısa ömürlüdür. Voltajın zamana bağlı olarak artmasıyla birlikte yüzeydeki oksit film tabakası büyümekte dolayısıyla filmin dielektrik olarak kırılabilmesi için kıvılcım boyutları artmaktadır ve bu aşama 3. aşama olarak adlandırılmaktadır. Genel olarak bu 3 aşamaya kadar voltaj hızlı bir şekilde artmaktadır. Son aşamada voltaj zamana bağlı olarak çok yavaş bir şekilde artmaktadır. Bu aşamada kıvılcımların boyutları oldukça büyüktür ve ömürleri de önceki aşamalara kıyasla oldukça fazladır. Son oluşan kaplama MgO haricinde elektrolit bileşenleriyle oluşan reaksiyonlar sonucunda magnezyum silikat ($MgSiO_3$), magnezyum alüminat ($MgAl_2O_4$), magnezyum fosfat ($Mg_3(PO_4)_2$) ve magnezyum florür (MgF_2) gibi fazları içermektedir [30, 66].



Şekil 3.4. Mg'nin şematik olarak PEO yöntemiyle kaplanma aşamaları.

Genellikle altlık/kaplama ara yüzeyi dişli ya da dalgalı olmakta dolayısıyla kaplamalar altlık malzemenin bir parçasıymış gibi davranmaktadır [30]. Genellikle tüm PEO kaplamalarda kalınlıkları birkaç nm ile 2 μm arasında altlık/kaplama ara yüzeyinde oluşan çok ince bir bariyer tabakası vardır [30]. Çekirdek iç oksit tabaka bariyer tabakasının üzerinde bulunmaktadır ve PEO işleminin devam etmesiyle birlikte bu tabakanın kalınlığı artmakta ve devam eden sürekli deşarjların etkisi ile tabaka içerisinde gözenekler oluşmaktadır [30].



Şekil 3.5: Mg alaşımlarının PEO ile kaplanması sonucunda oluşan şematik kaplama ve kaplama içerisinde oluşan bölgelere ait SEM resimleri.

Blawert'in yaptığı bir çalışmada silikat bazlı bir elektrolit içerisinde Mg alaşımı üzerinde 120 µm kalınlığında elde ettiği kaplamayı 4 bölgeye ayırmıştır [68]. Şekil 3.5'te bu kaplamaya ait şematik resim ve SEM görüntüleri verilmiştir. Bunlar altlık/kaplama ara yüzeyinden başlayacak şekilde I) 1 µm'den düşük kalınlıkta ince bariyer tabakası. II) göreceli olarak yoğun ve sıkı az gözenek ve çatlak içeren iç bölge, III) Sürekli gözeneklerden ve görünür kraterlerden oluşan bölge, IV) Üstünde kraterlerin olduğu gözenekli en dış bölge. Mg'nin PEO işlemi ile kaplanması sonucunda oluşan kaplamanın faz bileşenleri, kaplama kalınlığı, yüzey morfolojisi, kesit mikroyapısı, tribolojik özellikleri ve korozyon direnci gibi kaplama özellikleri elektrolit bileşeni ve konsantrasyonu, elektriksel parametreler, altlık malzemenin kimyasal kompozisyonu gibi proses parametrelerine oldukça bağlıdır [29, 30]. Bu parametrelerin PEO kaplama özelliklerine olan etkisi ilerleyen bölümlerde ayrı başlıklar olarak adlandırılacaktır [29, 30].

3.4. Magnezyum ve Alaşımlarının Kaplanmasında Elektrolit Seçiminin Kaplama Özelliklerine Etkisi

Mg'nin PEO işlemi sırasında kullanılan elektrolitlerin bileşeni ve kompozisyonu, elde edilen kaplamanın yüzey morfolojisi, gözenek miktarı, kaplama kalınlığı ve korozyon direnci, faz bileşenleri gibi özelliklerini doğrudan etkileyen en önemli parametrelerden biridir [29]. Dolayısıyla PEO prosesinde altlık malzemenin hızlıca pasifleşmesi ve kıvılcım oluşumunun hızlıca sağlanması için uygun elektrolit bileşeni ve konsantrasyonunun seçilmesi kritiktir. Genellik Mg ve alaşımlarının kaplanmasında, anotta metal çözünmesini engellemek amacıyla yaygın olarak alkali elektrolitler kullanılmaktadır. Nötr elektrolitlerle kıyaslandığında alkali elektrolitlerdeki kaplama birikme hızı daha düşüktür [29, 69]. Asidik elektrolitler genellikle Zirkonyum florür (ZrF_4) ve benzeri tuzların (KF ve NaF gibi), kullanımıyla gerçekleştirilmektedir. Patel ve Saka'nın yaptığı çalışmaya göre kullanılan asidik elektrolitlerin pH değeri 3 ila 6 arasında bazik elektrolitlerin ki ise 8 ila 13 arasında olmalıdır [29, 70]. Kullanılan asidik elektrolitlerin pH değeri 3'ten düşük olduğu takdirde yüzeyde spark oluşumu ve pasivasyonun sağlanamadığı ve metal çözünmesinin baskın olduğu gözlenmiş olup bu koşullar altında verilen enerjinin elektrolitin sıcaklığını arttırmaya harcandığı gözlenmiştir. Bu durumda korozyon direnci yüksek olan kaplamalar oluşmadığı gözlemlenmiştir. Luo'nun

yaptığı bir çalışmada [10 g/l $Zr(NO_3)_4$ ve 4 g/l KOH (pH: 2,28) içeren elektrolit 300 V potansiyel altında 700 Hz frekans % 30 çalışma zamanı (duty cycle)] mg alaşımı (AZ91D) üzerinde ince, gözenekli, homojen olmayan kaplamalar elde edilmiştir [29, 71]. PH değeri 3 ila 6 arasında değişen asidik elektrolitler kullanıldığında aşırı metal çözünmesini engellemek için alkali elektrolitler içerisinde bir ön kaplama işlemine ya da flörür tipi bir dönüşüm kaplaması (conversion coating) yapılmaktadır [29, 71]. pH değeri 8 ila 13 arasında değişen alkali elektrolitler kullanıldığında oluşan kaplama oluşan kıvılcımlarla dielektrik olarak kırılamayacak kadar kalınlaşırsa prosesin durduğu belirtilmektedir [29, 71]. Alkali elektrolitler genellikle NaOH/KOH bazlı olmakta ve fosfatlar, silikatlar, florürler, alüminatlar, zirkonatlar, permanganatlar ana elektrolit bileşenleri olarak kullanılmaktadır.

Elektrolit konsantrasyonu PEO kaplama kalitesi ve deşarj karakteristiği açısından oldukça önemlidir. KOH/NaOH konsantrasyonunun kıvılcım oluşum voltajına, kaplama kompozisyonuna, kaplama kalınlığına, gözenekliliğe ve korozyon direncine olan etkisi Cheng ve KO tarafından çalışmıştır [72-74]. Yapılan çalışmalara göre elektrolitin konsantrasyonu spark deşarj davranışını oldukça fazla etkilemektedir. Elektrolit içerisindeki KOH miktarının artması, elektrolitin iletkenliğini arttırmakta bu da kıvılcım oluşum voltajını düşürmektedir. Seyreltik elektrolitlerde kıvılcım şiddeti artmakta ve elektrolit sıcaklığının artışı, konsantrasyonu yüksek elektrolitlere göre çok daha fazla olmaktadır [73]. Da Forno ve Bestetti'nin yaptığı bit çalışmaya göre AM60 alaşımının 1M KOH çözeltisinde kaplandığında şiddetli gaz çıkışı meydana gelmiş ve elektrolit sıcaklıkları hızlıca 80 ºC'lere kadar yükselmiştir [75]. Ayrıca aynı çalışmada AM60 alaşımının lokal olarak korozyona uğradığı ve 3 M'dan daha az KOH içeren çözeltiler içerisinde yapılan kaplamaların homojen olmayacağı öne sürülmüştür [75]. Dolayısıyla, Da Forno ve Bestetti kendi çalışmalarını temel alarak anodik kaplama kalitesini düşürmemek adına çözeltilerin en az 3 M KOH içermesi gerektiğini savunmuştur [75]. Elektrolit içerisinde KOH miktarının artması pasivasyonu kolaylaştırmakta yüzeyde daha küçük boyutta gözeneklerin ve daha yoğun kaplamaların oluşmasını sağlamaktadır. Yapılan bir çalışmaya göre 1,5 M KOH içeren çözeltilerde oluşan kaplama yüzeyi 3 M KOH içeren elektrolitte yapılan kaplama yüzeyine göre daha kaba ve daha büyük gözeneklerden oluştuğu raporlanmıştır. Ayrıca KOH konsantrasyonunun artmasıyla birlikte kaplama içerisinde MgO miktarının arttığı da belirtilmiştir [75]. Cheng'in 60 g/l konsantre ($Na_2SiO_3.9H_2O$, 100 g/l NaOH, 50 g/l $C_6H_5Na_3O_7.2H_2O$, 20 g/l

$Na_2B_4O_7.10H_2O$) ve seyreltik (15 g/l $Na_2SiO_3.9H_2O$, 5 g/l NaOH) çözeltilerde kaplamalar yapmıştır [72]. Elde edilen kaplamaların korozyon davranışları incelendiğinde konsantre elektrolit içerisinde kaplanan numunenin korozyon direncinin, seyreltik olandan 10 kat fazla olduğu tespit edilmiş ve korozyon akımı değerinin 100 kat düşük olduğu gözlemlenmiştir [72].

Ko'nun yaptığı bir çalışmada A elektroliti (0,09 M KOH, 0,04 M Na_2SiO_3 + 0,09 M KF) ve B elektroliti içerisinde (0,27 M KOH, 0,04 M NA_2SiO_3 + 0,09 M KF) 25 mA/cm^2 akım uygulanarak 5 dk kaplanmıştır [73]. Bu kaplamaların korozyon dirençleri incelendiğinde KOH miktarının artması korozyon akımını 10 kat düşürmüştür. Cheng ve Ko'nun yaptığı çalışmalar açıkça gösteriyor ki elektrolitteki KOH miktarının artması, kaplamaların gözenek miktarını düşürmekte ve kaplamaları daha sıkı bir hale getirmektedir. Ayrıca yüksek KOH, MgO miktarını arttırdığı için korozyon direncini de arttırmaktadır. Blawert'in artan KOH (3 ve 10 g/l) ve Na_2SiO_3 (2 ve 15 g/l) konsantrasyonuna bağlı olarak oluşturduğu kaplamalarda gözenek yoğunluğunun azaldığı gözlemlenmiştir [76]. Bununla birlikte, elektrolitin Na_2SiO_3 açısından zengin hale gelmesi kaplamalar içerisindeki Mg_2SiO_4 (Forsterite) miktarını arttırdığını gözlemlemiştir [76].

NaOH ve KOH bazlı elektrolitlere fosfat, silikat, florit, alüminat, zirkonat ve permanganatların eklenmesi, çözeltinin iletkenliğini arttırmakta, dielektrik kırılma voltajını düşürmekte ve farklı özelliklerde fazların oluşmasını sağlamaktadır [29]. Bileşenler içerisindeki anyonların elektrik alanın etkisiyle deşarj kanallarından içeri girmesiyle birlikte MgO ile bu bileşenlerin plazma ortamında reaksiyona girmesi, kaplamalar içerisinde MgO harici fazların oluşmasını sağlamaktadır. Örneğin, silikat bazlı elektrolitler yüzeyde Mg_2SiO_4 (Forsterite) fazı oluşumunu sağlarken $NaAlO_2$ ilavesi $MgAl_2O_4$ fazının oluşmunu sağlamaktadır. Forsterite fazı örnek vermek gerekirse biyouyumlu bir fazdır ve potansiyel ortapedik implant uygulamalarında kullanılabilmektedir [77]. Ghasemi'nin yaptığı bir çalışmada KOH bazlı elektrolite ayrı ayrı olmak üzere 10 g/l eklenen Na_2SiO_3, Na_3PO_4 ve $NaAlO_2$ bileşenlerinin kaplama özelliklerine olan etkisini araştırmıştır [78]. Elde edilen kaplamaların korozyon direnci yapılan ölçümler sonucunda Na_2SiO_3, Na_3PO_4 $NaAlO_2$ içeren elektrolitler için sırasıyla 3,2x10^{-6} mA/cm^2, 9,5 x 10^{-4} mA/cm^2, ve 8,7 x 10^{-3} mA/cm^2 olarak tespit edilmiştir [78]. Dolayısıyla Na_2SiO_3 içeren elektrolit en düşük korozyon akımına sahipken $NaAlO_2$ en yüksek korozyon akımına sahiptir. Bunun sebebi olarak $NaSiO_3$ ilavesi en yüksek kaplama kalınlığına ve en düşük açık gözenekliliğe sahip

kaplamaların üretilmesini sağladığı içindir [78]. Ayrıca literatürde yapılan başka çalışmalar silikat ve fosfat bazlı elektrolitler içerisinde yapılan kaplamaları kıyaslamış olup, silikat bazlı elektrolitlerlerde fosfat bazlı elektrolitlere göre daha sıkı ve yoğun kaplamalar üretildiği tespit edilmiştir [79]. Başka bir çalışmada farklı konsantrasyonda (0, 10, 18, 26, 34 g/l) Na_2SiO_3 elektroliti içerisinde AZ91HP alaşımı PEO yöntemiyle kaplanmış olup, farklı Na_2SiO_3 konsantrasyonlarının kaplama faz bileşenlerini nasıl etkilediğini tespit edilmeye çalışılmıştır [79]. Zhang bu çalışmasında temel elektrolit olarak 10 g/l NaOH ve 12 g/l pitik asit (Pytic acid) kullanmış ve 3 dk süre 2000 Hz frekans ve % 20 çalışma zamanı parametrelerinde kaplamalar yapmıştır. Diğer çalışmalara benzer şekilde artan Na_2SiO_3 dielektrik kırılma voltajını düşürmüş, ve kaplama kalınlığını arttırmıştır [80]. 10 g/l Na_2SiO_3 içeren elektrolitte elde edilen kaplama kalınlığı 4 µm olarak tespit edilirken 34 g/l Na_2SiO_3 içeren çözelti de elde edilen kaplama kalınlığı 12 µm olarak tespit edilmiştir. Ayrıca Na_2SiO_3 miktarının artması Mg_2SiO_4 faz oranını da arttırmıştır [80]. Ayrıca bu çalışmada % 3,5 NaCl içeren tuzlu su çözeltisi içerisinde yapılan potansiyodinamik polarizasyon yöntemi ile korozyon testleri yapılmıştır. Na_2SiO_3'ün 10-26 g/l eklenmesiyle birlikte korozyon akımının 3,9 $\mu A/cm^2$ den 1,8 $\mu A/cm^2$ 'ye düştüğü fakat 34 g/l Na_2SiO_3 eklenmesiyle birlikte korozyon akımının 8,4 $\mu A/cm^2$ akıma yükseldiği tespit edilmiştir [80]. 34 g/l Na_2SiO_3 eklenmesiyle birlikte kaplama kalınlığı artsa da kaplamanın aşırı pürüzlü hale gelmesi ve çok sayıda gözenek içermesinden dolayı korozyon direnci düşmüştür. Zhang yaptığı bu çalışmada 10 g/l Na_2SiO_3 ilavesinin kaplama kalınlığı, korozyon direnci, gözeneklilik ve pürüzlülük açısından en uygun değer olduğunu söylemektedir [80]. Durdu'nun yaptığı bir çalışmaya göre, 5 g/l $Na_2SiO_3.5H_2O$ ve 1 g/l KOH, 5 g/l Na_3PO_4 ve 1 g/l KOH içeren elektrolitlerde saf Mg üzerinde oluşturulan kaplamaların özelliklerini karşılaştırmıştır [81]. Bu elektrolitler içerisinde yapılan kaplamaların yüzey morfolojileri karşılaştırıldığında fosfat bazlı elektrolit içerisinde oluşturalan kaplamaların gevşek, pürüzlü ve çok sayıda büyük gözenek içerdiği gözlemlenmiştir [81]. Fosfat çözeltisi içerisinde çok şiddetli deşarjlar oluştuğu için büyük deşarj kanalları oluşmakta ve kaplama kalınlığı fazla olmaktadır fakat prosesin şiddetli bir şekilde gerçekleşmesi, pürüzlülüğü arttırmakta büyük ve kaba gözenekler oluşturmaktadır [81]. Ayrıca silikat bazlı elektrolitler içerisinde yapılan kaplamaların yapışma mukavemeti fosfat bazlı kaplamalara göre daha iyi olmaktadır. Korozyon dirençleri kıyaslandığında, silikat bazlı elektrolit içerisinde oluşturulan kaplamaların fosfat bazlılara göre çok

daha fazla olduğu görülmektedir [81]. Seyfori'nin yaptığı bir çalışmada AZ31 Mg alaşımı iki farklı elektrolit kompozisyonu (10 g/l Na_2SiO_3, 3 g/l KOH, 4 g/l NaF ve 5 g/l $Na_4P_2O_7$ + 3 g/l KOH, 4 g/l NaF) 480 mA/dm^2 akım ile 20 dk boyunca kaplanmıştır [10]. Elde edilen kaplamalar incelendiğinde, her iki kaplamanında gözenekli olduğu fakat sodyum silikat bazlı çözelti içerisinde oluşan gözenekler oldukça homojen 0,5- 1,5 µm arasında değişirken, daha düşük kalınlığa ve daha sıkı bir yapıya sahip olduğu belirtilmiştir [10]. Fosfatlı elektrolitler içerisinde üretilen kaplamaların gözenekleri homojen olmayıp daha kaba bir boyuta sahiptir (5- 20 µm) [10]. Fakat yapay vücut sıvısı içerisinde yapılan korozyon deneyleri sonucunda, fosfatlı elektrolit içerisinde oluşturulan kaplamaların korozyon direnci silikatlı elektrolit içerisinde oluşturulanlara göre 5 kat yüksek olduğu görülmüştür [10]. Bu durum oluşan magnezyum fosfat Farringtonite fazının ($Mg_3(PO)_4)_2$) kimyasal olarak daha kararlı olması ve oluşan yoğun bariyer tabakasının korozif ortamın difüzyonunu engellemesinden kaynaklanmaktadır [10]. Wang, 4 g/l KOH, 20 g/l Na_2SiO_3, ve 10 ml/l etilen glikol temelli elektrolit içerisine farklı miktarlarda KF (0-8 g/l) ekleyerek, Kf ilavesinin AZ31 alaşımı üzerinde oluşan kaplama özelliklerine olan etkisini araştırmıştır [82]. KF'nin elektrolite eklenmesiyle birlikte sıkı bir MgF_2 pasif film tabakasının oluşması Mg'nin kaplamanın başlangıç aşamasında şiddetli bir şekilde gerçekleşen anodik engellediği öne sürülmektedir [82-84]. Prosesin başlangıcında akımın düşük olması bu hipotezi destekleyici bir bulgudur. KF'nin etkisiyle birlikte daha büyük boyuta sahip deşarj kanalları oluşmakta ve bunlar proses sırasında yüzeyde çok sık bir şekilde gezinmektedir. Dolayısıyla KF ilavesi yüzeyde büyük boyuta sahip gözeneklerin oluşmasını sağlamaktadır [82]. Ayrıca florür iyonlarının etkisiyle MgO fazının yanında MgF_2 de oluşmaktadır [82]. KF'nin eklenmesiyle birlikte % 3,5 NaCl içeren tuzlu suda yapılan potansiyodinamik korozyon test sonuçları KF miktarının 8 g/l'ye çıkmasıyla birlikte korozyon akım yoğunluğunun, 6,143 x 10^6 A/cm^2'den 0,00983 x 10^6 A/cm^2 düştüğü gözlemlenmiştir [82]. Liang'ın yaptığı başka bir çalışmaya göre 10 g/l Na_2SiO_3 ve 1 g/l KOH içeren çözeltide 8 g/l KF ilave ederek ve KF içermeyen elektrolit içerisinde kaplamalar yapılmıştır [85]. KF'nin eklenmesiyle birlikte son voltaj değeri ve çalışma voltaj değeri düşmüş, elektrolitin iletkenliği artmış ve yüzeyde ki gözenek boyutu 13 µm mertebelerinden 5 µm mertebelerine düşmüştür [85]. Ayrıca kıvılcım olaylarının zayıflaması daha düşük kaplama kalınlığı eldesi ile sonuçlanmıştır [85]. Yapılan her iki çalışma elektrolit içerisine KF ilavesinin çalışma ve son voltajı düşürdüğü, elektrolitin

iletkenliğini arttırdığını ve daha pürüzsüz yüzey ve gözenek içermeyen kaplamalar elde edilmesini sağlamıştır.

Guo, AZ91D alaşımlarını alüminat ve florit içeren elektrolitlerde kaplayarak bu bileşenlerin PEO prosesini (kırılma voltajı, kaplama kalınlığı, faz bileşenleri) nasıl etkilediğini araştırmıştır [83]. Sadece $NaAlO_2$ içeren elektrolitlerde yapılan kaplamalarda, $NaAlO_2$ miktarının 3 g/l'den 15 g/l'ye çıkartılması sonucunda kırılma voltajı 380 V'den 280 V mertebelerine düşerken ilk kıvılcım oluşma süresi 180 s'den 93 s seviyesine düşmüştür [83]. Kaplama kalınlığında ise, konsantrasyonun bu kadar arttırılmasına rağmen çok az bir artış (2 μm'den az) gözlenmiştir [83]. Fakat KF'nin elektrolite eklenmesiyle birlikte (0-15 g/l) kırılma voltajı 340 V mertebelerinden 220 V seviyesine inmiştir ve kaplama birikme hızında yüksek bir artış gözlemlenmiştir [83]. Bunun sebebi ise KF nin elektrolit iletkenliğini çok fazla arttırmasından ve $NaAlO_2$'nin ise zayıf bir elektrolit olmasından kaynaklanmaktadır. Fakat $NaAlO_2$ ilavesi kaplamalarda spinel ($MgAl_2O_4$) fazının oluşmasını sağlamıştır ve bu fazın kaplamaların korozyon direncini arttırmak adına faydalı olduğu bilinmektedir [83]. Dolayısıyla her iki bileşenin de içerdiği elektrolit içerisinde (9 g/l $NaAlO_2$ ve 6 g/l KF) optimum özelliklere sahip kaplamalar elde edilmiştir. Yapılan çalışma sonucunda Mg altlığa kıyasla kaplanmış numunelerin korozyon direncinin 100 kat arttığı tespit edilmiştir [83].

Li yaptığı çalışmada AM60B alaşımını 0,5 g/l KOH, 6 g/l sodyum tripolifosfat ve 4 g/l gliserin içeren ana elektrolit içerisine 12, 18, 24 g/l içerecek şekilde $NaAlO_2$ eklemiş ve bu eklentinin kaplama özelliklerini nasıl değiştirdiği gözlemlenmiştir [86]. $NaAlO_2$ bileşeninin elektrolit içerisinde artması, daha şiddetli sparkların oluşumunu sağlamış kaplama kalınlığını arttırmıştır [86]. Fakat kaplama yüzeyini daha kaba bir hale getirmiştir [86]. Yüzeyden yapılan XRD deneylerinde en şiddetli olarak gözlenen faz $MgAl_2O_4$ fazı olup MgO fazı da bu çalışma sırasında gözlemlenmiştir. Elektrolit içerisinde artan $NaAlO_2$ miktarıyla birlikte $MgAl_2O_4$ fazının da arttığı gözlemlenmiştir [86]. Her ne kadar $NaAlO_2$ miktarının elektrolit içerisinde artması kaplama kalınlığını ve kaplama içerisindeki $NaAlO_2$ miktarını arttırsa da, yüzeylerin daha kaba hale gelmesi daha büyük gözenekler içermesi ve daha az yoğun kaplamalar elde edilmesi korozyon direncinde net bir artış gözlemlenmesini engellemiştir [86]. Fakat özellikle Hussein'in yaptığı çalışmalar optimum elektriksel parametrelerin seçilmesiyle birlikte KOH ve $NaAlO_2$ içeren elektrolitler içerisinde yoğun ve korozyona dirençli kaplamalar üretilebilmektedir

[86]. Dolayısıyla $NaAlO_2$ yüzeyde spinel fazı oluşumunu sağladığı için önemli bir elekrolittir. K_2ZrF_6'nın Mg alaşımları üzerinde ZrO_2 bileşikleri oluşturabilmek amacıyla kullanımı da araştırmacılar tarafından çalışılmaktadır [29]. Fakat K_2ZrF_6'nın en büyük sınırlandırıcı problemi, hidrolize olarak $Zr(OH)_4$ bileşiminde çökelerek elektrolitin tortulu bir hale gelmesini sebep olmaktadır [29]. Elektrolitin kararlı olmaması da dielektrik bariyer tabakasının oluşumunu güçleştirmektedir. Granül şeklinde parçacıkların yüzeyde birikmesi bariyer tabakanın dielektrik olarak kırılma mekanizmasını karmaşık hale getirmektedir. Heterojen deşarj davranışı oluşan kaplamaların zayıf yapışma mukavemetine sahip olmasına ve yüzeyde daha fazla çatlak olmasına sebep olmaktadır [29]. Wang H_3PO_4, Na_2HPO_4, NaH_2PO_4 eklenerek pH 3 ve 6 arasında ayarlanmıştır [87]. Film karakteristikleri incelendiğinde K_2ZrF_6'yı en iyi stabilize eden bileşenin NaH_2PO_4 olduğu tespit edilmiştir [87]. Yao yaptığı çalışmada AZ91D alaşımını 3 g/l tripolifosfat ve 1 g/l K_2ZrF_6 içeren elektrolitte 10 A/dm^2 akım, 500 Hz frekans, ve % 50 çalışma zamanı altında 1 ila 30 dk arasında değişen sürelerde kaplamıştır [88]. Kaplama süresinin 1 dakikadan 30 dakikaya çıkarılmasıyla birlikte kaplama kalınlığı 10,2 µm'den 51,2 µm'ye çıkmıştır. Fakat kaplama oldukça pürüzlü ve hale gelmiş ve çatlaklar ile gözenek boyutu oldukça fazla artmıştır. Ayrıca Yao bu çalışmada ZrO_2 fazlarını (ağırlıklı olarak tetragonal zirkonya ve bir miktar kübik zirkonya) elde etmeyi başarmış olup artan süreyle birlikte bu faz miktarlarının kaplama içerisinde arttığını gözlemlemiştir. Fakat yüzeydeki artan çatlak ve gözenek miktarı korozyon direncinin düşmesine sebep olmuştur. Dolayısıyla K_2ZrF_6 tuzuyla zirkonya fazları elde edilebilmektedir fakat kaplama kalitesini iyileştirmek için araştırmalara devam edilmesi gerekmektedir [88].

Mg'nin PEO metoduyla kaplanmasında ana elektrolit bileşenlerine (KOH, NaOH, Na_2SiO_3, Na_3PO_4 gibi) birçok bileşen ilave edilerek üretilen kaplamaların özelliklerini özellik de korozyon direncini arttırmak için çalışılmaktadır [89].

Shen'in yaptığı bir çalışmaya göre 4 g/l KOH ve 10 g/l $Na_2SiO_3.5H_2O$ içeren çözelti içerisine 3 g/l $Na_2B_4O_7.10H_2O$ içeren ve içermeyen çözeltilerde AZ31 alaşımı kaplanmıştır ve üretilen kaplamalar XPS, Nano Sertlik, XRD ve SEM ile karakterize edilmiştir [89]. Elde edilen sonuçlar boraks ilavesi sonucunda kaplamaların daha yoğun olduğu daha az çatlak içerdiği pürüzlülük değerinin düştüğü ve mikrosertlik değerlerinin arttığı görülmüştür. XRD ile bor içeren herhangi bir faz tespit edilememiştir fakat yapılan XPS analizi kaplama içerisinde borun varlığını

göstermiştir [89]. Sreekanth'ın yaptığı bir çalışmada AZ31 alaşımı KOH ve Na_2SiO_3 içeren baz solüsyon içerisine ayrı ayrı 2 g/l $NaAl_2O_4$, $Na_2B_4O_7.10H_2O$, 2 g/l K_2TiF_6, $Na_3PO_4.12H_2O$, CH_4N_2O ekleyerek kaplama özellikleri incelenmiştir [90]. Kaplama yüzeyleri incelendiğinde boraks ilavesinin gözenek boyutunu düşürdüğü ve sıkı ve yoğun bir kesit mikroyapısı elde edildiği görülmüştür z[90]. Ayrıca yapılan elektrokimyasal empedans spektroskopisi sonuçları incelendiğinde en yüksek korozyon direnci boraks ilavesi yapılan kaplamalarda gözlenmiştir. Boraks ilavesi yapılan kaplama altlık malzemeden $2x10^6$ kat ve baz elektrolit içerisinde yapılan kaplamadan 35 kat yüksek çıkmıştır [90].

Duan'ın yaptığı bir çalışmaya göre eşit miktarda sodyum silikat içeren elektrolit içerisine 3 farklı bileşen eklenerek 3 farklı elektrolit tasarlanmış ve bu elektrolitler içerisinde oluşturulan kaplamaların özellikleri kıyaslanmıştır. Tüm elektrolitler 10-20 g/l sodyum silikat ve 3-8 KOH içerirken ilk elektrolit 4-8 g/l sodyum fosfat, ikinci elektrolit 5-10 g/lt sodyum borat ve üçüncü elektrolit 5-10 g/l sodyum borat ve 5-10 g/l KF içermektedir. Elde edilen sonuçlar kalınlık ve gözenek boyutu ve korozyon direnci açısından incelendiğinde en iyi sonuçların sodyum borat ve potasyum florür içeren elektrolitlerde elde edildiği gözlemlenmiştir [91]. Özellikle korozyon direncindeki iyileşme elde edilen kaplamaların yüksek kalınlığa, homojen kaplama yapısına ve sıkı iç bariyer tabakasının oluşmasından kaynaklanmaktadır [91].

Na_2WO_4, Zhao'nun yaptığı bir çalışmada 10 g/l NaOH, 12 g/l pitik asit içeren çözeltiye 2,4,8 g/l eklenerek AZ91D alaşımı PEO metoduyla kaplanmıştır [92]. Elde edilen sonuçlar Na_2WO_4 ilavesinin kaplama yüzeyini daha kaba hale getirdiği, gözenek boyutunu arttırdığı ve korozyon direncini düşürdüğünü tespit etmiştir [92].
Hwang, AZ91 alaşımını 0,18M KOH, 0,09M KF 0,07M ve 0,09M $KMnO_4$ ekleyerek $KMnO_4$ ilavesinin PEO özelliklerini nasıl etkilediğini tespit etmeye çalışmıştır [37]. Yapılan çalışmaya göre $KMnO_4$ ilavesi çözeltinin PH ve iletkenliğini değiştirmezken, kaplamanın kalınlığını ve final voltajı düşürmüştür. Bunun yanında $KMnO_4$ ilavesi kaplama rengini griden kahverengiye değiştirmekte sürenin uzatılmasıyla birlikte koyu kahverengi haline gelmektedir [37]. Ayrıca yapılan korozyon testlerine göre 0,08M $KMnO_4$ ilavesi korozyon direncini kaplama kalınlığını düşürmesine rağmen daha sıkı ve az gözenekli kaplamalar elde edilmesiyle birlikte korozyon direnci artmıştır [37]. Barchiche 3M KOH, 0,5M KF ve 0,25M $Na_3PO_4.12H_2O$ içeren elektrolite farklı konsantrasyonlarda (0,05, 0,1, 0,2

ve 0,5 M) kalay oksit ilave etmiştir [93]. Yapılan çalışmada 0,05, 0,1, 0,2M kalay oksit içeren elektrolitte sıkı, homojen, az gözenekli ve ince kaplamalar elde edilirken 0,5M kalay oksit içeren elektrolitte üretilen kaplamalarda dehidrasyondan dolayı yüzeyde çatlaklar gözlemlenmiştir [93]. Yapılan çalışmada baskın olan faz MgO fazı olarak belirlenirken ek olarak $MgSn(OH)_6$ fazı ve az miktarda metalik kalay da tespit edilmiştir [93].

Bunlara ek olarak elektrolit içerisine parçacık takviyesi olarak ZrO_2, CeO_2, TiO_2 ve Al_2O_3'da literatürde bulunmaktadır [94-98].

3.5. Elektriksel Parametrelerin PEO Yönteminde Kaplama Özelliklerine Olan Etkisi

Voltaj/Akım yoğunluğu, frekans ve çalışma zamanı gibi elektriksel parametreler PEO metoduyla elde edilen kaplamaların yüzey morfolojisini, gözenek miktarı ve boyutunu kaplama kalınlığını ve elde edilen kaplamaların kusur miktarı ve yoğunluğunu ciddi bir şekilde etkilemektedir [99, 100]. Zhang'ın yaptığı bir çalışmada 250, 300, 350 V depolanma voltajları ile AZ31 Mg alaşımı, 10 g/l Na_3PO_4 içeren elektrolitte, 100 Hz frekans ve 0,3 çalışma zamanı altında 5 dk kaplanmıştır. Elde edilen kaplamaların korozyon testleri yapay vücut sıvısı (pH: 7,5) içerisinde yapılmış olup 250 V depolama voltajında üretilen kaplamaların korozyon direnci en iyi çıkmıştır [99]. Bunun sebebi ise kaplamaların 250 V depolanma voltajında yüzeyin göreceli olarak pürüzsüz olması ve gözenek boyutunun homojen ve küçük olmasından kaynaklanmaktadır [99]. Artan voltaj ile birlikte kaplamaların kaba ve büyük gözeneklere sahip olduğundan kaplama kalınlığı artsa bile korozyon direnci düşmüştür [99]

Alternatif akım, direk akım ve darbe akımı (tek ve çift kutuplu) Mg'nin PEO yöntemiyle kaplanmasında kullanılmaktadır [64]. Hussein Aj62 alaşımını tek ve çift kutuplu akımlarda kaplayarak, farklı akım tiplerinin kaplama karakteristiğini ve korozyon direncini nasıl etkilediğini tespit etmeye çalışmıştır [61]. Elde edilen sonuçlar tek kutuplu akım uygulanması halinde şiddetli kıvılcım deşarjlarının oluştuğu ve yüzeydeki gözenek ve çatlak konsantrasyonunun arttığıdır. Ikı darbe akımı arasındaki süre (kapalı olduğu durum) arttırıldığında ise bu problemlerin bir miktar önüne geçildiği tespit edilmiştir. Çift kutuplu akım uygulandığında ise akımın katodik bileşeni, anodik periyod arasında uygulandığında kıvılcım şiddetlerini

düşürdüğü tespit edilmiştir [61, 64]. Ayrıca uzun kapatma periyodu oksit tabakanın bir sonraki anodik darbe uygulanmadan önce yeterince soğumasını sağlamaktadır. Ayrıca katot akımının süre olarak artması içerisinde en az miktarda gözenek içeren yoğun oksit tabaka oluşmasını sağlamaktadır [61, 64]. Dolayısıyla katodik bileşenlerin uygun periyotlarla eklenmesiyle birlikte gözeneklilik ve diğer yapısal kusurlar kontrol edilebilmektedir [64]. Elde edilen potansiyodinamik polarizyon testleri sonucunda DC kaplamalar ile tek kutuplu darbe akım modu karşılaştığında 100 kat çift kutuplu ile DC karşılaştırıldığında 1000 kat iyileşme gözlenmiştir [61, 64]. Benzer bir şekilde Su'nun ZK60 alaşımını farklı anodik/katodik bileşenler altında kapladığı çalışmasında da katodik bileşenin artmasıyla birlikte kaplama kalnılığının düşmesine rağmen oluşan oksit seramik tabakanın daha sıkı ve daha az gözenek içerdiği gözlemlenmiştir [101]. Dolayısıyla bu çalışmalar sonucunda katodik bileşenin uygun periyot ve akım değerlerinde uygulanması kaplama kalitesini arttırdığı sonucuna varılabilir [101]. Kaplama özelliklerini etkileyen başka bir önemli parametre de uygulanan darbe akımlarının frekansıdır. Srinivasan tarafından yapılan bir çalışma da 1 g/l KOH ve 10 g/l Na_3PO_4 kullanılması durumunda 30 dk yapılan kaplamalarda 10 Hz, 100 Hz ve 1000 Hz frekanslar kullanılarak kaplamalar yapmıştır [102]. Yapılan karakterizasyonları sonucunda 10 ve 100 Hz'de oluşan deşarj karakteristiği birbirine oldukça benzerken 1000 Hz sonucunda yapılan kaplamalarda ince ve yüksek deşarj yoğunluğu elde edilmiştir [102]. Elde edilen yüzeyler incelendiğinde 10 ve 100 Hz frekans altında yapılan kaplamalarda büyük ve az sayıda gözenek elde edilirken 1000 Hz'de yapılan kaplamalarda yüksek gözenek yoğunluğu elde edilmiş olup olduk küçük ve homojen yapıda gözenekli bir yapı elde edilmiştir [102]. Frekans ayrıca elde edilen kaplamaların kompozisyonunu da değiştirmektedir. 10 ve 100 Hz'te yapılan kaplamalar MgO ve $Mg_3(PO_4)$ fazlarını içerirken 1000 hz'te yapılan kaplamalarda sadece MgO fazı tespit edilmiştir [102]. Hwang'ın yaptığı bir çalışmaya göre frekansın artması (60-2000 Hz) kaplama içerisindeki MgO oranını arttırmış olup aynı zamanda yoğun ve sıkı kaplamaların elde edilmesini sağlamıştır [103]. Bu durumda korozyon direncinin artmasını sağlamıştır [103]. Bunun sebebi olarak artan frekansla birlikte katot darbesi gitgide artmıştır. Katot akım yoğunluğunun artması daha sıkı ve daha az gözenekli bir kaplamanın oluşmasını sağlamaktadır. Yerokhin yaptığı bir çalışmada alternatif akım (50 Hz) ve çift kutuplu darbeli akım ($\approx 10^3$ Hz) kullanarak kaplamalar oluşturmuştur [14]. Toplam da 15 μm kalınlık çift kutuplu darbeli akım

kullanılan güç kaynağında 4 dakikada ulaşılırken 50 Hz kullanılan alternatif akım kaynağında aynı kalınlığa 7,5 dakikada ulaşılmıştır [14]. Ayrıca kesit SEM mikrografları göstermektedir ki yüksek frekansa sahip anot ve katot akımının kontrol edilebildiği sistemlerde kaplamalar geleneksel cihazlara kıyasla çok daha yoğun ve gözenek boyutu küçük kaplamalar elde edilebilmektedir [14]. Ayrıca Yerokhin bu çalışmasında güç kaynağının elde edilen fazları da etkilediğini göstermiş olup geleneksel sitemde MgO ve Mg_2AlO_4 oluşurken çift kutuplu sistemde MgO ve Al_2O_3 oluşmuştur [14]. Dolayısıyla frekans hem faz bileşenlerine hem yüzey morfolojisine hem de kaplama kalınlığını etkileyen önemli bir parametredir [14].

Çalışma zamanı kaplama özelliklerini etkileyen diğer bir parametredir. Çalışma zamanının artması akım/voltajın numuneye daha fazla uygulanması anlamına geldiği için kaplamalara uygulanan voltaj ile aynı etkiyi yapmaktadır. Çalışma zamanının artması kıvılcımların enerjisini, proses sırasında salınan ısı miktarını ve elektrolite doğru saçılan ergiyik oksit malzeme miktarını arttırmaktadır [104, 105]. Dolayısıyla çalışma zamanının artması gözenek miktarını arttırmakta kaplama kalınlığını düşürmektedir [100]. Çalışma zamanı 0,1 olduğu zaman kaplamalar ince, pürüzlülüğü düşük ve homojenken çalışma zamanı 0,9 mertebelerine yükseltildiğinde yüzeyler oldukça kaba ve pürüzlü hale gelmekte ve yüzeyde büyük gözenekler oluşmaktadır [100]. Çalışma zamanı 0,4'ten küçük olduğu zaman elde edilen anodik kaplamalar çok ince oldukları için Mg altlık malzemesini korumakta yetersiz kalmaktadır fakat çalışma zamanı 0,6'nın üzerine yükseldiğinde anodik kaplamaların gözenek miktarı çok fazla arttığı için korozyon direnci düşmektedir [100]. Yapılan çalışmalar silikat bazlı çözeltiler içerisinde, artan çalışma zamanıyla birlikte kaplama içerisinde elde edilen MgO miktarının arttığını ve Mg_2SiO_4 miktarının azaldığını tespit etmektedir. Eğer son çalışma voltajı 480V mertebelerinde ise çalışma zamanını arttırmak kaplamayı ipliksi bir hale getirmektedir ve dolayısıyla gözenekli bir kaplama son aşamada oluşmaktadır [99]. Dolayısıyla çalışma zamanı için yapılan çalışmalar eğer cihazın elektriksel parametreleri kontrol edilebiliyorsa 0,4-0,6 arasında olması en uygun parametrelerin elde edilmesi için uygun gözükmektedir [100].

3.6. Altlık Malzemenin Kimyasal Kompozisyonun PEO Kaplama Özelliklerine Olan Etkisi

PEO prosesinde kaplama özelliklerini (kalınlık, gözenek miktarı, faz bileşenleri, elemental dağılım, yüzeydeki gözenek boyutu ve dağılımı) etkileyen en önemli parametrelerden birisi de altlık malzemenin kimyasal bileşenidir [25, 32, 34, 35]. Bilindiği üzere PEO prosesinde sadece yüzeyinde pasif oksit film oluşan metaller kaplanabilmektedir. Bu durum bile altlık malzemenin ne kadar önemli olduğunu vurgulamaktadır. Özellikle Al'yi farklı metallerle (Mg, Mn, Si, Zn, Ti, Cu ...) gibi ikili alaşımlar haline getirerek oluşturulan ikili alaşımlarla, alaşım elementi ilavesinin PEO prosesine olan etkisi yapılan yayın ve tez çalışmalarıyla tespit edilmeye çalışılmıştır [25, 32, 34, 35, 106]. Yapılan çalışmalar göstermiştir ki her ilave edilen element prosesi farklı bir şekilde etkilemektedir. Dolayısıyla benzer çalışmalar Mg alaşımları için de yapılması gerekmektedir. Mg alaşımlarında altlık bileşeninin prosesi nasıl etkilediğine dair olan çalışmalar oldukça limitlidir [62, 107-111]. Altlık kompozisyonunun PEO prosesini nasıl etkilediğine dair yapılan çalışmalardan biri Arrabal tarafından yapılmıştır. Bu çalışmasında Arrabal 7 farklı altlık malzemeyi (saf mg, AZ31, AZ61, AZ91D, ZC71, ZE41, WE43-T6) PEO prosesiyle 15 dk süreyle bipolar bir güç kaynağı kullanarak kaplamış ve kaplama özelliklerine altlık etkisini tespit etmeye çalışmıştır [107]. Elde edilen sonuçlara göre yüzey morfolojisi 15 dk kaplanan numunelerde altlık kompozisyonundan bağımsız olmakla beraber kesit SEM görüntüleri incelendiğinde Al miktarının artmasıyla birlikte kaplamalardaki girinti ve çıkıntıların yani dalgalı ara yüzeyin azaldığı söylenebilmektedir [107]. Ayrıca, Arrabal'ın bulgularına göre artan Al miktarıyla birlikte kaplama kalınlığı 44 µm'den (AZ31) 66 µm'ye (AZ91D) yükselmiştir. Saf Mg ise yapılan çalışmalarda en düşük kaplama kalınlığına (33 µm) sahiptir [107]. Zn içeren altlıklarda kaplama içerisinde altlık mikroyapısında yer alan intermetalikçe zengin bölgelerin PEO prosesiyle kaplanmadığı gözlemlenmiştir. Benzer etki neodimyum içeren altlık malzemeler için de gözlemlenmiştir. En kalın kaplama WE43 alaşımında elde edilmiş olup elde edilen kaplama kalınlığı 111 µm'dir [107]. Ayrıca altlık malzemenin kimyası ne olursa olsun elde edilen XRD sonuçlarına göre kaplama içerisinde sadece MgO ve Mg_2SiO_4 fazları tespit edilmiştir. Sertlik değerleri incelendiğinde, en düşük değer saf Mg'nin kaplanmasıyla elde edilirken en yüksek değer AZ91D alaşımında elde edilmiştir [107]. Atlık bileşeninin PEO ile elde edilen

kaplamalara olan etkisini çalışan başka bir çalışma Çakmak tarafından yapılmıştır. Çakmak bu çalışmada dört farklı Mg alaşımını (AZ91D, AZ31B, AM60B, AM50B) PEO prosesi ile kaplayarak elde edilen kaplamaları karakterize etmiştir [110]. Çakmak'ın elde ettiği sonuçlara göre tüm kaplamalar MgO, $MgAlPO_5$ ve $AlPO_4$ fazlarını içerirken sadece AZ91D üzerinde oluşan kaplama $MgAl_2O_4$ fazını içermektedir [110]. Ayrıca AZ serisi alaşımlar üzerinde oluşan kaplamanın kesit SEM incelemeleri AM serilerine göre çok daha az gözenek içerdiği ve daha homojen oldukları görülmüştür [110]. Pürüzlülük değerleri kıyaslandığında AZ serisi üzerinde oluşan kaplamaların AM serisi alaşımlar üzerinde oluşan kaplamalara göre daha pürüzsüz olduğu gözlemlenmiştir. Korozyon direnci olarak ta AZ serisi alaşımların AM serisi alaşımlara göre daha iyi performans gösterdiği bu durumunda kaplamalar içerisinde oluşan spinel fazına (AZ91D) ve daha homojen ve gözeneksiz kaplama yapısından olduğunu öne sürmektedir [110]. Altlık kimyasının kaplama özelliklerine olan etkisini araştıran bir başka çalışma Krishna tarafından yapılmıştır [109]. Krishna bu çalışmasında ağırlıkça % 3, % 6 ve % 9 al içeren ikili Mg-Al alaşımlarını ve üçlü AZ31, AZ63 ve AZ91 alaşımlarını ve karşılaştırma amaçlı saf Mg'yi 6 g/l Na_2SiO_3, 2 g/l KOH ve 4 g/l $NaAl_2O_4$ içerisinde kaplamıştır [109]. Elde edilen sonuçlara göre artan Al miktarıyla birlikte kaplama depolama hızının arttığı kaplama içerisinde daha fazla spinel fazının oluştuğu tespit edilirken üçlü alaşımların PEO davranışında Zn ilavesiyle birlikte kaplama birikme hızının daha da arttığı Zn'nin oksidasyon prosesi için bir katalizör görevi gördüğü öne sürülmüştür [109]. Mikrosertlik değerleri göz önüne alındığında, artan Al miktarıyla birlikte mikrosertlik değerlerinin arttığı gözlemlenmiştir [109]. Mg ve ikili Mg-Al alaşımlarının PEO metoduyla kaplanmasında, altlık/kaplama ara yüzeyinde boşluklar ve çatlaklar görülürken, üçlü alaşımların kaplanmasında göreceli olarak daha az hata içeren bir ara yüzey tespit edilmiştir [109]. Genel olarak korozyon dirençleri incelendiğinde yaklaşık korozyon dirençlerinin altlık malzemeye kıyasla 100 kat arttığı Zn'nin herhangi bir faz oluşumuna sebep olmasa da korozyon direncini arttırdığı söylenmektedir [109]. Fakat tüm bu özetlenen çalışmalar incelendiğinde ya alaşım elementleri diğer alaşım elementlerinin varlığında etkileri tespit edilmeye çalışmış ya da Krishna'nın çalışmasında olduğu gibi elektrolit ve alalşım elementi benzer atomları içermektedir (ikili Mg-Al alaşımlarının alüminat içeren çözeltide kaplanması, ya da Zn'nin etkisinin üçlü alaşım içerisinde tespit edilmeye çalışılması gibi) [62, 95, 109, 110]. Dolayısıyla alaşım elementi etkisinin belirlenmesinin en iyi yolu alaşım

elementlerinin her biri için ikili alaşımlar oluşturmak ve onları alaşım elementlerini içermeyen elektrolitler içerisinde kaplayarak alaşım elementlerinin bireysel etkilerini tespit etmektir.

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

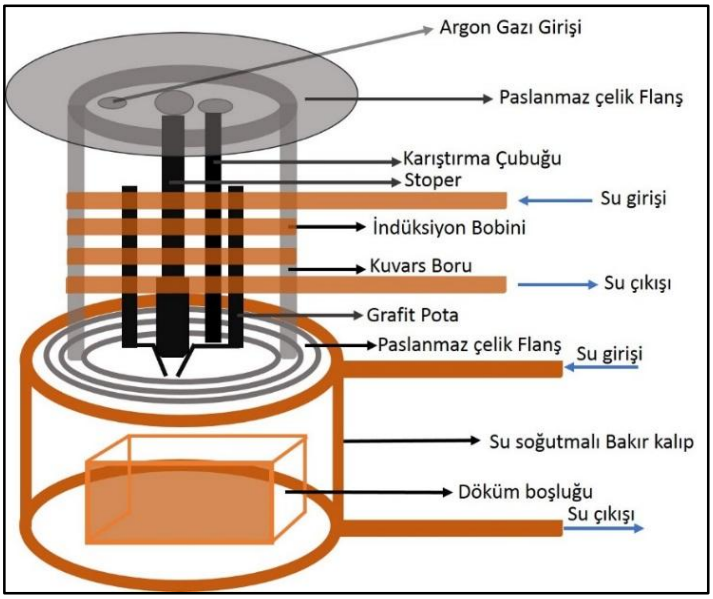
Bu tez çalışmasında sırası ile yapılan deneysel çalışmalar Şekil 4.1'deki akış diyagramında verilmiştir. İlerleyen bölümlerde akış diyagramında yer alan başlıklar ayrıntılı olarak anlatılmıştır. İlk aşamada atomik olarak % 2, 4, 8, 12, 16 Al ve Zn içeren ikili Mg-Al ve Mg-Zn alaşımları argon atmosfer kontrollü indüksiyon sistemi ile hazırlanmıştır. Hazırlanan alaşımların boyutlandırma ve yüzey işlemleri gerçekleştirildikten sonra, alaşımların XRD, SEM-EDS ve Vickers mikrosertlik cihazı ile faz analizi, mikroyapı incelemeleri ve elemental analizleri ve mikrosertlik testleri yapılmıştır. Alaşım karakterizasyonu tamamlandıktan sonra saf Mg altlıklar kullanılarak PEO prosesi için elektrolit optimizasyonu yapılmıştır. Elektrolit optimizasyon aşaması tamamlandıktan sonra ikili Mg-Al ve Mg-Zn alaşımları 4 g/l KOH, 3 g/l $Na_2B_4O_7.10H_2O$ ve 10 g/l $Na_2SiO_3.5H_2O$ içeren elektrolitte PEO prosesi ile 60 dk ve 120 dk sürelerle kaplanmıştır. Kaplamaların faz bileşenleri, mikroyapı incelemeleri, kaplama kalınlıkları, elemental dağılımları, mesafeye bağlı mikrosertlik testleri, XRD, SEM-EDS ve Vickers mikrosertlik cihazı ile gerçekleştirilerek deneysel çalışmalar tamamlanmıştır.

Şekil 4.1: Deneysel çalışmaların akış diyagramı.

4.1. İkili Mg-Al ve Mg-Zn Alaşımlarının Üretilmesi

Öncelikle bu çalışmada kullanılacak % 99,95 saflıktaki Mg, Al ve Zn İstanbul metal firmasından külçe halinde satın alınmıştır. Bu metaller Struers Discotomb marka kaba testere cihazı ile indüksiyon sistemi içerisindeki potaya sığması ve alaşımların daha homojen bir şekilde oluşturulabilmesi amacıyla küçük parçacıklar olarak dilimlenmiştir. Daha sonra dilimlenen parçaların yüzeyleri muhtemel oksit kalıntısının inklüzyon olarak metaller içerisinde yer almasını engellemek amacıyla yüzeyleri 80 numara SiC aşındırıcı parçacık içeren zımpara kâğıdı ile zımparalanmıştır. Yüzeyleri ve boyutları döküm işlemine uygun hale getirilen metaller atomik olarak % 2, % 4, % 8, % 12 ve % 16 Al ve Zn içerecek şekilde ikili Mg-Al ve Mg-Zn alaşımlarının hazırlanması amacıyla Sartorius marka hassas terazi ile tartılarak istenilen bileşimler oluşturulmuştur. Bilindiği üzere Mg, Al ve Zn yüksek sıcaklıklarda (≈ ≥ 300 °C) oksitlenmeye oldukça eğilimli metallerdir. Dolayısıyla alaşımların, oksitlenmeden ergitilip katılaşması, alaşımların istenilen bileşimlerde üretilmesi için oldukça önemlidir. Ayrıca alaşımlar içerisinde mümkün olduğunca en az safsızlık ve inklüzyon olması önemlidir. Dolayısıyla bu amaçla özel bir ergitme düzeneği oluşturulması gerekmektedir. Bu amaca uygun olarak tasarlanan indüksiyon ergitme sisteminin şematik resmi Şekil 4.2'de görülmektedir. Ergitme düzeneği incelendiğinde, düzenek içerisinde 1 adet içerisinde stoper deliği bulunan grafit pota, 1 adet stoper çubuğu, 1 adet karıştırma çubuğu 2 adet AISI 304 paslanmaz çelik flanj, 1 adet kuvars boru, 1 adet su soğutmalı bakır kalıp ve ergitmeyi gerçekleştiren indüksiyon sisteminden oluşmaktadır. Atmosfer kontrollü düzeneğin oluşturulması amacıyla 2 adet çelik flanş arasında kuvars bir boru yerleştirilmiş olup kuvars boru, içerisine de ergitmenin gerçekleşeceği pota yerleştirilmiştir. Ergitme işleminde pota olarak grafit potanın seçilmesindeki en büyük etken kontrollü bir atmosfer şartı sağlanabilirse çok yüksek sıcaklıklara kadar (≈ 2250 °C) grafitin refrakter özelliğini korumasıdır. Ayrıca, grafit, Mg, Al ve Zn elementleri ile reaksiyona girmediği için oluşturulan alaşımlar içerisine pota kaynaklı herhangi bir safsızlık ya da inklüzyon oluşumunun engellenmesidir. Ayrıca, grafit çok kolay işlenebilen bir malzeme olduğu için tasarlanan potaların kolayca üretilmesini sağlamaktadır. Şekil 4.2'deki grafit pota incelendiğinde potanın tabanının ortasında bir delik olduğu ve bu deliğin bir çubuk (stoper) yardımı ile kapatılabildiği görülmektedir. Bu şekildeki tasarıma gidilmesinin sebebi, metallerin

ergitme ve katılaşma işlemlerinin atmosfer kontrollü yapılabilmesidir. Karıştırma çubuğu yardımıyla da alaşımların homojen bir şekilde karışması sağlanmaktadır. İlk aşamada alttaki çelik flanj su soğutmalı bakır kalıp üzerine yerleştirilmektedir. Daha sonra grafit pota stoperi sıkıca kapalı bir şekilde bu çelik flanş üzerine yüklenir. Çelik flanj üzerine yerleştirilen grafit potaya metaller yüklenir ve kuvars boru bu çelik flanja geçirilir. Kuvars boru üzerinden ergitmeyi gerçekleştiren indüksiyon bobinleri geçirilerek sabitlenir. Daha sonra kuvars boru üzerine ikinci çelik flanj yerleştirilir ve ergitme düzeneği kurulmuş olur. Üstteki çelik flanj üzerinde 3 adet delik yer almaktadır. Bunlardan soldaki delik argon gazı girişini sağlamaktadır. % 99,99 saflıkta argon gazı ergitme işlemi süresinde yüksek bir basınçta pota içerisine üflenmiştir. Bu sayede oksijen gazı mümkün mertebe dışarı atılarak kontrollü bir atmosfer sağlanmaktadır. En sağdaki delik ise grafitten imal edilmiş karıştırma çubuğuna aittir ve alaşımların homojen bir şekilde karışması için kullanılmaktadır. Karıştırma işlemi de tamamlandıktan sonra stoper çubuk çekilerek sıvı metalin su soğutmalı bakır kalıp içerisinde katılaşması sağlanır ve döküm işlemi bu şekilde tamamlanmış olur. Döküm sonrasında çok çok az miktarda yüzeyde cüruf oluştuğu gözlenmiştir. Herbir döküm işlemi için sistem, parçaları soğuduktan sonra açılarak temizlenip bir sonraki döküm işlemi için düzenek benzer şekilde kurularak hazırlanmıştır. Döküm sonunda 50 mm X 20 mm X 80 mm boyutlarında kütükler elde edilmiştir.



Şekil 4.2: İndüksiyon döküm sisteminin şematik gösterimi.

4.2. İkili Mg-Al ve Mg-Zn Alaşımlarının Kaplama İşlemine Hazırlanması

Kontrollü atmosfer şartları altında indüksiyon sistemi ile hazırlanan ikili Mg-Al ve Mg-Zn alaşımları öncelikli olarak kodlanmıştır. Örneğin, atomik % 2 Al içeren ikili Mg-Al alaşımı Mg-2Al olarak kodlanmıştır. Benzer şekilde % 8 Zn içeren ikili Mg-Zn alaşımı Mg-8Zn olarak kodlanmıştır. Dolayısıyla bu tez çalışmasında Mg-Al alaşımları; Mg-2Al, Mg-4Al, Mg-8Al, Mg-12Al ve Mg-16Al, Mg-Zn alaşımları ise; Mg-2Zn, Mg-4Zn, Mg-8Zn, Mg-12Zn ve Mg-16Zn olarak adlandırılmıştır. Kütükler kodlandıktan sonra PEO prosesinde istenilen 2500 mm^2'lik yüzey alanının elde edilmesi amacıyla ikili Mg-Al ve Mg-Zn alaşımları, Struers Discotom 5 marka kaba kesici ile dilimlenerek 50 mm X 20 mm X 3,5 mm boyutlarında numuneler oluşturulmuştur. Kesilen numunelerin PEO yöntemiyle kaplanabilmesi için tek eksenli matkap yardımı ile sol üst köşelerine 1,5 mm çapında bir delik açılmıştır. Daha sonra elde edilen alaşımların yüzeyleri sırası ile 80, 120, 320, 600, 800, 1000, 1200 numaralı SiC aşındırıcı içeren zımpara kâğıtları ile zımparalama işlemine tabi tutulmuştur. Zımpara aşaması tamamlanan ikili alaşımlar, 50 nm parçacık boyutuna sahip kolloidal silika süspansiyonu ile parlatılmıştır. Daha sonra tüm numuneler etil alkol içerisinde ultrasonik banyo içerisinde 5 dk boyunca temizlenip ılık hava ile kurutulup, ön karakterizasyon ve kaplama işlemlerine hazır hale getirilmiştir. Karşılaştırma ve elektrolit optimizasyonlarında kullanılacak saf Mg altlık malzemeler de aynı prosedür takip edilerek hazırlanmıştır. Mikroyapı incelemesi yapılacak parlatılmış Mg-Al ve Mg-Zn numuneler asetik-pikral dağlayıcı ile dağlanmıştır.

4.3. İkili Mg-Al ve Mg-Zn Alaşımlarının Karakterizasyonu

Boyutlandırılması ve yüzey işlemleri tamamlanan ikili Mg-Al ve Mg-Zn alaşımlarının içerdikleri fazları, mikroyapıyı, elementel bileşim ve mekanik özellikleri belirlemek amacıyla; XRD, SEM, SEM-EDS ve mikrosertlik cihazı ile karakterize edilmiştir.

Mg-Al ve Mg-Zn alaşımlarının XRD analizi Rigaku D max (40 kW, 40 mA) marka XRD cihazı kullanılarak Cu-K_α radyasyonu ile 2°/dk hızla taranarak 10° ile

90° arasında yapılmıştır. XRD analizleri sonrasında elde edilen ham datalar MIDI JADE yazılımı kullanılarak arama ve eşleştirme (search-match) işlemleri yapılmıştır.

İkili alaşımların faz bileşenleri belirlendikten sonra oluşan mikroyapıları incelemek, alaşımların kimyasal kompozisyonunu tespit etmek ve elemental dağılımlarını incelemek amacıyla Philips XL 30 FEG taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile ona entegre edilmiş enerji dağılım spektroskopisi (EDS) dedektörü kullanılmıştır. İnceleme sırasında daha iyi bir görüntü kalitesi elde etmek amacıyla vakum seviyesinin 10^{-6} mbar seviyesine ulaşması beklenmiştir. Görüntüleme sırasında fazları kontrast farkı ile daha iyi ayırt etme kabiliyeti olan geri saçılımlı elektron dedektörü (BSED) kullanılmıştır. SEM görüntüleme sırasında hızlandırma voltajı olarak 15 kV seçilmiştir. Alaşımların elemental bileşimlerini tespit etmek amacıyla 125X büyütmede tam ekran üzerinden spektral analiz yapılmıştır. Ayrıca mikroyapı içerisinde görülen farklı faz ve bölgeler üzerinden de nokta SEM-EDS analizi yapılarak alaşımlar içerisinde elemental dağılımın nasıl olduğu tespit edilmeye çalışılmıştır.

İkili alaşımların mekanik özelliklerini tespit etmek amacıyla Mitutoyo Microwizhard mikrosertlik ölçüm cihazı kullanılmıştır. Sertlik ucu olarak 136°'lik elmas kare piramit uç olan Vickers ucu kullanılmıştır. Bu deneysel çalışmada alaşımların mikrosertlik değerlerini ölçmek amacıyla 100 g yük ve 5 sn bekletme süresi altında gerçekleştirilmiştir. Yükün 100 g seçilmesinin sebebi numunenin geniş bir yüzeyinde büyük bir sertlik izinin oluşması ve böylece alaşımın genel sertliği hakkında bilgi edinilmesidir.

4.4. PEO Prosesi İçin Elektrolit Optimizasyonu

Literatür kısmında detaylı olarak bahsedildiği gibi PEO prosesinde oluşan kaplamaların faz bileşenlerini, kalınlıkları, yoğunluklarını, kaplama büyüme hızını ve pasivasyon özelliklerini belirleyen en önemli parametrelerden biri kullanılan elektrolitin bileşimidir. Özellikle Mg ve alaşımlarında Mg çok anodik bir metal olduğu için elektrokimyasal reaksiyonlar sırasında korozyona çok eğilimli olması ve Pilling-Bedworth katsayısının 1'den düşük olması (0,81) sebebiyle yüzeyinde pasif bir kaplama oluşturmak oldukça zordur. Dolayısıyla Mg üzerinde homojen kalınlığa, mümkün olduğunca düzgün bir yüzeye ve girintili çıkıntılı olmayan bir kaplama/altlık arayüzeyine sahip yoğun ve kompakt kaplamalar oluşturulabilmek

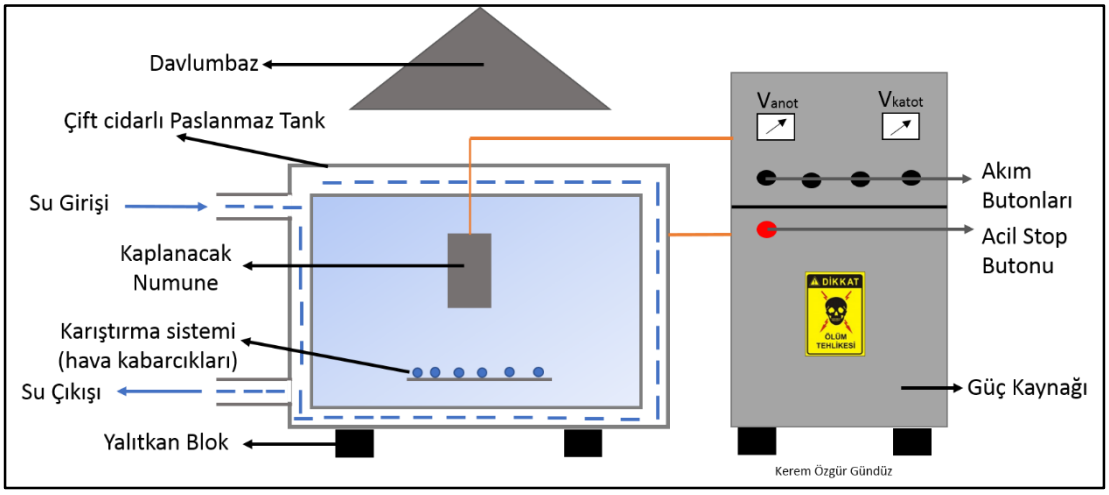
tezin önemli amaçlarından biridir. Kaplamaların belirli bir morfoloji ve kalınlıkta istenmesinin en önemli sebeplerinden birisi de alaşım elementi etkisinin gözlenebilir bir şekilde ortaya çıkartılmasındandır. Çünkü eğer oluşturulan kaplama süreksiz olursa bu kaplamanın süreksizliği alaşım elementi etkisinden mi yoksa elektrolit bileşenlerinden mi kaynaklandığının belirlenmesi oldukça güç olacaktır. Dolayısıyla Mg'yi PEO prosesiyle kaplamak için elektrolit optimizasyonun yapılması gerekmektedir. Optimizasyon için kullanılan elektrolit bileşenleri ve bu bileşenlerin miktarları Tablo 4.1'de verilmiştir. Tablo 4.1'de görüldüğü gibi elektrolit optimizasyonu için 3 farklı bileşen kullanılmıştır. Bunlar; $Na_2SiO_3.5H_2O$ (sodyum silikat pentahidrat), $Na_2B_4O_7.10H_2O$ (boraks) ve KOH (potasyum hidroksit)'tur. Mg'yi PEO metoduyla kaplamak için birçok bileşen kullanılsa da yapılan literatür araştırmalarında sodyum silikat içeren elektrolitlerin fosfat ve alüminat içeren elektrolitlere göre daha kalın ve sürekli kaplamalar oluşturduğu belirlenmiştir [30, 81]. Ayrıca, boraks ilavesinin PEO kaplama kalınlığını ve yoğunluğunu arttırmaya yönelik pozitif etkisi olduğu literatürde rapor edilmiştir [89-91]. Bu sebeple bu üç bileşenin farklı kombinasyonları yapılarak optimum kaplama özelliklerinin elde edilmesi hedeflenmiştir.

Tablo 4.1: Tez çalışmasında kullanılan elektrolit bileşenleri ve miktarları.

Elektrolit	Sodyum Hidroksit (g/l)	Sodyum Silikat Pentahidrat (g/l)	Boraks (g/l)
1	4	10	0
2	4	0	10
3	4	10	3

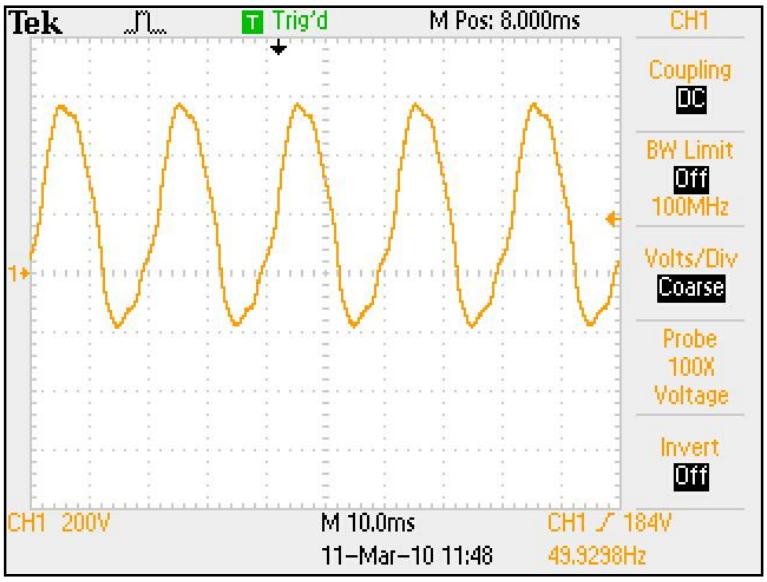
Elektrolit optimizasyonlarında kullanılacak elektrolitler elektrolit 1 (E1), elektrolit (E2) ve elektrolit 3 (E3) olarak tanımlanmıştır. İkili alaşımlar içerisindeki alaşım elementleri de kaplama kalınlığını, yoğunluğunu, birikme hızını ve faz bileşenlerini etkileyen önemli bir parametre olduğu için elektrolit bileşimi etkisinin anlaşılmasını güçleştirebilir. Dolayısıyla, bu parametreyi ortadan kaldırmak adına, elektrolit optimizasyonları saf Mg altlıklar kullanılarak yapılmıştır. Bu parametreyi ortadan kaldırmak adına saf Mg kullanılmıştır. Elektrolit optimizasyon ve kaplama işlemleri

GTÜ bünyesinde bulunan PEO düzeneği ile yapılmıştır. Bu cihazın şematik gösterimi Şekil 4.3'te verilmektedir.



Şekil 4.3: PEO kaplama düzeneğinin şematik görüntüsü.

PEO sistemi incelendiğinde sistem temel olarak bir güç kaynağı ve kaplama banyosundan oluşmaktadır. PEO işleminde 100 KW güç uygulayabilen geleneksel dengesiz (unbalanced) alternatif güç kaynağı kullanılmaktadır. Osiloskop yardımı ile bu cihazın ürettiği voltaj zaman eğrisi belirlenmiş olup şekil 4.4'te verilmektedir.



Şekil 4.4: Osiloskop ile ölçülen 100 kW'lık güç kaynağının ürettiği voltaj davranışı.

Şekil 4.4'deki her bir kare yaklaşık 200 V gerilim değerine tekabül etmektedir. Anot voltajı yaklaşık 560 ila 600 V arasında ölçülmüşken katot voltajı yaklaşık 200 V

olarak ölçülmüştür. Dengesiz olarak ifade edilmesinin sebebi de anot ve katot arasında ki voltaj farkıdır. Anot kısmı katot kısmına göre daha baskındır. Uygulanan voltajın frekansı şebeke voltajı ile aynı olup 50 Hz olarak tespit edilmiştir. Güç kaynağı ve kaplama banyosu arasındaki elektriksel bağlantı bakır kablolar ile yapılmıştır. Güvenlik önlemi amaçlı tankın altına yalıtkan polimerik bir tabaka yerleştirilmiştir. Proses sırasında uygulanan akım bir pens ampermetrenin bakır kablo etrafına yerleştirilmesiyle ölçülürken anot ve katot voltaj değerleri güç kaynağı üzerinden okunmaktadır. Kaplama banyosu 200 litre elektrolit kapasitesine sahip olmakla büyük parçaların kaplanmasına olanak vermektedir. Tankın korozyon dirençli olması için paslanmaz çelikten imal edilmiştir. İşlem sırasında ısınan elektrolitin soğutulması amacıyla kaplama tankı çift cidarlı olarak tasarlanmıştır ve işlem boyunca içerisinden sürekli soğuk şebeke suyu geçirilmektedir. Daha küçük ölçekli kaplamalar oluşturabilmek için ana tank ile temas edecek şekilde 20 lt'lik hacime sahip paslanmaz çelik kazan ana tankın içerisine yerleştirilerek de kaplamalar yapılabilmektedir. Bu sayede elektrolit bileşenlerinin ve suyun daha az tüketilmesi sağlanmaktadır. Ayrıca portatif bir termometre yardımı ile elektrolit sıcaklığı işlem boyunca kontrol edilebilmektedir. Geleneksel PEO prosesinde numune anot, paslanmaz tank katot olarak davranmaktadır. Yapılan her bir kaplama ile elektrolit bileşenleri tükendiği ve dolayısıyla elektrolit bileşeni değiştiği için, aynı konsantrasyona sahip elektrolit elde edebilmek amacıyla, her bir PEO ksaplama işlemi için yeni elektrolit hazırlanmıştır. Elektrolit bileşenlerinden sodyum silikat pentahidrat Dede Kimya firmasından, boraks Tekkim firmasından ve potasyum hidroksit Merck firmasından satın alınmıştır. Elektrolit hazırlanırken saf su kullanılmıştır. Elektrolit, bileşenleri tartıldıktan sonra kazan içerisine dökülerek üzerine saf su eklenip, bir karıştırıcı yardımıyla bileşenler saf su içerisinde çözünerek homojen ve saydam bir elektrolit elde edilmiştir. Numune boyutları küçük olduğu için 20 litrelik çözeltiler küçük kazan içerisine yerleştirilerek kaplama işlemi yapılmıştır. Hazırlanmış altlık malzemeler yalıtkan ile kaplanmış bakır bir kabloya, delinmiş taraflarından tutturulduktan sonra (elektrolitten tutturuldukları kabloya) kısa devre oluşmasını engellemek için teflon bant ile sarılarak yalıtılmıştır. Daha sonra bu kablo sisteme bağlanarak kaplama işlemi yapılmaktadır. PEO güç kaynağı kaplamalar sırasında 50 µF kapasitans altında çalışırken ortalama akım yoğunluğu 0,250 A/cm^2 olarak tespit edilmiştir. Kaplama işlemleri tamamlandıktan sonra

numuneler önce saf su daha sonra da etil alkol içerisinde bekletilmiştir ve sıcak hava ile kurutulmuştur.

4.5. İkili Mg-Al ve Mg-Zn Alaşımlarının Kaplanması

Elektrolit optimizasyonu gerçekleştirildikten sonra ikili alaşımların kaplama işlemi yapılmıştır. Çalışma sırasında elektrolit optimizasyonlarında kullanılan aynı PEO düzeneği kullanılmış olup aynı elektriksel parametreler ve aynı prosedür uygulanarak ikili alaşımların PEO kaplama işlemi yapılmıştır. İkili Mg-Al ve Mg-Zn alaşımları E3 içerisinde (3 g/l $Na_2B_4O_7.10H_2O$, 4 g/l KOH ve 10 g/l $Na_2SiO_3.5H_2O$) 60 dk ve 120 dk sürelerle kaplanmıştır. Benzer şekilde numune yüzey alanları 2500 mm^2 olacak şekilde sabit tutulmuş ve 0,15-0,25 A/cm^2 arasında akım yoğunluğu uygulanarak kaplamalar oluşturulmuştur. Oluşan kaplamalar benzer şekilde sırası ile saf su ve etil alkol içerisinde bekletildikten sonra sıcak hava ile kurutularak kaplama işlemleri tamamlanmıştır.

4.6. PEO İle Kaplanmış Numunelerin Karakterizasyonu

Elektrolit optimizasyon aşamalarında kaplanan saf Mg ve elektrolit optimizasyonu tamamlandıktan sonra alaşım elementi etkisini belirlemek amacıyla kaplanan ikili Mg-Al ve Mg-Zn alaşımları üzerinde oluşan kaplamaların yüzey morfolojisini, faz bileşenlerini, kesit mikroyapısını, elemental dağılımını ve sertlik değerlerini belirlemek amacıyla yüzey ve kesit SEM-EDS, XRD ve Vickers mikrosertlik testleri ile karakterizasyon işlemleri yapılmıştır. Karakterizasyon işlemlerinde kullanılacak numunelerin şematik resmi Şekil 4.5'de verilmiştir.

Şekil 4.5: PEO metoduyla kaplanmış numunelerin ve bu numunelerin karakterizasyon amacıyla kullanılan kısımlarının şematik gösterimi.

Bu işlemlerin yapılması amacıyla öncelikle Struers marka hassas kesici ile kaplamalara en az zarar verecek şekilde numuneler 4 parçaya ayrılmıştır. Bu parçalardan kenara en yakın olanı yüzey SEM-EDS analizlerinde, yanındaki parça kesit SEM-EDS ve mesafeye bağlı mikrosertlik analizlerinde ve son parça ise kazımalı ve yüzeyden XRD analizleri için kullanılmıştır. Geri kalan son parça karakterizasyon işlemleri sırasında numuneye bir zarar gelmesi ihtimaline karşı yedek olarak saklanmıştır. Numuneler hassas kesici ile istenilen boyutlarda dilimlendikten sonra kenarlarında oluşan çapaklar temizlenmiştir. Daha sonra ultrasonik banyo içerisinde önce saf su daha sonra etil alkol ile temizlendikten sonra ılık hava ile kurutulmuştur.

4.7. Yüzey SEM Analizi

Elektrolit optimizasyonları ve ikili alaşımların PEO metoduyla kaplanması sonucunda oluşan kaplamaların yüzey morfolojilerini incelemek amacıyla Philips XL 30 FEG taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Hassas kesici ile elde edilen numunelerin yüzeyleri elektriksel yük birikmesini (charging) engellemek amacıyla GTÜ bünyesinde bulunan DC magnetron sputter cihazı ile numunelerin yüzeyi yaklaşık 10 nm kalınlığında iletken altın bir film ile kaplanmıştır. Numuneler altın kaplanmadan önce tabanlarına ve yanal yüzeylerine gümüş pasta sürülerek numunenin topraklanması sağlanmıştır. Altın kaplanan numuneler vakum haznesine yüklenerek vakumun 10^{-6} mBar seviyesine gelmesi beklenmiştir. Her numune için görüntü almadan önce aynı prosedürler uygulanmıştır. Yüzey morfoloji incelemeleri daha düşük elektron enerjisine ve dolayısıyla daha fazla yüzey hassasiyetine sahip ikincil elektron dedektörü (SED) kullanılarak yapılmıştır. Yüzey SEM analizleri tamamlandıktan sonra vakum haznesine sistemin kirlenmesini engellemek amacıyla azot gazı verilerek numuneler hazneden çıkartılmıştır.

4.8. Yüzey XRD Analizi

Elektrolit optimizasyonları ve ikili alaşımların PEO metoduyla kaplanması sonucunda oluşan kaplamaların oluşan faz bileşenlerini tayin etmek amacıyla XRD analizi Rigaku D MAX (40 kW, 40 mA) marka cihaz yardımı ile Cu-K_α radyasyon kullanılarak 10° ile 90° arasında 2°/dk ile taranarak yapılmıştır. XRD analizleri

sırasında hassas terazi ile hazırlanan numunelerin tam ortasına x-ışını demeti düşürülecek şekilde numuneler XRD cihazına yüklenmiştir. Analizler tamamlandıktan sonra elde edilen işlenmemiş veriler içerisindeki MDI JADE yazılımı kullanılarak fazlar belirlenmiştir. Benzer prosedür tüm kaplanmış numunulerin XRD analizleri sırasında takip edilmiştir.

4.9. Kazımalı XRD Analizi

Elektrolit optimizasyonları ve ikili alaşımların kaplanması sırasında mesafeye bağlı olarak fazların daha detaylı analiz edilebilmesi için aşındırılarak XRD analizi yapılmıştır. Kazımalı XRD analizi E2 elektroliti içerisinde 20 dk kaplanmış saf mg, E3 elektroliti içerisinde 120 dk kaplanmış saf Mg, E3 elektroliti içerisinde 120 dk kaplanmış Mg-8Al ve Mg-8Zn alaşımları ile 60 dk kaplanmış Mg-16Al ve Mg-16Zn alaşımlarına uygulanmıştır. Kazımalı XRD analizi, 800 numaralı SiC aşındırıcı içeren zımpara kâğıdı kullanılarak ve kademeli olarak kesilmemiş, kalıba alınmamış bu analiz için özel olarak hazırlanmış numunelerin yüzeyleri aşındırılarak yapılmıştır. Numunelerin istenilen miktarda aşındırılıp aşındırılmadığı, Eddy girdap akımları cihazı ile kaplama kalınlığı kontrol edilerek yapıldı. Numune yüzeyi 30 µm aşındırıldıktan sonra XRD analizi yapılmıştır. Daha sonra 30 µm daha aşındırma yapılmış ve XRD analizi yapılmıştır. Bu işlem altlık malzemenin faz bileşenleri XRD grafiğinde gözlenene kadar devam edilmiştir. Bu analizler de Rigaku D MAX (40 kW, 40 mA) marka cihaz yardımı ile Cu-K_α radyasyon altında 10° ile 90° arasında 1°/dk ile taranarak yapılmıştır.

4.10. Numunelerin Kesitlerinin Hazırlanması

PEO ile kaplanmış numunelerin yüzey karakterizasyonları tamamlandıktan sonra kesit karakterizasyonu için dilimlenmiş numuneler, kesitleri açığa çıkacak şekilde soğuk kalıplama yöntemi ile kalıplanmıştır. Soğuk kalıplama işlemi iki bileşenli epoksi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kesit numuneler epoksi kalıp içerisine alındıktan sonra sırasıyla 400, 600, 800, 1000, 1200, 2400 numaralı SiC aşındırıcı içeren zımpara kağıtları ile aşındırılıp, 50 nm parçacık boyutuna sahip kolloidal silika süspansiyonu ile parlatılmıştır. Yüzeyde herhangi bir aşındırıcı kalmaması amacıyla numuneler kesit karakterizasyonunudan önce ultrasonik banyo

içerisinde saf su ve etil alkol içerisinde bekletilmiş daha sonra tekrar etil alkol ile yüzeyleri yıkandıktan sonra ılık hava ile kurutulmuştur.

4.11. Kesit SEM Analizi

PEO motuduyla kaplanmış numunelerin kesit analizlerini yapmak amacıyla yüzey SEM analizlerinde olduğu gibi Philips XL30 marka SEM ile geri saçılım elektron detektörü (BSED) kullanılarak yapılmıştır. Kesit SEM analizleri PEO ile oluşan kaplama tabakasını incelemek, kaplama kalınlığını belirlemek, mikrosertlik izlerinin ölçümünü yapmak ve kaplama/altlık arayüzeyini incelemek amacıyla metalografik olarak kesit karakterizasyonuna hazırlanmış numunelere yapılmıştır. Alaşım SEM analizlerinde olduğu gibi BSED dedektörü, fazlar arasındaki konstrast farkının daha iyi gözlemlenmesi için seçilmiştir. Yüzey SEM numunelerinde olduğu gibi yük birikmesini engellemek amacıyla numuneler DC magnetron sıçratma yöntemi ile 10 nm'lik altın bir film ile kaplanmıştır. Benzer şekilde numunelerin toprak ile bağlantısını sağlamak amacıyla taban ve yanal yüzeylerine gümüş pasta sürülmüştür. Görüntüleme sırasında hızlandırma voltajı 15 kV olarak belirlenmiştir.

4.12. Elemental Analiz

Elektrolit optimizasyonları ve ikili alaşımların kaplanması sonucunda elde edilen kaplamaların elemental dağılımlarını ve göreceli bileşimlerini belirlemek amacıyla Philips XL 30 SEM'e bağlı enerji dağılım spektroskopisi detektörü (EDS) ile yüzeyden ve kesitten yapılmıştır. Yüzeyden yapılan analizler nokta SEM-EDS analizi olarak yapılırken, kesit analizleri hem çizgi hem de nokta analizi olarak yapılmıştır. Kaplanmış ikili alaşımlardan çizgi analizi yerine mikroyapı içerisinde bulunan bazı spesifik bölgelerden de nokta ve alan analizi yapılmıştır. SEM-EDS analizleri sırasında hızlandırma voltajı 15 kV olarak seçilmiştir.

4.13. Mikrosertlik

PEO ile kaplanmış olan numunelerin mikrosertlik testleri, metalografik olarak kesit karakterizasyonuna hazırlanmış numunelerden 25-30 g yük ve 5 sn bekletme süresi altında Mitutoyo Micro Wizhard cihazı ile elmas vickers ucu (136° kare

piramit uç) kullanılarak yapılmıştır. Mikrosertlik analizleri mesafeye bağlı olarak yüzeyden kaplama/altlık arayüzeyine doğru gerçekleştirilmiştir. Bu sayede hem kaplamaların mikrosertlik değerleri tespit edilmiş, hem de eğer varsa farklı fazlardan farklı sertlik değerleri ölçüleceği için bir çeşit faz bölgelerinin tespitini elemental analizlere destekleyici olarak ek bir karakterizasyon yapılmıştır. Elektrolit optimizasyonlarını yaparken, E1 içerisinde oluşturulan kaplamaların çok ince olması (≈ 20 μm) ve homojen olmamasından dolayı mikrosertlik ölçümleri yapılamamıştır.

4.14. XPS Analizi

E3 elektroliti içerisinde saf Mg altlık üzerinde oluşturulan kaplamaların bor elementi içerip içermediği XPS analizleri ile yüzeyden ve yüzeyin 100 μm aşındırılması ve analiz edilmesi ile belirlenmeye çalışılmıştır. Bu amaçla XPS analizi Specs Phoibos 150 marka analizör kullanılarak 10^{-10} mBar vakum şartları altında Mg K_{α} ışıması (1253,6 eV) kullanılarak 300 W (15 kV ve 20 mA) yapılmıştır. Fotoemisyon sırasında kullanılan akım değeri 0,2 μA olarak tespit edilmiştir. Yüzey XPS analizleri 50 eV geçiş enerjisi ve 1 eV adımlarla yapılırken spesifik elemental pencerelerden yapılan analizlerde 20 eV geçiş enerjisi ve 0,1 eV adımlar kullanılarak yapılmıştır.

5. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

5.1. Elektrolit Etkisi

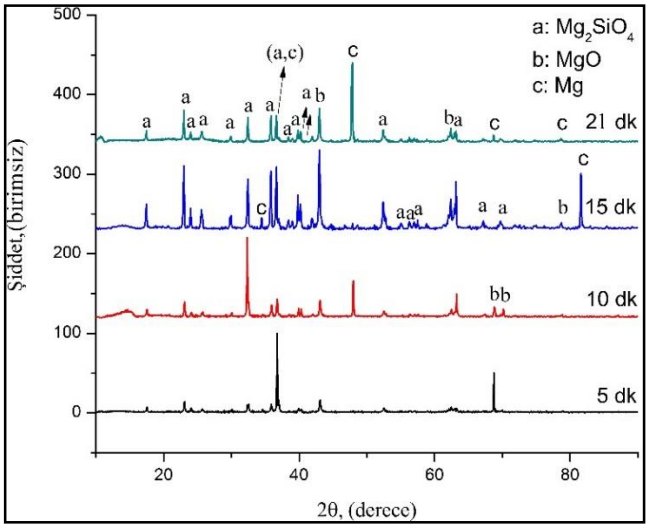
Bu tez çalışmasının nihai hedefi, Mg içerisine ilave edilen alaşım elementlerinin (Al, Zn), Mg'nin PEO davranışına olan etkisini belirlemektir. Bu etkiyi gözlemleyebilmek amacıyla öncelikle saf Mg üzerinde PEO tekniği ile uygun oksit kaplama oluşturacak elektrolitin belirlenmesi gerekmektedir. Mg'nin çok anodik bir metal olması ve Pilling-Bedworth katsayısının düşük olması sebebiyle (0,81) Mg üzerinde pasif oksit kaplama oluşturmak oldukça zordur [16, 17]. Bu amaçla literatürdeki ilgili çalışmalar göz önünde bulundurularak deneysel bölüm Tablo 4.1'de verilen farklı elektrolit ve bileşenleri denenmiş ve elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır. Elekrolit optimizasyonlarında kaplama özelliklerini etkileyecek parametrelerin azaltılması amcıyla saf Mg altlıklar kullanılmıştır. Elde edilen kaplamaların morfolojisi, kaplama kalınlığı, mesafeye bağlı mikrostertlik değerlerinin değişimi, kesit mikroyapısı, faz bileşenleri ve elemental dağılımı SEM-EDS, XRD ve Vickers mikrosertlik karakterizasyon teknikleri ile belirlenmiştir. Yapılan denemeler sonucunda en kalın ve yoğun kaplamalar E3 elektroliti içerisinde (kaplama büyüme mekanizmasını tam olarak gözlemlemek ve belirlemek amacıyla), 120 dk süreyle PEO prosesiyle kaplanan numuneler üzerinde elde edilmiştir. Fakat E1 elektroliti kullanılarak yapılan denemeler PEO prosesinin daha iyi anlaşılabilmesi adına aydınlatıcı sonuçlar elde edilmesini sağlamıştır. E2 elektroliti sonucunda ise PEO prosesi ile yapılan kısa süreli PEO prosesi sonucunda tipik olarak gözlenmeyen yüksek yüzey alanına ve kalınlığa sahip kaplamalar elde edilmiştir. E1, E2 ve E3 olarak verilen elektrolit bileşimleri ile ilgili olarak Tablo 4.1 göz önünde bulundurulmalıdır.

5.1.1. Elektrolit E1 ile Yapılan Kaplamalar

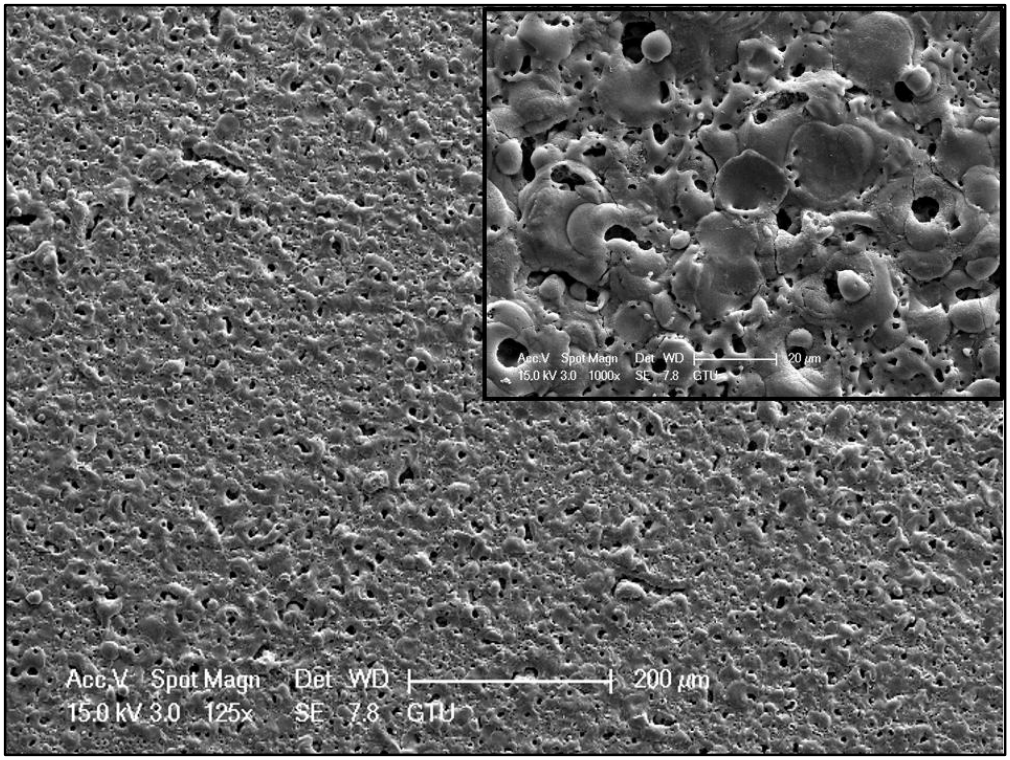
Şekil 5.1' de 5, 10, 15 ve 21 dk süreyle 4 g/l KOH ve 10 g/l $Na_2SiO_3.5H_2O$ içeren elektrolit içerisinde kaplanan numunelere ait XRD grafiği verilmektedir. XRD grafiği incelendiğinde baskın fazın Mg_2SiO_4 (Forsterit) fazı olduğu ve bu faza ek olarak MgO (Periklaz) ve altlık saf Mg'ye ait pikler de görülmektedir. Ancak artan süreyle birlikte 15 dakikadan sonra MgO baskın olmaktadır. Literatürde rapor

edildiği gibi, kaplamalar prosesin başlamasıyla birlikte önce dışa doğru yani yüzeye doğru büyümektedir [57, 59, 64]. Hussein ve diğerlerinin yaptığı yayında görüldüğü gibi bu mekanizma yüzeysel, derin olmayan A ve C tipi deşarjlar ile kaplamanın büyümesini sağlamaktadır [57, 59, 64].

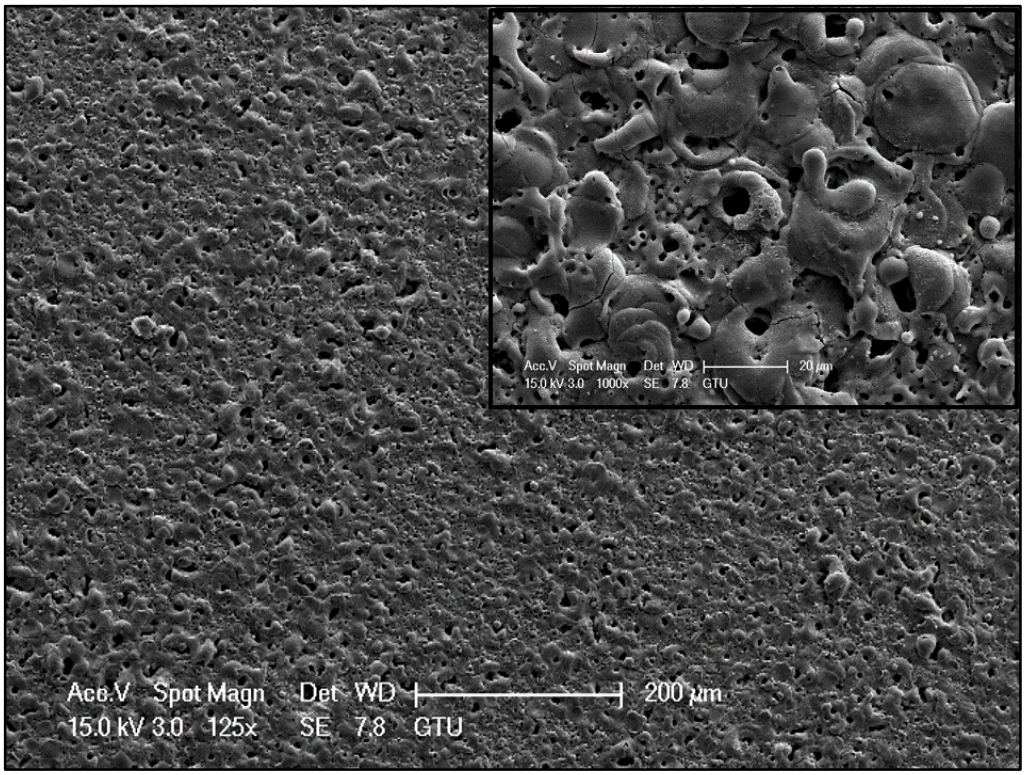
Dışa doğru büyüme sırasında altlık malzeme bileşenleri yüzeye doğru difüze olurken elektrolit bileşenleri de elektrolitten yüzeye difüze olurlar. Deşarj kanalları içerisinde elektrolit ve altlık bileşenleri reaksiyona girerek elektrolit bileşenlerince zengin fazları (silikat, fosfat, alüminat) oluşturmaktadırlar [57, 59, 64]. Dolayısıyla elde edilen sonuçlarda Mg_2SiO_4 fazının baskın olması bu yüzdendir. Fakat sürenin artmasıyla birlikte içe büyüme meydana gelmekte ve derin sparkların oluşmasıyla birlikte özellikle silikat iyonları ($SiO3^{-2}$) içeri nüfuz edememekte ve altlık malzemenin oksitleri oluşmaktadır [57, 59, 64, 112]. Dolayısıyla E1 ile yapılan çalışmalar sonucunda yüzeyde Mg_2SiO_4 fazı iç bölgede MgO oluşmaktadır. Dolayısıyla 15 dakikaya kadar Mg_2SiO_4 fazının baskın olmasından kaynaklanmaktadır. Artan kaplama süresiyle birlikte içe büyüme baskın olmaya başladığı için Mg_2SiO_4 fazının şiddeti azalmış MgO fazının şiddeti artmıştır [57, 59, 60]. Ayrıca, XRD grafiği içerisinde Mg'ye (altlık) ait piklerin gözükmesinin sebebi oluşan kaplama tabakasının kalınlığının düşük (≈25 μm) olmasıdır. Kaplama kalınlığının düşük olması sebebiyle X-ışınları kaplama tabakasını penetre ederek altlık bölgede difraksiyona uğramaktadırlar ve Mg'ye ait piklerin oluşmasına sebep olmuşlardır.



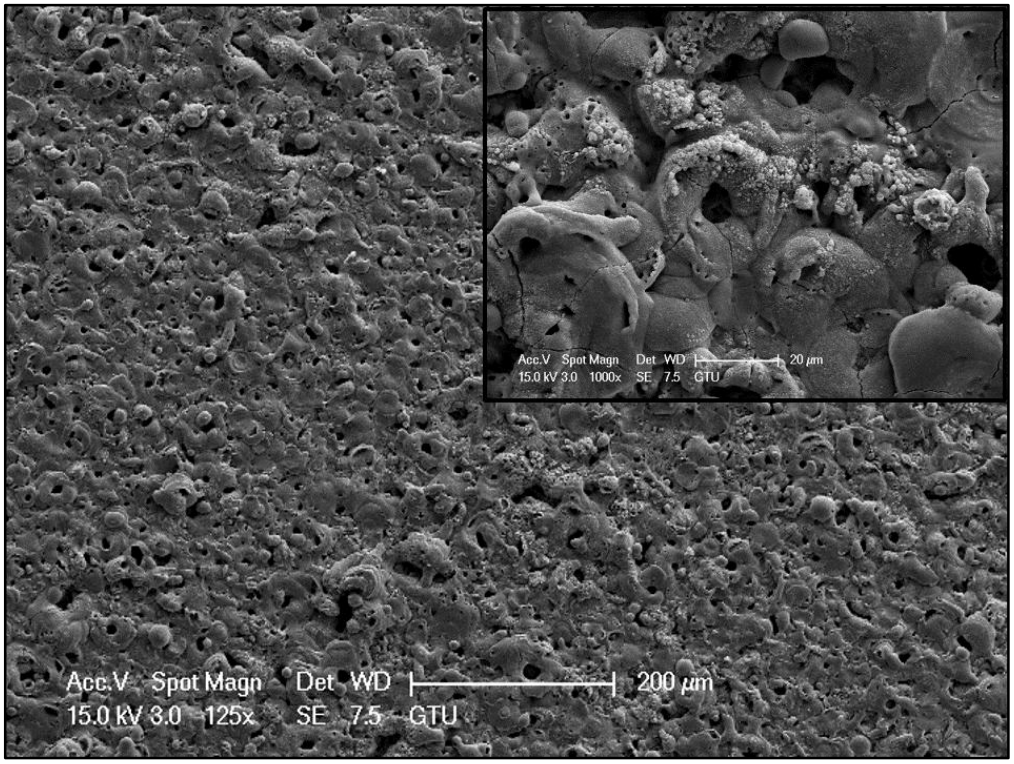
Şekil 5.1: E1 elektroliti içerisinde farklı sürelerde kaplanmış saf Mg üzerinde oluşan kaplamaların XRD spektrumu.



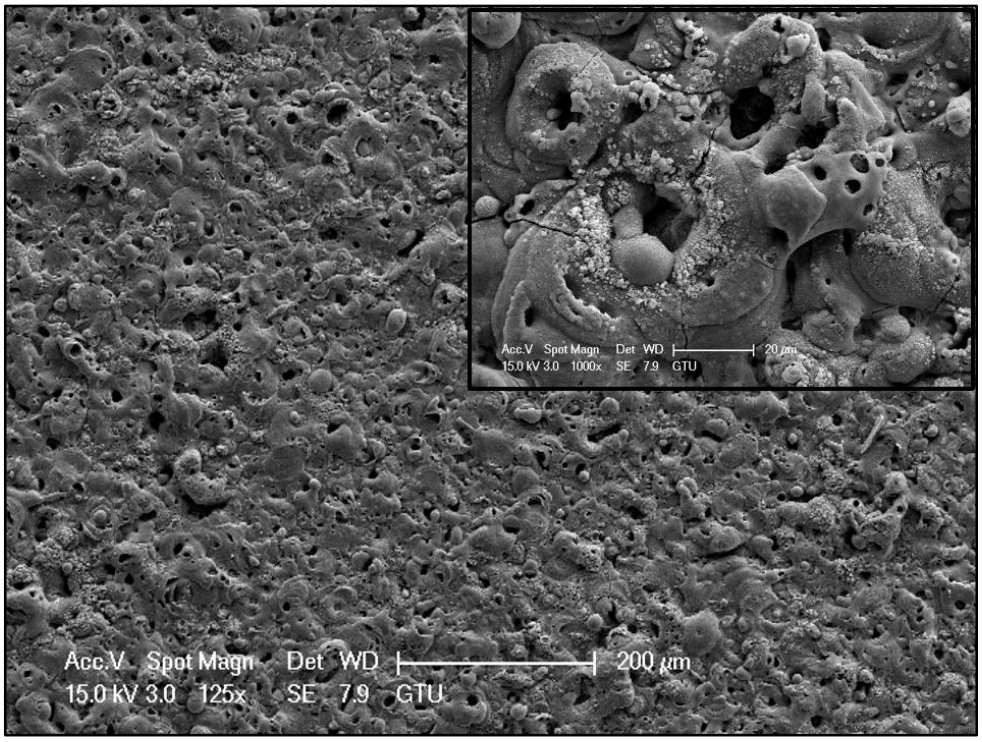
Şekil 5.2: E1 elektroliti içerisinde 5 dk kaplanmış saf Mg üzerinde oluşan kaplamanın yüzey SEM görüntüsü.



Şekil 5.3: El elektroliti içerisinde 10 dk kaplanmış saf Mg üzerinde oluşan kaplamanın yüzey SEM görüntüsü.



Şekil 5.4: E1 elektroliti içerisinde 15 dk kaplanmış saf Mg üzerinde oluşan kaplamanın yüzey SEM görüntüsü.

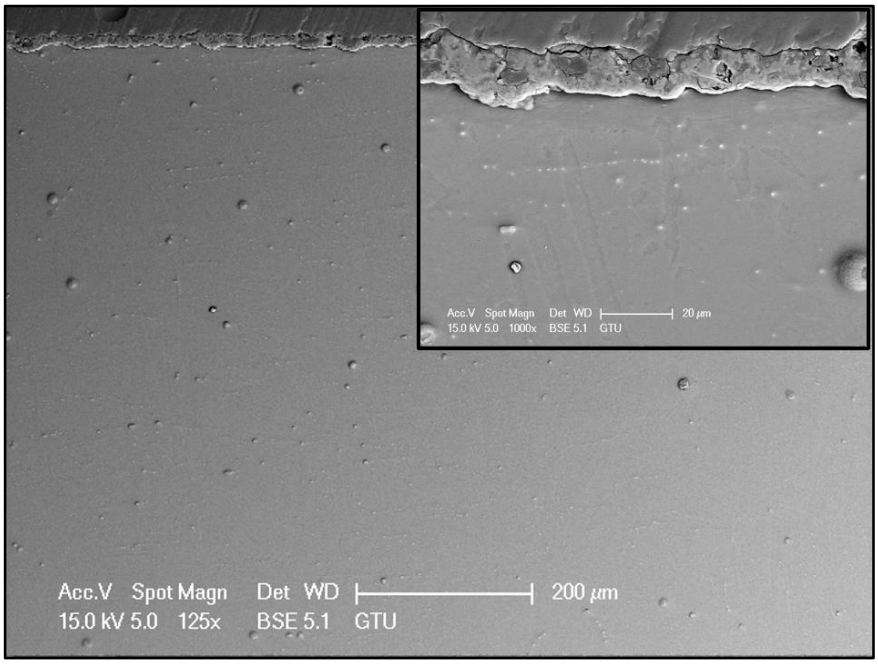


Şekil 5.5: E1 elektroliti içerisinde 21 dk kaplanmış saf Mg üzerinde oluşan kaplamanın yüzey SEM görüntüsü.

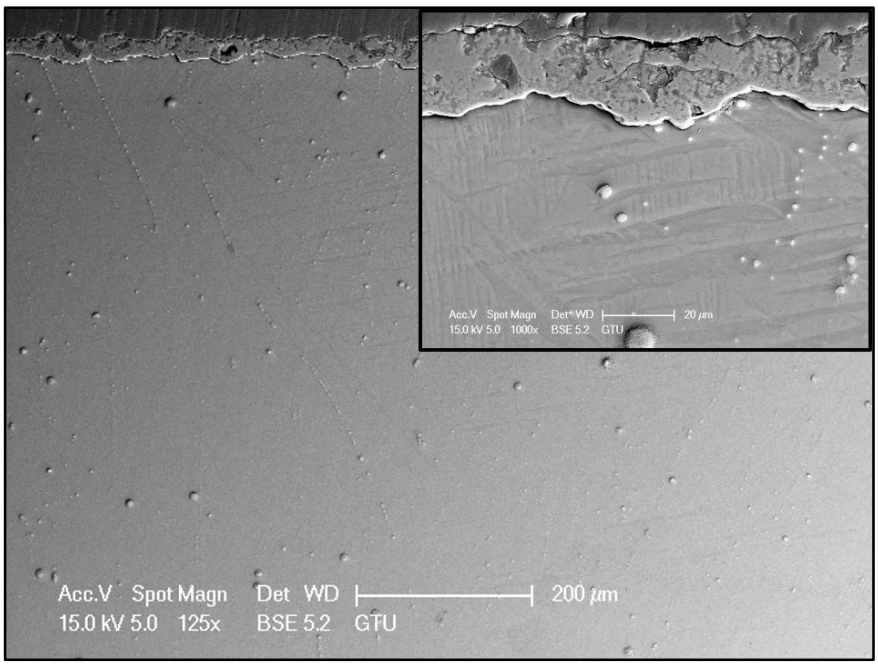
Altlık malzemenin farklı oryantasyonlarda piklerin gözlenmesinin sebebi ise, Mg döküm ile üretildiği ve tanelerin farklı oryantasyonlarda yönlenmesinden kaynaklanmaktadır.

E1 elektroliti kullanılarak saf Mg üzerinde elde edilmiş kaplamaların yüzey SEM görüntüleri ve numunenin belirli bölgelerinden alınmış daha yüksek büyütmedeki SEM görüntülerini içerecek şekilde (kaplama morfolojisinin daha detaylı gösterilmesi amacıyla), Şekil 5.2, Şekil 5.3, Şekil 5.4 ve Şekil 5.5'te verilmiştir. 5 dk süreyle kaplanmış numune yüzeyi incelendiğinde yüzeyde yaklaşık 1-6 μm boyutlara sahip gözeneklerin olduğu görülmektedir. Bu gözenekler PEO prosesinin doğası gereği oluşan tipik deşarj kanalları olarak tanımlanmaktadır [57, 59]. Özellikle büyük deşarj kanalları etrafında malzeme birikimi de gözlenmektedir. Ayrıca yüzeyde camsı olarak nitelendirilebilecek göreceli olarak pürüzsüz bölgeler de bulunmaktadır. Artan süreyle birlikte kaplama yüzeyi daha kaba bir hale gelmiş ve 21 dk kaplanmış numunede neredeyse ≈15 μm'ye varan deşarj kanalları oluşmuştur. Bu duruma ek olarak, artan süreyle birlikte özellikle deşarj kanallarının etrafındabelirli bir morfolojide olmayan süngerimsi partiküllerin oluştuğu ve partiküllerin artan süreyle birlikte arttıkları gözlemlenmiştir. Bu partiküllerin oluşma sebebi ve deşarj kanallarının büyümesi artan kaplama kalınlığı ile birlikte kaplamanın dielektrik olarak kırılabilmesi için daha şiddetli kıvılcımların oluşması gerekmektedir. Dolayısıyla daha şiddetli gerçekleşen deşarj olayları püsküren malzeme miktarının artmasına ve daha kaba bir kaplama yüzeyi oluşmasına sebep olmaktadır. Oluşan süngerimsi partiküller ise içerisinde gazların hapsolduğu ergiyik malzemenin deşarj kanallarından püskürmesi sonucunda yüzeyde soğuk elektrolit ile karşılaşması ve hızlı bir şekilde katılaşması ve yüzeye yapışması ile meydana gelmektedir [113]. Ayrıca deşarj kanallarından püsküren ergiyik malzemelerin hızlıca katılaşması sonucunda gerçekleşen termal şok yüzeyde mikroçatlakların oluşumuna da sebep olmaktadır [113]. E1 elektroliti kullanılarak saf Mg üzerinde elde edilmiş kaplamaların kesit SEM görüntüleri ve numunenin belirli bölgelerinden alınmış daha yüksek büyütmedeki kesit SEM görüntülerini içerecek şekilde (kaplama morfolojisinin daha detaylı gösterilmesi amacıyla) Şekil 5.6, Şekil 5.7, Şekil 5.8 ve Şekil 5.9'da verilmiştir. 5 dk süreyle kaplanmış numunenin kesit SEM görüntüsü incelendiğinde oldukça ince (12 ± 2.9 μm), çok fazla sayıda gözenek içeren dalgalı kaplama/altlık ara yüzeyine sahiptir. Ayrıca dış yüzeyinin girintili çıkıntılı olması kaplamanın göreceli olarak pürüzlü bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Tipik

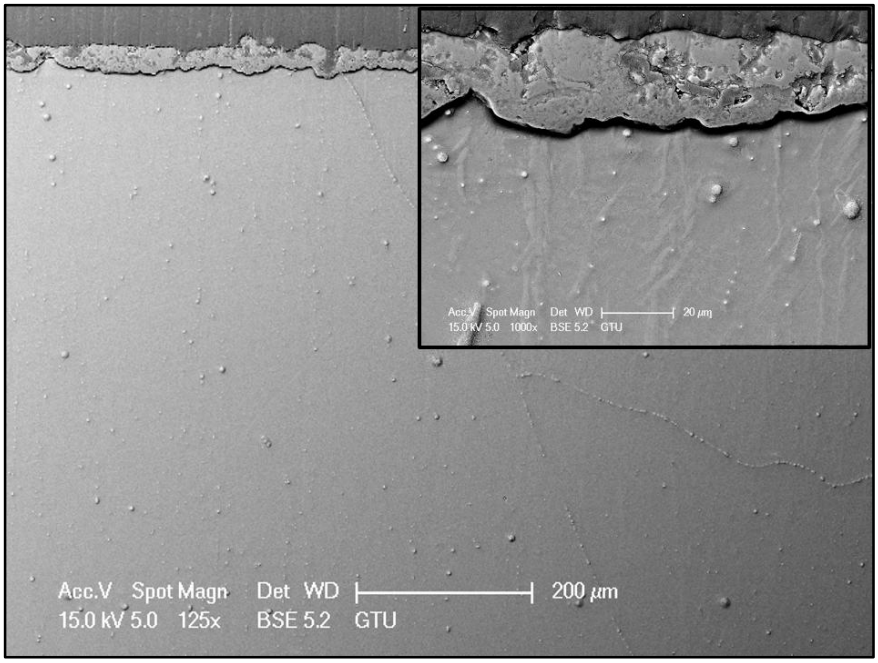
olarak PEO prosesi ile elde edilen kaplamalar birkaç bölgeden oluşmakla birlikte 5 dk süreyle elde edilen kaplamalarda farklı tabakalardan oluşan bir yapı yerine kaplamalar içerisinde oluşan fazlar, faz karışımı şeklinde görülmektedir. Dış ve iç tabaka olacak şekilde iki ayrı bölge gözlenmememiştir.



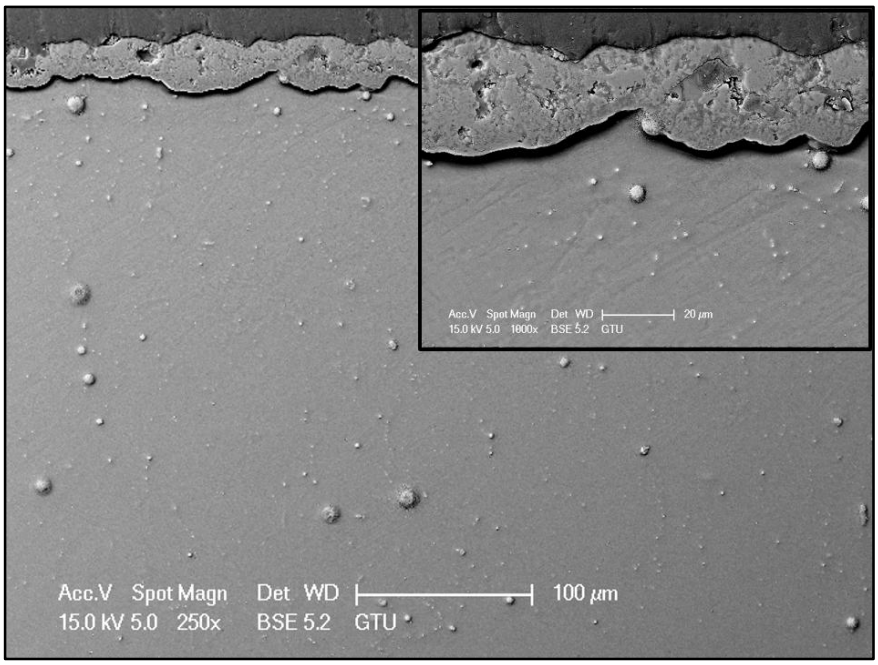
Şekil 5.6: E1 elektroliti içerisinde 5 dk kaplanmış saf Mg üzerinde oluşan kaplamanın kesit SEM görüntüsü.



Şekil 5.7: E1 elektroliti içerisinde 10 dk kaplanmış saf Mg üzerinde oluşan kaplamanın kesit SEM görüntüsü.



Şekil 5.8: E1 elektroliti içerisinde 15 dk kaplanmış saf Mg üzerinde oluşan kaplamanın kesit SEM görüntüsü.



Şekil 5.9: E1 elektroliti içerisinde 21 dk kaplanmış saf Mg üzerinde oluşan kaplamanın kesit SEM görüntüsü.

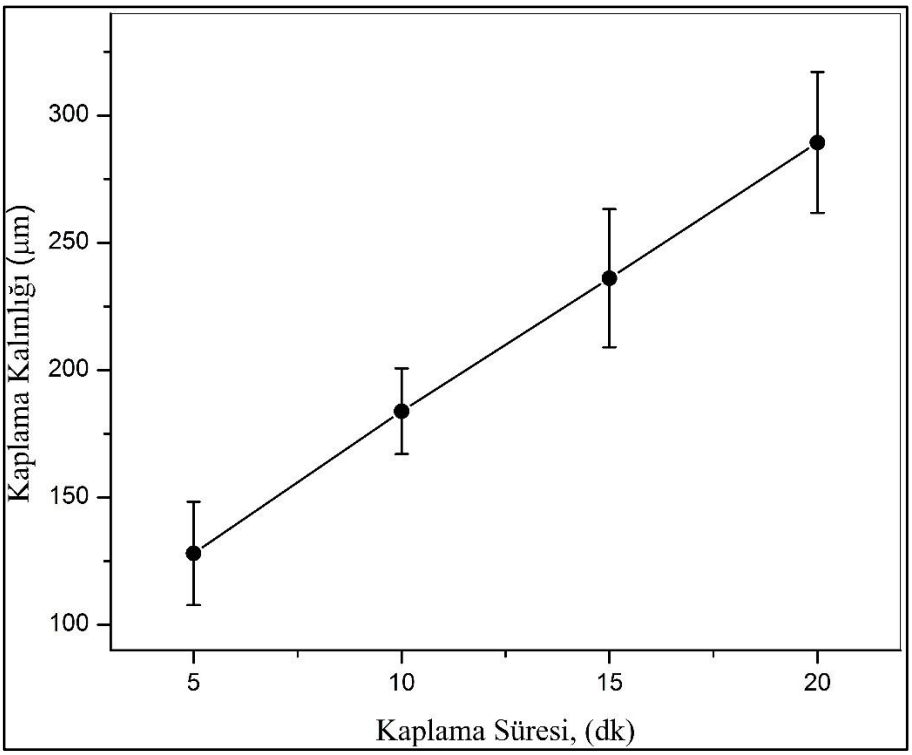
Diğer bir ifade ile XRD sonuçlarında tespit edilen ve kaplamayı oluşturan MgO ve Mg_2SiO_4 oksit fazları tabakasal olarak ayırt edilebilir bölgeler halinde değil bir faz karışımı şeklinde görülmektedir. PEO kaplamalar literatürde de görüleceği

üzere genellikle iki bölge şeklinde incelemek mümkündür. İç ve dış bölgeden oluşan kaplamanın dış tabakası, genellikle elektrolitin iyonlarınca zengin fazları içerirken, iç bölge daha çok altlık malzemenin oksitlerini içermektedir [60, 65, 68, 72, 81, 99]. Sürenin artmasıyla birlikte kaplama kalınlığında artış gözlenmiş olup 21 dk kaplanan numunenin kalınlığı 25 µm ± 5,3 µm olarak tespit edilmiştir. Ayrıca artan süreyle birlikte kaplamalar içerisindeki göreceli olarak gözenek miktarı azalmış ve daha yoğun bir hale gelmiştir. Geleneksel PEO cihazı ile yüzey alanı yaklaşık olarak 26 cm^2 olan saf Mg numuneler E1 içerisinde kaplandığında 23 dakikadan sonra yüzeyde kıvılcımların oluşumu durmuştur. Kaplama işlemine devam edilmesi halinde mevcut oluşan kaplamaların yüzeyden ayrıldığı, kaplama prosesinin tamamen durduğu tespit edilmiştir. Bu durum 4 farklı saf Mg numune üzerinde tekrarlanmış ve aynı sonuçlar elde edilmiştir. Prosesin durmasının sebebi, ilerleyen kaplama süresiyle birlikte yüzeyde pasif bir oksit film tabakası oluşamamasından kaynaklanmaktadır. Mg'nin anodik bir metal olması ve Pilling-Bedworth sayısının 0,81 olması yüzeyde pasif film oluşumumu zorlaştıran bir etkendir [16, 18]. Dolayısıyla saf Mg üzerinde kararlı bir pasif oksit film tabakası oluşabilmesi için elektrolit bileşenlerinin pasif film oluşumuna katkı sağlaması gerekmektedir. Özellikle Monfort'un yaptığı çalışmada SiO_3^{-2} iyonlarının yüzeyde bir jel tabakası oluşturması sebebiyle yüzeylerde biriktiğini ve kaplamanın iç bölgelerine nüfuz edemediğini göstermektedir [112]. Dolayısıyla bu çalışmada E1 elektroliti kullanılarak yapılan deneylerde 23 dakikadan sonra yüzeyde kıvılcımların oluşmaması, pasif film oluşmamasına bağlanmıştır.

5.1.2. Elektrolit E2 ile Yapılan Kaplamalar

E1 içerisinde yapılan kaplamalara ilave olarak farklı bileşime sahip elektrolit E2 içerisinde kaplama özelliklerini iyileştirmeye yönelik çalışmalar yapılmıştır. Yapılan literatür taramasında $Na_2B_4O_7.10H_2O$ (boraks) bileşiğinin kaplama özelliklerini iyileştirdiği fakat ana bileşen olarak değil destekleyici ya da elektroliti modifiye edici bileşen olarak eklendiği görülmüştür [89, 90, 114]. Boraks elektrolit içerisine ilave edildiğinde suda çözünmesi sonucu oluşan $B_4O_7^{-2}$ iyonlarının ayrışması sonucunda oluşan ekstra oksijen iyonları, kaplama kalınlığını artmasına ve kaplamaların daha pürüzsüz ve yoğun olmasına sebep olduğu ve pasifleşmeyi iyileştirdiği raporlanmıştır [89, 90, 114]. Fakat bu çalışmanın literatürde yer alan çalışmalar ile en temel farkı, boraks, elektrolit içerisine ilave edilen bir ajan olarak

değil de ana kaplama oluşturucu bileşen olarak ilk kez bu tez çalışmasında kullanılmıştır. $Na_2B_4O_7.10H_2O$'nun ana bileşen olarak kullanılması da, verilen deneysel sonuçlardan görüleceği üzere kaplama birikme hızının çok yüksek olmasına sebep olmuştur. Dolayısıyla bu bölümde literatürden farklı olarak ilk defa ana kaplama bileşeni olarak 10 g/l $Na_2B_4O_7.10H_2O$ içeren E2 elektroliti içerisinde farklı sürelerle PEO yöntemiyle kaplanmış saf Mg numunelerin sonuçları verilmiştir. Şekil 5.10'da 5,10,15 ve 20 dk sürelerle E2 elektroliti içerisinde kaplanmış saf Mg numunelerin kaplama kalınlık değerleri gösterilmiştir.

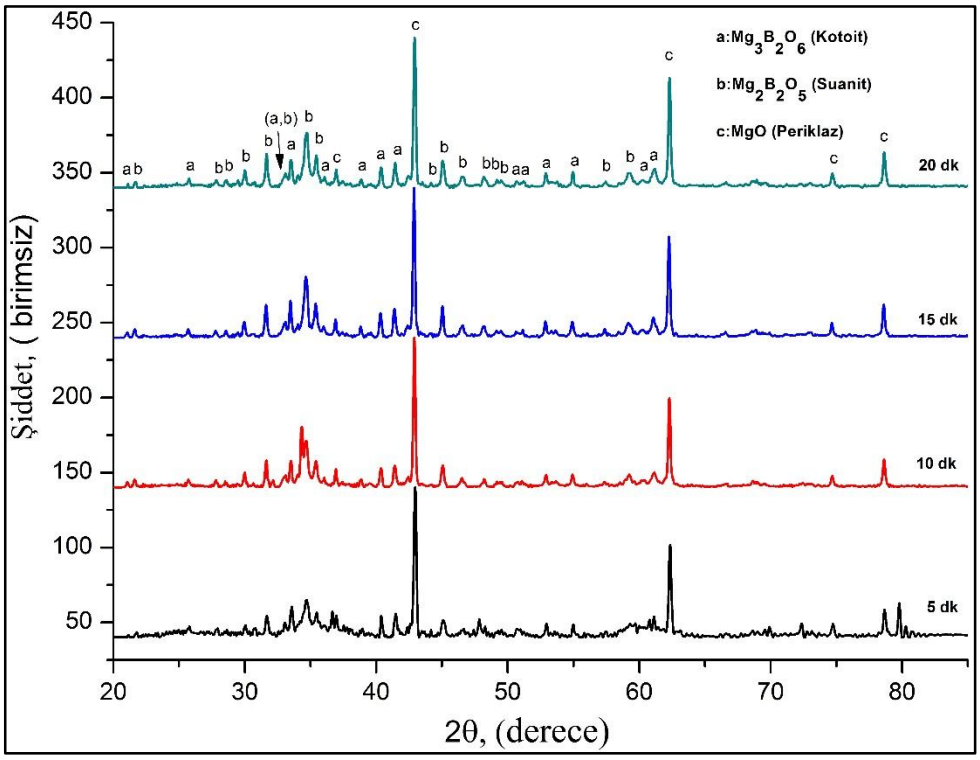


Şekil 5.10: E2 elektroliti içerisinde farklı sürelerde kaplanmış saf Mg üzerinde oluşan kaplamaların süreye bağlı olarak kalınlık değişimleri.

Şekil 5.10 incelendiğinde kaplama büyüme hızı 15,53 µm/dk olarak tespit edilmiş olup, en kalın kaplama (290 µm ± 28 µm) 20 dk süreyle kaplanmış numune üzerinde elde edilmiştir. Ayrıca süreye bağlı olarak kaplama kalınlığı değişimi incelendiğinde, genel olarak kaplama kalınlığının doğrusal olarak arttığı gözlemlenmiştir. Özellikle, geleneksel PEO cihazlarıyla yapılan benzer çalışmalarla kıyaslandığında, bu çalışmada elde edilen büyüme hızı oldukça yüksektir. Örneğin, E2 elektroliti kullanılarak 5 dk'da100 µm kalınlığa sahip bir kaplama elde edilmiştir. Özellikle geleneksel PEO metoduyla yapılan kaplamalar ile ve literatürde

$Na_2B_4O_7.10H_2O$ içeren çalışmalarla kıyaslandığında hiçbir kaplamada bu kadar yüksek bir büyüme hızı (15,53 µm/dk) elde edilememiştir. Bunun sebebi $B_4O_7^{-2}$ iyonlarının ayrışırken ortaya çıkardığı ekstra oksijen anyonlarından kaynaklandığı düşünülmektedir (Şekil 5.10) [89, 90, 114, 115].

Şekil 5.11, E2 içerisinde farklı sürelerde (5, 10, 15, 20 dk) saf Mg altlık kullanılarak elde edilmiş kaplamaların yüzey XRD sonuçlarını göstermektedir.

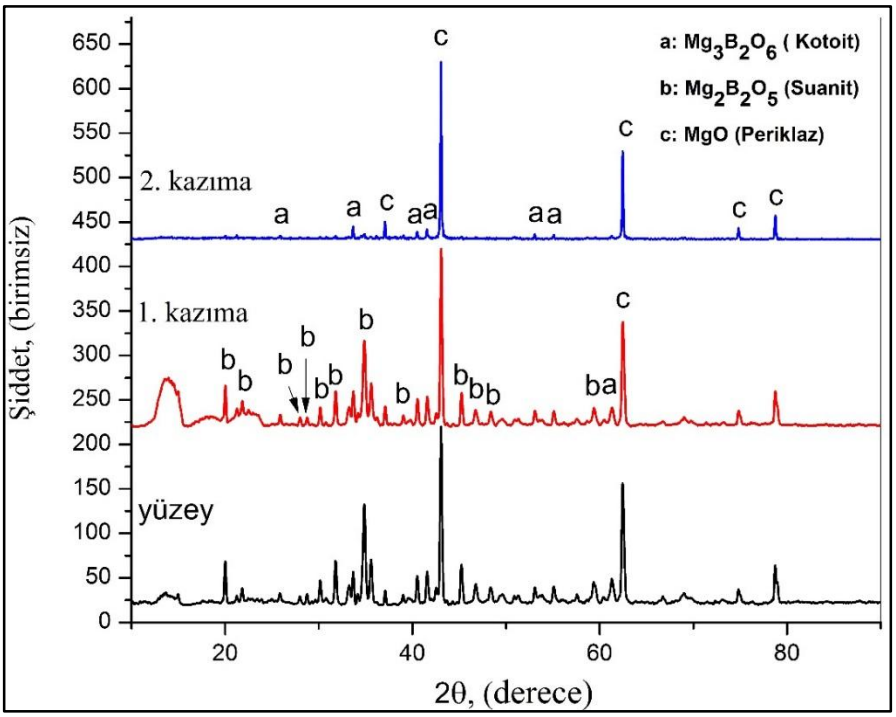


Şekil 5.11: E2 elektroliti içerisinde farklı sürelerde kaplanmış saf Mg numuneler üzerinde oluşan kaplamaların XRD spektrumu.

Şekil 5.11'de verilen XRD spektrumları incelendiğinde, kaplamalarda $Mg_2B_2O_5$ (Suanit) ve $Mg_3B_2O_6$ (Kotoit) ve MgO (Periklaz) fazlarının bulunduğu tespit edilmiştir. $Mg_2B_2O_5$ ve $Mg_3B_2O_6$ fazlarına ait piklerin şiddetleri artan kaplama süresiyle beraber arttığı gözlenmiştir. Bu durum artan süreyle bu fazların birlikte kaplama içerisinde arttığınu göstermektedir. Ancak bu iki fazın birbirlerine göre oranları artan süreyle birlikte yaklaşık olarak sabit kalmaktadır. İkili MgO-B_2O_3 faz diyagramı incelendiğinde, bu fazlardan $Mg_3B_2O_6$ % 75 MgO ve % 25 B_2O_3 bulundururken $Mg_2B_2O_5$ fazı % 66 MgO ve % 33 B_2O_3 içermektedir [116]. Dolayısıyla $Mg_2B_2O_5$ fazı $Mg_3B_2O_6$ fazına göre daha fazla miktarda B_2O_3 içermektedir. E2 elektroliti 10 g/l boraks içerirken literatürde 40 g/l boraks içeren

çalışmalarda dahi $Mg_2B_2O_5$ fazının oluşumu raporlanmamıştır. Zhang ve diğerlerinin çalışmasında bu iki fazın aynı anda gözlenmemesinin sebebi, çalışmada kullanılan elektrolitin içerisinda başka bileşenler bulunmasından kaynaklandığı ifade edilmiştir [114]. Fakat bu tez çalışmasında ise, boraks diğer bileşen olan KOH'a göre oldukça yüksek oranda bulunmakta olup, bu sayede hem $Mg_2B_2O_5$ fazı hem de $Mg_3B_2O_6$ fazı aynı anda gözlenebilmiştir. Bu fazlar haricinde yüksek oranda MgO fazı da oksit kaplama içerisinde bulunmaktadır.

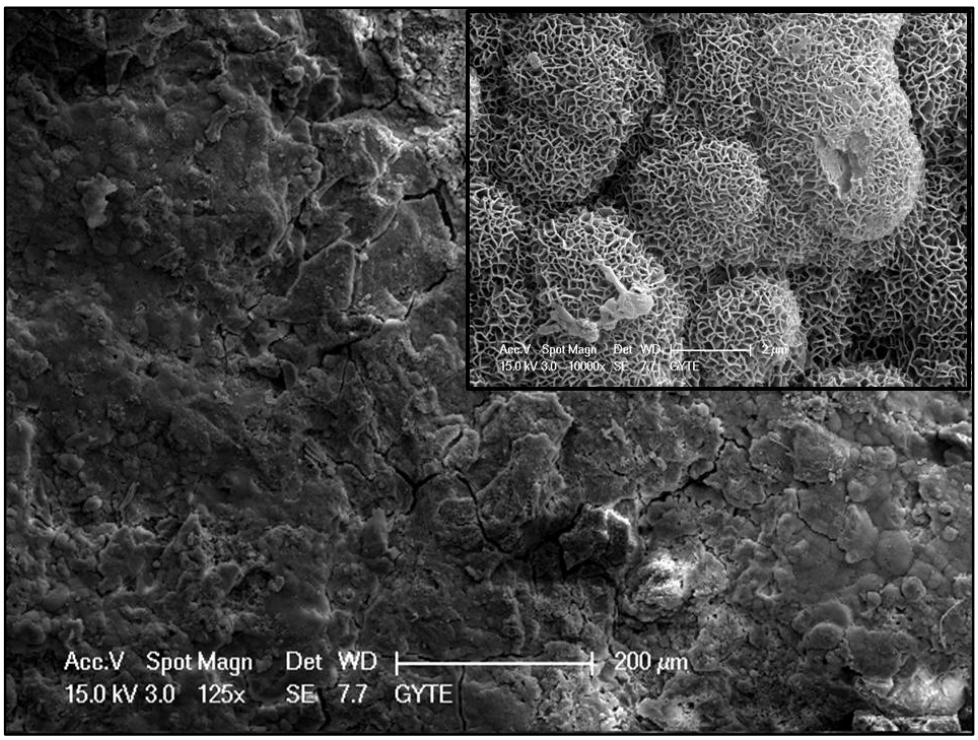
20 dk süreyle E2 elektroliti içerisinde saf Mg yüzeyinde oluşan kaplama, 100 µm aşındırılmış (1. kazıma) ve aşındırılmış yüzeyinden XRD analizi yapılmıştır. Daha sonra kaplama yine 100 µm aşındırılarak (2. Kazıma) yine aşındırılmış yüzeyden XRD analizi yapılmış olup, elde edilen sonuçlar Şekil 5.12'de verilmiştir.



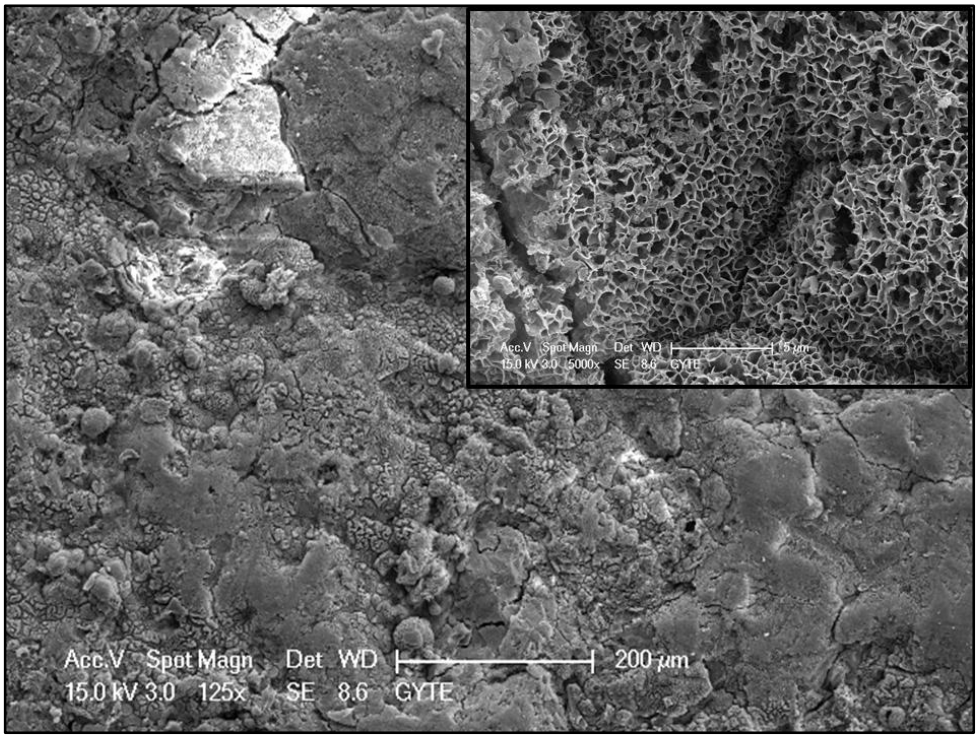
Şekil 5.12: E2 elektroliti içerisinde 20 dk kaplanmış saf Mg üzerinde oluşan kaplamanın kazımalı XRD spektrumu.

Yapılan kazımalı XRD analizleri sonucunda, $Mg_2B_2O_5$ fazının dış bölgede olduğu, iç bölgede ise kaplamanın kompozit olarak MgO ve $Mg_3B_2O_6$ fazından oluştuğu tespit edilmiştir. Bu durum literatürde Al'nin PEO ile kaplanması sonrasında elde edilen kaplamaların iç bölgelerinde α-Al_2O_3 ve γ-Al_2O_3 fazlarının bir arada oluşmasına benzemektedir [25, 32, 34, 35, 114]. Literatürde silikat ve alüminat esaslı elektrolitler içerisinde yapılan kaplamalarda elektrolit bileşenlerince fazlar

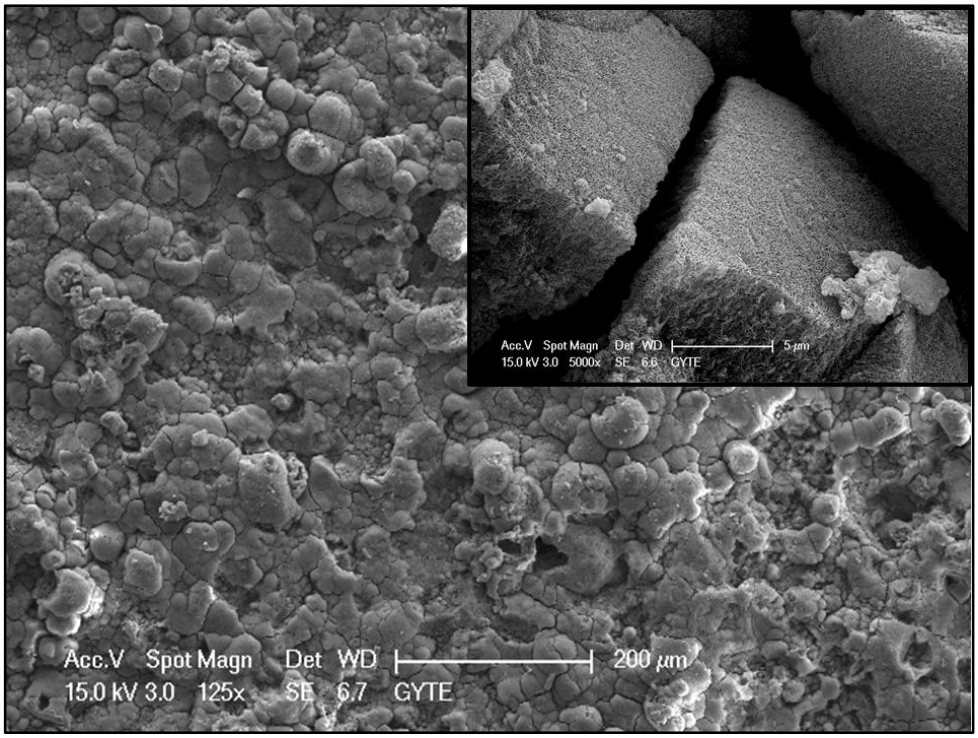
kaplamaların dış bölgesinde bulunurken, kaplamanın iç bölgesinde daha çok altlık malzemenin oksit fazı yer almaktadır. Özellikle silikat bazlı elektrolitlerde anyon gruplarının yüzeyde bir jel tabakası oluşturduğu ve iç bölgeye nüfuz etmediği raporlanmıştır [112]. Bu çalışmada literatürde belirtilen bu durumun aksine, iç bölgeye elektrolit içerisindeki $B_4O_7^{-2}$ iyonlarının kaplamanın da gözenekli olması sebebiyle nüfuz ederek, iç bölgede bor içeren $Mg_3B_2O_6$ fazının oluşumuna sebep olmaktadır. Bu durumun diğer bir sebebi ise, düşük atom çapına sahip bor atomunu içeren $B_4O_7^{-2}$ iyon mobilitesinin yüksek olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Dolayısıyla iç bölgede elektrolitin iyonlarını içeren bir fazın oluşması ilginç bir bulgu olarak göze çarpmaktadır. Ayrıca daha önce belirtildiği gibi bu borca zengin iki fazın aynı anda varlığı ilk defa bu tez çalışmasında aynı anda gözlenmiştir [89, 90, 114, 115].



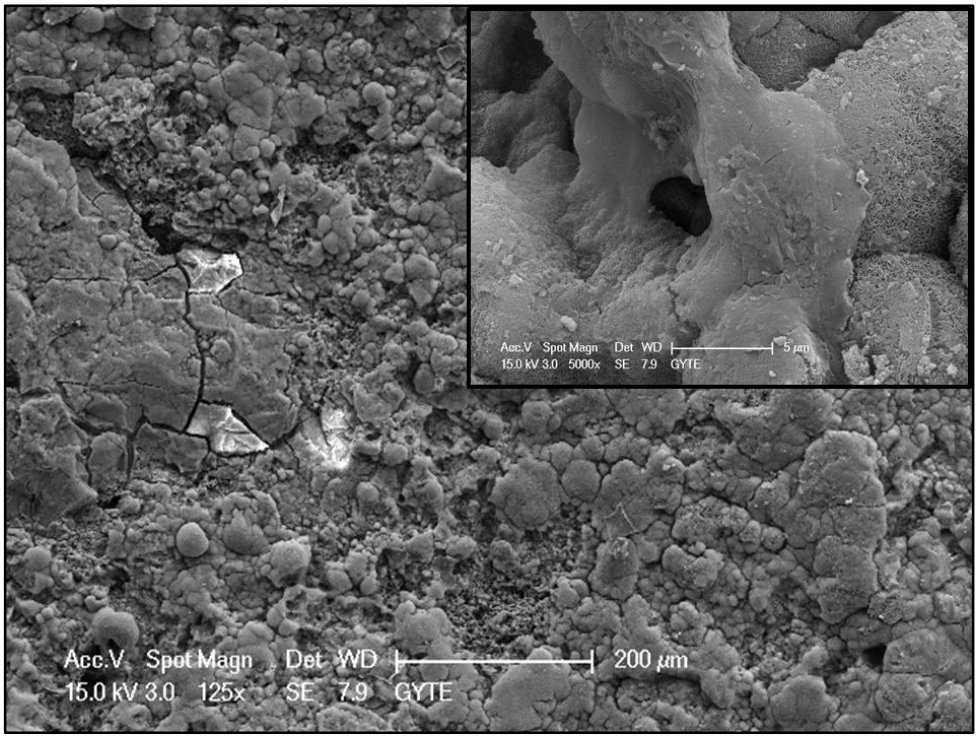
Şekil 5.13: E2 elektroliti içerisinde 5 dk kaplanmış saf Mg üzerinde oluşan kaplamanın yüzey SEM görüntüsü.



Şekil 5.14: E2 elektroliti içerisinde 10 dk kaplanmış saf Mg üzerinde oluşan kaplamanın yüzey SEM görüntüsü.



Şekil 5.15: E2 elektroliti içerisinde 15 dk kaplanmış saf Mg üzerinde oluşan kaplamanın yüzey SEM görüntüsü.



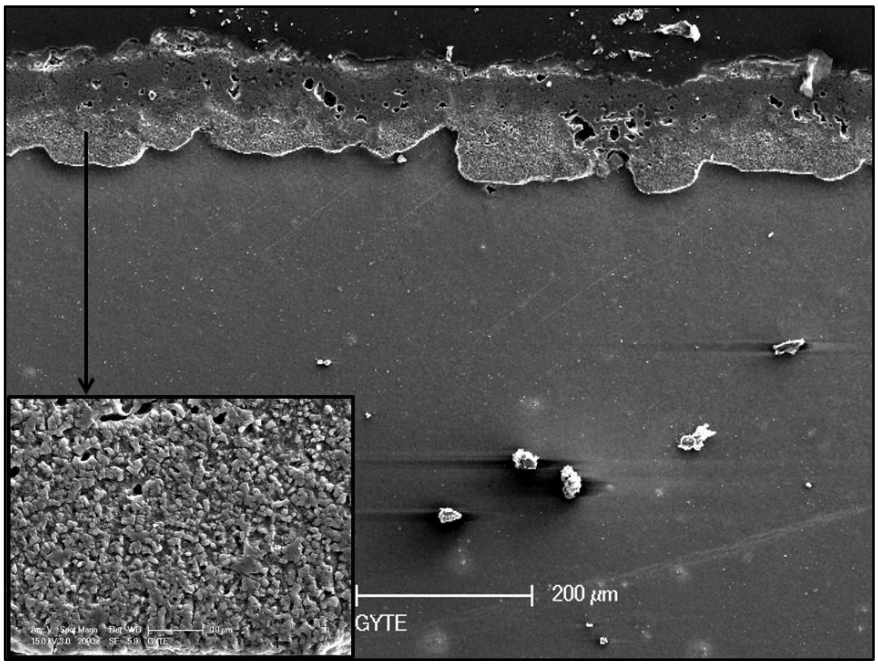
Şekil 5.16: E2 elektroliti içerisinde 20 dk kaplanmış saf Mg üzerinde oluşan kaplamanın yüzey SEM görüntüsü.

E2 elektroliti içerisinde farklı sürelerde (5-20 dk) kaplanmış numunelerin iki farklı büyütmede alınan yüzey SEM görüntüleri Şekil 5.13, Şekil 5.14, Şekil 5.15 ve Şekil 5.16'da verilmiştir. Özellikle büyük büyütmelerde elde edilen yüzey SEM görüntüleri incelendiğinde, PEO metodu ile elde edilen ve daha önce rapor edilmiş tipik PEO yüzeylerine benzemeyen, oldukça ilginç yapıların oluştuğu görülmüştür. Normalde PEO metodunda kaplamanın oluşum mekanizması sonucu yüzeyde krater tipi gözenekler görülmektedir [30, 57, 59, 68]. Fakat ana elektrolit bileşeni olarak boraks kullanılan E2 içerisinde kaplanmış numunelerden özellikle de 5 dk süreyle kaplanmış numunenin yüzeyinde nano boyutta (50-300 nm) gözeneklere sahip süngerimsi bir yapı oluştuğu belirlenmiştir. Bu tür gözenekli yüzeyler bakıldığında düşük korozyon direncine sahip olması önemli bir dezavantaj olduğu düşünülebilir. Fakat sahip oldukları yüksek yüzey alanı sayesinde gözenekli yüzeylerin özellikle biyomalzeme ve katalitik uygulamalarda tercih edildiği bilinmektedir. Dolayısıyla, özellikle yüksek yüzey alanı gereken katalitik uygulamalarda özellikle gereken yüksek yüzey alanı için bu üretilen yüzeyler altlık malzeme olabilme potansiyelini taşımaktadırlar. Literatür incelendiğinde benzer yüzey morfolojileri bazı çalışmalarda gözlenmiştir [117]. Özellikle Qui ve diğerlerinin yaptığı bir çalışmada

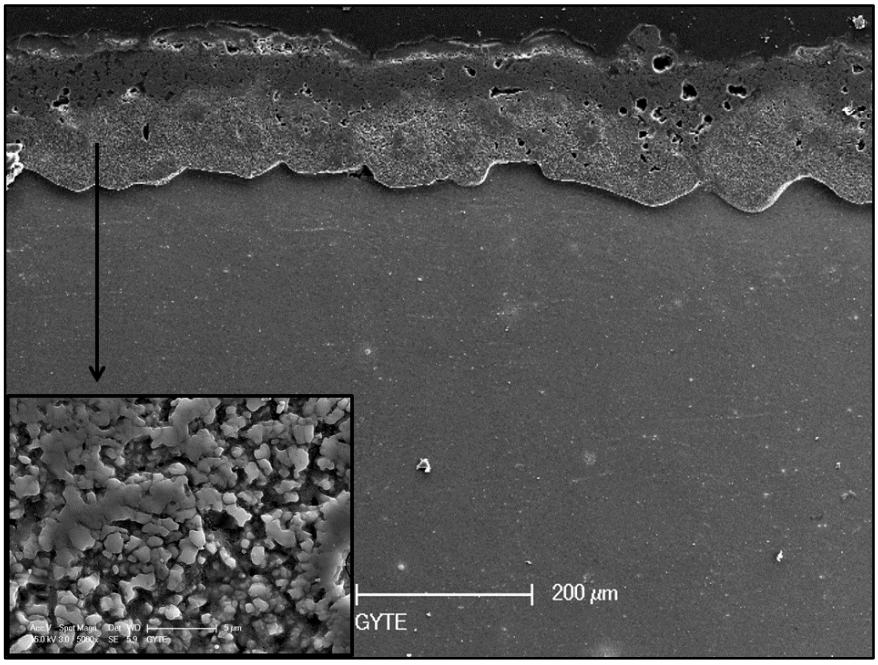
nano yapraksı düzen (nano-sheet array) olarak adlandırılan yüzey morfolojisinin, mevcut çalışmada elde edilen yüzey morfolojisine oldukça benzediği görülmektedir [117]. Qui çalışmasında kaplamanın PEO metodunun kompleks olarak büyümesi sırasında oluşan oksijen kabarcıkları yüzünden oluştuğunu varsaymaktadır. Deşarj olayları sırasında suyun iyonlaşmasıyla oluşan oksijen iyonlarının birleşerek oksijen gazı ve dolayısıyla oksijen kabarcıklarının oluşması ve bu kabarcıkların deşarj kanallarında hapsolarak, kaplamanın nano-yapraksı bir şekilde büyüdüğünü öne sürmektedir [117]. Fakat bu mekanizma diğer elektrolitlerde oluşan oksijen kabarcıklarının neden böyle bir etki yapmadığını açıklayamamaktadır. Literatür araştırıldığında, yapay vücüt sıvısı içerisinde yüzey üzerinde çökelme ile oluşan Hidroksiapatit çökeltilerinin bu çalışmada elde edilen nano süngerimsi yapıya morfolojik olarak oldukça benzediği görülmektedir [118, 119] Dolayısıyla Qui'nin ileri sürdüğü mekanizmadan farklı olarak, boraks bazlı elektrolitin kaplama sırasında çok şiddetli bir şekilde meydana gelen deşarj olaylarının etkisiyle lokal olarak ısınması ve bu ısınma sırasında elektrolitin içerisindeki iyonların kaplama yüzeyinde reaksiyona girerek birikmesi sonucunda bu nano yapraksı yapıların meydana geldiği düşünülmektedir. Artan kaplama süresine göre oluşan yüzeyler incelendiğinde, tüm yüzeylerde bu tür yapıların oluştuğu gözlenmektedir. Fakat özellikle 20 dk süreyle kaplanmış numunede, artan kaplama kalınlığının etkisiyle birlikte meydana gelen şiddetli kıvılcımlar, deşarj kanallarından daha fazla miktarda ergiyik malzemenin yüzeye püskürmesine sebep olmaktadır. Bu durum, püsküren ergiyik oksit malzemenin oluşan nano-süngerimsi yapı içerisine infiltre olmasına sebep olmuştur. Bu olay 20 dk kaplanmış yüzey SEM görüntüsünde büyütülmüş olarak verilen kısımda açıkça görülmektedir (Şekil 5.16). Ayrıca sürenin artmasıyla şiddetli olarak gerçekleşen deşarj olayları 5 dk süreyle kaplanan yüzeylerde gözlenmeyen deşarj kanallarının yüzeyde gözlenmesine de sebep olmuş, yani artan süreyle birlikte deşarj kanalları yüzeyde görünür hale gelmiştir.

E2 elektroliti içerisinde farklı sürelerde PEO ile kaplanmış saf Mg numunelerin kesit SEM görüntülerini ve kaplama kesitinin belirli bölgelerinden alınmış daha yüksek büyütmedeki kesit SEM görüntülerini içerecek şekilde Şekil 5.17, Şekil 5.18, Şekil 5.19 ve Şekil 5.20'de verilmiştir. Bu kesit SEM görüntüleri incelendiğinde kaplamaların genel olarak kaplama kalınlığı boyunca 2 bölgeden oluştuğu görülmektedir. Bu tabakalar, kontrast olarak koyu ve daha fazla gözenek içeren dış tabaka, kontrast olarak açık ve iki farklı fazdan oluşan kompozit iç tabakadır.

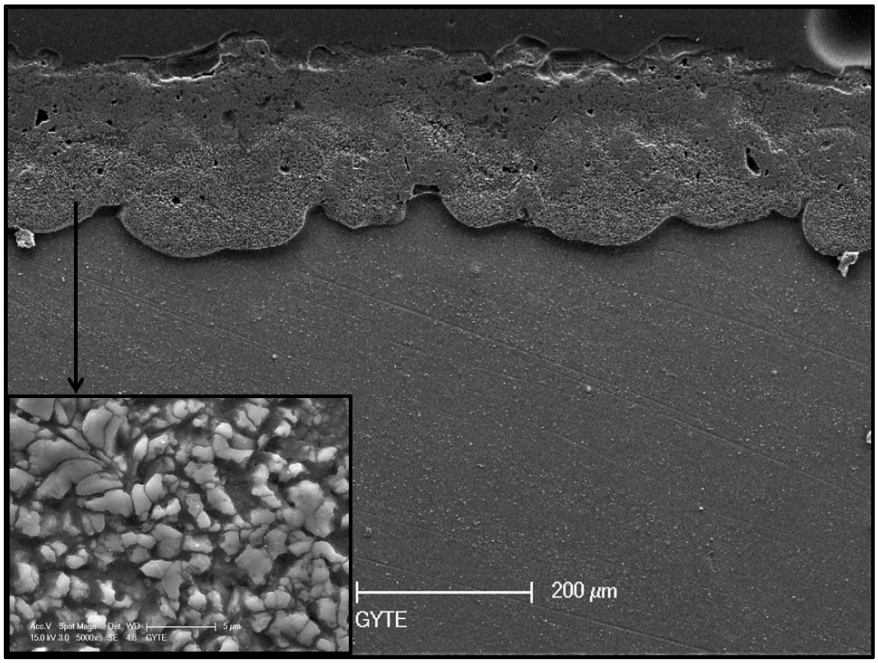
Kazımalı XRD sonuçları incelendiğinde dış tabakanın borca zengin $Mg_2B_2O_5$ fazı olduğu iç tabakanın ise MgO ve $Mg_3B_2O_6$ fazlarından oluşan kompozit bir bölgeden oluştuğu anlaşılmaktadır.



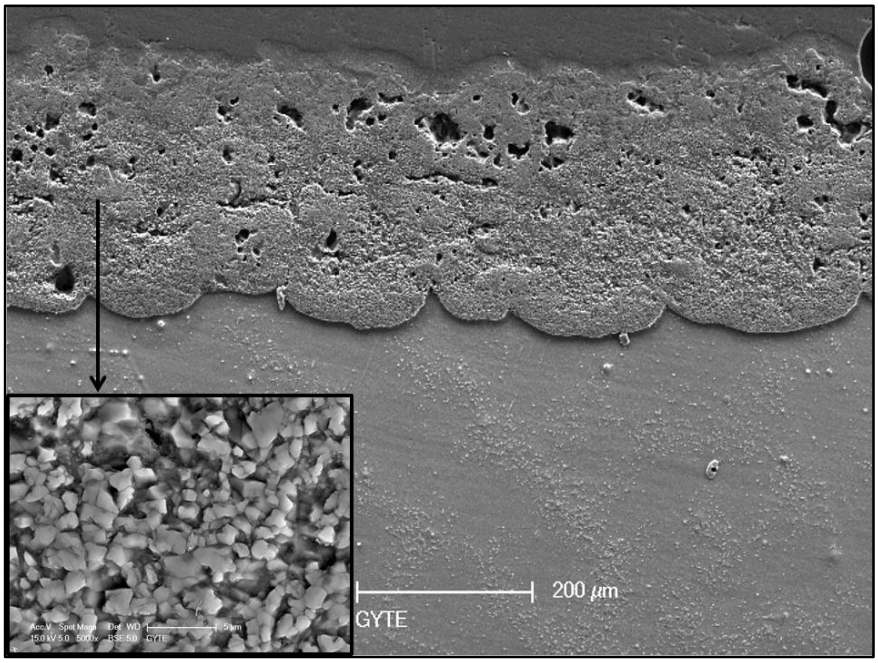
Şekil 5.17: E2 içerisinde 5 dk kaplanmış saf Mg üzerinde oluşan kaplamanın kesit SEM görüntüsü.



Şekil 5.18: E2 elektroliti içerisinde 10 dk kaplanmış saf Mg üzerinde oluşan kaplamanın kesit SEM görüntüsü.



Şekil 5.19: E2 elektroliti içerisinde 15 dk kaplanmış saf Mg üzerinde oluşan kaplamanın kesit SEM görüntüsü.



Şekil 5.20: E2 elektroliti içerisinde 20 dk kaplanmış saf Mg üzerinde oluşan kaplamanın kesit SEM görüntüsü.

SEM görüntüleri incelendiğinde ise, iç kompozit yapının farklı mikrosertlik değerlerine sahip iki ayrı fazdan oluşmasından dolayı, numunenin metalografik olarak hazırlanması sırasında yumuşak faz olan MgO fazı daha fazla aşınarak kaplama içerisinde çukur bölgeler olarak gözükmektedir. Ayrıca SEM görüntüleri ve

XRD sonuçları beraber incelendiğinde, kaplamanın iç bölgelerinde MgO fazının $Mg_3B_2O_6$ fazına göre daha baskın olduğu gözlenmiştir. Bu durum, kaplamaların iç bölgesine $B_4O_7^{-2}$ iyon penetrasyonunun az olmasından dolayı, kaplamaların iç bölgesinde MgO fazının daha baskın olmasına sebep olmuştur. Özellikle daha büyük büyütmede alınan görüntüler bu durumu net olarak ortaya koymaktadır. XRD analizinde tespit edilen MgO ve $Mg_3B_2O_6$ fazlarının sertlik değerleri MOHS sertlik skalasında karşılaştırıldığında MgO fazının sertlik değeri 6 olarak belirtilirken $Mg_3B_2O_6$ fazının MOHS sertlik skalasında 6.5 olarak tespit edildiği göze çarpmaktadır [56]. Bu bulgular ışığında metalografik olarak numune hazırlama kısmında daha çok aşınan fazın MgO olduğu düşünülmektedir. Fakat burada üzerinde durulması gereken nokta sadece sertlik değerleri bu hipotezi doğrulamak için yeterli olmayabilir. Ayrıca sürenin artmasıyla birlikte kompozit iç bölgenin büyüdüğü ve dış koyu kısmın kalınlığının diğer bölgeye göre daha yavaş arttığı görülmektedir.

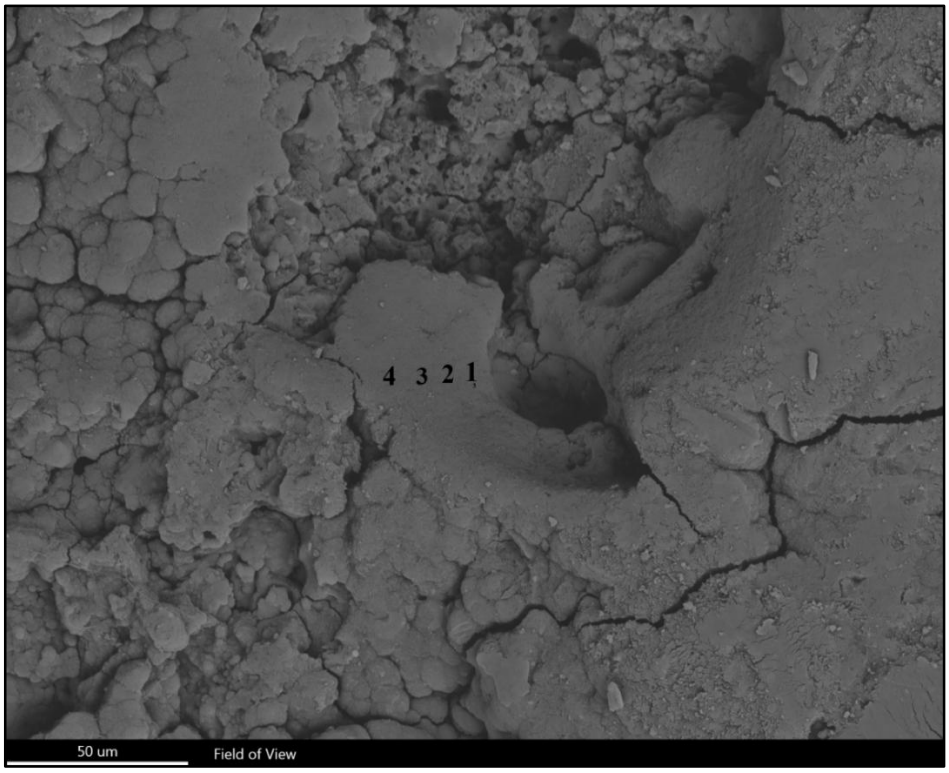
Ayrıca kaplama/altlık arayüzeyinin dalgalı olduğu görülmektedir fakat sürenin artmasıyla birlikte bu altlık/kaplama arayüzeyinin az da olsa düzleştiği tespit edilmiştir. Genel olarak bakıldığında gözeneklerin dış bölgede yoğunlaştığı görülmektedir. İç bölgede daha az sayıda ve daha küçük boyutlarda gözenekler mevcuttur. Genel olarak kaplama süresinin artmasıyla kaplama içerisinde gözenek boyutunun arttığı göze çarpmaktadır. Bu durum artan sürenin etkisiyle kaplama kalınlığının artmasına bağlı olarak daha şiddetli gerçekleşen deşarj olaylarından meydana gelmektedir [57, 59, 68]. Daha öncede bahsedildiği gibi kaplama kalınlığın artması kaplamanın dielektrik olarak kırılabilmesi için daha fazla enerji gerektirmektedir ve dolayısıyla kıvılcım olayları daha şiddetli bir şekilde meydana gelmektedir. Bu yüzden daha fazla gaz kanallar içerisinde hapsolmakta ve gözenekli bir yapı oluşumuna sebep olmaktadır [113].

PEO ile oluşturulan kaplamalarda ergiyik halde bulunan oksit bileşenler soğuk elektrolit ile ani temas ederek termal şoka uğramakta ve kaplamalar içerisinde bol miktarda çatlakların oluşmasına sebep olmaktadır. Ancak E2 elektroliti kullanılarak yapılan kaplamalarda çatlak miktarı oldukça düşüktür. Çatlak miktarının düşük olmasının sebebi olarak $Mg_3B_2O_6$ ve $Mg_2B_2O_5$ fazlarının yani genel olarak Mg boratların termal şok direncinin yüksek olması gösterilebilir. Mg boratların termal şok direncinin yüksek olması konusunda bir patent bulunmaktadır [120]. Dolayısıyla elde edilen bileşiklerin yüksek termal şok direncine sahip olması kaplamaların çatlak

konsantrasyonunun düşük olmasının temel sebebi olduğu anlaşılmaktadır. Fakat genel olarak bu elde edilen fazların termal genleşme katsayıları, literatürde net olarak belirtilmemiştir.

Şekil 5.21, 20 dk kaplanmış numunenin yüzey SEM görüntüsü ve SEM-EDS alınan noktaları göstermektedir. SEM-EDS ile elde edilen elemental analiz sonuçları Tablo 5.1'de verilmiştir. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde, belirtilen noktalarda O ve Mg elementleri tespit edilebilmiş olup, bu elementlerin miktarının çok fazla değişmediği görülmüştür. Ancak yapılan XRD analizlerinde bor içeren fazlar tespit edilmesine rağmen SEM-EDS sonuçlarında bor elementi tespit edilememiştir. Bor elementinin atom numarası çok küçük olduğu için SEM-EDS yöntemiyle tespit edilmesi oldukça güçtür.

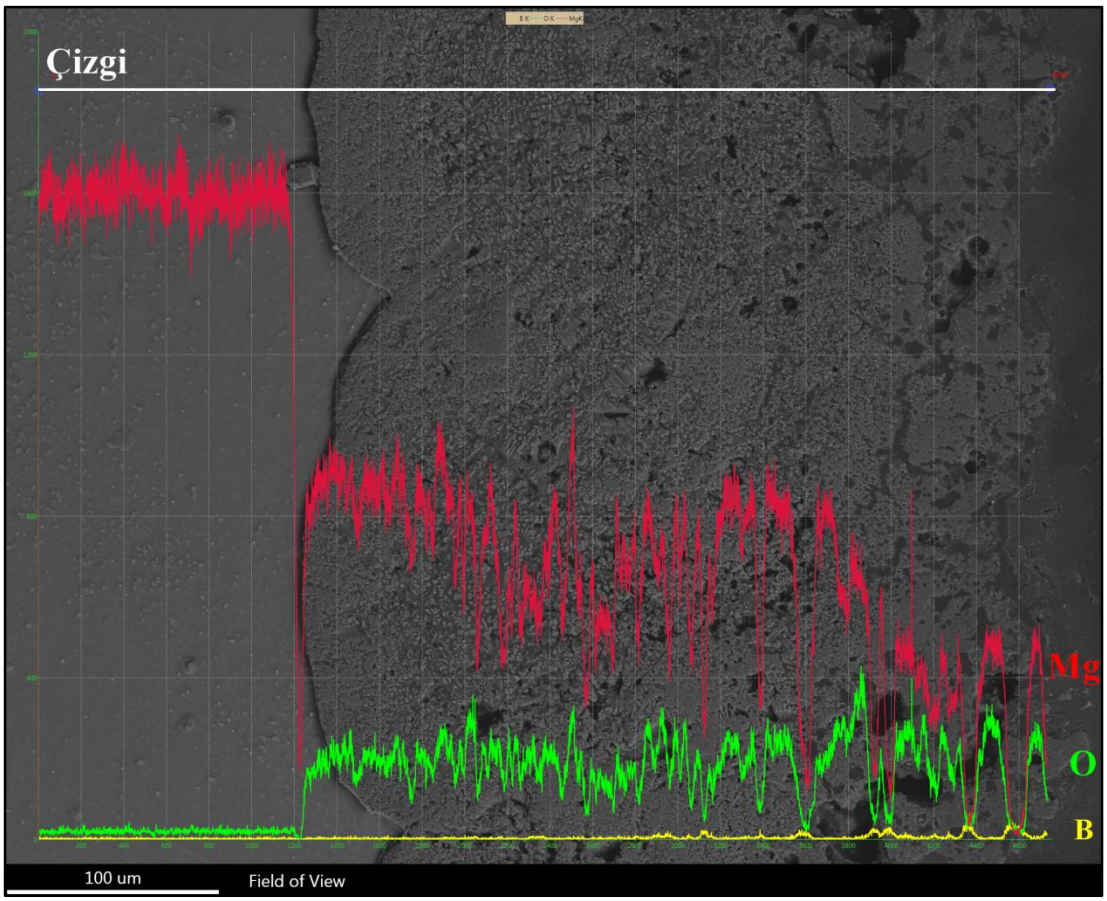
Şekil 5.22 ise 20 dk kaplanmış numunenin kesitten alınan SEM görüntüsü ve çizgi SEM-EDS analiz sonucunu göstermektedir.



Şekil 5.21: E2 elektroliti içerisinde 20 dk kaplanmış saf Mg üzerinde oluşan kaplamanın yüzey SEM görüntüsü ve SEM-EDS analizi yapılan noktalar.

Tablo 5.1: E2 elektroliti içerisinde 20 dk kaplanmış saf Mg üzerinde oluşan kaplamaların Yüzey EDS analiz sonuçları.

Elemental Analiz Yapılan Nokta	% at. Mg	% at. O
1	34,5	65,5
2	37,0	62,0
3	37,0	62,0
4	37,0	62,0

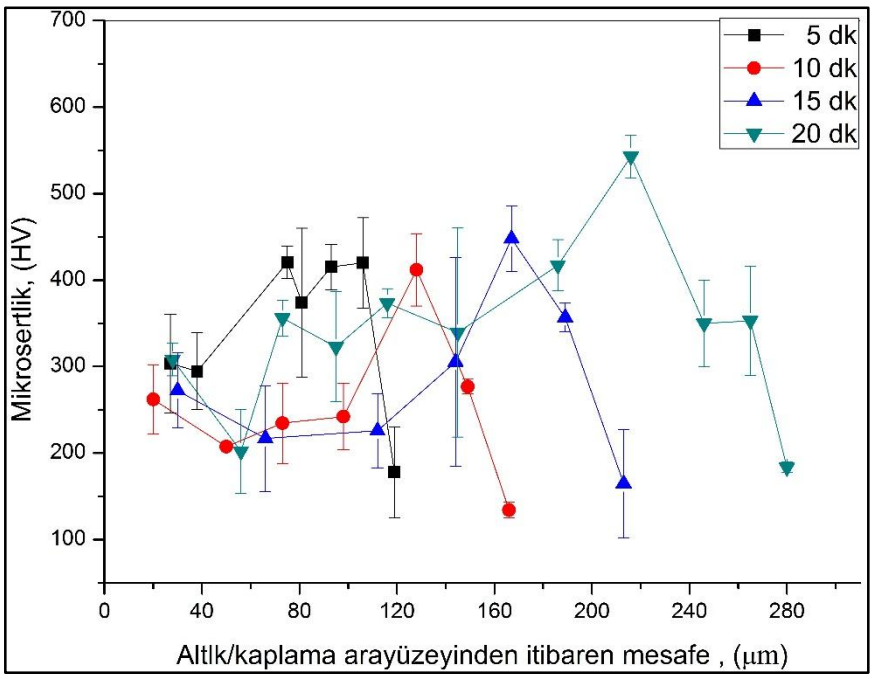


Şekil 5.22: E2 elektroliti içerisinde 20 dk kaplanmış saf Mg üzerinde oluşan kaplamanın kesit SEM görüntüsü ve çizgi SEM-EDS analizi.

Çizgi SEM-EDS analizi incelendiğinde, belirlenen çizgi boyunca Mg, O ve B elementlerine ait elemenel değişim gözükmektedir. Bor elementinin kaplama

boyunca değişimi incelendiğinde kaplamanın iç bölgesinde gürültü seviyesinde olduğu ancak dış bölgede bor elementince zengin bölgelerin olduğu görülmektedir. Oksijen miktarında ise dikkate değer bir değişim olmadığı Mg'nin yüzeye doğru azaldığı tespit edilmiştir. Kaplamanın yüzey bölgesine yakın kısımlarda bor elementinin varlığı az da olsa görülmektedir. Mg'nin dış bölgelerde azalmasının sebebi kaplamanın dış kısmının sebebi kaplamanın dış böglesinde bor elementinin zenginleşmesinden kaynaklanmaktadır. Dolayısıyla elemental analiz sonuçları bor hakkında çok fazla fikir vermese bile Mg ve O'nun değişimi iç bölgenin en azından Mg'ce daha zengin olduğunu dış bölgenin ise Mg'ce fakir olmasından dolayı B'ce daha zengin olabileceğini göstermektedir.

Şekil 5.23 farklı sürelerde (5-20 dk) kaplanmış numunenin kaplama/altlık arayüzeyinden yüzeye mesafeye bağlı olarak mikrosertlik değişimini göstermektedir.



Şekil 5.23: E2 elektroliti içerisinde farklı sürelerde kaplanmış saf Mg üzerinde oluşan kaplamaların mesafeye bağlı olarak mikrosertlik değişim grafiği.

Grafik incelendiğinde, mikrosertlik değerlerinin genel olarak kaplama altlık arayüzeyinden itibaren ilk önce arttığı daha sonra kaplamanın dış yüzeyine doğru azaldığı görülmektedir. Kaplamanın dış bölgesinde ki sertliğin düşmesinin sebebi, dış bölgenin oldukça gözenekli ve kusurlu olmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca genel olarak artan süreyle birlikte sertlik değerlerinde bir miktar artış

gözlenmektedir. Bu artış kaplama içerisinde sürenin artmasıyla birlikte $Mg_3B_2O_6$ özellikle iç ve dış bölge arasında daha fazla kalınlıkta oluşmasından kaynaklanmaktadır.

Genel olarak değerlendirildiğinde E2 elektroliti içerisinde oldukça yüksek kaplama birikme hızı 15,53 µm/dk olarak tespit edilmiş olup, 20 dk süreyle kaplanmış numunede yaklaşık 290 µm kalınlık elde edilmiştir. Literatür incelendiğinde, benzer çalışmalarda kaplamalar içerisinde sadece $Mg_3B_2O_6$ fazı gözlenirken bu çalışmada $Mg_2B_2O_5$ ve $Mg_3B_2O_6$ fazları bir arada gözlenmiştir [114]. Bu fazlardan özellikle $Mg_2B_2O_5$ katı yağlayıcı özelliğe sahip olduğu, potansiyel katalitik uygulamalarda kullanılabileceği, ısıtıldığında ışık yayma özelliği olduğu ve termal şok direncinin yüksek olduğu literatürde yer almaktadır [121-127]. Ayrıca daha önce de belirtildiği gibi yüzeyde oldukça yüksek yüzey alanına sahip nano süngerimsi bir yapı özellikle 5 dk kaplanmış numunenin yüzeyinde oluşmuştur. Bu nano süngerimsi yapıya benzer yapılar literatürde yer almasına rağmen tüm yüzeyin nano süngerimsi yapıyla kaplandığı durum ilk defa bu tez çalışması ile ortaya çıkmıştır. Çatlak miktarı, diğer PEO ile üretilen kaplamalara göre oldukça düşüktür bunun sebebi borat fazlarının yüksek termal şok dayanımı gösterilebilir [120].

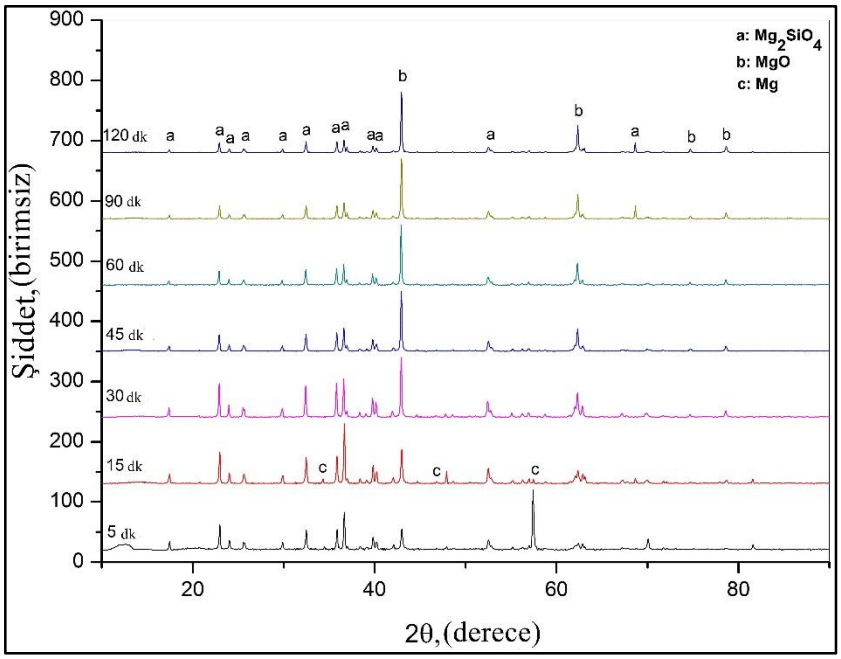
5.1.3. Elektrolit E3 ile Yapılan Kaplamalar

Genel olarak E1 ve E2 elektrolitleri içerisinde oluşturulan kaplamalar incelendiğinde ana bileşen olarak sadece silikat kullanılarak sürekli ve kararlı bir oksit film tabakası oluşmadığı tespit edilmiştir. E2 elektroliti kullanılarak yapılan kaplamaların nano süngerimsi sıra dışı bir yüzeye sahip olduğu gözlemlenmiştir. Fakat E2 ile elde edilen kaplamaların sertlikleri göreceli olarak düşük olmakla beraber kaplamaların çok yüksek miktarda gözenek içermesi, muhtemel olarak korozyon direncinin düşük olmasına sebep olacağı da belirtilmişti.

Bu durumda hem yüksek birikme hızı hem de yoğun kaplamalar elde etmek amacıyla edilebilecek elektrolitler araştırılmıştır. Bu amaçla yapılan literatür taramalarında, 4 g/l KOH, 10 g/l $Na_2SiO_3.5H_2O$ ve 3 g/l $Na_2B_4O_7.10H_2O$ kullanılarak hazırlanan bir elektrolit ile yapılan bir çalışmaya rastlanılmıştır [89]. Söz konusu çalışma elektrolit kompozisyonu belirleme açısından öncü çalışma olmasına rağmen, bu çalışmada sadece 10 dk süreyle kaplamalar yapılmış ve altlık olarak ticari Mg alaşımı kullanılmıştır. Dolayısıyla, daha uzun sürelerde ve saf Mg altlık üzerinde

kaplamalar oluşturulması ve özelliklerinin incelenmesiyle ilgili herhangi bir sonuç üretilmemiştir. Ayrıca bahsi geçen yayında üretilen kaplamaların herhangi bir kesit karakterizasyonu da yapılmadığı için boraks ilaveli silikat bazlı elektrolit içerisinde oluşturulan kaplamaların mikroyapısı ve kaplama morfolojisi hakkında bilgi elde etmek mümkün olmamıştır [89].

Dolayısıyla, söz konusu $Na_2B_4O_7.10H_2O$ ilaveli $Na_2SiO_3.5H_2O$ bazlı elektrolit bileşeni (E3) kullanılarak saf Mg altlık üzerinde farklı sürelerde (5, 15, 30, 45, 60, 90, 120 dk) kaplamalar üretilmiştir. E1 ve E2 elektroliti kullanılarak yapılan kaplamalarda olduğu gibi, E3 elektroliti içerisinde yapılan kaplamalarda da saf Mg altlık kullanılmıştır. Elde edilen kaplamalar E1 ve E2 üzerinde oluşturulan kaplamalar gibi XRD, kesit ve yüzey SEM-EDS ve mikrosertlik yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Şekil 5.24, farklı sürelerde E3 elektroliti içerisinde kaplanmış saf Mg altlık malzemelerin yüzey XRD sonuçlarını göstermektedir. Şekil 5.25 ise E3 elektroliti içerisinde 120 dk kaplanmış numuneye ait kazımalı XRD grafiğini göstermektedir.



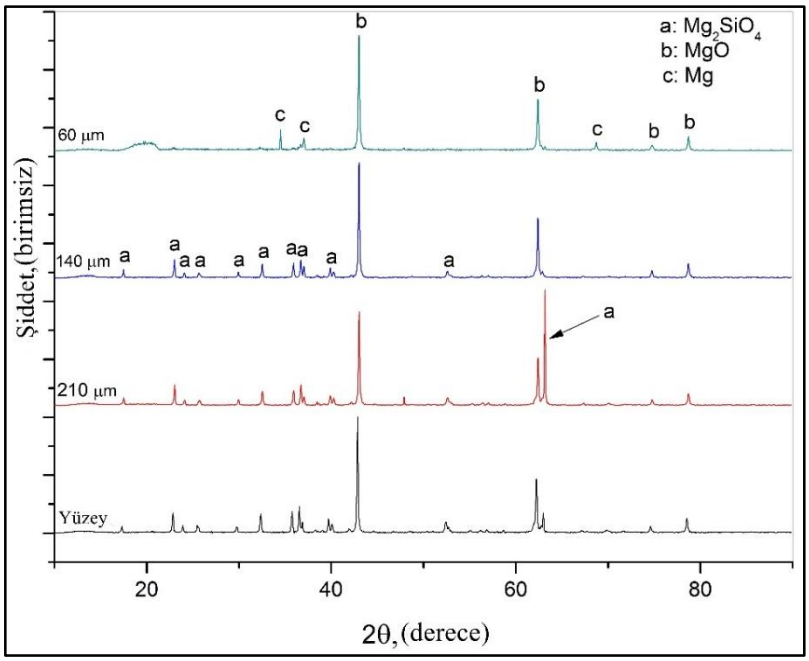
Şekil 5.24: E3 elektroliti içerisinde farklı sürelerde kaplanmış saf Mg numuneler üzerinde oluşan kaplamaların XRD spektrumu.

Şekil 5.24 incelendiğinde öncelikle kaplamaların iki ayrı fazdan oluştuğu tespit edilmektedir. Bu fazlar sırasıyla Mg_2SiO_4 (Forsterit) ve MgO (Periklaz) fazıdır. Ayrıca bu fazlara ek olarak düşük kaplama sürelerinde (5 dk ve 15 dk) kaplama

kalınlığının düşük olmasından dolayı elemental Mg fazı da gözlenmiştir. Süreye bağlı olarak elde edilen fazlar incelendiğinde, ilk 15 dakikada Mg_2SiO_4 fazının şiddetinin arttığı gözlemlenmiştir. 30 dk ve sonrasında Mg_2SiO_4 fazına ait piklerin şiddeti azalmıştır. Genel olarak bakıldığında, 30 dk ve sonrasında yani kaplama kalınlığının artmasıyla birlikte MgO fazının baskın hale geldiği tespit edilmiştir. Hussein ve Chen'in deşarj tiplerini belirlemek üzerine yaptıkları çalışmalar incelendiğinde oluşan kaplamaların ilk önce dışa doğru büyüdüğü bunun sebebinin ise A ve C tipi zayıf kıvılcımlar olduğu belirtilmektedir [57, 59, 60, 65]. Bu kıvılcım çeşitleri yüzeye yakın bölgelerde gerçekleştiği için elektrolit bileşenleri ile deşarj kanalları içerisindeki ergiyik altlık ve oksit malzeme reaksiyona girerek elektrolitçe zengin fazların oluşumunu sağlamaktadır [57, 59, 60, 65]. Bu kıvılcım çeşitleri kaplamanın dışa doğru büyümesini yani orjinal altlık seviyesinden dışa doğru büyümesini sağladığı için Mg_2SiO_4 fazı, kaplamanın dışa doğru büyümesiyle oluşmaktadır [57, 59, 60, 65]. Belirli bir sürenin aşılmasıyla birlikte kıvılcımların kaplamayı dielektrik olarak kırabilmesi için daha şiddetli B tipi deşarjların oluşması gerekmektedir. Bu şiddetli oluşan kıvılcımlar kaplamanın içe doğru büyümesine sebep olmaktadır. Bu durumda kaplamada ilerleyen sürelerde çok daha fazla MgO fazı oluşmasına sebep olmaktadır [57, 59, 60, 65]. Ayrıca yüzey XRD sonuçlarına ek olarak kazımalı XRD sonuçları (Şekil 5.25) incelendiğinde kaplamanın dış bölgesinin Mg_2SiO_4 fazınca baskın olduğu ancak iç bölgesinin ise MgO fazınca zengin olduğu tespit edilmiştir.

Literatürde bu durumu açıklayabilmek için genel olarak iki yaklaşım bulunmaktadır. Bu yaklaşımlardan birincisi, çözelti içerisinde SiO_3^{-2} iyonları, kaplama yüzeyinde bir jel tabakası oluşturduğundan dolayı iç bölgeye penetre olmamaktadırlar [112]. İkinci yaklaşım ise, belirli bir süre geçtikten sonra oluşan yüksek enerjili derin ve şiddetli kıvılcımlar çok fazla miktarda oksijen iyonu oluşmasına sebep olmaktadır ve oksijen iyon mobilitesi SiO_3^{-2} iyonlarına göre çok daha yüksek ve fazla miktarda olduğu için iç bölgede elektrolit bileşenlerini az miktarda içeren MgO fazı baskın hale gelmektedir [57, 59]. Sonuç olarak her iki mekanizmayla birlikte SiO_3^{-2} iyonları kaplamanın iç bölgesine penetre edememektedir. Şekil 5.26, Şekil 5.27, Şekil 5.28, Şekil 5.29, Şekil 5.30, Şekil 5.31 ve Şekil 5.32 E3 elektroliti içerisinde farklı sürelerde PEO ile kaplanmış saf Mg altlıkların 2 farklı büyütmede alınmış yüzey SEM görüntüleridir. SEM görüntüleri incelendiğinde, E3 elektroliti içerisinde elde edilen kaplamaların yüzeylerinin genel

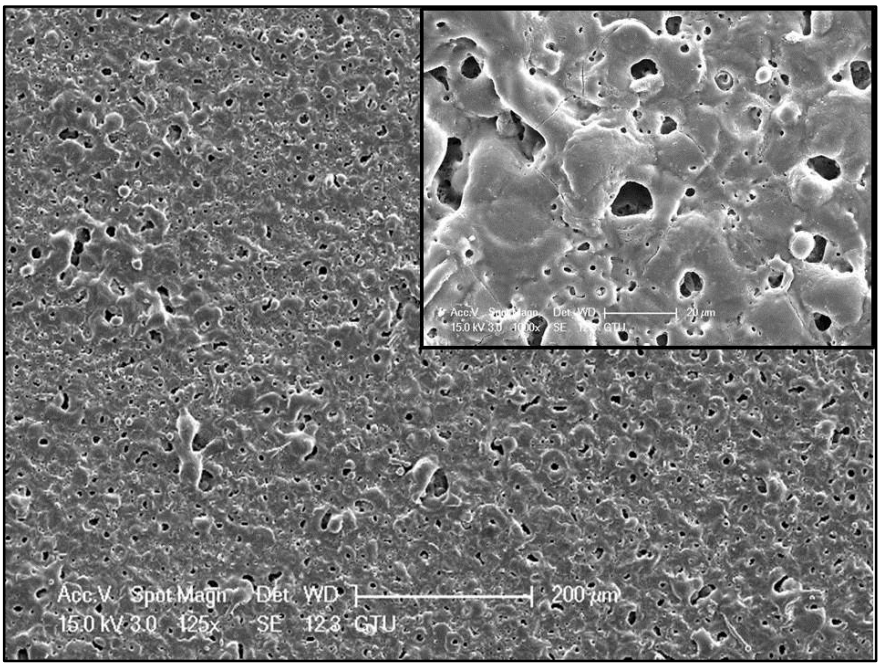
olarak tipik PEO yüzey morfolojisine sahip olduğu gözlenmiştir. 5 dk kaplanmış malzemenin yüzey SEM görüntüsü incelendiğinde, yüzey oldukça pürüzsüzdür ve deşarj kanalları etrafında çok az miktarda birikme meydana gelmiştir.



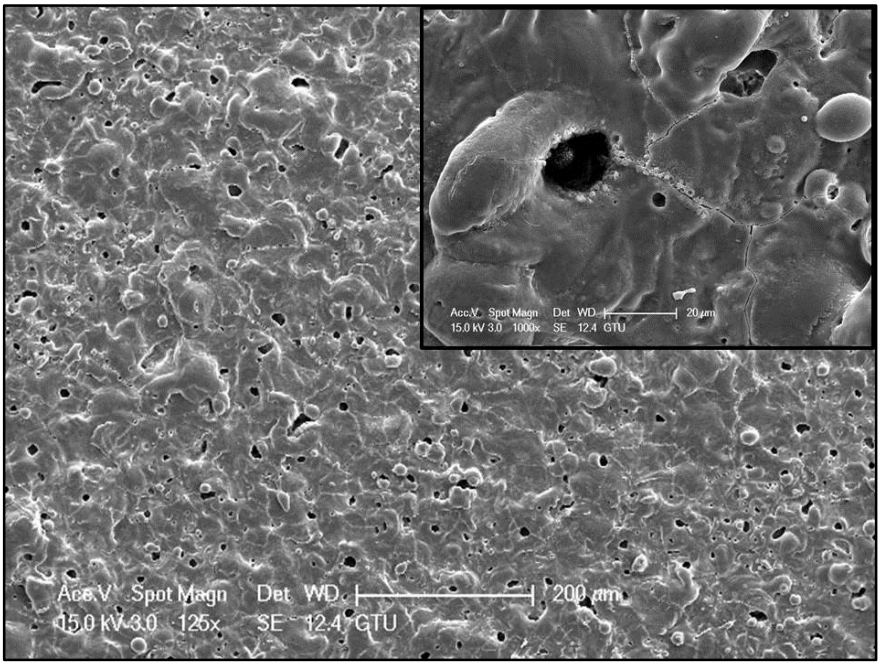
Şekil 5.25: E3 elektroliti içerisinde 120 dk kaplanmış saf Mg üzerinde oluşan kaplamanın kazımalı XRD spektrumu.

Ayrıca deşarj kanallarının ve yüzeyde oluşan gözeneklerin boyutları incelendiğinde hem boyutu 5-8 µm arasında değişen hem de mikron altı boyuta sahip gözeneklerin olduğu görülmektedir. Bu durum, kaplamanın ince olmasından dolayı kıvılcımların oldukça zayıf olmasından kaynaklanmaktadır. Daha önce de bahsedildiği gibi bu deşarjlar Hussein ve Chen'in makalesinde bahsedildiği üzere yüzeye yakın bölgelerde oluşan A ve C tipi kıvılcım türleridir [57, 59, 60, 62, 65]. Sürenin artmasıyla birlikte küçük gözenekler kapanmış, deşarj kanallarının sayısı azalıp boyutları artmıştır. Ayrıca yüzeyler genel olarak daha pürüzlü ve kaba bir hale gelmiş, deşarj kanalları etrafında da daha fazla malzeme birikimi gözlenmiştir. Bu malzeme birikimi, kaplama kalınlığının artmasıyla birlikte kaplamanın dielektrik olarak kırılması için daha fazla lokalize elektrik alan gerekmesinden kaynaklanmaktadır. Dolayısıyla kaplamanın kırılması için deşarj olayları daha şiddetli olarak meydana gelmektedir. Deşarj olaylarının daha şiddetli olması, deşarj kanallarından püsküren oksit malzemenin daha fazla olmasına sebep olmaktadır. Bu yüzden, düşük kaplama sürelerinde gözlenmeyen süngerimsi ve katılaşmış

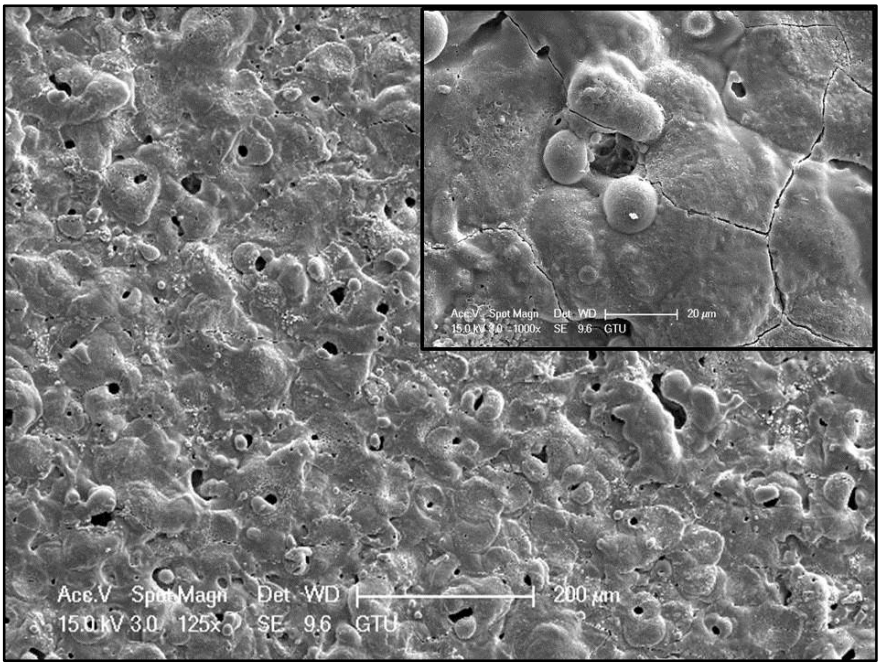
parçacıklar daha uzun kaplama sürelerinde oluşmaktadır. Süngerimsi parçalar da ergiyik oksit malzemenin içerisinde hapsolmuş gazların ani soğumanın etkisiyle yüzeye çıkamamasından kaynaklandığı düşünülmektedir [82].



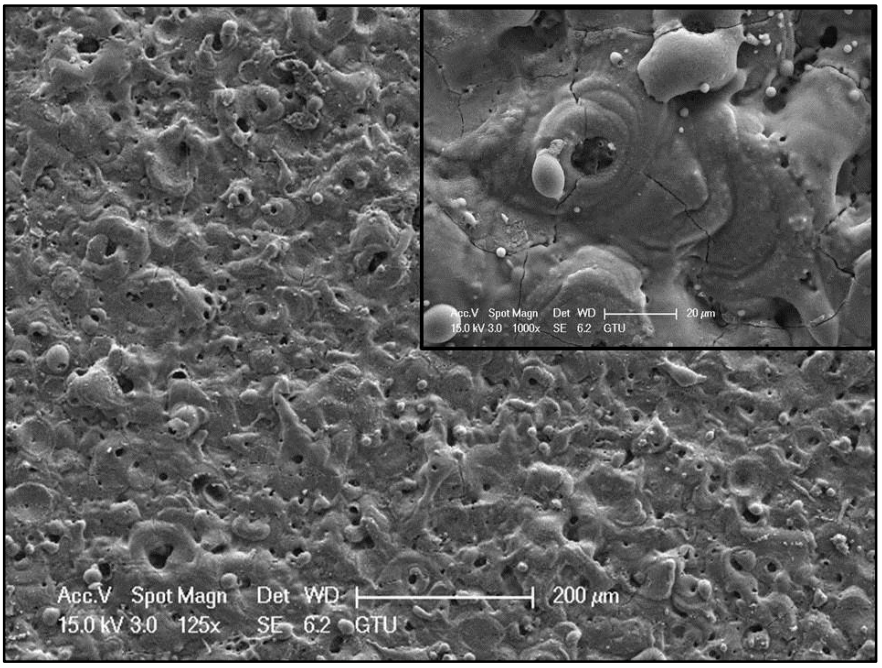
Şekil 5.26: E3 elektroliti içerisinde 5 dk kaplanmış saf Mg üzerinde oluşan kaplamanın yüzey SEM görüntüsü.



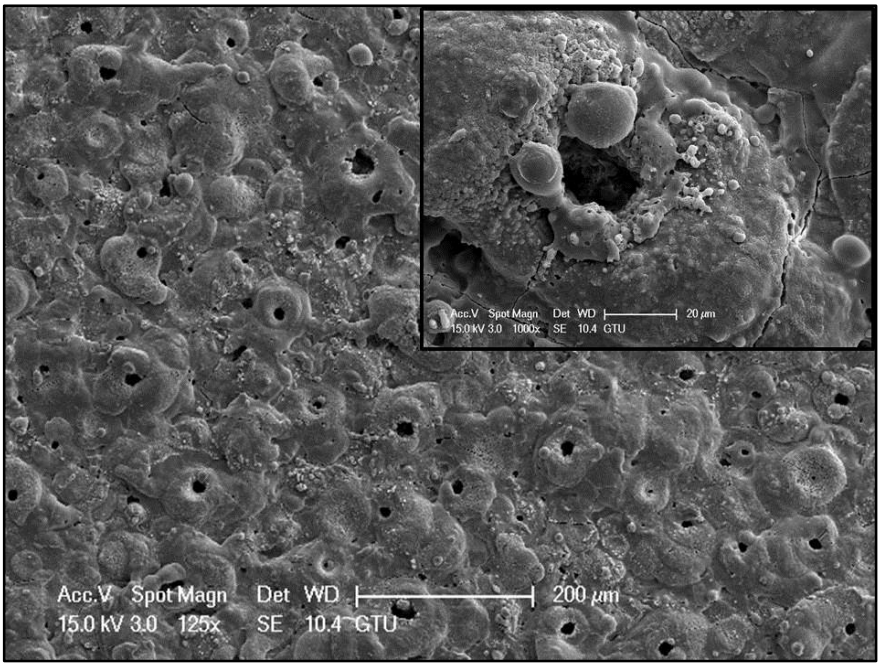
Şekil 5.27: E3 elektroliti içerisinde 15 dk kaplanmış saf Mg üzerinde oluşan kaplamanın yüzey SEM görüntüsü.



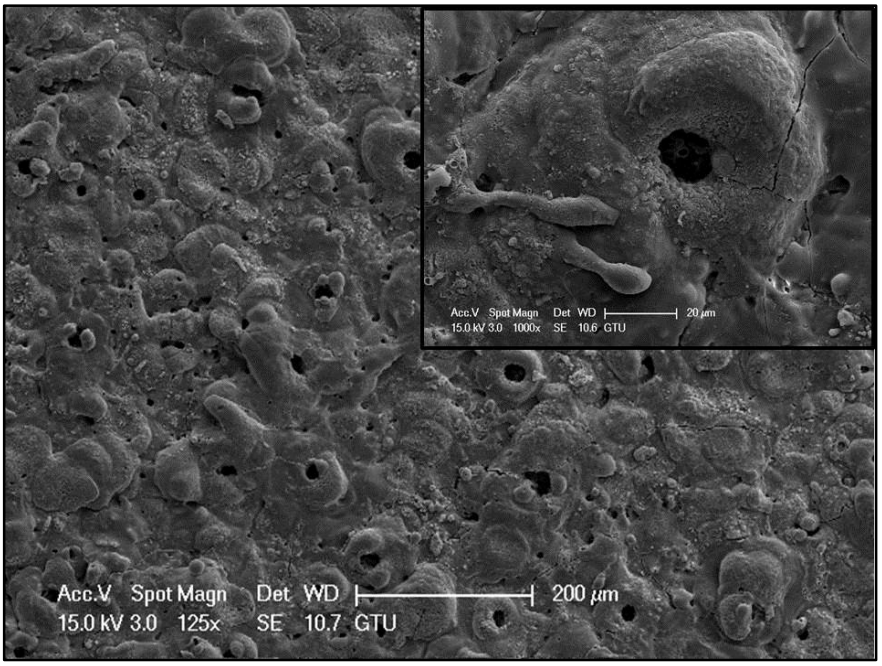
Şekil 5.28: E3 elektroliti içerisinde 30 dk kaplanmış saf Mg üzerinde oluşan kaplamanın yüzey SEM görüntüsü.



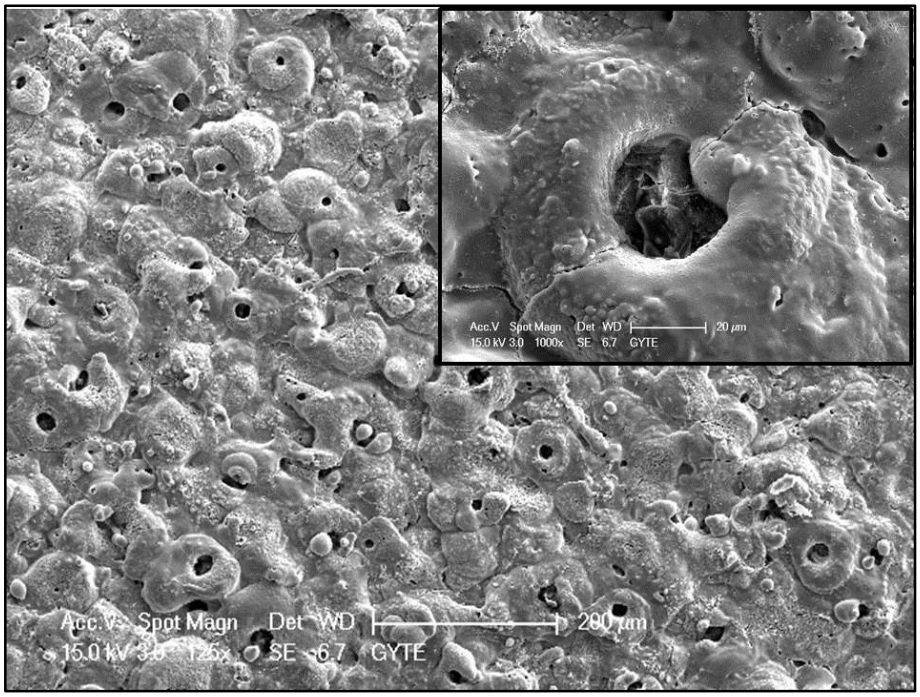
Şekil 5.29: E3 elektroliti içerisinde 45 dk kaplanmış saf Mg üzerinde oluşan kaplamanın yüzey SEM görüntüsü.



Şekil 5.30: E3 elektroliti içerisinde 60 dk kaplanmış saf Mg üzerinde oluşan kaplamanın yüzey SEM görüntüsü.



Şekil 5.31: E3 elektroliti içerisinde 90 dk kaplanmış saf Mg üzerinde oluşan kaplamanın yüzey SEM görüntüsü.



Şekil 5.32: E3 elektroliti içerisinde 120 dk kaplanmış saf Mg üzerinde oluşan kaplamanın yüzey SEM görüntüsü.

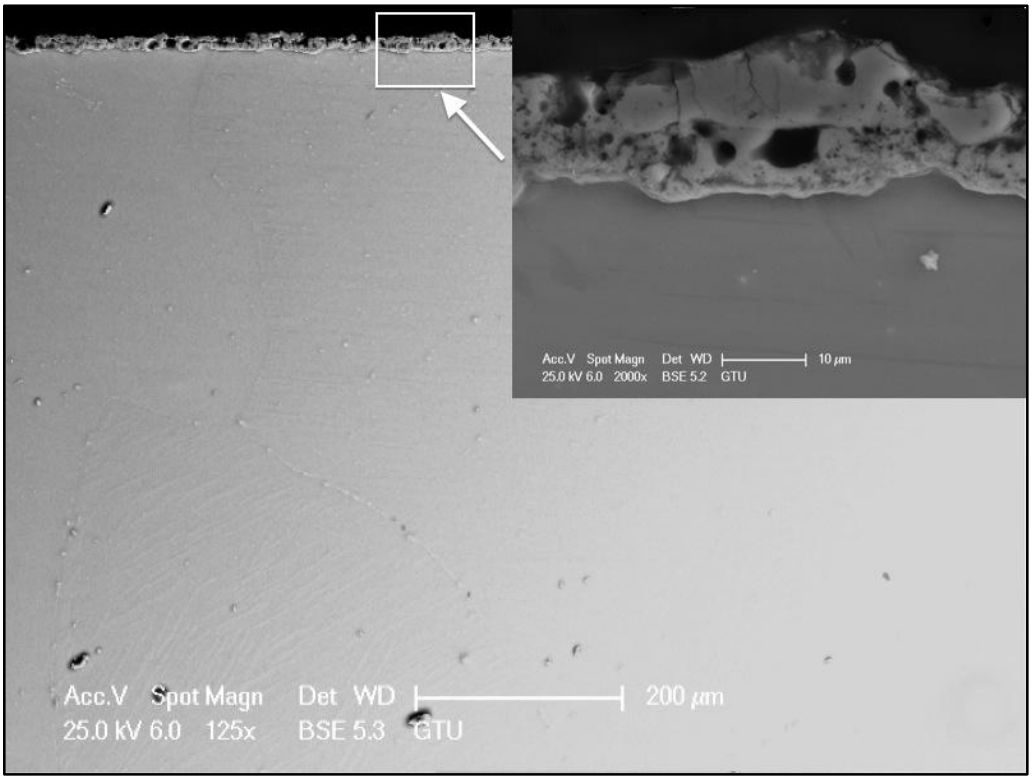
Dolayısıyla, sürenin artmasıyla, hem deşarj kanallarının etrafında hem de yüzeyde daha fazla malzeme birikimi olmaya başlamış, yüzeyin daha kaba görünmesine sebep olmaktadır. Bu durumda 120 dk süreyle kaplanmış numunenin yüzeyinin en pürüzlü yüzey olması beklenmektedir.

Şekil 5.33, Şekil 5.34, Şekil 5.35, Şekil 5.36, Şekil 5.37, Şekil 5.38 ve Şekil 5.39 farklı sürelerde saf Mg altlık üzerinde oluşan kaplamaların kesit SEM görüntülerdir. Ayrıca, Şekil 5.33, Şekil 5.34 ve Şekil 5.35 içerisinde kaplama kesit yapısının daha iyi incelenebilmesi için büyük büyütmelerde kesit görüntüleri, küçük büyütmedeki SEM görüntüleri içerisine yerleştirilmiştir.

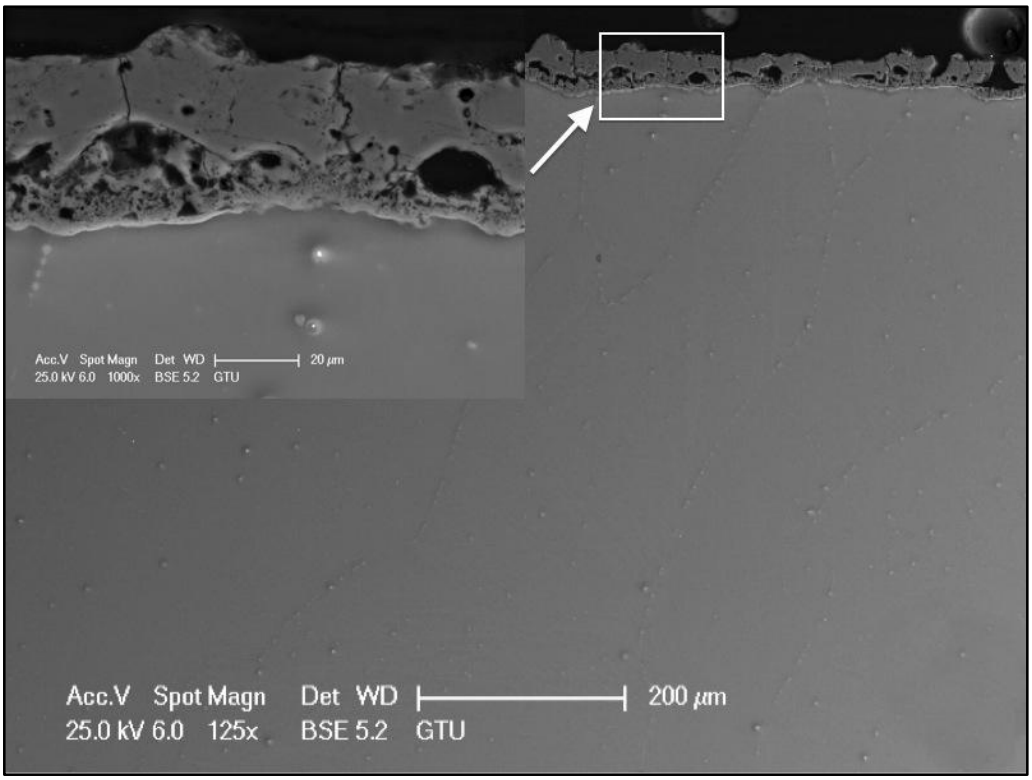
Genel olarak kesit SEM görüntüleri incelendiğinde 45, 60, 90 ve 120 dk sürelerde saf Mg üzerinde oluşturulan kaplamalar 2 bölgeden oluşmaktadır. Yüzeyden kaplama/altlık arayüzeyine doğru bu bölgeler I) dış gözenekli ve gevşek bölge, II) iç yoğun Bölge ve III) altlık malzeme. Ancak, 5 dk, 15 dk ve 30 dk sürelerde oluşan kaplamalar ayırt edici tabakasal bölgeler içermemektedir.

Genel olarak kesit SEM görüntüleri incelendiğinde, 5 dk, 15 dk ve 30 dk'da oluşan kaplamaların ince olduğu, çok fazla sayıda gözenek içerdikleri ve yoğun olmadıkları göze çarpmaktadır. Ayrıca, bu kaplamalarda düz bir kaplama/altlık arayüzeyi gözlenmesine karşın oldukça gözenekli bir yapıdadır. Gözenekler ve

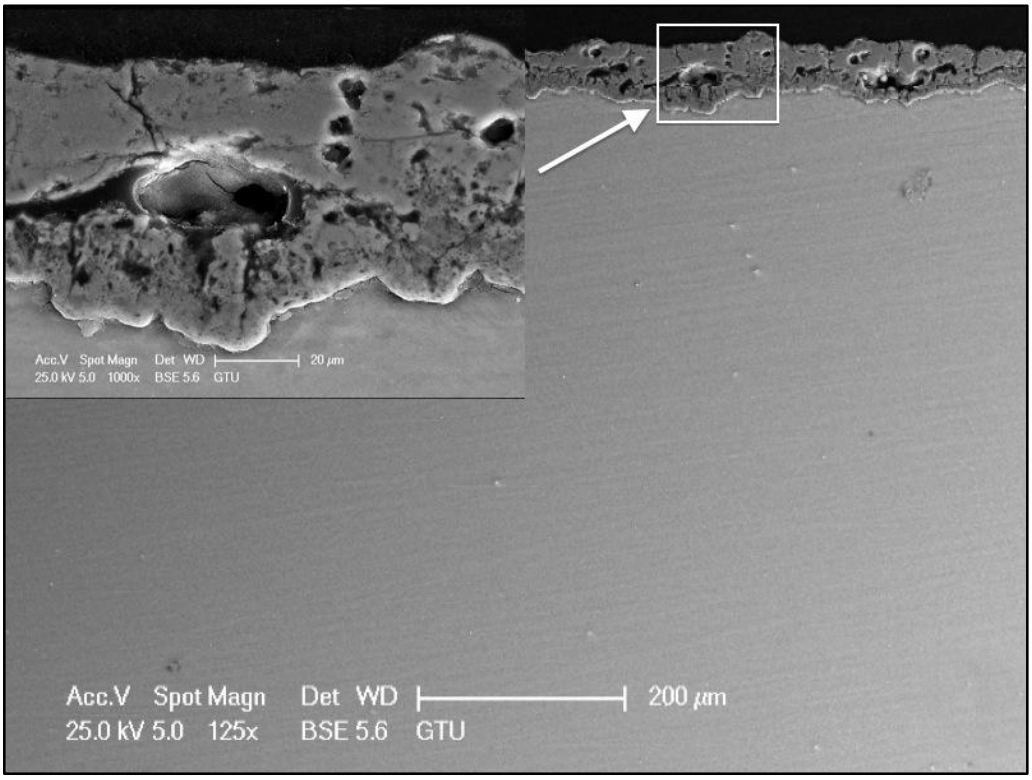
çatlakların toplandığı bir bölge yoktur ve gözeneklerin şekli genellikle küresele yakındır. Bu küresel gözenekler, deşarj olayları sırasında hızlı soğuyan ergiyik malzemenin içerisinde gazların hapsolmasıyla oluşmaktadır [82]. Sürenin artmasıyla birlikte, daha önce bahsedilen B tipi deşarjların baskın olması sebebiyle kaplamalarda içe büyüme 30 dakikadan itibaren gözlenmeye başlamıştır. Fakat, Al altlık malzemeler üzerinde oluşan kaplamaların aksine, içe doğru büyüme homojen bir şekilde değil adacık büyümesi şeklinde olmaktadır. Adacık büyümesi ile ifade edilmek istenen, tıpkı ergiyik bir metalin dendritik olarak büyümede olduğu gibi kaplama içerisinden altlığa doğru bölgesel yarımada şeklinde büyümesidir. Sürenin artmasıyla birlikte bu adacık şeklinde altlığa doğru büyüyen kaplamalar birleşerek homojen bir kaplama oluşumunu sağlamaktadırlar. Bu birleşme etkisi 60 dk, 90 dk ve 120 dk kaplanmış numunelerde daha net bir şekilde görülmektedir. Bu bölgesel büyümelerin sebebi olarak, Mg'nin çok aktif bir metal olması ve Pilling-Bedworth katsayısının düşük olmasından (0,81) kaynaklandığı düşünülmektedir [16, 18]. Mg'nin aktif bir metal olması proses sırasında anodik olarak çözünmesine sebep olmaktadır. Bu anodik çözülmeler hem lokal büyümelere hem de dalgalı bir kaplama/altlık arayüzeyinin oluşmasına sebep olmaktadır. Bu lokal büyümeler daha sonra kalınlık etkisi ile daha derine ilerlemeden önce kaplamanın ince kısımları dielektrik olarak bozunuma uğramakta ve sırayla bu adacıkları oluşturmaktadırlar. Prosesin devamında ise bu adacıkların arası da benzer şekilde dielektrik bozunuma uğrayarak kırılmakta ve içe doğru kaplama oluşumunu sağlamaktadır. Bu mekanizmanın tekrarlamasıyla birlikte 90 dk kaplama süresinden sonra homojen bir kalınlık ve göreceli olarak daha düzgün bir kaplama/altlık arayüzeyine sahip kaplamalar elde edilmiştir.



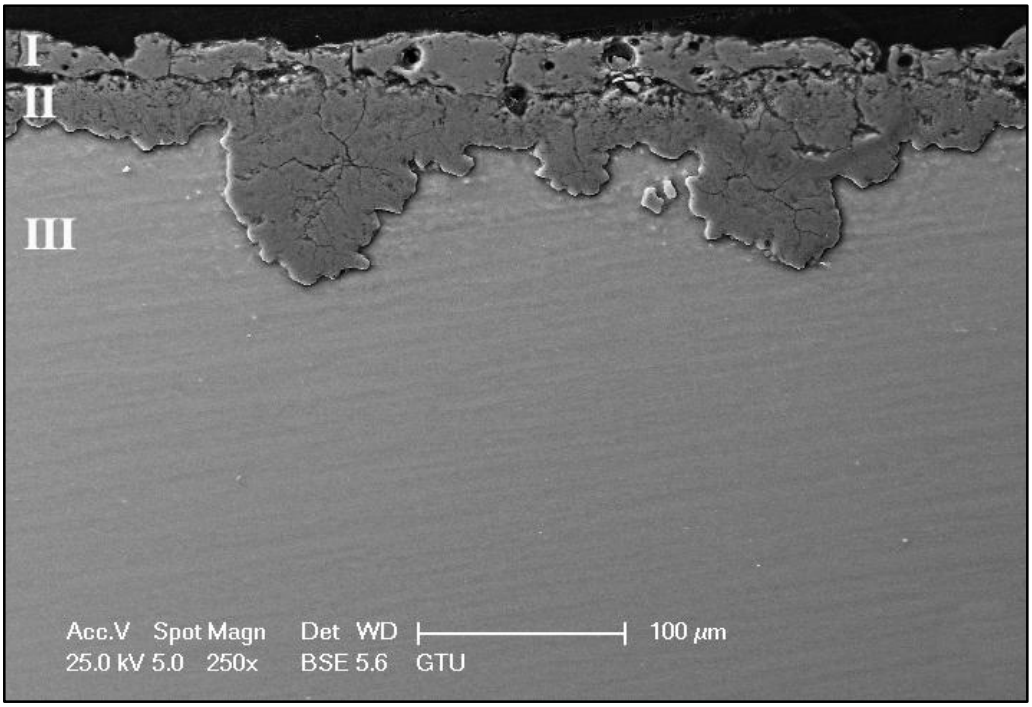
Şekil 5.33: E3 elektroliti içerisinde 5 dk kaplanmış saf Mg üzerinde oluşan kaplamanın kesit SEM görüntüsü



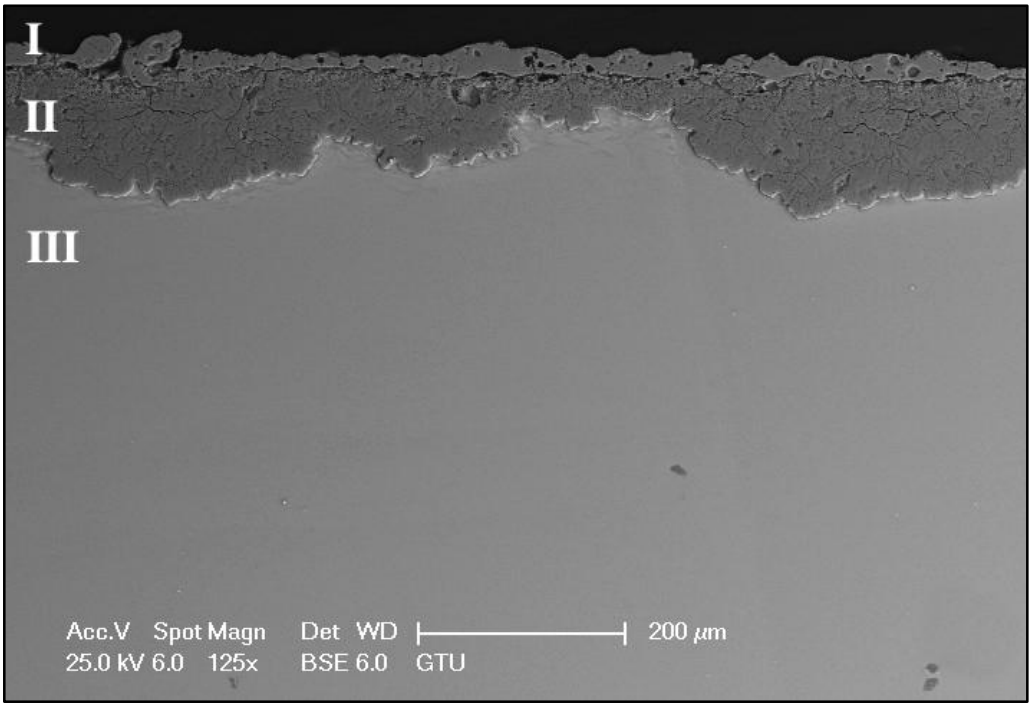
Şekil 5.34: E3 elektroliti içerisinde 15 dk kaplanmış saf Mg üzerinde oluşan kaplamanın kesit SEM görüntüsü.



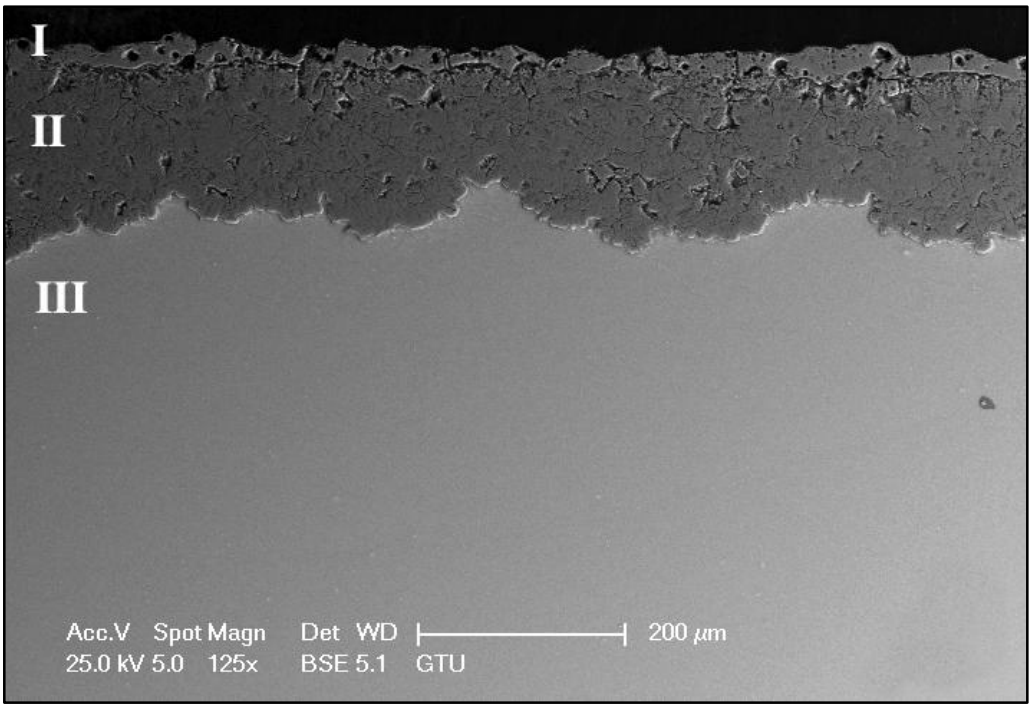
Şekil 5.35: E3 elektroliti içerisinde 30 dk kaplanmış saf Mg üzerinde oluşan kaplamanın kesit SEM görüntüsü.



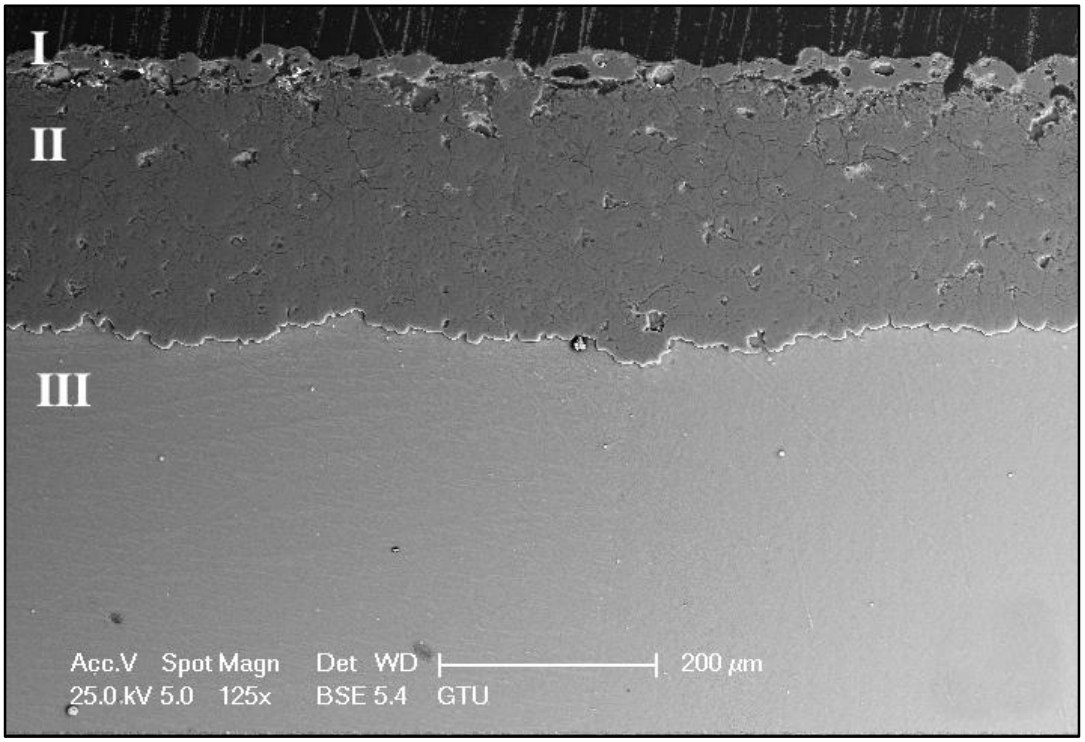
Şekil 5.36: E3 elektroliti içerisinde 45 dk kaplanmış saf Mg üzerinde oluşan kaplamanın kesit SEM görüntüsü.



Şekil 5.37: E3 elektroliti içerisinde 60 dk kaplanmış saf Mg üzerinde oluşan kaplamanın kesit SEM görüntüsü.

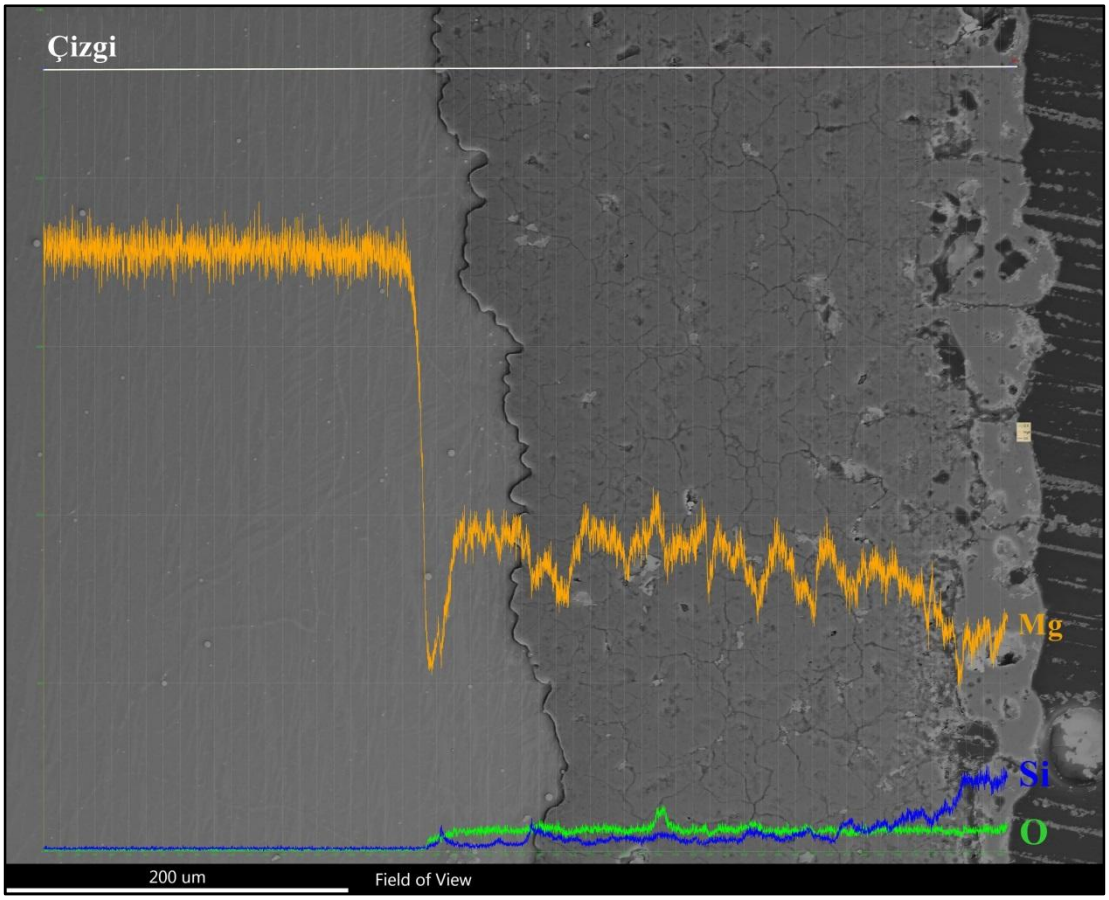


Şekil 5.38: E3 elektroliti içerisinde 90 dk kaplanmış saf Mg üzerinde oluşan kaplamanın kesit SEM görüntüsü.



Şekil 5.39: E3 elektroliti içerisinde 120 dk kaplanmış saf Mg üzerinde oluşan kaplamanın kesit SEM görüntüsü.

Özellikle 120 dk kaplanmış numunenin kesit SEM görüntüsü incelendiğinde, kaplamanın iç yoğun bölgesinde (II) gözenek ve çatlak gibi kusurların miktarı, dış bölgeye (I) kıyasla oldukça düşük olduğu açıkça görülmektedir (Şekil 5.39). Dolayısıyla E3 elektroliti içerisinde saf Mg üzerinde oluşturulan kaplamaların büyüme mekanizması, bölgesel olarak büyüyen kaplamaların süreyle birlikte birleşmesine dayanmaktadır. Yukarıda da belirtildiği gibi, Al'de bu şekilde bir büyüme görülmemektedir bunun en büyük sebebi Al'nin Pilling-Bedworth katsayısının uygun (PB_{Al}:1,28) olmasından kaynaklanmaktadır [18]. Bu yüzden Al üzerinde daha kararlı ve sürekli bir oksit film tabakası oluşmaktadır. Dolayısıyla bu büyüme şekli Mg'ye özgüdür. Ayrıca kesitlerin metalografik olarak hazırlama işlemleri sırasında, iç ve dış bölgeleri arasında yanal çatlakların oluştuğu ve bir gözenek bant bölgesi oluşturduğu görülmektedir. Bu durum ise oluşan fazlar arasındaki termal genleşme farklarından kaynaklanmaktadır [30]. E3 içerisinde 120 dk kaplanmış saf Mg üzerinde oluşan kaplamanın yüzeyden kaplama/altlık arayüzeyine doğru yapılmış çizgi SEM-EDS analizi SEM görüntüsü ile birlikte Şeil 5.40'ta verilmiştir.

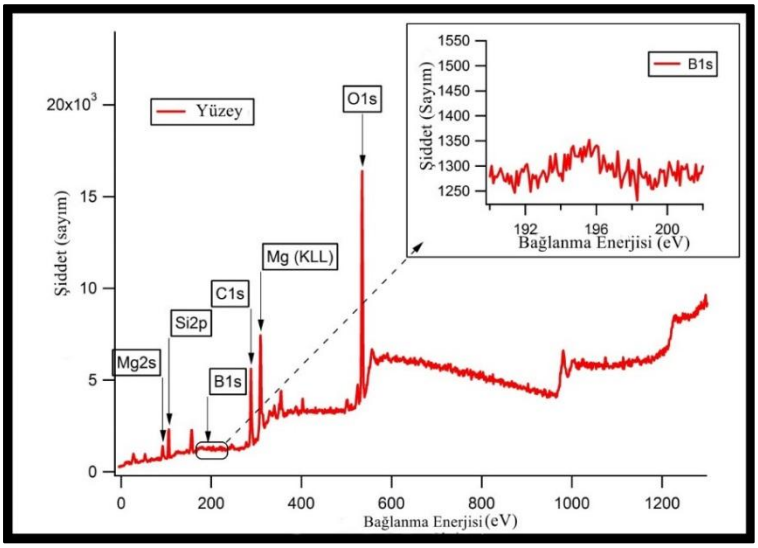


Şekil 5.40: E3 içerisinde 120 dk kaplanmış saf mg üzerinde oluşan kaplamanın kesit SEM görüntüsü ve SEM-EDS analizi.

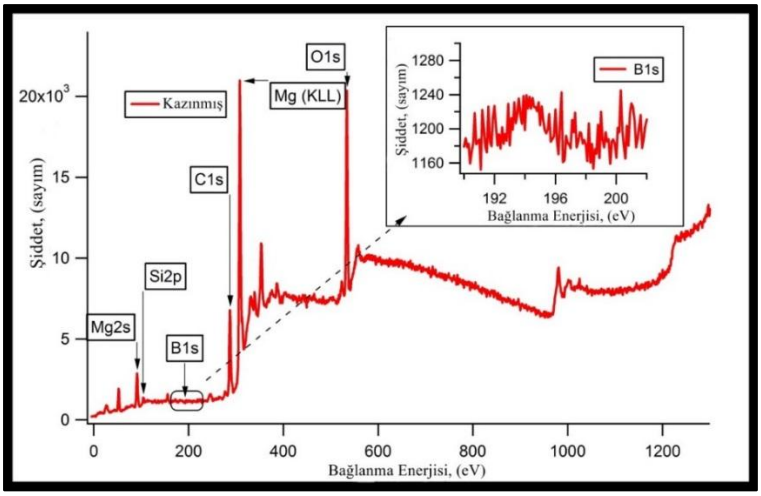
Çizgi SEM-EDS analizi incelendiğinde, Mg konsantrasyonunun kaplama/altlık arayüzeyinden yüzeye doğru ilk önce sabit kaldığı, yüzeye yakın bölgelerde ise azaldığı görülmektedir. Si konsantrasyonu ise tam tersi bir eğilim göstermektedir. Silisyum kaplama/altlık arayüzeyinde oldukça az miktarda gözlenmesine karşın yüzeye yaklaşıldığında konsantrasyonunun arttığı net bir şekilde gözlenmektedir. Kaplama boyunca O konsantrasyonunda önemli bir değişiklik gözlenmemiştir. Bu durum dış bölgede Si iyonlarınca zengin Mg_2SiO_4 fazının iç bölgede ise MgO fazının olmasından kaynaklanmaktadır. Bu durum, literatürde yaygın olarak gözlenmiştir [16, 68, 80, 81]. Yapılan çizgi SEM-EDS analizlerinde bor elementi tespit edilememiştir. Bu hem E3 elektroliti içerisinde $Na_2B_4O_7.10H_2O$ miktarının (3 g/l) E2'ye göre (10 g/l) çok düşük olmasına hem de SEM-EDS'nin bor elementini algılayamamasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Dolayısıyla E2 elektroliti içerisinde yapılan kaplamalarda bor gözlenmediğinden E3 içerisinde yapılan kaplamamalarda da gözlenmemesi beklenen bir durumdur. Ayrıca E3 elektroliti

içerisinde oluşturulan kaplamaların XRD analizlerinde, E2 içerisinde elde edilen borca zengin fazlar ($Mg_2B_2O_5$, $Mg_3B_2O_6$) tespit edilmemiştir.

Bu yüzden, kaplamalar içerisinde bor elementinin olup olmadığını tespit etmek için hem kaplandığı haliyle (aşındırılmadan) hem de aşındırılmış numunelerin yüzeyinden XPS analizi yapılmıştır. Yapılan XPS analizlerinin sonuçları Şekil 5.41 ve Şekil 5.42'de verilmiş olup, bu spektrumlar detaylı olarak incelendiğinde, kaplamaların hem iç hem de dış bölgesinde bor elementinin varlığı tespit edilmiştir.



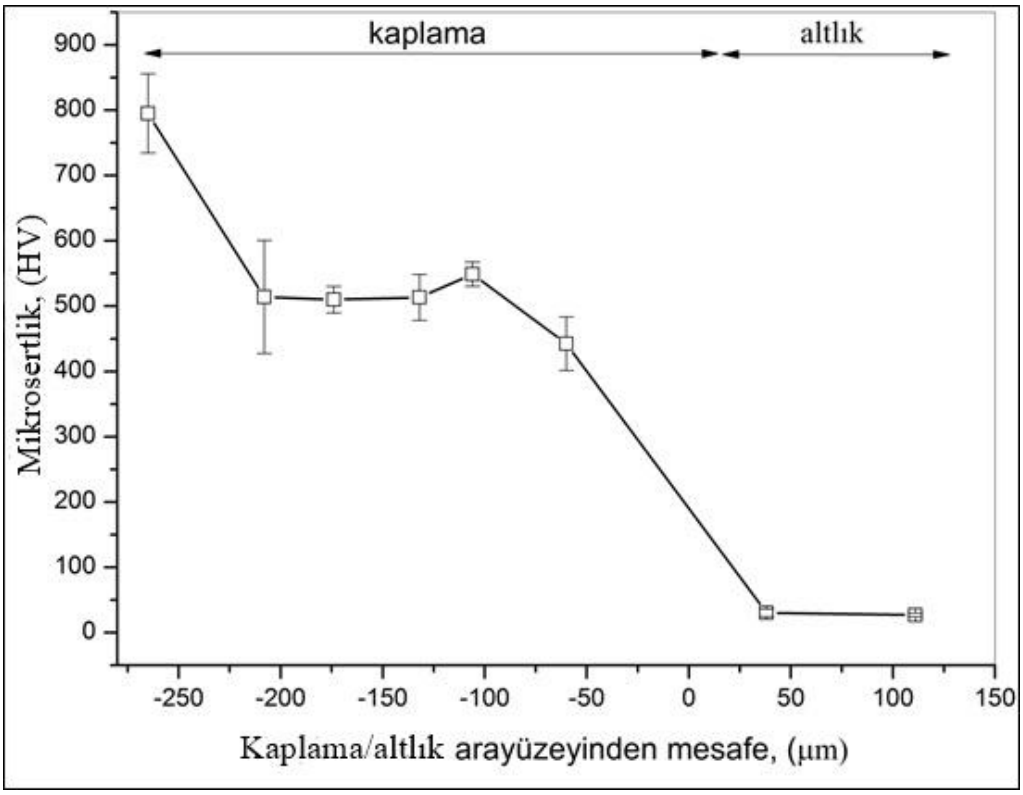
Şekil 5.41: E3 elektroliti içerisinde 120 dk kaplanmış saf Mg üzerinde oluşan kaplamanın yüzey XPS spektrumu.



Şekil 5.42: E3 elektroliti içerisinde 120 dk kaplanmış saf Mg üzerinde oluşan kaplamanın kazımalı XPS spektrumu.

Ayrıca kazıma sonrasında yapılan XPS analizlerinde, Si'ce zengin fazların XRD analizinde azaldığı gibi, Si elementi konsantrasyonunun azaldığı silisyumun 2p pikinin şiddetinin düşmesinden dolayı net bir şekilde görülmektedir. Benzer şekilde, Zhang yaptığı bir çalışmada, $Mg_2B_2O_5$ fazını gözleyememiş $Mg_3B_2O_6$ fazını da çok çok düşük şiddete sahip XRD pikleriyle raporlamıştır. Bu yüzden, Zhang da bor'un element olarak kaplama içerisinde var olup olmadığını tespit etmek için benzer şekilde XPS analizi yapmıştır [114]. Söz konusu çalışmanın XPS analizi sonucunda benzer şekilde bor elementinin varlığı tespit edilmiştir. Shen'in yaptığı diğer bir çalışmada benzer şekilde XRD ile B esaslı fazı tespit edememesin rağmen XPS ile B elementinin varlığını tespit etmiştir [89]. Dolayısıyla XPS sonuçlarına göre B'nin varlığı, elektrolit içerisinde bulunan $B_4O_7^{-2}$ iyonlarının kaplama sırasında kaplama ile reaksiyona girerek ya katı eriyik ya da farklı fazlar oluşturarak kaplama içerisinde yer aldığı düşünülmektedir.

Şekil 5.43 E3 elektroliti içerisinde 120 dk kaplanmış saf Mg altlık üzerinde oluşan kaplamanın, kaplama/altlık arayüzeyinden yüzeye doğru ölçülmüş mesafe sertlik değişimini göstermektedir. Mesafeye bağlı mikrosertlik değişim grafiği incelendiğinde kaplamanın yüzeye yakın bölgesinin en sert bölge olduğu ve yaklaşık 800 HV sertlik elde edildiği, iç bölgede ise sertliğin yaklaşık 520 HV civarında olduğu tespit edilmiştir. Bu durumun en büyük sebebi elektrolit içerisine ilave edilen boraks miktarı sayesinde kalın ve yoğunluğu yüksek kaplamalar elde edilebilmesinden kaynaklanmaktadır. Dış bölgenin iç bölgeden daha sert olması Mg_2SiO_4 fazının MgO fazından daha yüksek sertlikte olmasından kaynaklanmaktadır. Mohs sertlik skalasında MgO fazı 6 ile temsil edilirken Mg_2SiO_4 fazı 7 ile temsil edilmektedir [56].



Şekil 5.43: E3 elektroliti içerisinde 120 dk kaplanmış saf Mg üzerinde oluşan kaplamaların mesafeye bağlı olarak mikrosertlik değişim grafiği.

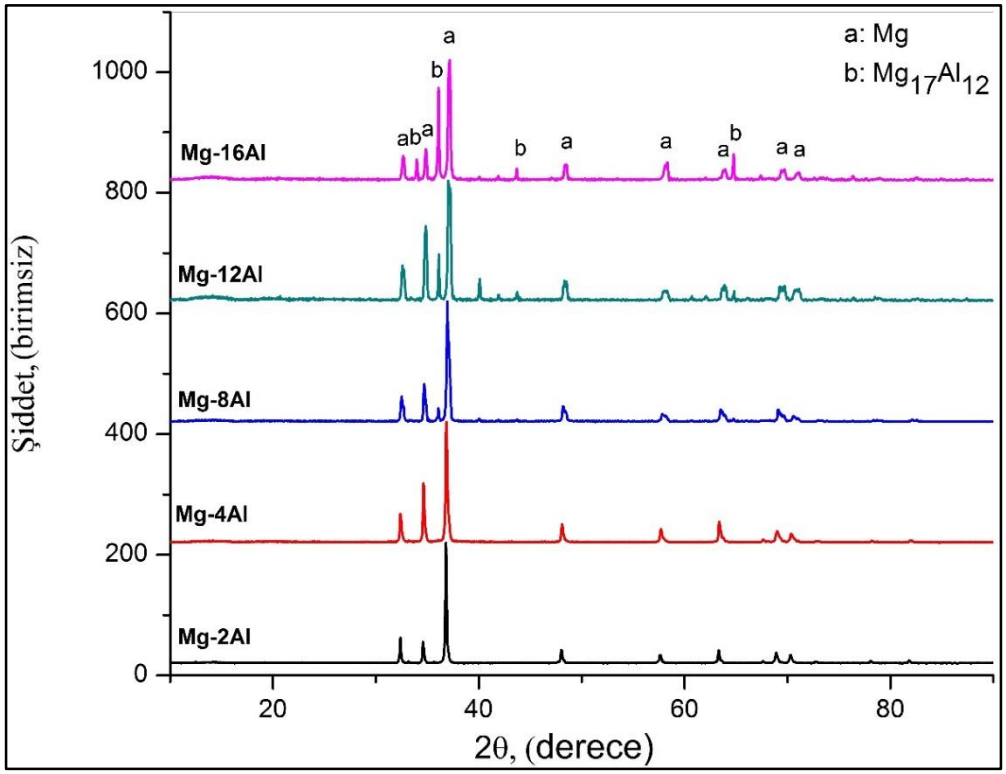
5.2. Kaplamala Özelliklerine Alaşım Elementi Etkisi

Tezin bu bölümünde, ana konu olan Mg'ye ilave edilen Zn ve Al miktarının Mg'nin PEO davranışına olan etkisi incelenmiştir. Bu amaçla, ilk aşamada atmosfer kontrollü indüksiyon ergitme cihazı kullanılarak, atomik olarak % 2, 4, 8, 12, 16 Al içeren ikili Mg-Al ve atomik olarak % 2, 4, 8, 12, 16 Zn içeren Mg-Zn alaşımları alaşımları hazırlanmış ve deneysel çalışmalar bölümünde belirtildiği gibi kodlanmıştır. Hazırlanan alaşımlardan % at. 2, 4, 8 içeren alaşımlar 120 dk E3 içerisinde kaplanmıştır. 120 dk süreyle kaplanamayan % at. 12 ve 16 içeren alaşımlar herhangi yeni bir faz oluşumu olup olmadığını gözlemlemek için 60 dk süreyle yine E3 elektroliti içerisinde kaplanmıştır.

5.2.1. İkili Mg Alaşımlarının Karakterizasyonu

Bu bölümde ikili Mg-Al ve Mg-Zn alaşımlarının SEM-EDS, XRD ve mikrosertlik sonuçları verilerek literatür ışığında irdelenmiştir. İkili Mg-Al alaşımlarının XRD spektrumu Şekil 5.44'te verilmiştir. XRD spektrumu incelendiğinde, Mg-8Al, Mg-12Al ve Mg-16Al alaşımlarının Mg ve $Mg_{17}Al_{12}$ fazlarını içerdiği görülmektedir. Ancak Mg-2Al ve Mg-4Al alaşımlarında $Mg_{17}Al_{12}$ fazının varlığı XRD ile tespit edilememiştir. Bunun sebebi içerdikleri Al miktarının düşük olmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca $Mg_{17}Al_{12}$ fazına ait piklerin artan Al miktarıyla birlikte şiddetlendiği görülmüştür.

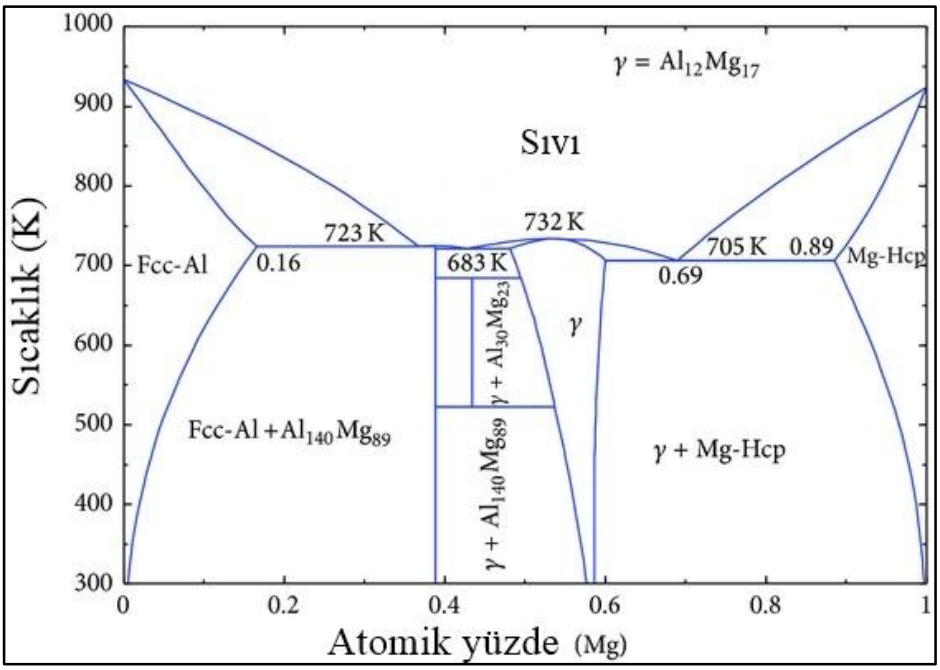
İkili Mg-Al faz diyagramı incelendiğinde (Şekil 5.45), ötektik reaksiyon sonucunda (437 ºC) oluşan kararlı fazlar Mg ve $Mg_{17}Al_{12}$ fazlarıdır [128].



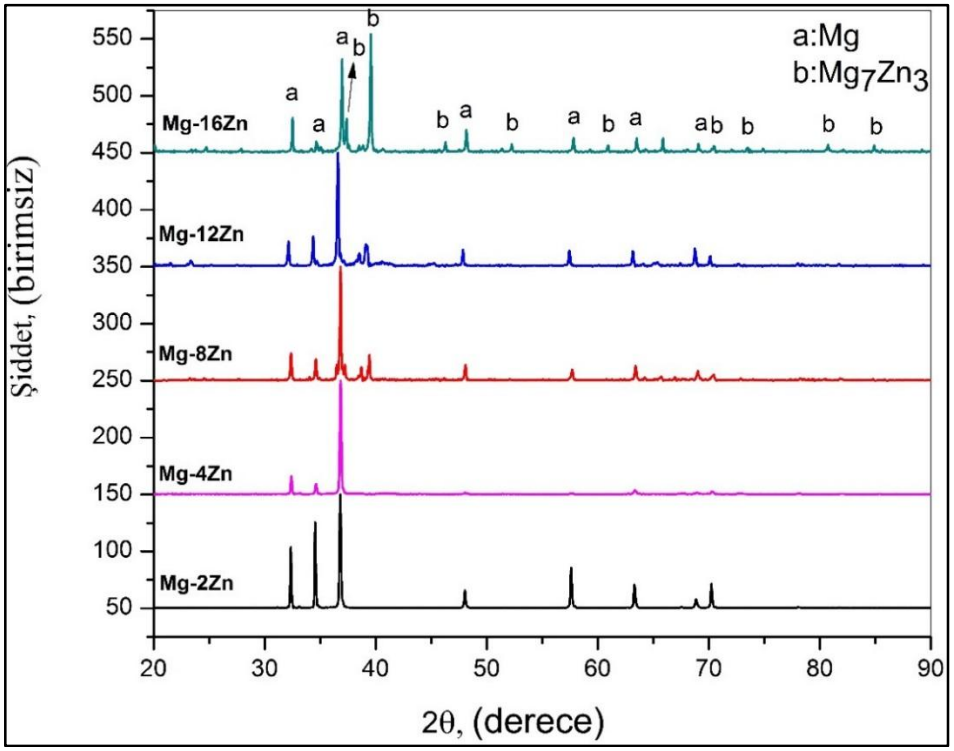
Şekil 5.44: İkili Mg-Al alaşımlarının XRD spektrumu.

İkili Mg-Zn alaşımlarının XRD analizleri (Şekil 5.46) incelendiğinde, Mg-2Zn ve Mg-4Zn alaşımlarında sadece Mg fazının olduğu, Mg-8Zn, Mg-12Zn ve Mg-16Zn alaşımlarında ikincil bir faz olarak Mg_7Zn_3 fazının varlığı ve bu fazın artan alaşım elementi miktarıyla birlikte piklerinin şiddetlenlerinin arttığı tespit edilmiştir. Pik

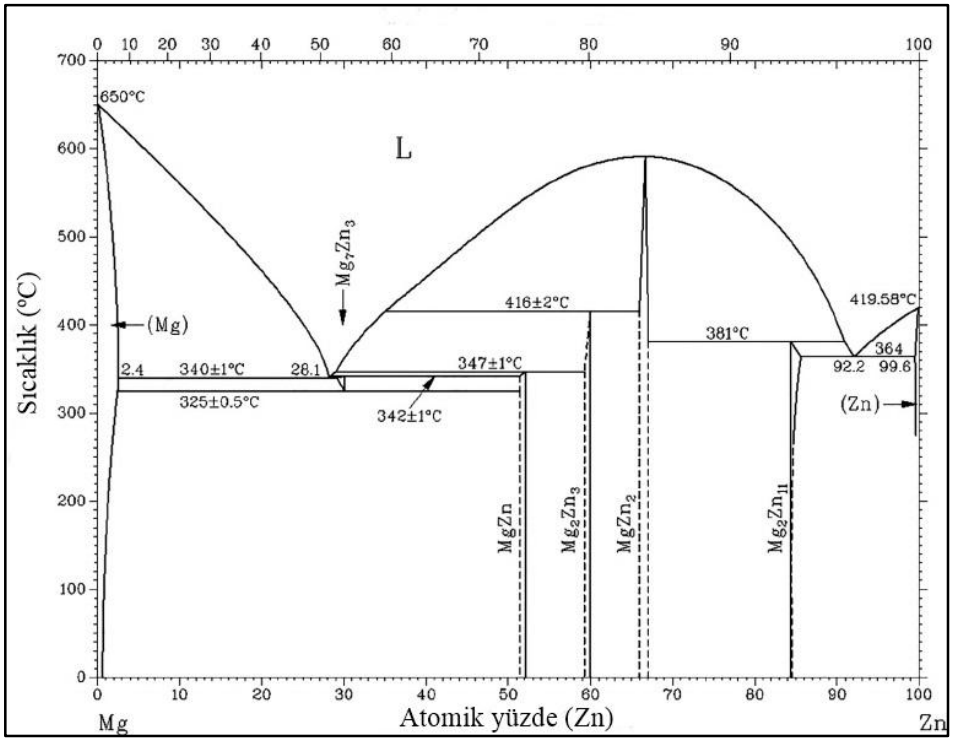
şiddetlerinin artması, mikroyapı içerişinde Mg_7Zn_3 faz miktarının arttığını göstermektedir. İkili Mg-Zn faz diyagramı incelendiğinde (Şekil 5.47), 340 ºC'de gerçekleşen ötektik reaksiyon sonucunda Mg ve Mg_7Zn_3 fazları oluşmaktadır.



Şekil 5.45: İkili Mg-Al faz diyagramı.



Şekil 5.46: İkili Mg-Zn alaşımlarının XRD spektrumu.



Şekil 5.47: İkili Mg-Zn faz diyagramı.

Bu reaksiyon gerçekleştikten sonra eğer soğuma yavaş ve dengeli bir şekilde gerçekleştirilirse Mg_7Zn_3 fazı MgZn fazına dönüşmektedir [128]. Fakat çalışmada kullanılan döküm düzeneğinde ergitme sonrası katılaşma su soğutmalı bir bakır kalıpta gerçekleştiğinden dolayı, alaşımlar hızlı bir şekilde soğuyarak katılaşmaktadır. Dolayısıyla, denge dışı bir katılaşma söz konusu olduğu için ikili Mg-Zn alaşımları içerisinde Mg haricinde ikincil faz olarak sadece Mg_7Zn_3 fazı oluşmaktadır ve oluşması beklenen MgZn fazı gözlenmemektedir.

İkili Mg-Al alaşımlarına ait farklı büyütmelerde alınan SEM görüntüleri ve SEM-EDS yapılan noktalar Şekil 5.48, Şekil 5.49, Şekil 5.50, Şekil 5.51 ve Şekil 5.52'de verilmiştir. Ayrıca Tablo 5.2 hem söz konusu noktasal olarak yapılan analiz sonuçlarını, hem de alaşımın genel kompozisyonunu tespit etmek amacıyla 1mm X 1mm lik bir alanın taranması ile elde edilen SEM-EDS analiz sonuçları verilmektedir. Öncelikle elde edilen alaşımların Tablo 5.2 de belirtilen SEM-EDS yöntemiyle elde edilmiş elemental analiz sonuçları incelendiğinde değerlerin hedeflenen kompozisyonlara oldukça yakın olduğu ve ayrıca farklı noktalardan yapılan analizlerde de benzer sonuçlar elde edilmiş olup döküm içerisinde elemental dağılım oldukça homojen olduğu görülmektedir.

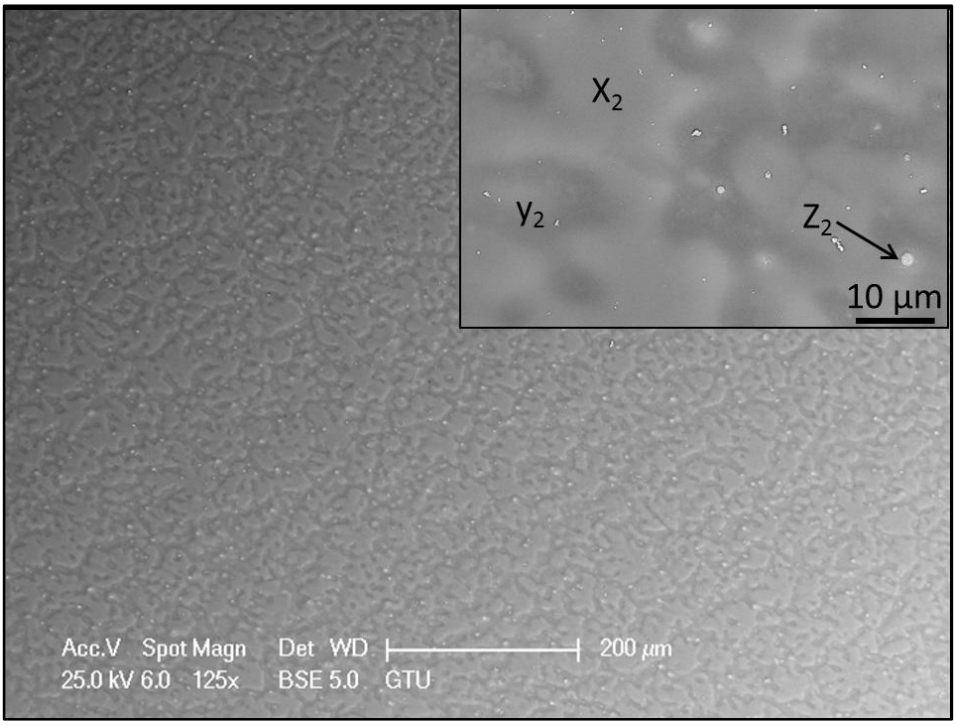
Mg-2Al ve Mg-4Al alaşımlarının mikroyapıları incelendiğinde dendritik bir katılaşmanın meydana geldiği ve mikro segregasyonların oluştuğu kontrast farkından anlaşılmaktadır. Burada koyu bölgeler Mg'ce zengin, parlak bölgelerse Al'ce zengin bölgelerdir. Genel olarak ikili Mg-Al faz diyagramı incelendiğinde, Mg-Al ikili alaşımlarının geniş bir katılaşma aralığına sahip oldukları görülmektedir (özellikle % 2 ve % 4 Al içeren alaşımların). Dolayısıyla faz diyagramında da görüldüğü gibi geniş bir sıcaklık aralığında katılaşan alaşımlar segregasyona eğilimli olmaktadırlar [128-132]. Faz diyagramının da gösterdiği üzere bu alaşımların segregasyona eğilimli olmasının dışında, küçük tane boyutuna sahip bir mikroyapı elde etmek amacıyla su soğutmalı bakır bir kalıba döküm yapılması da ayrıca katılaşma hızını arttırdığı için segregasyon kaçınılmaz olmaktadır. Mg-2Al ve Mg-4Al alaşımlarının görüntüleri incelendiğinde dikkat çeken başka bir bulgu, segregasyona uğramış Al'ce zengin bölgelerin içerisinde ötektik reaksiyonun gerçekleştiği ve kısmi olarak ayrışmış ötektik yapıya sahip bir morfoloji oluştuğu görülmektedir. Genel olarak ötektik mikroyapılar düzenli ve düzensiz ötektik yapılar olarak ikiye ayrılmaktadır [133]. Genel olarak düzenli ötektik yapılarda lamelar bir yapı gözlenir. Bu yapının en klasik örneklerinden bir tanesi Pb-Sn faz diyagramında gerçekleşen ötektik reaksiyondur [133]. Düzensiz ötektik reaksiyonda ise matris ve ikincil faz lamellar bir şekilde değil matris içerisinde ayrışmış çökeltiler olarak bulunmaktadır. Bu durumun ortaya çıkmasında ki en büyük etken, ikincil oluşan intermetalik fazın yönlenmiş (faceted) olarak büyümeye eğilimli olmasından kaynaklanmaktadır [133]. Bu yönlenerek büyüme durumu sıvı ile katı arasındaki ergime entropisi farkının fazla olmasından kaynaklanmaktadır [133]. Bilindiği üzere özellikle atomik olarak pürüssüz yüzeylerde yani kordinasyon numarası yüksek yüzeylerde eşlenmemiş bağ sayısı azdır (örnek Al'nin (111) düzlemi). Bazı düzlemler de ise atomik olarak daha kabadır ve eşlenmemiş bağ sayısı fazladır (Al'nin (100) düzlemi gibi. Bu atomik olarak kaba düzlemlerde, sıvıdan katıya çekirdekleşme daha kolay olmakta ve bu düzlemler hızlı bir şekilde büyümektedir. Dolayısıyla atomik olarak pürüzsüz yüzeyler daha yavaş bir şekilde büyümektedirler. Normalde bu anizotropik büyüme hem metallerde, hem de intermetalik ve seramik malzemelerde gözlenmektedir. Fakat ergime entropisi fazla olduğu durumlarda anizotropi çok daha baskın bir hale gelmektedir [133]. Dolayısıyla Mg-Al alaşımlarındaki $Mg_{17}Al_{12}$ fazı yönlemiş olarak büyümeye eğilimli bir fazdır ve bu durum literatürde de gösterilmektedir [130, 132-134].

Literatürde Mg-Al alaşımlarının ötektik mikroyapısı incelenmiş ve Al miktarının artmasıyla birlikte yapının lamellar olduğunu, üçüncü element olarak Zn miktarının artmasıyla birlikte ayrışmış ve kısmi ayrışmış bir yapıya gidildiği tespit edilmiştir [130]. Ayrıca soğuma hızının artması, ayrışmış mikroyapı oluşumunu tetiklemektedir [130]. Dolayısıyla, bu çalışmada görüldüğü gibi soğuma hızı ayrışmış ötektik morfolojisi oluşumunu en az, alaşımın kimyasal bileşimi kadar etkilemektedir. Su soğutmalı bakır kalıp içerisinde gerçekleşen katılaşma işleminda soğutma hızı oldukça fazla olduğundan dolayı yapı düzenli ötektik mikroyapı yerine ayrışmış ötektik mikroyapıya sahip olacak şekilde katılaştığı düşünülmektedir. Tez çalışması içerisinde böyle bir katılaşma işleminin gerçekleştirilmesinin sebebi ticari olarak kullanılan AZ31 , AZ61 ve AZ91 alaşımlarının da benzer şekilde hızlı katılaştırılmasına benzerlik oluşturmaktan kaynaklanmaktadır [5]. Ticari olarak üretilen Mg parçaların, iyi mekanik özelliklere sahip olması, parçaların hızlı bir şekilde katılaştırılarak ince tane boyutunda üretilmesi ile sağlanmaktadır [5].

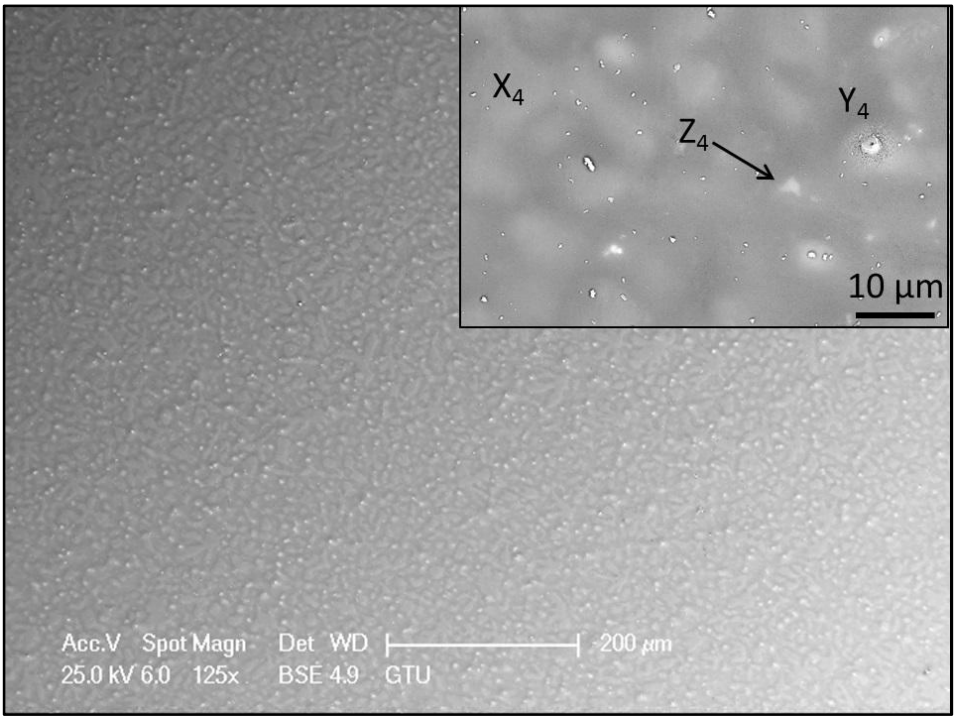
Belirtilmesi gereken diğer bir nokta da, Mg matris içerisinde katı eriyik olarak bulunan Al miktarının (X_{12} ve X_{16} noktaları) Mg-12Al ve Mg-16Al alaşımlarında aynı olmasıdır. Bu iki noktanın kompozisyonlarının aynı olması, Mg matris içerisinde çözünen maksimum Al katı eriyik miktarına ulaşıldığını ve hatta bir miktar üzerine çıkılarak % 13 gibi bir değere ulaşıldığını göstermektedir. İkili Mg-Al faz diyagramı incelendiğinde, katı eriyik olarak Al en fazla Mg matris içerisinde atomik olarak % 10 bulunabilmektedir [128]. EDS analizi ile elde edilen veriler incelendiğinde yaklaşık % 13 gibi bir değer tespit edilmiştir. Bu durum da, hızlı katılaşmadan dolayı dengeli soğutmada beklenen katı eriyik sınırının üzerindeki bir miktarda Al'nin Mg matris içerisinde bulunduğunu göstermektedir.

Tablo 5.2: Mg-Al alaşımlarının SEM-EDS analiz sonuçları.

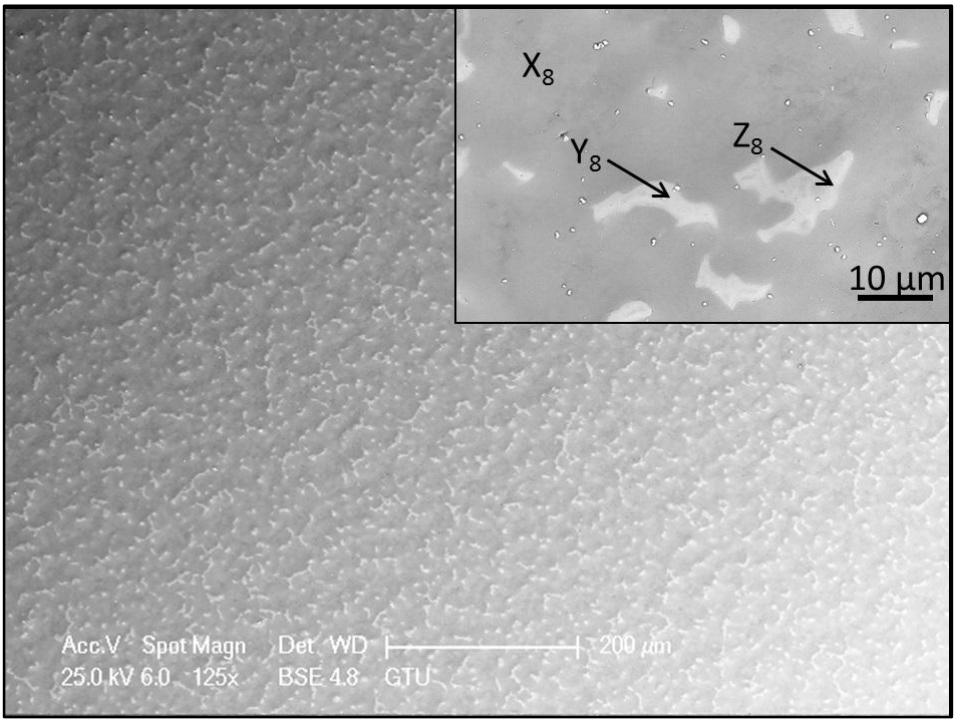
Noktalar	Mg-2Al		Mg-4Al		Mg-8Al		Mg-12Al		Mg-16Al	
n: alaşım yüzdesi (% at.)	Mg	Al	Mg	Al	Mg	Al	Mg	Al	Mg	Al
Genel	97,48	2,52	95,77	4,23	92,45	7,55	87,66	12,34	83,46	16,54
X_n	97,71	2,29	96,51	3,49	92,97	7,03	86,23	13,77	86,81	13,19
Y_n	93,89	6,11	92,97	7,03	65,95	34,05	87,64	12,36	87,88	12,12
Z_n	81,67	18,33	82,87	17,03	65,35	34,65	66,16	33,84	66,65	33,35



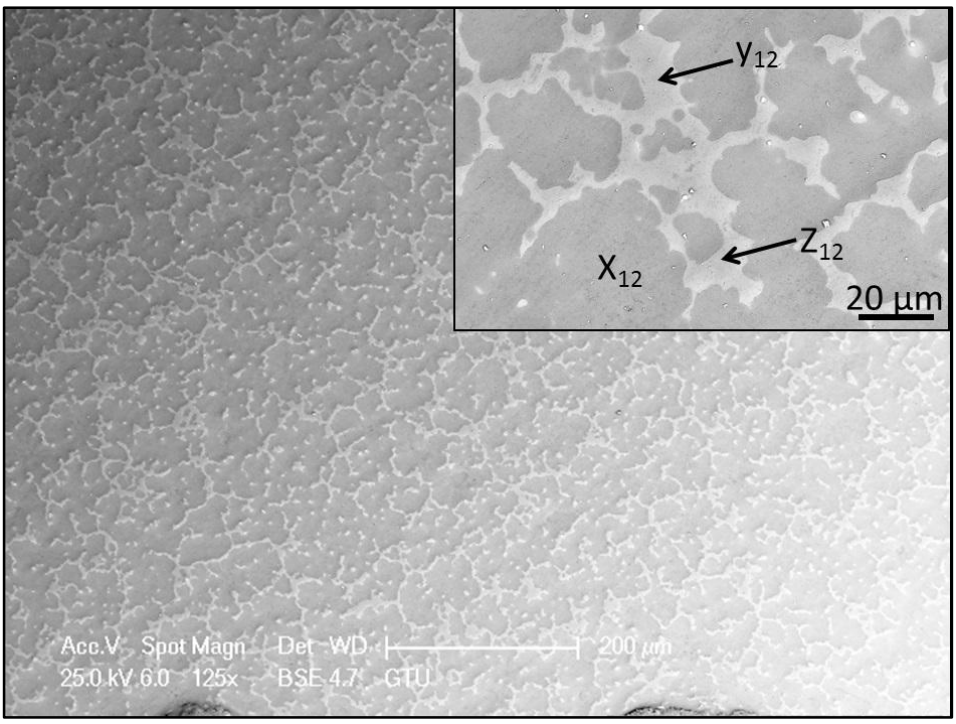
Şekil 5.48: Mg-2Al alaşımının SEM görüntüsü ve SEM-EDS analizi yapılan noktalar.



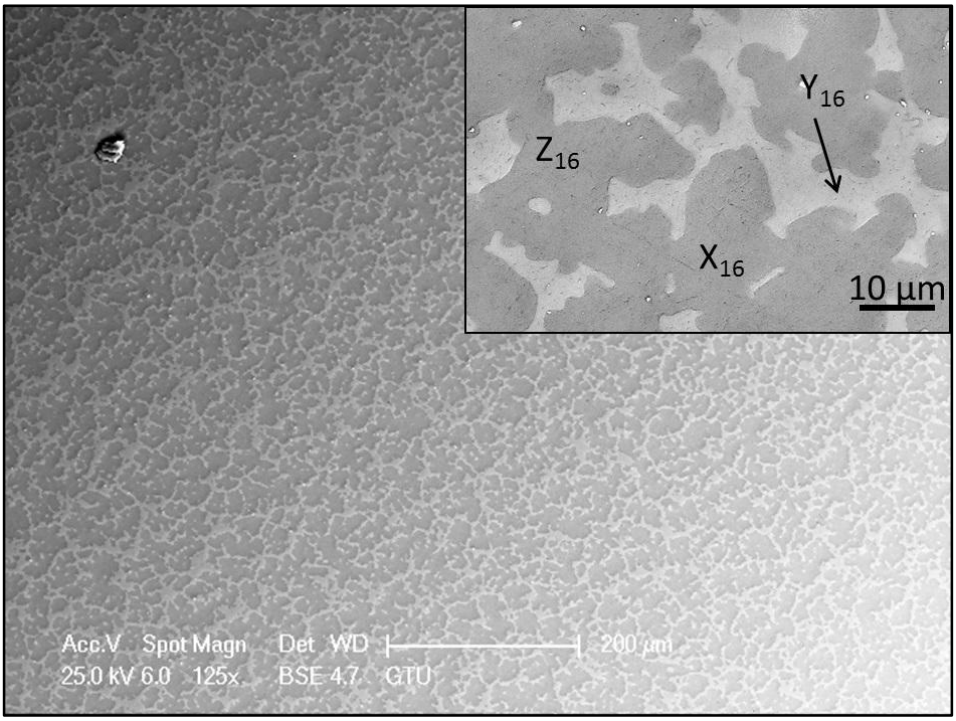
Şekil 5.49: Mg-4Al alaşımının SEM görüntüsü ve SEM-EDS analizi yapılan noktalar.



Şekil 5.50: Mg-8Al alaşımının SEM görüntüsü ve SEM-EDS analizi yapılan noktalar.



Şekil 5.51 Mg-12Al alaşımının SEM görüntüsü ve SEM-EDS analizi yapılan noktalar.



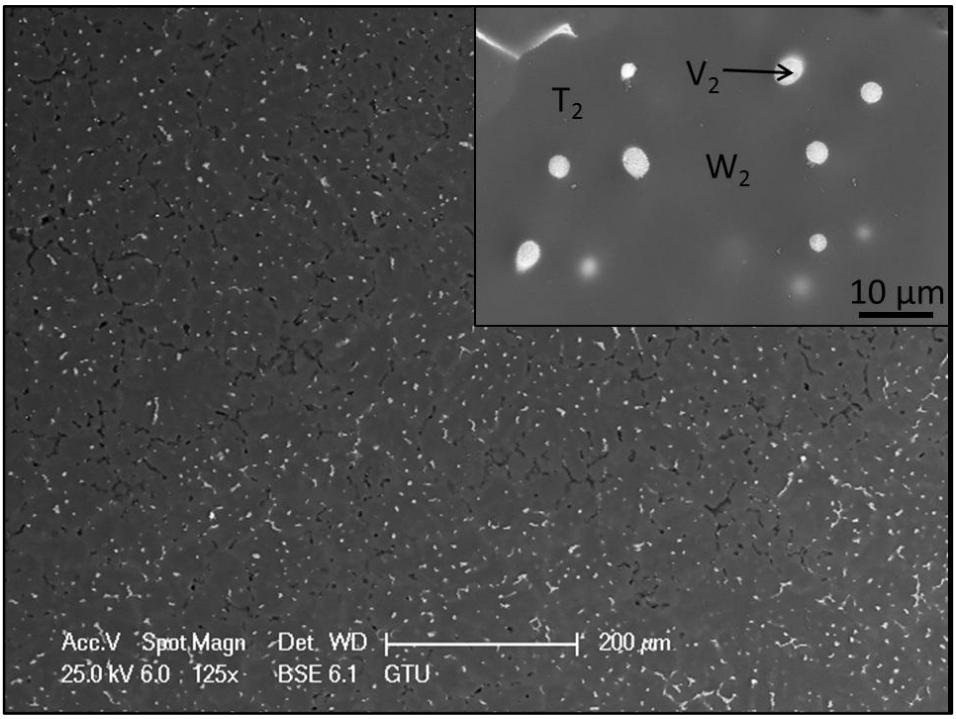
Şekil 5.52: Mg-16Al alaşımının SEM görüntüsü ve SEM-EDS analizi yapılan noktalar.

İkili Mg-Zn alaşımlarına ait farklı büyütmelerde alınan SEM görüntüleri ve SEM-EDS yapılan noktalar Şekil 5.53, Şekil 5.54, Şekil 5.55, Şekil 5.56 ve Şekil 5.57'de verilmiştir. Ayrıca Tablo 5.3 hem söz konusu noktasal olarak yapılan analiz sonuçlarını, hem de alaşımın genel kompozisyonunu tespit etmek amacıyla 1mm X 1mm lik bir alanın taranması ile elde edilen SEM-EDS analiz sonuçları verilmektedir. İkili Mg-Zn mikroyapıları incelendiğinde Mg-Al alaşımlarının aksine dendritik katılaşma gözlenmemektedir. Bunun en büyük sebebi Mg-Zn faz diyagramına bakıldığında Zn'nin Mg içerisindeki çözünürlüğü Al'nin Mg içerisindeki çözünürlüğüne göre oldukça düşük olmasından kaynaklanmaktadır [128]. Fakat yine de katılaşma işleminin su soğutmalı bakır bir kalıba yapılmasından dolayı dendritik katılaşma çok fazla belirgin olmasa da SEM görüntülerinde çok çok az miktarda bir kontrast farkı olarak gözlenmektedir. Düşük miktarda Zn içeren Mg-2Zn alaşımında, Mg-Al alaşımlarına benzer bir şekilde Zn'ce daha zengin bölgelerde küresel geometriye sahip intermetalik çökeltiler oluşmuştur (Şekil 5.53, V_2). Bu bahsedilen alaşımlarda oluşan çökeltilerin yüksek büyütmeli görüntüleri incelendiğinde, kısmi ayrışmış ötektik yapı çok net bir şekilde göze çarpmaktadır (Şekil 5.54, V_4). Fakat Zn miktarının artmasıyla kısmi ayrışmış yapı tamamen ayrışmış ötektik mikroyapısına dönüşmekte özellikle Mg-16Zn alaşımı içerisinde bir

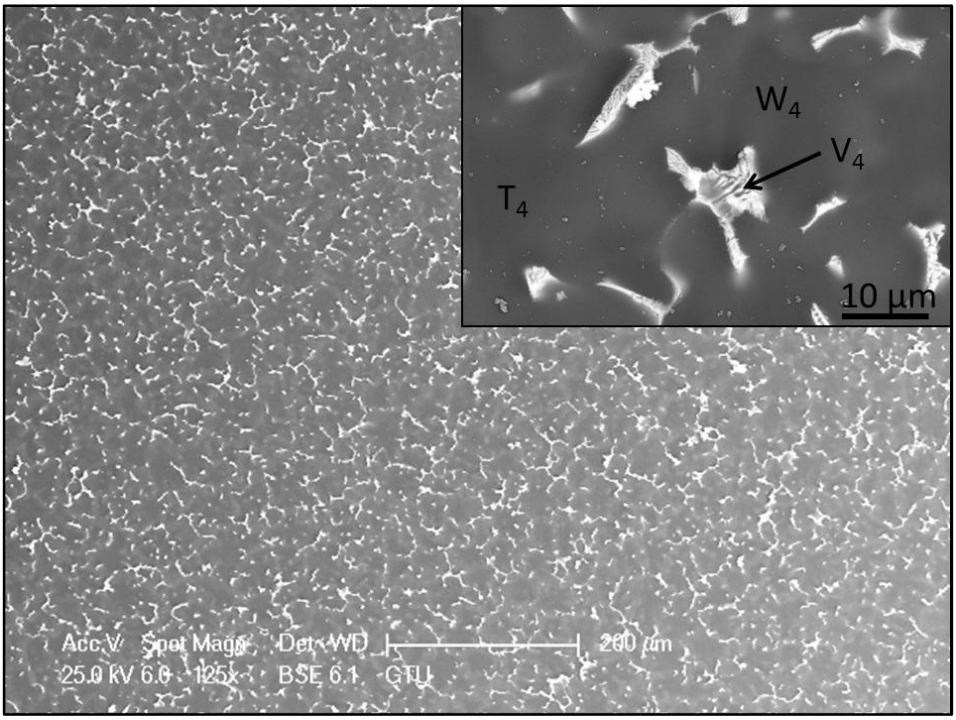
ağ gibi oldukça yüksek miktarda ikincil Mg_7Zn_3 fazının varlığı gözlenmiştir (Şekil 5.57, V_{16}). SEM-EDS yöntemi ile yapılan elemental analizler XRD sonucunu doğrulamaktadır. Özellikle ayrışmış ötektik yapının gerçekleştiği Mg-8Zn, Mg-12Zn ve Mg-16Zn alaşımlarında ikincil faz bölgesi üzerinden yapılan noktasal elemental analizler, Mg_7Zn_3 stokiyometrisini doğrulamaktadır. Dolayısıyla hızlı soğutmanın etkisiyle katı faz dönüşümüne yeterli zaman tanınmadığı için oda sıcaklığında kararlı olan MgZn fazı yerine Mg_7Zn_3 fazı gözlenmektedir.

Tablo 5.3: Mg-Zn alaşımlarının SEM-EDS analiz sonuçları.

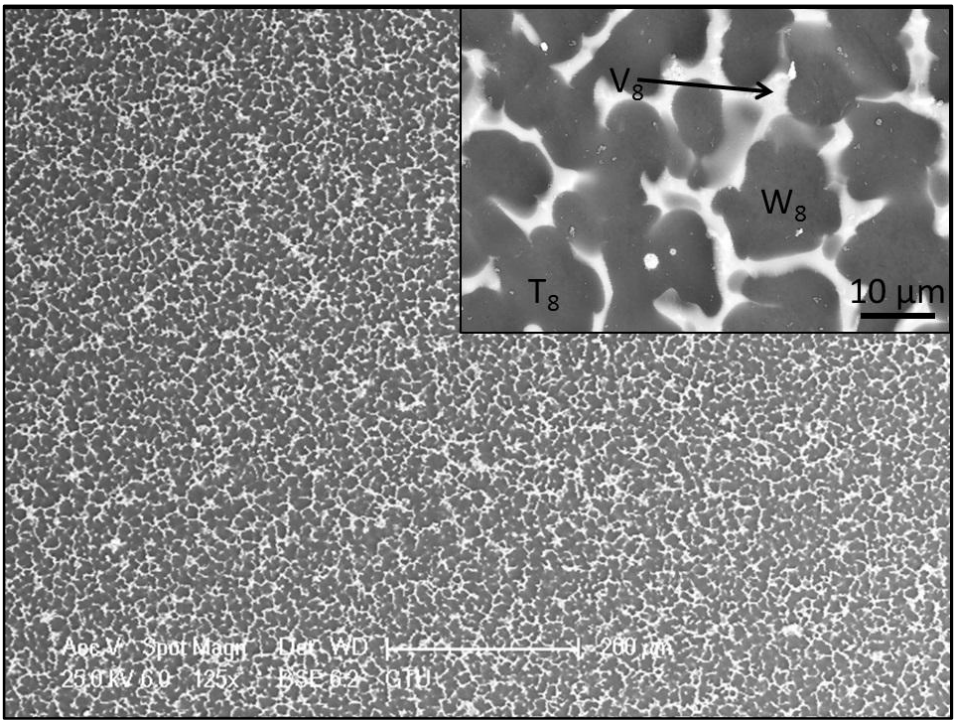
Noktalar	Mg-2Zn		Mg-4Zn		Mg-8Zn		Mg-12Zn		Mg-16Zn	
n:alaşım yüzdesi (% at.)	Mg	Zn	Mg	Zn	Mg	Zn	Mg	Zn	Mg	Zn
Genel	97,31	2,69	95,86	4,14	91,64	8,36	87,8	12,2	83,93	16,07
T_n	98,19	1,81	98,28	1,72	96,89	3,11	96,28	3,72	95,17	4,83
W_n	98,58	1,42	97,63	2,37	96,23	3,77	96,82	3,18	71,49	28,54
V_n	72,67	27,33	71,84	28,16	72,98	27,02	71,29	28,71	70,32	29,12



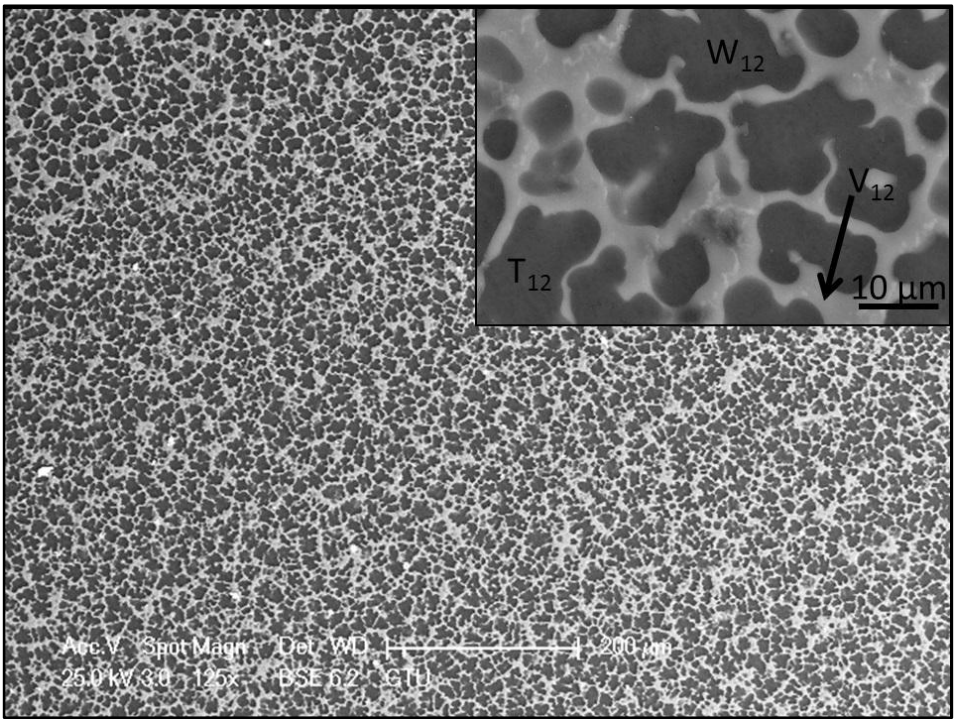
Şekil 5.53: Mg-2Zn alaşımının SEM görüntüsü ve SEM-EDS analizi yapılan noktalar.



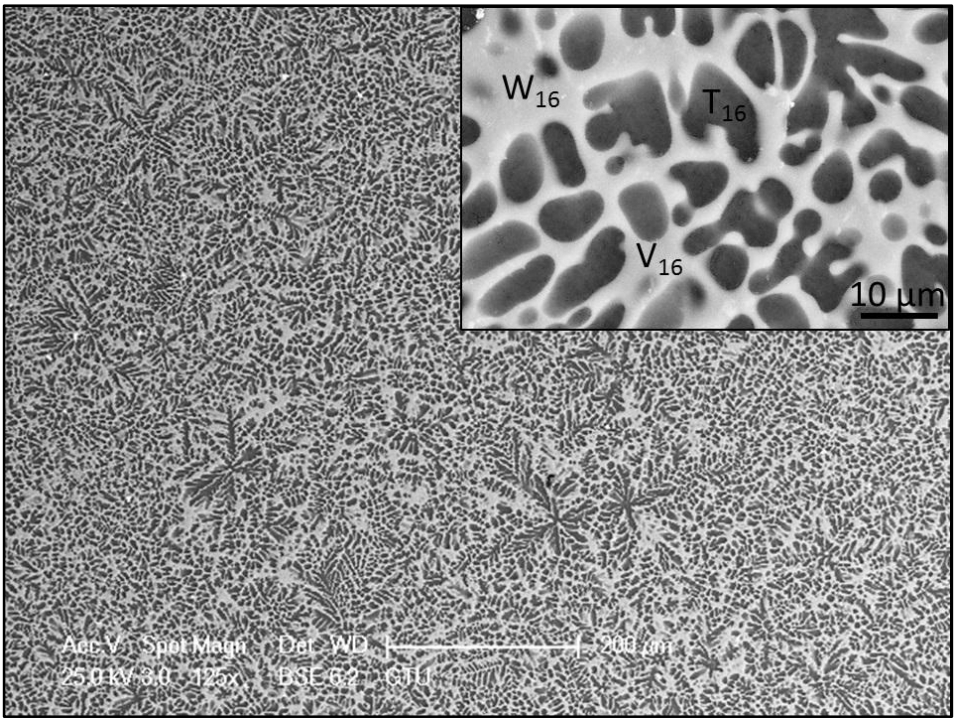
Şekil 5.54: Mg-4Zn alaşımının SEM görüntüsü ve SEM-EDS analizi yapılan noktalar.



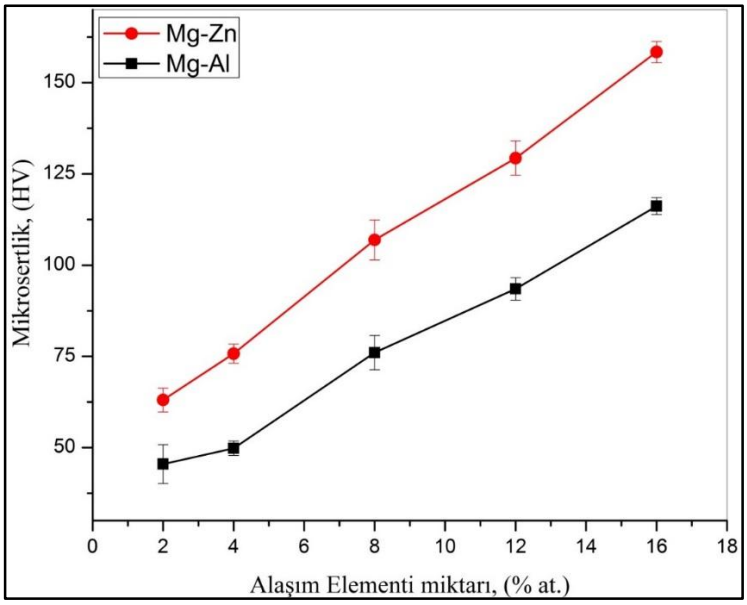
Şekil 5.55: Mg-8Zn alaşımının SEM görüntüsü ve SEM-EDS analizi yapılan noktalar.



Şekil 5.56: Mg-12Zn alaşımının SEM görüntüsü ve SEM-EDS analizi yapılan noktalar.



Şekil 5.57: Mg-16Zn alaşımının SEM görüntüsü ve SEM-EDS analizi yapılan noktalar.



Şekil 5.58: İkili Mg alaşımlarının artan ilave edilen Al ve Zn miktarına bağlı olarak mikrosertlik değerlerinin değişimi.

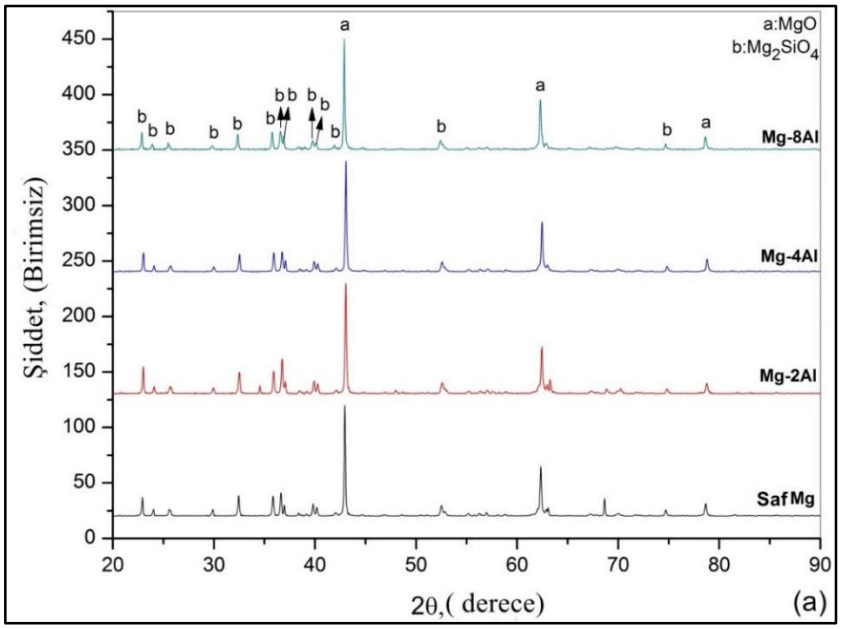
Şekil 5.58 ikili Mg alaşımlarına ilave edilen Al ve Zn miktarına göre mikrosertlik değerlerindeki değişimleri göstermektedir. Sertlik değerleri 100 g yük altında 5 sn bekletme süresiyle ölçülmüştür. Mikrosertlik grafiği incelendiğinde, artan alaşım elementi miktarıyla birlikte mikrosertlik değerlerinin arttığı tespit edilmiştir. En yüksek sertlik değeri ikili Mg-16Zn alaşımına aitken (158 ± 3 HV), en düşük mikrosertlik değeri ikili Mg-2Al alaşımında gözlenmiştir (45 ± 5 HV). Alaşım elementi miktarının artmasıyla birlikte ikincil intermetalik faz miktarları da arttığı için mikrosertlik değerleri artmaktadır. Mg-Zn alaşımları içerisindeki Zn'nin çözünürlüğü, Mg içerisindeki Al'nin çözünürlüğüne göre daha düşük olduğu için, ikincil intermetalik faz miktarı Mg-Zn alaşımları içerisinde Mg-Al alaşımlarına göre daha fazla olmaktadır. Aynı zamanda Mg-16Al ve Mg-16Zn alaşımlarında, 5 gr yük ve 5 sn bekletme süresiyle yapılan sertlik ölçümlerinde, Mg_7Zn_3 fazının sertliği 288 ± 22 HV olarak ölçülürken $Mg_{17}Al_{12}$ fazının sertliği 190 HV ± 20 HV olarak ölçülmüştür. Dolayısıyla Mg-Zn alaşımlarında hem intermetalik faz miktarının yüksek olması ve hem de Mg_7Zn_3 fazının mikrosertlik değerinin $Mg_{17}Al_{12}$ fazından yüksek olması, ikili Mg-Zn alaşımlarının sertlik değerlerinin ikili Mg-Al alaşımlarından daha yüksek olmasına sebep olmuştur.

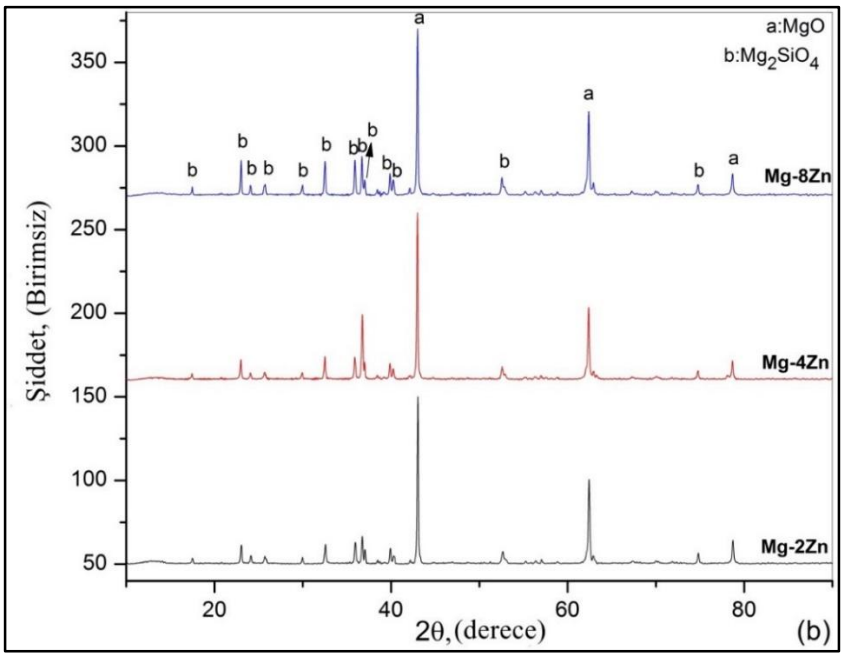
5.3. İkili Alaşımların PEO ile Kaplanması

Tez çalışmasının bu kısmında, ikili Mg-Al ve Mg-Zn alaşımları E3 elektroliti içerisinde 60 dk ve 120 dk süreyle PEO yöntemi ile kaplanmıştır. Kronolojik sıra olarak ilk önce 120 dk süre ile kaplanarak numuneler üretilmiştir. Mg-2Al, Mg-4Al, Mg-8Al, Mg-2Zn, Mg-4Zn ve Mg-8Zn alaşımları 120 dk süreyle kaplanmıştır. Daha önce belirtildiği gibi Mg-12Al, Mg-12Zn, Mg-16Al ve Mg-16Zn alaşımları 120 dk süreyle kaplanamamaktadır. Çünkü alaşım elementlerinin artmasıyla birlikte ikincil intermetalik fazların çok fazla artması, belirli bir süreden sonra pasivasyonu bozmakta ve kaplamaların yüzeyden dökülmesine sebep olmaktadır. Dolayısıyla alaşım elementi ilavesini tam olarak belirleyebilmek için 60 dk süreyle tüm ikili alaşımlar E3 elektroliti içerisinde kaplanmıştır. Bu öncelikle 120 dk kaplanmış alaşımlara ait sonuçlar verilerek irdelenmiştir. Daha sonra E3 elektroliti içerisinde 60 dk süreyle kaplanan tüm Mg-Al ve Mg-Zn alaşımları kaplanarak bu kaplamalara ait sonuçlar verilerek irdelenmiştir.

5.3.1. 120 dk Süreyle Kaplanmış İkili Mg Alaşımları

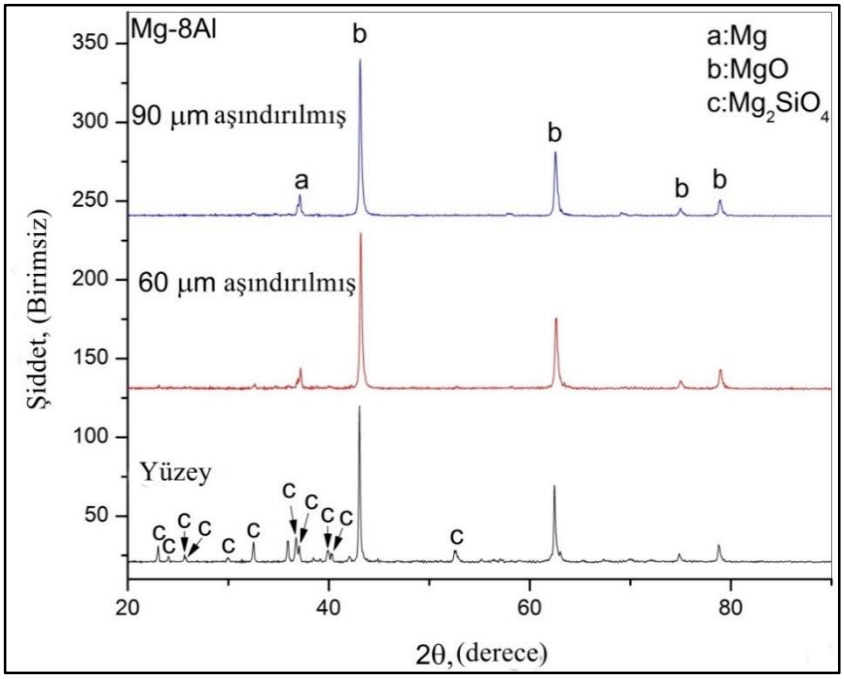
Şekil 5.59'de E3 elektroliti içerisinde 120 dk süreyle PEO ile kaplanan ikili Mg-Al, ikili Mg-Zn alaşımlarının ve PEO ile kaplanan saf Mg üzerinde oluşan kaplamaların yüzey XRD spektrumları verilmiştir.



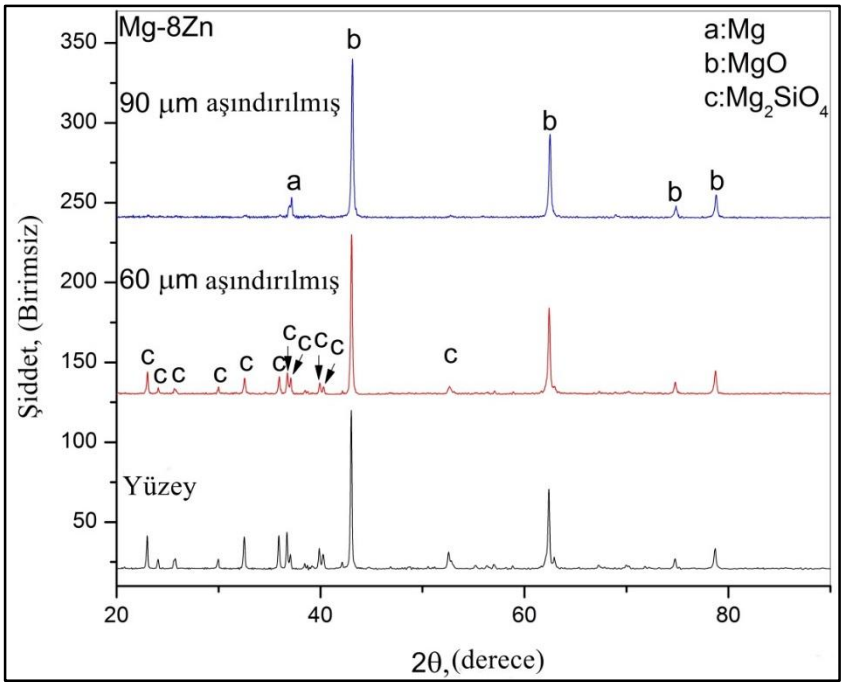


Şekil 5.59: E3 elektroliti içerisinde 120 dk kaplanmış saf Mg, Mg-Al ve Mg-Zn alaşımları üzerinde oluşan kaplamaların XRD spektrumu a) Mg-Al ve saf Mg, b) Mg-Zn.

XRD spektrumları incelendiğinde Mg-Al ve Mg-Zn alaşımlarının üzerinde oluşan kaplamaların hepsinde MgO ve Mg_2SiO_4 fazı oluştuğu tespit edilmiştir. Artan alaşım elementi miktarıyla birlikte bu fazların birbirleriyle olan oranlarında herhangi biri değişme olmadığı görülmektedir. Ayrıca artan alaşım elementi miktarıyla birlikte alaşım elementlerini de içeren başka bir faz bulunmamaktadır. Ayrıca, XRD grafiğindeki pik şiddetleri incelenerek ana ve baskın olan fazın MgO fazı olduğu görülmektedir. Bu durum sürenin artmasıyla birlikte, derin B tipi deşarjların daha fazla oluşmasından dolayı MgO fazının miktarını arttırmaktadır [57, 59, 60, 65, 128]. Bu durum E3 elektroliti kullanılarak 120 dk süreyle saf Mg altlık üzerinde üretilen kaplamalar üretilen kaplamalar kısmında detaylı olarak bahsedilmiştir. Dolayısıyla, elektrolit bileşenlerince zengin Mg_2SiO_4 fazı dış bölgede MgO fazı iç bölgede oluşmaktadır. Yüzeyden yapılan XRD analizlerine ek olarak, Mg-Al ve Mg-Zn alaşımları üzerinde oluşturulan kaplamalarda, Al ve Zn içeren oksit esaslı farklı fazlar oluşup oluşmadığını tespit etmek amacıyla, Mg-8Al ve Mg-8Zn alaşımları üzerinde oluşan kaplamalar kazınarak her kazıma işleminden sonra aşındırılan yüzeyden XRD analizi yapılmıştır ve elde edilen XRD spektrumları Şekil 5.60 ve Şekil 5.61'de verilmiştir.



Şekil 5.60: E3 elektroliti içerisinde 120 dk kaplanmış Mg-8Al alaşımı üzerinde oluşan kaplamanın kazımalı XRD spektrumu.



Şekil 5.61: E3 elektroliti içerisinde 120 dk kaplanmış Mg-8Zn alaşımı üzerinde oluşan kaplamanın kazımalı XRD spektrumu.

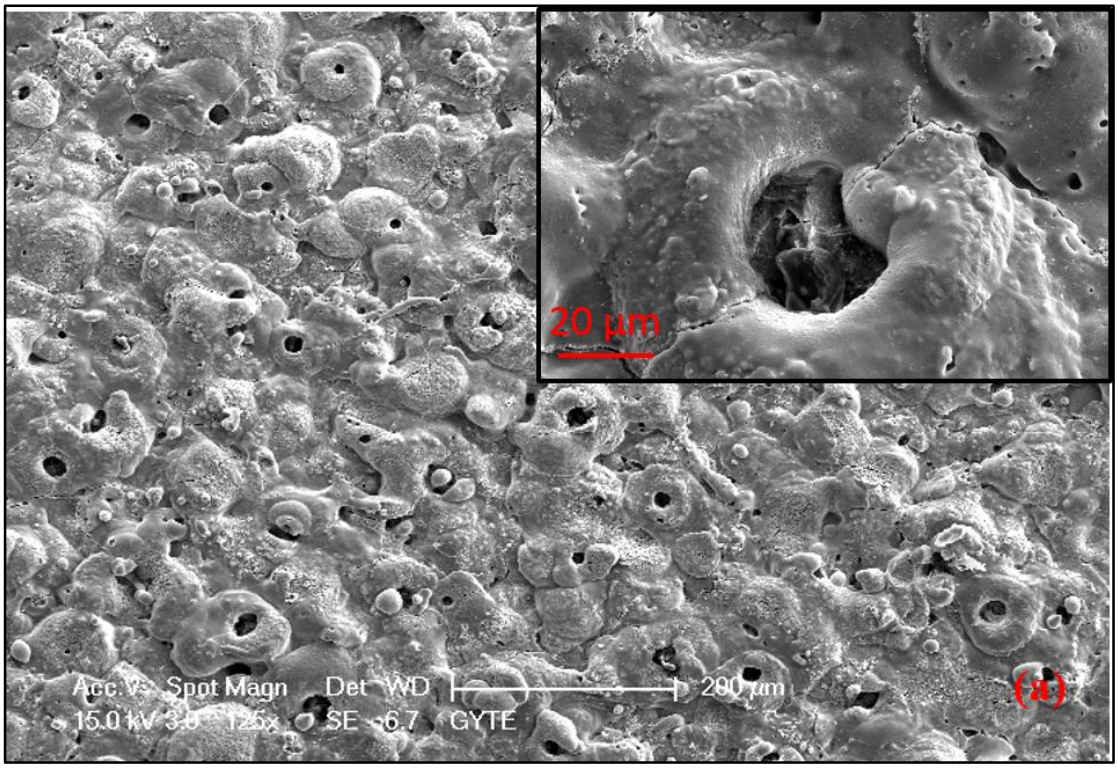
Kazımalı XRD analizleri incelendiğinde, Mg_2SiO_4 fazı yüzeyden tamamen giderilmiş olup, iç bölgede sadece MgO fazı kaldığı görülmektedir. Bu bulgu, daha

önce de belirtildiği gibi E3 eletroliti içerisinde oluşan kaplamaların dış bölgesinde Mg_2SiO_4 fazının sadece yüzeyde olduğu ve iç bölgede sadece MgO fazının bulunduuğu tezini doğrulamaktadır. Ayrıca bu fazlara ek olarak kaplamaların kazınması sonucunda ikili Mg alaşımlarına ait (altlık) piklerde gözlenmiştir. Dolayısıyla kazıma sonrasında oksit faz olarak sadece MgO fazının görülmesi ve altlık Mg alaşımlarına ait piklerin gözlenmesi kaplama içerisinde başka oksit esaslı bir fazın olmadığını göstermektedir. PEO ile kaplanmış Mg-Al ve saf Mg'nin ait yüzey SEM görüntüleri ve SEM-EDS yapılmış noktalar Şekil 5.62, Şekil 5.63, Şekil 5.64 ve Şekil 5.65'te verilmiştir. Bu kaplama yüzeylerinin belirli noktalarından SEM-EDS ile elde edilen elementel analiz sonuçları Tablo 5.4'te verilmiştir. Yüzey SEM görüntüleri incelendiğinde PEO işlemi ile tipik olarak elde edilmiş krater-tipi yapılar, gözenekler ve kaba parçacıklar, çatlaklar ve göreceli olarak pürüzsüz yüzeyler göze çarpmaktadır. Bu krater tipi yapılar prosesin açıklanması kısmında bahsedilen deşarj kanallarıdır [63]. PEO yöntemi ile kaplanmış Mg-Al alaşımlarının yüzeyleri incelendiğinde, alaşımlar içerisindeki Al miktarının artması, yüzeylerin daha kaba bir hale gelmesine ve deşarj kanallarının boyut dağılımı boyutları homojen olmayan bir hale gelmesine sebep olmuştur. Al miktarının artmasıyla birlikte, özellikle Mg-4Al ve Mg-8Al alaşımlarının yüzeyinde, etrafında çok fazla malzeme birikimi olan kaba deşarj kanalları gözlenmektedir ve kaplama yüzeyi daha kaba bir hale gelmektedir. Khasalev yaptığı bir çalışmada, Al miktarının artmasıyla birlikte kaplamanın dielektrik bozunma voltajının arttığını gözlemlemiştir [111]. Aynı çalışmada $Mg_{17}Al_{12}$ fazının dielektrik bozunma voltajının, α-Mg fazına göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca düşük anodizasyon voltajlarında (100V) $Mg_{17}Al_{12}$ fazından oluşan bölgelerin anodize olmadığı ve çıplak gözüktüğü rapor edilmiştir [111]. Bu tez çalışmasında Al miktarının artmasıyla birlikte hem katı eriyik olarak daha fazla Al Mg içerisinde çözünmekte, hem de daha fazla ikincil intermetalik $Mg_{17}Al_{12}$ fazı oluşmaktadır. Dolayısıyla, yüzeyde oluşan oksit filmi kırmak için daha fazla elektrik alan gerekmektedir ve şiddetli gerçekleşen deşarj olayları yüzeyin kaba bir morfolojiye sahip olmasına sebep olmaktadır. Deşarj kanalları etrafında ve yüzeyde tespit edilen çatlaklar, yüksek basınç (100 MPa) ve sıcaklığın ($\approx 10^4$ K) etkisiyle deşarj kanallarından yüzeye saçılan ergiyik malzemenin soğuk elektrolitle karşılaşması sonucunda ani olarak soğumasından ve dolayısıyla yüzeyde gerçekleşen termal şok olaylarından kaynaklanmaktadır [113]. Benzer bir şekilde göreceli olarak pürüzsüz yerler artan Al miktarıyla azalmış ve deşarj kanalları

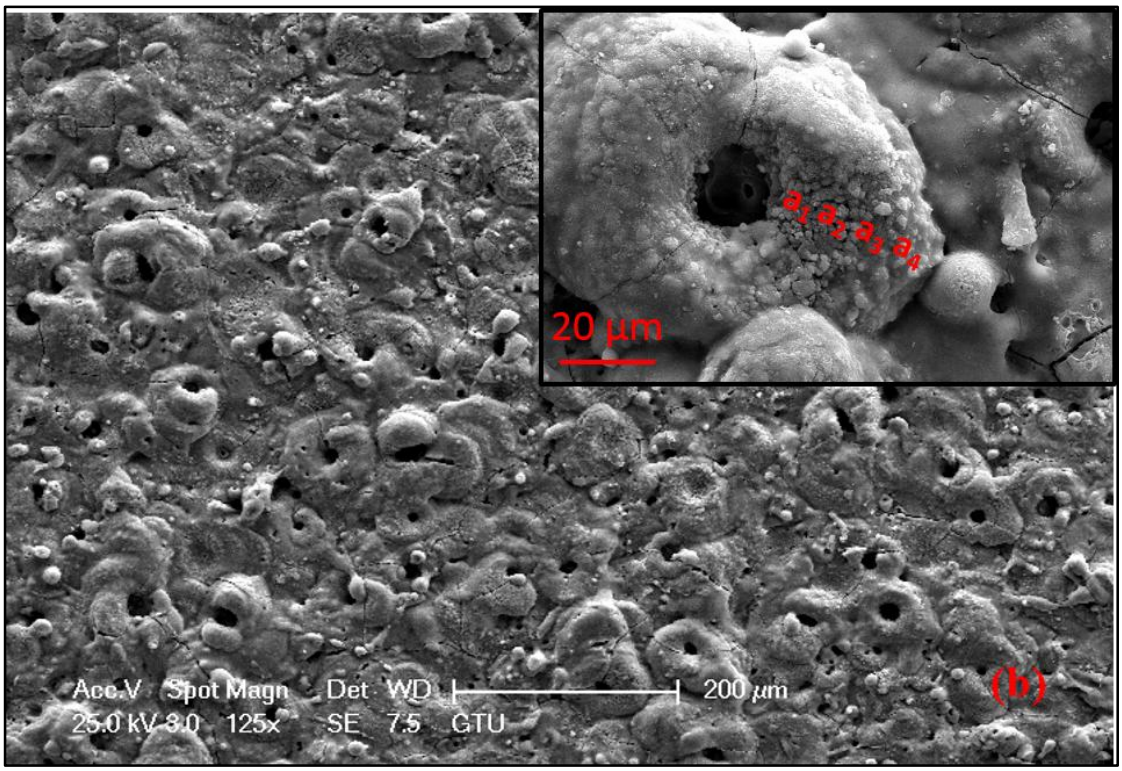
etrafında daha fazla birikme meydana gelmiştir. Yüzey SEM-EDS sonuçları incelendiğinde, alaşımlar içerisinde Al miktarının artmasıyla birlikte, yüzeyde oluşturulan kaplamaların yüzeyinde daha fazla miktarda Al tespit edilmiş bu da kaplamanın dielektrik bozunma sabitinin artmasına neden olmuştur.

Tablo 5.4: E3 elektroliti içerisinde 120 dk kaplanmış ikili Mg-Al ve Mg-Zn alaşımları üzerinde oluşan kaplamaların yüzey EDS analiz sonuçları.

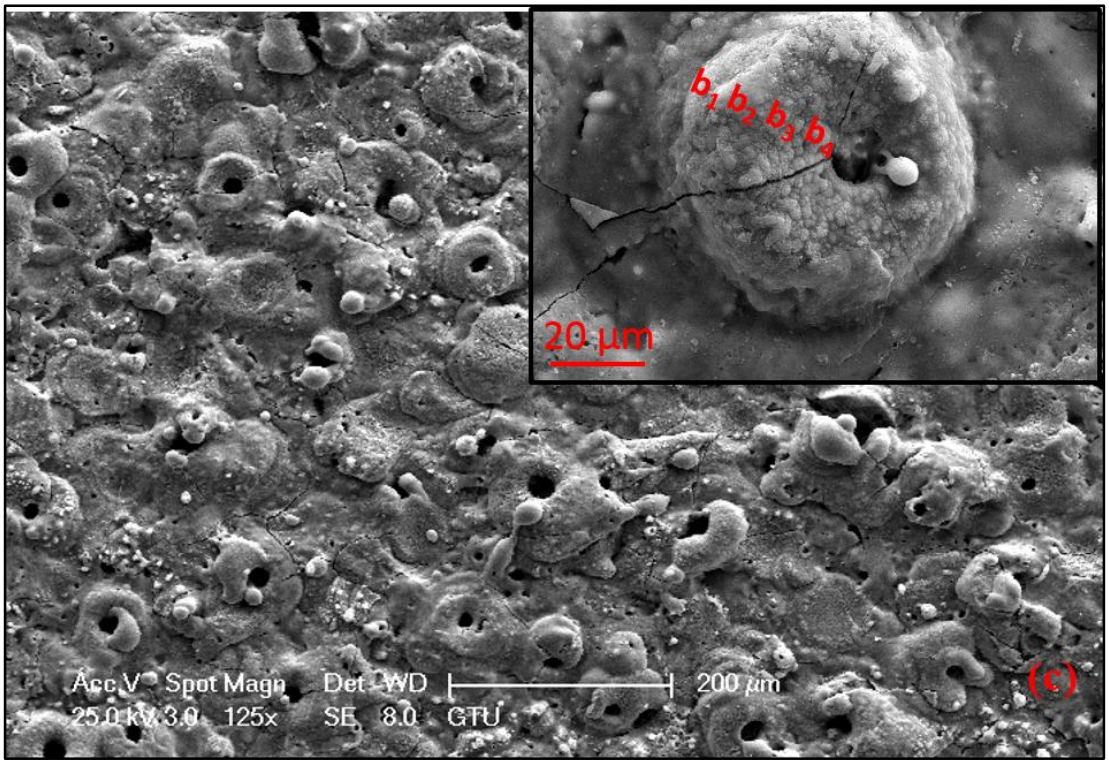
	Mg-2Al (a) (%at.)				**Mg-4Al (b) (%at.)**				**Mg-8Al (c) (%at.)**			
	Mg	**Al**	**Si**	**O**	**Mg**	**Al**	**Si**	**O**	**Mg**	**Al**	**Si**	**O**
1	37,2	1,6	12,8	54,4	43,6	3,5	11,4	41,3	40,2	7,3	17,1	35,2
2	37,5	1,7	10,2	50,4	41,5	3,0	9,8	45,6	40,7	5,7	12,4	41,1
3	38,8	1,6	11,2	48,2	48,9	3,3	10,8	36,8	39,5	5,5	12,1	42,8
4	47,5	2,2	14,4	36,0	36,2	2,8	14,7	46,1	39,7	5,6	11,3	43,3
	Mg-2Zn (d) (%at.)				**Mg-4Zn (e) (%at.)**				**Mg-8Zn (f) (%at.)**			
	Mg	**Zn**	**Si**	**O**	**Mg**	**Zn**	**Si**	**O**	**Mg**	**Zn**	**Si**	**O**
1	46,0	0,5	13,3	40,0	37,0	0,2	14,5	48,3	37,0	1,5	23,1	36,6
2	50,1	0,4	9,5	39,8	41,1	0,3	12,1	46,5	47,4	0,6	15,5	36,3
3	44,2	0,6	10,4	45,1	46,0	0,3	9,9	43,7	45,8	0,2	10,6	43,2
4	43,5	0,1	9,2	54,3	53,5	0,4	11,0	34,8	38,6	0,2	11,4	49,8



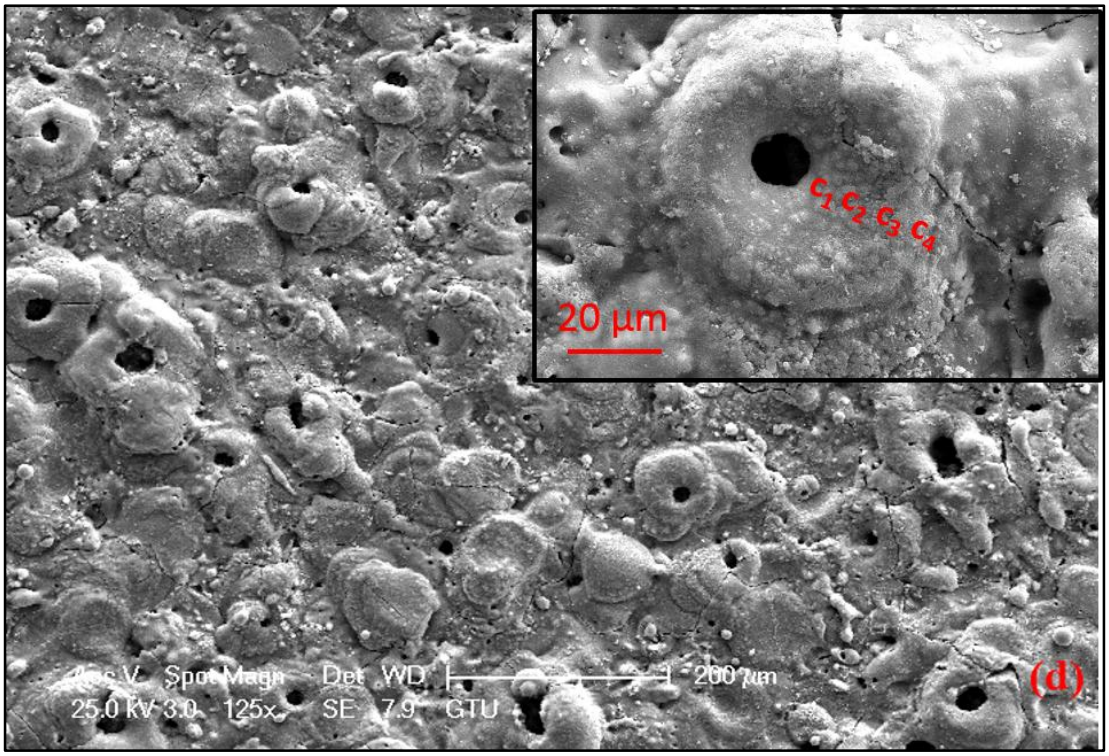
Şekil 5.62: E3 elektroliti içerisinde 120 dk süreyle kaplanmış saf Mg üzerinde oluşan kaplamanın yüzey SEM görüntüsü.



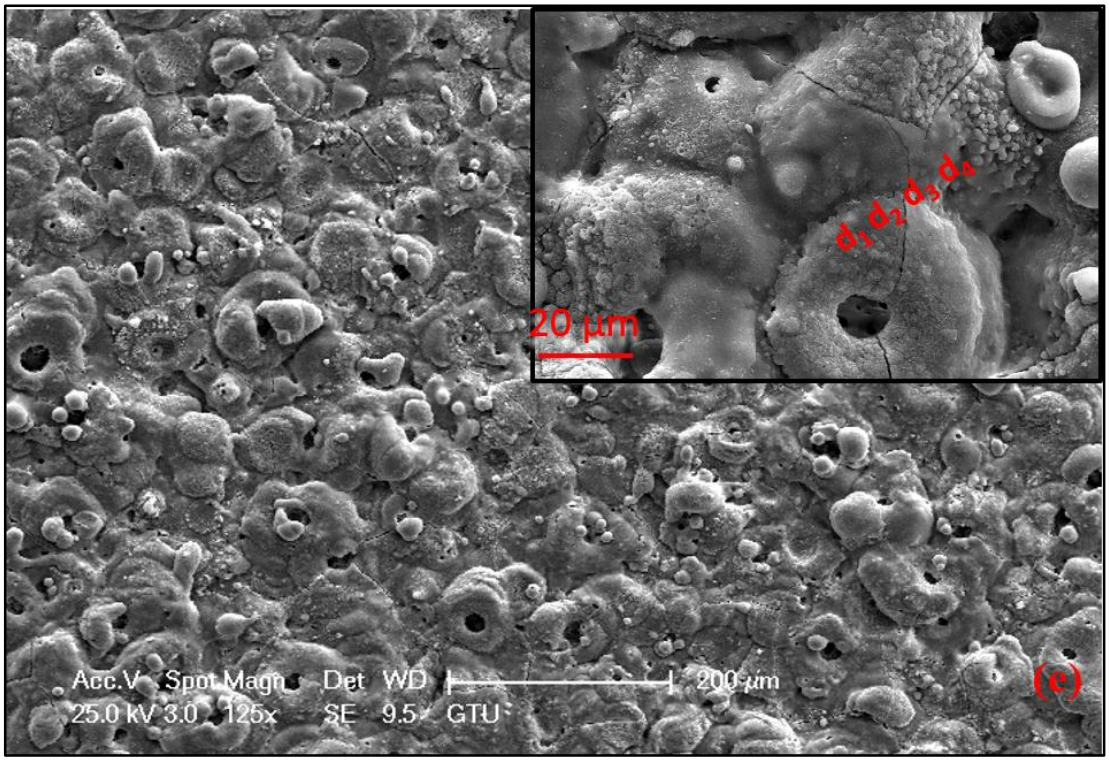
Şekil 5.63: E3 elektroliti içerisinde 120 dk kaplanmış Mg-2Al alaşımı üzerinde oluşan kaplamanın yüzey SEM görüntüsü ve SEM-EDS analizi yapılan noktalar.



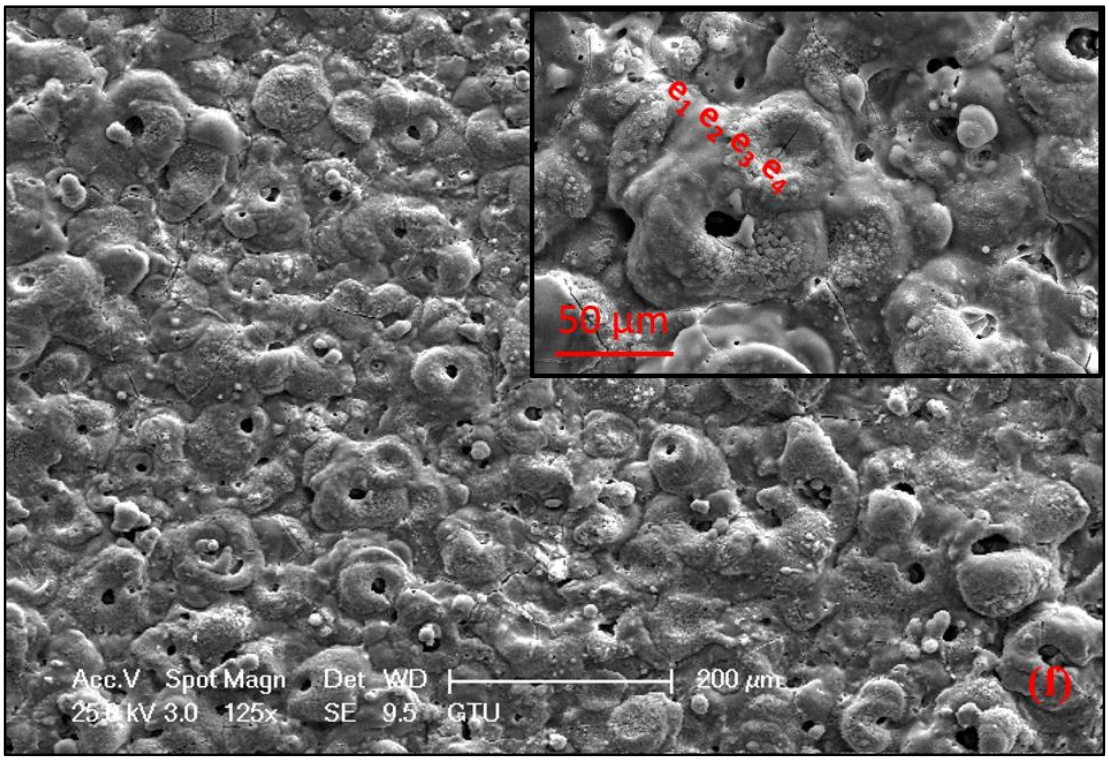
Şekil 5.64: E3 elektroliti içerisinde 120 dk kaplanmış Mg-4Al alaşımı üzerinde oluşan kaplamanın yüzey SEM görüntüsü ve SEM-EDS analizi yapılan noktalar.



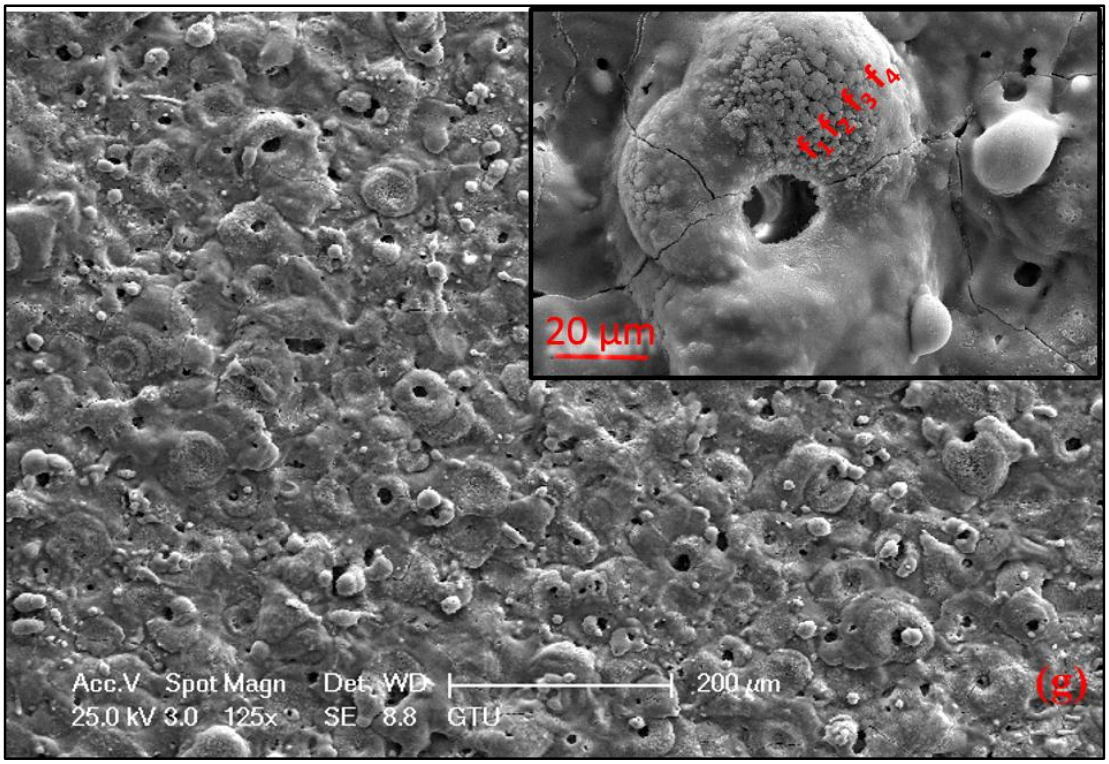
Şekil 5.65: E3 elektroliti içerisinde 120 dk kaplanmış Mg-8Al alaşımı üzerinde oluşan kaplamanın yüzey SEM görüntüsü ve SEM-EDS analizi yapılan noktalar.



Şekil 5.66: E3 elektroliti içerisinde 120 dk kaplanmış Mg-2Zn alaşımı üzerinde oluşan kaplamanın yüzey SEM görüntüsü ve SEM-EDS analizi yapılan noktalar.



Şekil 5.67: E3 elektroliti içerisinde 120 dk kaplanmış Mg-4Zn alaşımı üzerinde oluşan kaplamanın yüzey SEM görüntüsü ve SEM-EDS analizi yapılan noktalar.



Şekil 5.68: E3 elektroliti içerisinde 120 dk kaplanmış Mg-8Zn alaşımı üzerinde oluşan kaplamanın yüzey SEM görüntüsü ve SEM-EDS analizi yapılan noktalar.

PEO ile kaplanmış Mg-Zn yüzey SEM görüntüleri ve SEM-EDS yapılmış noktalar Şekil 5.62, Şekil 5.63, Şekil 5.64, Şekil 5.65'te verilmiştir.

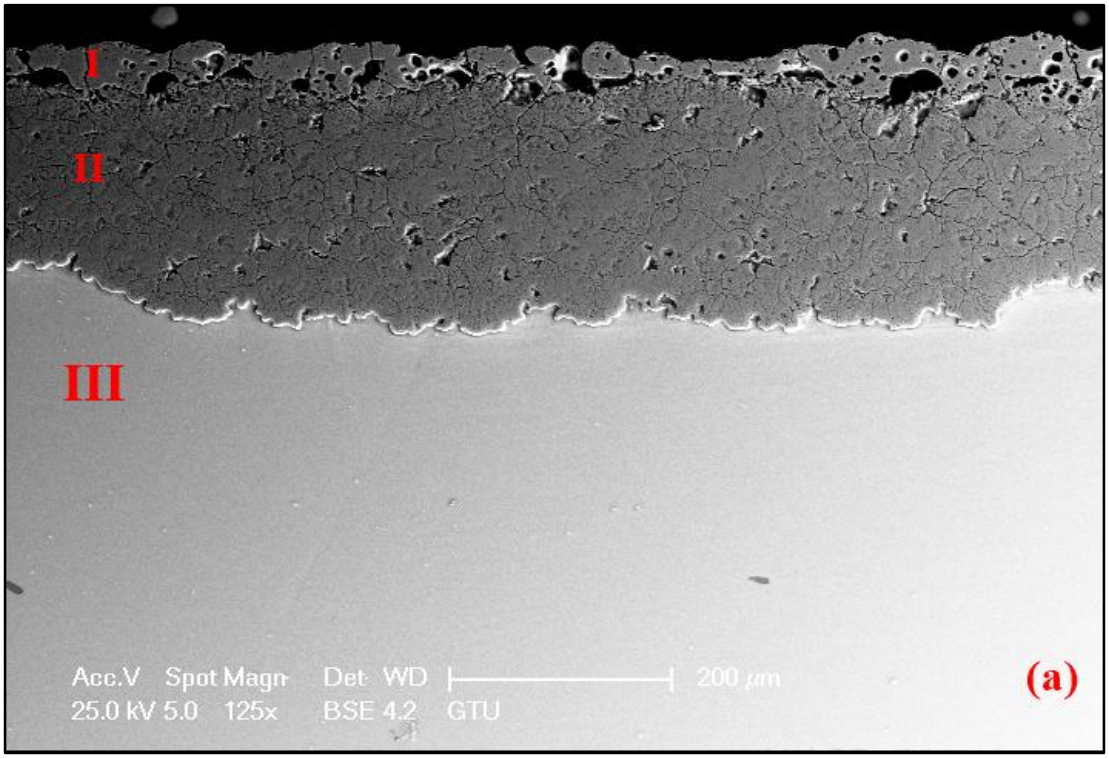
Bu görüntüler incelendiğinde, Mg-Al alaşımlarının tersine bir etki görüldüğü tespit edilmiştir. Yani, aş'nin yaptığı etkinin tersine olarak altlıktaki Zn miktarının artmasıyla birlikte yüzeyde deşarj kanallarının boyutları küçülmüş ve deşarj kanalları etrafında daha az malzeme birikimi meydana gelmiştir. Ayrıca yüzeyler daha pürüzsüz bir hale gelmiş, fakat deşarj kanallarının sayısında çok fazla bir değişme meydana gelmemiştir. Bu durum Zn miktarının artmasıyla birlikte oluşan ikincil Mg_7Zn_3 intermetalik fazının $Mg_{17}Al_{12}$ intermetalik fazına ve saf Mg'ye kıyasla üzerinde pasif oksit bir film oluşmamasından kaynaklanmaktadır. Literatürde, Arrabal'ın yaptığı çalışmada, Zn içeren Mg alaşımı üzerinde oluşturulan kaplamaların kesit SEM görüntüleri incelendiğinde, kesit içerisinde kaplanmamış ve çıplak olarak bulunan Mg_7Zn_3 intermetalik fazın olduğu bölgeler raporlanmıştır [95]. Bu intermetalik faz bölgelerinin kaplanmamış olarak kesit içerisinde bulunması, bu intermetalik faz bölgeleri üzerinde pasif bir oksit film tabakasının oluşmadığını göstermektedir. Dolayısıyla bu durumda artan Zn mktarıyla birlikte Mg-Zn alaşımları üzerinde pasif bir oksit film tabakası oluşturmak oldukça zordur. Çünkü

oluşan Mg_7Zn_3 fazı oksidasyona dirençli kararlı bir fazdır. Dolayısıyla kıvılcım oluşumu Mg-Al alaşımlarına göre daha zor olduğu için, oluşan kaplamalar daha pürüzsüz ve daha küçük boyutlu deşarj kanallarına sahiptir.

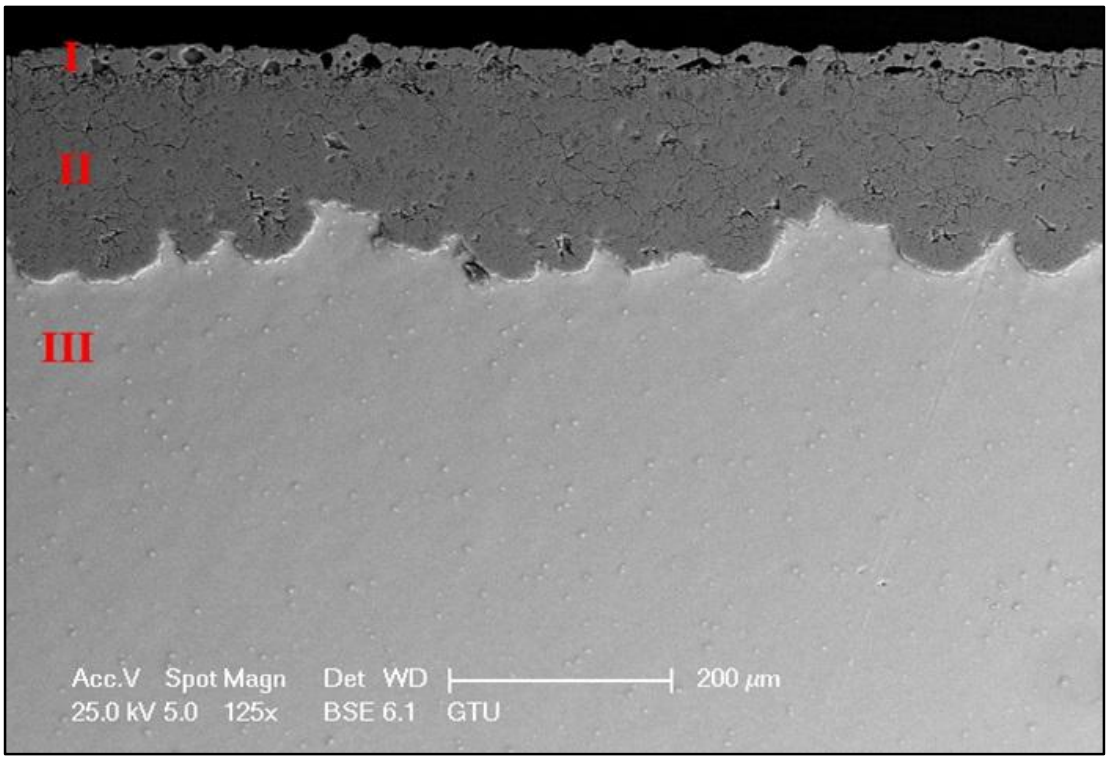
Ayrıca SEM-EDS analizlerine göre Zn içeriği yüzeyde oldukça azdır. Çünkü ikili Mg-Zn faz diyagramı incelendiğinde, Mg içerisinde Zn oldukça az çözünmektedir [128]. Ayrıca Mg_7Zn_3 intermetalik fazının Arrabal ve diğerlerinin çalışmasında görüldüğü gibi, oksidasyona tam olarak uğramadan kaplama içerisinde yer aldığı net bir şekilde görülmektedir [128].

PEO ile kaplanmış Mg-Al ve Mg-Zn alaşımlarının ve saf Mg'nin kesit SEM görüntüleri Şekil 5.69, Şekil 5.70, Şekil 5.71, Şekil 5.72, Şekil 5.73, Şekil 5.74 ve Şekil 5.75'te verilmiştir. Kesit SEM görüntüleri incelendiğinde altlıklar (III) üzerinde oluşan PEO kaplamaların genel olarak 2 bölgeden oluştuğu görülmektedir. Bu bölgeler; I) içerisinde çok fazla kusur (gözenek ve çatlak gibi) içeren gevşek dış bölge, II) göreceli olarak daha az kusur içeren yoğun ve sıkı iç bölgeden oluşmaktadır. Bu tabakalar Mg'nin PEO prosesi ile kaplanması sırasında gözüken tipik olarak tabakalardır. Artan Al miktarıyla birlikte kaplama kalınlığının azaldığı, altlık/kaplama arayüzeyinin dalgalı bir hale geldiği ve kaplama içerisinde çatlak miktarının azaldığı gözlenmektedir. Ayrıca, kaplamanın kesit karakterizasyonlarına hazırlanması sırasında kaplamanın bazı bölgelerinin döküldüğü gözlenmiştir. Bu durum özellikle E3 elektroliti içerisinde 120 dk süreyle Mg-8Al üzerinde oluşan kaplamalarda belirgindir. Ayrıca, kaplamalarda altlık içerisinde Al miktarının artmasıyla birlikte, kaplamaların daha yoğun bir morfolojide olduğu görülmektedir.

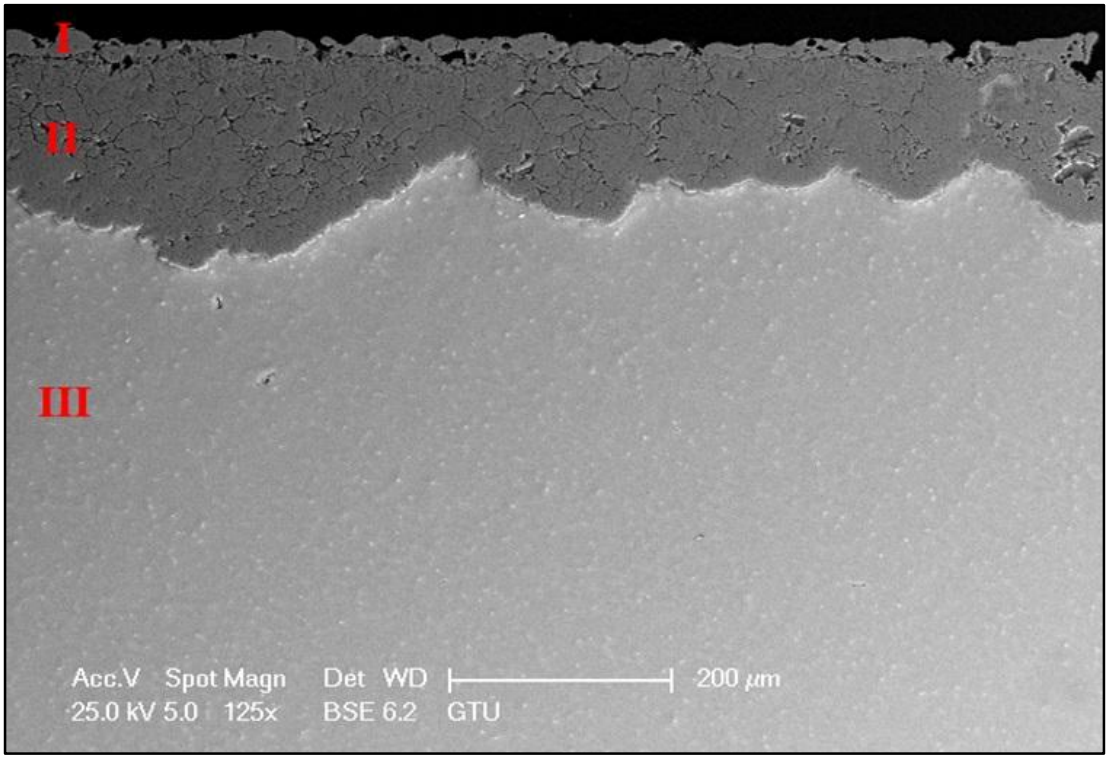
E3 elektroliti içerisinde 120 dk PEO ile kaplanmış Mg-Al alaşımlarının kesit SEM görüntüleri ve SEM-EDS analizi yapılan noktalar Şekil 5.76, Şekil 5.77, Şekil 5.78'de verilmiştir. Bu işaretlenmiş noktalardan SEM-EDS ile alınan elde edilen kimyasal analiz sonuçları Tablo 5.5'te verilmiştir. SEM görüntüleri ve SEM-EDS sonuçları beraber incelendiğinde, Al'nin, kaplamaların hem iç hem dış bölgeleri içerisine girdiği net bir şekilde görülmektedir. Al'nin en fazla iç bölgede kaplamanın koptuğu çukur şeklinde olan bölgelerde ve en az miktarda ise kaplama/altlık arayüzeyinde gözlemlenmiştir. Mg-Al alaşımları içerisindeki Al miktarının artmasıyla birlikte özellikle kaplamanın dış bölgesinde Al'nin arttığı net bir şekilde görülmektedir. Normalde $MgO-Al_2O_3$ faz diyagramı incelendiğinde oda sıcaklığında Al_2O_3, ikili faz diyagramında MgO içerisinde çözünmemektedir ve spinel $MgAl_2O_4$ fazı oluşmaktadır [135].



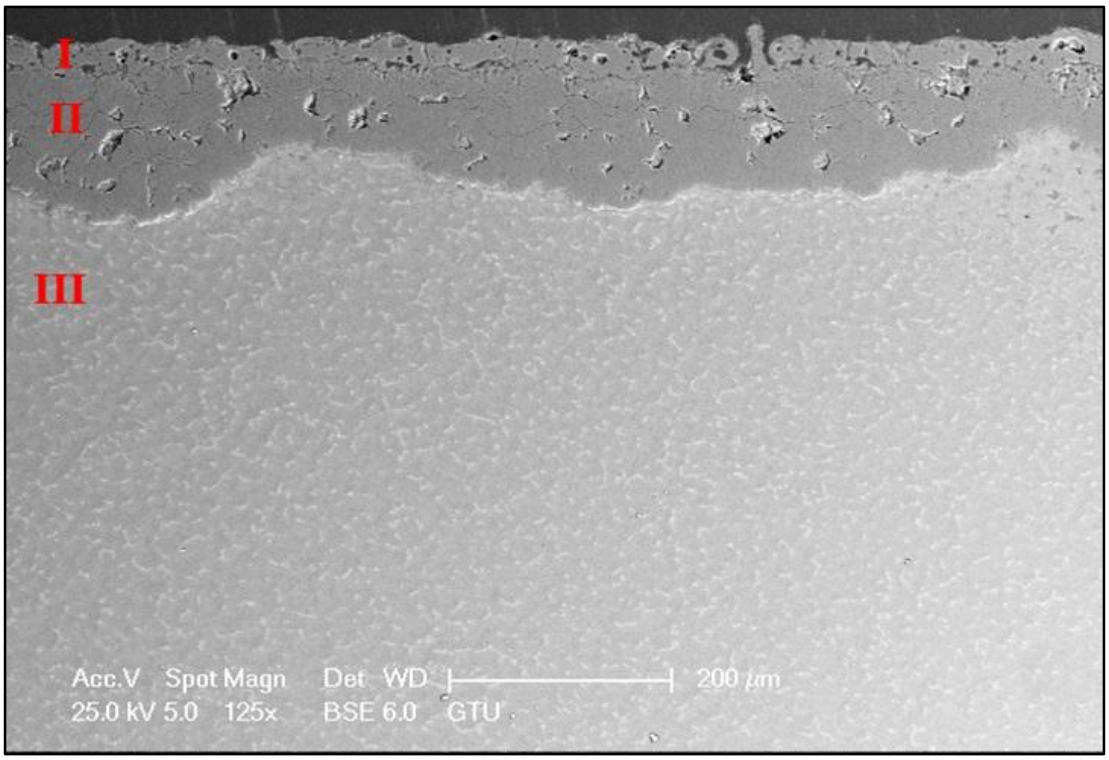
Şekil 5.69: E3 elektroliti içerisinde 120 dk kaplanmış saf Mg üzerinde oluşan kaplamanın kesit SEM görüntüsü.



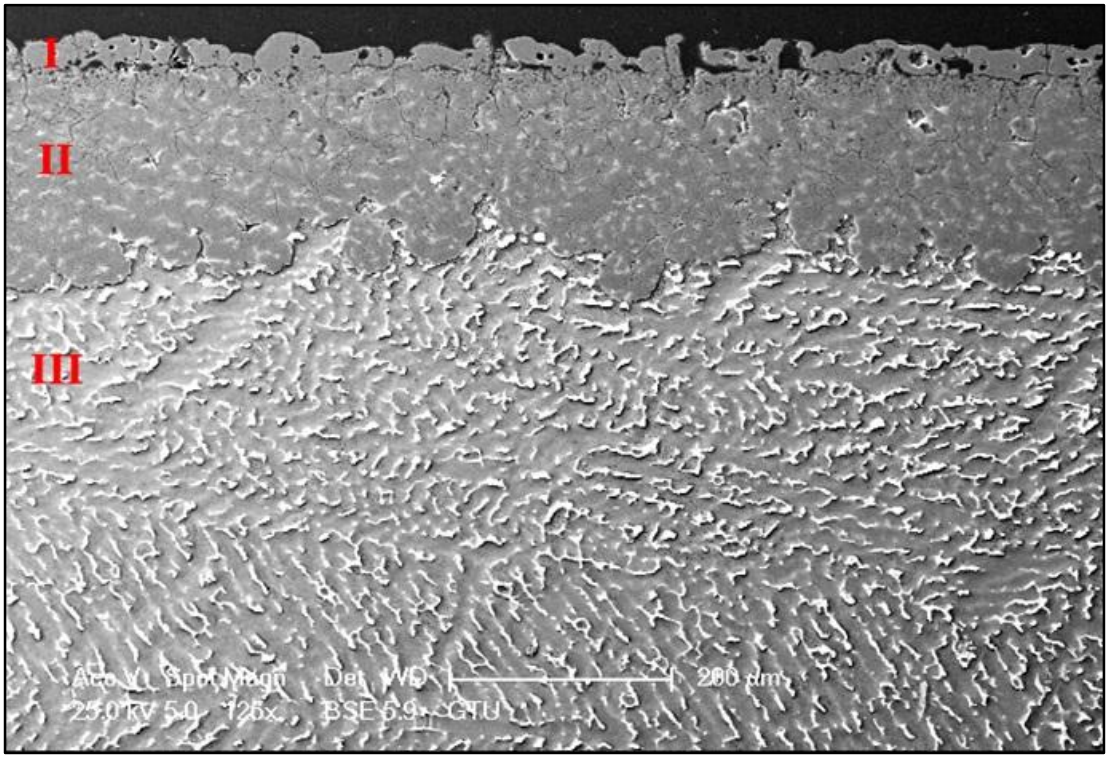
Şekil 5.70: E3 elektroliti içerisinde 120 dk kaplanmış Mg-2Al alaşımı üzerinde oluşan kaplamanın kesit SEM görüntüsü.



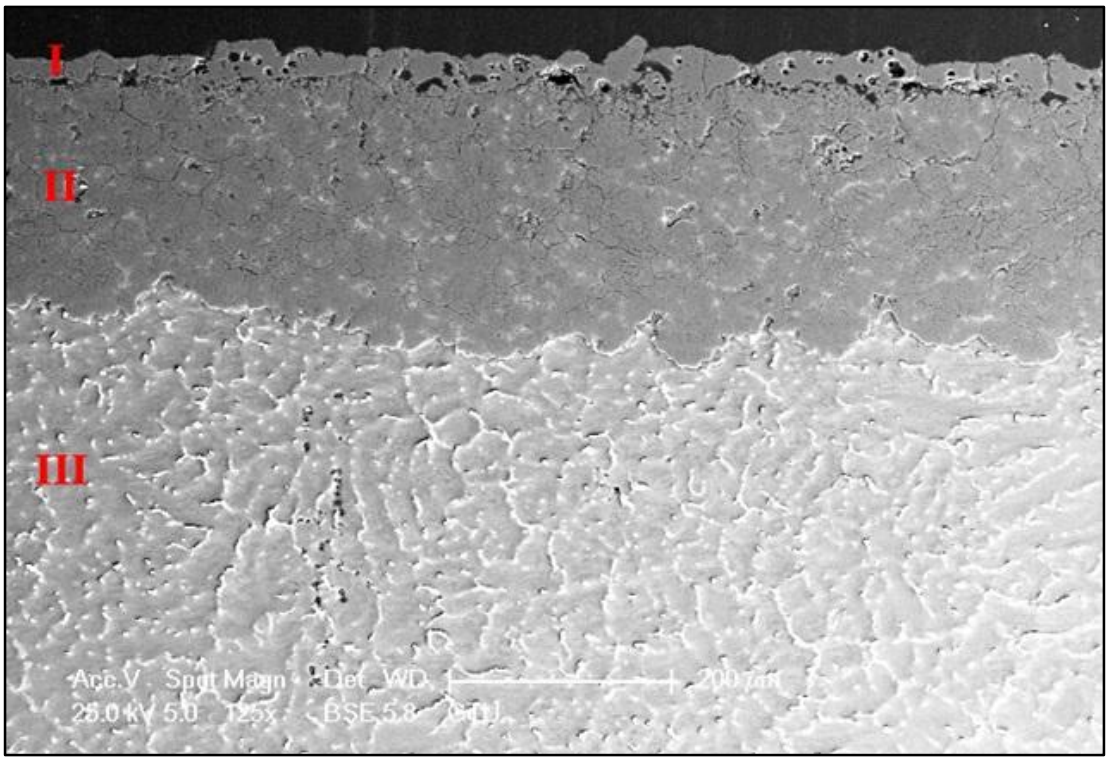
Şekil 5.71: E3 elektroliti içerisinde 120 dk kaplanmış Mg-4Al alaşımı üzerinde oluşan kaplamanın kesit SEM görüntüsü.



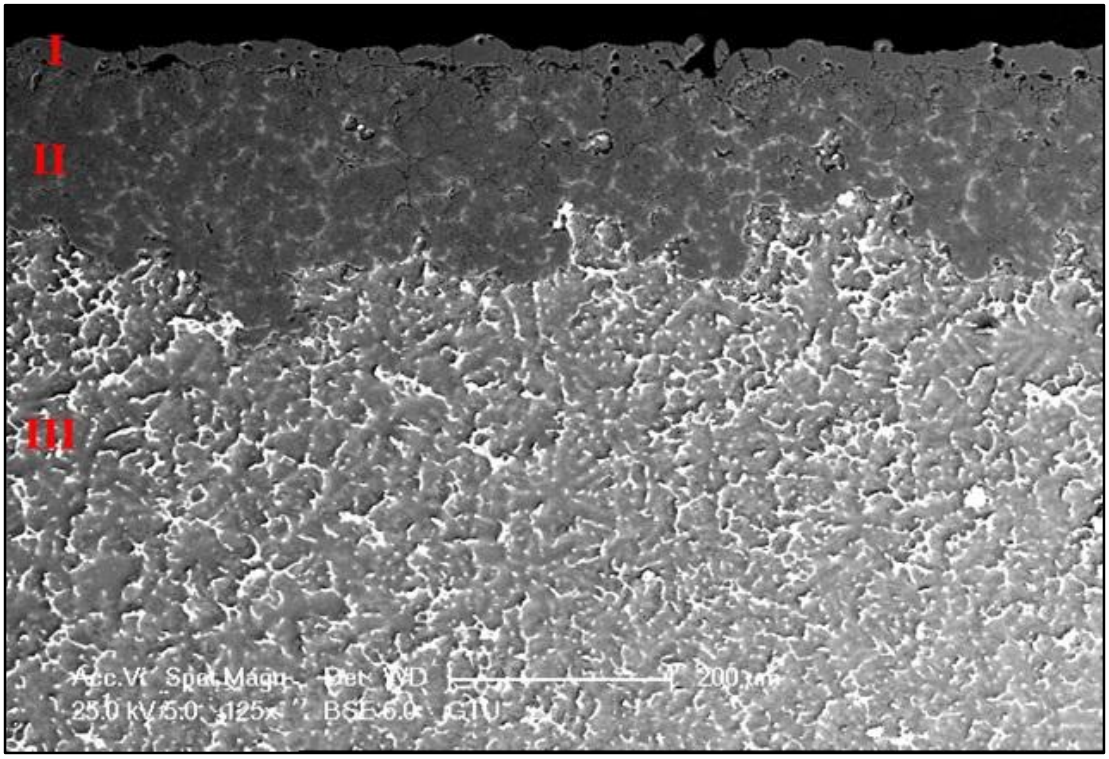
Şekil 5.72: E3 elektroliti içerisinde 120 dk kaplanmış Mg-8Al alaşımı üzerinde oluşan kaplamanın kesit SEM görüntüsü.



Şekil 5.73: E3 elektroliti içerisinde 120 dk kaplanmış Mg-2Zn alaşımı üzerinde oluşan kaplamanın kesit SEM görüntüsü.



Şekil 5.74: E3 elektroliti içerisinde 120 dk kaplanmış Mg-4Zn alaşımı üzerinde oluşan kaplamanın kesit SEM görüntüsü.



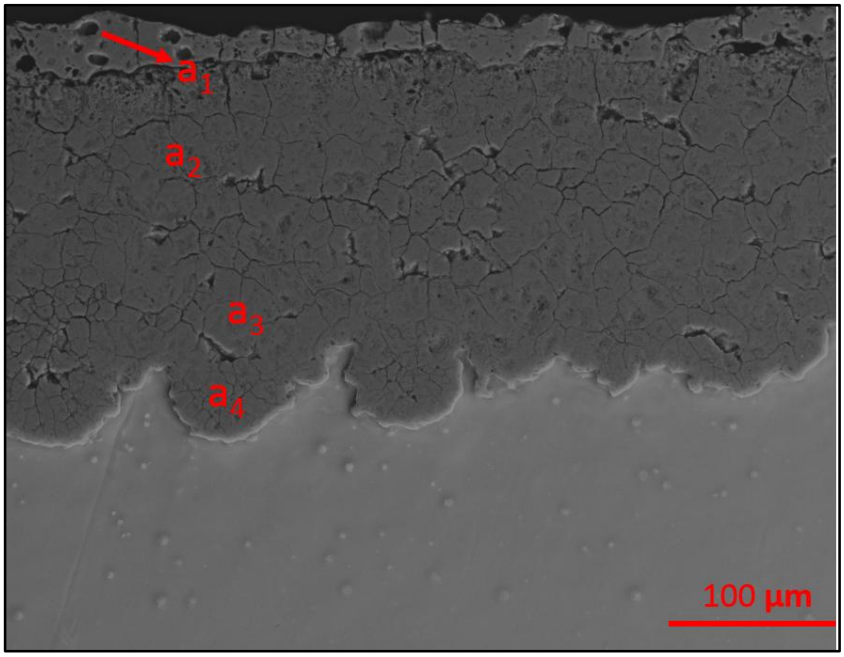
Şekil 5.75: E3 elektroliti içerisinde 120 dk kaplanmış Mg-8Zn alaşımı üzerinde oluşan kaplamanın kesit SEM görüntüsü.

Ancak, 1000 °C sıcaklıkların üzerinde Al_2O_3, MgO içerisinde çözünmektedir. Fakat PEO yönteminde bilindiği üzere yapılan araştırmalar sonucunda sıcaklıkların özellikle deşarj kanalları içerisinde 10^5 K'yi geçtiği belirtilmektedir [14, 28, 135]. Ayrıca deşarj olayları tamamlandıktan sonra kaplamanın soğuk elektrolit ile teması sonucunda ani bir şekilde soğuması (quench), faz ayrışmasını engellemekte ve dolayısıyla Al_2O_3, MgO içerisinde hapsolmaktadır. Hem yüzey hem de kazımalı XRD sonuçlarında $MgAl_2O_4$ ve Al_2O_3 fazına rastlanmamış olup bu da Al_2O_3'ün katı eriyik olarak MgO içerisinde bulunduğunu göstermektedir. Fakat Al'ce zengin az miktardaki çukur bölgelerin MgO ve Al_2O_3'ten oluşan katı bir çözelti olduğu düşünülmektedir.

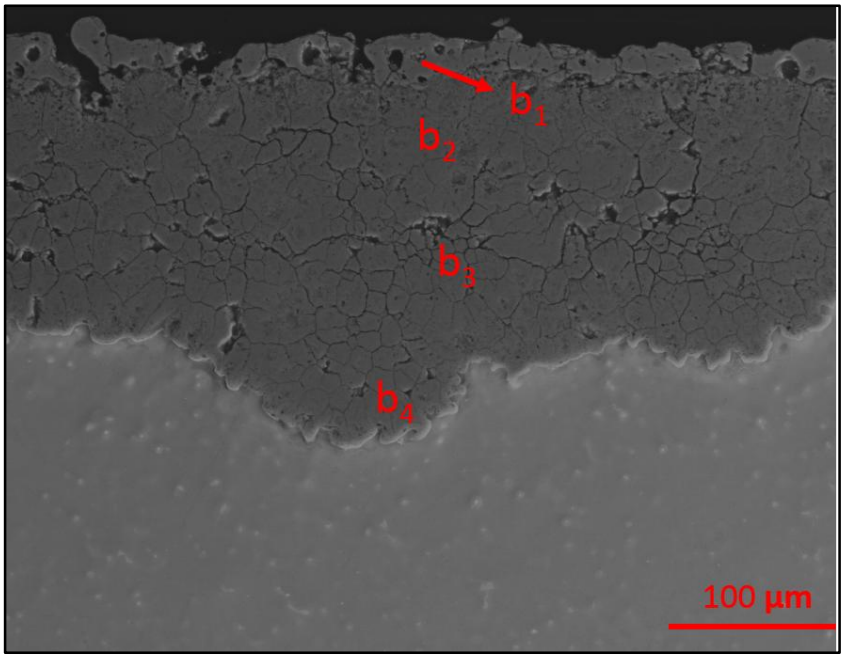
E3 elektroliti içerisinde 120 dk PEO ile kaplanmış Mg-Zn alaşımlarının kesit SEM görüntüleri Şekil 5.73, Şekil 5.74 ve Şekil 5.75'de verilmiştir. Kesit SEM görüntüleri incelendiğinde, Mg-Zn alaşımları üzerinde yapılan kaplamaların Mg-Al üzerinde oluşan kaplamalardan daha farklı bir morfolojiye sahip olduğu görülmektedir. Mg-Zn alaşımları içerisindeki Zn miktarının artmasıyla birlikte, kaplamanın yoğun iç bölgesinin (II. bölge), bozularak kaplama/altlık ara yüzeyinin

Mg-Al üzerinde oluşturulan kaplamaların arayüzeylerine göre daha dalgalı hale geldiği görülmektedir. Mg'ye Zn ilavesi, oluşan kaplamaların daha fazla gözenek ve çatlak içermesine ve kaplama kalınlığının azalmasına sebep olmaktadır. Ayrıca kaplamanın ikinci bölgesi içerisinde parlak intermetalik Mg_7Zn_3 fazının olduğu ve bu çökeltilerin miktarlarının artan Zn miktarıyla birlikte arttığı net bir şekilde görülmektedir. Zn miktarının artmasıyla birlikte bu beyaz parlak çökeltilerin olduğu bazı bölgelerde oksidasyonun gerçekleşmediği ve kaplama içerisinde kaplanmamış çıplak bölgelerin olduğu görülmektedir.

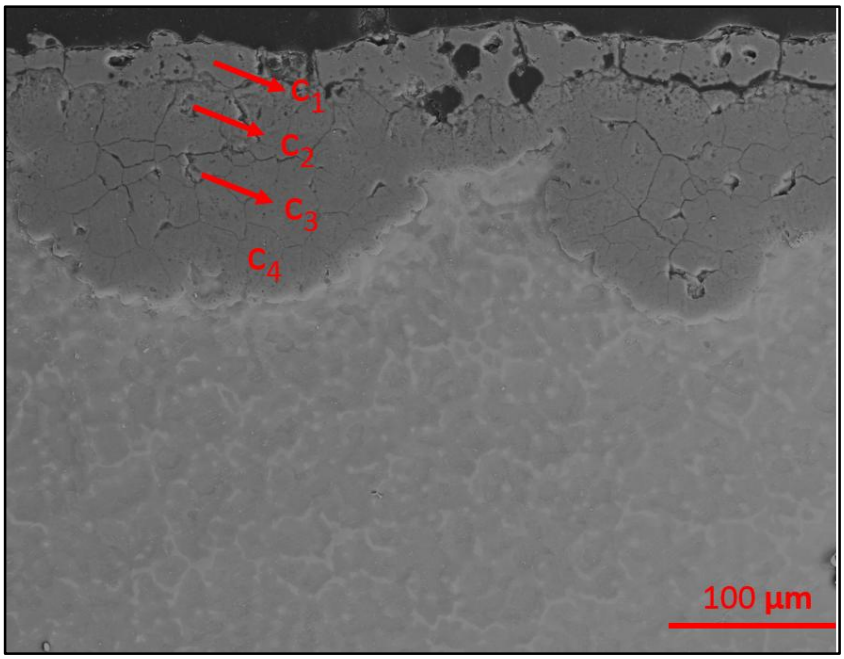
E3 elektroliti içerisinde 120 dk PEO ile kaplanmış Mg-Zn alaşımlarının kesit SEM görüntüleri ve SEM-EDS analizi yapılan noktalar Şekil 5.79, Şekil 5.80 ve Şekil 5.81 içerisinde verilmiştir. Ayrıca bu noktalardan SEM-EDS analizi elde edilen kimyasal analiz sonuçları Tablo 5.5 içerisinde verişmiştir. Elde edilen veriler incelendiğinde, Zn'nin kaplamanın dış bölgesinde çok az miktarda bulunduğu, fakat özellikle beyaz intermetalik çökeltiler üzerinde yapılan analizler sonucunda Zn miktarının oldukça fazla olduğu görülmektedir. Ayrıca kaplamanın iç bölgesinde az da olsa Zn tespit edilmiştir. Kaplanmamış çıplak olarak gözüken kısımlarda ise, Zn oranının en fazla olduğu görülmüştür. SEM görüntüleri ve SEM-EDS sonucunda altlık içerisinde yer alan beyaz intermetalik çökeltilerin kaplama içerisinde altlığın adeta bir devamı olduğu görülmektedir.



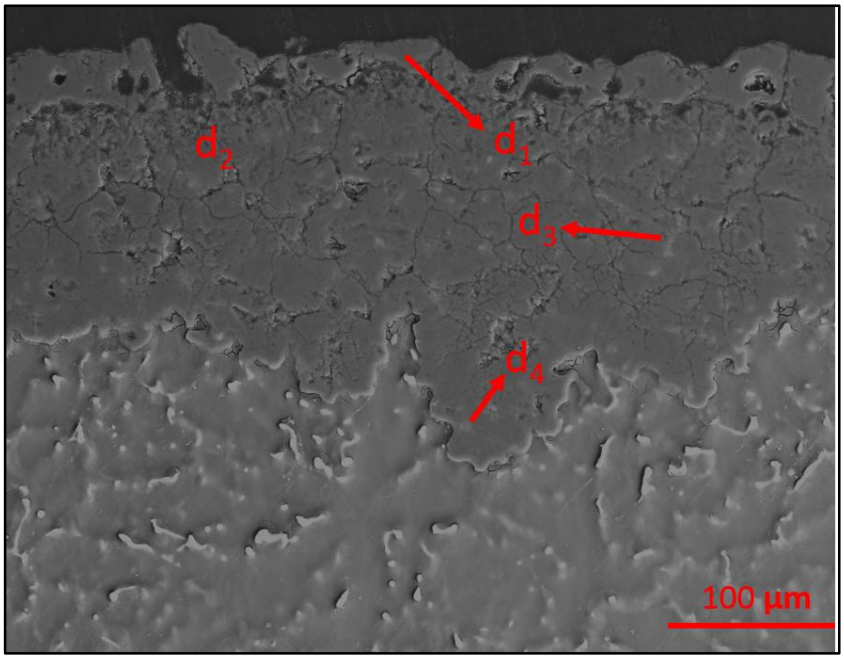
Şekil 5.76: E3 elektroliti içerisinde 120 dk kaplanmış Mg-2Al alaşımı üzerinde oluşan kaplamanın kesit SEM görüntüsü ve SEM-EDS analizi yapılan noktalar.



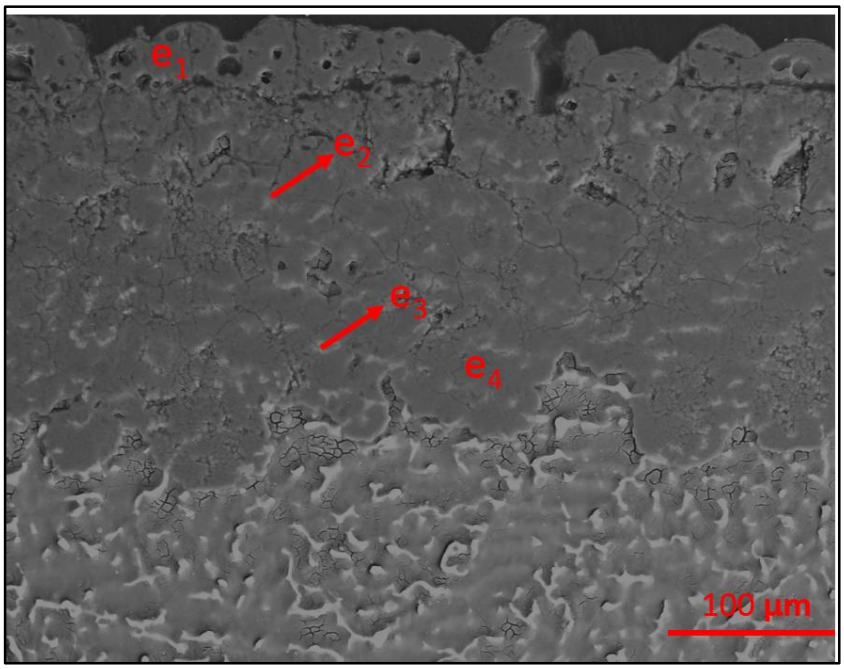
Şekil 5.77: E3 elektroliti içerisinde 120 dk kaplanmış Mg-4Al alaşımı üzerinde oluşan kaplamanın kesit SEM görüntüsü ve SEM-EDS analizi yapılan noktalar.



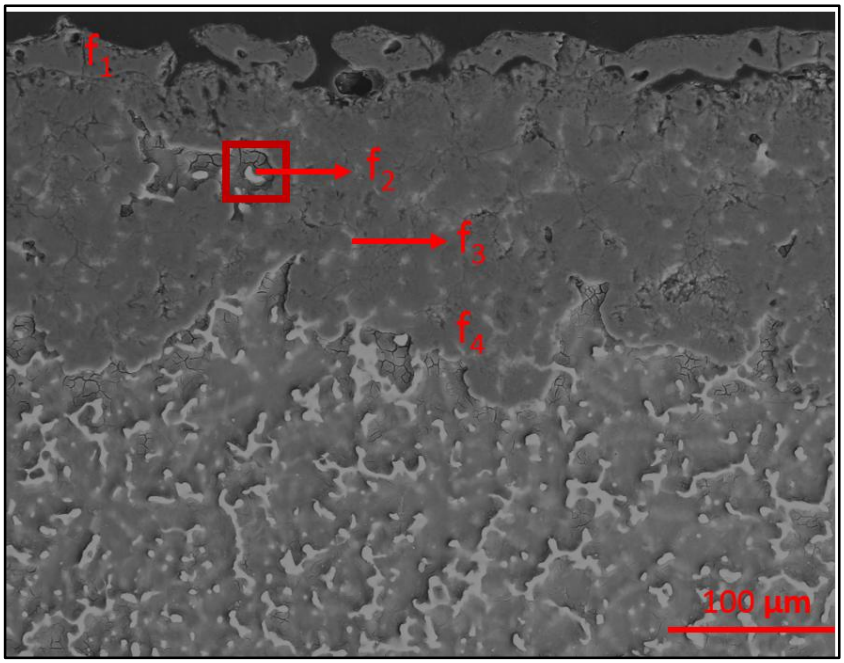
Şekil 5.78: E3 elektroliti içerisinde 120 dk kaplanmış Mg-8Al alaşımı üzerinde oluşan kaplamanın kesit SEM görüntüsü ve SEM-EDS analizi yapılan noktalar.



Şekil 5.79: E3 elektroliti içerisinde 120 dk kaplanmış Mg-2Zn alaşımı üzerinde oluşan kaplamanın kesit SEM görüntüsü ve SEM-EDS analizi yapılan noktalar.



Şekil 5.80: E3 elektroliti içerisinde 120 dk kaplanmış Mg-4Zn alaşımı üzerinde oluşan kaplamanın kesit SEM görüntüsü ve SEM-EDS analizi yapılan noktalar.



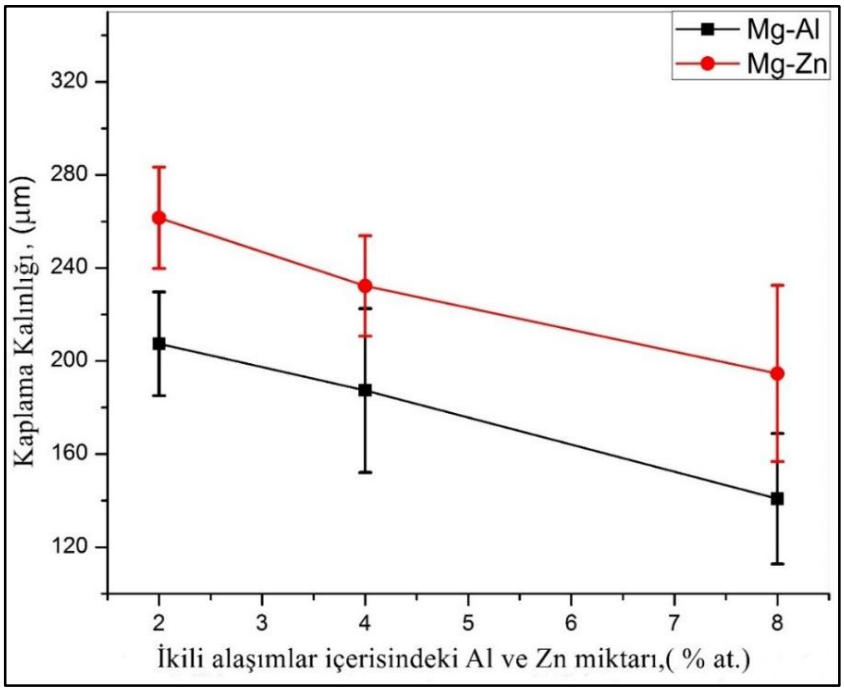
Şekil 5.81: E3 elektroliti içerisinde 120 dk kaplanmış Mg-8Zn alaşımı üzerinde oluşan kaplamanın kesit SEM görüntüsü ve SEM-EDS analizi yapılan noktalar.

Özellikle Mg_7Zn_3 intermetalik fazının bir şekilde tam olarak oksitlenmediği ve oksidasyonun engellendiği görülmektedir. Oksidasyonun engellenmesi, Zn'ce zengin Mg_7Zn_3 fazının yeterince iyi pasive olamamasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca Zn'nin iç ve dış bölgelerde az miktarda bulunmasının sebebi, Mg-Zn faz diyagramı incelendiğinde Mg içerisinde Zn'nin çok az miktarda çözünmesinden kaynaklanmaktadır [128]. Benzer intermetalik çökeltiler Arrabal'ın yaptığı çalışmada da gözlenmektedir ve elde edilen sonuçlar literatür ile tutarlıdır [107].

E3 elektroliti içerisinde 120 dk kaplanmış ikili Mg-Al ve Mg-Zn alaşımları üzerinde oluşan kaplamaların ortalama kalınlık değerlerinin altlıktaki alaşım elementi miktarı ile değişimi Şekil 5.82'te verilmiştir. Elde edilen eğriler incelendiğinde, artan alaşım elementi miktarı ile Mg-Al ve Mg-Zn alaşımları üzerine oluşturulan kaplama kalınlıklarının net bir şekilde azaldığı görülmektedir. Fakat Al kaplama kalınlığını Zn'ye göre daha fazla düşürmektedir. Kaplanmış saf Mg'nin kaplama kalınlığı 280 µm ± 15 µm olarak tespit edilirken Mg-8Al üzerinde oluşan kaplama kalınlığı 140 µm ± 30 µm olarak tespit edilmiştir. Kaplanmış Mg-8Zn alaşımının kaplama kalınlığı ise 194 ± 38 µm olarak tespit edilmiştir. Kaplama kalınlıklarının düşmesinin sebebi Mg-Al alaşımları için, Al miktarının artmasıyla birlikte Al, hem katı eriyik olarak hem de ikincil $Mg_{17}Al_{12}$ fazı olarak alaşım içerisinde bulunduğundan kaplamanın dielektrik olarak bozunmasını ve

oksidasyonunu zorlaştırmakta ve dolayısıyla kaplama birikim hızının düşmesine sebep olmaktadır. Mg-Zn alaşımlarında ise Mg_7Zn_3 fazı oksidasyona dirençli ve kararlı bir faz olduğu için pasif bir oksit film oluşumunu dolayısıyla oksidasyonu zorlaştırmaktadır ve kaplama birikim hızının düşmesine sebep olmaktadır.

Şekil 5.83, E3 elektroliti içerisinde 120 dk PEO ile kaplanmış saf Mg ve Mg-Al alaşımlarının mesafeye bağlı olarak mikrosertlik değişimini göstermektedir. Mikrosertlik grafikleri incelendiğinde Al miktarının artmasıyla birlikte kaplamanın dış bölgesinde mikrosertlik değerlerinin arttığı net bir şekilde görülmektedir. Saf Mg'de birinci bölgede elde edilen maksimum sertlik değeri 738 HV ± 38 HV olarak ölçülürken Mg-8Al alaşımının dış bölgesinde maksimum sertlik 931 HV ± 71 HV olarak ölçülmüştür. Bu durum Al'nin oksit kaplamanın içerisine nüfuz ettiğinin başka bir kanıtıdır. Kaplamanın iç bölgesinde ise mikrosertlik değerlerinde çok fazla bir değişim gözlenmemiştir. Benzer sonuçlar, Mg-2Al ve Mg-4Al alaşımları üzerinde oluşan kaplamalarda da gözlenmektedir. Fakat bu etki en belirgin olarak Mg-8Al alaşımı üzerinde gözlenmektedir.

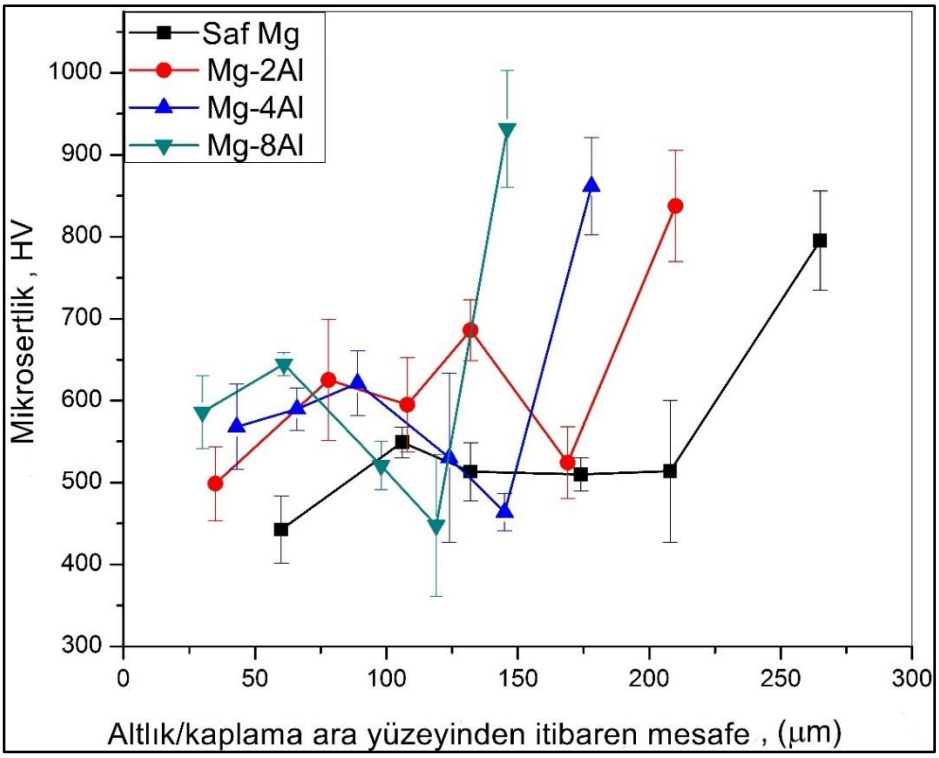


Şekil 5.82: E3 elektroliti içerisinde 120 dk kaplanmış ikili Mg-Al ve Mg-Zn alaşımları üzerinde oluşan kaplamaların alaşım elementi ilavesine göre kalınlık değişimi.

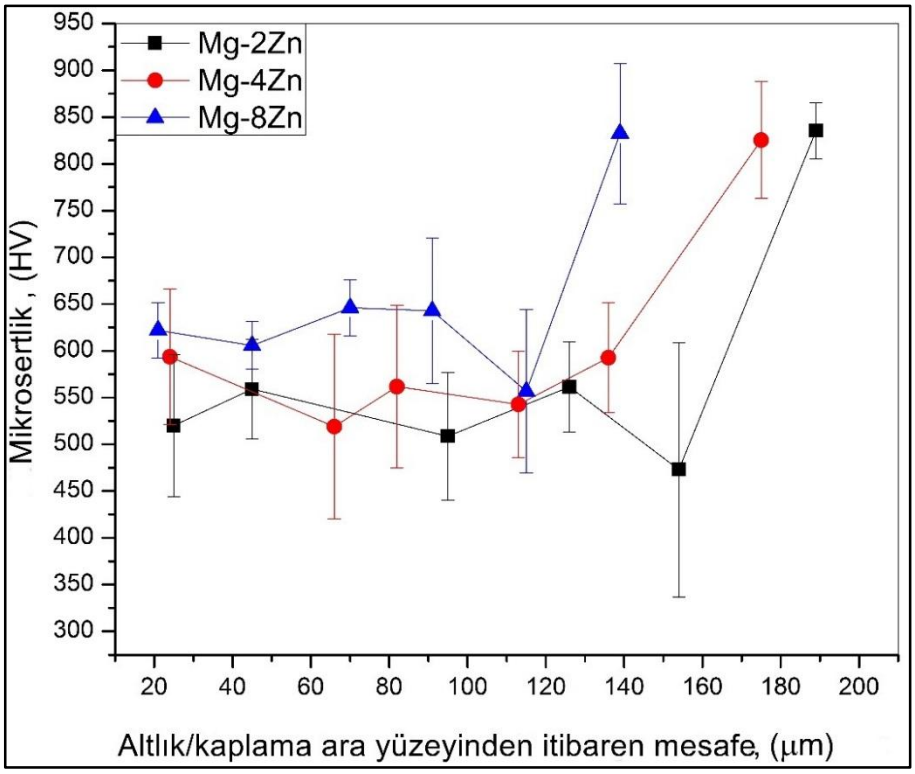
Tablo 5.5: E3 elektroliti içerisinde 120 dk süreyle kaplanmış ikili Mg-Al ve Mg-Zn alaşımları üzerinde oluşan kaplamaların kesit SEM analiz sonuçları.

	Mg-2Al (a) (%at.)				**Mg-4Al (b) (%at.)**				**Mg-8Al (c) (%at.)**			
	Mg	**Al**	**Si**	**O**	**Mg**	**Al**	**Si**	**O**	**Mg**	**Al**	**Si**	**O**
1	45,9	1,5	6,8	45,7	42,3	3,1	13,2	41,2	39,7	5,4	16,7	37,9
2	51,9	2,1	1,3	44,6	48,9	5,4	5,1	40,5	37,8	18,4	5,1	38,6
3	48,9	2,9	2,0	46,1	45,5	3,1	1,5	43,0	45,9	11,1	64,0	36,5
4	43,6	2,1	1,0	43,6	52,2	3,7	1,9	42,1	56,2	7,1	3,1	33,5
	Mg-2Zn (d) (%at.)				**Mg-4Zn (e) (%at.)**				**Mg-8Zn (f) (%at.)**			
	Mg	**Zn**	**Si**	**O**	**Mg**	**Zn**	**Si**	**O**	**Mg**	**Zn**	**Si**	**O**
1	51,1	0,9	13,1	34,7	53,9	0,6	11,3	34,1	42,3	0,9	14,3	42,1
2	64,3	1,4	3,5	30,7	59,1	11,8	2,8	26,1	64,2	20,3	2,4	12,9
3	61,4	4,9	4,2	29,3	64,3	9,2	2.0	24,3	68,1	11,0	4,3	16,4
4	78,7	7,5	3,1	10,6	64,3	1,9	2,9	30,7	57,9	1,3	1,9	38,8

Şekil 5.84 E3 elektroliti içerisinde 120 dk süreyle ikili Mg-Zn alaşımları üzerinde oluşan PEO kaplamaların mesafeye bağlı mikrosertlik değerleri verilmiştir. Genel olarak Zn ilavesinin, saf Mg üzerinde oluşan kaplamaların mikrosertlik değerleri üzerine dikkate değer bir etkisi olmamıştır ve en yüksek sertlik değeri Mg-2Zn alaşımı yüzeyinde oluşan kaplamada gözlenmiş olup 832 ± 31 HV olarak ölçülmüştür. Zn kaplama içerisinde çok yüksek oranda yer almadığı için mikrosertlik değerlerine dikkate değer bir etkisi olmamıştır. Ayrıca Mg-8Zn alaşımı üzerinde oluşan kaplamanın ikinci bölgesinde mikrosertlik değerlerinin bir miktar arttığı görülmektedir. Bu durum kaplamaların Zn ilavesi ile birlikte daha sıkı bir hale gelmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 5.83: E3 elektroliti içerisinde120 dk kaplanmış saf Mg ve ikili Mg-Al alaşımları üzerinde oluşan kaplamaların mesafeye bağlı olarak mikrosertlik değişimi.

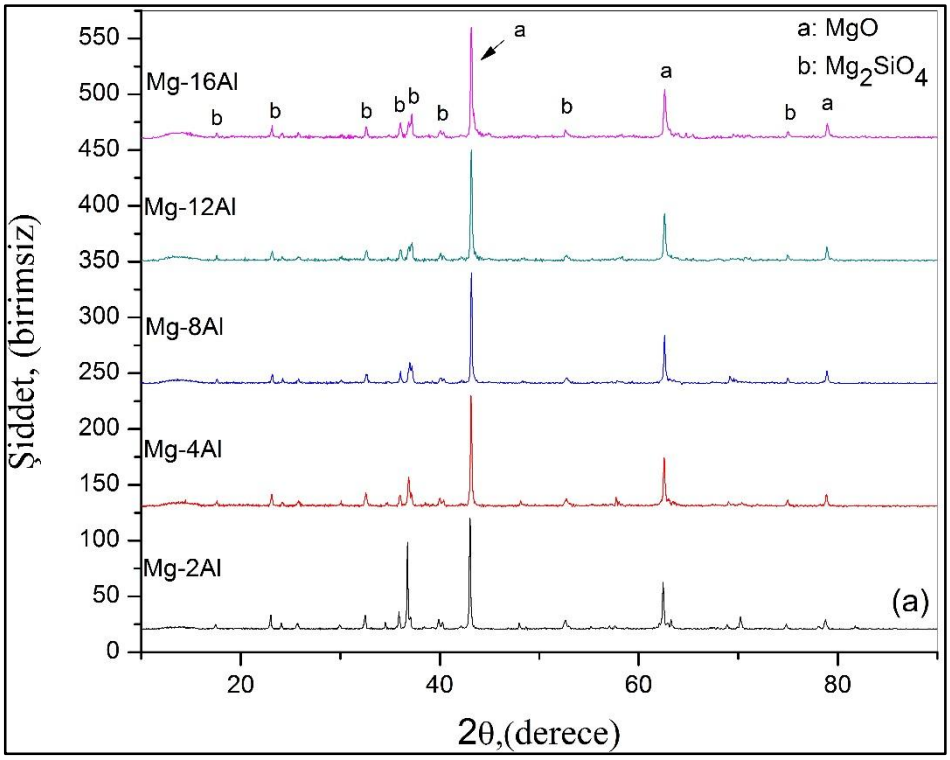


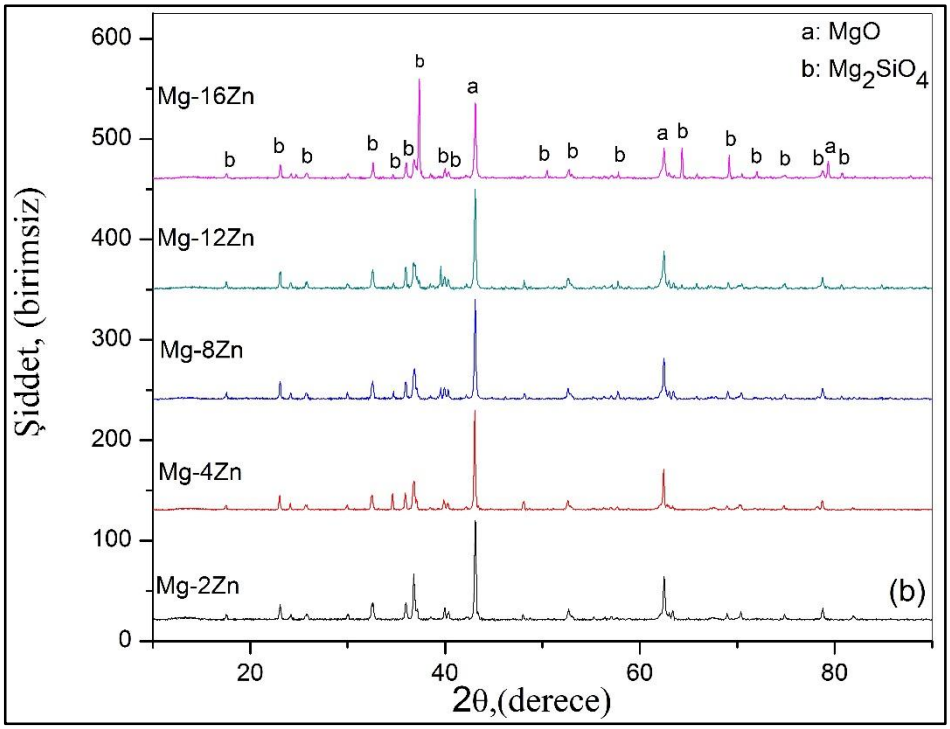
Şekil 5.84: E3 elektroliti içerisinde 120 dk kaplanmış ikili Mg-Zn alaşımları üzerinde oluşan kaplamaların mesafeye bağlı olarak mikrosertlik değişimi.

5.3.2. 60 dk Süreyle Kaplanmış İkili Mg Alaşımları

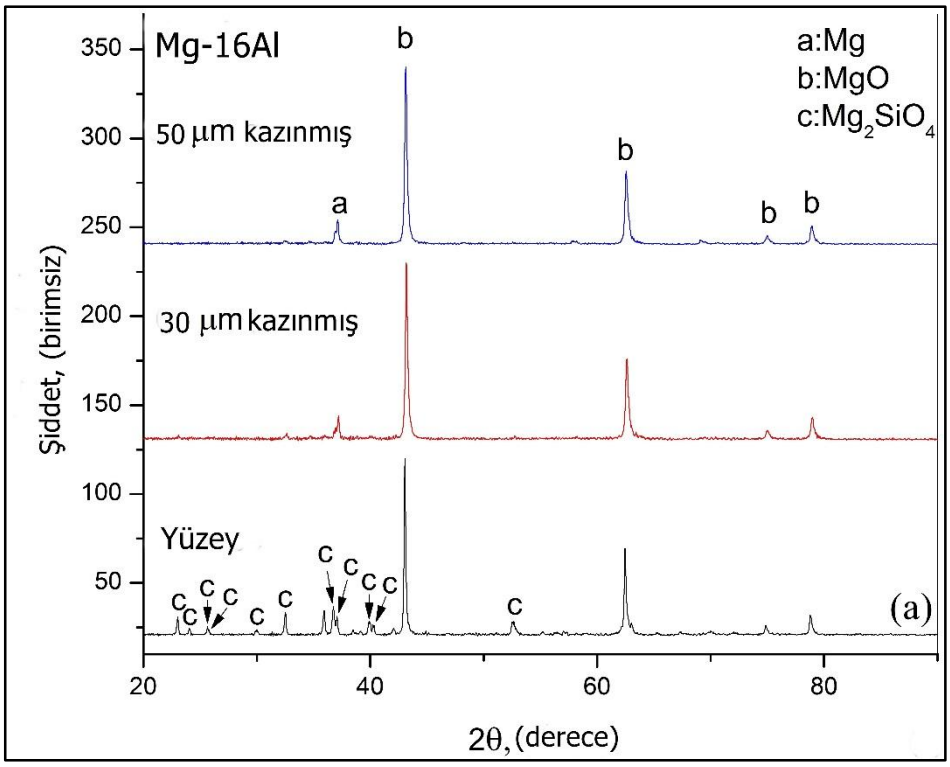
Tezin bu bölümünde, 60 dk süreyle E3 elektroliti içerisinde ikili Mg-Al ve Mg-Zn alaşımların PEO metodu ile kaplanması ile elde edilen sonuçlar değerlendirilecektir. Yukarıda da belirtildiği gibi, yüksek oranda Al veya Zn içeren ikili alaşımların 120 dk süreyle kaplanamadığı belirtilmiştir. Dolayısıyla tüm alaşımların PEO ile kaplanarak karakterize edilmesi amacıyla 60 dk kaplama yapılmıştır. Yapılan kaplamaların faz dağılımı ve faz içeriklerini tespit etmek için yüzey XRD analizi yapılmıştır. Ek olarak, Mg-16Al ve Mg-16Zn alaşımları üzerinde oluşan kaplamalar kazınarak XRD analizi yapılmıştır. Ayrıca, kaplamaların yüzey ve kesit morfolojisini, mikroyapı değişimlerini ve elemental dağılımlarını tespit etmek için SEM-EDS analizi gerçekleştirilmiştir.

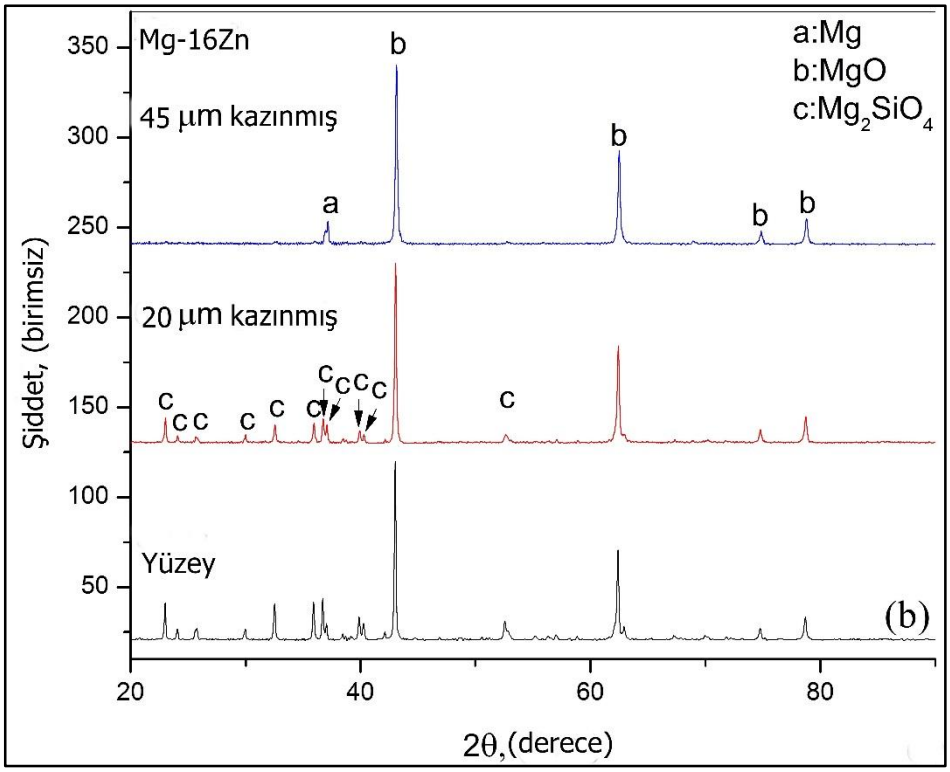
E3 elektroliti içerisinde 60 dk kaplanmış Mg-Al ve Mg-Zn alaşımlarının yüzey XRD spekrumları Şekil 5.85'de verilmiştir. Yüzey XRD spektrumları incelendiğinde, 120 dk kaplanmış numunelere oldukça benzer sonuçlar elde edilmiş olup, benzer şekilde kaplamalar, MgO ve Mg_2SiO_4 fazlarından oluşmaktadırlar ve bu fazlar dışında başka oksit esaslı bir faz tespit edilmemiştir.





Şekil 5.85: E3 elektroliti içerisinde 60 dk süreyle kaplanmış ikili Mg-Al ve Mg-Zn alaşımları üzerinde oluşan kaplamaların XRD spektrumları a) Mg-Al, b) Mg-Zn.





Şekil 5.86: E3 elektroliti içerisinde 60 dk süreyle kaplanmış Mg-16Al ve Mg-16Zn alaşımları üzerinde oluşan kaplamaların kazımalı XRD spektrumları a) Mg-Al, b) Mg-Zn.

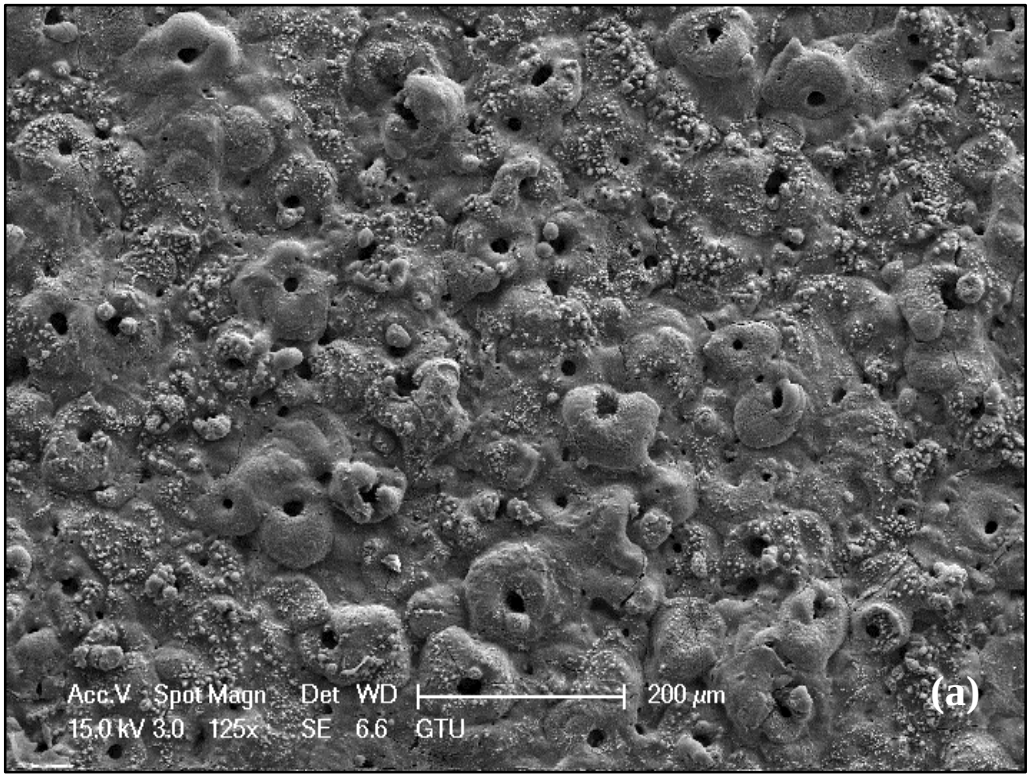
Ayrıca bazı XRD spektrumlarında (Mg-2Al ve Mg-16Zn) Mg_2SiO_4 fazına ait bazı piklerin şiddetleri oldukça yüksektir. Bu durum, yüzeydeki oksit esaslı kaplamada kısmen proses sırasında yönlenmiş kristallerin olduğuna işaret etmektedir.

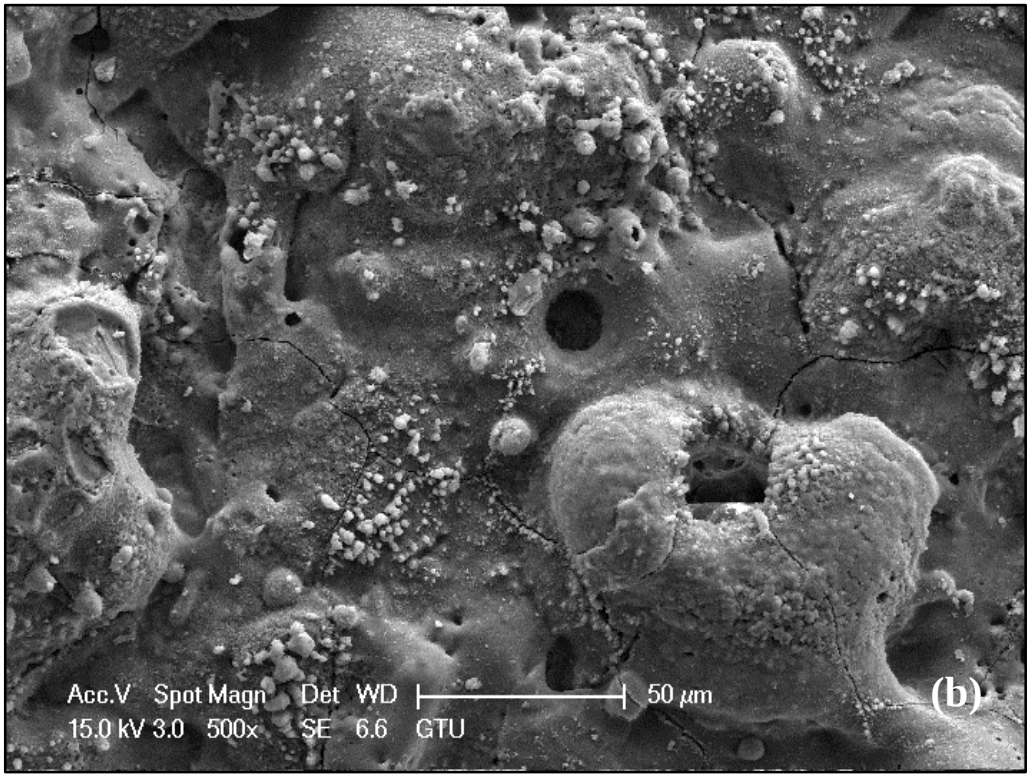
E3 elektroliti içerisinde 60 dk süreyle kaplanmış Mg-16Al ve Mg-16Zn alaşımları üzerinde oluşan kaplamaların ve farklı miktarlarda kazıma sonrası elde edilen XRD spektrumları Şekil 5.86'da verilmiştir. Kazıma sonrası kaplama yüzeyinden elde edilen XRD spektrumları incelendiğinde 120 dk E3 elektroliti içerisinde oluşturulan kaplamalara benzer şekilde dış bölgede Mg_2SiO_4 fazı baskın bir haldeyken iç bölgede MgO fazı baskındır. Ayrıca, yapılan kazımalı XRD analizlerinde altlık malzeme olan Mg'den de sinyal alınmıştır. 120 dk ve 60 dk süreyle oluşturulan kaplamaların yüzey ve kazımalı XRD sonuçları beraberce değerlendirildiğinde, kaplama içerisinde gelişen fazların süreye bağlı olarak değişmediği ancak kaplama süresinin artmasıyla birlikte MgO ve Mg_2SiO_4 fazlarının miktarının arttığı anlaşılmaktadır.

Şekil 5.87, Şekil 5.88, Şekil 5.89, Şekil 5.90, Şekil 5.91, E3 elektroliti içerisinde 60 dk süreyle Mg-Al alaşımları üzerinde oluşan kaplamaların yüzey SEM

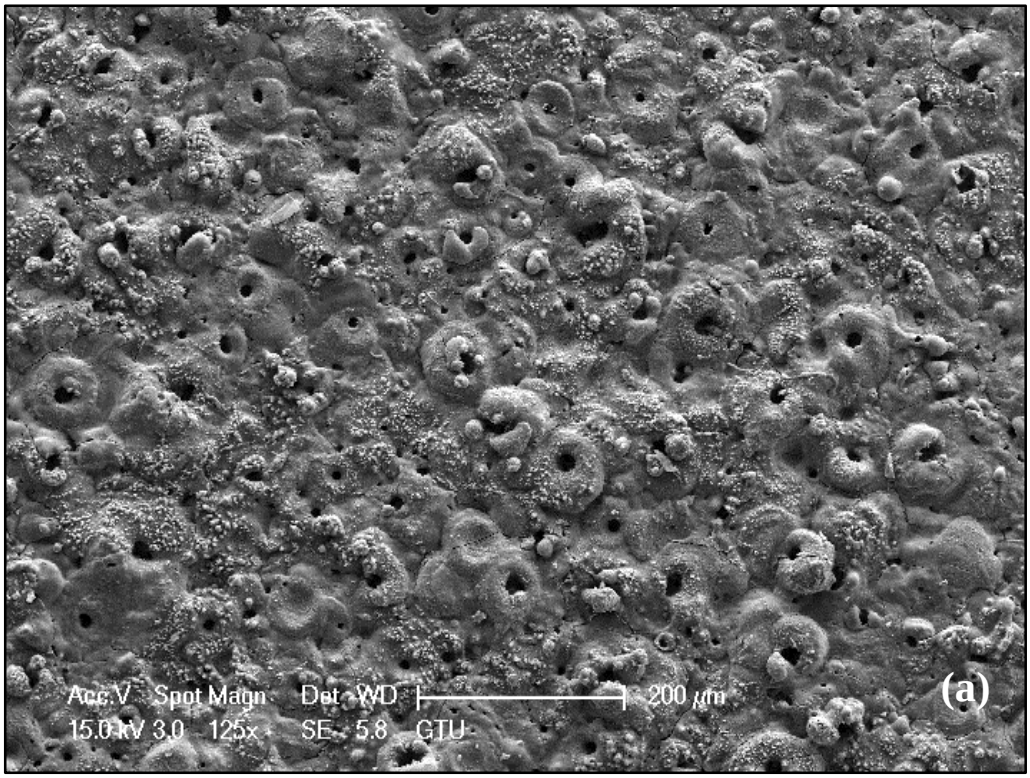
görüntüleridir. Yüzey SEM görüntüleri incelendiğinde, yüzey morfolojisinin PEO metoduyla elde edilen tipik yüzeyler olduğu görülmektedir [57, 59, 63, 68]. 120 dk kaplanmış numunelerde olduğu gibi yalıtkan kaplamanın dielektrik olarak bozunması sonucunda oluşan deşarj kanalları görülmektedir. Alaşımlar içerisindeki Al miktarının artmasıyla birlikte, deşarj kanallarının kapanmaya başladığı ve aktif deşarj kanalı sayısının azaldığı tespit edilmiştir. Özellikle Mg-16Al alaşımı üzerinde oluşan kaplama üzerinde oldukça yüksek miktarda kapanmış deşarj kanalı olduğu görülmektedir. Ayrıca alaşımlar içerisindeki Al miktarının artmasıyla birlikte, deşarj kanalları etrafında oldukça fazla malzeme birikimi gözlenmiştir ve yüzeylerde ergiyik oksit bileşenlerin yüzeye çıkması sırasında, soğuk elektrolitle teması sırasında içinde hapsolan gazlar sebebiyle oluşan süngerimsi beyaz parçacıklar gözlenmiştir [113]. Oluşan süngerimsi parçacıkların konsantrasyonu da alaşım elementi miktarı arttıkça azalmaktadır. Benzer sonuçlar 120 dk kaplanmış ikili Mg-Al alaşımlarının yüzey SEM görüntülerinde gözlenmiştir (Şekil 5.63, Şekil 5.64, Şekil 5.65). Alaşım elementi miktarının artmasıyla birlikte artan ikincil intermetalik $Mg_{12}Al_{17}$ fazı Mg'ye göre daha zor oksitlenmektedir ki bu durum Khasalev ve diğerlerinin yaptığı çalışmaya atıfta bulunarak gözlemlenmiştir [111]. Dolayısıyla yüzeyde deşarj kanallarının daha az sayıda ve zor gözlenmesi, ikincil $Mg_{17}Al_{12}$ intermetalik fazının Mg fazına göre daha zor oksitlenmesinden kaynaklanmaktadır. Bu fazın daha zor oksitlenmesi de yüzeyde daha az miktarda deşarj kanalı gözlenmesine sebep olmaktadır. Özellikle alaşım elementi miktarının oldukça fazla olması, bu durumu daha net bir şekilde gözlenir hale getirmektedir.

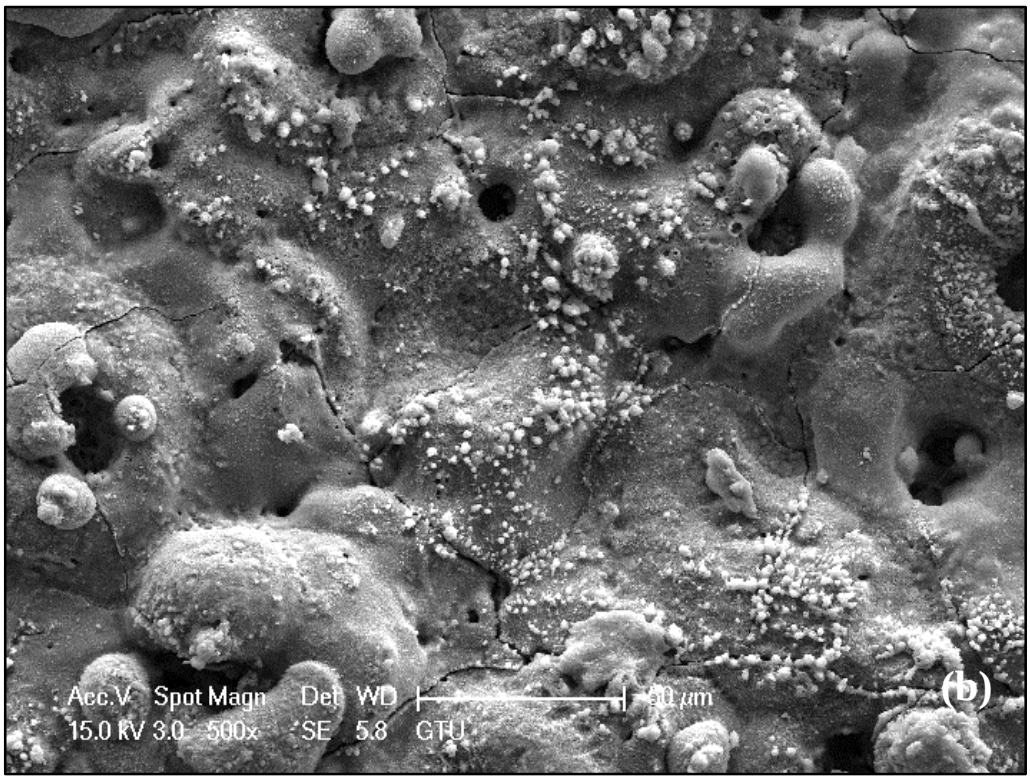
E3 elektroliti içerisinde 60 dk süreyle Mg-Zn alaşımları üzerinde oluşan kaplamaların yüzey SEM görüntüleri (Şekil 5.92, Şekil 5.93, Şekil 5.94, Şekil 5.95 ve Şekil 5.96) incelendiğinde, altlıkta artan Zn miktarıyla birlikte yüzeyde gözlenen en önemli bulgu, az sayıda ve kaba olan deşarj kanallarının daha çok sayıda ve daha küçük boyutlara sahip deşarj kanallarına dönüşmesidir. Benzer sonuçlar E3 elektroliti içerisinde 120 dk süreyle Mg-Zn alaşımları üzerinde oluşan kaplamalarda da gözlenmektedir. Bu durum Zn miktarının artmasıyla birlikte oluşan Mg_7Zn_3 fazının, $Mg_{17}Al_{12}$ fazına ve saf Mg'ye kıyasla pasifleşme yeteneğinin zayıf olmasından kaynaklanmaktadır [107]. Bir önceki bölümde, 120 dk süreyle yapılan kaplama sonuçlarında olduğu gibi ve Arrabal'ın yaptığı çalışmada, ikincil oluşan Mg_7Zn_3 intermetalik fazının kesit SEM görüntüleri incelendiğinde, kesit içerisinde kaplanmamış olarak duran Mg_7Zn_3 intermetaliklerinin olduğu görülmektedir [107].



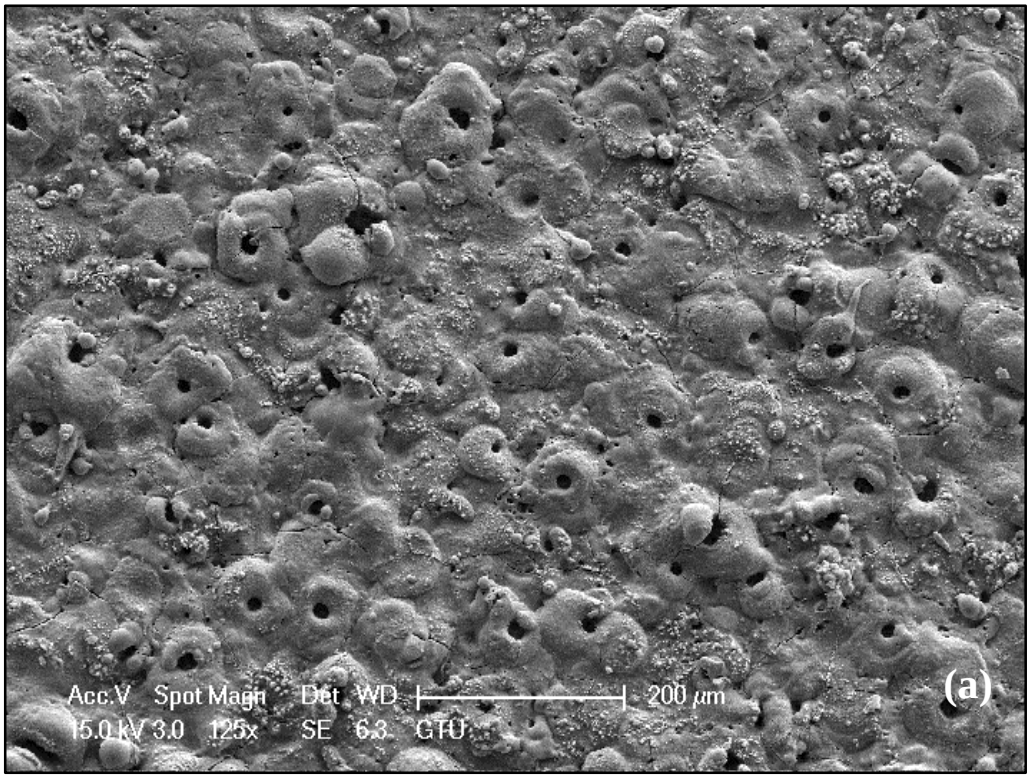


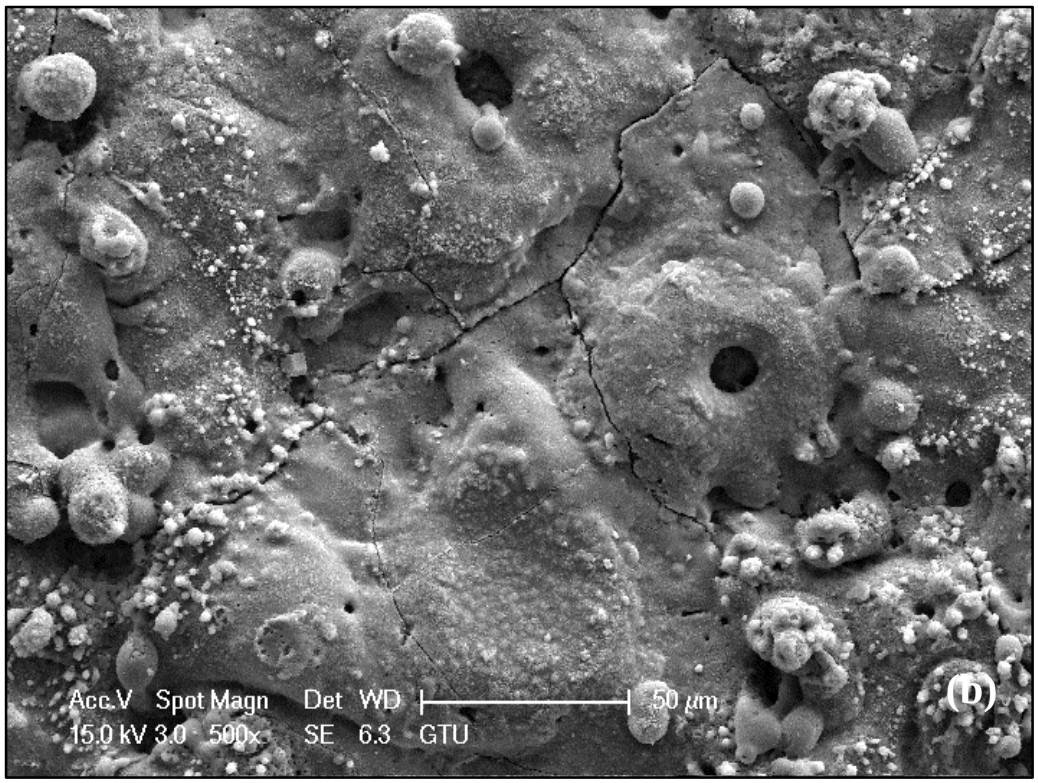
Şekil 5.87: E3 elektroliti içerisinde 60 dk kaplanmış Mg-2Al alaşımı üzerinde oluşan kaplamanın farklı büyütmelerde yüzey SEM görüntüleri a) 125X, b) 500X.



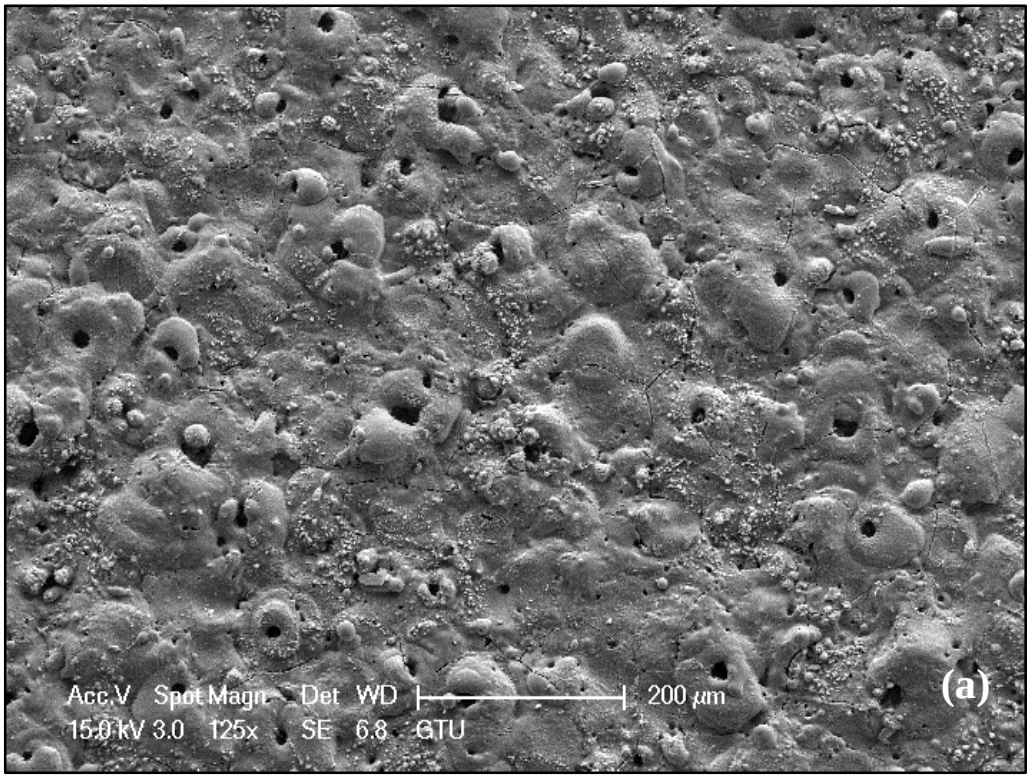


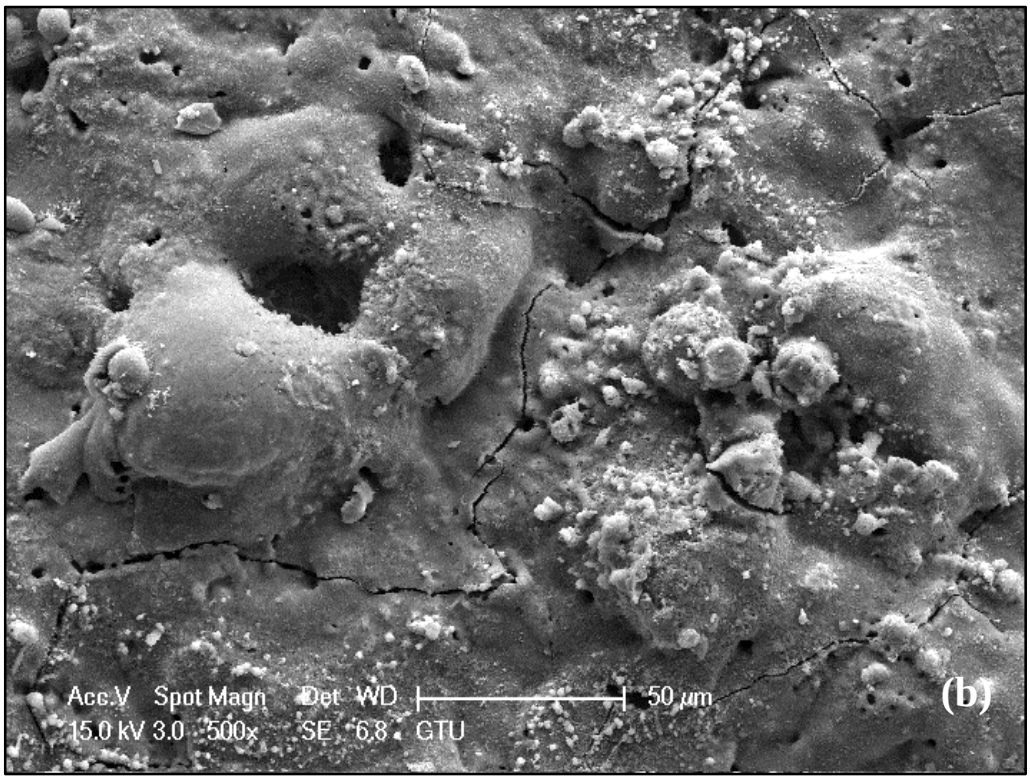
Şekil 5.88: E3 elektroliti içerisinde 60 dk kaplanmış Mg-4Al alaşımı üzerinde oluşan kaplamanın farklı büyütmelerde yüzey SEM görüntüleri a) 125X, b) 500X.



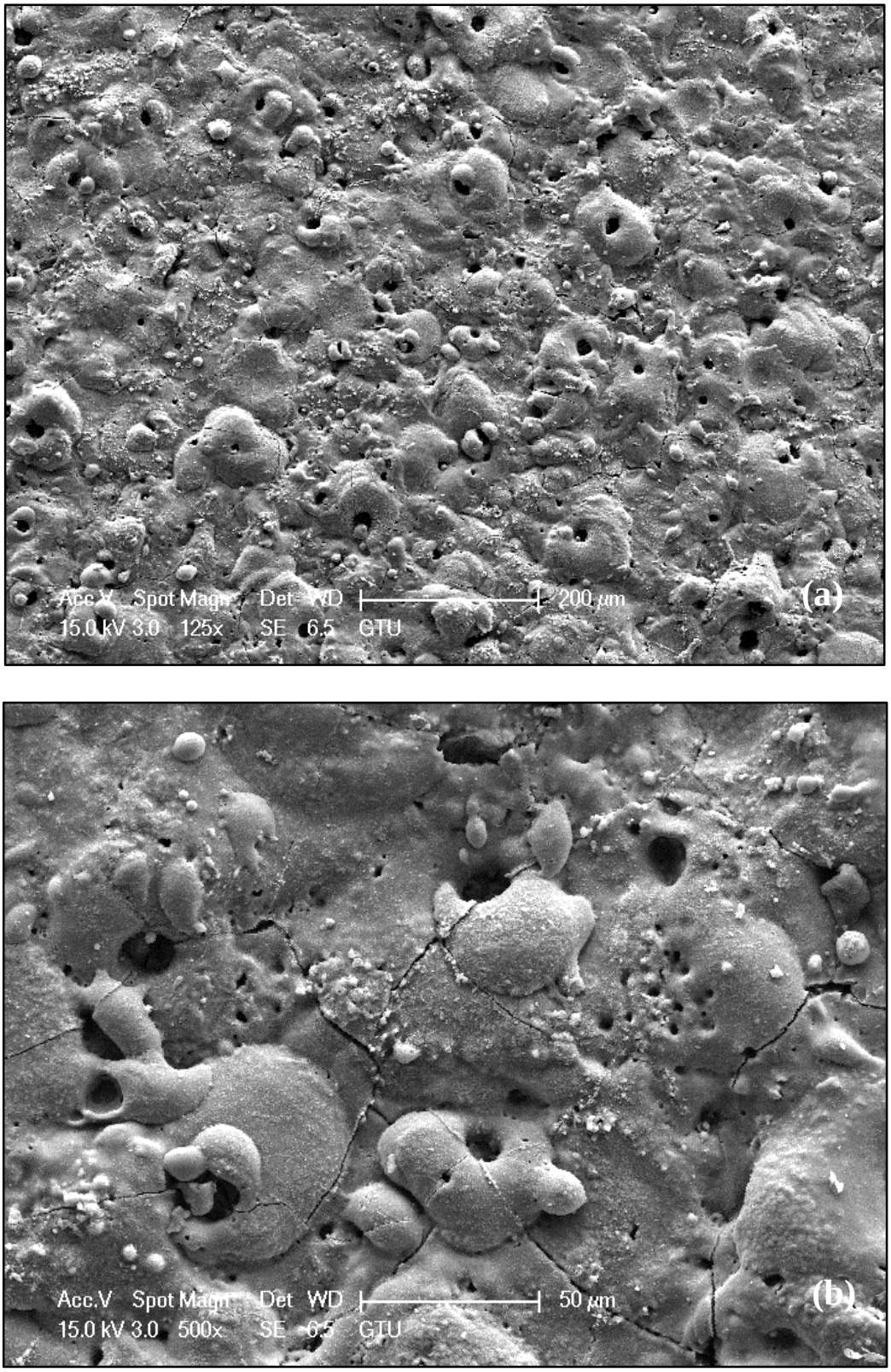


Şekil 5.89: E3 elektroliti içerisinde 60 dk kaplanmış Mg-8Al alaşımı üzerinde oluşan kaplamanın farklı büyütmelerde yüzey SEM görüntüleri a) 125X, b) 500X.

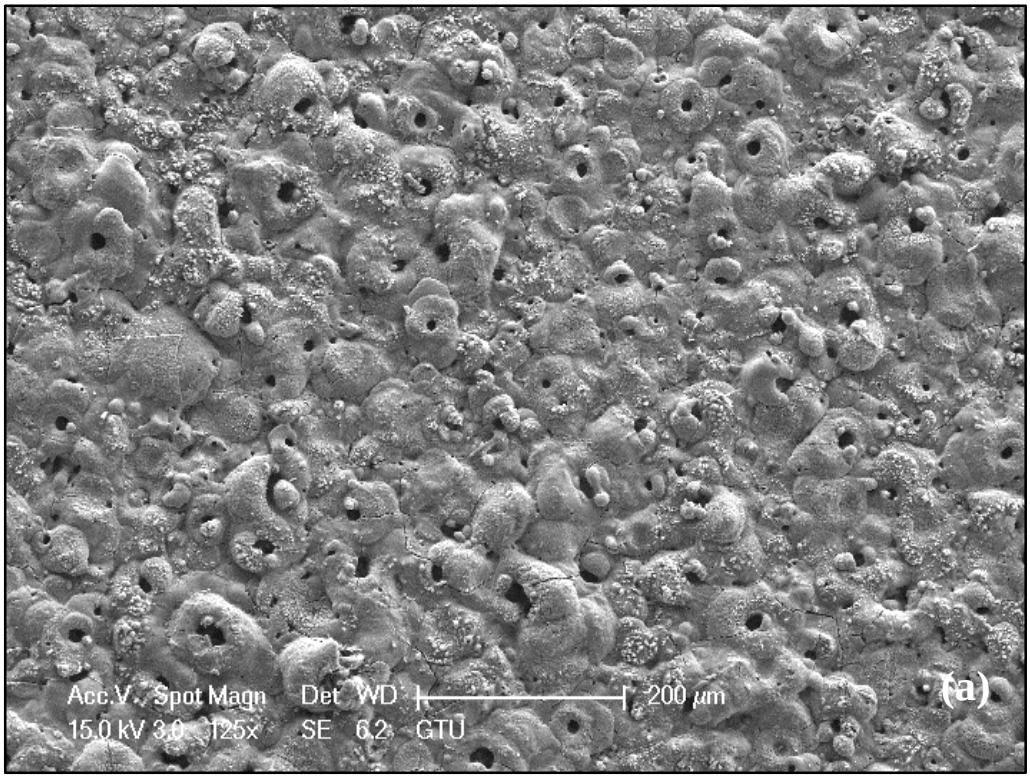


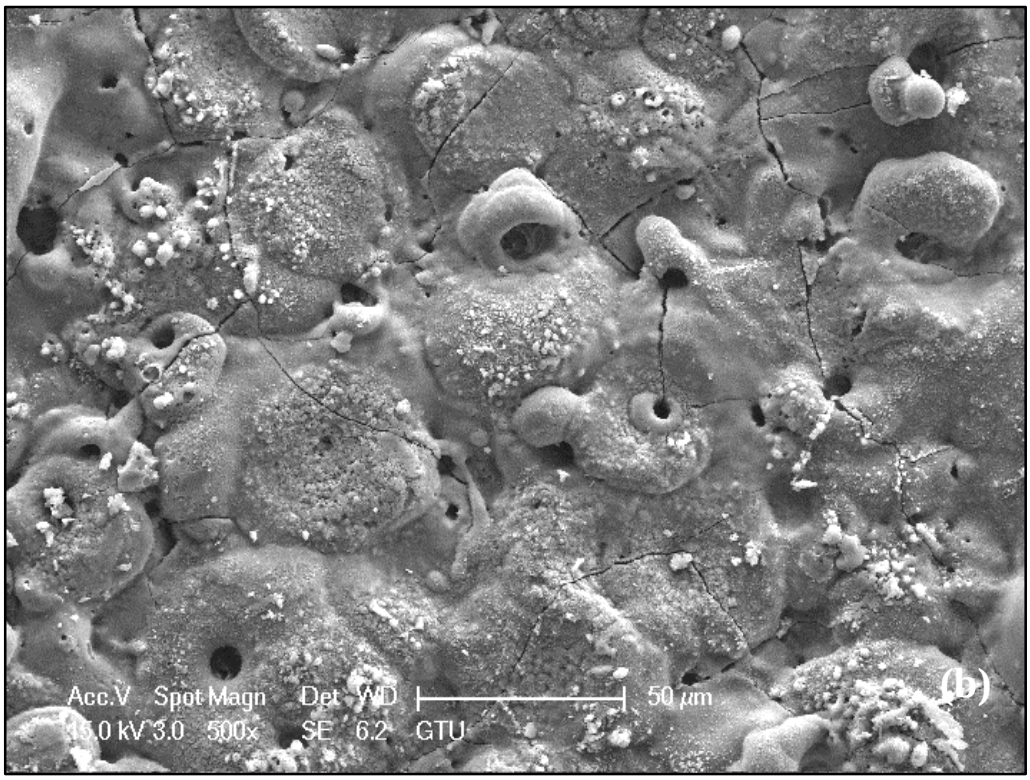


Şekil 5.90: E3 elektroliti içerisinde 60 dk kaplanmış Mg-12Al alaşımı üzerinde oluşan kaplamanın farklı büyütmelerde yüzey SEM görüntüleri a) 125X, b) 500X.

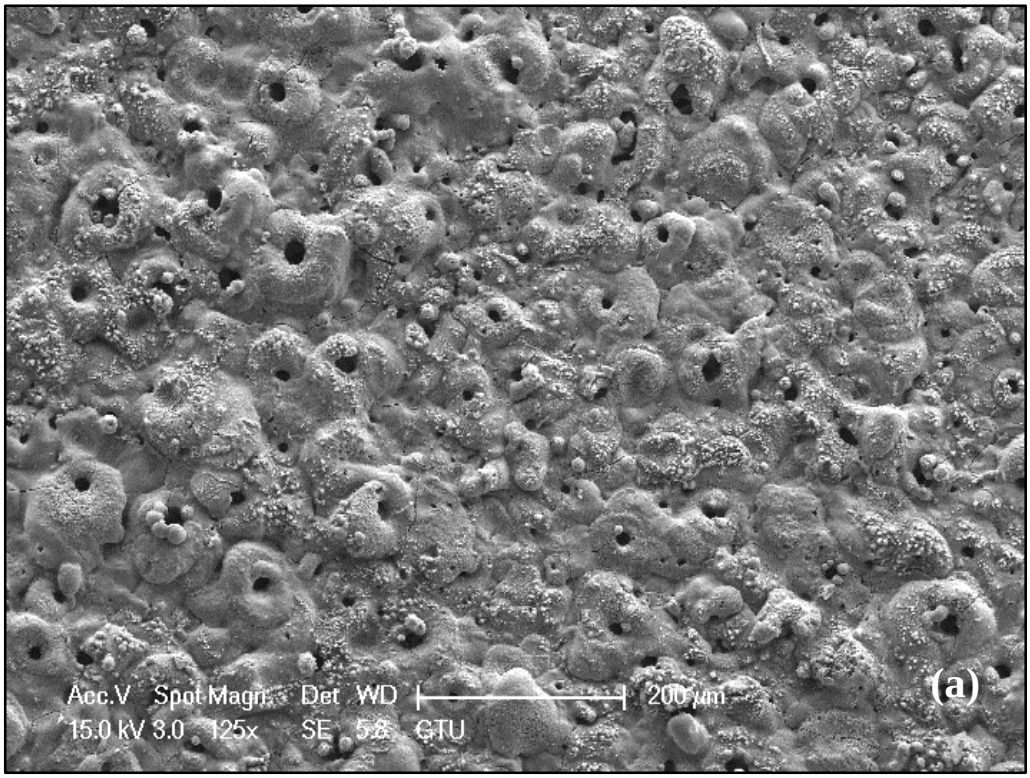


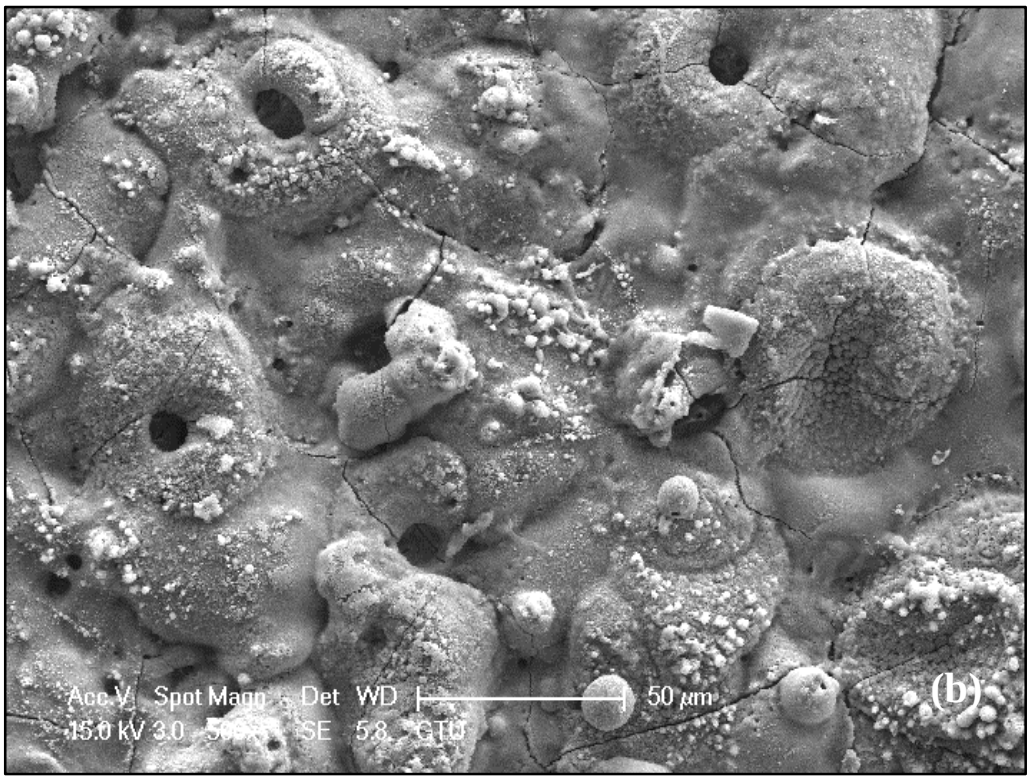
Şekil 5.91: E3 elektroliti içerisinde 60 dk kaplanmış Mg-16Al alaşımı üzerinde oluşan kaplamanın farklı büyütmelerde yüzey SEM görüntüleri a) 125X, b) 500X.



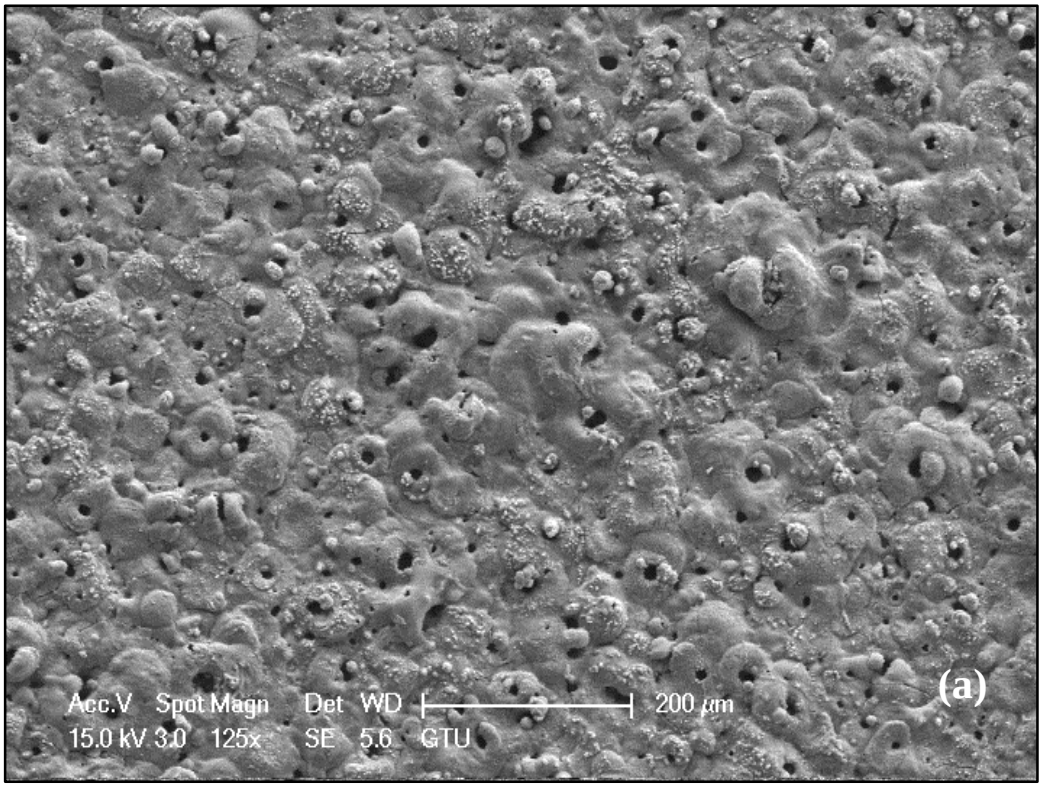


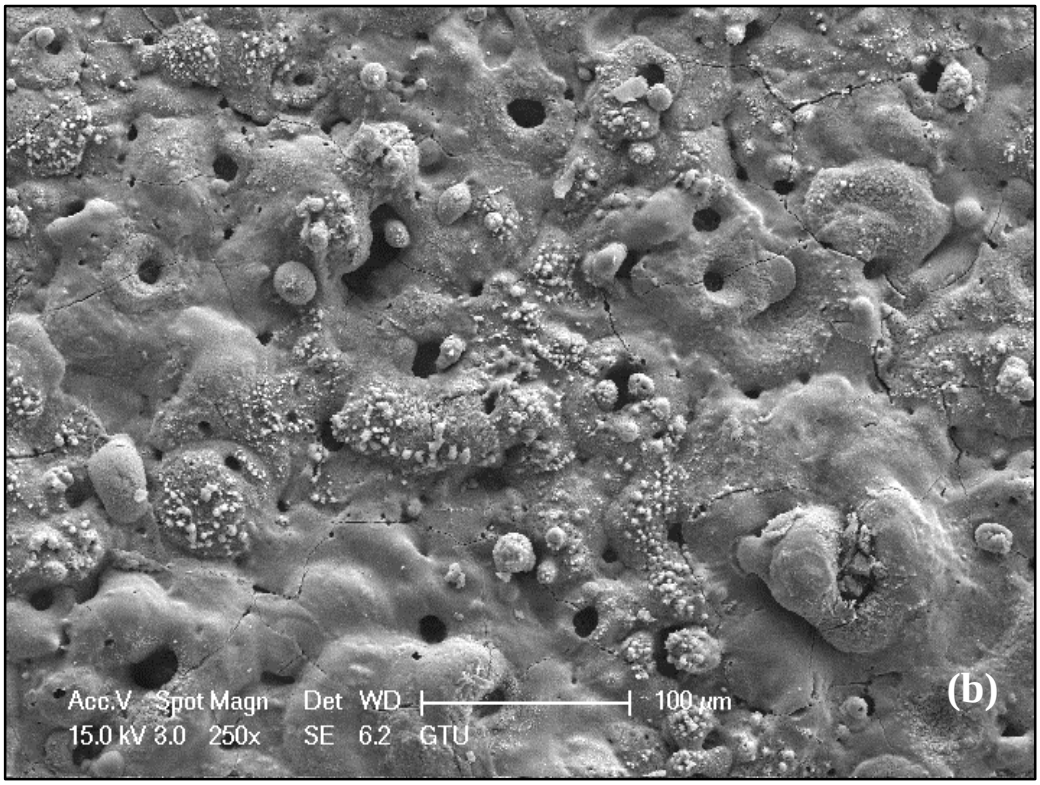
Şekil 5.92: E3 elektroliti içerisinde 60 dk kaplanmış Mg-2Zn alaşımı üzerinde oluşan kaplamanın farklı büyütmelerde yüzey SEM görüntüleri a) 125X, b) 500X.



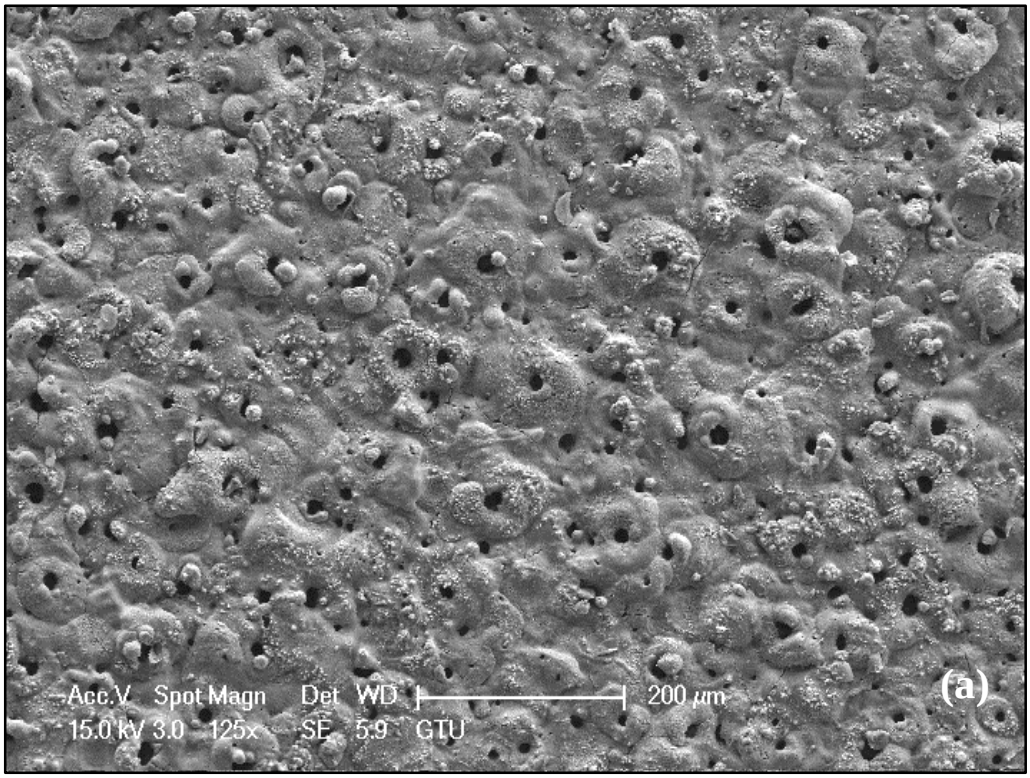


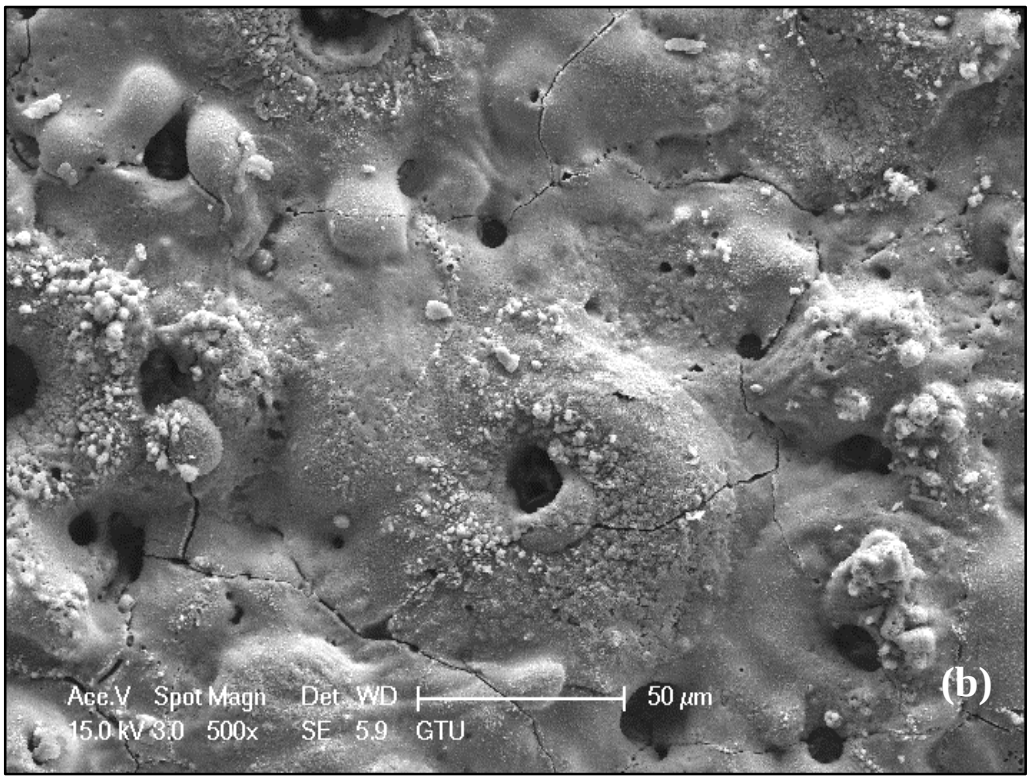
Şekil 5.93: E3 elektroliti içerisinde 60 dk kaplanmış Mg-4Zn alaşımı üzerinde oluşan kaplamanın farklı büyütmelerde yüzey SEM görüntüleri a) 125X, b) 500X.



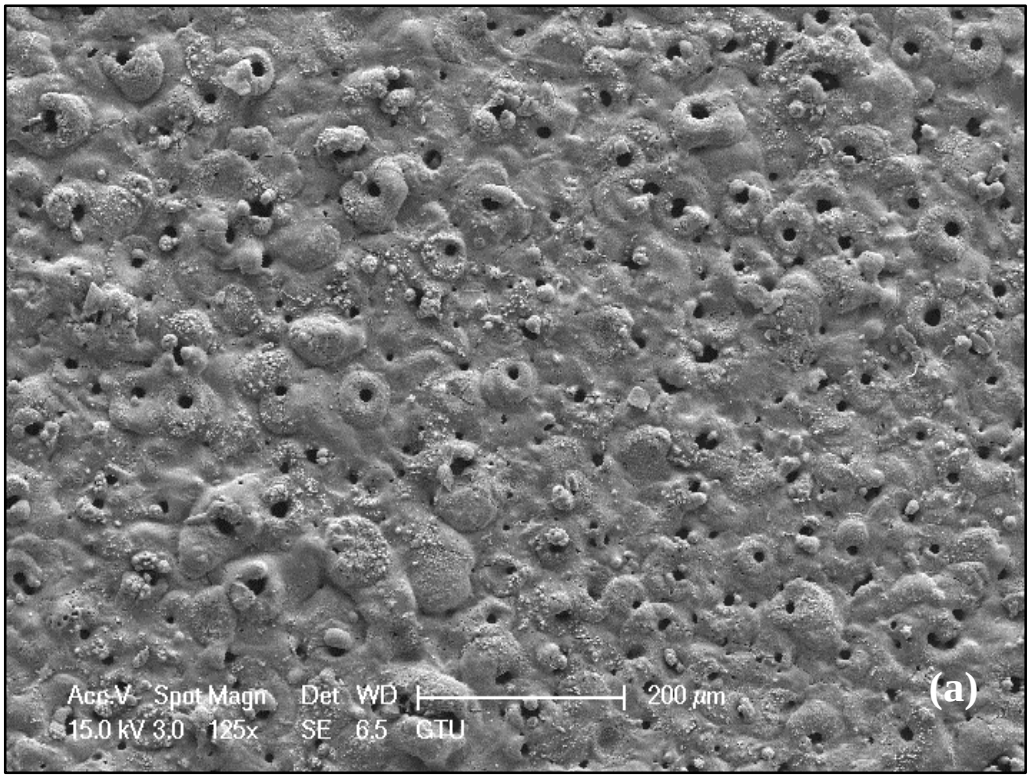


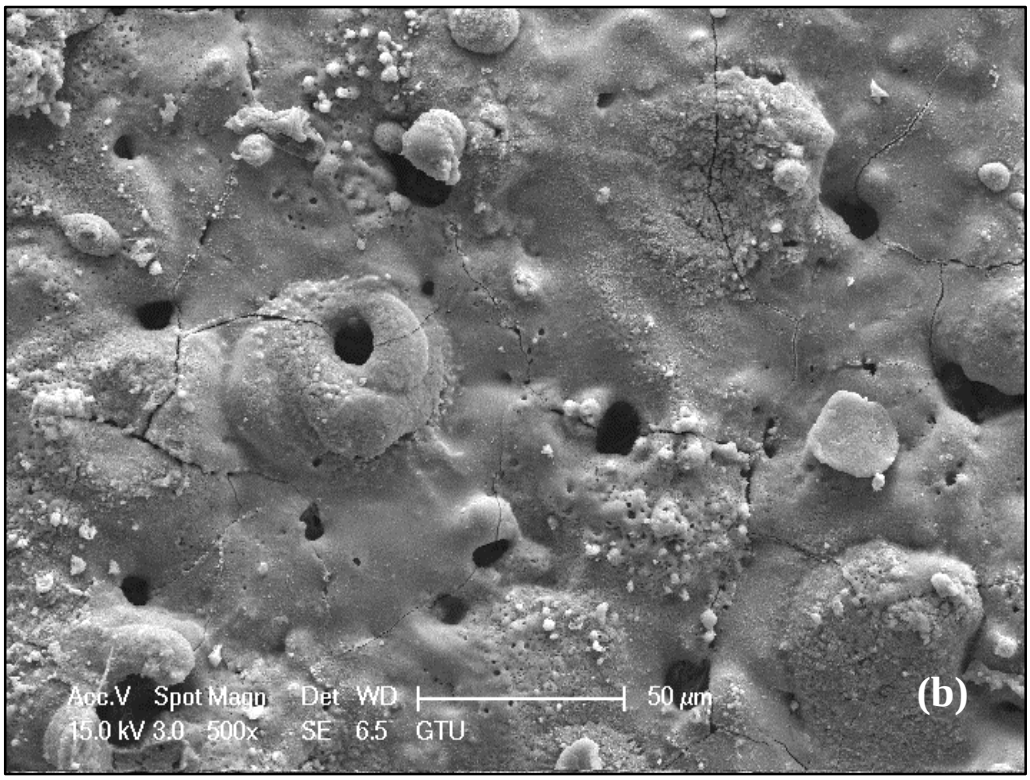
Şekil 5.94: E3 elektroliti içerisinde 60 dk kaplanmış Mg-8Zn alaşımı üzerinde oluşan kaplamanın farklı büyütmelerde yüzey SEM görüntüleri a) 125X, b) 500X.





Şekil 5.95: E3 elektroliti içerisinde 60 dk kaplanmış Mg-12Zn alaşımı üzerinde oluşan kaplamanın farklı büyütmelerde yüzey SEM görüntüleri a) 125X, b) 500X.





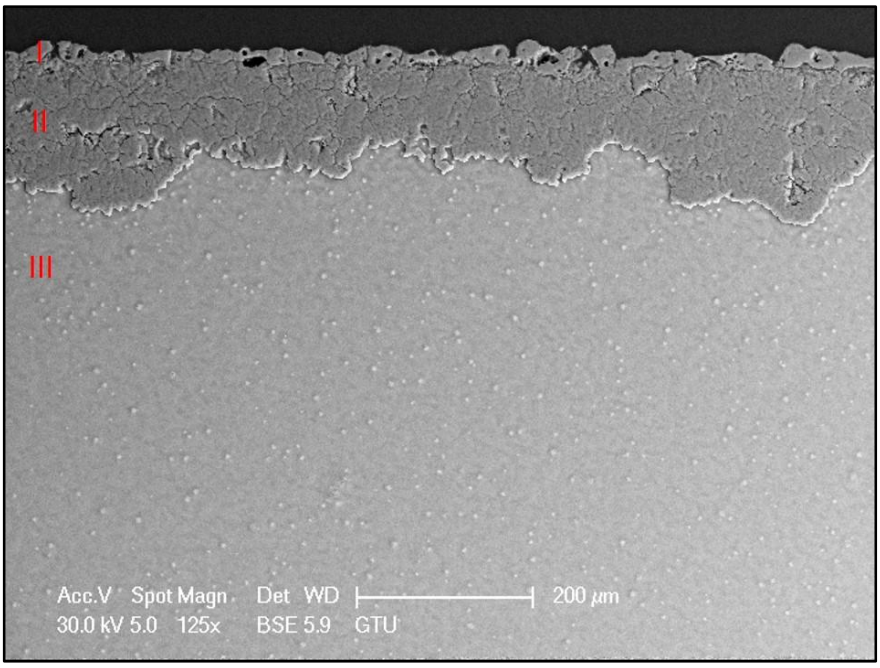
Şekil 5.96: E3 elektroliti içerisinde 60 dk kaplanmış Mg-16Zn alaşımı üzerinde oluşan kaplamanın farklı büyütmelerde yüzey SEM görüntüleri a) 125X, b) 500X.

Bu tez çalışmasında elde edilen sonuçlar literatürde raporlanan benzer çalışmaların sonuçları ile uyumludur. İntermetalik ikincil fazın kesit içerisinde kaplanmamış

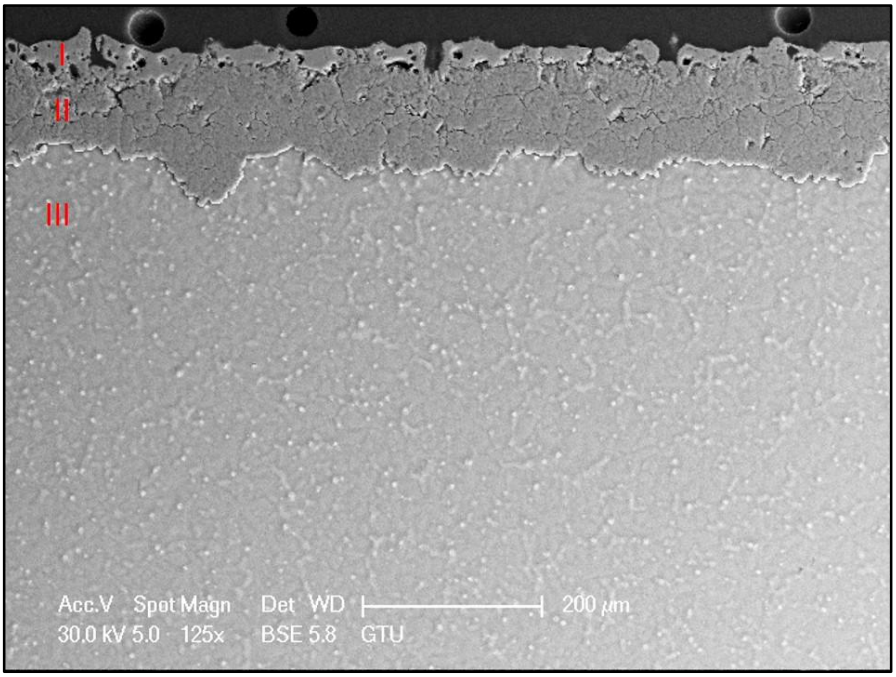
olarak bulunması, bu ikincil fazın üzerinde pasif bir oksit film tabakasının oluşmadığını, yani bu ikincil fazların zor oksitlendiğini ispatlamaktadır. Dolayısıyla bu durumda Mg-Zn alaşımları üzerinde kararlı pasif oksit film tabakası oluşturmak oldukça zordur. Bu yüzden şiddetli kıvılcım oluşumu, Mg-Al alaşımlarına göre daha zor olduğu için, daha çok sayıda ve boyut olarak daha küçük oluşan deşarj kanalları, kaplamaların göreceli olarak daha pürüzsüz ve düz bir yüzeye sahip olmasna sebep olmaktadır.

60 dk kaplanmış ikili Mg-Al alaşımlarının kesit SEM görüntüleri Şekil 5.97, Şekil 5.98, Şekil 5.99, Şekil 5.100 ve Şekil 5.101'de verilmiştir. Bu kaplamalar, I) içerisinde çok fazla kusur (gözenek ve kusur) içeren dış gevşek bölge ve II) Göreceli olarak daha az kusur içeren yoğun ve sıkı olan iç bölge ve III) altlık bölgesinden oluşmaktadır. Bu tabakalar 120 dk kaplanmış numunelere ve PEO prosesi ile Mg üzerinde oluşan tipik kaplamlara çok benzemektedir [16, 68, 95]. Artan Al miktarıyla birlikte kaplama kalınlığının azaldığı, kaplama/altlık arayüzeyinin dalgalı bir hale geldiği ve kaplama içerisinde çatlak miktarının azaldığı gözlenmektedir. Ayrıca kaplamanın kesit karakterizasyonlarına hazırlanması sırasında, kaplamanın bazı bölgelerinin 120 dk süreyle oluşturulan kaplamalardaki gibi kesitten koptuğu gözlemlenmiştir. Ayrıca kaplamalarda, altlık içerisinde Al miktarının artmasıyla, kaplamaların göreceli olarak daha sıkı bir hale geldiği görülmektedir. Mg-Al alaşımları içerisindeki artan Al miktarıyla birlikte, daha fazla $Mg_{17}Al_{12}$ fazı oluştuğu için, daha önce 120 dk sonuçlarında ve 60 dk yüzey SEM yorumlarında bahsedildiği gibi, kaplama oluşumu daha zor gerçekleşmektedir. Ayrıca Al'nin ikincil $Mg_{17}Al_{12}$ fazı haricinde katı eriyik olarak Mg içerisinde çözünmesi, Khasalev ve diğerlerinin yaptığı çalışmada içerisinde raporladığı gibi dielektrik bozunma voltajını arttırmaktadır [111]. Dielektrik bozunma voltajının artmasının da kıvılcım oluşumunu dolayısıyla kaplama oluşumunu (oksidasyonu) zorlaştırdığı, literatürde farklı araştırmacılar tarafından raporlanmıştır [68, 95, 136]. Artan Al miktarıyla birlikte kaplama/altlık arayüzeyinin dalgalı bir hale gelmesi, aslında PEO işlemi sırasında yarışan işlemler olan altlık malzemenin anodik olarak çözünmesi ve pasif film oluşum hızlarının farklı olmasından kaynaklanmaktadır. Mg çok anodik bir metaldir ve korozyona oldukça eğilimlidir. PEO prosesi sırasında altlık malzeme anodik olarak çözünmeye uğramakta fakat bir yandan dışarıdan uygulanan akımın ve elektrolit içerisindeki iyonların etkisiyle yüzeyde pasif bir oksit film tabakası oluşmaktadır [14]. Daha önce belirtildiği gibi Al'nin aksine Mg düşük bir Pilling-

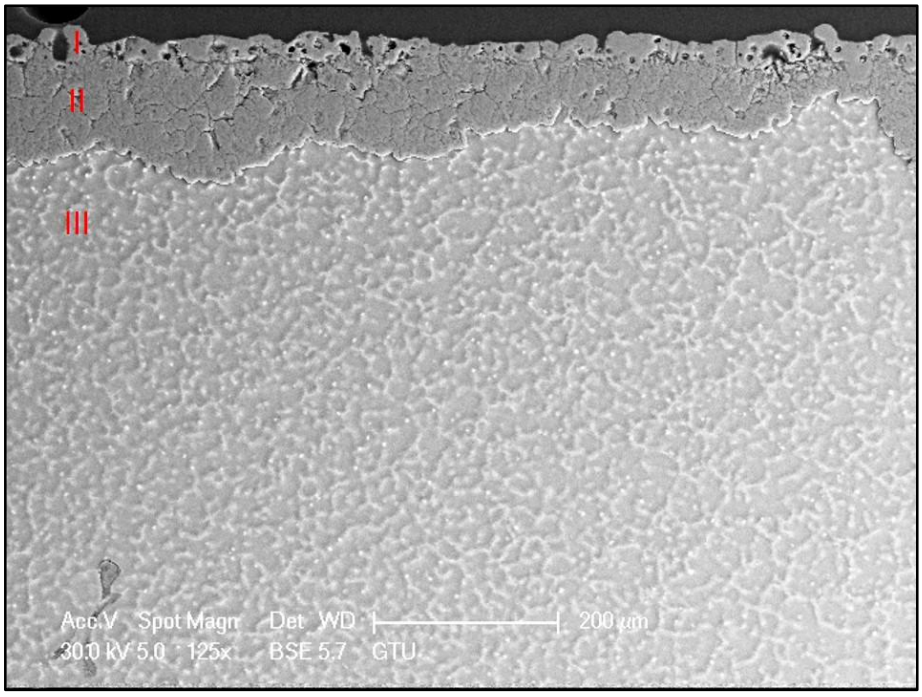
Bedworth sayısına sahip olduğu için (0,81) pasivasyon yeteneği Al kadar iyi değildir [16, 18]. Bu iki durum birleşince altlık malzeme bir yandan çözünürken bir yandan oksitlenerek kaplanmaktadır.



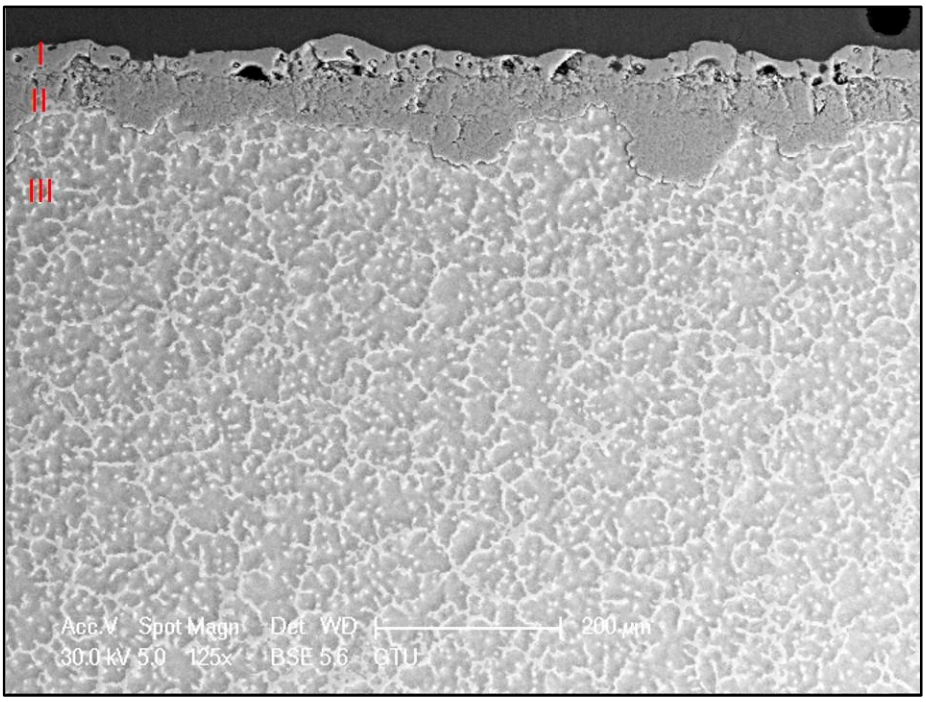
Şekil 5.97: E3 elektroliti içerisinde 60 dk kaplanmış Mg-2Al alaşımı üzerinde oluşan kaplamanın kesit SEM görüntüsü.



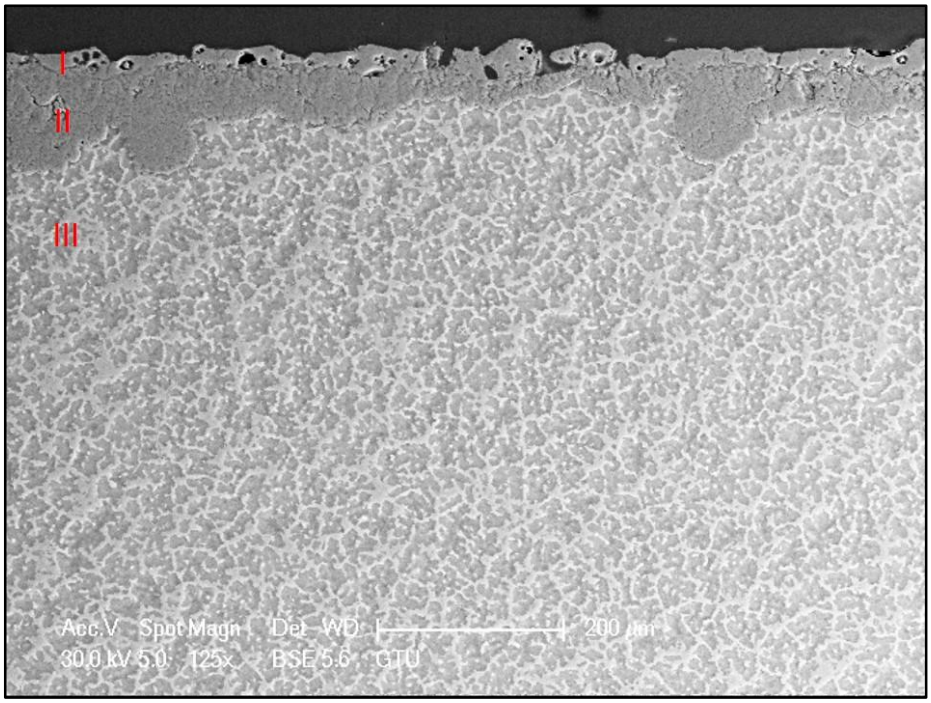
Şekil 5.98: E3 elektroliti içerisinde 60 dk kaplanmış Mg-4Al alaşımı üzerinde oluşan kaplamanın kesit SEM görüntüsü.



Şekil 5.99: E3 elektroliti içerisinde 60 dk kaplanmış Mg-8Al alaşımı üzerinde oluşan kaplamanın kesit SEM görüntüsü.



Şekil 5.100: E3 elektroliti içerisinde 60 dk kaplanmış Mg-12Al alaşımı üzerinde oluşan kaplamanın kesit SEM görüntüsü.

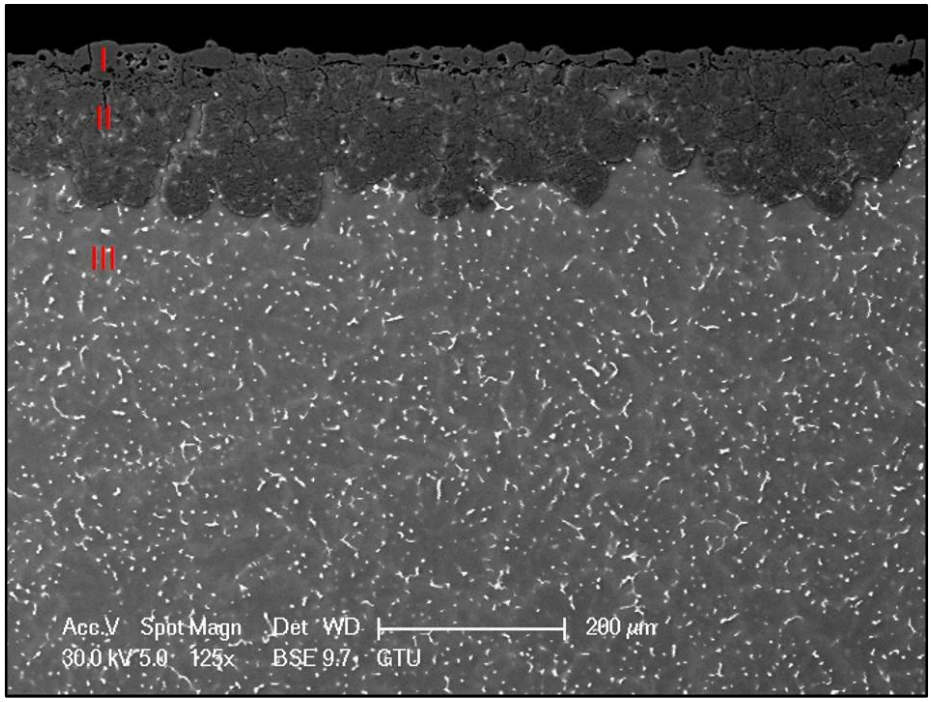


Şekil 5.101: E3 elektroliti içerisinde 60 dk kaplanmış Mg-16Al alaşımı üzerinde oluşan kaplamanın kesit SEM görüntüsü.

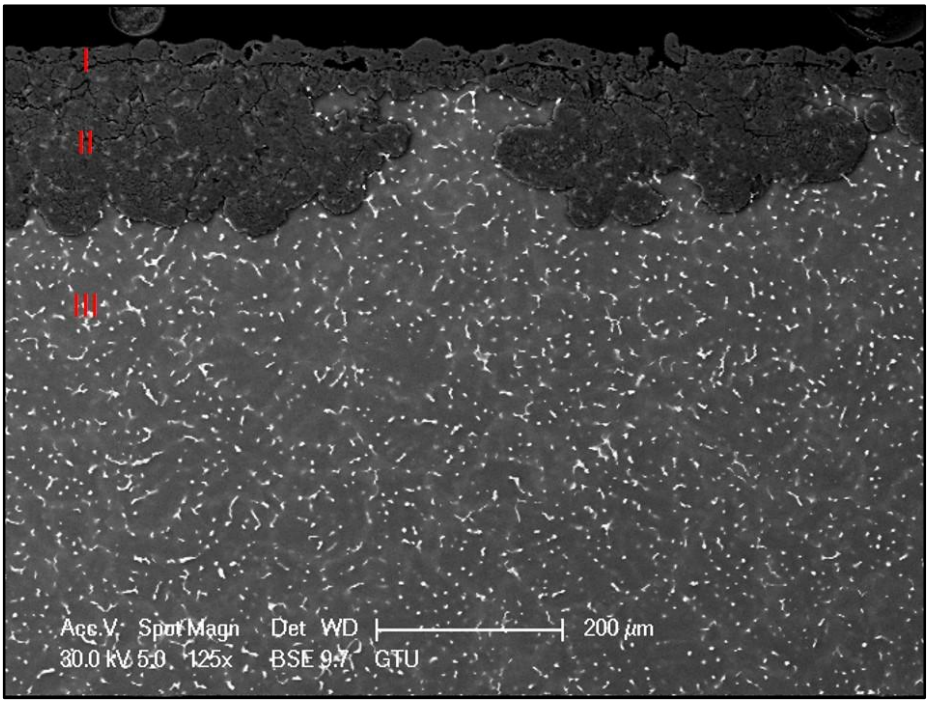
Al ilavesiyle oksidasyon zorlaştığı için kaplamalar, saf mg altlık malzemelerde oluşan kaplamalara göre daha dalgalı bir hale gelmektedir.

E3 elektroliti içerisinde 60 dk süreyle ikili Mg-Zn alaşımları üzerinde oluşan kaplamaların kesit SEM görüntüleri, Şekil 5.102, Şekil 5.103, Şekil 5.104, Şekil 5.105 ve Şekil 5.106 verilmiştir. Kesit SEM görüntüleri incelendiğinde, 60 dk süreyle Mg-Zn alaşımları (III) üzerinde oluşan kaplamalar 2 farklı bölgeden oluşmaktadır. Bunlar; I) içerisinde çok fazla kusur (gözenek ve kusur) içeren dış gevşek bölge ve II) Göreceli olarak daha az kusur içeren yoğun ve sıkı olan iç bölge ve III) altlık bölgesinden oluşmaktadır. Mg-Zn alaşımları içerisinde Zn miktarının artmasıyla birlikte, Mg-Al alaşımlarının aksine altlık/kaplama arayüzeyi çok daha fazla dalgalı bir hale gelmektedir. Ayrıca, bazı bölgelerde kaplama içe doğru çok fazla büyürken bazı bölgelerde tam tersi bir şekilde kaplamalar içe doğru çok az büyümüştür. Bu durum aynı zamanda homojen olmayan bir kaplama kalınlığı oluşmasına sebep olmaktadır. 120 dk süreyle kaplanan Mg-Zn alaşımları üzerinde oluşan kaplamalarda olduğu gibi, kaplamaların iç bölgesinde beyaz çökeltiler gözlenmektedir. Bu çökeltiler Mg-2Zn alaşımı üzerinde oluşan kaplamalarda küresel bir morfolojiye sahipken, artan Zn miktarıyla birlikte daha iğnesel (acicular) bir morfolojiye dönüşmektedirler. Ayrıca, alaşımlar içerisinde Zn miktarının artmasıyla

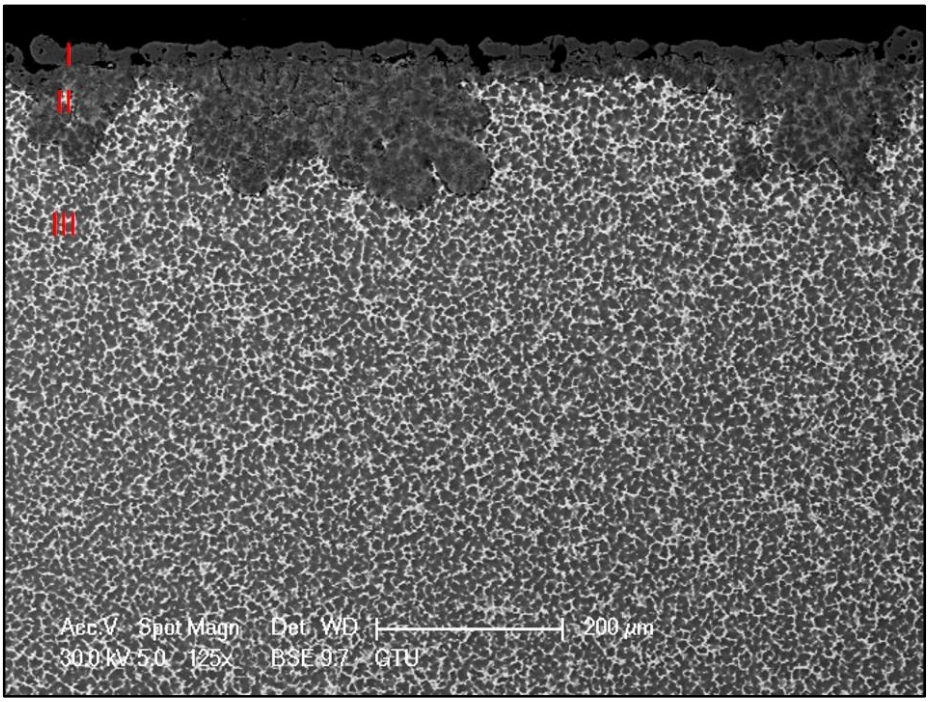
birlikte daha fazla miktarda beyaz çökelti kaplamanın iç bölgesinde gözlenmektedir. Kaplamaların en dış bölgelerinde (I) ise bu beyaz çökeltilere rastlanılmamaktadır. Bazı bölgelerde ise bu Zn çökeltileri etrafında kaplama oluşmadan altlık malzemenin bir devamı gibi oldukları yerde durmaktadır. Bu durumun en büyük sebebi, Mg_7Zn_3 bileşiği üzerinde pasif oksit film tabakasının oldukça zor oluşmasından kaynaklanmaktadır. Bu faz oksidasyona çok dirençli olduğu için de kaplama içerisinde altlık mikroyapısının bir devamı şeklinde, kaplama içerisinde tam olarak oksitlenmemiş intermetalik çökeltiler şeklinde bulunmaktadır. Benzer sonuçlar Arrabal ve diğerlerinin yaptığı çalışma içerisinde de gözlenmiş olup, alaşımlar içerisinde Zn bulunmasının oksidasyonu ve pasivasyonu oldukça zorlaştırdığı raporlanmıştır [107]. Pasive olamayan ikincil faz miktarının artması, aynı zamanda kaplamaların girintili çıkıntılı ve homojen olmayan bir kaplama kalınlığına sahip olmasına neden olmuştur. Pasivasyonun ve oksidasyonun zor olması, kaplamanın sadece belirli bölgelerden oksitlenmesine sebep olmaktadır.



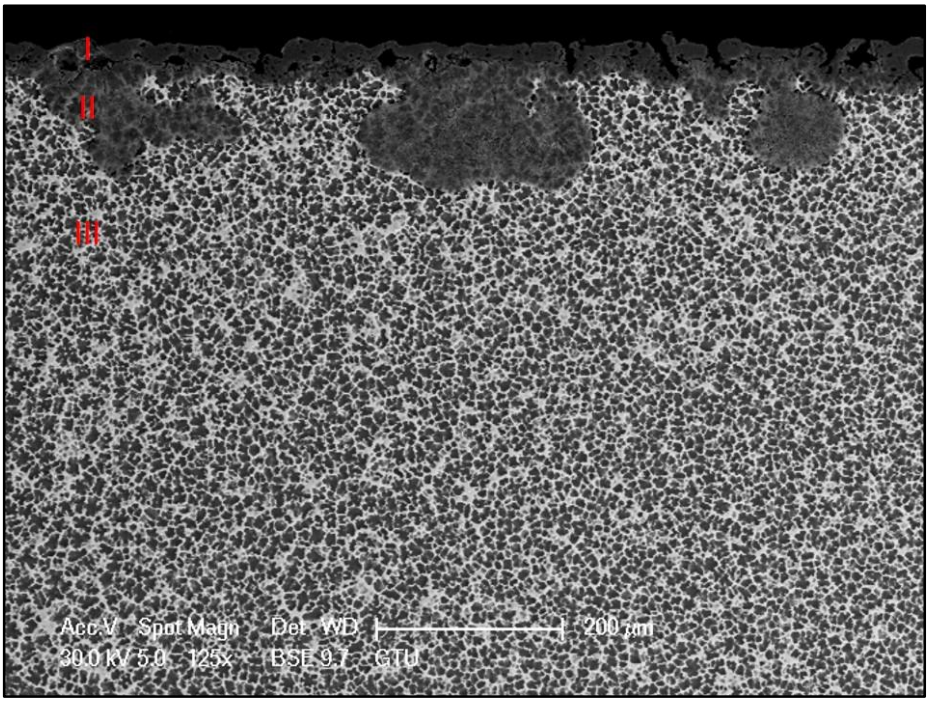
Şekil 5.102: E3 elektroliti içerisinde 60 dk kaplanmış Mg-2Zn alaşımı üzerinde oluşan kaplamanın kesit SEM görüntüsü.



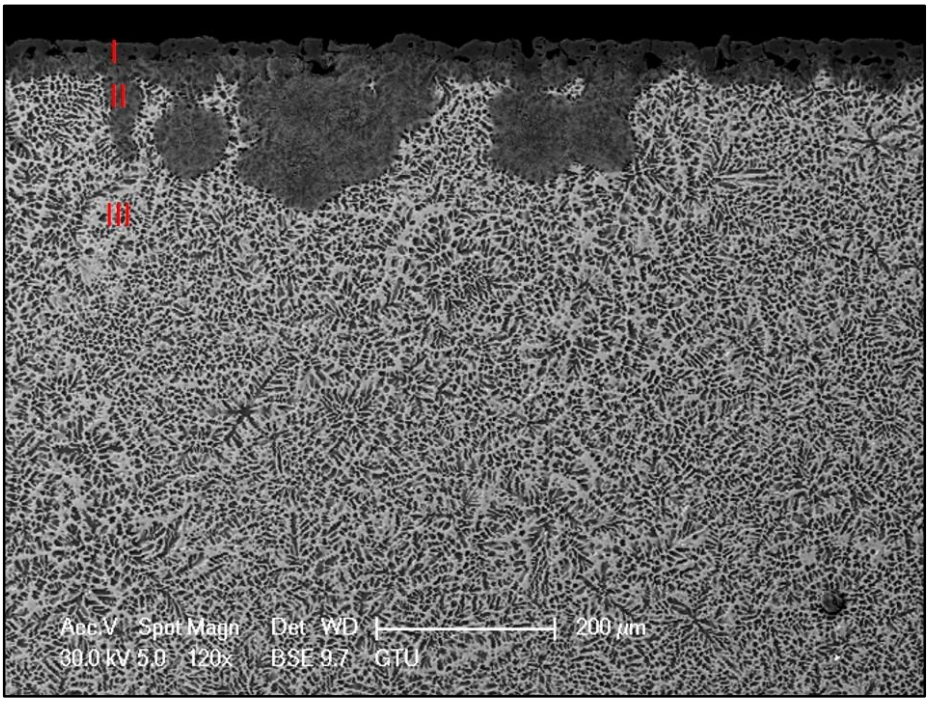
Şekil 5.103: E3 elektroliti içerisinde 60 dk kaplanmış Mg-4Zn alaşımı üzerinde oluşan kaplamanın kesit SEM görüntüsü.



Şekil 5.104: E3 elektroliti içerisinde 60 dk kaplanmış Mg-8Zn alaşımı üzerinde oluşan kaplamanın kesit SEM görüntüsü.



Şekil 5.105: E3 elektroliti içerisinde 60 dk kaplanmış Mg-12Zn alaşımı üzerinde oluşan kaplamanın kesit SEM görüntüsü.

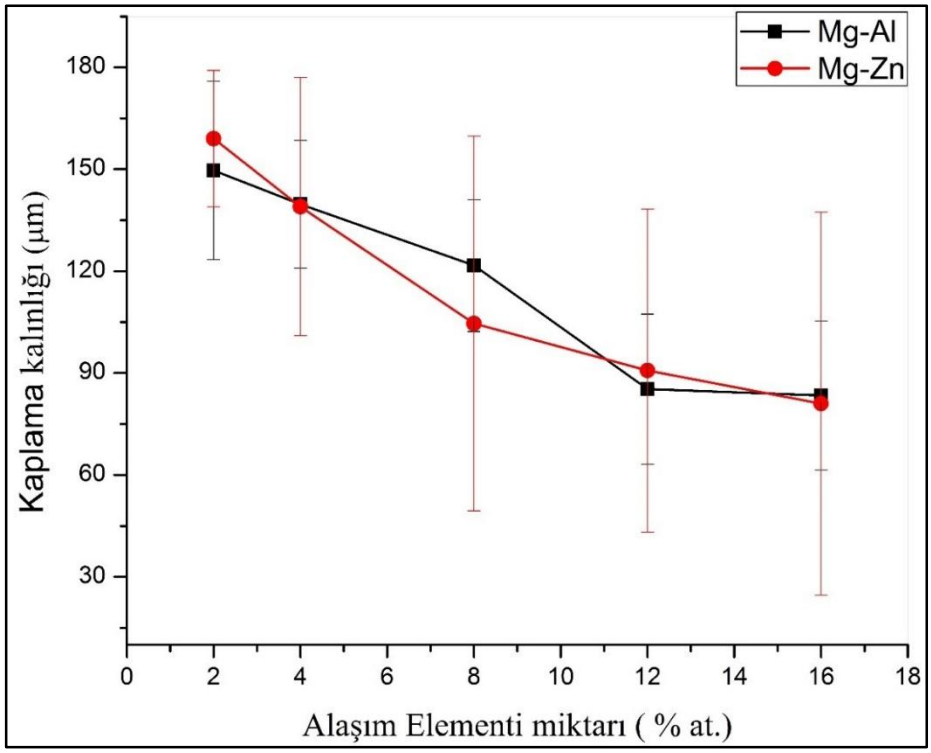


Şekil 5.106: E3 elektroliti içerisinde 60 dk kaplanmış Mg-16Zn alaşımı üzerinde oluşan kaplamanın kesit SEM görüntüsü.

Kaplamanın birinci bölgesi (I) olarak tanımlanan en dış tabaka içerisinde Mg_7Zn_3 fazının beyaz çökeltiler olarak yer almaması ise oluşan farklı kıvılcım mekanizmaları

ile açıklanmaktadır. Dışa doğru büyüme Cheng ve diğerlerinin makalesinde bahsedildiği gibi yüzeye yakın bölgelerde oluşan kıvılcımlar sonucunda kaplamanın büyümesiyle oluşurken içe doğru büyüme derin ve güçlü kıvılcımlar sonucunda oluşmaktadır [23, 57, 59, 65]. Dışa doğru büyümede kaplama oluşum mekanizması termal oksidasyona benzemektedir. Oluşan plazma kanalları içerisinde Mg ve Zn'nin yüzeye taşınımı ile elektrolit iyonlarının da (SiO_3^{-2}) elektrolitten yüzeye taşınımı sonucunda bu bileşenler, reaksiyona girerek Mg_2SiO_4 fazını oluşturmaktadır. Fakat içe doğru büyüme mekanizasmasında derin ve enerjik kıvılcımlar, eğer elektrolit bileşeni mobil bir iyon içeriyorsa ($B_4O_7^{-2}$ iyonu gibi) reaksiyona girerek altlığın oksit bileşiklerini oluşturmaktadır. Altlık malzeme içerisinde dolayısıyla oksitlenmeyen ya da üzerinde pasif bir oksit film tabakası oluşmayan bir faz varsa (Mg_7Zn_3) o yapı kaplama içerisinde oksitlenmeden olduğu gibi bulunabilmektedir. Dolayısıyla büyüme mekanizmalarının (dışa ve içe büyüme) farklı olması, Mg_7Zn_3 fazının dış bölgede gözlenmediğini açıklamaktadır.

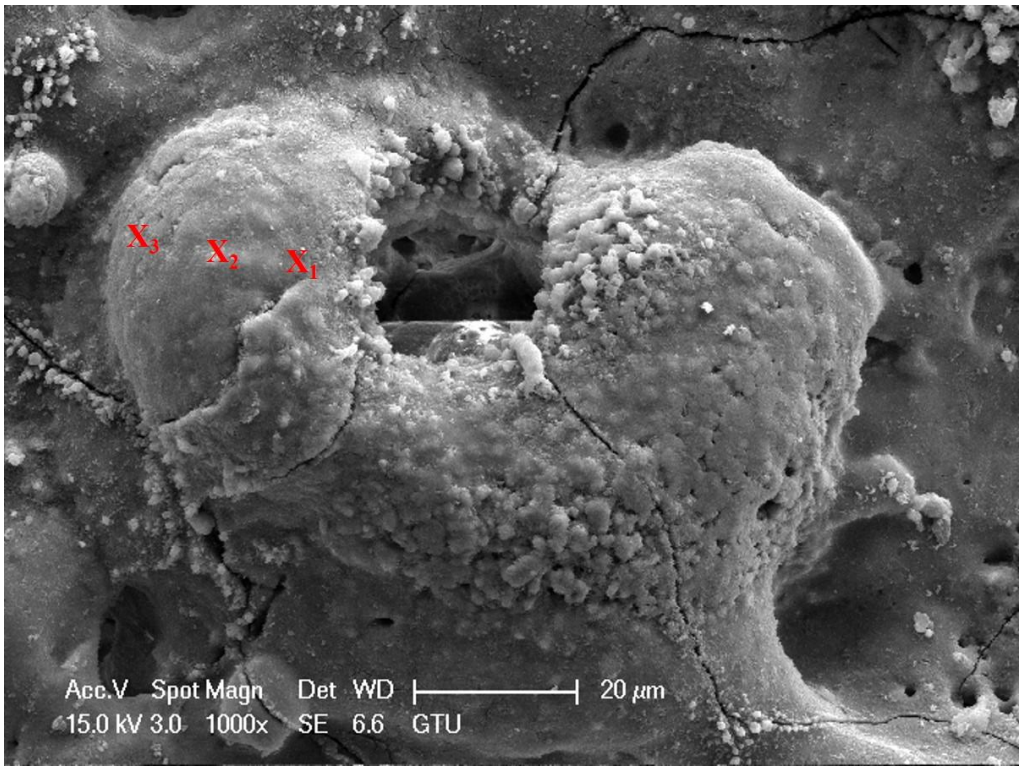
Şekil 5.107 E3 elektroliti içerisinde 60 dk süreyle Mg-Al ve Mg-Zn alaşımları üzerinde oluşan, kaplama kalınlığının alaşım elementi miktarıyla değişim grafiğidir. Bu kaplama kalınlığı değişimi grafikleri incelendiğinde, artan Al ve Zn miktarıyla birlikte kaplama kalınlıklarının düştüğü görülmektedir. En yüksek kaplama kalınlıkları Mg-2Al ve Mg-2Zn alaşımlarında gözlenirken, en düşük kaplama kalınlıkları da en fazla alaşım elementi içeren Mg-16Al ve Mg-16Zn alaşımlarının kaplanması sonucunda oluşmuştur. Ayrıca artan Zn miktarıyla birlikte kaplama kalınlığındaki standart sapma değerlerinin, Mg-Al alaşımlarına göre çok daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Bu durum, kesit SEM görüntülerinden de anlaşılacağı gibi, artan Zn ilavesi ile birlikte, kaplamaların daha fazla intermetalik Mg_7Zn_3 fazını içermesi, kaplamaların kalınlıklarının homojen olmamasına sebep olmaktadır. Bu durum da daha önce belirtildiği gibi, Mg_7Zn_3 fazının oksidasyona çok dirençli bir faz olmasından kaynaklanmaktadır. Artan Al miktarıyla birlikte de kaplamaların standart sapma değerlerinin artması ise Mg içerisinde katı eriyik olarak çözünen Al'den ve intermetalik $Mg_{17}Al_{12}$ fazlarından kaynaklanmaktadır. Bu faz oksidasyona dirençli bir faz olmasına karşın PEO metoduyla üzerinde kaplama oluşabilmektedir ve kaplama kesikliğe uğramak yerine dalgalı bir kaplama/altlık arayüzeyine sahip olmasına neden olmaktadır.



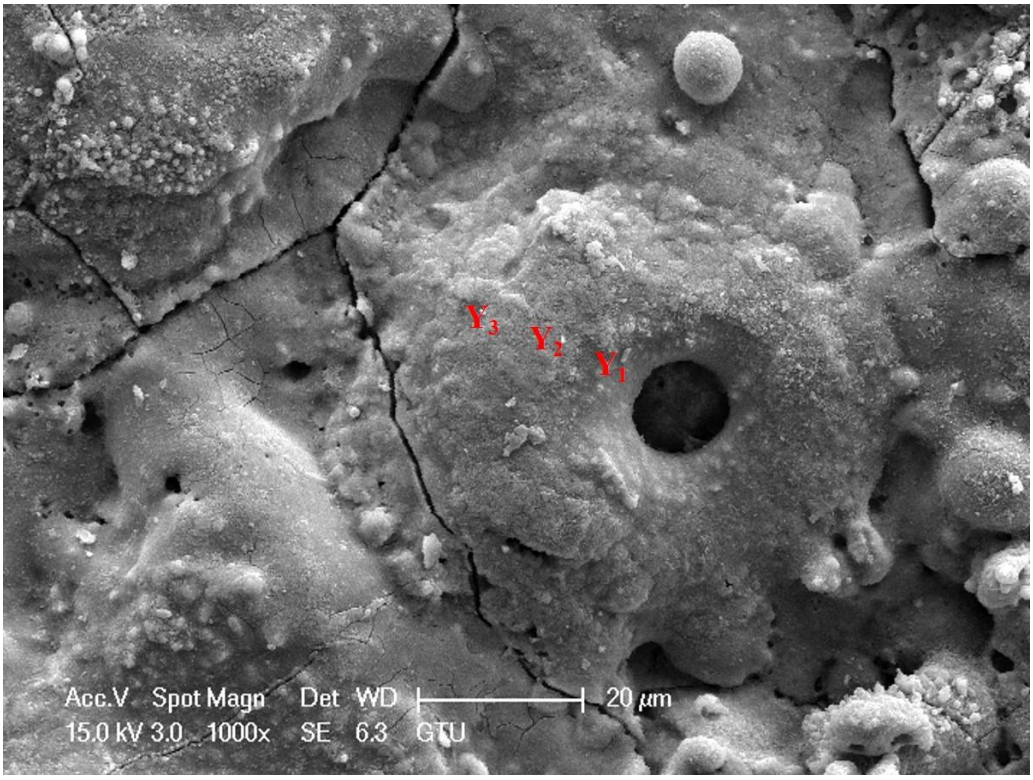
Şekil 5.107: E3 elektroliti içerisinde 60 dk kaplanmış ikili Mg-Al ve Mg-Zn alaşımı üzerinde oluşan kaplamaların alaşım elementi ilavesine göre kalınlık değişimi.

Dolayısıyla E3 elektroliti içerisinde 60 dk kaplanmış numuneler incelendiğinde Zn ilavesi Al ilavesine göre kaplamaları daha girintili çıkıntılı bir hale getirmesinden dolayı kaplama kalınlığını homojen olmayan bir hale getirmektedir.

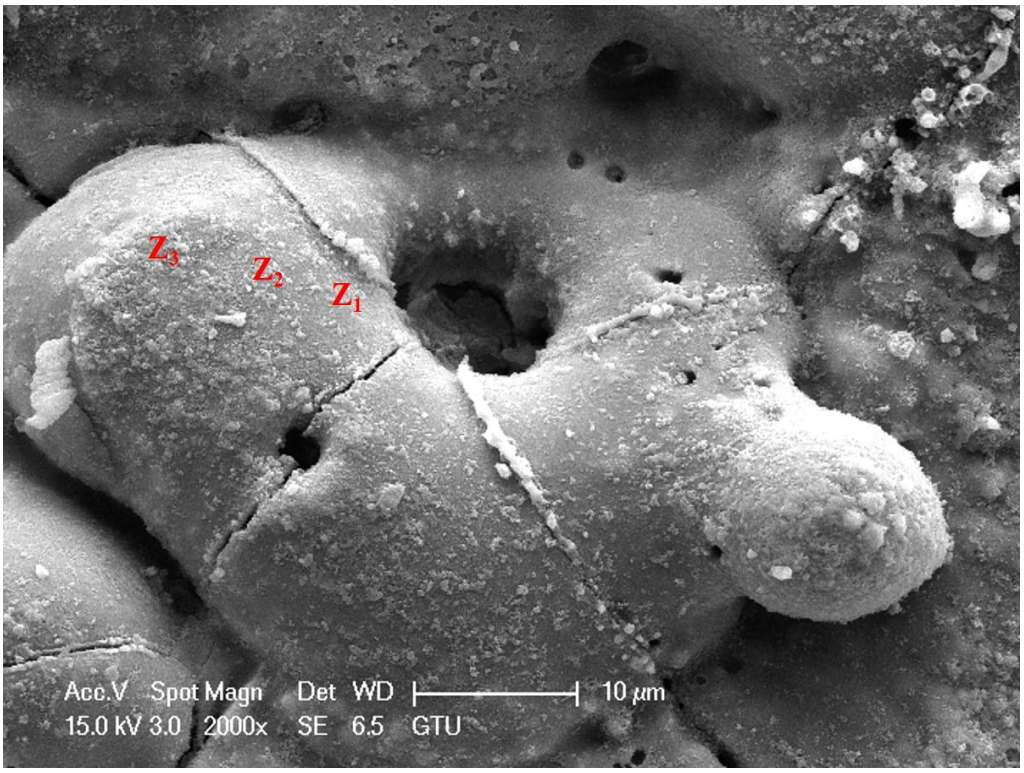
Şekil 5.108, Şekil 5.109 ve Şekil 5.110 E3 elektroliti içerisinde 60 dk PEO ile kaplanmış ikili Mg-2Al, Mg-8Al ve Mg-16Al alaşımlarının yüzey SEM görüntülerini ve SEM-EDS analizi yapılan noktaları göstermektedir. Ayrıca bu SEM-EDS analizleri sonucunda elde edilen sonuçlar Tablo 5.6 içerisinde verilmektedir. Analiz yapılan bölgeler ve elemental analiz sonuçları incelendiğinde 120 dk E3 elektroliti içerisinde oluşturulan kaplamalara oldukça benzer sonuçlar elde edildiği görülmektedir. Benzer şekilde artan Al miktarıyla birlikte yüzeyde Al miktarının arttığı net bir şekilde tespit edilmiştir. 120 dk üretilen kaplama sonuçlarında olduğu gibi, Al alaşım elementi olarak hem Mg içerisinde katı eriyik oluşturmakta hem de ikili $Mg_{17}Al_{12}$ intermetalik bileşiğinin oluşumunu sağlamaktadır.



Şekil 5.108: E3 Elektroliti içerisinde 60 dk kaplanmış Mg-2Al alaşımı üzerinde oluşan kaplamanın yüzey SEM görüntüsü ve SEM-EDS analizi yapılan noktalar.



Şekil 5.109: E3 Elektroliti içerisinde 60 dk kaplanmış Mg-8Al alaşımı üzerinde oluşan kaplamanın yüzey SEM görüntüsü ve SEM-EDS analizi yapılan noktalar.



Şekil 5.110: E3 Elektroliti içerisinde 60 dk kaplanmış Mg-16Al alaşımı üzerinde oluşan kaplamanın yüzey SEM görüntüsü ve SEM-EDS analizi yapılan noktalar.

Tablo 5.6: E3 elektroliti içerisinde 60 dk kaplanmış ikili Mg-2Al, Mg-8Al ve Mg-16Al alaşımları üzerinde oluşan kaplamanın yüzey SEM-EDS analiz sonuçları.

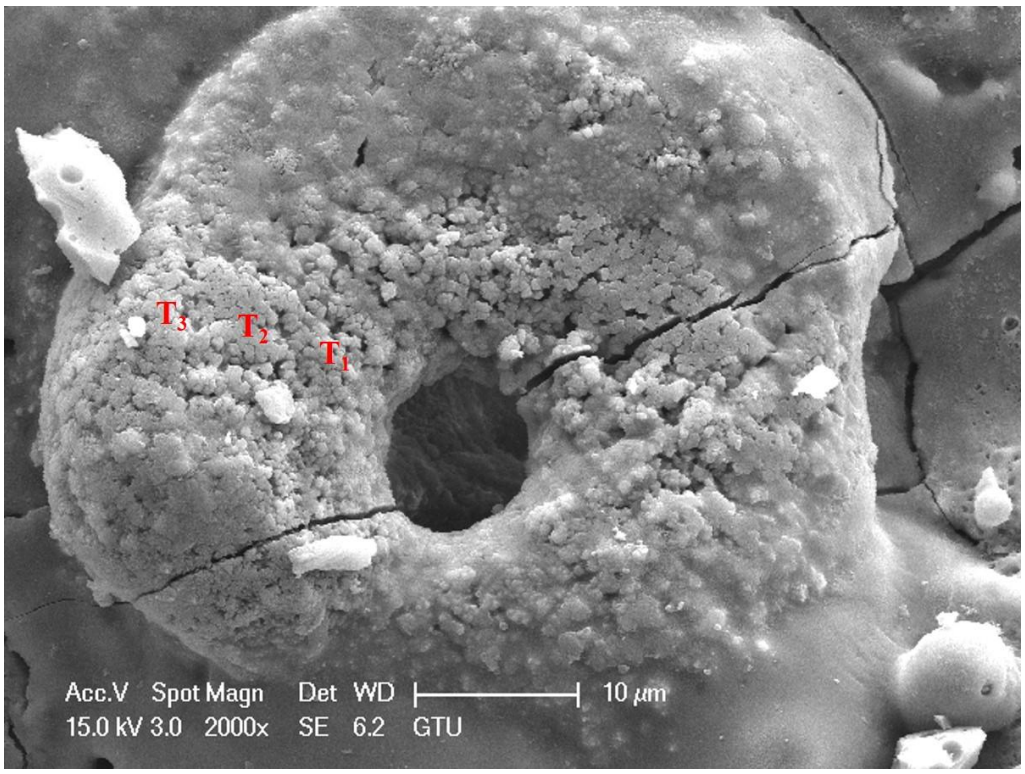
	Mg-2Al (X) (%at.)				**Mg-8Al (Y) (%at.)**				**Mg-16Al (Z) (%at.)**			
	Mg	**Al**	**Si**	**O**	**Mg**	**Al**	**Si**	**O**	**Mg**	**Al**	**Si**	**O**
1	46,9	2,1	6,3	44,5	47,3	5,4	6,3	41,0	40,7	8,4	8,2	42,
2	45,9	1,8	8,8	42,5	43,5	3,1	10,5	43,0	48,8	6,6	10,7	33,
3	48,9	1,9	12,0	29,1	39,5	3,8	14,5	42,1	36,7	5,1	11,4	46,

Dolayısıyla Al'nin hem katı eriyik olarak Mg içerisinde bulunması, hem de intermetalik $Mg_{17}Al_{12}$ fazının oksitlenmesi kaplamaları Al'ce daha zengin bir hale gelmesine sebep olmaktadır. Her ne kadar kantitatif SEM-EDS sonuçları tam olarak istenilen kompozisyonu vermese de yapılan analiz sonuçlarına göre Al miktarı yüzeyde atomik olarak en fazla yaklaşık % 8 miktarında bulunmaktadır. Al

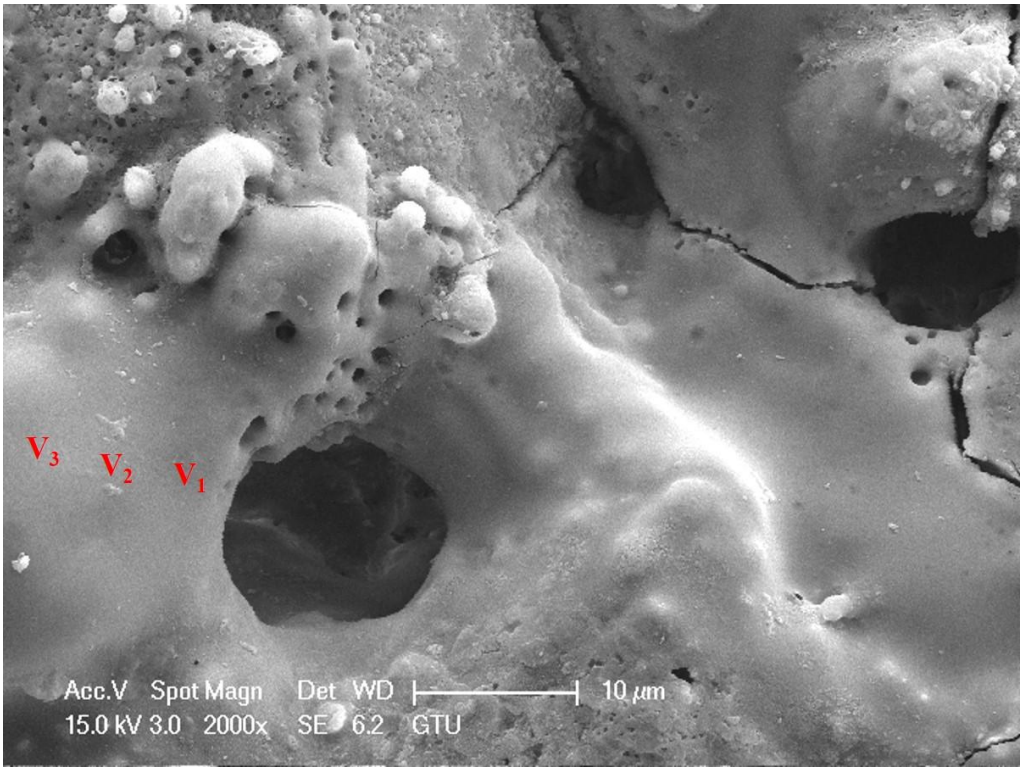
miktarının düşük olması, elektrolit içerisindeki SiO_3^{-2} iyon konsantrasyonunun yüksek olmasından kaynaklanmaktadır. Şekil 5.111, Şekil 5.112 ve Şekil 5.113 E3 elektroliti içerisinde 60 dk PEO ile Kaplanmış Mg-2Zn, Mg-8Zn ve Mg-16Zn alaşımlarının yüzey SEM görüntülerini ve SEM-EDS analiz noktalarını temsil etmektedir. Ayrıca Tablo 5.7'de bu analiz ile elde edilen sonuçlar verilmektedir.

Tablo 5.7: E3 elektroliti içerisinde 60 dk kaplanmış ikili Mg-2Zn, Mg-8Zn ve Mg-16Zn alaşımları üzerinde oluşan kaplamanın yüzey SEM-EDS analiz sonuçları.

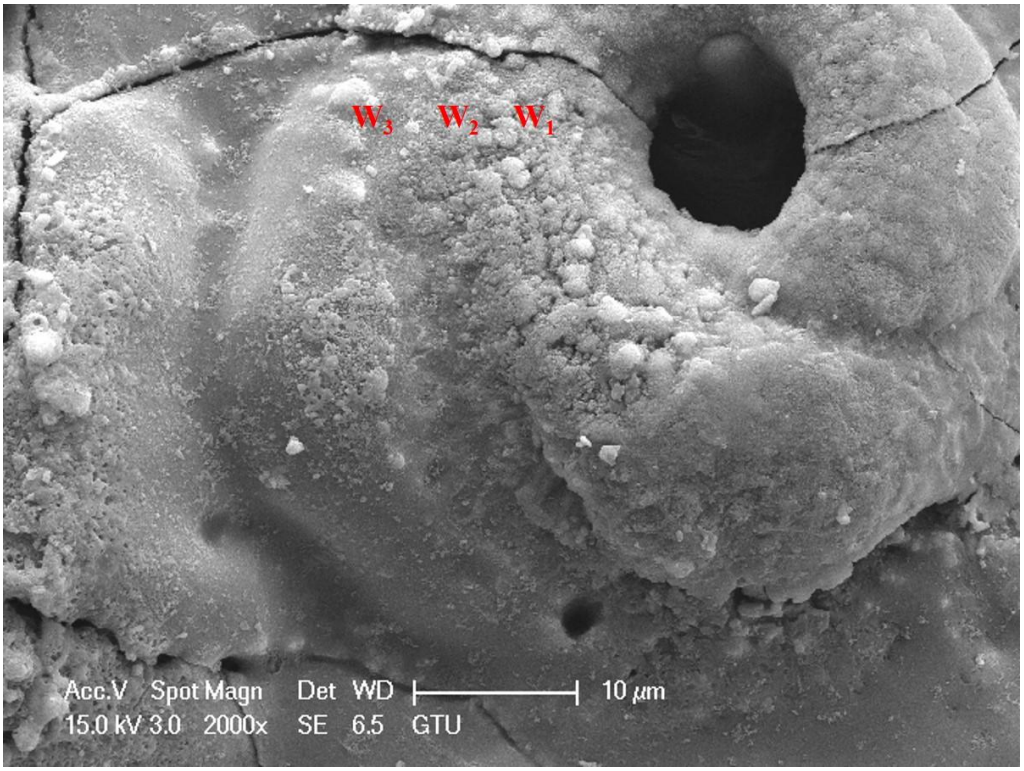
	Mg-2Zn (T) (%at.)				**Mg-8Zn (V) (%at.)**				**Mg-16Zn (W) (%at.)**			
	Mg	**Zn**	**Si**	**O**	**Mg**	**Zn**	**Si**	**O**	**Mg**	**Zn**	**Si**	**O**
1	36,8	0,4	14,3	44,5	43,8	1,62	5,1	38,4	55,4	2,0	7,2	35,2
2	35,6	0,80	23,9	39,5	49,2	1,08	18,6	31,1	46,3	2,5	8,36	47,8
3	36,6	0,7	19,5	43,5	46,4	1.71	20,9	31,7	42,1	1,86	15,8	40,2



Şekil 5.111: E3 Elektroliti içerisinde 60 dk kaplanmış Mg-2Zn alaşımı üzerinde oluşan kaplamanın yüzey SEM-EDS analiz görüntüsü.

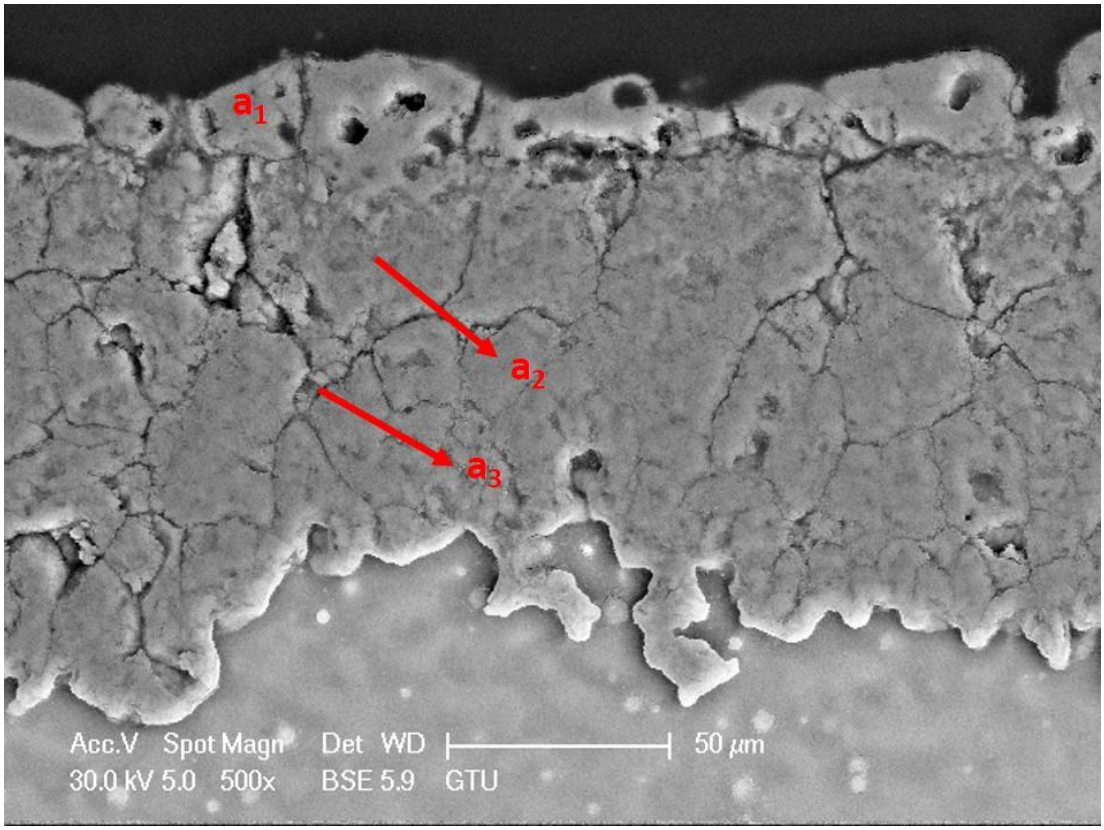


Şekil 5.112: E3 Elektroliti içerisinde 60 dk kaplanmış Mg-8Zn alaşımı üzerinde oluşan kaplamanın yüzey SEM-EDS analiz görüntüsü.

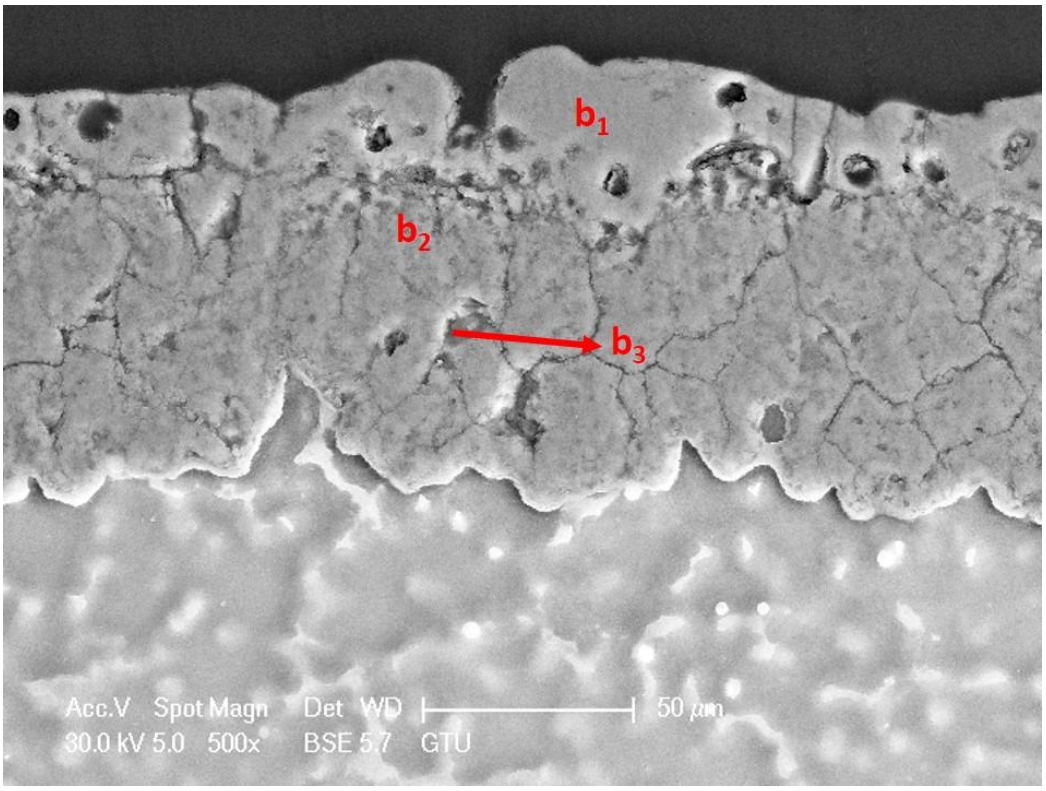


Şekil 5.113: E3 Elektroliti içerisinde 60 dk kaplanmış Mg-16Zn alaşımı üzerinde oluşan kaplamanın yüzey SEM-EDS analiz görüntüsü.

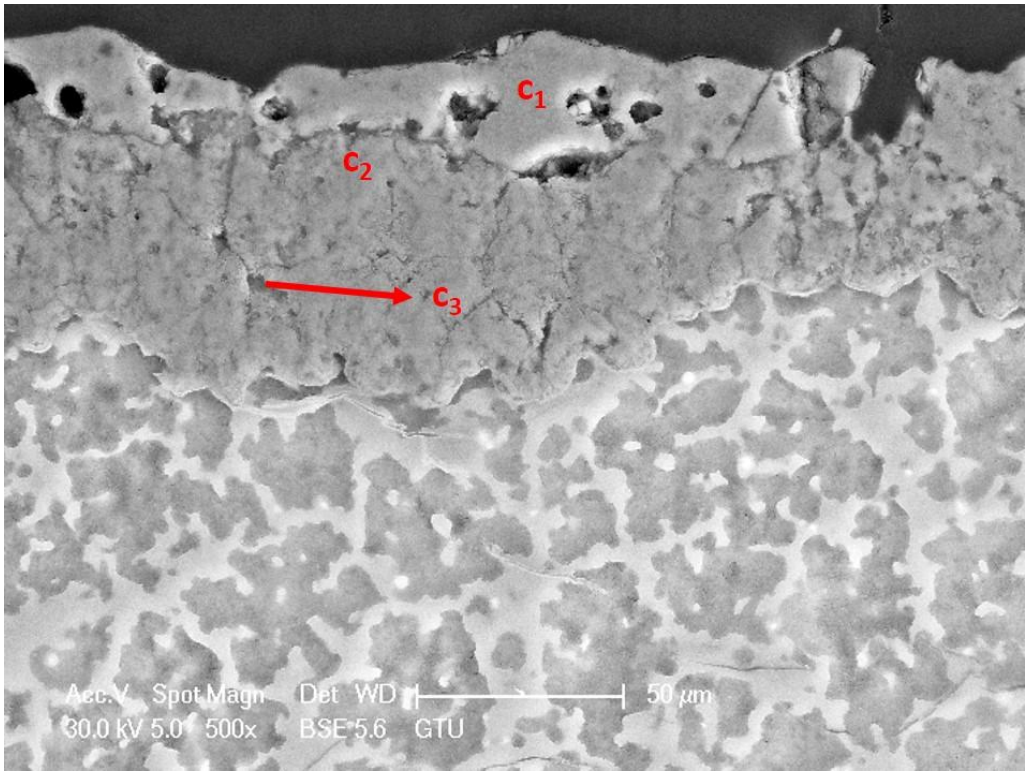
SEM-EDS sonuçları irdelendiğinde Al elementine benzer bir şekilde alaşımlar içerisindeki Zn miktarının artmasıyla birlikte kaplamalar içerisindeki Zn miktarı artmaktadır. Fakat daha önce 120 dk sonuçlarında belirtildiği gibi Mg içerisinde Zn elementi çözünmemektedir ve pasive olamayan Mg_7Zn_3 intermetaliğinin yapı içerisinde bulunmaktadır. Dolayısıyla kaplamalar içerisinde Al elementine göre çok daha az miktarda Zn tespit edilmiştir. Yüzeyde Zn tespit edilmesinin en büyük sebebi ise 120 dk sonuçlarında olduğu gibi kaplamanın dışa doğru büyümesi sırasında ergiyik Mg-Zn altlık malzemesinin elektrolit bileşimleri ile reaksiyona girmesi sonucunda oluşmasından kaynaklandığı açıklanmıştır. PEO ile 60 dk E3 elektroliti içerisinde kaplanmış, ikili Mg-2Al ve Mg-8Al Mg-16Al, alaşımlarına ait kesit SEM görüntüleri ve SEM-EDS yapılan noktalar Şekil 5.114, Şekil 5.115 ve Şekil 5.116'de verilmiştir. Bu işaretlenen noktalardan SEM-EDS analizi ileelde edilen sonuçlar Tablo 5.8'de verilmektedir.



Şekil 5.114: E3 Elektroliti içerisinde 60 dk kaplanmış Mg-2Al alaşımı üzerinde oluşan kaplamanın kesit SEM görüntüsü ve SEM-EDS analizi yapılan noktalar.



Şekil 5.115: E3 Elektroliti içerisinde 60 dk kaplanmış Mg-8Al alaşımı üzerinde oluşan kaplamanın kesit SEM görüntüsü ve SEM-EDS analizi yapılan noktalar.



Şekil 5.116: E3 Elektroliti içerisinde 60 dk kaplanmış Mg-16Al alaşımı üzerinde oluşan kaplamanın kesit SEM görüntüsü ve SEM-EDS analizi yapılan noktalar.

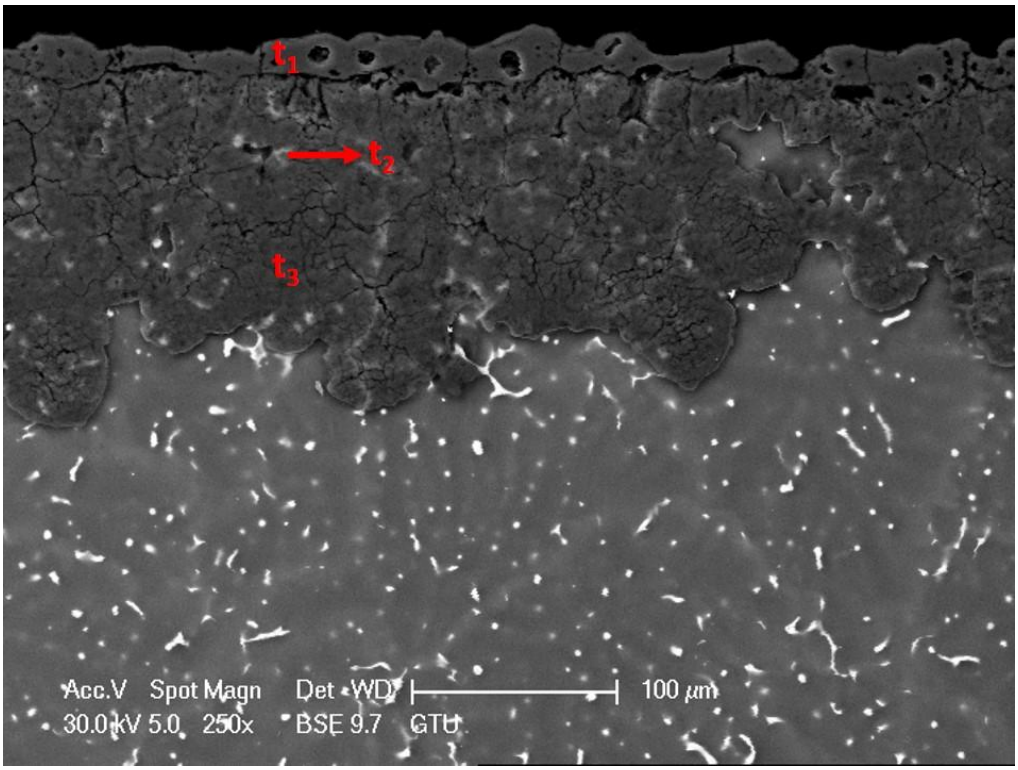
Tablo 5.8: E3 elektroliti içerisinde 60 dk kaplanmış ikili Mg-2Al, Mg-8Al ve Mg-16Al alaşımları üzerinde oluşan kaplamanın kesit SEM-EDS analiz sonuçları.

	Mg-2Al (a) (%at.)				Mg-8Al (b) (%at.)				Mg-16Al (c) (%at.)			
	Mg	Al	Si	O	Mg	Al	Si	O	Mg	Al	Si	O
1	48,0	2,5	15,0	34,4	48,2	5,62	10,2	35,9	40,2	11,4	15,1	33,3
2	57,4	3,8	4,6	34,0	57,2	6,3	2,36	34,0	55,3	8,5	2,9	33,3
3	39,5	25,5	4,0	30,9	37,0	17,5	5,3	40	39,1	25,1	3,92	31,9

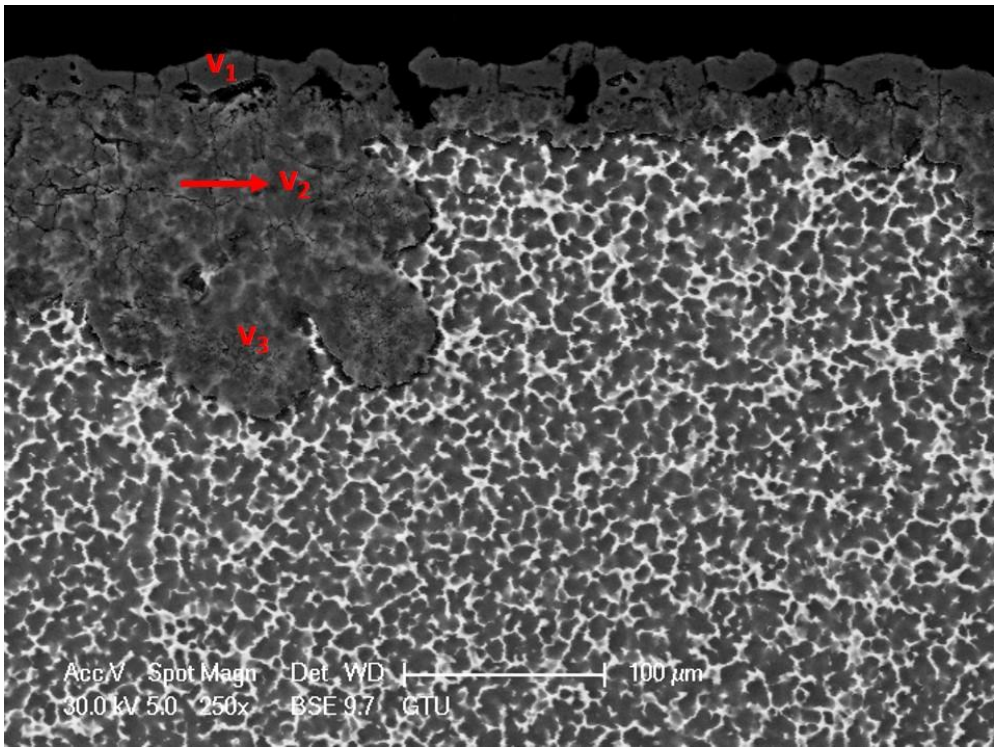
Yapılan SEM-EDS sonuçları göstermektedir ki, artan Al miktarıyla birlikte kaplamaların hem en dış hem de iç bölgesinde Al miktarı artmıştır. Ayrıca numunelerin metalografik olarak hazırlanması sırasında kopan bölgelerden yapılan SEM-EDS sonuçlarının değerlendirilmesinde Al miktarının bu kopan ve çatlakların oluşmaya başladığı bölgelerde maksimum olduğu belirlenmiştir. Benzer sonuçlar ikili Mg-Al alaşımlarının 120 dk E3 elektroliti içerisinde kaplanmasıyla da elde edilmiştir. Ancak, 120 dk kaplanmış numunelerden farklı olarak Mg-16Al alaşımında kaplamalar içerisinde alaşım elementinin daha fazla olmasından dolayı daha fazla miktarda Al gözlenmiştir. Mg-16Al alaşımlarının kaplanması sonucu bölgesel olarak Al'nin çok yüksek miktarda olduğu bölgeler tespit edilmiştir. Bu bölgeler genel olarak çukur şeklinde gözlenmektedir. Bu bölgelerin çukur gibi gözükmesi kaplamaların metalografik olarak hazırlanmaları sırasında kopmalarından kaynaklanmaktadır. Bu kopmalar, çukur bölgeler ile gene kaplama bölgeleri arasındaki Al farklarının kaplamalar oluşurken ekstra stress bölgeleri oluşturmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Spinel fazının benzer şekilde gözlenmemesinin sebebi bu çukur olan bölgelerin sayıca az olması ve daha önce 120 dk kaplanmış numunelerin SEM-EDS sonuçlarında bahsedildiği gibi hızlıca katılaşarak MgO fazı içerisinde hapsolmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

E3 elektroliti içerisinde 60 dk kaplanmış ikili Mg-2Zn, Mg-8Zn ve Mg-16Zn alaşımlarının kesit SEM görüntülerini ve SEM-EDS analizi yapılan noktalar Şekil 5.117, Şekil 5.118 ve şekil 5.119'de verilmiştir. Bu işaretlenen noktalardan SEM-EDS analizi ileelde edilen sonuçlar Tablo 5.9'de verilmektedir. SEM-EDS sonuçları

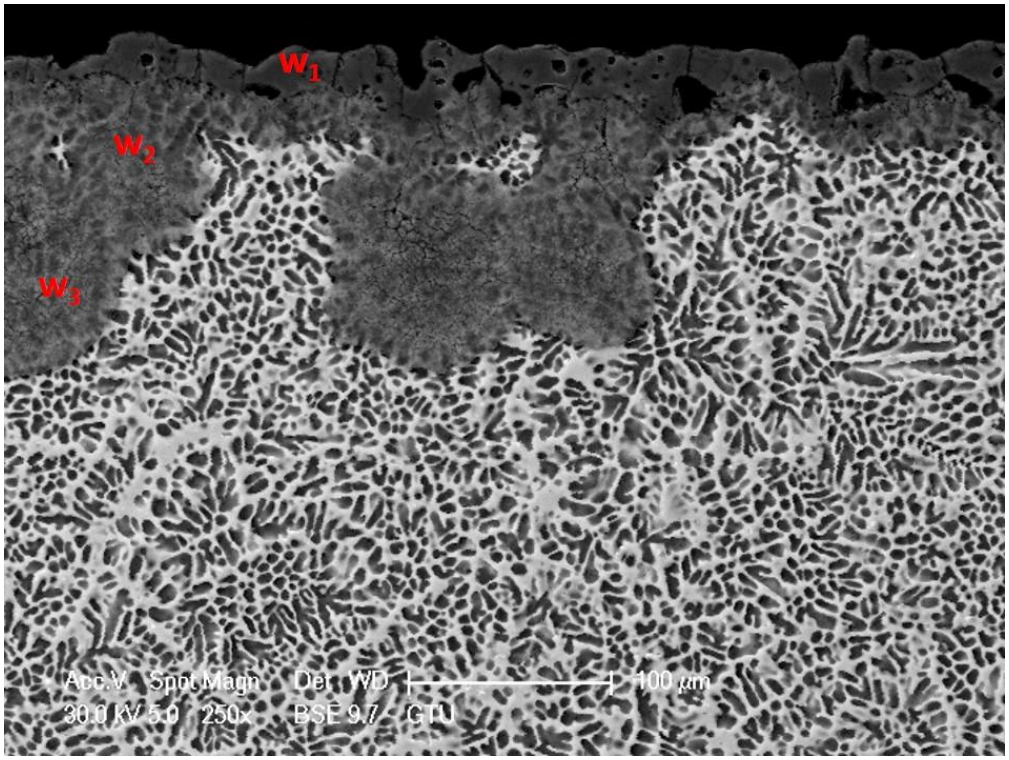
SEM görüntüleri ile birlikte değerlendirildiğinde, kaplamanın dış bölgesinde oldukça az miktarda Zn yer almaktadır. Bu kaplamanın dışa doğru büyümesinin etkisiyle ve Zn'ni kaplama içerisinde çözünmesine maledilmiştir. İçe büyüme sırasında ise tüm kaplamalarda beyaz çökeltiler altlığın bir parçası ve devamı olarak kaplamalar içerisinde yer almaktadır. Özellikle kaplanmış Mg-16Zn alaşımının kesit SEM-EDS analizleri kaplama içerisinde çok çok az miktarda çözünmüş Zn içerdiğini göstermektedir. Ayrıca ikincil Mg_7Zn_3 fazı dış bölgede gözlenmemektedir. Fakat iç bölgede tıpkı 120 dk sonuçlarında olduğu gibi ikincil intermetalik Mg_7Zn_3 fazı kaplama içerisinde altlık mikroyapısının bir devamı olarak yapı içerisinde yer almaktadır. Bazı bölgelerde ise kaplama hiç oluşmamaktadır. Bu durum altlık içerisinde yer alan Mg_7Zn_3 fazının pasivasyon özelliği olamamasından ve oksidasyona dirençli bir faz olmasından kaynaklanmaktadır [107]. Özellikle fazla Zn içeren PEO ile kaplanmış Mg-16Zn alaşımlarında bu durum net olarak gözlenmektedir.



Şekil 5.117: E3 Elektroliti içerisinde 60 dk kaplanmış Mg-2Zn alaşımı üzerinde oluşan kaplamanın kesit SEM görüntüsü ve SEM-EDS analizi yapılan noktalar.



Şekil 5.118: E3 Elektroliti içerisinde 60 dk kaplanmış Mg-8Zn alaşımı üzerinde oluşan kaplamanın kesit SEM görüntüsü ve SEM-EDS analizi yapılan noktalar.



Şekil 5.119: E3 Elektroliti içerisinde 60 dk kaplanmış Mg-16Zn alaşımı üzerinde oluşan kaplamanın kesit SEM görüntüsü ve SEM-EDS analizi yapılan noktalar.

Tablo 5.9: E3 elektroliti içerisinde 60 dk kaplanmış ikili Mg-2Zn, Mg-8Zn ve Mg-16Zn alaşımları üzerinde oluşan kaplamanın SEM-EDS analiz sonuçları.

	Mg-2Zn (t) (%at.)				**Mg-8Zn (v) (%at.)**				**Mg-16Zn (w) (%at.)**			
	Mg	**Zn**	**Si**	**O**	**Mg**	**Zn**	**Si**	**O**	**Mg**	**Zn**	**Si**	**O**
1	47,4	0,0	12,6	46,5	44,3	0,0	16,4	39,1	48,7	0,8	18,0	32,5
2	48,3	3,5	6,40	41,7	52,1	7,4	8,5	31,9	54,0	11,4	8,0	26,6
3	54,1	1,1	4,0	40,8	45,7	2,0	15	37,1	61,6	2,14	7,5	28,8

6. GENEL SONUÇLAR

Bu tez çalışması ikili Mg-Al ve Mg-Zn alaşımlarının üretilmesi, PEO prosesi için uygun elektrolitin optimizasyonu ve ikili alaşımların belirlenen bu elektrolit içerisinde farklı sürelerde aynı elektriksel parametrelerle PEO metodu ile kaplanarak, kaplama özelliklerine alaşım elementinin etkisinin belirlenmesi aşamalarından oluşmuştur. Bu amaçla atomik olarak % 2, 4, 8, 12, 16 Al içeren ikili Mg-Al ve aynı miktarda Mg içeren ikili Mg-Zn alaşımları üretilmiştir. Bu tez çalışmasında elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

- İkili Mg-Al ve Mg-Zn alaşımları hedeflenen kimyasal bileşime uygun olarak başarılı bir şekilde üretilmiştir.
- Mg-Al alaşımları, Mg ve $Mg_{17}Al_{12}$ fazlarından oluşurken, Mg-Zn alaşımları Mg ve Mg_7Zn_3 fazlarından oluşmaktadır.
- Alaşımların hızlı bir şekilde katılaşması, oda sıcaklığında kararlı olan MgZn fazı yerine Mg_7Zn_3 fazının oluşmasına sebep olmuştur.
- Her iki alaşım gurubunda ötektik reaksiyon sonucu oluşan morfoloji ayrışmış ötektik şeklindedir.
- Mikro segregasyon, düşük Al içeren Mg-Al alaşımlarında gözlenirken, düşük Zn içeren Mg-Zn alşaımlarında dikkate değer şekilde gözlenmemiştir.
- E1 elektroliti içerisinde elde edilen kaplamalar oldukça incedir ve kaplama süresinin artmasıyla birlikte artmıştır, kaplama kalınlığı 21 dk'da maksimum 25 µm ± 5,3 µm olup bu süreden sonra kaplamalar dökülmüştür.
- E2 elektroliti içerisinde yapılan kaplamalar sonucunda, çok yüksek birikme hızı (15,53 µm/dk)'na ulaşılmıştır.
- E2 elektroliti ile elde edilen kaplamanın dış bölgesi $Mg_2B_2O_5$ fazından oluşurken, iç bölgesi $Mg_3B_2O_6$ ve MgO faz karışımlarından oluştuğu, bor içeren fazlar aynı kaplamada belirgin bir şekilde ilk defa bu çalışmada gözlenmiştir. Aynı elektrolitte, nano boyutta süngerimsi ve yüksek yüzey alanına sahip kaplama yüzeyleri elde edilmiştir.
- E3 elektroliti içerisinde 120 dk süreyle yapılan proselerde yüksek kalınlıkta (≈300 µm) ve göreceli olarak daha yoğun kaplamalar elde dilmiştir.

- E3 elektroliti içerisinde yapılan kaplamaların dış bölgesi Mg_2SiO_4 fazından oluşup kaplaanın en sert bölgesidir (800 HV), iç bölgesi ise MgO fazından oluşmakta olup 550 HV sertliğe sahiptir. Borun kaplamaların hem iç hem dış bölgesine nüfuz ettiği yapılan XPS analizi ile tespit edilmiştir.
- Artan süreyle birlikte kaplamaların içe doğru bölgesel adacıklar şeklinde büyüdüğü, sürenin artmasıyla birlikte kaplama/altlık ara yüzeyinin düzleştiği görülmektedir.
- İkili Mg-Al ve Mg-Zn alaşımları E3 elektroliti içerisnde 60 dk ve 120 dk sürelerde kaplanmıştır. Altlıktaki Al ve Zn miktarının artmasıyla birlikte, kaplama kalınlıklarının düştüğü tespit edilmiştir. Kaplamalar proses süresinden bağımsız olarak MgO ve Mg_2SiO_4 fazlarından oluşmakta olup, Al ya da Zn içeren herhangi bir oksit esaslı faz gözlenmemiştir. Ancak, Al kaplamaların hem iç hem dış bölgesinde yer alırken Zn kaplamaların sadece dış bölgelerinde bulunmaktadır.
- Al ilavesi ile birlikte Al'ce zengin çukurumsu bölgelerin oluştuğu gözlenmiştir. Al kaplama/altlık arayüzeyini dalgalı bir hale getirip mikrosertlik değerlerini arttırmıştır.
- Zn ilavesi kaplamaları girintili çıkıntılı hale getirmekte ve ikincil intermetalik faz Mg_7Zn_3 kaplama içerisinde oksidasyona uğramadan yer almaktadır, Zn ilavesi mikrosertliği çok fazla etkilememektedir.

.

KAYNAKLAR

[1] Kulekci M. K., (2008), “Magnesium and its alloys applications in automotive industry”, International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 39 (9-10), 851-865.

[2] Aichinger H. M., (1996), “Reduced fuel consumption through weight-saving in passenger vehicles - Importance of steel as a lightweight material”, Stahl Und Eisen, 116 (6), 71-&.

[3] Mordike B. L., Ebert T., (2001), “Magnesium - Properties - applications - potential”, Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 302 (1), 37-45.

[4] Avedesian M., (1999), “Magnesium and Magnesium Alloys“, Second Edition, ASM International.

[5] Horst. E., Friedrich B., 2006, “Magnesium Technology“, First Edition, Springer.

[6] LUO A. A., (2013), “Fundementals of Magnesium Alloy Metallurgy”,First Edition, Woodhead.

[7] Eliezer D., Aghion E., Froes F. H., (1998), “Magnesium science, technology and applications”, Advanced Performance Materials, 5 (3), 201-212.

[8] Yao Z. P., Li L. L., Jiang Z. H., (2009), “Adjustment of the ratio of Ca/P in the ceramic coating on Mg alloy by plasma electrolytic oxidation”, Applied Surface Science, 255 (13-14), 6724-6728.

[9] Shadanbaz S., Dias G. J., (2012), “Calcium phosphate coatings on magnesium alloys for biomedical applications: A review”, Acta Biomaterialia, 8 (1), 20-30.

[10] Seyfoori A., Mirdamadi S., Khavandi A., Raufi Z. S., (2012), “Biodegradation behavior of micro-arc oxidized AZ31 magnesium alloys formed in two different electrolytes”, Applied Surface Science, 261, 92-100.

[11] Hornberger H., Virtanen S., Boccaccini A. R., (2012), “Biomedical coatings on magnesium alloys - A review”, Acta Biomaterialia, 8 (7), 2442-2455.

[12] Li W., Guan S. K., Chen J., Hu J. H., Chen S., Wang L. G., Zhu S. J., (2011), “Preparation and in vitro degradation of the composite coating with high adhesion strength on biodegradable Mg-Zn-Ca alloy”, Materials Characterization, 62 (12), 1158-1165.

[13] Duan H. P., Du K. Q., Yan C. W., Wang F. H., (2006), “Electrochemical corrosion behavior of composite coatings of sealed MAO film on magnesium alloy AZ91D”, Electrochimica Acta, 51 (14), 2898-2908.

[14] Yerokhin A. L., Shatrov A., Samsonov V., Shashkov P., Leyland A., Matthews A., (2004), “Fatigue properties of Keronite((R)) coatings on a magnesium alloy”, Surface & Coatings Technology, 182 (1), 78-84.

[15] Liang J., Guo B. G., Tian J., Liu H. W., Zhou J. F., Liu W. M., Xu T., (2005), “Effects of NaAlO2 on structure and corrosion resistance of microarc oxidation coatings formed on AM60B magnesium alloy in phosphate-KOH electrolyte”, Surface & Coatings Technology, 199 (2-3), 121-126.

[16] Gnedenkov S. V., Khrisanfova O. A., Zavidnaya A. G., Sinebryukhov S. L., Egorkin V. S., Nistratova M. V., Yerokhin A., Matthews A., (2010), “PEO coatings obtained on an Mg-Mn type alloy under unipolar and bipolar modes in silicate-containing electrolytes”, Surface & Coatings Technology, 204, (14), 2316-2322.

[17] Gray J. E., Luan B., (2002), “Protective coatings on magnesium and its alloys - a critical review”, Journal of Alloys and Compounds, 336 (1-2), 88-113.

[18] Xu C. H., Gao W., (2000), “Pilling-Bedworth ratio for oxidation of alloys”, Materials Research Innovations, 3 (4), 231-235.

[19] Ma C. X., Lu Y., Sun P. P., Yuan Y., Jing X. Y., Zhang M. L., (2011), “Characterization of plasma electrolytic oxidation coatings formed on Mg-Li alloy in an alkaline polyphosphate electrolyte”, Surface & Coatings Technology, 206 (2-3), 287-294.

[20] Liu J., Lu Y., Jing X., Yuan Y., Zhang M., (2009), “Characterization of plasma electrolytic oxidation coatings formed on Mg-Li alloy in an alkaline silicate electrolyte containing silica sol”, Materials and Corrosion-Werkstoffe Und Korrosion, 60 (11), 865-870.

[21] Laleh M., Kargar F., Rouhaghdam A. S., (2012), “Investigation of rare earth sealing of porous micro-arc oxidation coating formed on AZ91D magnesium alloy”, Journal of Rare Earths, 30 (12), 1293-1297.

[22] Tang H., Yu D. Z., Luo Y., Wang F. P., (2013), “Preparation and characterization of HA microflowers coating on AZ31 magnesium alloy by micro-arc oxidation and a solution treatment”, Applied Surface Science, 264, 816-822.

[23] Blawert C., Sah S. P., Liang J., Huang Y. D., Hoche D., (2012), “Role of sintering and clay particle additions on coating formation during PEO processing of AM50 magnesium alloy”, Surface & Coatings Technology, 213, 48-58.

[24] Korkmaz K., (2015), “The effect of Micro-arc Oxidation treatment on the microstructure and properties of open cell Ti6Al4V alloy foams”, Surface & Coatings Technology, 272, 72-78.

[25] Oter Z. C., Gencer Y., Tarakci M., (2015), “The characterization of the coating formed by Microarc oxidation on binary Al-Mn alloys”, Journal of Alloys and Compounds, 650, 185-192.

[26] Cengiz S., Gencer Y., (2014), “The characterization of the oxide based coating synthesized on pure zirconium by plasma electrolytic oxidation”, Surface & Coatings Technology, 242, 132-140.

[27] Cengiz S., Azakli Y., Tarakci M., Stanciu L., Gencer Y., (2017), “Microarc oxidation discharge types and bio properties of the coating synthesized on zirconium”, Materials Science & Engineering C-Materials for Biological Applications, 77, 374-383.

[28] Yerokhin A. L., Nie X., Leyland A., Matthews A., Dowey S. J., (1999), “Plasma electrolysis for surface engineering”, Surface & Coatings Technology, 122 (2-3), 73-93.

[29] Narayanan T. S. N. S., Park I. S., Lee M. H., (2014), “Strategies to improve the corrosion resistance of microarc oxidation (MAO) coated magnesium alloys for degradable implants: Prospects and challenges”, Progress in Materials Science, 60, 1-71.

[30] C. Blawert P. B. S., (2010) Plasma Electrolytic Oxidation Treatment of Magnesium Alloys, in: H. Dong (Ed.) Surface Engineering of Light Alloys Aluminium, magnesium and titanium alloys, First Edition, Woodhead Publishing.

[31] B.l. Jiang Y., (2010), “Plasma electrolytic oxidation treatment of aluminium and titanium alloys, in: H. DONG (Ed.) Surface Engineering of Light Alloys Aluminium, magnesium and titanium alloys”,First Edition, Woodhead Publishing.

[32] Gulec A. E., Gencer Y., Tarakci M., (2015), “The characterization of oxide based ceramic coating synthesized on Al-Si binary alloys by microarc oxidation”, Surface & Coatings Technology, 269, 100-107.

[33] Gencer Y., Gulec A. E., (2012), “The effect of Zn on the microarc oxidation coating behavior of synthetic Al-Zn binary alloys”, Journal of Alloys and Compounds, 525, 159-165.

[34] Gencer Y., Tarakci M., Gulec A. E., Oter Z. C., (2014), “Plasma Electrolytic Oxidation of Binary Al-Sn Alloys”, Acta Physica Polonica A, 125 (2), 659-663.

[35] Tarakci M., (2011), “Plasma electrolytic oxidation coating of synthetic Al-Mg binary alloys”, Materials Characterization, 62 (12), 1214-1221.

[36] Hwang D. Y., Cho J. Y., Lee D. H., Yoo B. Y., Shin D. H., (2008), “Plasma electrolytic oxidation of AZ91 Mg alloy in the sodium stannate electrolyte”, Materials Transactions, 49 (7), 1600-1605.

[37] Hwang D. Y., Kim Y. M., Park D. Y., Yoo B., Shin D. H., (2009), “Corrosion resistance of oxide layers formed on AZ91 Mg alloy in KMnO4 electrolyte by plasma electrolytic oxidation”, Electrochimica Acta, 54 (23), 5479-5485.

[38] Srinivasan P. B., Blawert C., Dietzel W., (2009), “Dry sliding wear behaviour of plasma electrolytic oxidation coated AZ91 cast magnesium alloy”, Wear, 266 (11-12), 1241-1247.

[39] Pohl K., Otte J., Thissen P., Giza M., Maxisch M., Schuhmacher B., Grundmeier G., (2013), “Adsorption and stability of self-assembled organophosphonic acid monolayers on plasma modified Zn-Mg-Al alloy surfaces”, Surface & Coatings Technology, 218, 99-107.

[40] Chang S. Y., Lee D. H., Kim B. S., Kim T. S., Song Y. S., Kim S. H., Lee C. B., (2009), “Characteristics of Plasma Electrolytic Oxide Coatings on Mg-Al-Zn Alloy Prepared by Powder Metallurgy”, Metals and Materials International, 15 (5), 759-764.

[41] Song B. H., Kim Y. L., Chang S. Y., (2007), “Wear characteristics of binary Mg-Al, Si, Zn alloys coated by plasma electrolytic oxidation method”, Advances in Nanomaterials and Processing, Pts 1 and 2, 124-126, 763-766.

[42] Srinivasan P. B., Zettler R., Blawert C., Dietzel W., (2009), “A study on the effect of plasma electrolytic oxidation on the stress corrosion cracking behaviour of a wrought AZ61 magnesium alloy and its friction stir weldment”, Materials Characterization, 60 (5), 389-396.

[43] Srinivasan P. B., Blawert C., Dietzel W., (2008), “Effect of plasma electrolytic oxidation coating on the stress corrosion cracking behaviour of wrought AZ61 magnesium alloy”, Corrosion Science, 50 (8), 2415-2418.

[44] Li Z. J., Yuan Y., Jing X. Y., (2012), “Effect of current density on the structure, composition and corrosion resistance of plasma electrolytic oxidation coatings on Mg-Li alloy”, Journal of Alloys and Compounds, 541, 380-391.

[45] www.infomine.com.

[46] Schumann S., (2005), “The paths and strategies for increased magnesium applications in vehicles”, Magnesium - Science, Technology and Applications, 488-489 1-8.

[47] Friedrich H., Schumann S., (2001), “Research for a "new age of magnesium" in the automotive industry”, Journal of Materials Processing Technology, 117 (3), 276-281.

[48] Li Z. J., Gu X. N., Lou S. Q., Zheng Y. F., (2008), “The development of binary Mg-Ca alloys for use as biodegradable materials within bone”, Biomaterials, 29 (10), 1329-1344.

[49] Rad H. R. B., Idris M. H., Kadir M. R. A., Farahany S., Fereidouni A., Yahya M. Y., (2012), “Characterization and corrosion behavior of biodegradable Mg-Ca and Mg-Ca-Zn implant alloys”, Frontiers of Manufacturing and Design Science Ii, Pts 1-6, 568-572.

[50] Berglund I. S., Brar H. S., Dolgova N., Acharya A. P., Keselowsky B. G., Sarntinoranont M., Manuel M. V., (2012), “Synthesis and characterization of Mg-Ca-Sr alloys for biodegradable orthopedic implant applications”, Journal of Biomedical Materials Research Part B-Applied Biomaterials, 100b (6), 1524-1534.

[51] Zhang S. X., Zhang X. N., Zhao C. L., Li J. A., Song Y., Xie C. Y., Tao H. R., Zhang Y., He Y. H., Jiang Y., Bian Y. J., (2010), “Research on an Mg-Zn alloy as a degradable biomaterial”, Acta Biomaterialia, 6 (2), 626-640.

[52] Weizbauer A., Seitz J. M., Werle P., Hegermann J., Willbold E., Eifler R., Windhagen H., Reifenrath J., Waizy H., (2014), “Novel magnesium alloy Mg-2La caused no cytotoxic effects on cells in physiological conditions”, Materials Science & Engineering C-Materials for Biological Applications, 41, 267-273.

[53] Zhang X. B., Yuan G. Y., Mao L., Niu J. L., Fu P. H., Ding W. J., (2012), “Effects of extrusion and heat treatment on the mechanical properties and biocorrosion behaviors of a Mg-Nd-Zn-Zr alloy”, Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 7, 77-86.

[54] Li N., Zheng Y. F., (2013), “Novel Magnesium Alloys Developed for Biomedical Application: A Review”, Journal of Materials Science & Technology, 29 (6), 489-502.

[55] Patel S., (2001), “Microplasmic Coatings”, American Ceramic Society Bulletin, 80 (4), 27-29.

[56] Cull S., (2009), “Rocks and Minerals”,Third Edition, Chealsea House.

[57] Hussein R., Northwood D. O., Nie X., (2010), “Coating growth behavior during the plasma electrolytic oxidation process”, Journal of Vacuum Science & Technology A, 28 (4), 766-773.

[58] Hussein R. O., Nie X., Northwood D. O., (2010), “Influence of process parameters on electrolytic plasma discharging behaviour and aluminum oxide coating microstructure”, Surface & Coatings Technology, 205 (6), 1659-1667.

[59] Hussein R. O., Nie X., Northwood D. O., (2013), “An investigation of ceramic coating growth mechanisms in plasma electrolytic oxidation (PEO) processing”, Electrochimica Acta, 112, 111-119.

[60] Hussein R. O., Nie X., Northwood D. O., Yerokhin A., Matthews A., (2010), “Spectroscopic study of electrolytic plasma and discharging behaviour during the plasma electrolytic oxidation (PEO) process”, Journal of Physics D-Applied Physics, 43 (10), 1-13.

[61] Hussein R. O., Northwood D. O., Nie X., (2012), “The influence of pulse timing and current mode on the microstructure and corrosion behaviour of a plasma electrolytic oxidation (PEO) coated AM60B magnesium alloy”, Journal of Alloys and Compounds, 541 41-48.

[62] Hussein R. O., Northwood D. O., Nie X., (2013), “The effect of processing parameters and substrate composition on the corrosion resistance of plasma electrolytic oxidation (PEO) coated magnesium alloys”, Surface & Coatings Technology, 237, 357-368.

[63] Hussein R. O., Northwood D. O., Su J. F., Nie X., (2013), “A study of the interactive effects of hybrid current modes on the tribological properties of a PEO (plasma electrolytic oxidation) coated AM60B Mg-alloy”, Surface & Coatings Technology, 215, 421-430.

[64] Hussein R. O., Zhang P., Nie X., Xia Y., Northwood D. O., (2011), “The effect of current mode and discharge type on the corrosion resistance of plasma electrolytic oxidation (PEO) coated magnesium alloy AJ62”, Surface & Coatings Technology, 206 (7), 1990-1997.

[65] Cheng Y. L., Xue Z. G., Wang Q., Wu X. Q., Matykina E., Skeldon P., Thompson G. E., (2013), “New findings on properties of plasma electrolytic oxidation coatings from study of an Al-Cu-Li alloy”, Electrochimica Acta, 107, 358-378.

[66] Srinivasan P. B., Liang J., Blawert C., Stormer M., Dietzel W., (2009), “Effect of current density on the microstructure and corrosion behaviour of plasma electrolytic oxidation treated AM50 magnesium alloy”, Applied Surface Science, 255 (7), 4212-4218.

[67] Mizutani Y., Kim S. J., Ichino R., Okido M., (2003), “Anodizing of Mg alloys in alkaline solutions”, Surface & Coatings Technology, 169, 143-146.

[68] Blawert C., Heitmann V., Dietzel W., Nykyforchyn H. M., Klapkiv M. D., (2005), “Influence of process parameters on the corrosion properties of electrolytic conversion plasma coated magnesium alloys”, Surface & Coatings Technology, 200 (1-4), 68-72.

[69] Zhang R. F., (2010), “Film formation in the second step of micro-arc oxidation on magnesium alloys”, Corrosion Science, 52 (4), 1285-1290.

[70] Patel JL S. N., (2001), “Method for forming ceramic coatings by micro-arc oxidation of reactive metals”, in: U.S. Patent 6, 178 B1 (Ed.),.

[71] Luo H. H., Cai Q. Z., Wei B. K., Yu B., He J., Li D. J., (2009), “Study on the microstructure and corrosion resistance of ZrO2-containing ceramic coatings formed on magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation”, Journal of Alloys and Compounds, 474 (1-2), 551-556.

[72] Cheng Y. L., Qin T. W., Li L. L., Wang H. M., Zhang Z., (2011), "Comparison of corrosion resistance of microarc oxidation coatings prepared with different electrolyte concentrations on AM60 magnesium alloy", Corrosion Engineering Science and Technology, 46 (1), 17-23.

[73] Ko Y. G., Namgung S., Shin D. H., (2010), "Correlation between KOH concentration and surface properties of AZ91 magnesium alloy coated by plasma electrolytic oxidation", Surface & Coatings Technology, 205 (7), 2525-2531.

[74] Zhang S. F., Zhang R. F., Li W. K., Zhong Y. M., (2012), "Effects of NaOH concentration on properties of micro arc coatings on magnesium alloys", Advanced Composite Materials, Pts 1-3, 482-484.

[75] Da Forno A., Bestetti M., (2010), "Effect of the electrolytic solution composition on the performance of micro-arc anodic oxidation films formed on AM60B magnesium alloy", Surface & Coatings Technology, 205 (6), 1783-1788.

[76] Blawert C., Heitmann V., Dietzel W., Nykyforchyn H. M., Klapkiv M. D., (2007), "Influence of electrolyte on corrosion properties of plasma electrolytic conversion coated magnesium alloys", Surface & Coatings Technology, 201 (21), 8709-8714.

[77] Ni S. Y., Chou L., Chang J., (2007), "Preparation and characterization of forsterite (Mg_2SiO_4) bioceramics", Ceramics International, 33 (1), 83-88.

[78] Ghasemi A., Raja V. S., Blawert C., Dietzel W., Kainer K. U., (2010), "The role of anions in the formation and corrosion resistance of the plasma electrolytic oxidation coatings", Surface & Coatings Technology, 204 (9-10), 1469-1478.

[79] Liang J., Srinivasan P. B., Blawert C., Stormer M., Dietzel W., (2009), "Electrochemical corrosion behaviour of plasma electrolytic oxidation coatings on AM50 magnesium alloy formed in silicate and phosphate based electrolytes", Electrochimica Acta, 54 (14), 3842-3850.

[80] Zhang R. F., Xiong G. Y., Hu C. Y., (2010), "Comparison of coating properties obtained by MAO on magnesium alloys in silicate and phytic acid electrolytes", Current Applied Physics, 10 (1), 255-259.

[81] Durdu S., Usta M., (2012), "Characterization and mechanical properties of coatings on magnesium by micro arc oxidation", Applied Surface Science, 261, 774-782.

[82] Wang L., Chen L., Yan Z. C., Wang H. L., Peng J. Z., (2009), "Effect of potassium fluoride on structure and corrosion resistance of plasma electrolytic oxidation films formed on AZ31 magnesium alloy", Journal of Alloys and Compounds, 480 (2), 469-474.

[83] Guo H. F., An M. Z., (2005), "Growth of ceramic coatings on AZ91D magnesium alloys by micro-arc oxidation in aluminate-fluoride solutions and evaluation of corrosion resistance", Applied Surface Science, 246 (1-3), 229-238.

[84] Mu W. Y., Han Y., (2008), "Characterization and properties of the MgF_2/ZrO_2 composite coatings on magnesium prepared by micro-arc oxidation", Surface & Coatings Technology, 202 (17), 4278-4284.

[85] Liang J., Guo B. G., Tian J., Liu H. W., Zhou J. F., Xu T., (2005), "Effect of potassium fluoride in electrolytic solution on the structure and properties of microarc oxidation coatings on magnesium alloy", Applied Surface Science, 252 (2), 345-351.

[86] Li X. J., Liu X. Y., Luan B. L., (2011), "Corrosion and wear properties of PEO coatings formed on AM60B alloy in NaAlO2 electrolytes", Applied Surface Science, 257 (21), 9135-9141.

[87] Wang L., Chen L., Yan Z. C., Wang H. L., Peng J. Z., (2010), "The influence of additives on the stability behavior of electrolyte, discharges and PEO films characteristics", Journal of Alloys and Compounds, 493 (1-2), 445-452.

[88] Yao Z. P., Xu Y. J., Liu Y. F., Wang D. L., Jiang Z. H., Wang F. P., (2011), "Structure and corrosion resistance of ZrO_2 ceramic coatings on AZ91D Mg alloys by plasma electrolytic oxidation", Journal of Alloys and Compounds, 509 (33), 8469-8474.

[89] Shen M. J., Wang X. J., Zhang M. F., (2012), "High-compactness coating grown by plasma electrolytic oxidation on AZ31 magnesium alloy in the solution of silicate-borax", Applied Surface Science, 259, 362-366.

[90] Sreekanth D., Rameshbabu N., Venkateswarlu K., Subrahmanyam C., Krishna L. R., Rao K. P., (2013), "Effect of K_2TiF_6 and $Na_2B_4O_7$ as electrolyte additives on pore morphology and corrosion properties of plasma electrolytic oxidation coatings on ZM21 magnesium alloy", Surface & Coatings Technology, 222, 31-37.

[91] Duan H. P., Yan C. W., Wang F. H., (2007), "Effect of electrolyte additives on performance of plasma electrolytic oxidation films formed on magnesium alloy AZ91D", Electrochimica Acta, 52 (11), 3785-3793.

[92] Zhao F., Liao A. D., Zhang R. F., Zhang S. F., Wang H. X., Shi X. M., Li M. J., He X. M., (2010), "Effects of sodium tungstate on properties of micro-arc coatings on magnesium alloys", Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 20, S683-S687.

[93] Barchiche C. E., Rocca E., Hazan J., (2008), "Corrosion behaviour of Sn-containing oxide layer on AZ91D alloy formed by plasma electrolytic oxidation", Surface & Coatings Technology, 202 (17), 4145-4152.

[94] Arrabal R., Matykina E., Skeldon P., Thompson G. E., (2008), “Incorporation of zirconia particles into coatings formed on magnesium by plasma electrolytic oxidation”, Journal of Materials Science, 43 (5), 1532-1538.

[95] Arrabal R., Matykina E., Viejo F., Skeldon P., Thompson G. E., Merino M. C., (2008), “AC plasma electrolytic oxidation of magnesium with zirconia nanoparticles”, Applied Surface Science, 254 (21), 6937-6942.

[96] Salman S. A., Ichino R., Okido M., (2008), “Production of alumina-rich surface film on AZ31 magnesium alloy by anodizing with co-precipitation of nano-sized alumina”, Materials Transactions, 49 (5), 1038-1041.

[97] Lim T. S., Ryu H. S., Hong S. H., (2012), “Electrochemical corrosion properties of CeO2-containing coatings on AZ31 magnesium alloys prepared by plasma electrolytic oxidation”, Corrosion Science, 62, 104-111.

[98] Mandelli A., Bestetti M., Da Forno A., Lecis N., Trasatti S. P., Trueba M., (2011), “A composite coating for corrosion protection of AM60B magnesium alloy”, Surface & Coatings Technology, 205 (19), 4459-4465.

[99] Zhanga R. F., Shan D. Y., Chen R. S., Han E. H., (2008), “Effects of electric parameters on properties of anodic coatings formed on magnesium alloys”, Materials Chemistry and Physics, 107 (2-3), 356-363.

[100] Chang L. R., Cao F. H., Cai J. S., Liu W. J., Zhang Z., Zhang J. Q., (2011), “Influence of electric parameters on MAO of AZ91D magnesium alloy using alternative square-wave power source”, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 21 (2), 307-316.

[101] Su P., Wu X. H., Guo Y., Jiang Z., (2009), “Effects of cathode current density on structure and corrosion resistance of plasma electrolytic oxidation coatings formed on ZK60 Mg alloy”, Journal of Alloys and Compounds, 475 (1-2), 773-777.

[102] Srinivasan P. B., Liang J., Balajeee R. G., Blawert C., Stormer M., Dietzel W., (2010), “Effect of pulse frequency on the microstructure, phase composition and corrosion performance of a phosphate-based plasma electrolytic oxidation coated AM50 magnesium alloy”, Applied Surface Science, 256 (12), 3928-3935.

[103] Hwang I. J., Ko Y. G., Lee K. M., Shin D. H., (2011), “Effect of Pulse Frequency on Corrosion Behavior of AZ91 Mg Alloy Treated by Microarc Discharge Oxidation Coating”, Materials Transactions, 52 (3), 580-583.

[104] Tang Y. M., Zhao X. H., Jiang K. S., Chen J., Zuo Y., (2010), “The influences of duty cycle on the bonding strength of AZ31B magnesium alloy by microarc oxidation treatment”, Surface & Coatings Technology, 205 (6), 1789-1792.

[105] Wang X. M., Zhu L. Q., Li W. P., Liu H. C., Li Y. H., (2009), "Effects of half-wave and full-wave power source on the anodic oxidation process on AZ91D magnesium alloy", Applied Surface Science, 255 (11), 5721-5728.

[106] Cengiz S., Tarakci M., Gencer Y., Devecili A. O., Azakli Y., (2013), "Oxide Based Ceramic Coating on Al-4Cu Alloy by Microarc Oxidation", Acta Physica Polonica A, 123 (2), 445-448.

[107] Arrabal R., Matykina E., Hashimoto T., Skeldon P., Thompson G. E., (2009), "Characterization of AC PEO coatings on magnesium alloys", Surface & Coatings Technology, 203 (16), 2207-2220.

[108] Wei F. F., Zhang W., Zhang T., Wang F. H., (2017), "Effect of variations of Al content on microstructure and corrosion resistance of PEO coatings on Mg-Al alloys", Journal of Alloys and Compounds, 690, 195-205.

[109] Krishna L. R., Poshal G., Jyothirmayi A., Sundararajan G., (2015), "Relative hardness and corrosion behavior of micro arc oxidation coatings deposited on binary and ternary magnesium alloys", Materials & Design, 77, 6-14.

[110] Cakmak E., Tekin K. C., Malayoglu U., Shrestha S., (2010), "The effect of substrate composition on the electrochemical and mechanical properties of PEO coatings on Mg alloys", Surface & Coatings Technology, 204 (8), 1305-1313.

[111] Khaselev O., Weiss D., Yahalom J., (2001), "Structure and composition of anodic films formed on binary Mg-Al alloys in KOH-aluminate solutions under continuous sparking", Corrosion Science, 43 (7), 1295-1307.

[112] Monfort F., Matykina E., Berkani A., Skeldon P., Thompson G. E., Habazaki H., Shimizu K., (2007), "Species separation during coating growth on aluminium by spark anodizing", Surface & Coatings Technology, 201 (21), 8671-8676.

[113] Wang L., Chen L., Yan Z. C., Fu W., (2010), "Optical emission spectroscopy studies of discharge mechanism and plasma characteristics during plasma electrolytic oxidation of magnesium in different electrolytes", Surface & Coatings Technology, 205 (6), 1651-1658.

[114] Zhang R. F., Zhang S. F., Shen Y. L., Zhang L. H., Liu T. Z., Zhang Y. Q., Guo S. B., (2012), "Influence of sodium borate concentration on properties of anodic coatings obtained by micro arc oxidation on magnesium alloys", Applied Surface Science, 258 (17), 6602-6610.

[115] Sreekanth D., Rameshbabu N., Venkateswarlu K., (2012), "Effect of various additives on morphology and corrosion behavior of ceramic coatings developed on AZ31 magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation", Ceramics International, 38 (6), 4607-4615.

[116] Chen S. H., Su J., Wang Y., Tang Y. Q., He X. K., (2015), "Thermodynamic assessment of B_2O_3-MgO binary system", Calphad-Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry, 51, 67-74.

[117] Qiu T., Wu X. L., Jin F. Y., Huang A. P., Chu P. K., (2007), "Self-assembled growth of MgO nanosheet arrays via a micro-arc oxidation technique", Applied Surface Science, 253 (8), 3987-3990.

[118] Liu G. Y., Hu J., Ding Z. K., Wang C., (2011), "Formation mechanism of calcium phosphate coating on micro-arc oxidized magnesium", Materials Chemistry and Physics, 130 (3), 1118-1124.

[119] Gao J. H., Guan S. K., Chen J., Wang L. G., Zhu S. J., Hu J. H., Ren Z. W., (2011), "Fabrication and characterization of rod-like nano-hydroxyapatite on MAO coating supported on Mg-Zn-Ca alloy", Applied Surface Science, 257 (6), 2231-2237.

[120] A.M. Alper R. N. C., (1967), MgO-B_2O_3 Fused Cast Refractory, 3337353.

[121] Hu Z. S., Lai R., Lou F., Wang L. G., Chen Z. L., Chen G. X., Dong J. X., (2002), "Preparation and tribological properties of nanometer magnesium borate as lubricating oil additive", Wear, 252 (5-6), 370-374.

[122] Zhang J., Li Z. Q., Zhang B., (2006), "Formation and structure of single crystalline magnesium borate ($Mg_3B_2O_6$) nanobelts", Materials Chemistry and Physics, 98 (2-3), 195-197.

[123] Shahare D. I., Dhoble S. J., Moharil S. V., (1993), "Preparation and Characterization of Magnesium-Borate Phosphor", Journal of Materials Science Letters, 12 (23), 1873-1874.

[124] Bahl S., Pandey A., Lochab S. P., Aleynikov V. E., Molokanov A. G., Kumar P., (2013), "Synthesis and thermoluminescence characteristics of gamma and proton irradiated nanocrystalline MgB_4O_7: Dy, Na", Journal of Luminescence, 134, 691-698.

[125] Furetta C., Kitis G., Weng P. S., Chu T. C., (1999), "Thermoluminescence characteristics of MgB_4O_7 : Dy,Na", Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section a-Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment, 420 (3), 441-445.

[126] Dosler U., Krzmanc M. M., Suvorov D., (2010), "The synthesis and microwave dielectric properties of $Mg_3B_2O_6$ and $Mg_2B_2O_5$ ceramics", Journal of the European Ceramic Society, 30 (2), 413-418.

[127] Dosler U., Krzmanc M. M., Jancar B., Suvorov D., (2010), "A High-Q Microwave Dielectric Material Based on $Mg_3B_2O_6$", Journal of the American Ceramic Society, 93 (11), 3788-3792.

[128] Mohammad Mezbahul-Islam A. O. M., and Mamoun Medraj, (2014), "Essential Magnesium Alloys Binary Phase Diagrams and Their Thermochemical Data", Journal of Materials, 6, 1-33.

[129] Arne K. Dahle Y. C. L., Mark D. Nave, Paul L. Schaffer, David H. StJohn, (2001), "Development of the as-cast microstructure in magnesium–aluminium alloys", Journal of Light Metals 1, 61-72.

[130] Zhang L., Cao Z. Y., Liu Y. B., Su G. H., Cheng L. R., (2009), “Effect of Al content on the microstructures and mechanical properties of Mg-Al alloys”, Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 508 (1-2), 129-133.

[131] Dargusch M. S., Pettersen K., Nogita K., Nave M. D., Dunlop G. L., (2006), “The effect of aluminium content on the mechanical properties and microstructure of die cast binary magnesium-aluminium alloys”, Materials Transactions, 47 (4), 977-982.

[132] Manas Palıwal D. H. K., Elhachmı Essadıqı, And In-Ho Jung, (2014), “Variations of Microsegregation and Second Phase Fraction of Binary Mg-Al Alloys with Solidification Parameters”, Metallurgıcal And Materıals Transactıons A, 3308-3320.

[133] W. Kurz D. J. F., (1984), Fundamentals of Solidification, First Edition, Trans Tech.

[134] Barbagallo S., Laukli H. I., Lohne O., Cerri E., (2004), “Divorced eutectic in a HPDC magnesium-aluminum alloy”, Journal of Alloys and Compounds, 378 (1-2), 226-232.

[135] Carter M., (2013), Grant Ceramic Materials: Science and Engineering, Third Edition, Springer.

[136] Zhao L. C., Cui C. X., Wang Q. Z., Bu S. J., (2010), “Growth characteristics and corrosion resistance of micro-arc oxidation coating on pure magnesium for biomedical applications”, Corrosion Science, 52 (7), 2228-2234.

ÖZGEÇMİŞ

1985 yılında İstanbul'da doğdu. Orta öğretimini Kartal Anadolu Lisesi'nde tamamladı. Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü'nden 2008 yılında onur öğrencisi olarak mezun oldu. 2011 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği anabilim dalında yüksek lisans derecesini aldı. Aynı yıl Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği anabilim dalında doktora programına kabul edildi. Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği anabilim dalında 2017 yılında doktora derecesini aldı. Lisansüstü çalışmaları sırasında 1 adet Tübitak 1003, 1 adet Tübitak 1001 ve 4 GTÜ BAP projesinde görev aldı. SCI endekslerinde taranan dergilerde toplamda 8 adet makalesi yayınlanmıştır. Halen, Gebze Teknik Üniversitesi Mazleme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü'nde öğretim görevlisi olarak çalışmaktadır.