



**AZ80 MAGNEZYUM ALAŞIMLARININ PLAZMA  
ELEKTROLİTİK OKSİDASYON KAPLAMASINA  
KARBON NANOTÜP KATKI İLAVELERİNİN  
ETKİLERİNİN İNCELENMESİ**

**Rabia KARA**

**2021  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ**

**Tez Danışmanı  
Doç. Dr. Hüseyin ZENGİN**

**AZ80 MAGNEZYUM ALAŞIMLARININ PLAZMA ELEKTROLİTİK  
OKSİDASYON KAPLAMASINA KARBON NANOTÜP KATKI  
İLAVELERİNİN ETKİLERİNİN İNCELENMESİ**

**Rabia KARA**

**T.C.  
Karabük Üniversitesi  
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü  
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalında  
Yüksek Lisans Tezi  
Olarak Hazırlanmıştır**

**Tez Danışmanı  
Doç. Dr. Hüseyin ZENGİN**

**KARABÜK  
Haziran 2021**

Rabia KARA tarafından hazırlanan “AZ80 MAGNEZYUM ALAŞIMLARININ PLAZMA ELEKTROLİTİK OKSİDASYON KAPLAMASINA KARBON NANOTÜP KATKI İLAVELERİNİN ETKİLERİNİN İNCELENMESİ” başlıklı bu tezin Yüksek Lisans Tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Doç.Dr. Hüseyin ZENGİN

.....

Tez Danışmanı, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir. 30/06/2021

Ünvanı, Adı SOYADI (Kurumu)

İmzası

Başkan : Prof. Dr. Mustafa ACARER (SÜ)

.....

Üye : Prof. Dr. Hayrettin AHLATÇI (KBÜ)

.....

Üye : Doç.Dr. Hüseyin ZENGİN (KBÜ)

.....

KBÜ Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulu, bu tez ile Yüksek Lisans derecesini onaylamıştır.

Prof. Dr. Hasan SOLMAZ

.....

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

*“Bu tezdeki tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu; ayrıca bu kuralların ve ilkelerin gerektirdiği şekilde, bu çalışmadan kaynaklanmayan bütün atıfları yaptığımı beyan ederim.”*

*Rabia KARA*

## **ÖZET**

**Yüksek Lisans Tezi**

### **AZ80 MAGNEZYUM ALAŞIMLARININ PLAZMA ELEKTROLİTİK OKSİDASYON KAPLAMASINA KARBON NANOTÜP KATKI İLAVELERİNİN ETKİLERİNİN İNCELENMESİ**

**Rabia KARA**

**Karabük Üniversitesi**

**Lisansüstü Eğitim Enstitüsü**

**Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Tez Danışmanı:**

**Doç.Dr. Hüseyin ZENGİN**

**Haziran 2021, 80 sayfa**

Plazma elektrolitik oksidasyon (PEO) kaplamaları, AZ80 magnezyum alaşımı üzerine çeşitli miktarlarda karbon nanotüp (KNT) katkı maddeleri (0, 0,5, 1, 2 ve 4 g/L) ile silikat bazlı elektrolit çözeltisi içinde gerçekleşmiştir. Kaplanmış numunelerin mikroyapı, tribolojik ve elektrokimyasal korozyon özellikleri incelenmiştir. Sonuçlar, elektrolite KNT ilavesindeki artışın, PEO kaplama kalınlığında sürekli bir artışa ve daha yüksek gözenek oluşturma eğilimine yol açtığını göstermiştir. Kaplamadaki KNT miktarının artması ile PEO kaplama numunelerinin aşınma direnci kademeli olarak gelişme göstermiştir. Elektrokimyasal korozyon testleri, elektrolite 0,5 g/L KNT ilave edildikten sonra daha iyi pürüzlülük değerleri, daha homojen kaplama tabakaları ve daha az gözenek oluşumu nedeniyle en iyi korozyon direncinin bulunduğunu ortaya koymuştur.

**Anahtar Sözcükler :** Magnezyum alaşımı, elektrokimyasal korozyon, aşınma, PEO,  
kaplama

**Bilim Kodu** : 91510

## **ABSTRACT**

**M. Sc. Thesis**

### **INVESTIGATION OF THE EFFECTS OF CARBON NANOTUBE ADDITIVES ON PLASMA ELECTROLYTIC OXIDATION COATING OF AZ80 MAGNESIUM ALLOYS**

**Rabia KARA**

**Karabük University**

**Institute of Graduate Programs**

**Department of Metallurgical and Materials Engineering**

**Thesis Advisor:**

**Assoc. Prof. Dr. Hüseyin ZENGİN**

**June 2021, 80 pages**

Plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings were carried out in silicate-based electrolyte embedded with various amounts of carbon nanotube (KNT) additives (0, 0,5, 1, 2 and 4 g/L) on AZ80 magnesium alloy substrate. Microstructure, tribological and electrochemical corrosion properties of the coated specimens were investigated. The results demonstrated that the increasing KNT additions into the electrolyte resulted in a continual increase in the thickness of PEO-coating layer with a higher tendency for porosity formation. Wear resistance of the PEO-coated specimens showed a gradual improvement with increasing KNT-incorporation within the coating. The electrochemical corrosion tests revealed that the best corrosion resistance was found after the KNT addition into the electrolyte by 0,5 g/L due to the better roughness values, more homogenous coating layers and less pore formation.

**Key Word** : Magnesium alloy, electrochemical corrosion, wear, PEO, coating  
**Science Code** : 91510



## TEŞEKKÜR

Bu tez çalıŐmasının planlanmasında, araştırılmasında, yürütülmesinde ve oluşumunda ilgi ve desteğini esirgemeyen, engin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, yönlendirme ve bilgilendirmeleriyle çalıŐmamı bilimsel temeller ışığında şekillendiren sayın hocam Doç.Dr. Hüseyin ZENGİN'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Deneylerimin yapılmasında yardımlarını esirgemeyen, Özgen ASLAN'a teşekkür ederim.

Sevgili aileme maddi ve manevi yardımlarını esirgemedен yanımda oldukları için tüm kalbimle teşekkür ederim.

Tezimin tamamlanması için FYL-2020-2210 numaralı projeye destekte bulunan BAP komisyonuna Karabük Üniversitesi Rektörlüğüne teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL .....	ii
ÖZET .....	iv
ABSTRACT .....	vi
TEŞEKKÜR .....	viii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xiv
BÖLÜM 1 .....	1
GİRİŞ .....	1
BÖLÜM 2 .....	4
MAGNEZYUM VE MAGNEZYUM ALAŞIMLARI.....	4
2.1. MAGNEZYUM (Mg).....	4
2.2. MAGNEZYUM ALAŞIMLARI VE STANDARTLARI .....	8
2.3. AZ80 ALAŞIMI VE ALAŞIM ELEMENTLERİNİN ETKİSİ.....	9
2.4. MAGNEZYUM ALAŞIMLARININ ÜRETİM YÖNTEMLERİ .....	11
2.5. MAGNEZYUM VE ALAŞIMLARININ KULLANIM ALANLARI.....	12
BÖLÜM 3 .....	16
KARBON NANOTÜPLER .....	16
3.1. KARBON NANOTÜPLERİN ÖZELLİKLERİ .....	18
3.1.1. Mekanik Özellikler.....	18
3.1.2. Kimyasal Özellikler .....	20
3.1.3. Elektriksel Özellikler.....	20
3.1.4. Termal Özellikler .....	21
3.2. KARBON NANOTÜP YAPISI VE ÇEŞİTLERİ.....	20

	<b><u>Sayfa</u></b>
3.2.1. Tek katmanlı karbon nanotüpler .....	22
3.2.2. Çok katmanlı karbon nanotüpler.....	22
3.3. KARBON NANOTÜPLERİN KULLANIM ALANLARI .....	24
BÖLÜM 4 .....	25
PLAZMA ELEKTROLİTİK OKSİDASYON (PEO) YÖNTEMİ .....	25
4.1. PLAZMA ELEKTROLİTİK OKSİDASYON İŞLEMİ.....	25
4.1.1. Plazma elektrolitik oksidasyon işleminin avantajları ve dezavantajları..	26
4.1.2. Plazma elektrolitik oksidasyon düzeneği ve prosesi.....	28
4.1.3. Elektrolit çözeltisinin etkisi .....	30
4.1.4. Akım-voltaj parametresinin etkisi.....	31
4.2. PLAZMA ELEKTROLİTİK OKSİDASYONUN UYGULAMA ALANLARI .....	34
4.3. MAGNEZYUM ALAŞIMLARININ PLAZMA ELEKTROLİTİK OKSİDASYONU .....	35
BÖLÜM 5 .....	51
DENEYSEL ÇALIŞMALAR .....	51
5.1. MAGNEZYUM ALAŞIMININ ÜRETİMİ.....	51
5.2. PLAZMA ELEKTROLİTİK OKSİDASYON (PEO) KAPLAMA İŞLEMİ .	52
5.3. KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARI .....	52
BÖLÜM 6 .....	54
DENEYSEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER.....	54
6.1. MİKROYAPI KARAKTERİZASYONU.....	54
6.2. AŞINMA ÖZELLİKLERİ .....	61
6.3. ELEKTROKİMYASAL KOROZYON ÖZELLİKLERİ .....	65
BÖLÜM 7 .....	71
GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	71
KAYNAKLAR.....	72
ÖZGEÇMİŞ.....	80

## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa

Şekil 2.1. Magnezyumun kullanım alanları [10].....	6
Şekil 2.2. Çelik ve alüminyum ile karşılaştırıldığında, otomobillerdeki magnezyumun ağırlık kazancı [18]. .....	12
Şekil 2.3. Magnezyum vida prototipi [28]. .....	14
Şekil 2.4. Magnezyum esaslı malzemelerin kullanıldığı bazı elektronik ürünler [25]. .....	15
Şekil 3.1. Karbon yapıları [33].....	16
Şekil 3.2. Tek katmanlı ve çok katmanlı nanotüpler [37].....	17
Şekil 3.3. Karbon nanotüpün biçimlenim şeması [28]. .....	21
Şekil 3.4. Grafen katmanının tek duvarlı karbon nanotüp formu [38]. .....	22
Şekil 3.5. Çok duvarlı karbon nanotüp [38].....	23
Şekil 3.6. Boyut, üretim yöntemi, termal ve mekanik özellikler açısından tek duvarlı ve çok duvarlı karbon nanotüplerin karşılaştırması [38].....	23
Şekil 4.1. Plazma elektrolitik oksidasyon işleminde kullanılan donanım [48].....	28
Şekil 4.2. PEO işlem basamakları [51].....	30
Şekil 4.3. Sıvı solüsyonlarda elektroliz prosesi. ....	30
Şekil 4.4. Plazma Elektroliz İçin Akım–Voltaj Diyagramı [45].....	32
Şekil 4.5. Plazma elektrolitik oksidasyon işemiyle oluşturulan kaplamanın şematik gösterimi [2]. .....	33
Şekil 4.6. PEO işleminde zamanla deşarj kanallarındaki değişimin taramalı electron mikroskobu görüntüleri [60].....	37
Şekil 4.7. Kaplamanın yüzeyinin ve kesitinin SEM fotoğrafları: (a ve c) Silikat bazlı elektrolit; (b ve d) Fosfat bazlı elektrolit [62]. .....	38
Şekil 4.8. Farklı konsantrasyonlarda gliserol eklenerek oluşturulan seramik kaplamanın SEM görüntüsü: (a) Gliserol ilavesiz (b) 2 mL/L Gliserol (c) 4 mL/L Gliserol (d) 6 mL/L Gliserol [63]. .....	40
Şekil 4.9. Farklı elektrolitlerde elde edilen kaplamaların taramalı elektron mikrografları [64]. (a) P-film, (b) Si-film, (c) P-Si film, (d) P-Si film +0.1 hekzametilenetetramin (e) Si-P film + Sodyum borat, (f) Si-P film+sodyum borat+hekzametilen benzen. ....	41
Şekil 4.10. Yüzey morfolojileri (a) Si-film (b) P-film [68]. .....	43
Şekil 4.11. Alkali borat elektrolitte oluşan oksit filmin SEM fotoğrafları (a) 0.0 (b) 1.0 (c) 2.0 (d) 3.0 g/L NaBz [69].....	44

Şekil 4.12. Zirkonya sol ilavesiz elektrolitlerde oluşan kaplamanın yüzey morfolojisi [70].....	46
Şekil 4.13. Farklı KF konsantrasyonları içeren bazik elektrolitlerde oluşturulan PEO filmin yüzey morfolojisi (a) 0 g/L KF , (b) 2 g/L KF, (c) 4 g/L KF, (d) 6 g/L KF, (e) 8 g/L KF [71].....	47
Şekil 4.14. Kaplamaların yüzey ve kesit morfolojileri (a),(d) Silikat; (b), (e) Silikat ve florür; (c),(f) Silikat ve fosfat [72].....	48
Şekil 6.1. Dökme AZ80 alaşımının (a) düşük ve (b) yüksek büyütme, (c) alaşımın XRD modeli ve (d) (b) 'de belirtilen noktaların EDX sonuçlarının SEM görüntüleri. ....	54
Şekil 6.2. PEO kaplı AZ80 alaşımının farklı KNT ilaveli makro görünümü. ....	55
Şekil 6.3. PEO kaplı numunelerin farklı KNT eklemelerine sahip SEM yüzey görüntüleri: (a) 0 KNT, (b) 05 KNT, (c) 1 KNT, (d) 2 KNT, (e) 4 KNT ve (f) Şekillerde gösterilen alanların EDX sonuçları. ....	57
Şekil 6.4. PEO kaplı numunelerin farklı KNT ilavelerine sahip XRD modelleri.....	58
Şekil 6.5. PEO kaplı numunelerin farklı KNT ilaveleri ile kesitsel SEM görüntüleri: (a) 0 KNT, (b) 05 KNT, (c) 1 KNT, (d) 2 KNT, (e) 4 KNT ve (f ,g) sırasıyla (a) ve (e) 'de gösterilen çizgilerin EDX sonuçları. ....	60
Şekil 6.6. Numunelerin spesifik aşınma hızı ve sürtünme katsayısı değerleri.....	62
Şekil 6.7. Kaplamasız ve PEO kaplı numunelerin farklı KNT ilaveli aşınma derinliği kesitleri: (a) AZ80 alaşımı, (b) 0 KNT, (c) 05 KNT, (d) 1 KNT, (e) 2 KNT ve (f) 4 KNT. ....	63
Şekil 6.8. Kaplamasız ve PEO kaplı numunelerin farklı KNT ilaveli aşınmış yüzeylerinin SEM görüntüleri: (a) AZ80 alaşımı, (b) 0 KNT, (c) 05 KNT, (d) 1 KNT, (e) 2 KNT ve (f) 4 KNT.....	64
Şekil 6.9. Kaplamasız ve PEO kaplı numunelerin potansiyodinamik polarizasyon eğrileri. ....	67
Şekil 6.10. Kaplamasız ve PEO kaplı numunelerin Nyquist grafikleri. ....	69
Şekil 6.11. PEO kaplı numunelerin EIS verileri için eşdeğer devre modeli. ....	69

## ÇİZELGELER DİZİNİ

	<b><u>Sayfa</u></b>
Çizelge 2.1.Saf magnezyumun fiziksel özellikleri [10].....	5
Çizelge 2.2.Yaygın olarak kullanılan magnezyum alaşım elementlerinin kısaltmaları [21].....	9
Çizelge 2.3.Magnezyum alaşımli altlık metalin kimyasal analizi .....	10
Çizelge 5.1.Magnezyum alaşımli altlık metalin XRF sonucu.....	52
Çizelge 5.2.PEO işlemleri için elektrolitlerin özellikleri .....	53
Çizelge 6.1.Numunelerin ortalama yüzey pürüzlülük değerleri.....	58
Çizelge 6.2.Şekil 6.8'de gösterilen alanların EDX sonuçları .....	65
Çizelge 6.3.Kaplamasız ve PEO kaplı numunelerin Tafel analiz sonuçları.....	68
Çizelge 6.4.PEO kaplı numuneler için EIS verilerinin uygun sonuçları. ....	70

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

### SİMGELER

A	: amper
Al	: alüminyum
Cu	: bakır
Ekor	: korozyon potansiyeli
Fe	: demir
H <sub>2</sub>	: hidrojen
Ikor	: korozyon akım yoğunluğu
Kw	: kilowatt
Mg	: magnezyum
Mn	: manganez
mA	: miliamper
mN	: milinewton
mV	: milivolt
µm	: mikrometre
µs	: mikrosaniye
N	: newton
Ni	: nikel
O <sub>2</sub>	: oksijen
Ra	: ortalama yüzey pürüzlülüğü
Si	: silisyum
Ti	: titanyum
V	: voltaj
V+	: pozitif voltaj
V-	: negatif voltaj
Zn	: çinko

## KISALTMALAR

AM	: Magnezyum-Alüminyum-Mangan
ASTM	: Amerika Malzeme ve Test Standartları Kurumu
AZ	: Magnezyum-Alüminyum-Çinko-Mangan
KNT	: Karbon Nanotüp
CVD	: Kimyasal Buhar Biriktirme
ÇDKNT	: Çok Duvarlı Karbon Nanotüp
EDX	: Energy Dispersive Spectrometer (Enerji Dağılımlı Spektrometresi)
HSP	: Hekzagonal Sıkı Paket
MAO	: Mikro Ark Oksidasyon
PEO	: Plazma Elektrolitik Oksidasyon
PVD	: Fiziksel Buhar Biriktirme
SEM	: Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskobu)
TDKNT	: Tek Duvarlı Karbon Nanotüp
TSE	: Türk Standardı Enstitüsü
XRD	: X-Ray Diffraction (X-Işını Kırınımı)



## BÖLÜM 1

### GİRİŞ

Hafif metaller ve alaşımları (magnezyum, alüminyum ve titanyum gibi) düşük yoğunluğa ve mekanik dayanımına sahiptir. İşlenmesi kolaydır ve iyi dökülebilirliğe sahiptir. Bu metaller ve alaşımları geri dönüştürülebilir. Bu işlevlerinden dolayı otomotiv endüstrisi, havacılık ve elektronik alanlarında yaygın olarak kullanılmaktadır[1]. Magnezyumun düşük yoğunluk, yüksek özgül ısı kapasitesi ve yüksek ses emilimi gibi pek çok avantajları varken pek çok eksikliği de vardır. Bunların en önemlisi, düşük korozyon direnci ve aşınma direncidir[2].

Korozyon ve aşınma sebebiyle ülkelerdeki kayıpların, gayri safi milli hâsıllarının % 3,5-5'ini oluşturduğu belirtildi [3]. Bu kadar yüksek kayıplar ve endüstrinin gelişmesi; dayanıklı ve istikrarlı malzemelere olan talebi artırmıştır. Bu amaçla son senelerde seramik esaslı malzemelere olan ilgi artmıştır. Ancak seramik esaslı malzemeler, geleneksel malzemeler gibi mekanik işlevleri nedeniyle tüm gereksinimleri karşılayamamakta, hammadde üretimi ve kalıplamadaki zorluklar yüksek maliyetlere neden olmaktadır. Bu nedenle, olabildiğince ucuz, hafif ve gerekli yapısal işlevlere sahip malzemeler üretmek giderek daha önemli hale geliyor [4].

Günümüzde insanlar, çeşitli endüstrilerin giderek daha karmaşık hale gelen çalışma koşullarında kullanılabilecek son teknoloji malzemelere olan talebi karşılamaya çalışmaktadır. Bu amaçla mevcut malzemelerin işlevleri ve gerekli koşulları dikkate alınarak iyileştirme çalışmaları yapılmaktadır. En iyi performansa sahip malzemeleri elde etmek için metallerin (plastisite ve tokluğa sahip malzemeler) ve seramiklerin (yüksek sıcaklık direnci, aşınma direnci ve korozyon direncine sahip malzemeler) kombinasyonu buna iyi bir örnektir. Kombinasyonu elde etmenin farklı yolları vardır. En önemli yöntemlerden biri metal malzemelerin yüzeylerinin seramik ile kaplanması yöntemidir [5].

Yüzey fonksiyonunu iyileştirmek ya da fonksiyonunu çevreden korumak için bir malzemenin yüzeyine bir kaplama tabakası uygulamak birçok mühendislik alanında yaygın olarak kullanılmaktadır. Seramik kaplama uygulaması, malzemenin korozyon direncini, yüksek sıcaklık direncini ve aşınma direncini artırmaktadır. Bu ince seramik kaplamalar metallere göre daha yüksek sertliğe sahip olduklarından, tokluk ve şekillendirilebilirlik gibi diğer özellikleri korurken gerekli özellikleri elde edebilirler. Bu nedenle seramik kaplama; metal ve seramik malzemelerin üstün fonksiyonlarını bir arada toplayabilir ve kullanabilir [6]. Bu nedenle, magnezyum alaşımlarının özelliklerini iyileştirmek için çeşitli alaşımlar ve yüzey işlemleri gereklidir. Bu durumda Al, Ca, Cu, Fe, Mn, Ni, Zn gibi elementlerle alaşımlandırma yaparken bunun yanında korozyon için plazma püskürtme, elektrokaplama, nikel kaplama, anodik oksidasyon, mikro ark oksidasyon gibi yüzey değiştirme işlemleri kullanılır[2].

Günümüzde yüzey modifikasyon süreçleri ile ilgili birçok çalışma bulunmaktadır. Bu yüzey işlemleri arasında plazma elektrolitik oksitleme (PEO) yöntemi daha çok tercih edilen bir tekniktir. PEO işlemi mikro ark oksidasyon (MAO) veya plazma anodisasyon gibi isimlerle de tanımlanır.

Plazma elektrolitik oksidasyon (PEO) işlemi çevre dostu ve yatırım maliyetleri diğer yüzey modifikasyon işlemlerinden daha düşük, elektrokimyasal bir yüzey işlemidir. Plazma Elektrolitik oksidasyon işleminin temel prensibi; elektrolite daldırılan malzemenin yüzeyinde belirli elektrokimyasal reaksiyonlar meydana geldiğinde, yüksek korozyon ve aşınma direnci ile sert, kalın gözenekli ve seramik bir oksit tabakası oluşturacaktır. Ancak bu işlemde kullanılan silikat ve alüminat bazlı elektrolit çözeltiler malzemeye istenilen düzeyde mekanik ve korozyon özellikleri kazandıramamaktadır. Bu özelliklerin oluşabilmesi için elektrolite katkı maddesi ilave edilmek istenmiştir.

Son yıllarda da bu ihtiyacın giderilmesi için elektrolite grafit, karbon nanotüp (KNT) gibi çeşitli ilaveler yapılmıştır. Ayrıca üretilen kaplamanın özellikleri, uygulanan voltaj, akım, frekans, kullanılan güç kaynağı türü, elektrolitin bileşimi, sıcaklığı ve işlemin süresi gibi parametrelere bağlıdır. Plazma elektrolitik oksidasyon tekniği

yatırım ve maliyeti diğer yüzey modifikasyon işlemlerine göre daha düşük olduğu için son yıllarda birçok çalışmada yer almıştır [1,7,8].

Bu çalışmada, AZ80 magnezyum alaşımı, silikat esaslı elektrolite (1 g/L NaOH, 10 g/L Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, 3 g/L Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>), (%0,5, %1, %2 ve %4 oranında karbon nanotüp) içeren sulu çözeltide değişen voltaj, sabit akım ile 5 dakika bekletilerek plazma elektrolitik oksidasyon işlemi gerçekleştirildi. Kaplama işlemi sırasında voltaj değerleri, akım yoğunluğu kaplamanın yüzey performansı üzerindeki etkileri kontrol edilmiştir.

## BÖLÜM 2

### MAGNEZYUM VE MAGNEZYUM ALAŞIMLARI

#### 2.1. MAGNEZYUM (Mg)

Magnezyum, çinko, kurşun, alüminyum ve diğer demir dışı alaşımlar için bir alaşım elementi olarak kullanılan gümüş-beyaz bir metaldir. Mg sembolü ile gösterilen magnezyum en hafif metal mühendislik malzemesi olarak kabul edilmektedir. Magnezyum, periyodik tablonun 2A grubundaki toprak alkali metal elementidir. Magnezyum (Mg) yapısal uygulamalarda kullanılabilen en hafif metaldir. Üstün işlenebilirlik ve döküm kolaylığı sunar [9,10]. Magnezyum 1,74 g/cm<sup>3</sup> yoğunluğu ile en hafif metallere biri olarak bilinmekte ve bu işlevi nedeniyle geniş bir uygulama alanına sahiptir[1].

Yeryüzünde %2,7 mineral olarak en çok bulunan sekizinci element ve okyanusta %0,13 oranında çözelti olarak bulunur. Magnezyum, havada mat bir oksitle kolayca kaplanabilen hafif, parlak ve gümüş bir metaldir. Sıcaklık yaklaşık olarak 500<sup>0</sup>C'ye çıktığında parlak bir alevde yanar ve magnezyum okside (MgO) dönüşür. Kolayca şekillendirilip ince plakalar haline getirilebilir. Oksijen afinitesi yüksektir ve 2800<sup>0</sup>C'yi geçmeyen bir sıcaklıkta oksijenle erimeyerek oluşturduğu magnezyum oksit sayesinde katı halini korur, bu da refrakter malzemelerin temel özelliği olan magnezyuma "yüksek sıcaklık dayanımı" özelliği verir. Yüksek kimyasal reaksiyon kabiliyeti nedeniyle doğada saf magnezyum bulunmaz. Doğada bilinen magnezyum minerallerinin yarısından fazlası silikatlardır. Magnezyum ve oksijen SiO<sub>2</sub> ile daha kolay bileşikler oluşturabilir ve doğada en yaygın oksijen bileşikleridir [11,12].

Magnezyum yüksek reaktifliğinden dolayı doğada bileşikleri halinde bulunmaktadır. Magnezyum metali magnezit (MgCO<sub>3</sub>), karnalit (K<sub>2</sub>MgCl<sub>4</sub>.6H<sub>2</sub>O), veya dolomit MgCa(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> gibi cevherlerden ya da deniz suyundan üretilir. Magnezyum metali için

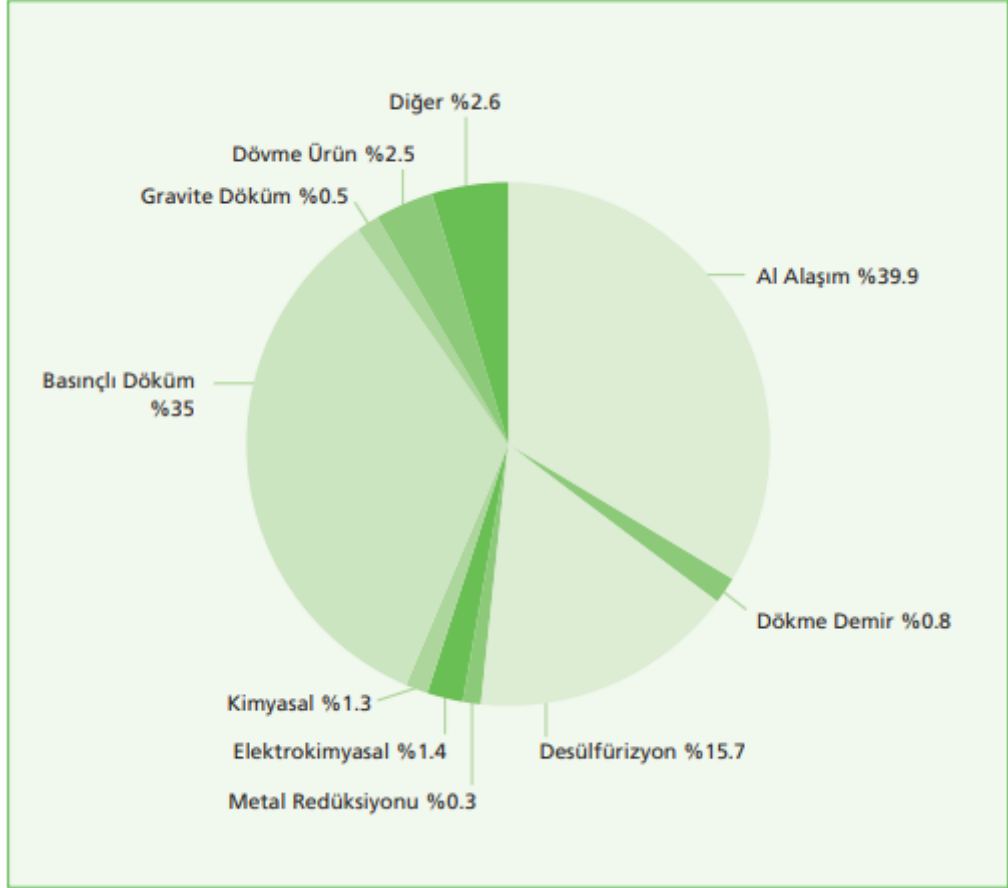
iki üretim yöntemi vardır. İlk üretim yöntemi, ergimiş magnezyum klorürün ( $MgCl_2$ ) indirgeme ilkesine dayalı olarak dolomit cevherinden elektroliz, kimyasal çöktürme ve saflaştırmayı içerir. İkinci üretim yöntemi, doğrudan tuzlu sudan elde edilen magnezyum oksidin termal indirgenmesiyle magnezyum üretimi anlamına gelir. Magnezyum metali üretiminde dünyanın önde gelen ülkeleri; Çin, Kanada, Rusya ve Amerika Birleşik Devletleri. Ülkemizde magnezyum metalinin hammaddesi bol olarak bulunmakla beraber metalik olarak üretimi yapılmamaktadır. Ayrıca ülkemiz magnezyuma ihtiyaç duymakta ve senede 3500-7000 ton magnezyum ithalatı yapılmaktadır. Bu amaçla ülkemizde hammaddesi bol olduğu halde, metalik olarak üretilecek deneyime ve teknolojiye sahip olunmayan magnezyum üretimi için çalışmalara ağırlık verilmiştir [9,10].

Çizelge 2.1. Saf magnezyumun fiziksel özellikleri [10].

<b>Simgesi</b>	Mg
<b>Atom Numarası</b>	12
<b>Atom Ağırlığı</b>	24,312
<b>Yoğunluğu</b>	1,738gr/cm <sup>3</sup>
<b>Erime Sıcaklığı</b>	650 °C
<b>Kaynama Noktası</b>	1107 °C
<b>Kristal Yapısı</b>	Hegzogonal sıkı paket
<b>Elektrik İletkenliği</b>	22,2m/ohm.K
<b>Termal İletkenlik</b>	154 W/m.K(27 °C'de)
<b>Termal iletkenlik</b>	78W/m.K (650 °C sıvı fazda)
<b>Özgül Isı Kapasitesi</b>	1047 K/kg.K
<b>Ergime Isısı</b>	368 kJ.kg <sup>-1</sup>
<b>Buharlaştırma Isısı</b>	5272 kJ.kg <sup>-1</sup>
<b>Özgül Isı</b>	1025 J.K <sup>-1</sup> .kg <sup>-1</sup>
<b>Sertlik</b>	30-47 HB
<b>Elastisite Modülü</b>	44,5 10 <sup>3</sup> N/mm.mm

Magnezyumun tercih edilme nedeni, yoğunluğunun düşük olması ve alaşıma eklenen özellikleridir. Tek başına magnezyumun mekanik özellikleri sınırlıdır. Ancak,

özellikle alüminyum, çinko ve manganez gibi belirli metallerle alaşım yapıldığında mekanik özellikleri artış gösterir. En fazla magnezyum tüketen sektör alüminyum sektörüdür. Magnezyum, alüminyum alaşımlarında mukavemeti ve korozyonu artırma etkisine sahiptir [10].



Şekil 2.1. Magnezyumun kullanım alanları [10].

Magnezyumun yoğunluğu  $1,7 \text{ g/cm}^3$  yapısal malzemeler arasında en hafiflerden biridir. Alüminyumun yoğunluğu  $2,7 \text{ g/cm}^3$ , çeliğin yoğunluğu  $7,8 \text{ g/cm}^3$  olmasına rağmen alüminyum ile hemen hemen aynı dayanım değerlerine sahiptir (200–250 MPa). Diğer hafif metallerden daha iyi mekanik özelliklere sahip olmasına rağmen çok aktif bir elektrokimyasal metal olduğu için alüminyum alaşımı kadar popüler değildir[13].

Ağırlık olarak Magnezyum, alüminyumdan (Al)'dan %36, demirden (Fe) ve çelikten %78 daha hafiftir. Magnezyum alaşımı, düşük yoğunluğu, yüksek mukavemeti,

titreşim sönümlenme performansı ve iyi işleme performansı nedeniyle; elektronik, uçak ve otomobil endüstrilerinde yaygın olarak kullanılmaktadır [13,14].

Yapısal bir malzeme olarak kullanıldığında, Al, Ca, Cu, Fe, Mn, Ni, Si, Sn, Zr ve Zn elementlerinden bir veya daha fazlasının katılınmasıyla yüksek bir mukavemet/ağırlık oranı elde edilebilir. Ancak iyi mekanik özelliklere sahip olmasına rağmen (yüksek mukavemet/ağırlık oranı gibi), magnezyum alaşımlarını kullanmak neredeyse imkansızdır ve magnezyum alaşımları herhangi bir koruma olmadan elektrokimyasal olarak aynı performansı göstermez [15–17]. Magnezyum ve alaşımları, özelliklerinden dolayı birçok avantaj ve dezavantaja sahiptir [18].

#### **Avantajları:**

- 1,73 gr/cm<sup>3</sup> özgül ağırlığı ile piyasada bulunan en hafif mühendislik malzemesi,
- Yüksek sönümlenme kapasitesi,
- Yüksek yorulma mukavemeti,
- Yüksek özgül dayanım (dayanım/yoğunluk),
- Çok iyi döküm performansı,
- % 100 geri dönüştürülebilirlik (tekrar üretebilirlik),
- Yüksek ısıl genleşme katsayısı ( $25,5 \times 10^{-6}$  m/m/°C),
- Yüksek ısı iletkenliği (yaklaşık 150 W/mK),
- Nispeten yüksek elektriksel iletkenlik (bakırın yaklaşık %40'ı),
- Yüksek hızlı kesime uygun,
- Kaynak yapılabilir,

#### **Dezavantajları:**

- Düşük elastisite modülü,
- Yüksek kimyasal reaktivite,
- Soğuk şekillendirmede zorluk,
- Yüksek sıcaklık dayanımı sınırlıdır,
- Katılma sırasında yüksek çekinti oranı (büzülme),
- Düşük korozyon performansı,

## 2.2. MAGNEZYUM ALAŞIMLARI VE STANDARTLARI

Magnezyumun alaşımsız oksijen için yüksek bir afiniteye, düşük elastisite modülüne, yorulma direncine ve düşük sürünme direncine sahip olduğundan, mühendislik uygulamalarında kullanılabilen mekanik performansını geliştirmek için diğer metallerle alaşımlanabilir veya takviye elemanları ile kullanılabilir.

Magnezyum alaşımlamada alüminyum, çinko, mangan, silisyum, titanyum, zirkonyum, kalay indiyum ve kalsiyum gibi elementler kullanılıyor. Alaşım elementlerinden Al, mukavemet; Zn, tokluk; Mn ise korozyon direncini artırır [19]. Magnezyum alaşımları özellikle metalik empüriteler içerdiklerinde veya klorür iyonları açısından zengin aşındırıcı bir ortama maruz kaldıklarında korozyon açısından bir hayli zayıftırlar. Bununla birlikte, üzerinde koruyucu bir oksit tabakasının oluşturulduğu magnezyum alaşımı, birçok endüstriyel ve aşındırıcı ortamda orta karbonlu çelikten atmosferik korozyona daha dayanıklıdır. Magnezyum alaşımlarının korozyon hızı genellikle alüminyum ve orta karbonlu çelikte bulunur. Bazı durumlarda alüminyumdan daha bile iyidir [20].

Günümüzde, iyi sürünme ve korozyon direnci, güçlü deforme olabilirliğe sahip yeni magnezyum alaşımlarının geliştirilmesi ve yeni şekillendirme teknolojileri hız kazanmıştır. Çalışmalarda fiyat ekonomisi ele alınmıştır. Magnezyumun önemli alaşım grupları, magnezyum-alüminyum, magnezyum-çinko ve magnezyum-alkali toprak olarak ayrılabilir. Magnezyum alaşımları içerisinde en yaygın kullanılan AZ (Mg-Al-Zn) döküm alaşımları yüksek dayanım, düşük süneklik ve iyi dökülebilirlik gibi özelliklere sahiptir [18]. Mg-Al-Zn alaşımları, hafiflik, dayanıklılık ve nispeten iyi korozyon direncini bir araya getirdikleri için magnezyum alaşımları için önemli endüstriyel bir öneme sahiptir. Çoğu alaşım kokil kalıblarda dökülür. Manezyum - alüminyum alaşımına çinko ilave edildikten sonra, katı ergiyik mukavemetlenmesi ve çökeltme sertleştirilmesi ile mukavemet artar. Magnezyum, %10'dan fazla Al+Zn ile alaşımlanamaz, çünkü alaşımın sünekliği kırılğan intermetalik bileşiklerin oluşumuyla azalacaktır.



Mg alaşımları ASTM (A275) (American Society for Testing and Materials) standart sistemi tarafından belirlenmiştir. Yöntem iki harfle birlikte iki rakamı kapsamaktadır. İki harf, iki en büyük elemanına verilmiş olan harf kısaltılması ve rakamları ise bu alaşımların en yakın tam sayıya yuvarlanmış yüzdelerik dilimleridir [21].

Çizelge 2.2. Yaygın olarak kullanılan magnezyum alaşım elementlerinin kısaltmaları [21].

<b>Harf</b>	A	C	E	H	J	K	L	M	Q	S	W	X	Z
<b>Element</b>	Al	Cu	Re	Tr	Sr	Zr	Li	Mn	Ag	Si	Yi	Ca	Zn

AZ80 alaşımı, ASTM standart sistemine göre bir isimlendirme örneği olarak verilebilir. Bu nedenle AZ80 alaşımındaki A harfi alüminyumu temsil eder ve magnezyumdan sonra en çok bulunan elementtir. Z harfi ise çinkoyu temsil etmektedir. “8” rakamı alaşımda bulunan Al elementinin ağırlıkça 7,8 ile 9,2 arasında olduğu, “0” rakamı ise Zn elementinin %0,2 ile %0,8 arasında olduğunu belirtmektedir.

### 2.3. AZ80 ALAŞIMI VE ALAŞIM ELEMENTLERİNİN ETKİSİ

Mg alaşımlarının zayıf korozyon direncinin iki ana nedeni vardır. İlk olarak, ikinci fazın ya da yabancı maddelerin neden olduğu dahili galvanik korozyon vardır. İkinci olarak, Mg üstündeki yarı pasifleştirme hidroksit filmi, alüminyum ve paslanmaz çelik gibi metaller üzerinde oluşturulan pasifleştirme filminden çok daha az kararlıdır [22]. Fazlar, Mg alaşımlarının korozyonu üstünde belirgin bir etkiye sahiptir. AZ80 gibi alaşımdaki yüksek Al içeriği, Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> olan kayda değer miktarda β fazı ile ilişkilidir [1].

Dökme AZ80 alaşımı genelde tane sınırları boyunca büyük miktarda Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> çökeltisi içerir. Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>, matrise göre katodiktir ve Mg ve Al bileşenlerinden daha geniş bir pH aralığında pasif bir davranış sergiler. Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>'nin, çevreleyen Mg matrisine kıyasla klorür çözeltilisinde inert olduğu ve bir korozyon bariyeri olarak işlev gördüğu bulunmuştur. Bununla birlikte, Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>'nin Mg matrisinin korozyon davranışına zararlı olduğu konusunda zıt bir görüş de vardır. Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>'nin

yokluğunun, mikro galvanik etkileri ortadan kaldırarak Al zengin Mg bazlı alaşımların korozyon direncini artırabileceği öne sürülmüştür [1,22].

Bu çalışmada kullanılacak olan alaşım, Çizelge 2.3' te gösterildiği gibi ölçülen bileşime sahip olan Mg-Al-Zn alaşımı, AZ80 idi. Magnezyum için, alüminyum ideal bir alaşım elementidir. İşlenmiş alaşımlar durumunda en iyi mekanik özellikler %9–10 alüminyum aralığında elde edilir. Bunun sebebi, deformasyondan önce ve / ya da sonra artan sıcaklığın neden olduğu malzemenin (en azından kısmen) homojenleşmesidir [2].

Çizelge 2.3. Magnezyum alaşımlı altlık metalin kimyasal analizi.

<b>Alaşım</b>	<b>Al</b>	<b>Zn</b>	<b>Mn</b>	<b>Si</b>	<b>Fe</b>	<b>Ni</b>	<b>Mg</b>
AZ80	8.14	0,56	0.15	0.05	<0.01	<0.01	Kalan

AZ80 alaşımı, iyi korozyon direncine ve çok iyi dövme kabiliyetine sahip orta mukavemetli bir magnezyum alaşımıdır ve araba yarışlarında tekerlekler için kullanılacak olan ZK60 alaşımına uygun maliyetli bir ticari alternatif sunar [23].

AZ80 alaşımları temel olarak Mg-Al-Zn elementlerinden oluşmaktadır ve bu elementlerin etkilerine bakıldığında katıldıklarında magnezyumun dezavantajlarını ortadan kaldırırlar [24,25].

Magnezyum-alüminyum: Alüminyum, magnezyuma en fazla ilave edilen elementtir. Magnezyum alaşımlarında alüminyum ilavesi oda sıcaklığında dayanımı, sertliği, dökülebilirliği ve korozyon direncini artırmaktadır. Ayrıca alüminyum ilavesi alaşımın katılma zamanını artırmakta ve döküm alaşımlarında mikro gözenekliliği azaltmaktadır. Alüminyum, magnezyum alaşımlarında düşük sıcaklıklarda (120 °C'de) Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> intermetalini oluşturarak sertlik değerlerini artırmaktadır. Diğer taraftan alüminyumun alaşım miktarının artmasıyla beraber alaşımın sünekliği ve kırılma tokluğu değerleri azalmaktadır.

Magnezyum-çinko: Çinko, magnezyum alaşımlamada yaygın olarak kullanılacak olan elementlerden birisidir. Çinko, alaşımın tokluğunu yükseltmekte, buna karşın

sünekliği azaltmaktadır. Çökelme sertleşmesi nedeniyle ortam sıcaklığındaki mukaveti ve eriyiğin akışkanlığını artırır ancak tane sınırlarına çökelme ile sıcak yırtılmaya neden olacağından %2 ile sınırlanmaktadır. Çinko, alüminyum ile beraber katıldığında süneklik değerleri azalmadan dayanımı artırmaktadır. Ayrıca çinko, demir ve nikel ile birleştiiğinden korozyon direncine artırıcı etki etmektedir.

Magnezyum-mangan: Manganın en önemli işlevi Mg-Al, Mg-Al-Zn alaşımlarının tuzlu su da korozyon direncini artırmasıdır. Mangan, Fe-Mn çökeltilerinde demir içeriğini kontrol etmek amacı ile kullanılıyor. Manganın magnezyumun içinde çözünebilirliğinin az olması manganın kullanımını sınırlandırmaktadır.

## **2.4. MAGNEZYUM ALAŞIMLARININ ÜRETİM YÖNTEMLERİ**

Magnezyum alaşımları genel itibarı ile iki kategoriye ayrılabilir: bunlar döküm alaşımları ve dövme alaşımlarıdır. Magnezyum döküm alaşımlarının üretimi, kum ve kokil döküm alaşımlarına ayrılabilir. Dövme alaşımlarının üretimi, haddelenmiş ürünler (levha, plaka ve folyo), ekstrüzyon ürünleri (çubuklar, borular ve profiller) ve yapısal uygulamalar için kullanılanlar olarak ayrılabilir. Bazı alaşım ürünlerine ısıl işlem uygulanabilirken, bazıları ise ısıl işlemsiz olarak kullanılıyor [26].

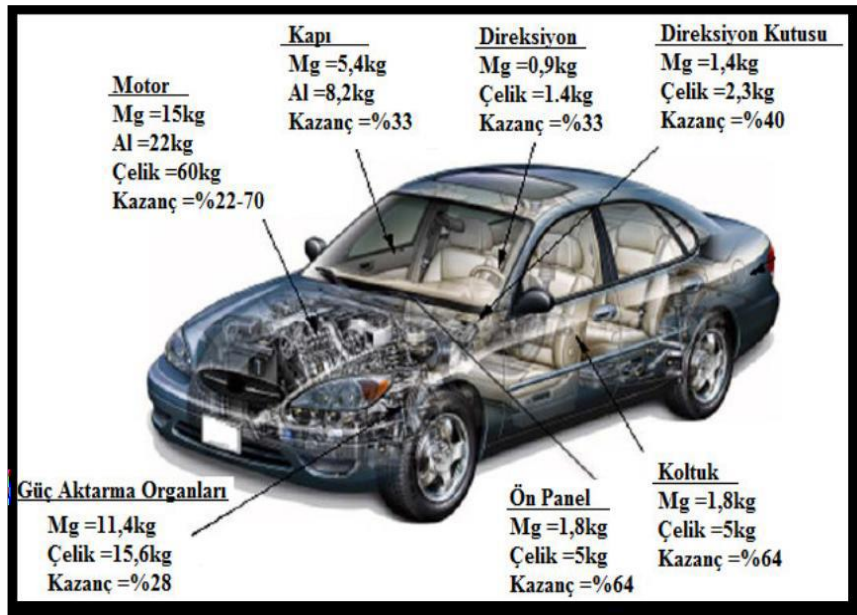
Magnezyum alaşımlarından AZ, AM ve AS grubu alaşımları döküm yöntemleriyle üretilmektedir. AZ ve AM magnezyum alaşımlarının üretiminde gravite döküm, düşük ve yüksek basınçlı döküm, hassas döküm, yarı-katı döküm yöntemleri kullanılmaktadır. Magnezyum döküm alaşımları, elektrik-elektronik sanayisinde, otomotiv parçalarında ve uçak endüstrisinde kullanılmak üzere pres döküm tekniği ile üretilirler.

Bir döküm yöntemi seçerken öncelikle boyutu, şekli, miktarı, maliyeti ve gerekli mekanik özellikleri göz önünde bulundurulur. Kum ve metal kalıp döküm metotları, hassas döküm metotlarından daha yaygın olarak kullanılıyor. Metal kalıp döküm ve kum kalıp döküm metotları ile üretilen parçaların mekanik özellikleri birbiriyle karşılaştırılabilir. Ancak döküm için metal kalıplar kullanıldığında, parçaların boyutu çok daha iyi kontrol edilir ve parçaların yüzey kalitesi çok daha iyidir. Dövme

magnezyum alaşımlarının zayıf şekillendirilebilirliği sebebiyle, tüm magnezyum alaşımlarının sadece %10-15'ini oluşturur. Dövme magnezyum alaşımlarının kullanımı, döküm magnezyum alaşım yöntemlerine göre daha yüksek maliyetleri sebebiyle sınırlıdır [25]. Dökme magnezyum alaşımı, yıllık magnezyum üretiminin yaklaşık %85-90'ına oluşturur ve uygulama aralığı, dövme magnezyum alaşımından daha geniştir [12,27].

## 2.5. MAGNEZYUM VE ALAŞIMLARININ KULLANIM ALANLARI

Magnezyum alaşımlarının, sahip oldukları özelliklerden dolayı endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu özellikler, alaşım elementleri ilave edilerek geliştirilebilir ve geniş bir alanda değiştirilebilir. Magnezyum alaşımları bugün otomotiv endüstrisinde, elektrik ve elektronik sanayide, havacılık sanayide, uzay ve ulaşım endüstrilerinde ve biyomalzeme endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu malzemeler düşük yoğunluk değerlerinden dolayı düşük ataletle sahiptir ve hızlı hareket eden parçalar için kullanılır. Otomobiller ve havacılık gibi katı teknoloji gerektiren endüstrilerde de sıklıkla kullanılmaktadır. Bu endüstrilerde, parçanın ağırlığı çok önemlidir. Magnezyumda düşük yoğunluğu sayesinde önemli ağırlık azaltma etkisine sahiptir.

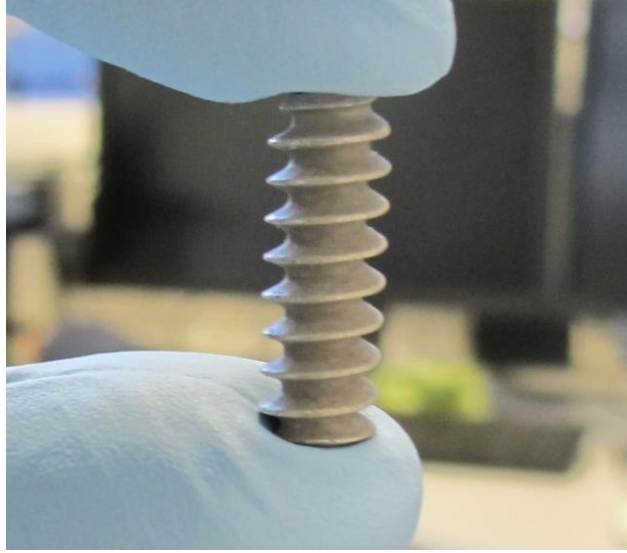


Şekil 2.2. Çelik ve alüminyum ile karşılaştırıldığında, otomobillerdeki magnezyumun ağırlık kazancı [18].

Bu durumda yakıt tüketiminin yaklaşık %60'ının aracın ağırlığından kaynaklandığı düşünüldüğünde, ağırlık azaltmanın direkt olarak yakıt tüketimini azaltacağını dolayısı ile CO<sub>2</sub> emisyonlarının azalacağı açıkça görülmektedir. Magnezyum alaşımlı ürünler, araçtaki diğer öğelerin (ışıklar, ses, güvenlik, konfor ve eğlence ekipmanları gibi) neden olduğu ağırlık artışını ortadan kaldırmanın yanı sıra, gaz emisyonlarını ve sınırlı yakıt rezervlerini önemli ölçüde azaltmada giderek daha önemli hale geliyor [28]. Yüksek özgül mukavemeti nedeniyle, magnezyum ve alaşımları, otomotiv endüstrisindeki geleneksel uygulamalara kıyasla ağırlığı yaklaşık %30 azaltabilir. Geri dönüştürülebilirliği, yüksek şekillendirme yeteneği, iyi sönümleme kapasitesi ve iyi ısı dağılımı, otomobil endüstrisinin magnezyuma çekiciliği artmıştır [20]. Otomotiv sektöründe magnezyum alaşımlarının bazı kulanımları; şasi elemanları, araçların iç parçaları ve gövde bileşenleri gibi yapısal parçalar, koltuk çerçeveleri, direksiyon ve direksiyon kolunu parçaları, dikiz aynası çerçeveleri, jantlar, süspansiyon kolları, iç konsollar, bagaj kapakları, gösterge panelleri, fren ve debriyaj pedalları örnek olarak kullanılabilir. Ayrıca alüminyum alaşımlara göre daha yüksek sıcaklıklarda sürünme direnci ve korozyon direnci gösterdiği için motor bloklarında ve şanzıman bileşenlerinde tercih edilmektedir [29]. Şekil 2.2'de aracın farklı bölümlerinde magnezyum alaşımlı parçalar kullanılarak elde edilen ağırlık kazancını göstermektedir.

Magnezyumun yer aldığı bir diğer branş da havacılık sektörüdür. Havacılık sektöründe kullanılan magnezyum alaşım miktarı azalmıştır. Çünkü çeşitli polimerin ve kompozit malzemelerin gelişmesi bu alandaki kulanımlarını etkilemiştir. Günümüzde çeşitli jet motorlarında ve helikopter vites kutularında, koltuklarda ve pedallarda magnezyum alaşımları kullanılır [18]. Hafifliği mukavemeti, darbe direnci ve titreşim direnci havacılık endüstrisinde magnezyumu çekici kılmakla birlikte, düşük korozyon direnci ve yanıcılığı havacılık endüstrisindeki magnezyum dezavantajları olarak ifade edilebilir. Korozi olmayan bir ortamda bile, magnezyum alaşımının yüzeyinde oluşan karbonat oksit film yeterli korozyon koruması sağlayamaz. Bu durumda uygun koruyucu kaplama kullanıldığında, magnezyum alaşımlarının korozyon direnci büyük ölçüde geliştirilebilir [30].

Bu alaşımların implant alanında kullanımı genellikle hafif ağırlıkları ve y¼k taşıma kapasiteleri nedeniyle incelenmekte ve bu alanda gelecek vaat eden malzeme grubunda magnezyum alaşımları yer almıştır. Magnezyum diğer seramik biyomalzemelere g¼re daha y¼ksek kırılma tokluğuna sahiptir. Ayrıca bu malzeme d¼ř¼k toksitlik nedeniyle biyouyumludur. Bu da biyomalzeme alanındaki araştırmalarını destekler [31].



şekil 2.3. Magnezyum vida prototipi [28].

Magnezyum toksik değildir ve insan v¼cudunda ¼z¼n¼r, ¼z¼nm¼ř magnezyum ise v¼cuttan atılır. Magnezyum ve alaşımları kemiklerin gelişimini hızlandırabilir, v¼cuda yerleştirildikten sonra yeni dokular oluştırmaya yardımcı olabilir ve doku b¼lęesi iyileştikten sonra eriyip başka bir işleme gerek kalmadan v¼cuttan atılabilir. Biyolojik bir malzeme olarak magnezyumun en ¼nemli ¼zelliklerinden biri, kemik dokusundaki hidroksiapatit kristallerindeki kalsiyumun yerini alabilmesi dolayısıyla kemik b¼y¼mesine yardımcı olabilmesidir. İmplant malzemesi olarak magnezyum kullanmanın en ¼nemli avantajlarından biri, elastisite mod¼l¼n¼n g¼n¼m¼zde kullanılan metal biyomalzemelere g¼re kemiğe daha yakın olmasıdır [28]. Bu uygulamalarda magnezyumun en b¼y¼k dezavantajı d¼ř¼k korozyon direncidir. Bu nedenle saf magnezyum insan v¼cudunda hızla korozyona uğrar ve dokular iyileşmeden mekanik ¼zelliklerini kaybeder. Korozyon işlemi sırasında gaz ¼ıkıřı g¼r¼l¼r ve dokuya zarar verir. Korozyon direnci, koruyucu bir y¼zey kaplaması uygulanarak iyileştirilirse, biyolojik bir malzeme olarak kullanılabilir.

Elektronik endüstrisinde özelleştirme ve taşınabilirlik önemlidir. Bu sebeple, elektronik ekipman olabildiğince hafif olmalıdır. Bu sebeple magnezyum, elektronik endüstrisinde çok popüler bir maddedir. Magnezyum oldukça yüksek işlenebilirliğe sahiptir ve elektronik alanında radyasyon ve ısı transferi açısından yaygın olarak kullanılıyor. Örneğin: kişisel kameralar, dizüstü bilgisayar parçaları ve kasalar.



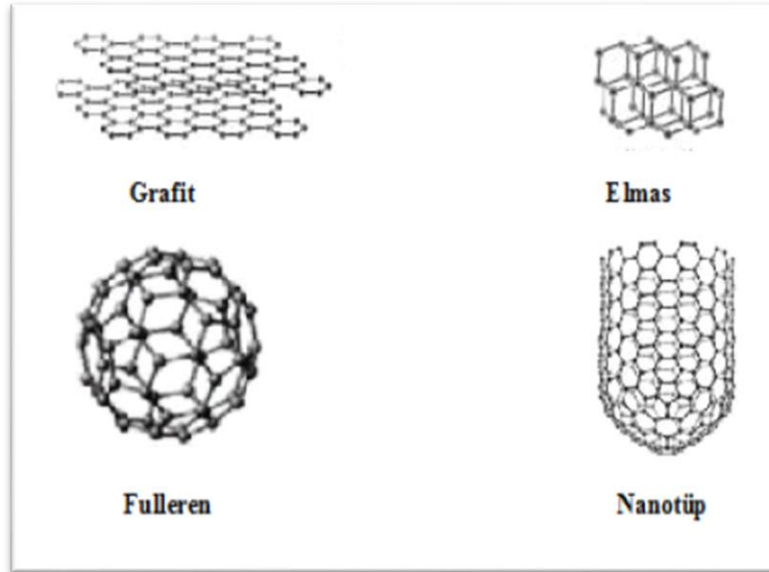
Şekil 2.4. Magnezyum esaslı malzemelerin kullanıldığı bazı elektronik ürünler [25].

Bunların yanında ağırlığın çok değerli olduğu diğer bir dal ise spordur. Magnezyum spor malzemeleri, yarışmalarda ağırlık anlamında sporculara büyük kolaylık sağlamış ve giderek kullanıcıların gözdesi haline gelmiştir. Magnezyum sonuç olarak, günlük hayatta ve araştırmada iyi bir temel malzeme olup, önemini giderek artıran bir metaldir.

## BÖLÜM 3

### KARBON NANOTÜPLER

"Nano" kelimesi Yunancada "cüce" manasına gelir. Günümüzde nanometre teknik bir ölçü birimi olarak kullanılıyor. Bir nanometre, bir metrenin milyarda birine eşittir ( $1\text{nm} = 10^{-9}\text{m}$ ). "Nanoteknoloji" kavramı; nano ve teknoloji kelimelerinin birleşimidir. Nanoteknoloji, 1-100 nm boyutundaki malzemeler üstünde atomik ve moleküler boyut araştırmasının yapıldığı, uygulamalı ve teorik bilim ve teknolojiyi kapsayan bir araştırma alanıdır. Nanomalzemeler, uzunlukları 2 ya da 3 boyutta 1 ila 100 nm arasında değişen malzemelerdir [32]. Biyolojinin temel taşı olan karbon, sınırlı bir boyutta nano ölçekli katı bir yapıya sahip olduğu için ayrıcalıklı bir elementtir ve periyodik tablodaki sıfırdan üç boyuta kadar izomerleri olan tek elementtir. Karbonun genel yapısı grafit, elmas, karbon nanofiber, camsı karbon, siyah karbon, karbon, karbür, amorf karbon, sıvı karbon, fulleren (C<sub>60</sub>) ve karbon nanotüpleri içerir. Aşağıdaki Şekil 3.1 bazı karbon yapılarını şematik olarak göstermektedir [33].

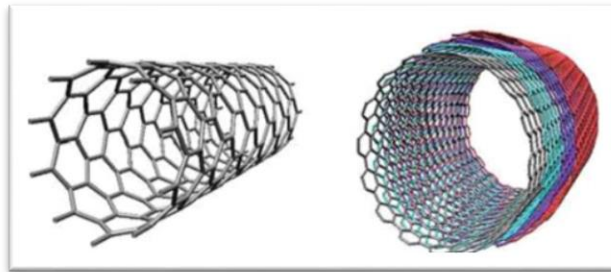


Şekil 3.1. Karbon yapıları [33].



1952 senesinde Radushkevich and Lukyanovich karbon nanotüpleri ilk kez keşfedip tanımladılar. Krätschmer ve ekibi 1990 senesinde grafik çubuklara inert gaz ortamında alternatif akım (AC) uygulayarak ve grafit çubukları ark yöntemiyle buharlaştırarak karbon nanotüpler üretti. Bununla birlikte, karbon nanotüplerin keşfi, 1991 senesinde C<sub>60</sub> (fulleren) molekülü için yeni bir ark geliştirme aşamasındayken rasgele katotta biriken yapının geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ile incelerken karbon nanotüpleri keşfeden ve aynı zamanda bu bulguların Nature adlı dergide yayımlanmasından dolayı Sumia Lijima'ya atfedilir. Bu incelemede ince, uzun içi boş, kapalı bir şekle sahip önceden rastlanmamış yapılarla karşılaşmıştır. Sp<sup>2</sup> bağlı karbon atomlarından meydana gelmiş tek bir grafen tabakasının silindir oluşturacak biçimde kıvrılmasıyla oluşan şekle benzer bu yapıya karbon nanotüp denilmiştir (Harris 1999). Iijima'nın 1991 senesinde keşfettiği nanotüpler çok duvarlı karbon nanotüplerdir. Tek karbonlu karbon nanotüp tespiti ve büyüme mekanizması Lijima ve Bethune tarafından eş zamanlı 1993 senesinde yapılmıştır [34,35].

Karbon nanotüpler birkaç mikrondan milimetreye kadar değişen uzunluklara sahiptir. Tek duvarlı nanotüpler 1-3 nm, çok duvarlı nanotüpler ise 5-200 nm arasında değişen çap dağılımına sahiptir. Karbon nanotüpler üstün fonksiyonları ve geniş yüzey alanından dolayı farklı kullanım alanlarına sahiptir. Karbon nanotüpler, diğer tüm nano malzemelerin en önemlisidir. En genel anlamıyla karbon nanotüpler, nanometre çaplı, mikrometre yüksekliğinde silindirik bir forma sarılmış, grafenin bal peteğini andıran atom düzlemi, nanometre ve mikrometre çaplara sahip boru şeklinde yapılarıdır. Karbon nanotüpler, grafenin farklı çap ve uzunluklarda, açık veya kapalı uçlarda, tek veya iç içe silindirler şeklinde içi boş tüpler biçiminde olabilirler [36].



Şekil 3.2. Tek katmanlı ve çok katmanlı nanotüpler [36].

### 3.1. KARBON NANOTÜPLERİN ÖZELLİKLERİ

Karbon nanotüplerin özellikleri üç kısma ayrılır: mekanik, elektriksel ve termal özellikler.

#### 3.1.1. Mekanik Özellikler

Düşük yoğunluklu karbon nanotüpler, yüksek elastik modülleri (young modülü) sebebiyle bilinen en kuvvetli malzeme haline gelmiştir. Grafitte bulunan karbon-karbon bağı doğada gözlemlenen en kuvvetli bağ olduğu için doğal olarak karbon nanotüpler en kuvvetli ve en dayanıklı malzemelerdir [37,38].

Nanotüplerin mekanik özellikleri günlük kullanılacak olan çeliğe göre çok daha yüksektir ve dayanıklılıkları ile bilinir. Kurşungeçirmez malzemelerin üretiminde yaygın olarak kullanılacak olan Kevlar elyafların mekanik özellikleri bile karbon nanotüplere göre çok daha düşüktür [37]. Yapılan deneylerde tek duvarlı karbon nanotüplerin çekme dayanımı 45.000 MPa olarak belirlendi. Bu değerden; 2 MPa'lık en güçlü çelik alaşımına göre çok daha yüksek çekme mukavemetine sahibi olduğu görülmektedir [38].

Karbon nanotüplerin mukavemeti elmas kadar yüksektir. Elastik modülü 1,0-1,4 TPa arasındadır. Karbon nanotüplerin elastik modülünün karbon (C) 'dan daha yüksek olma sebebi; karbon nanotüplerin eğilme ve bükülmesi ile C-C bağ mukavemetindeki artış ve buna karşılık gelen elastik modülündeki artış ile açıklanabilir. Yaklaşık 1-2 nm çapında tüplerden oluşturulmuş bir demeti koparabilmek için kullanılan gerilme kuvveti, çeliğin gerilme mukavemetinden neredeyse 100 kat daha yüksek olan yaklaşık 36 GPa'dır. Çeliğe göre daha yüksek çekme dayanımına sahip olmasının yanı sıra yoğunluğu çeliğin 1/6'sıdır. Bu değerlerden çelik yerine daha iyi özelliklere sahip karbon nanotüp yapıların kullanılabilmesi açıktır. Ayrıca karbon nanotüplerin 3000 °C'ye kadar olan sıcaklıklarda kararlı olmaları da onları önemli mühendislik malzemeleri yapan bir diğer özelliktir. Karbon nanotüpler çok yüksek kırılma tokluğuna sahiptir, bu nedenle deforme olmadan bükülebilir ve şekillendirilebilirler.

Çizelge 3.1. Young modülü, çekme gerilimi ve yoğunlukların, karbon nanotüp ve diğer malzemelerle karşılaştırılması [28,39]

Malzeme	Young Modülü (GPa)	Çekme Gerilmesi (GPa)	Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )
Tek duvarlı KNT	1054	36	1.3
Çok duvarlı KNT	1200	36	2.6
Çelik	208	0.4	7.8
Elmas	600	130	3.5
Kevlar	186	3.6	7.8
Grafit	350	2.5	2.6

Karbon nanotüpler düğüm yapılabilecek kadar esnektir. Bu nedenle, karbon fiberlerin aksine, tek duvarlı karbon nanotüpler önemli bir esnekliğe sahiptir. Bu sayede kırılmadan bükülebilirler; düzleştirilebilir ve küçük daireler halinde kıvrılabilirler. Deneysel çalışmalarda karbon nanotüpler kırılmadan yüksek hızda uzatılabilmektedir. Ayrıca yapılan diğer çalışmalar sonucunda karbon nanotüplerin çekme ya da basma kuvveti ortadan kalktığına orijinal şekline dönebildiği gözlemlenmiştir. Basınç altında kolayca kırılabilen karbon fiberlerinin aksine, karbon nanotüpler, kullanım sırasında elastikiyet elde etmeyi başarabilen benzersiz bir yapı oluşturur. Bu, karbon nanotüplerin daha fazla esnekliğe ve sıkıştırma kırılmasına karşı dirence sahipken karbon fiberlerin avantajlarına sahip olduğunu göstermektedir. Tek duvarlı nanotüpler, fiziksel eğmeye karşı inanılmaz derecede mukavemettir. 120 derecelik bir açıyla eğildikten sonra bile hasar görmeden iyileşebilirler [39].

### 3.1.2. Kimyasal Özellikler

Karbon nanotüpler kimyasal olarak inerttir. Vakumda 2800 °C, havada 750 °C'ye kadar olan sıcaklıklarda stabiliteyi koruyabilirler. Ancak, grafen tabakalarında daha fazla reaktivite gösterirler. Karbon nanotüplerdeki reaktifliği belirleyen temel etken  $\pi$  orbitalleridir. Karbon nanotüplerin uç kısımları yan yüzeylerine göre kıvrılmış olduğu için daha reaktiftir [38].

### 3.1.3. Elektriksel Özellikler

Karbon nanotüpler yapılarındaki değişikliklere göre metalik veya yarı iletken özellikler sergileyebilir [38].

- “koltuk” (Armchair) nanotüpü iletkenlik,
- “zikzak” (Zigzag) nanotüpü yarı iletkenlik,
- “kiral” (Chiral) nanotüpü açılı değerlerine bağlı olarak metalik veya yarı iletken özellik gösterir.

Metalik karbon nanotüpler çok iyi iletkenlerdir. Metal karbon nanotüp demeti  $10^9 \text{A/cm}^2$ ’lik bir akım yoğunluğu taşıyabilmesine rağmen, bakır telde değer  $10^6 \text{A/cm}^2$ ’ye düşmektedir. Bu değerlerden karbon nanotüplerin iletkenliği daha iyi anlaşılabilir. Metallerin tam tersine, karbon nanotüplerin elektriksel direnci sıcaklıkla azalır. Bu durumda karbon nanotüplere avantaj sağlar. Çünkü yüksek sıcaklıklarda metalin elektriksel direnci artar, bu da daha fazla ısıya ve sonunda bozulmaya neden olur. Bu sebeple karbon nanotüpler, Si, W vb. bu tür kaynak malzemeleriyle karşılaştırıldığında, yüksek sıcaklıkta ve yüksek akım yoğunluğunda bile bozulmadan kararlılığını koruyabilirler. Bu fonksiyonları birleştiren karbon nanotüp bazlı alan emisyon kaynağı daha uzun hizmet ömrüne sahiptir [37].

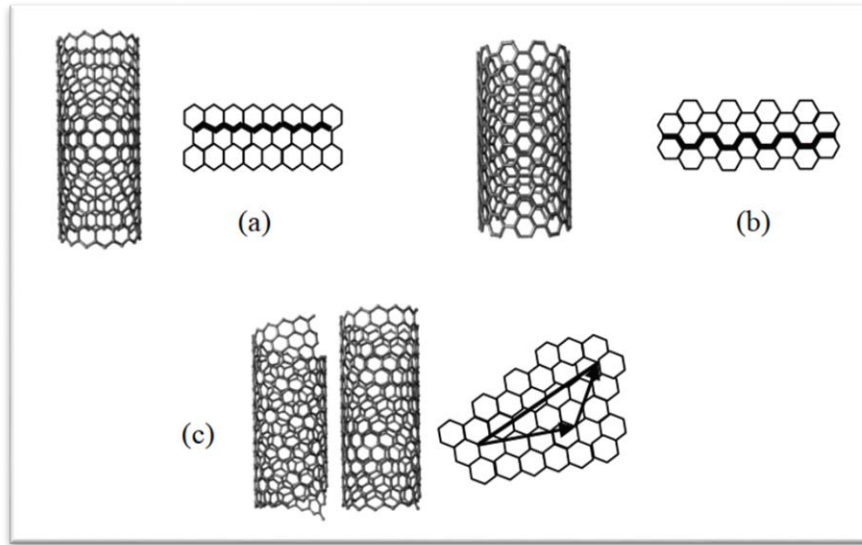
### 3.1.4. Termal Özellikler

Karbon nanotüpler yalnızca mükemmel mekanik özellikler sergilemekle kalmaz, hemde mükemmel ısı (termal) özellikler de sergiler. Karbon nanotüpler, bilinen en yüksek ısı iletkenliğe sahip malzemelerdir. 100 K’ de tek katlı karbon nanotüplerin ısı iletkenliği yaklaşık  $37.000 \text{ W/mK}$  olmasına karşın, oda sıcaklığında bu değer  $6600 \text{ W/mK}$ ’ya düşer [37].

## 3.2. KARBON NANOTÜP YAPISI VE ÇEŞİTLERİ

Karbon nanotüpler, karbon atomlarının 1 nm’den küçük çaplı silindirik tüpler halinde şekillendirilmesiyle oluşan yapılardır. Uzunluğu birkaç mikrondan birkaç

nanometreye kadar olabilir ve yalnızca karbon atomlarından oluşur. Nanotüpler, silindirik eş merkezli kabuklardan oluşturulmuş yapılardır [40]. Bir kurşun kalemdeki grafit, bal peteği biçiminde düzenlenmiş karbon atomlarından oluşur. Grafit, atmosferik basınçta ve oda sıcaklığında çok kararlı olan bir karbon şeklidir. Grafit, karbon atomlarının  $sp^2$  hibriti ile karakterizedir. Bal peteği katmanları üst üste istiflenir. Her bir grafit tabakası çok kararlı, kuvvetli ve esnektir. Her katman kendi başına kararlılığını koruyabildiğinden, çok zayıf bağlarla komşu katmanlara bağlanacaktır. Ancak daha kuvvetli bir katman oluşturmak da mümkündür. Petek desenini döndürerek ve kenarlarını birleştirerek petek desenini sardığımızı hayal edin. Böylece grafit tüplerden, karbon nanotüpler oluşturulur [41]. Karbon nanotüplerin yapısını anlamak için, bir eksen etrafında dönen ve onu silindirik bir şekle katlayan altıgen bir benzen halkasından yapılmış iki boyutlu bir grafit levha hayal edilebilir. Levhanın boyutuna ve nasıl katlandığına bağlı şekilde, birkaç tür nanotüp oluşabilir [28].

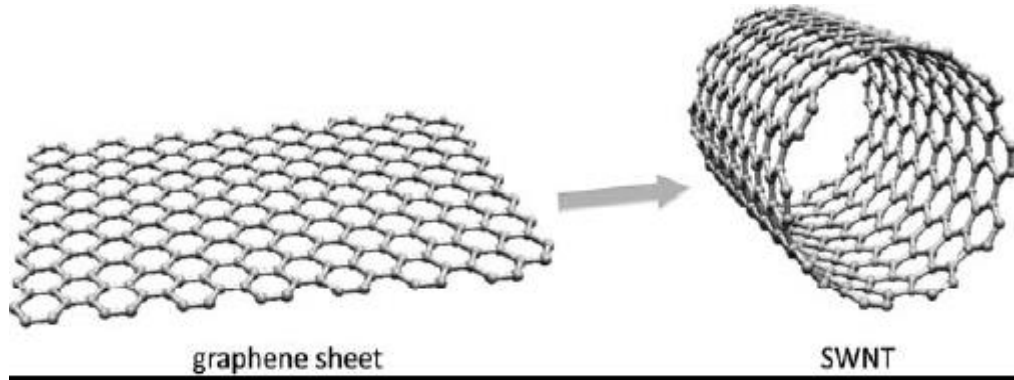


Şekil 3.3. Karbon nanotüpün biçimlenim şeması [28].

Duvar sayısına göre karbon nanotüpler, tek duvarlı karbon nanotüpler (TDKNT) ve çok duvarlı karbon nanotüpler (ÇDKNT) olarak ikiye ayrılır.

### 3.2.1. Tek Katmanlı Karbon Nanotüpler

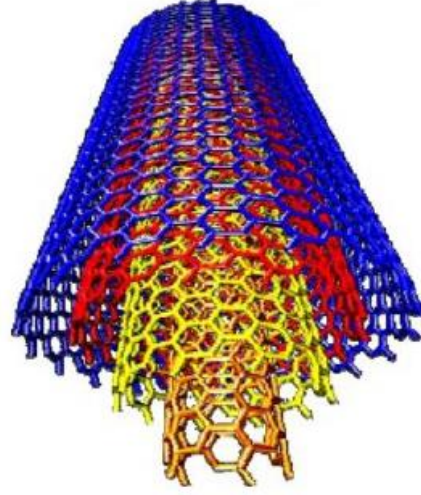
Tek bir grafen düzleminin silindir şeklinde kıvrılmasıyla oluşan ve 1-5 nm çapa sahip tek duvarlı karbon nanotüplerdir (TDKNT). Bununla beraber, gözlemlenebilir çapların çoğu 2 nm'den küçüktür. Karbon nanotüplerin uçları olmadığını ve silindirin sonsuz olduğunu varsayarsak (uzunluk-çap oranı 104-105), o zaman karbon nanotüpler tek boyutlu olarak kabul edilebilir. Tüp eksenini etrafında grafen levhayı oluşturan 6 karbonlu bal peteği kafesinin yönü, tek katmanlı karbon nanotüplerin yapısını ve fiziksel özelliklerini belirler [38].



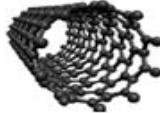
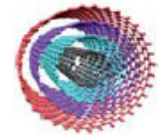
Şekil 3.4. Grafen katmanının tek duvarlı karbon nanotüp formu [38].

### 3.2.2. Çok Katmanlı Karbon Nanotüpler

Ortak eksenli nanotüplerden oluşan iç çapı 1,5-15 nm ve dış çap 2,5-30 nm olan çok duvarlı karbon nanotüplerdir (ÇDKNT). İççe geçmiş karbon tüplerinden oluşmaktadırlar. Aynı grafit tabakasından oluşsalar bile elektriksel özellikleri, bu yapıların geometrilerine göre farklı değerler verebilir, metal ve yarı iletken olabilirler. Çok katmanlı nanotüplerde, iki tüp arasındaki mesafe genellikle tüpü oluşturan karbon atomları arasındaki bağ mesafesinden daha fazladır [38].



Şekil 3.5. Çok duvarlı karbon nanotüp [38].

Karbon Nanotüp	Üretim Yöntemleri	Termal Özellikleri	Mekanik Özellikleri
<p>Tek duvarlı</p>  <p>SWNT</p>	<p>Lazer buharlaştırma , ark buharlaştırma , kimyasal buhar biriktirme (CVD)</p>	<p>~1800°C ye kadar kararlı, Termal iletkenliği: &gt;3500 <math>Wm^{-1}K^{-1}</math></p>	<p>Young's modülü: ~1.8 TPa(deneysel+ teorik) Çekme mukavemeti: ~1.0 TPa(deneysel)</p>
<p>Çok duvarlı</p>  <p>MWNT</p>	<p>Lazer buharlaştırma , ark buharlaştırma , kimyasal buhar biriktirme (CVD)</p>	<p>Termal kararlılığı çapa ve uzunluğa bağlı değişir, Termal iletkenliği: &gt;3000 <math>Wm^{-1}K^{-1}</math></p>	<p>Young's modülü: 0.27–0.95 TPa(deneysel) Çekme mukavemeti: 11–63 GPa (deneysel)</p>

Şekil 3.6. Boyut, üretim yöntemi, termal ve mekanik özellikler açısından tek duvarlı ve çok duvarlı karbon nanotüplerin karşılaştırması [38].

### 3.3. KARBON NANOTÜPLERİN KULLANIM ALANLARI

Karbon nanotüpler en iyi mekanik ve yapısal özelliklere ile nanoteknoloji, elektrik ve optik uygulamalar, biyomedikal ve spor ekipmanları olarak birçok alanda kullanılmaktadır.

- Oda sıcaklığında bulunduğu ortamdaki gaz oranı değişimlerine hassasiyeti sebebiyle zehirli gazları algılayabilen gaz dedektörlerinin yapımında,
- Yüksek yüzey alanına sahip olması sebebiyle hidrojen depolamada,
- Vücut içerisinde belirli yapıları takip edebilmesi sebebiyle kanser hücrelerinin tanımlanabilmesi ve ilacın doğrudan kanserli hücreye ulaştırılmasında,
- Katkı maddesi olarak dayanımı ve esnekliği artırmada,
- Kevlardan daha yüksek young modülü ve çekme dayanımına sahip olmasından dolayı kurşungeçirmez yeleklerin yapımında,
- Nanotex denilen leke ve bakteri tutmayan kumaşların yapımında kullanılmaktadır [42,43].

Son çalışmalarda, karbon nanotüpler ayrıca plazma elektrolitik oksidasyon işeminde elektrolit katkı maddeleri olarak kullanılmıştır.



## BÖLÜM 4

### PLAZMA ELEKTROLİTİK OKSİDASYON (PEO) YÖNTEMİ

#### 4.1. PLAZMA ELEKTROLİTİK OKSİDASYON İŞLEMİ

Yaklaşık 40 sene önce Sovyetler Birliği'nde gerçekleştirmiş olan plazma elektrolitik oksidasyon (PEO) işlemi, geçtiğimiz senelerde akademik ve sonraki senelerde deniz altı parçalarının üretimi çerçevesinde Askeri uygulamalarda kullanılacak olan gelişmiş bir yüzey işleme yöntemidir. ABD'de 1970'lerde daha sonra 1980'lerin sonunda, plazma elektrolitik oksidasyonu bütün dünyada ünlendi. Bu yüzey işlemi, çağımızda hala geniş bir araştırma alanıdır [30,44]. Plazma elektrolitik biriktirme yöntemi altında, mikro ark oksidasyonu, plazma elektrolitik nitrüleme / karbonlama ve plazma elektrolizinden türetilen plazma elektrolitik doygunluk metotları gibi yeni bir yüzey mühendisliği teknolojisi olarak ortaya çıkmıştır. Plazma elektrolitik biriktirme teknolojisinde, sıvı çözeltilerdeki kıvılcıklar ya da ark plazma mikro deşarjları, çözeltideki iyonize gaz fazı için bir ortam sağlar. İyonize gaz fazı, plazma kimyasal etkileşimi yolu ile metal yüzeyde biriktirilir [45].

Farklı endüstrilere göre, hafif metallerden (Mg, Al, Ti) ve bunların alaşımlarından yapılan parçaların kullanım ömrü aşınma ve korozyon sebebiyle kaçınılmazdır. Bu sorunları azaltmak için çeşitli yüzey modifikasyonları uygulanarak hafif metallerin performansının iyileştirilmesi gerekmektedir. Magnezyum ve alaşımlarında zayıf korozyon ve aşınma direnci sorunu çözebilen plazma püskürtme, elektro kaplama, kimyasal kaplama, anodik oksidasyon kaplama, fiziksel buhar biriktirme ve sol-jel teknolojisi gibi birçok kaplama teknolojisi vardır [46–48]. Yüzey ön işlemin en etkili yöntemlerinden biri yüzeyde kromat iyonları oluşturmaktadır. Ancak bu yöntemde kullanılan kimyasallar oldukça zehirlidir ve çevreye verdikleri zarar nedeniyle kullanımları sakıncalıdır. Bu nedenle son yıllarda bu yöntemin yerini alacak yeni teknolojilerin kullanımı yaygınlaşmıştır. Anodizasyon prensibine dayanan plazma

elektrolitik oksidasyon (PEO) teknolojisi, son on yılda yeni bir yüzey kaplama yöntemi olan PEO, özellikle Mg, Ti, Al ve bunların alaşımları gibi malzemelerin yüzeyinde tamamen farklı mekanik ve fiziksel yapılara sahip kaplamalar oluşturulabilir. Yöntem aşağıdaki prensibe dayanmaktadır: elektrolite daldırılmış malzemelerin ve alaşımların plazma kimyası, plazma deşarjı, elektrokimyasal reaksiyonun sinerjik etkisiyle yüzeyin kalın, sert, aşınmaya ve korozyona karşı dirençli bir seramik tabaka ile kaplanması esasına dayanmaktadır. PEO işleminin diğer bir avantajı da, karmaşık yüzey geometrilerine sahip parçaların tüm yüzeylerinde aynı kalınlık ve performansta sert, aşınmaya dayanıklı ve korozyona dayanıklı filmlerin kaplanmasına olanak sağlamasıdır. Bu sayede yüzeyin sadece belirli kısımlarını hedefleyerek kaplama teknolojisine göre avantaj sağlar. Bu yüzey işleme yöntemi, ilave bir ara katman kaplamasına ihtiyaç duymadan yüzeyi değiştirebilir ve yüzey özelliklerini iyileştirebilir, böylece kaplama ile malzeme arasındaki mekanik özellikleri fazla bir değişiklik olmadan engelleyebilir [48].

Mikro ark oksidasyon işlemini tanımlamak için pek çok terim kullanılır; Bunlar arasında, kıvılcımlı anodik oksidasyon (spark anodizing), anodik kıvılcımlı biriktirme (anodic spark deposition), mikro ark anodik oksidasyon (micro arc anodizing), mikro plazma anodik oksidasyon (micro plasma anodizing), mikro plazma oksidasyon (mikro plazma oxidation), plazma elektrolitik oksidasyon (plasma electrolytic oxidation) ve elektro plazma oksidasyon (elektro plazma oxidation) sayılabilir [30,44]. Plazma elektrolitik oksidasyon süreci anodik oksidasyona benzer. Bununla beraber, PEO yöntemi ile elde edilen kaplama, geleneksel anodizasyon yöntemi ile üretilen kaplamadan daha kalın ve yoğundur [28].

#### **4.1.1. Plazma Elektrolitik Oksidasyon İşleminin Avantajları Ve Dezavantajları**

PEO teknolojisinin yaklaşık 50 ila 60 yıllık bir geçmişe sahibi olduğu ve günümüzde pek çok alanda uygulama bulduğu düşünüldüğünde bu avantajlı bir yöntem olduğu söylenebilir. PEO teknolojisinde, numune hazırlama diğer teknolojiler kadar önemli değildir. Bu durum üretim sürecinin daha hızlı çalışmasını sağlar ve numunesinin ön işleminde kullanılacak olan çözeltinin çevresel etkisini en aza indirir. Ayrıca PEO işlemi, geleneksel hafif metal kaplama yöntemine bir alternatiftir. Geleneksel anodik

oksidasyon yöntemlerinde görülen yanma olayı ve kırılma direncinin azalması PEO teknolojisinde görülmemiştir ve toksik atık içermediği, yani çevreye çok duyarlı olduğu için çok avantajlı bir yöntemdir. PEO teknolojisinin bir diğer avantajı da alüminyum, magnezyum, titanyum, niyobyum ve zirkonyum gibi çeşitli malzemelere ve ayrıca geleneksel anodik oksidasyon yöntemleriyle kaplanması zor olan bakır içeriği yüksek alüminyum alaşımları, yüksek silisyum içeren döküm malzemelerin kaplama kalınlığı 300 µm 'ye kadar uygulanabilmesidir [30,31,48,49].

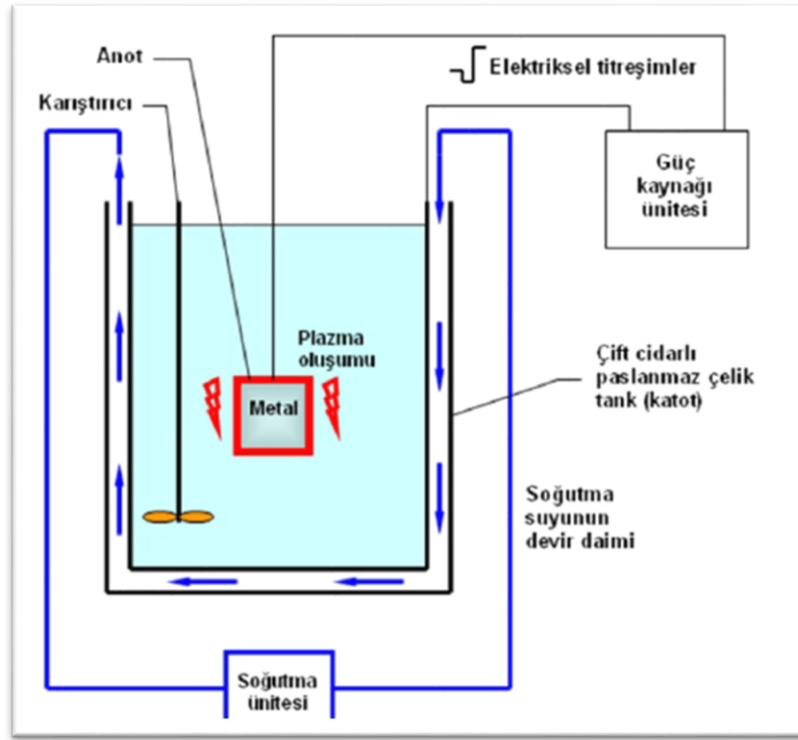
PEO işleminde kullanılacak olan çözelti genellikle bazik esaslı çözüldür. Asit veya asidik madde yoktur. Plazma elektrolitik oksidasyon işleminde kullanılacak olan çözelti, çevre dostu, aşındırıcı olmayan, hazırlanması kolay ve ucuzdur [5,46].

PEO işleminin bir diğer avantajı da karmaşık yüzey geometrilerine sahip parçaların bütün yüzeylerinde aynı kalınlık ve performansta sert, aşınmaya dayanıklı ve korozyona dayanıklı bir film oluşturabilmesidir. Bu sayede yüzeyin sadece belirli bir bölümünü kaplayan oksidasyon teknolojisinden üstündür [48]. Bu avantajlar, Plazma elektrolitik oksidasyonunu diğer geleneksel anotlama metotlarından daha çekici şekle getirir.

Diğer anotlama metotları gibi, MAO işleminin de bazı sınırlamaları, eksiklikleri ve dezavantajları vardır. Plazma elektrolitik oksidasyon işlemi, seçilen parametrelere göre 1000 V'a kadar (kapasite yaklaşık olarak 1 MW) sağlayabilen bir güç kaynağı gerektirir. Parça tipine ve boyutuna bağlı olarak bu yüksek enerji tehlikeli bir üretim süreci oluşturabilir. Tüketilen enerji göz önüne alındığında, plazma elektrolitik oksidasyon işleminin üretim maliyetinin alışılmış anodik oksidasyon yöntemine göre daha yüksek olması şaşırtıcıdır. Ayrıca Plazma elektrolitik oksidasyon yönteminde, işlem sırasında malzemenin yüzeyinde oluşan yüksek sıcaklık sebebiyle, işlemde kullanılacak olan çözeltiyi soğutmak için yüksek kapasiteli bir soğutma sistemine ihtiyaç duyulmaktadır. PEO'da bu yol ile oluşturulan seramik kaplama pürüzlü ve çok kırılğan olduğundan, kaplamanın dış yüzeyinin aşınma direnci çok düşüktür. Seramik kaplamanın iç tabakası çok serttir ve aşınma karşısında bir hayli mukavemetlidir. Ancak maliyet ve üretim açısından malzeme yüzeyinde oluşan seramik kaplamanın üst tabakasının kaldırılması etkisizdir [30,49].

#### 4.1.2. Plazma Elektrolitik Oksidasyon Düzenegi Ve Prosesi

Plazma elektrolitik oksidasyon işlemi temel olarak bir güç kaynağı, bir elektrolit havuzu, bir anot, bir katot ve bir soğutma sisteminden oluşur. PEO işlemi elektrolit içine batırılmış anot numuneye negatif voltaj, katota ise pozitif voltaj uygulayarak oluşturulan potansiyel farkla anotta ark meydana getiren ve numune yüzeyinde oksit tabakası oluşturan bir işlemdir. Şekilde PEO prosesi düzenegini şematize edilmiştir [48,50].



Şekil 4.1. Plazma elektrolitik oksidasyon işleminde kullanılan donanım [48].

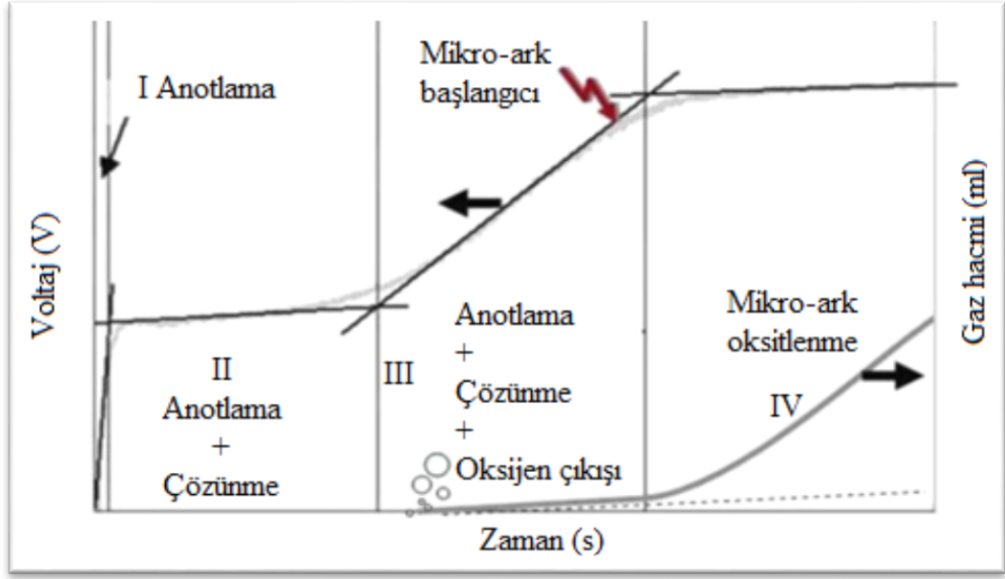
Plazma elektrolitik için seçilen elektrolitler genellikle karboksilik asitler, permanganatlar, polimerler ve dağıtıcılar gibi benzer katkı maddeleri içeren silikatlar, alüminatlar, metafosfatlar, boratlar ve hidroksitlerdir. Plazma elektrolitik oksidasyon işleminde kullanılan elektrolit genellikle bazik özelliklere sahiptir. Ayrıca kaplama yapısını değiştirmek için elektrolite grafit ve KNT gibi katı yağlayıcılar eklenebilir. Elektrolit içerisinde homojenliği sağlayabilmek için karıştırıcı kullanılır. Plazma elektrolitik oksidasyon işleminde kullanılan elektrik gücünün yüksek voltaj ve akım

değeri çok fazla ısı açığa çıkaracağından, sıcaklık aralığını korumak için bir soğutma sistemi gereklidir. Elektrot sıcaklığı 10-60 ° C aralığında kontrol edilir [30].

PEO işleminde doğru akım, darbeli doğru akım, dengelenmemiş alternatif akım ve heteropolar darbeli akım gibi çeşitli güç kaynakları kullanılır [48].

Oksitlenecek metal genellikle sisteme anot olarak bağlanırken, katot esas olarak paslanmaz çeliktir. PEO işleminde, elektrolite daldırılan anot numunesine negatif voltaj uygulanır ve malzeme yüzeyinde ark ve yüzeyde oksit tabakası oluşturmak için katoda pozitif voltaj uygulanır. Anot numunesine negatif voltaj uygulandıktan sonra, malzeme yüzeyinde oksit film oluşumu başlar. Bu adım klasik anodik oksidasyon işlemidir. Ancak uygulanan voltaj belirli bir kritik değeri aştığında, malzemenin yüzeyinde bir elektrik arkının oluşması ile plazma elektrolitik oksidasyon süreci başlar. Malzeme yüzeyindeki bu mikro arkların voltaj değeri, bozunum voltajı (dielektrik kırılma gerilimi ) olarak tanımlanır. Bozunum voltaj değerinin altında metal iyonları ile hidroksit iyonları malzeme yüzeyinde zıt yönlere hareket ederek oksitler oluşturmaya başlar [50].

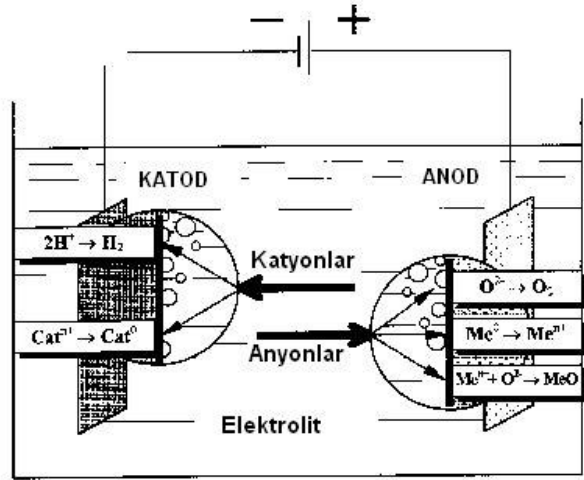
Snizhko ve diğ. [50], PEO sürecinin fiziksel ve kimyasal temelini incelediler ve mikro ark oksidasyon işeminin dört farklı aşamaya ayrıldığını belirttiler: (I) anotlama, (II) anotlama ve anodik çözünme, (III) anodik oksidasyon, anodik çözünme ve oksijen çıkışı ve son olarak (IV) plazma elektrolitik oluşumudur. Bu adımlar Şekil 4.2’de gösterilmektedir [51].



Şekil 4.2. PEO işlem basamakları [51].

#### 4.1.3. Elektrolit Çözeltisinin Etkisi

Sıvı çözeltilerde elektroliz, birkaç elektrot işlemiyle gerçekleştirilir. Gaz halindeki oksijen salınımı ve metal oksidasyonu anot yüzeyinde meydana gelir. Elektrolitin kimyasal aktivitesine bağlı olarak, oksidasyon işlemi yüzeyde çözülmeye veya bir oksit film tabakasının oluşmasına neden olabilir. Gaz halindeki hidrojenin serbest kalması ve/veya kationların azalması, katodun yüzeyinde meydana gelir.



Şekil 4.3. Sıvı solüsyonlarda elektroliz prosesi.

Elektrik akımını ileten asit, tuz ve baz çözeltilerine elektrolit denir. Bir elektrolite iki elektrot daldırılırsa, potansiyel farkı nedeniyle iki elektrot arasında bir elektrik alanı uygulanır, çözeltideki pozitif iyonlar elektrik alan yönünde, negatif iyonlar da elektrik alana ters yönde hareket ederler [52].

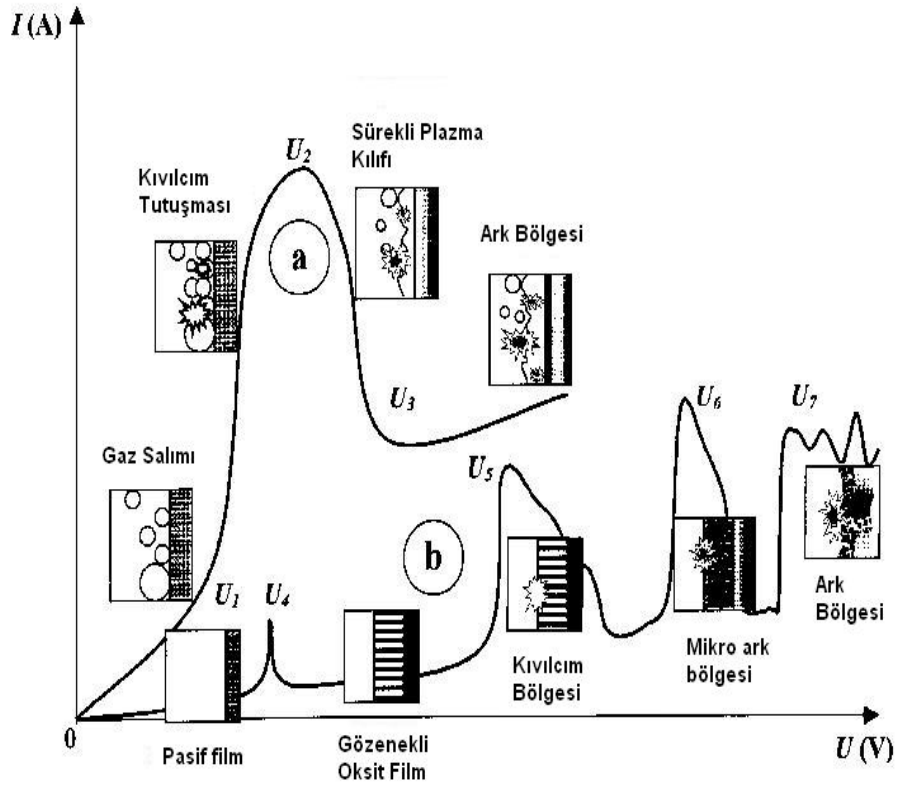
Elektrolitin bileşimi, PEO süreci üstünde çok büyük bir etkiye sahiptir. Oluşan oksidin korozif ortamdaki katman morfolojisi, bileşimi ve davranışı gibi fonksiyonları elektrolit bileşimi, konsantrasyonu ve iletkenliğine büyük oranda bağlıdır [53,54].

PEO işlemini yapılırken, metal elektrolit dikkatlice seçilmelidir. Bu, metal pasifleştirme araştırmalarında yaygın olarak kullanılacak polarizasyon testi verilerine dayanmaktadır. Borik asit, karbonik asit ve fosforik asit ve bunların tuzları, inorganik polimerler (silikatlar, alüminatlar vb.) ve alkali metal fosfatlar kuvvetli metal pasifleştirme elektrolit bileşenleridir. Ark oluşma voltajına kolayca ulaşmayı sağlamayı başaran elektrolitler, PEO yöntemiyle üretilen kaplamalar için en kullanışlı elektrolitlerdir. Sodyum silikat ve potasyum silikat koloidal çözeltileri, silikat bazlı çok bileşenli elektrolitler gibi PEO işlemlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Silikata ek olarak, çözelti elektrolit iletkenliğini artırmak için NaF, NaOH ya da KOH gibi bazı maddeler içerebilir. Aynı zamanda stabilize edici maddeler  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , gliserin,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ya da  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , modifiye edici maddeler de  $\text{NaAlO}_2$ ,  $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$  içerebilir. Ek olarak, belirli amaçlar için elektrolite renklendiriciler, yüksek ergime noktasına sahip sert toz malzemeler ve/veya kuru yağlayıcılar eklenebilir.

#### **4.1.4. Akım-Voltaj Parametresinin Etkisi**

Şekil 4.4 iki tip akım-voltaj diyagramını göstermektedir. A tipi akım-voltaj eğrisi, metal elektrolit sisteminin anot veya katot yüzeyinde gaz oluşturduğunu gösterir. B tipi eğrisi, oksit film oluşumunun meydana geldiği bir sistemi gösterir. U1-U2 alanındaki A Tipi sistem için, potansiyeldeki bir artış, mevcut salınımlara ve buna eşlik eden ışık emisyonuna neden olacaktır. Akım artışı, elektrot yüzeyinde oluşan gaz reaksiyon ürünlerinin ( $\text{O}_2$  veya  $\text{H}_2$ ) kısmi koruyucu etkisi ile sınırlıdır. Elektrotun elektrolit ile temas ettiği alanda akım yoğunluğu artmaya devam eder. Bu, elektrotla temas halindeki elektrolitin kısmen kaynamasına neden olur. Akım U2 'ye ulaştığında,

elektrot sürekli düşük iletkenli gaz buhar plazması ile çevrilidir. Hemen hemen tüm voltajlar bu ince elektrot üstü alana düşer. Bu alandaki elektrik alan şiddeti  $E 10^6$  ile  $10^8$  V/m arasında bir değere ulaşır. Bu buhar kılıfında iyonizasyon işlemini başlatmak için yeterlidir. İyonizasyon olayı, difüzyon gaz kabarcıkları içinde küçük bir kıvılcım olarak kendini gösterir ve daha sonra buhar, plazma kılıfı boyunca parlak ve düzgün bir şekilde yayılır. U2-U3 buhar kılıfının hidrodinamik kararlılığından dolayı akım düşer ve U3 noktasından sonra parlak deşarj yoğun bir kıvılcım haline gelir.



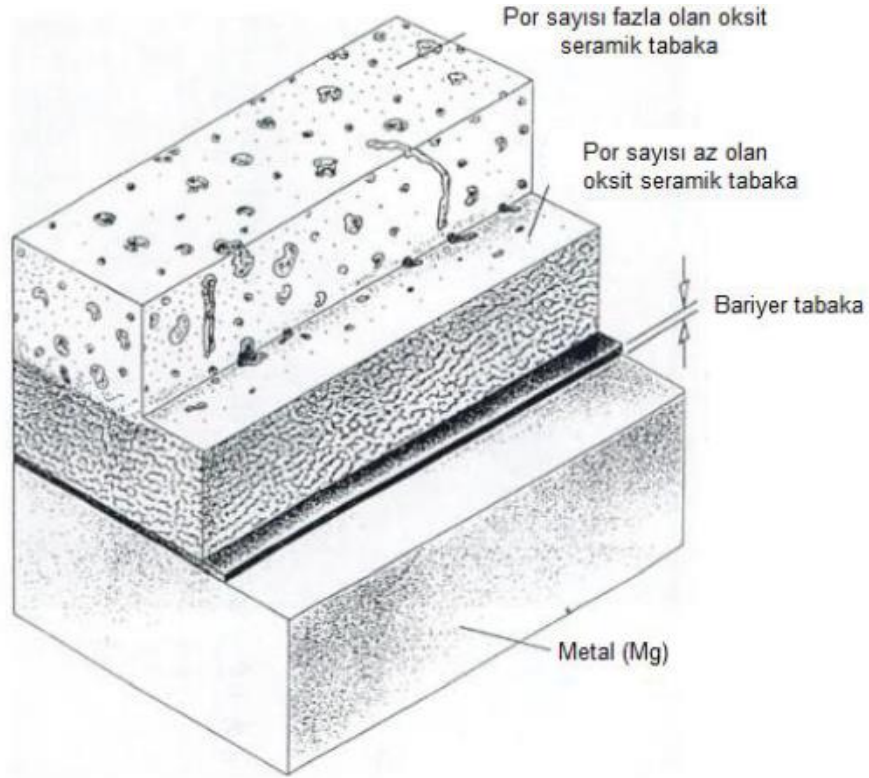
Şekil 4.4. Plazma Elektroliz İçin Akım–Voltaj Diyagramı [45].

B tip sisteminde, önce U4 noktasındaki önceden var olan pasifleştirme filmi tabakası çözülür. Daha sonra U4-U5 pasivasyon aralığında gözenekli oksit filmi oluşur. U5 noktasında, oksit filmdeki elektrik alan yoğunluğu kritik bir değere ulaşır ve film yok edilir. Bu sırada küçük bir parlak kıvılcım gözlemlendi. U6'daki ısıl iyonizasyon yardımı ile daha yavaş ve daha büyük bir kıvılcım deşarjı meydana gelecektir. U6-U7 alanında, geliştirilen oksit filmde oluşan negatif yük ile ısıl iyonlaşma kısmen önlenir. Bu deşarjda gecikmeye neden olacaktır. Bu etki mikro arkın devamlılığını belirler. Bu mikro arklar nedeniyle, ince film tabakası yavaş yavaş erir ve elektrolit içindeki



elementlerle bir alaşım oluşturur. U7 noktasının üzerinde, film boyunca metal yüzeye nüfuz eden ve çok güçlü bir kıvılcım haline gelen bir mikro ark deşarjı oluşur. Prosesin başlangıcında hızlı bir biçimde ince bir tabaka halinde çok sayıda gözenekten oluşan bir oksit tabakası Mg yüzey üzerinde oluşur. Voltaj kritik değeri aştığında oksit tabakasının gözenekleri kırılır ve kıvılcım boşalmaları başlar. Plazma oluşur ve kıvılcım boşalmalarıyla oluşan anlık sıcaklık 2000<sup>0</sup>C ‘ye ulaşır [45].

Plazma elektrolitik oksidasyon ile üretilen seramik kaplamalar genellikle iki ayrı yapıdan oluşur. Şekil 4.5’te görüldüğü gibi st katmanda çok sayıda por, alt katman da ise az sayıda por oluşur. Metal ile kaplama arasındaki bariyer tabakasının üstündeki alt tabaka korozyon direncini artırırken, st tabaka boya, vernik ya da korozyon direncini iyileştirmek ve daha ileri işlemler için altlık oluşturur.



Şekil 4.5. Plazma elektrolitik oksidasyon işemiyle oluşturulan kaplamanın Şematik gösterimi [55].

## 4.2. PLAZMA ELEKTROLİTİK OKSİDASYONUN UYGULAMA ALANLARI

Plazma elektrolitik oksidasyon işleminin avantajları sebebiyle otomotiv endüstrisi, havacılık endüstrisi, askeri, makine imalat endüstrisi, elektrikli makine endüstrisi, hidrolik ve tekstil endüstrisi gibi birçok uygulama alanı vardır. Plazma elektrolitik oksidasyon yönteminin başlangıç uygulaması ağır metalik alaşımların yerini alması biçiminde ya da uzay ve otomotiv endüstrilerinde gereken daha pahalı kompozit malzemelerin yerine hafif metallerin (Mg, Ti, Al) kullanılması ile başlamıştır. Plazma elektrolitik oksidasyon işlemi ile oluşturulan kaplama, geleneksel anotlama işlemleriyle kaplanamayan, yüksek silisyumlu alüminyum alaşımları ve magnezyum alaşımlarını kaplamak için kullanılabilir ve ayrıca kalın seramik kaplama gerektiren uygulamalar için kullanılabilir. Bu seramik kaplamalar boyalara karşı güçlü bir afiniteye sahiptir, bu nedenle kaplamalar için mükemmel bir boya tabanı olarak kullanılabilirler. Plazma elektrolitik oksidasyon işlemi ile üretilen kaplama, yüksek sıcaklığa dayanıklı uzay aracı ve roketler için koruyucu bir tabaka olarak kullanılabilir. Mükemmel dielektrik özelliklerinden yararlanarak, bu tip kaplama aynı zamanda yalıtım ortamında da kullanılabilir. Ayrıca farklı renklerdeki boyalar, yöntemin mimari alanlarda kullanılabileceğini göstermektedir [49,56].

PEO işleminin diğer kullanma alanları kimyasal, mekanik, termal, elektriksel ve elektronik uygulamalara ayrılabilir.

- **Kimyasal kullanımlar:** PEO ile üretilen seramik kaplama, kimyasal ortam, orta sıcaklık, güçlü asit ve güçlü alkalilere dayanabilir, bu nedenle kimya ve gıda endüstrilerinde kullanılabilir.
- **Mekanik kullanımlar:** PEO'nun oluşturduğu oksit filminin sertliği 1300 kg/mm<sup>2</sup>'den fazla ise filmin kayma, abrasif ve erozif aşınma performansını artıracaktır. Düşük sürtünme katsayısı nedeniyle sınırlı yağlama sistemlerinde de kullanılabilir.
- **Termal kullanımlar:** Oksit filminin termal iletkenliği diğer metallerden daha düşük olduğundan homojen sıcaklık dağılımı ve termal şok sağlamak için kullanılabilir.

- **Elektrik ve elektronik kullanımlar:** Dielektrik özelliklerinden dolayı oksit filmler, elektrik ve elektronik bileşenler üzerinde yalıtım filmi olarak kullanılabilir. MAO süreci, içi boş, silindirik ve konik alanlar gibi sert kaplama iç yüzeyler için uygundur [57].

Plazma elektrolitik oksidasyonun kullanım alanı oldukça geniştir ve günlük yaşama girmiştir. Bunlardan bazıları aşağıdaki gibidir [5].

- **Otomotiv Sanayi:** Pistonlar, silindir blok, kayar yataklar, silindir gömlekleri, egzoz nozülleri, süspansiyon bileşenleri, yakıt pompaları, dişli kutuları, motor bloğu kapağı, yapısal parçalar, tekerlekler, miller, yaylı dişler ve mandal kilitleri.
- **Havacılık Sanayi:** Uzay mekikleri, dişli, yapısal elemanları, yataklar ve tekerlekler, iniş takımı bileşenleri.
- **Tekstil Sanayi:** İplik rotorları, kancalı ve şişli dokuma tezgâhı, iplik kılavuzları, bobinler, ilmekler, sürgü ve bükme makinası.
- **Denizcilik:** Pervaneler, vinçler, kılavuz korkuluklar, zincirler ve kabin demirleme ekipmanı.
- **Petrol, doğal gaz sanayisi ve Kimya Mühendisliği:** Valfler, pompalar, hidrolik ve pnömatik (havayla çalışan) sistemler, dalgıç yağ pompaları.
- **Mutfak-Aksesuar:** Tava, saplı tencere, bıçak bileyici.
- **Tıp:** Kemik protezi, ilaç kompleksleri, turbo-moleküler pompa.
- **Matbaacılık, Ambalaj ve Tütün Sanayileri:** paketleme hattı parçaları, kılavuz plakalar, kağıt rulolar.
- **Robotlar:** Pnömatik sürüş bileşeni, pompa ve hidrolik sistem, kılavuz tabanca [5].

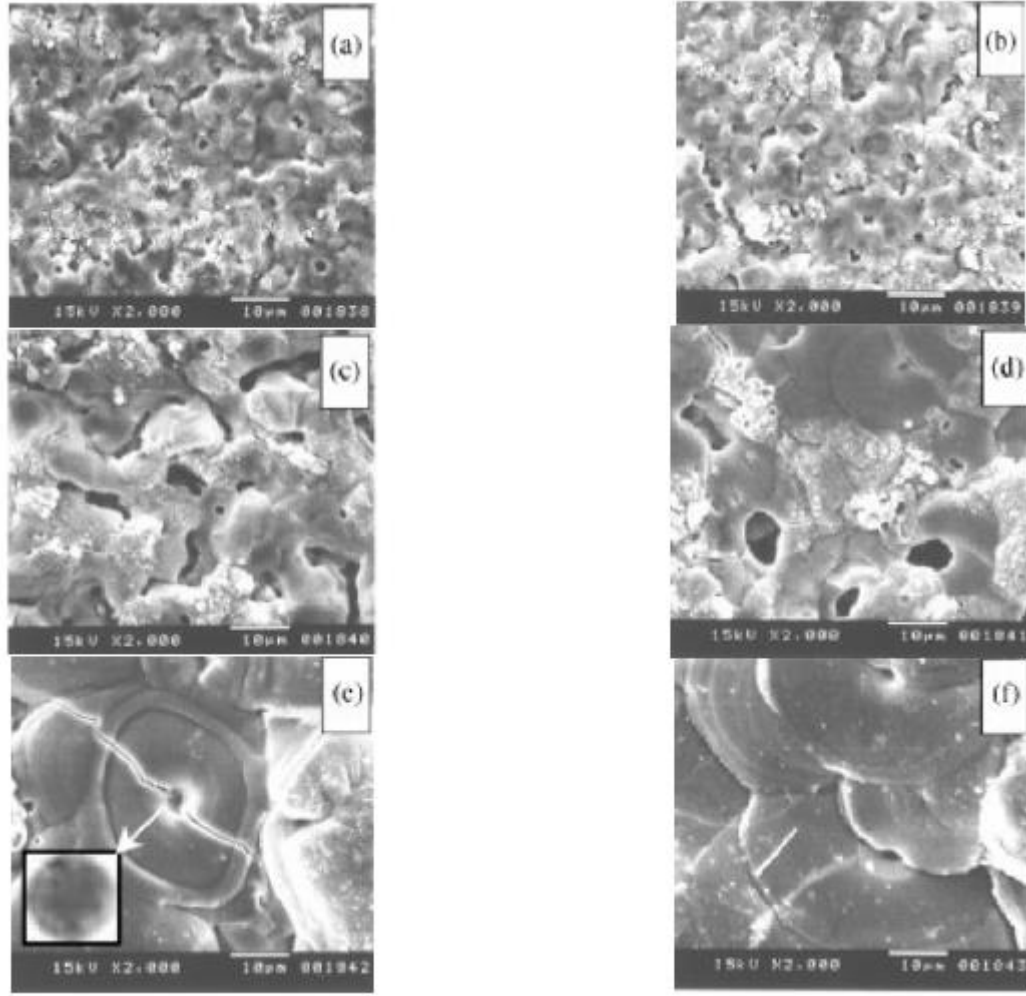
#### 4.3. MAGNEZYUM ALAŞIMLARININ PLAZMA ELEKTROLİTİK OKSIDASYONU

Magnezyum ve alaşımlarının plazma elektrolitik oksidasyonu, literatürde sıklıkla incelenen bir konudur. Magnezyum ve alaşımlarının özellikleri bu malzemeleri çekici kılmakla birlikte, düşük korozyon ve aşınma direnci kullanımlarını sınırlamaktadır. Bu

malzemelerin yüzeyinde plazma elektrolitik oksidasyonu ile korozyon ve aşınma dirençli kaplamalar üretebilir [58,59].

Plazma elektrolitik oksidasyon yöntemi kullanılarak çeşitli magnezyum alaşımlarında gerekli oksit tabakası kalınlığı elde edilebilir. Ayrıca altlık malzemeyle kaplama arasındaki bağ çok güçlüdür, geleneksel anodik oksidasyon kadar zayıf değildir[60].

İlk olarak plazma elektrolitik oksidasyon işleminde yüksek voltaj sebebiyle dielektrik stabilitesi azalır ve deşarj kanalları oluşur. Deşarj kanalındaki sıcaklık  $10^4\text{K}$ 'ye ulaşabilir. Bu alanlardaki güçlü elektrik alanı sebebiyle elektrolitten gelen iyonlar kanala girecektir. Yüksek sıcaklık nedeniyle, altlık malzemedan gelen magnezyum deşarj kanalında oksitlenir ve elektrolitten gelen iyonlar oksit yapısına girer ve oksit yapısını değiştirir. Ardından, soğuk elektrolit ile temas halinde olan oksit katılaşır ve işlem devam eder, böylece kaplamanın kalınlığı artar. Dolayısıyla kaplamanın performansını belirleyen en önemli faktörün deşarj kanalı olduğu açıkça görülmektedir [61,62]. Bu işlem sırasında Şekil 4.6'de taramalı elektron mikroskobu görüntüsünden, deşarj kanallarının mevcut bir reaksiyon oluşturmak için elektrolit ile devamlı etkileşime girdiği görülebilir. Deşarj kanalının sınırlı bir ömrü vardır. Bu nedenle kaplama işlemi sırasında deşarj kanalı devamlı oluşacak ve kapanacak ve bu döngü sebebiyle oksit film malzeme yüzeyinde birikecektir. Kaplama süresi arttıkça katılaşan yapının kalınlığı artar. Kaplama pürüzlülüğünün doğrusal artışı, deşarj kanalının çapının artış göstermesi ve kaplama süresi ile direkt olarak ilişkilidir. Deşarj kanalın çapında ve çevresinde oluşan yapının çapındaki artış, deşarj kanalının yoğunluğundaki azalma ile dengelenir, bu sebeple PEO süreci lineer bir süreç olarak devam eder [61].

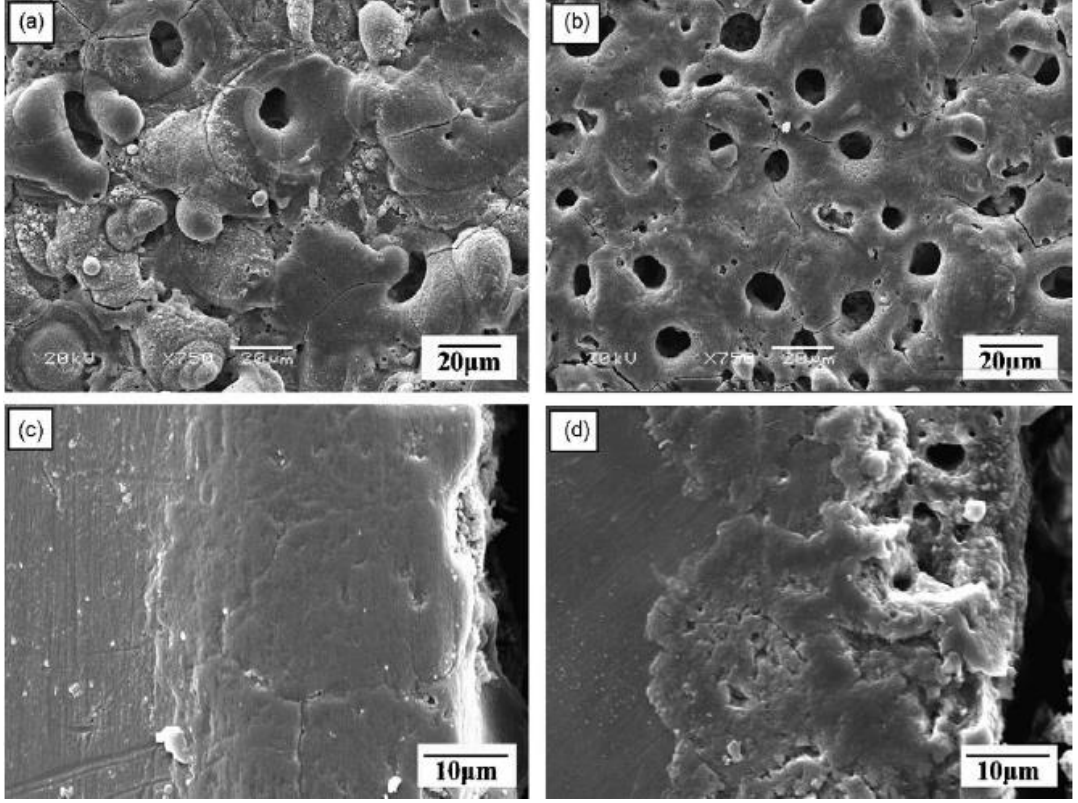


Şekil 4.6. PEO işleminde zamanla deşarj kanallarındaki değişimin taramalı electron mikroskobu görüntüleri [61].

Yüksek kaliteli kaplamalar ancak dikkatli bir şekilde seçilmiş proses parametreleri ile elde etmek mümkündür. Plazma elektrolitik oksidasyon yöntemini tam olarak anlayabilmek için kaplamanın performansını etkileyen parametrelerin incelenmesi gerekir. PEO sürecini birçok farklı parametre etkiler. Ortaya çıkan kaplamanın kalitesi, işlenecek alaşımın bileşimine, elektrolitin sıcaklığına ve bileşimine, çalışma voltajına ve süresine, anot malzeme üzerindeki işlem sırasında ortaya çıkan anot akımı yoğunluğuna bağlı olarak değişir.

Bu parametrelerden birincisi kullanılacak olan elektrolittir. Yüzeyle oluşan kaplamanın morfolojisi ve bileşimi esas olarak kullanılacak olan elektrolite bağlıdır. Şimdiye kadar yapılan araştırmada elde edilen kaplamanın performansını artırmak için pek çok elektrolit denenmiştir. Kullanılan elektroliti kontrol ederken, genelde silikat

ve fosfat gibi bazik karakterli elektrolitler kullanılır. Elektrolit bileşimi, kaplamanın fiziksel ve mekanik özelliklerini etkileyerek, kaplamanın kimyasal yapısını ve yüzey morfolojisini değiştirir. Elektrolit bileşimi kritik voltaj değerini değiştirdiği için deşarj kanalının boyutunu ve kıvılcımın yoğunluğunu etkiler.



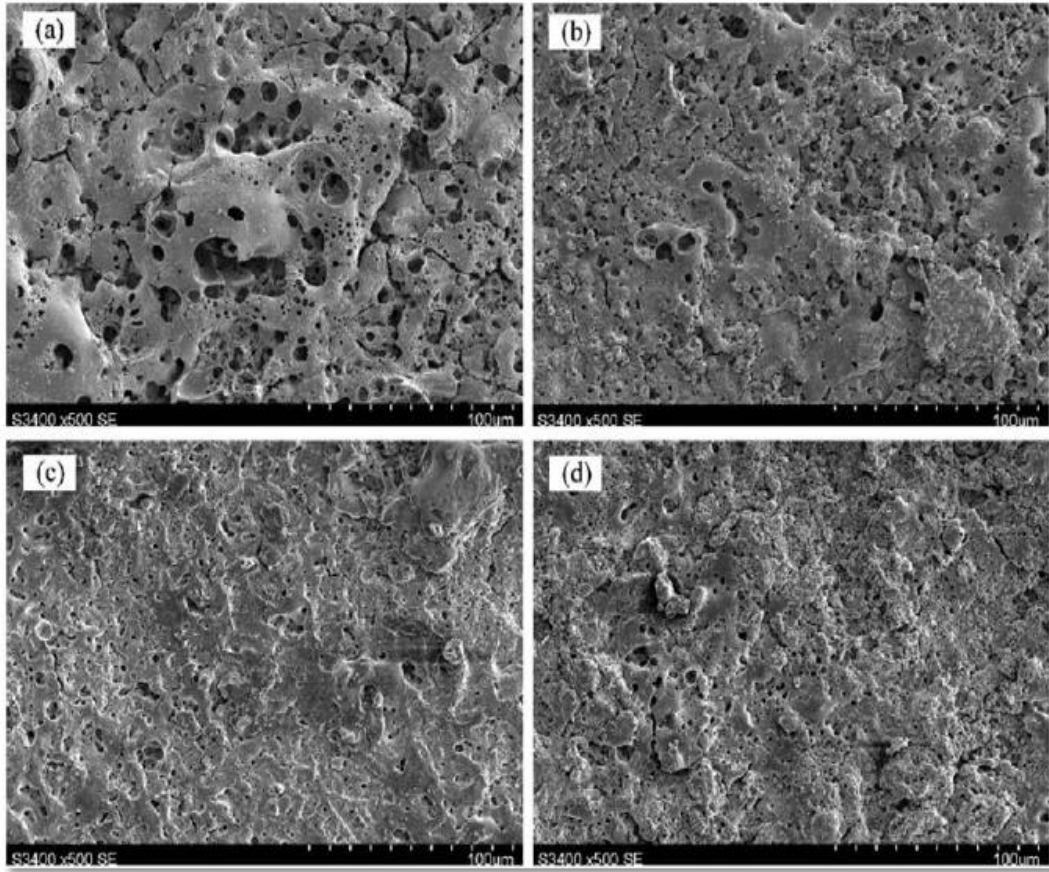
Şekil 4.7. Kaplamanın yüzeyinin ve kesitinin SEM fotoğrafları: (a ve c) Silikat bazlı elektrolit; (b ve d) Fosfat bazlı elektrolit [63].

Liang ve diğ.[63], elektrolitin PEO süreci üzerindeki etkisini incelemek amacıyla AM60 B kalitesinde magnezyum alaşımı, silikat ve fosfata dayalı iki farklı elektrolit kullanmaya çalıştılar. Silikat olarak 10g/L  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  + 1g/L KOH karışımı ve fosfat olarak 10g/L  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ +1g/L KOH karışımı kullanıldı. Şekil 4.7 silikat ve fosfat bazlı elektrolitlerle PEO işleminden sonra elde edilen kaplamanın taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü verilmiştir.

Morfolojik özelliklerini karşılaştırdıklarında, silikat esaslı elektrolitlerle elde edilen kaplamaların daha homojen ve yoğun, fosfat esaslı elektrolitlerle elde edilen kaplamaların daha gözenekli olduğunu bulmuşlardır. Alkali metal silikat çözeltisi ile yapılan işlem sırasında malzeme yapısında MgO ve  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  fazları oluştuğu, fosfat

çözeltisinin kullanılması sürecinde ise sadece MgO fazının oluştuğu tespit edilmiştir. Öte yandan, oluşan tabakanın yüzey sertliği incelenirken, alkali metal silikat çözeltinin, fosfat çözeltisine göre daha yüksek bir sertlik tabakası oluşumuna neden olduğu görülebilir. Bunun nedeni,  $Mg_2SiO_4$  'ün MgO'dan daha sert olmasıdır. Bu tabakaların korozyon direnci karşılaştırıldığında, silikat bazlı elektrolitler kullanılarak elde edilen daha homojen ve daha yoğun tabakaların daha yüksek korozyon direncine sahip olduğu belirlenmiştir [63].

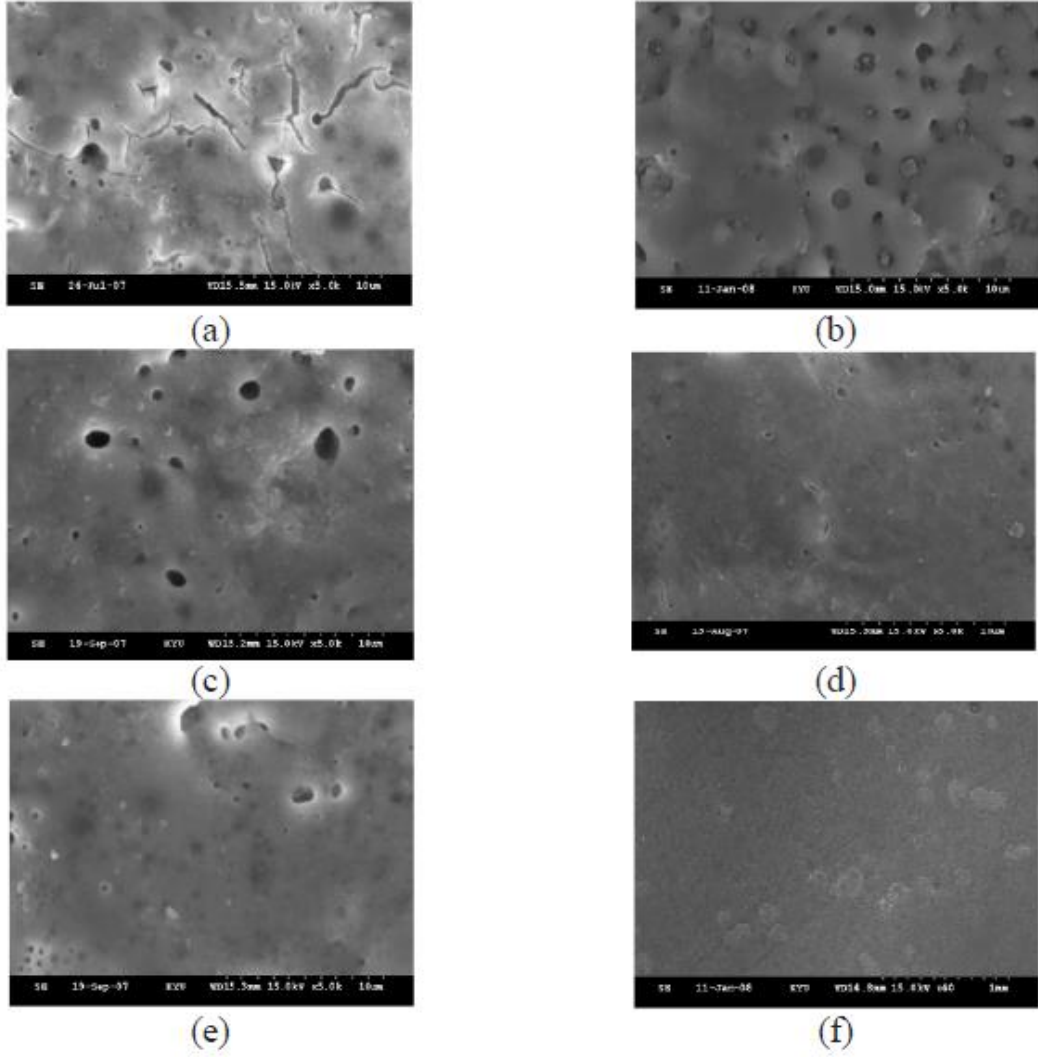
Wu ve diğ. [64], PEO işleminde kullanılan alkali metal silikat çözeltisini modifiye etmek için AZ91D yüksek kaliteli magnezyum alaşımı kullanarak kaplama performansını iyileştirmeye çalıştı.  $Na_2SiO_3$ , NaOH ve  $Na_2EDTA$  karışımından oluşan bir alkali metal silikat çözeltisine sırasıyla 2 ml / L, 4 ml / L ve 6 ml / L gliserol ( $C_3H_8O_3$ ) eklenmesinin PEO prosesi üzerindeki etkisini incelediler. Eklenen gliserol miktarındaki artışın bozunma voltaj değerini düşürdüğü, yüzeydeki kaplama kalınlığını, mikro çatlakları ve gözenek boyutunu azaltarak yüzey pürüzlülüğünde azalmaya neden olduğu belirlenebilir. Korozyon direnci karşılaştırıldığında, gliseron ilavesiyle elde edilen kaplamadaki gözenek boyutu ve yüzey pürüzlülüğünün azaldığı, korozyon direncinin arttığı görülmektedir [64].



Şekil 4.8. Farklı konsantrasyonlarda gliserol eklenerek oluşturulan seramik kaplamanın SEM görüntüsü: (a) Gliserol ilavesiz (b) 2 mL/L Gliserol (c) 4 mL/L Gliserol (d) 6 mL/L Gliserol [64].

Alen Bai ve diğ. [65], kaplamanın korozyon direncini arttırmak için çeşitli katkı maddeleri ekleyerek alkali metal silikat fosfat çözeltisini modifiye etmeyi amaçlamışlar ve elektroliti değiştirmeden önce fosfatlar, silikatlar ve bunların karışımlarını (silikat fosfatlı) çözeltisini kullanmışlardır. Üç farklı elektrolitin zayıflama voltajları karşılaştırıldığında, zayıflama voltajlarının azalan sırayla fosfat (410 V), silikat (300 V) ve silika fosfat (210 V) elektrolitler elde edildiği görülebilir. Daha sonra alkalın silika fosfat elektrolit bazında 0,1 M heksametilenetetramin, 0,1 M sodyum borat ve bunların karışımları ile modifiye edildi. Bu çalışma için bir silika fosfat elektrolitinin seçilmesinin nedeni, bu elektrolit ile en düşük zayıflama voltajının elde edilebilmesidir. Yüksek voltajda, çok gözenekli ve pürüzlü yüzeylerde sonuçlanan ciddi kıvılcımlar üretecek ve böylece korozyon direncini azaltacaktır. Kaplamanın elde edilen taramalı elektron mikroskobu görüntüsü Şekil 4.9'te verilmiştir.





Şekil 4.9. Farklı elektrolitlerde elde edilen kaplamaların taramalı elektron mikrografları [65]. (a) P-film, (b) Si-film, (c) P-Si film, (d) P-Si film +0.1 hekzametilenetetramin (e) Si-P film + Sodyum borat, (f) Si-P film+sodyum borat+hekzametilen benzen.

Şekil 4.9'u kontrol ederken, Si-P elektrolitine 0,1 M hekzametilentetramin eklenmesinin, erimiş oksidin katılaşması sırasında oluşan termal gerilimi azalttığı, mikro çatlak ve gözeneklerin sayısını azalttığı, böylece korozyon direncini arttırdığı görülebilir. Sodyum borat ilavesinin morfolojiyi ve yüzey pürüzlülüğünü etkilemediği belirlendi. Bununla birlikte, Na içeriğinin artması kaplamanın korozyon direncini arttıracaktır [65].

Hwang ve diğ. [66], AZ91 yüksek nitelikli magnezyum alaşımında mikro ark oksidasyonu hayata geçirmek için KOH, Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> ve KF bazlı alkali metal silikat solüsyonları kullandı. Elektrolite KMnO<sub>4</sub> ekleyerek kaplamanın faz yapısını değiştirmeyi amaçladılar. X-ışını kırınım (XRD) deseni incelendiğinde, MgO'ya ek olarak bir Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fazının da elde edildiği ve KMnO<sub>4</sub> eklenerek kaplamanın korozyon direncinin artırıldığı belirlendi [66].

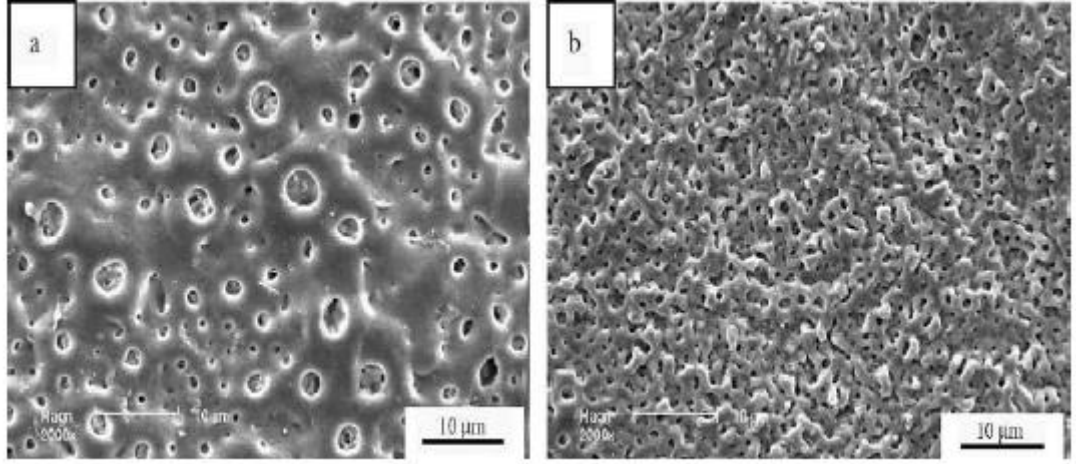
Hsiao ve Tsai [67], oksit filmin esas olarak MgO'dan oluştuğu PEO yöntemiyle oluşturulan oksit filmi inceledi. Elektrolite Al (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> ilavesi sonucunda elde edilen kaplamada Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Al(OH)<sub>3</sub> oluşumu gözlenmiştir. AZ91D magnezyum alaşımı için, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeren kaplamalar daha yüksek korozyon direnci gösterir [67].

Yerokhin ve diğ. ve Guo ve diğ. PTFE (politetrafloroetilen) nanopartikülleri içeren bir elektrolit kullanımının, AM60B magnezyum alaşımında kendi kendini yağlayan, hidrofobik ve korozyona dirençli çok işlevli bir kaplama oluşturduğuna dikkat çekti [45,46].

Yerokhin ve diğ. [45] ve Gulbrandsen ve arkadaşları [68], sonuçlar, PEO işleminde elektrolit çözeltisine F içeren bileşiklerin eklenmesinin elektrolitin iletkenliğini geliştirdiğini göstermektedir. F iyonlarının varlığında, Magnezyum ve Magnezyum alaşımları hızla pasifleşir. Ek olarak, yüzeyde çözünmemiş bir MgF<sub>2</sub> filmi oluşacaktır. Bu, magnezyum alaşımlarının aşırı anodik çözünmesini önler [45,68].

Zhang ve diğ. [69], Araştırmalarında, AZ91HP magnezyum alaşımı üzerinde oluşan kaplamaların silikat ve fitik asit içeren bir elektrolit (C<sub>6</sub>H<sub>18</sub>O<sub>24</sub>P<sub>6</sub>) kullanarak plazma elektrolitik oksidasyonu ile performansını karşılaştırdılar. Fitik asit, genellikle anot kaplamasının korozyon direncini iyileştirmek için kullanılan, magnezyum alaşım çözeltisine eklenen organik bir bileşiktir. Bu çalışmada, fitik asitin magnezyum alaşımlarının plazma elektrolit oksidasyonu üzerindeki etkisini anlamak için fitik asit elektrolitinin PEO işlemi ve kaplama performansını silikat bazlı elektrolitinkiyle karşılaştırmak amaçlanmıştır. Sodyum hidroksit (NaOH), silikat bazlı elektrolitten oluşan bazik elektrolite Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> eklenerek, bir fitik asit elektroliti oluşturmak için C<sub>6</sub>H<sub>18</sub>O<sub>24</sub>P<sub>6</sub> eklenir. Silikat ve fitik asit elektrolitlerinde oluşan kaplamalara Si-film ve

P-film denir. PEO muamelesinden sonra oluşan Si filmin gri olduğu, P filminin açık gri olduğu ve bu nedenle kullanılan elektrolitin kaplamanın rengini etkilediği belirlendi. Si film ve P filmin yüzey morfolojileri Şekil 4.10’da gösterilmektedir. Hem Si filmi hem de P filmi tipik bir gözenekli yapıdan oluşur, ancak gözeneklerin tekdüzeliği farklıdır. P filmin gözeneklerinin tekdüzeliği çok daha iyidir.

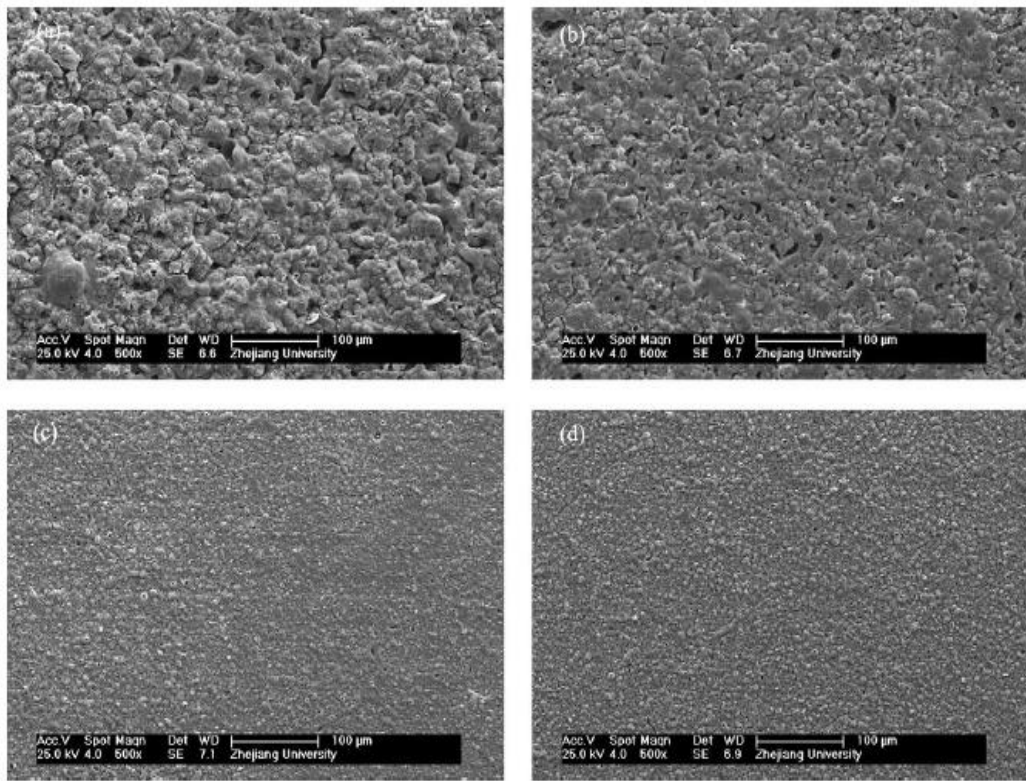


Şekil 4.10. Yüzey morfolojileri (a) Si-film (b) P-film [69].

PEO ile işlenmiş silikat ve fitik asit elektrolitleri ile üretilen kaplamaların performansını karşılaştırırken, kullanılan elektrolitin PEO sürecini ve renk, kalınlık, morfoloji, yapı ve korozyon direnci gibi kaplama özelliklerini etkilediği belirtilmiştir. Fitik asit elektrolitindeki bozunma ve son voltajı değeri silikat elektrolitinden daha yüksektir. XRD analizi, Si-filmin amorf bir yapıya sahip olduğunu ve P-filminin MgO’dan oluştuğunu göstermektedir. Elektrokimyasal korozyon testinin sonuçlarına göre, P-filmin korozyon direncinin Si-filminkinden daha iyi olduğu, daha yüksek korozyon potansiyeli, daha düşük korozyon akımı yoğunluğu ve daha yüksek polarizasyon direnci olduğu düşünülebilir [69].

Liu ve diğ. [70], araştırmalarında, sodyum benzoat (NaBz) organik bileşikleri ile eklenen çevre dostu bir alkali borat elektrolit kullanarak AZ91D magnezyum alaşımına plazma elektrolit oksidasyon işlemini uygulamışlardır. NaBz maliyeti düşüktür ve gıda, tıp ve çelik sektöründe korozyon önleyici olarak kullanılır. Magnezyum alaşımlarının korozyon korunması için sodyum benzoat kullanımı hakkında çok az çalışma yapılmıştır. PEO sürecinde kullanılan fosfat, florür ve

alüminat gibi diğer katkı maddeleriyle karşılaştırıldığında, sodyum benzoat güvenilir ve çevre dostudur. Kullanılan elektrolit bileşimi NaOH, Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 'ten oluşmakta ve 0-3 g/L NaBz (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COONa) kullanılmaktadır. Şekil 4.11, alkali borat elektrolit içerisine 0-3 g/L NaBz ilave edilerek oluşturulan oksit filmin SEM görüntüsünü göstermektedir. NaBz ilavesi olmadan oksit film pürüzlü bir görünüme sahiptir ve gözeneklerin ve çatlakların boyutu büyüktür. Sodyum benzoat (NaBz) ilavesi yapıldıktan sonra gözeneklerin boyutu küçülür, mikro çatlaklar kaybolur ve oksit filmi düzleşir.

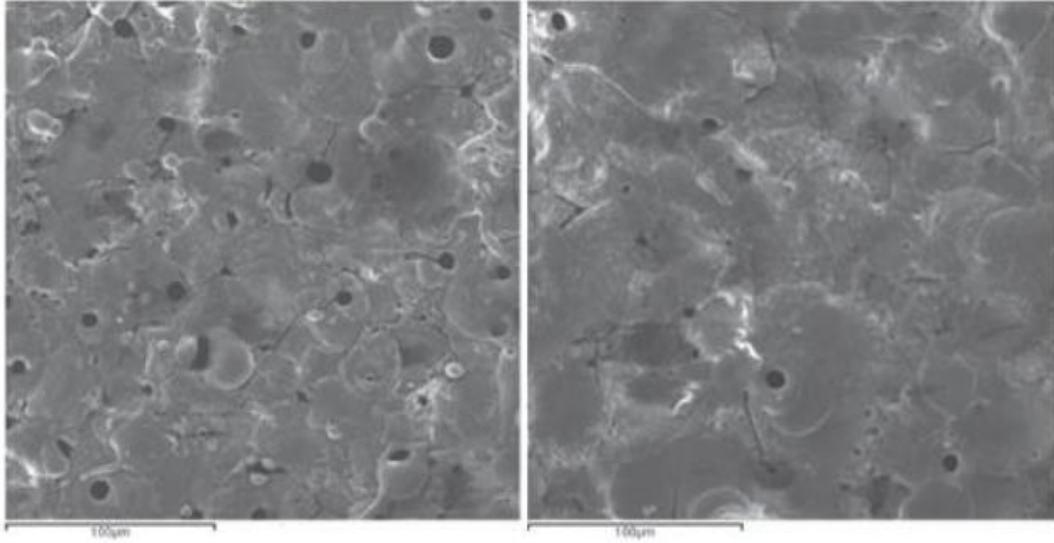


Şekil 4.11. Alkali borat elektrolitte oluşan oksit filmin SEM fotoğrafları (a) 0.0 (b) 1.0 (c) 2.0 (d) 3.0 g/L NaBz [70].

Elektrolitteki NaBz konsantrasyonu arttıkça gözeneklerin boyutu küçülür, dolayısıyla oksit film daha yoğun bir yapıya sahip olur. Ayrıca, NaBz konsantrasyonu arttıkça oksit filmin yüzey pürüzlülüğü azalır. XRD analizinin sonuçlarına göre oksit film esas olarak MgO ve Mg'den oluşmaktadır. NaBz konsantrasyonu arttıkça MgO zirvelerinin yoğunluğu artarken Mg zirvelerinin boyutu azalır. Elektrolitte NaBz eklemeden PEO işleminin akım yoğunluğu çok yüksektir. Yüksek akım yoğunluğu oksit filmin kalınlığını arttıracaktır. Yüksek akım yoğunluğunda oluşan oksit film genellikle

gözeneklidir, ancak daha düşük akım yoğunluğunda oluşan oksit film daha incedir, buna rağmen daha homojen ve yoğundur. Elektrokimyasal korozyon testi sonuçlarına göre elektrolit içindeki NaBz konsantrasyonu arttıkça magnezyum alaşımlarının korozyon akım yoğunluğu azalır ve korozyon potansiyeli artar. Bu nedenle NaBz katkılı elektrolitte oluşan oksit film çok yüksek korozyon direncine sahiptir. Araştırmanın sonuçlarına bakıldığında oksit filmin oksidasyon süreci, yüzey morfolojisi, kalınlığı, faz yapısı ve korozyon direnci yüksek oranda NaBz konsantrasyonuna bağlıdır [70].

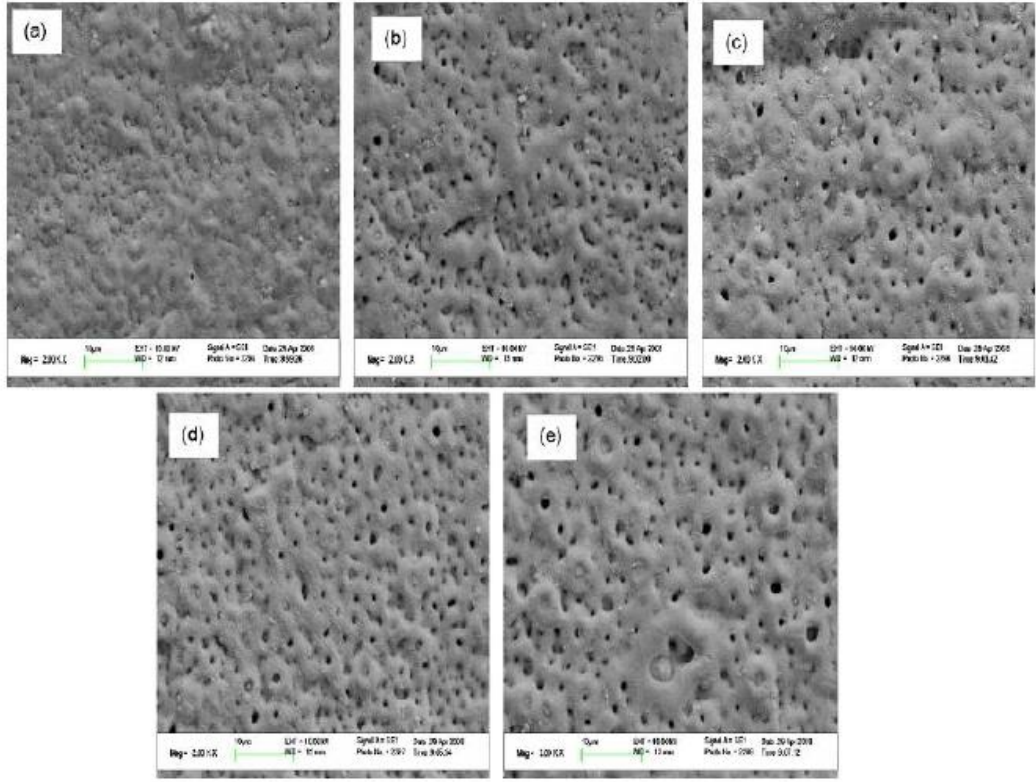
Tang ve diğ. [71], elektrolite “zirkonya sol” eklenmesinin AZ91D magnezyum alaşımının plazma elektrolit oksidasyon işlemiyle oluşturulan oksit kaplamanın özellikleri üzerindeki etkisini araştırmışlardır. AZ91D magnezyum alaşımının üzerindeki PEO kaplama,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{-KOH}$  içeren elektrolite “zirkonya sol” eklenmeden ve “zirkonya sol” eklenerek hazırlanır. Elektrolite ‘zirkonya sol’ ilavesinin kaplamanın yüzey morfolojisi, bileşimi, yapısı ve korozyon direnci üzerindeki etkisi incelenmiştir. “Zirkonya sol”, yüksek korozyon direncine sahip oksit kaplamalar elde etmek için kullanılan sol-jel malzemesidir. AZ91D magnezyum alaşımı üzerinde PEO işlemi ile  $\text{MgO}$ ,  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  ve  $\text{Mg}_2\text{Zr}_5\text{O}_{12}$  içeren kompozit bir kaplama elde edilmiştir. PEO işleminden sonra oluşan kaplamanın kalınlığı, zirkonya sol ilaveli elektrolit için  $40\ \mu\text{m}$ , zirkonya sol içermeyen elektrolit için ise  $36\ \mu\text{m}$  olarak belirlenmiştir. Bu nedenle, elektrolite zirkonya sol çözeltisi ilave edildikçe PEO kaplamanın büyüme hızı artar. Zirkonya sol ilavesiz elektrolitlerde oluşan kaplamanın yüzey morfolojisi Şekil 4.12’de gösterilmektedir. Zirkonya sol çözeltisinde elektrolit eklenmeden oluşturulan kaplamanın yüzeyi pürüzlüdür ve birçok mikro gözenek ve çatlak içerir. Zirkonya sol ile eklenen elektrolitte oluşan kaplamanın yüzeyi, daha az mikro gözenek ve çatlak ile daha homojendir.



Şekil 4.12. Zirkonya sol ilavesiz elektrolitlerde oluşan kaplamanın yüzey morfolojisi [71].

Elektrokimyasal korozyon test sonuçlarına göre, zirkonya sol eklenen elektrolitte oluşan kaplama en yüksek korozyon potansiyeline ve en düşük korozyon akım yoğunluğuna yani korozyon direnci en yüksek olan kaplamaya sahiptir. PEO işlemi AZ91D magnezyum alaşımının korozyon direnci artırılabilir ve elektrolite zirkonya sol eklenmesi daha yüksek korozyon direnci sağlayabilir. Kaplamada bulunan fazlar XRD analizi ile belirlenir. Zirkonya sol eklenerek oluşan elektrolitte, MgO, Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> ve Mg<sub>2</sub>Zr<sub>5</sub>O<sub>12</sub> fazları kaplamada bulunmaktadır [71].

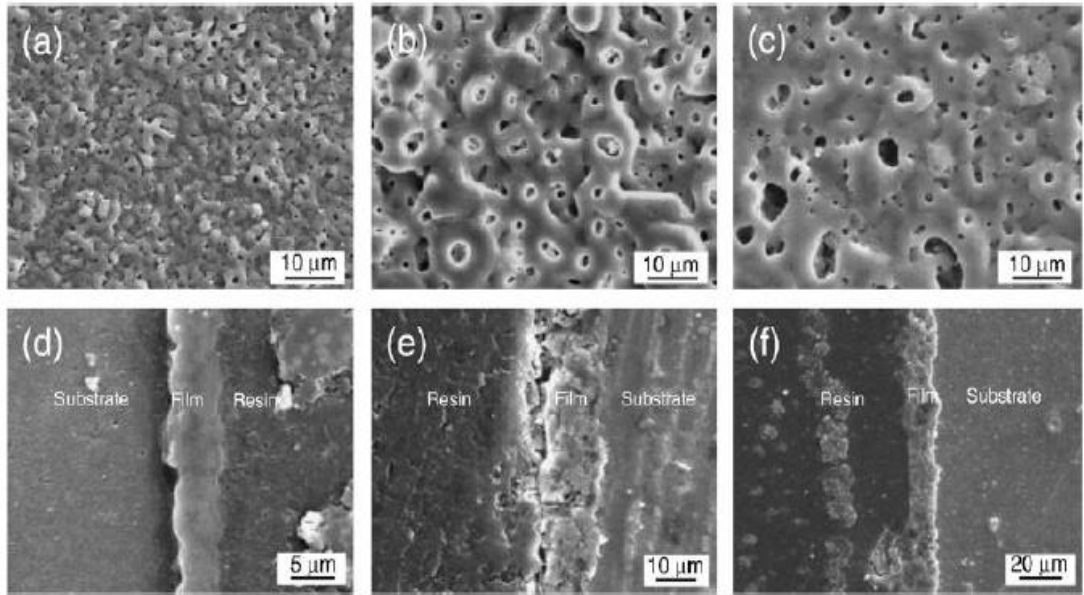
Wang ve diğ. [72], yaptıkları çalışmada potasyum florürün (KF) AZ31 magnezyum alaşımı üzerinde oluşan PEO filminin yapısı ve korozyon direnci üzerindeki etkisini araştırmışlardır. AZ31 magnezyum alaşımı üzerindeki PEO filmi, silikat-KOH-glikol bazlı elektrolite farklı konsantrasyonlarda KF eklenerek hazırlanır. Eklenen KF konsantrasyonu 0-8 g/L aralığında değişir. Şekil 4.13 farklı KF konsantrasyonlarına sahip AZ31 magnezyum alaşımı altlık üzerinde oluşturulan oksit filmlerin SEM fotoğraflarını gösterir.



Şekil 4.13. Farklı KF konsantrasyonları içeren bazik elektrolitlerde oluşturulan PEO filmin yüzey morfolojisi (a) 0 g/L KF , (b) 2 g/L KF, (c) 4 g/L KF, (d) 6 g/L KF, (e) 8 g/L KF [72].

Tüm oksit filmler gözenekli bir mikro yapıya ve kaplama yüzeyinde düzensiz olarak dağılmış gözeneklere sahiptir. Elektrolitlerde 2, 4, 6, ve 8 g/L KF konsantrasyonlarında oluşan filmlerin gözenek çapları, KF eklenmeden elektrolitte oluşan filmlerin gözeneklerinden daha büyüktür. Bununla birlikte, elektrolite farklı konsantrasyonlarda KF ilave edilerek oluşturulan filmin yüzeyi, KF'nin elektrolite eklenmemesi durumunda film yüzeyinden daha pürüzlüdür. XRD analizine göre, KF eklenmiş elektrolitte oluşan tüm filmler  $MgSiO_3$ ,  $Mg_2SiO_4$  ve az miktarda  $MgF_2$  fazı içeriyordu. Elektrokimyasal korozyon testinin sonuçlarına göre (ağırlıkça % 3,5 NaCl solüsyonunda), elektrolitte KF eklenmeden oluşturulan kaplamanın korozyon potansiyeli daha düşük ve korozyon akım yoğunluğu daha yüksek olduğundan korozyon direnci zayıftır. Elektrolit içindeki KF konsantrasyonu arttıkça, kaplamanın korozyon potansiyeli artar ve korozyon akım yoğunluğu azalır, bu da daha yüksek korozyon direncine neden olur. Korozyon direnci,  $MgF_2$  faz bileşiminin miktarına bağlıdır. 8 g/L KF konsantrasyonlu bir elektrolit içinde oluşturulan kaplama, en yüksek  $MgF_2$  faz bileşen içeriğine sahiptir ve en yüksek korozyon direncini gösterir [72].

Chen ve diğ. [73], araştırmalarında, farklı ilavelerle silikat çözeltilerinde plazma elektrolit oksidasyon işlemini kullanan AZ31 magnezyum alaşımının korozyon performansını inceledi. Kullanılan elektrolit esas olarak silikat çözeltisi ve fosfat veya florür ile eklenen silikat çözeltisidir. Oluşturulan kaplamanın mikroyapısını, elementel bileşimini, faz bileşimini ve korozyon direncini incelediler.  $\text{Na}_2\text{SiO}_3+\text{NaOH}$  bileşimini içeren elektrolitte oluşan kaplamaya Si-film, elektrolitte  $\text{Na}_2\text{SiO}_3+\text{NaOH}+\text{NaF}$  bileşiminden oluşan kaplama F-film, elektrolitte  $\text{Na}_2\text{SiO}_3+\text{NaOH}+\text{Na}_3\text{PO}_4$  bileşiminden oluşan kaplama P-film olarak adlandırılır. Şekil 4.14, üç farklı elektrolitte oluşturulan oksit kaplamaların yüzey ve kesit morfolojilerinin SEM görüntüleri verilmiştir. Bu nedenle, tüm kaplamaların gözenekleri tüm yüzeylere dağılır, ancak morfolojileri farklıdır. Si-film pürüzsüz ağ benzeri bir mikroyapıya sahiptir.



Şekil 4.14. Kaplamaların yüzey ve kesit morfolojileri (a),(d) Silikat; (b), (e) Silikat ve florür; (c),(f) Silikat ve fosfat [73].

Kaplamaların kesit morfolojisini karşılaştırırken; Si-filmin pürüzsüz, yoğun ve hemen hemen gözeneksiz bir görünüme sahip olduğunu ve elektrolite florür veya fosfat eklenmesinin filmin büyüme oranını artıracadığını belirttiler. XRD analizine göre, silikat bazlı elektrolitteki kaplamanın esas olarak  $\text{MgO}$  ve  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  fazlarından oluştuğunu ve  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  ile  $\text{NaF}$  eklenmesiyle  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$  ve  $\text{MgF}_2$  fazlarının da oluştuğunu



bulmuşlardır. Ağırlıkça % 3,5 NaCl çözeltisinde gerçekleştirilen potansiyodinamik (elektrokimyasal) korozyon testinin sonuçlarına göre, tüm filmler iyi korozyon performansı göstermiştir. F-filmi, kalınlığı, yoğun mikroyapısı ve MgF<sub>2</sub> fazı içermesi sebebiyle en iyi korozyon direncini sergiler. Yoğun Si-film, daha küçük kalınlığa rağmen gözenekli P-filmden daha iyi korozyon direncine sahiptir [73].

Kaplamanın performansını etkileyen bir diğer parametre de elektriksel parametredir. PEO sürecini etkileyen elektriksel parametreler proses sonunda voltaj değeri, akım yoğunluğu, frekans ve uygulanan güç olarak sıralanabilir. Uygulanan akım yoğunluğu, PEO işleminde elde edilen kaplamanın morfolojisini ve mekanik özelliklerini büyük ölçüde etkiler [30].

Srinivasan ve diğ. [74], akım yoğunluğunun AM50 magnezyum alaşımının PEO süreci üzerindeki etkisini inceledi. Bu çalışmada üç farklı akım yoğunluğu (15 mA.Cm<sup>-2</sup>, 75 mA.Cm<sup>-2</sup> ve 150 mA.Cm<sup>-2</sup> ) 15 dakika uygulanarak oluşturulan kaplamaların morfolojisi ve korozyon direnci karşılaştırılmıştır. Oluşan kaplamanın kalınlığı, pürüzlülüğü, gözenekliliği ve çatlak sayısının akım yoğunluğunun artmasıyla arttığı görülmüştür. Korozyon direnci değerlendirilirken, düşük akım yoğunluklarında elde edilen kaplamaların daha az çatlak ve delik içerdiği için daha iyi korozyon direncine sahip olduğu söylenebilir [74].

Lv ve diğ. [75], NaOH, (Na(PO)<sub>3</sub>) ve NaF<sub>6</sub> karışımından oluşan bir elektrolitte ZM5 sınıfı bir magnezyum alaşımı DC güç kaynağı kullandı ve 2 Adm-2 sabit akım yoğunluğunda 110 dakika sürdü. 100 Hz ve 800 Hz olarak iki farklı frekansta PEO işlemi gerçekleştirmiştir. Elde edilen kaplamanın faz yapısının değişmediğini fakat yüzey morfolojisinin farklı olduğunu belirttiler. 100 Hz PEO işleminde elde edilen kaplamanın pürüzlü ve gözenekli olduğunu, kıvılcım süresinin uzun olmasından kaynaklanabileceğini belirttiler. 100 Hz'de elde edilen kaplamanın korozyon direncinin de delik ve çatlak miktarına bağlı olarak daha düşük olduğu belirtilmektedir [75].

Zhang ve diğ. [76], elektrik parametrelerinin AZ91 HP sınıfı magnezyum alaşımında kullanılan MAO işlemi üzerindeki etkisini inceledi. İşlem sonunda elektriksel

parametreleri voltaj değeri, akım yoğunluğu ve frekans gibi üç başlık altında topladılar. İşlem sonunda voltaj değerindeki artışın oksit tabakasını kalınlaştıracağı ve gözenek boyutunu artıracaağı belirlenebilir. Frekans arttıkaça gözenek boyutu azalır, akım yoğunluğu arttıkaça kaplama kalınlığı artar, ve daha pürüzlü bir mikro yapı elde edilir [76].

Literatürde yapılan araştırmalarda PEO işlemi ile oluşturulan kaplamanın korozyon direncinin optimal işlem değişkenleri farklıdır. Bunun nedeni PEO işlemlerinde birçok değişkenin geçerli olmasıdır. Proses değişkenleri farklı olmakla birlikte korozyon direncini arttırmak için kaplama yapısının belirlenmesi gerekmektedir. Düşük gözenek yoğunluğu, düşük gözenek çapı ve az sayıda mikro çatlak istenen özelliklerdir.

## BÖLÜM 5

### DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Yapılan bu çalışmada AZ80 magnezyum alaşımına plazma elektrolitik oksidasyon yöntemi ile kaplama yapılmıştır. Kaplamanın yapıldığı elektrolit içerisine farklı oranlarda karbon nanotüp (KNT) ilaveleri yapılmış elde edilen numunelerin tribolojik ve elektrokimyasal korozyon özellikleri incelenmiştir. Plazma elektrolitik oksidasyon işleminde 300-350 voltaj, sabit işlem süresi, sabit elektrolit kompozisyonu, sabit akım ve değişken KNT miktarı parametreler seçilerek, oluşan kaplamaların tribolojik ve korozyon özelliklerini belirlemeye yönelik deneyleri içeren karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır.

#### 5.1. MAGNEZYUM ALAŞIMININ ÜRETİMİ

Genel olarak AZ80 olarak belirtilen Mg-8Al-0,5Zn (ağırlıkça %) alaşımı, plazma elektrolitik oksidasyon (PEO) kaplama işlemi için altlık malzeme olarak seçilmiştir. Alaşım, kalıcı bir kalıp olan kokil kalıp dökümüyle imal edilmiştir. AZ80 alaşımının kimyasal bileşimleri x-ışını floresansı (XRF) ile belirlenmiştir ve sonuçlar Çizelge 5.1' de verilmiştir. Döküm prosedüründe, ilk olarak saf Mg (% 99,9) ve saf Al (% 99,9), sıcaklığın 750 ° C'de tutulduğu kontrollü karışım gaz akışı (CO<sub>2</sub> +% 1 SF<sub>6</sub>) altında indüksiyon fırınında ergitilmiştir. Erimiş metal bu sıcaklıkta yaklaşık 15 dakika tutulduktan sonra, eriyiğe Mg-10Mn master alaşımı ve saf Zn (% 99,9) parçaları ilave edilerek 10 dakika mekanik karıştırma uygulanmıştır. Son olarak, sıcaklık 720 ° C'ye düşürülmüş ve eriyik, çelik bir kalıba dökülmüştür.

Çizelge 5.1. Magnezyum alaşımlı altlık metalin XRF sonucu

Alloy	Al	Zn	Mn	Si	Fe	Ni	Mg
AZ80	8.14	0,56	0.15	0.05	<0.01	<0.01	Bal.

## 5.2. PLAZMA ELEKTROLİTİK OKSİDASYON (PEO) KAPLAMA İŞLEMİ

Silindirik AZ80 alaşımlı külçeler 4 mm kalınlığında parçalara kesilip ve 30 mm çapında işlenmiştir. Daha sonra numunelere elektrik bağlantısını sağlamak için yan yüzeyleri delinerek bakır tel monte edilmiştir. Yüzey işleminden önce, tüm numuneler, arka arkaya Ra=0,2'lik bir yüzey pürüzlülüğüne kadar 2500 SiC zımparayla işlem görmüştür. Daha sonra, numuneler, etil alkol ile temizlenip, sıcak hava ile kurutulmuştur.

PEO kaplama işlemi, DC güç kaynağı (500V, 20A) ile gerçekleştirilmiştir. AZ80 alaşımlı altlık malzeme, anot olarak kullanılırken katot olarak paslanmaz çelik bir çubuk kullanılmıştır. PEO kaplama işlemi, çeşitli miktarlarda KNT (0, 0,5, 1, 2 ve 4 g/L), 10 g/L Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, 1 g/L NaOH ve 3 g/L Na<sub>2</sub>[SiF<sub>6</sub>] kimyasal kompozisyonuna sahip elektrolit solüsyonu içinde gerçekleştirilmiştir. Elektrolitlerin pH ve iletkenlik değerleri Çizelge 5.2'de verilmiştir. Kaplama işlemi sırasında 5 dakika süreyle 100 mA/cm<sup>2</sup>'lik bir sabit akım yoğunluğu kullanılmıştır. Elektrolitler, kaplama işlemi boyunca sürekli olarak karıştırılmış ve çözelti sıcaklığı 35 °C' nin altında tutulmuştur. Kaplanan numuneler son olarak etil alkol ile durulanmış ve havada kurutulmuştur.

Çizelge 5.2. PEO işlemi için elektrolitlerin özellikleri

Numune Kodu	KNT (g/L)	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> (g/L)	NaOH (g/L)	Na <sub>2</sub> [SiF <sub>6</sub> ] (g/L)	pH	İletkenlik (ms/cm)
0 KNT	0	10	1	3	12.0	17.74
05 KNT	0,5	10	1	3	12.1	18.56
1 KNT	1	10	1	3	12.2	19.17
2 KNT	2	10	1	3	12.2	19.32
4 KNT	4	10	1	3	12.0	19.96

## 5.3. KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARI

AZ80 altlık metal magnezyum alaşımının ve kaplanmış numunelerin mikroyapı araştırmaları, enerji dağılımlı spektrometre (EDX) (Bruker X Flash 6/10) ile donatılmış taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile gerçekleştirilmiştir. Numunelerin

bileşen fazları, 2 °/dk tarama hızı ve 10° ile 90° tarama açısında, Rigaku Ultima IV X-ışını difraktometresi (XRD) ile incelenmiştir.

Kaplanmamış ve kaplanmış numunelerin tribolojik özellikleri kuru koşullar altında UTS T10/20 ileri-geri tribometre cihazında incelenmiştir. Karşı yüzey malzemesi olarak AISI 52100 çelik kullanılmıştır. Aşınma testleri 4 N sabit yük, 10 mm iz uzunluğu, 50 m kayma mesafesi ve 60 mm/s kayma hızı altında gerçekleştirilmiştir. Aşınma genişliği Mitutoyo SJ-410 yüzey profilometre ile ölçülmüştür ve nihai aşınma derinliği tribometre test makinesine entegre edilen yazılımdan alınmıştır.

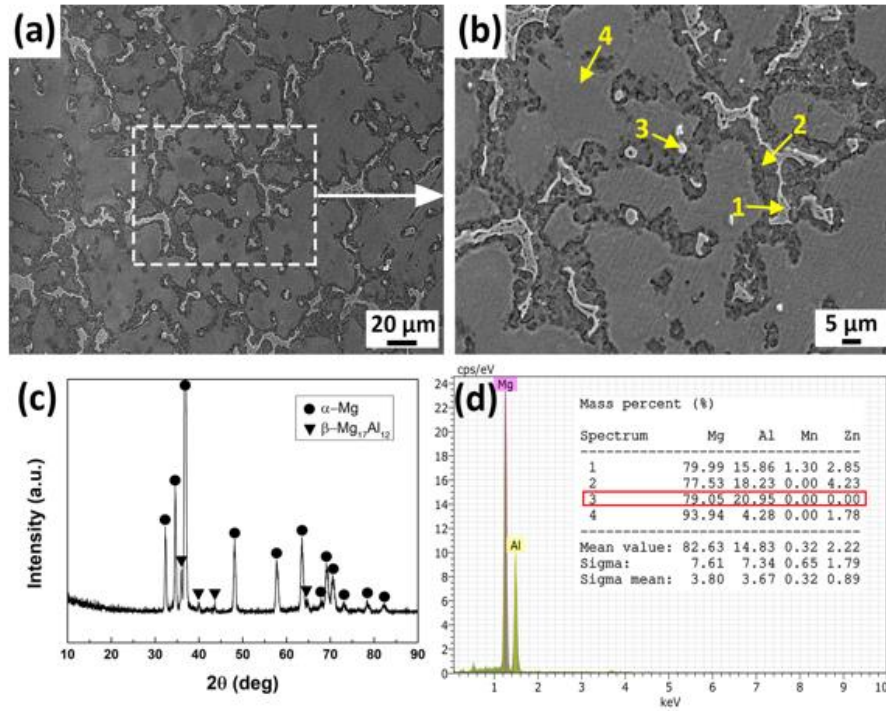
Elektrokimyasal korozyon testleri, Gamry model PC4/300 potansiyostat/galvanostat ile oda sıcaklığında ağırlıkça % 3,5 NaCl çözeltisi içinde gerçekleştirilmiştir. Ag/AgCl<sub>2</sub> referans elektrotu, karşı elektrot olarak Pt teli ve çalışma elektrotu olarak numune ile standart bir üç elektrotlu hücre kullanılmıştır. Potansiyodinamik polarizasyon eğrileri, Eoc'ye göre -0,5 ile +0,5 V gerilim aralığında 1 mV/s' lik bir tarama hızında elde edilmiştir. Korozyon potansiyeli ve korozyon akım yoğunluğu değerleri Tafel ekstrapolasyon yöntemi ile belirlenmiştir. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) testleri 10<sup>5</sup> Hz ile 0,02 Hz frekans aralığı ve 10 mV sinüzoidal voltaj genliği ile gerçekleştirilmiştir.

## BÖLÜM 6

### DENEYSEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER

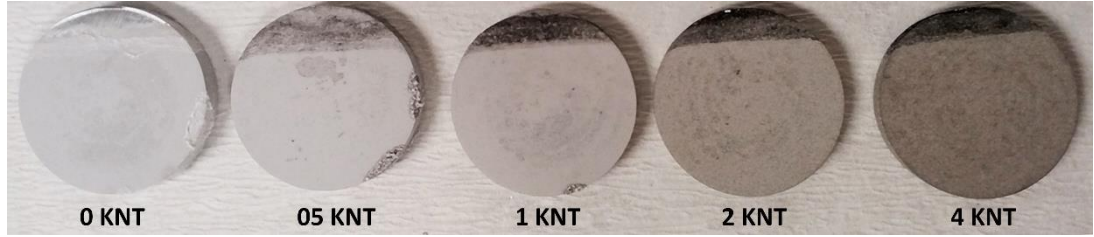
#### 6.1. MİKROYAPI KARAKTERİZASYONU

Şekil 6.1, AZ80 altlık metalinin SEM mikroyapı görüntülerini, XRD analiz sonuçlarını ve Şekil 6.1(b)' de gösterilen noktalara ait EDX sonuçlarını göstermektedir. Döküm halindeki AZ80 alaşımı, mikroyapı boyunca kısmen ayrılmış bir dağılıma sahip birincil  $\alpha$ -Mg (gri matris) ve  $\beta$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> intermetalik bileşiklerden (beyaz bölgeler) oluşmaktadır. Hem XRD hem de EDX analizleri, AZ80 altlık alaşımında Al-Mn ikili fazları gibi başka hiçbir fazın bulunmadığını göstermiştir.



Şekil 6.1. Dökme AZ80 alaşımının (a) düşük ve (b) yüksek büyütme, (c) alaşımın XRD modeli ve (d) (b) 'de belirtilen noktaların EDX sonuçlarının SEM görüntüleri.

PEO kaplamalı AZ80 alaşımlarının çeşitli KNT ilaveleri ile makro görünümü Şekil 6.2'de gösterilmektedir. PEO kaplamasının rengi, KNT ilavesi ile belirgin bir şekilde değişmiştir ve elektrolitin KNT miktarı arttıkça kaplama tabakasının kademeli bir şekilde koyulaştığı gözlemlenmiştir. Gerçekleştirilecek diğer testlerle doğrulanacağı üzere, bu durum KNT partiküllerin PEO kaplama tabakasına nüfuz etmesi ile ilişkilendirilebilir.



Şekil 6.2. PEO kaplı AZ80 alaşımının farklı KNT ilaveli makro görünümü.

Kaplanmamış ve PEO kaplı numunelerin ortalama yüzey pürüzlülüğü değerleri ( $R_a$ ) Çizelge 6.1'de verilmiştir. Beklendiği gibi, PEO kaplaması, kaplanmamış numuneye kıyasla pürüzlülükte bir artışa neden olmuştur. Elektrolite 0,5 g/L KNT ilavesi, PEO kaplamasının pürüzlülüğünde hafif bir azalmaya yol açmıştır. Bununla birlikte, daha fazla KNT ilavesi, kaplanmış yüzeylerin pürüzlülüğünde sürekli bir artışa neden olmuştur.

Çizelge 6.1. Numunelerin ortalama yüzey pürüzlülük değerleri.

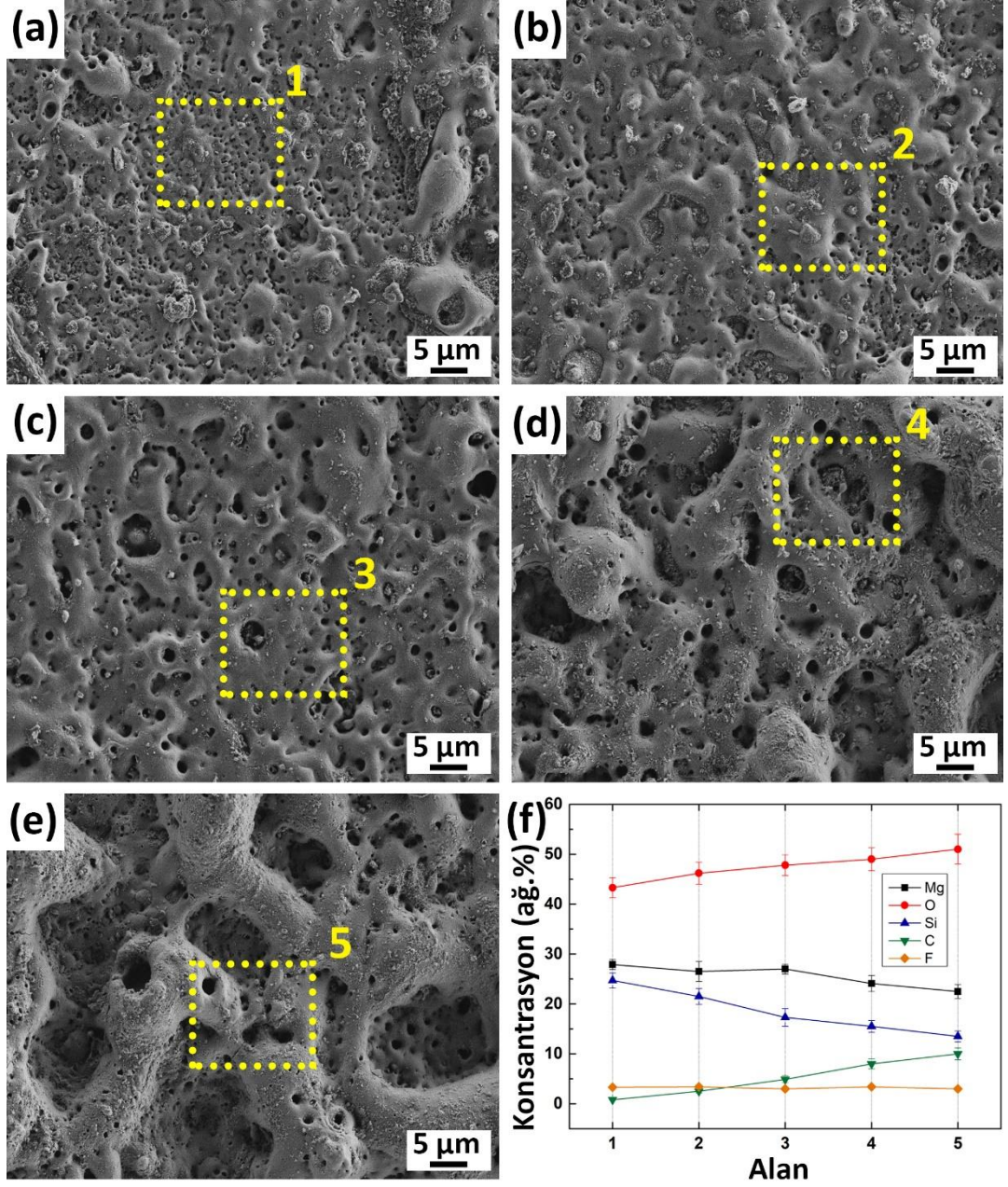
Numune	$R_a$ ( $\mu\text{m}$ )
Kaplamasız	$0.2 \pm 0.02$
0 KNT	$1.3 \pm 0.16$
05 KNT	$0.8 \pm 0.08$
1 KNT	$1.2 \pm 0.15$
2 KNT	$1.9 \pm 0.21$
4 KNT	$2.7 \pm 0.29$

Şekil 6.3'teki PEO kaplı numunelerin yüzey SEM görüntüleri, artan pürüzlülük değerlerinin ana nedeni olabilecek KNT ilavelerinin artması, daha büyük gözenekli ve dalgalı görümlü PEO kaplamalarının oluşumuna yol açtığını da göstermiştir. Bu, temel olarak iki nedenle açıklanabilir: (i) Çizelge 5.2'de görülebileceği gibi, PEO

kaplamasında kullanılan elektrolitlerin elektriksel iletkenlikleri artan KNT ilaveleri ile kademeli olarak artmıştır, bu da termal iletkenliklerin KNT ilaveleri ile daha da arttığını göstermiştir. Bu nedenle, KNT içeren elektrolitler, her bir kıvılcım boşalmasından sonra daha yüksek soğutma hızlarına yükselmiş, ardından oksit kaplama malzemesi çözelti tarafından bir su verme etkisiyle katılmıştır. (ii) Plazma deşarjı sırasında KNT'lerin oksidasyonu nedeniyle CO ve CO<sub>2</sub> gibi gazların oluşması da büyük gözeneklerin oluşmasına neden olabilmektedir. Elektrolite karbonlu katkı maddelerinin Mg alaşımları üzerindeki PEO kaplaması üzerindeki benzer etkileri de önceki birkaç çalışmada bildirilmiştir [77–80]. Gözenek boyutlarının, 0,5 KNT' nin yüzeyinde, 0 KNT' ye kıyasla biraz daha büyük görünmesine rağmen, nispeten daha pürüzsüz bir yüzeye sahip daha az sayıda gözenek içerdiği de belirtilebilir. Böylece 0,5 KNT' nin yüzey pürüzlülüğünde hafif bir azalma meydana gelmiştir. Bu, 0,5 g/L oranında hafif KNT ilavesinin zararlı gaz oluşumuna yol açmadığını ve elektrolitte uygun voltaj elde edildiğini göstermiştir.

Şekil 6.3(a-e) 'de yüzey SEM görüntülerinde belirtilen alanların EDX analizleri de PEO kaplı yüzeyler üzerinde gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Şekil 6.3(f) 'de gösterilmiştir. Sonuçlar, elektrolitlerde KNT ilaveleri arttıkça Mg ve F içeriklerinin kayda değer bir değişiklik olmadığını göstermektedir. Bununla birlikte, kaplanmış yüzeylerdeki O ve C içerikleri artan KNT ilaveleri ile kademeli olarak artmıştır. Bu, KNT'lerin, oksit tabakasının oluşumunu destekleyerek PEO kaplamasına başarıyla dahil edildiğini göstermiştir. Öte yandan, Si içeriği artan KNT ilavesiyle sürekli bir azalma göstermiştir. Bunun nedeni, KNT ilavesi olmayan elektrolitte daha uzun süren mikro şarjların meydana gelmesi ve bu durumun Si katılımı için daha fazla zaman sağlamasıdır.

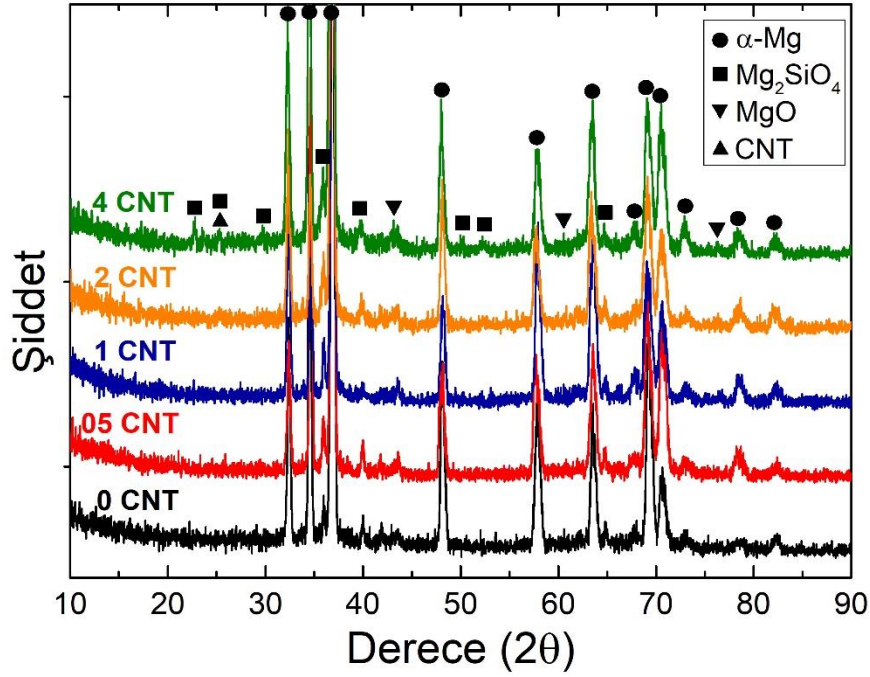




Şekil 6.3. PEO kaplı numunelerin farklı KNT eklemelerine sahip SEM yüzey görüntüleri: (a) 0 KNT, (b) 0.5 KNT, (c) 1 KNT, (d) 2 KNT, (e) 4 KNT ve (f) Şekillerde gösterilen alanların EDX sonuçları.

PEO kaplamalarının bileşimi ve oluşturan fazları XRD testleriyle ayrıca analiz edilmiş ve sonuçlar Şekil 6.4'te gösterilmiştir. Tüm PEO kaplamalarının benzer şekilde  $\alpha$ -Mg, MgO ve Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> fazlarına karşılık gelen kırınım pikleri gösterdiği açıkça görülebilir. Altlık malzeme olan magnezyum alaşımına ait  $\alpha$ -Mg pikleri, PEO kaplamalarının tarama sırasında X ışınlarının kaplamaya nüfuz etmesine izin verecek kadar ince ve gözenekli olması muhtemel olduğundan yoğun bir şekilde tespit edildiği görülmüştür. KNT normalde 2 $\theta$ ' de  $\sim 23,6^\circ$  ye eşit yoğun bir pik gösterir [81]. Bu nokta ayrıca Şekil

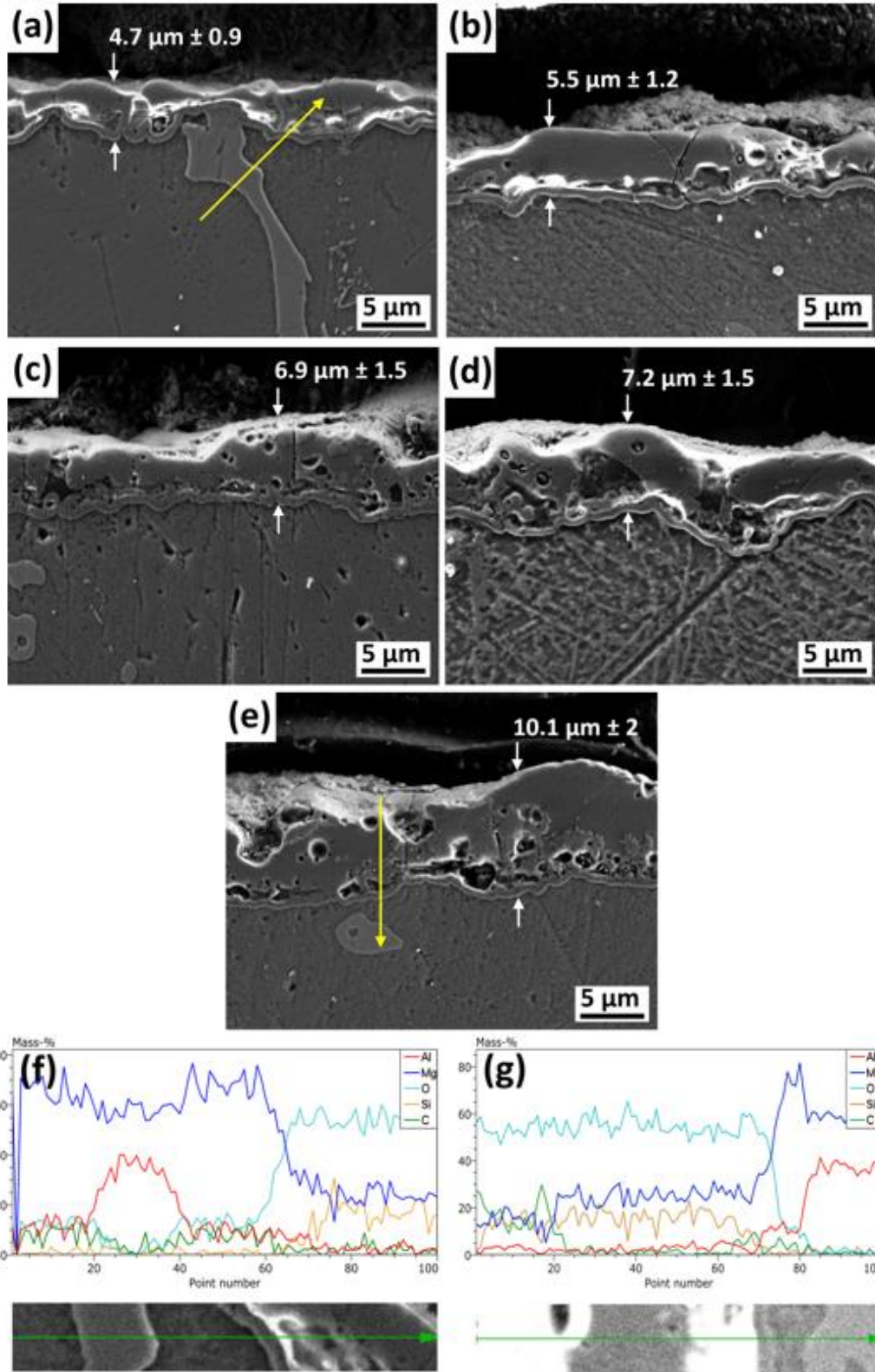
6.4'te gösterilmiş ve 4 KNT alaşımı için de bu noktada hafif bir pik gözlenmiştir. Bununla birlikte hem KNT hem de  $Mg_2SiO_4$  fazına ait piklerin olası bir örtüşmesi bu derecede gerçekleşmiş olabilir. PEO kaplamalarındaki nano boyutlu karbonlu partiküllerin XRD modellerinde herhangi göze çarpan bir tepe noktası verdiği çeşitli çalışmalarda da bildirilmiştir [77,82,83].



Şekil 6.4. PEO kaplı numunelerin farklı KNT ilavelerine sahip XRD modelleri.

0 KNT ve 4 KNT numunelerinin EDX analiz sonuçları ile birlikte kesitsel SEM görüntüleri Şekil 6.5' te gösterilmektedir. PEO kaplamalarının morfolojileri üç bölgeden oluşmaktadır: (i) alt metale bitişik ince ve yoğun iç tabaka, (ii) genellikle doğru akım modu sırasında oluşan ara tabaka olarak gözenek bandı ve (iii) gözenekli dış tabaka [84]. 0 KNT, 0,5 KNT, 1 KNT, 2 KNT ve 4 KNT numunelerindeki PEO kaplamalarının ortalama kalınlığı sırasıyla  $\sim 4,7 \mu m$ ,  $\sim 5,5 \mu m$ ,  $\sim 6,9 \mu m$ ,  $\sim 7,2 \mu m$  ve  $\sim 10,1$  olarak ölçülmüştür. Bu durum, elektrolite KNT partiküllerinin eklenmesinin PEO reaksiyon kinetiğini arttırdığını ve dolayısıyla kaplamanın büyümesinin etkili bir şekilde desteklendiğini ortaya çıkarmıştır. Ayrıca, PEO kaplama tabakası içindeki gözeneklerin hem boyutu hem de sayısı, artan KNT ilavesi ile önemli ölçüde artmıştır. Yani, KNT'lerin dahil edilmesinin plazma deşarjlarının fiziksel ve dinamik özelliklerini büyük ölçüde etkilediği, kıvılcım boşaltma kanallarında yerel sıcaklıklar

veya basınçlar yarattığı söylenebilir. Bu özel koşullar nedeniyle, erimiş malzemenin viskozitesi azalmış veya püskürme basıncı artmıştır. Buna göre, iç bölgelerden daha fazla erimiş maddenin püskürmesine izin verilerek, kaplama tabakası boyunca gözeneklerin oluşmasına neden olmuştur [83]. Çizgisel EDX analizleri, 0 KNT ve 4 KNT numuneleri için kaplama katmanları boyunca element dağılımını göstermektedir. Kaplama içerisine dahil edilen KNT' partikülleri, 4 KNT numunesinin kaplamasındaki çizgi boyunca birkaç göze çarpan karbon pikine yol açmıştır.



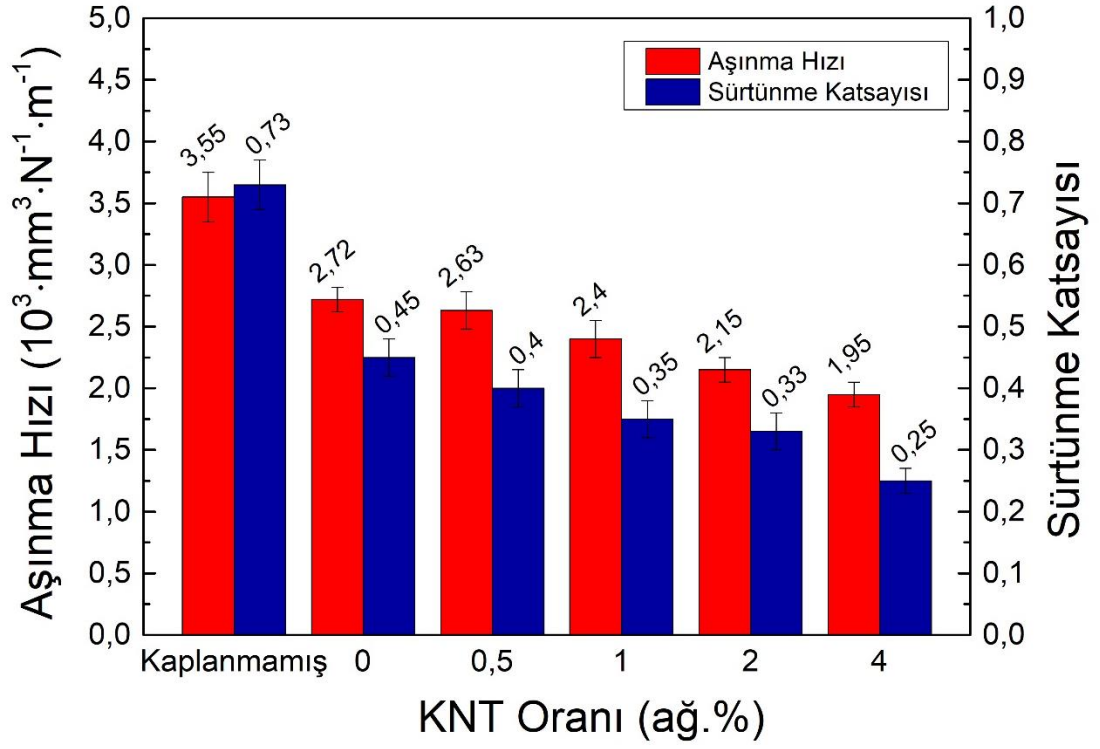
Şekil 6.5. PEO kaplı numunelerin farklı KNT ilaveleri ile kesitsel SEM görüntüleri: (a) 0 KNT, (b) 05 KNT, (c) 1 KNT, (d) 2 KNT, (e) 4 KNT ve (f, g) sırasıyla (a) ve (e) 'de gösterilen çizgilerin EDX sonuçları.

## 6.2. AŞINMA ÖZELLİKLERİ

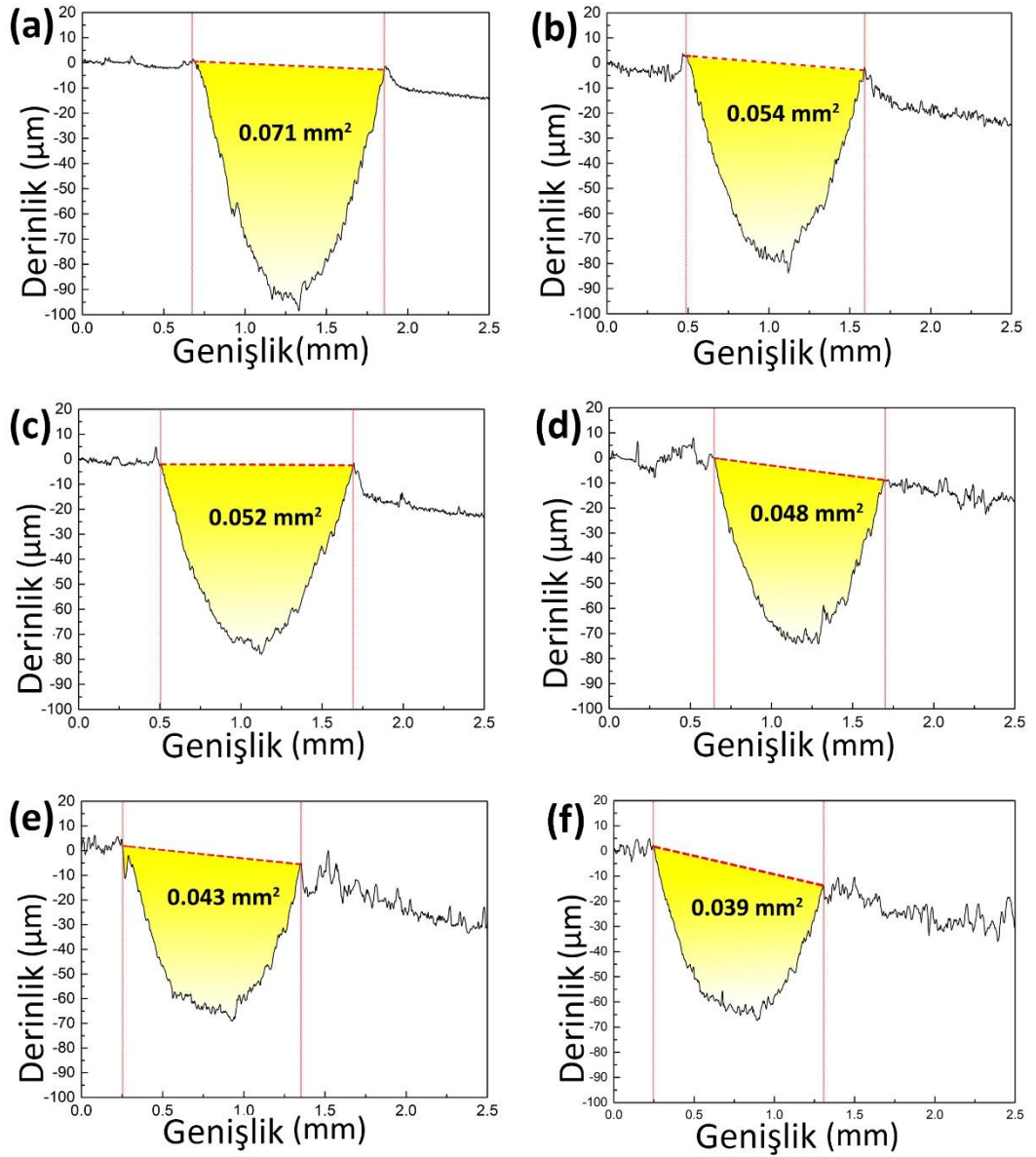
İleri-geri aşınma testlerinden elde edilen özgül aşınma oranı ve ortalama sürtünme katsayısı değerleri Şekil 6.6' da gösterilmektedir. Kaplanmamış numunenin en yüksek aşınma oranını ve sürtünme katsayısını sergilediği açıktır. Kaplanmamış numunede bir kaplama tabakası olmadığından, kaplama tabakasının sürüklenmesi söz konusu olmamış ve böylece AZ80 malzemesi üzerinde ciddi adheziv aşınma ortaya çıkmıştır. Kesintisiz ileri-geri hareketi muhtemelen bilye ve numune arasındaki temas yüzeylerinin sıcaklığını artırarak, hızlı bir yerel kaynak ve dolayısıyla daha yüksek sürtünme katsayısı ile sonuçlanmıştır [85]. PEO kaplama işleminden sonra AZ80 altlık malzemenin aşınma direncinde önemli bir gelişme gözlemlenmiştir. Bunun başlıca nedeni, geliştirilmiş yüzey sertliği ve PEO kaplı yüzey üzerindeki yüksek gerilim konsantrasyonudur. Ayrıca, PEO kaplamasına KNT' lerin artan şekilde dahil edilmesi de aşınma direncini arttırmış ve sürtünme katsayısını kademeli olarak düşürmüştür. KNT içeren kaplamadaki gelişmiş aşınma direnci, Şekil 6.5' te gösterildiği gibi esas olarak KNT ilavesiyle artan kaplama kalınlığına bağlanabilir. Buna ek olarak, KNT içeren kaplamalar üzerinde daha büyük gözeneklerin varlığı, büyük boyutlu sert partiküllerin bu gözeneklerde hapsolmesine de neden olabilir ve bu nedenle, KNT içeren PEO kaplamaların yoğunluğu aşınma testleri sırasında da artmış olabilir. Bu mekanizma, özellikle aşınmanın ilk aşamalarında, sürülme etkisini muhtemelen azaltarak aşınma direncinde bir artışa yol açmıştır [85,86]. Sürtünme katsayısının öncelikle sertliğe, yüzey pürüzlülüğüne ve kendi kendini yağlama etkisine bağlı olduğu kabul edilmektedir. Çizelge 6.1'de verildiği gibi, PEO kaplı numunelerin yüzey pürüzlülüğü artan KNT katılımıyla artma eğilimi göstermiştir. Bu nedenle, pürüzlülüğün artmasının sürtünme katsayısını da artıracak beklenebilir. Bununla birlikte, Şekil 6.6' da görülebileceği gibi, sürtünme katsayısı değerleri artan KNT katılımıyla kademeli bir düşüş göstermiştir. Bunun başlıca nedeni, büyük kaplama kalınlığına sahip KNT içeren PEO kaplamalarında daha uzun süren sürülme aşamasından ve ayrıca KNT' lerin kendi kendini yağlama etkisinin artmasından kaynaklanmaktadır [87,88].

Şekil 6.7, kaplamasız ve PEO kaplı numunelerin aşınma derinliği kesitlerini göstermektedir. Kaplamasız AZ80 altlık malzemesinin aşınma izi, hesaplanan aşınma

hacmi  $0,71 \text{ mm}^3$  ile incelenen numuneler arasında en derin olanıdır. PEO kaplı numunelerin aşınma hacmi, KNT katılımı arttıkça kademeli olarak azalma göstermiştir. Aşınma kesitlerinin genişliği incelenen numuneler arasında gözle görülür bir değişiklik göstermediğinden, azalan aşınma derinliği, daha düşük aşınma hacminin ana sebebidir.



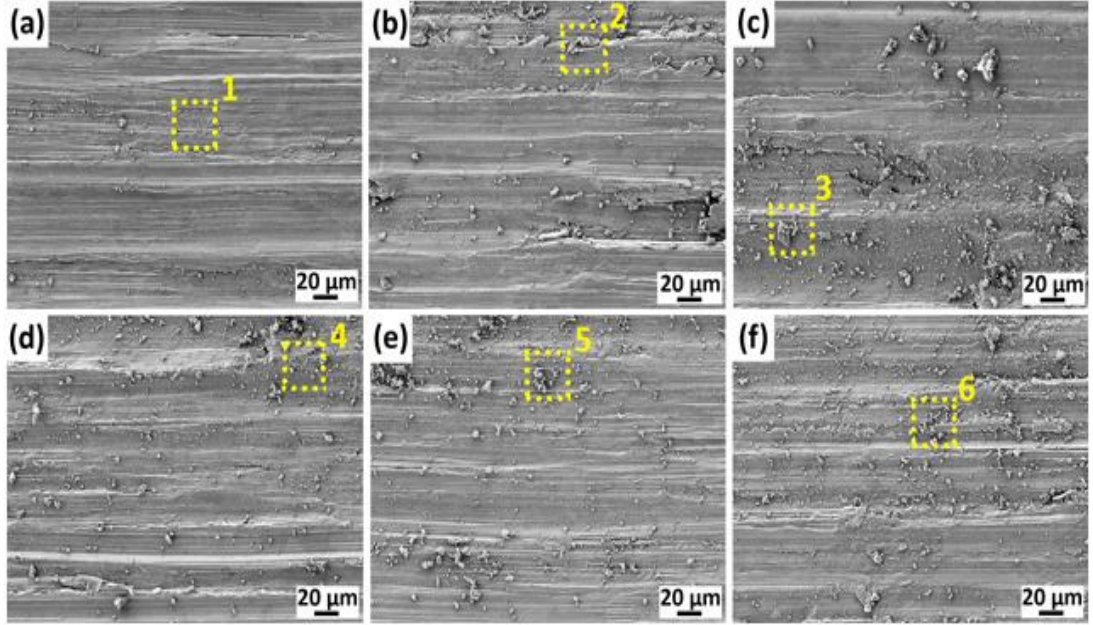
Şekil 6.6. Numunelerin spesifik aşınma hızı ve sürtünme katsayısı değerleri.



Şekil 6.7. Kaplamasız ve PEO kaplı numunelerin farklı KNT ilaveli aşınma derinliği kesitleri: (a) AZ80 alaşımı, (b) 0 KNT, (c) 05 KNT, (d) 1 KNT, (e) 2 KNT ve (f) 4 KNT.

Şekil 6.8 aşınmış yüzeylerin SEM görüntülerini göstermektedir. Bu yüzeylerde gösterilen alanların EDX element analiz sonuçları Çizelge 6.2' de verilmiştir. Tüm numuneler, kayma yönü boyunca hizalanmış bazı aşınma olukları, çizikler ve adhesiv soyulmalar sergilemiştir. Kaplamasız AZ80 altlık malzemenin aşınmış yüzeyi, PEO kaplamasının bulunmamasından dolayı düşük miktarda aşınma kalıntısı ve parça sergilemiştir. PEO kaplaması ile görülebilecek lokal ayrılma ve sert partiküllerin sürüklenmesi gibi bir durum ile karşılaşılmamıştır. Bununla birlikte, adhesiv aşınma yoğun olarak temas yüzeyinde meydana gelmiş ve karşı malzemenin daha yüksek

penetrasyonuna neden olmuştur. PEO ile işlem görmüş numunelerin üzerindeki kaplama tabakası, temas yüzeyinde neredeyse tamamen silinmiş veya hasar görmüş gibi görünmektedir. Bununla birlikte, malzemenin karşı yüzey penetrasyonu sırasında, PEO kaplı numuneler için bol miktarda aşınma kalıntısı ve parçaları gözlemlenebilir. Bu sert aşınma kalıntıları büyük olasılıkla ileri-geri hareketli aşınma testleri sırasında sürüklenmiş ve büyük boyutlu gözenekleri veya çatlakları doldurarak PEO kaplı numunelerde abrasif bir aşınma mekanizmasına neden olmuştur. Üstelik Çizelge 6.2' deki EDX analizinin sonuçlarında görülebileceği gibi, Şekil 6.8' de belirtilen alanlarda C' nin bileşimi, PEO kaplamalarındaki KNT-katılımı arttıkça sürekli bir artış sergilemiştir. Bu, PEO kaplama tabakaları üzerindeki gömülü KNT parçacıklarının aşınma testleri sırasında ortaya çıkarıldığını ve bir yağlayıcı etkisi sağlayarak aşınma derecesini hafiflettiğini göstermiştir. PEO kaplamalarındaki O bileşimi, PEO kaplamalarındaki KNT katılımı arttıkça da artmıştır. Bunun başlıca nedeni, aşınma testleri sırasında daha yüksek oksit oluşumu ve parçalanma sağlayan kaplamaların kalınlığının artmasından kaynaklanmaktadır. O içeriğindeki artışa, ileri-geri aşınma testi sırasında oksidatif aşınma mekanizmalarının oluşumu da katkıda bulunabilir.



Şekil 6.8. Kaplamasız ve PEO kaplı numunelerin farklı KNT ilaveli aşınmış yüzeylerinin SEM görüntüleri: (a) AZ80 alaşımı, (b) 0 KNT, (c) 05 KNT, (d) 1 KNT, (e) 2 KNT ve (f) 4 KNT.



Çizelge 6.2 Şekil 6.8'de gösterilen alanların EDX sonuçları.

Numune	Nokta	Kompozisyon (ağ.%)					
		Mg	O	Al	C	Si	Na
Kaplanmamış	1	81.9	11.4	6.2	0,5	-	-
0 KNT	2	58.5	34.7	3.4	0.7	2.2	0,5
05 KNT	3	59.8	31.9	3.9	1.5	2.5	0.4
1 KNT	4	47.6	41.7	5.5	2.1	2.6	0,5
2 KNT	5	40.2	47.5	4.9	3.8	2.9	0.7
4 KNT	6	36.3	49.3	5.0	5.6	3.3	0,5

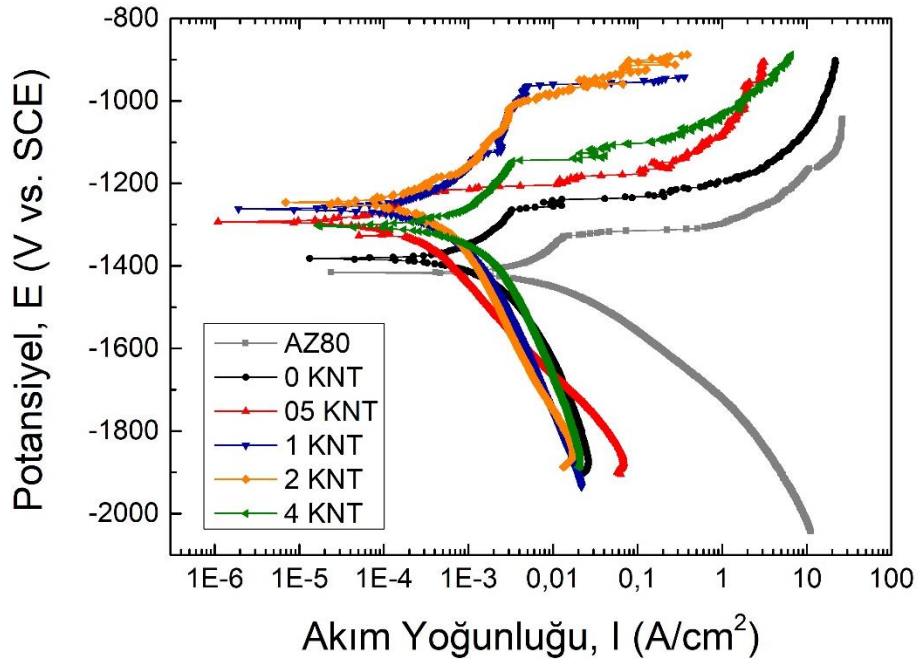
### 6.3. ELEKTROKİMYASAL KOROZYON ÖZELLİKLERİ

Şekil 6.9' da kaplamasız ve farklı KNT takviyeli PEO kaplamalı numunelerin potansiyodinamik polarizasyon eğrilerini gösterilmektedir. Eğriler Tafel ekstrapolasyon yöntemi ile analiz edilmiştir. Korozyon potansiyeli ( $E_{corr}$ ), bozulma (kırılım) potansiyeli ( $E_{bd}$ ), korozyon akımı yoğunluğu ( $i_{corr}$ ) ve polarizasyon direnci ( $R_p$ ) dahil olmak üzere elektrokimyasal parametreler Çizelge 6.3'te özetlenmiştir. Kaplamasız AZ80 altlık malzeme için anodik ve katodik eğriler, asimetrik bir davranış sergileyerek büyük bir değişiklik göstermiştir. Bu, anodik ve katodik reaksiyonların kinetiğinin birbirinden önemli ölçüde farklı olduğunu göstermektedir. Öte yandan, PEO kaplı numunelerin hesaplanan anodik ve katodik eğimleri ( $\beta_a$  ve  $\beta_c$ ) Çizelge 6.3' te gösterildiği gibi küçük farklılıklar sergilemiştir. Bu, PEO kaplı numuneler için daha simetrik bir polarizasyon eğrilerine yol açmıştır. AZ80 altlık malzeme üzerinde PEO kaplama işleminden sonra, daha pozitif  $E_{corr}$  ve  $E_{bd}$ , daha düşük  $i_{corr}$  ve daha yüksek  $R_p$  değerleri elde edilmiştir, bu da kaplama katmanının koruyucu etkisinden dolayı gelişmiş bir korozyon direncinin göstergesidir.

Şekil 6.9'da gösterildiği gibi, KNT içermeyen PEO kaplı numunenin polarizasyon eğrisi, KNT birleşiminden sonra daha pozitif potansiyel değerlerine ve daha düşük akım yoğunluklarına kayarak daha pozitif  $E_{corr}$  ve daha düşük  $i_{corr}$  değerlerine yol açmıştır. PEO kaplama solüsyonuna 0,5 g/L KNT ilavesi ile en düşük  $i_{corr}$  değeri elde edilmiş ve böylelikle en iyi korozyon direnci bu numune için bulunmuştur. Elektrolite daha fazla KNT ilavesinin  $i_{corr}$  değerlerinde hafif bir artışa neden olduğu da

görülmektedir. Yukarıda tartışıldığı gibi artan KNT ilavesi, kaplama kalınlığında önemli bir iyileşmeye yol açmıştır. Bununla birlikte, kaplanmış yüzeylerin pürüzlülüğü ve gözenek oluşumu, elektrolite KNT ilavesi 0,5 g/L' yi aştıkça kademeli olarak bir artış göstermiştir. Bu nedenle, 05 KNT numunesinin en yüksek korozyon performansı, homojen yoğun tabaka, düşük pürüzlülük ve daha az gözenekli kaplama tabakasının oluşumuna bağlanabilir ve böylece kaplama tabakası boyunca etkili bir hidrasyon engellemesi sağlanmıştır.

$E_{corr}$  ve  $E_{bd}$  değerleri ise, elektrolite sırasıyla 2 g/L ve 1 g/L KNT ilavesine kadar daha pozitif değerlere artmaya devam etmiştir ve bunların üzerinde tekrar azalmışlardır. Bu, PEO kaplamalarının soyluluğunun ve çukur korozyon direncinin, elektrolite 0,5 g/L oranından daha fazla KNT ilavesi ile de bir miktar geliştiğini göstermiştir. PEO kaplamaların bölgesel korozyon direncinin, kaplama tabakası içinde mekanik bir takviye etkisi sağlayan katkı maddelerinin dahil edilmesiyle geliştirilebileceği ve böylece kaplama adezyon kaybının verimli bir şekilde geciktirilebileceği daha önceki çalışmalarda gösterilmiştir [77,89]. Bu bakış açısına göre, mikroyapısal incelemeler sırasında gözlemlenen en büyük kaplama kalınlığına sahip olduğu için 4 KNT numunesinin en iyi çukurcuk korozyon potansiyeli direncini vermesi beklenebilir. Bununla birlikte, 4 KNT numunesinin yüzeyinde büyük bir pürüzlülük değerine sahip kaplamanın gözenekli ve dalgalı yapısı, kaplanmış partiküllerin pozitif mekanik takviyesine ve kaplama içindeki KNT' ler tarafından sağlanabilen Cl yakalama etkisini yok etmiştir [90]. Bu nedenle, korozyon koruması açısından bakıldığında, özellikle 1 g/L' nin üzerindeki yüksek KNT ilaveleri, PEO kaplamalarının korozyona karşı koruma kabiliyetinde sürekli bir bozulmaya neden olacaktır.



Şekil 6.9. Kaplamasız ve PEO kaplı numunelerin potansiyodinamik polarizasyon eğrileri.

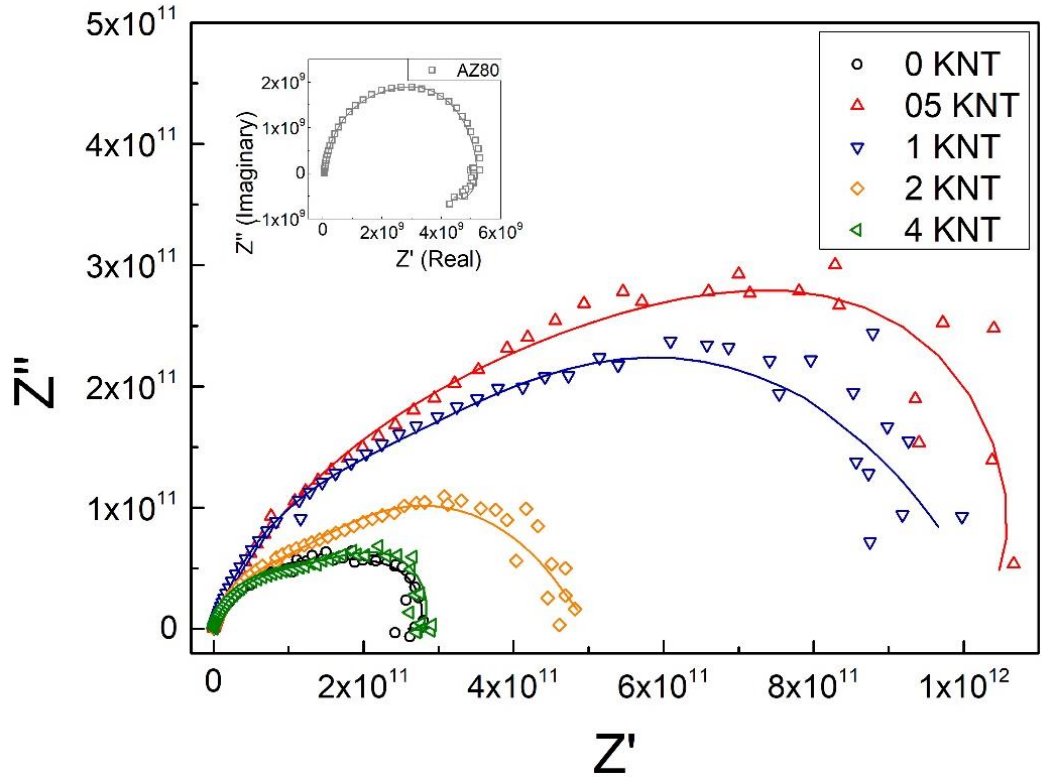
Çizelge 6.3 Kaplamasız ve PEO kaplı numunelerin Tafel analiz sonuçları.

Numune	$i_{corr}$ (A/cm <sup>2</sup> )	$E_{corr}$ (V)	$E_{bd}$ (V)	$\beta_a$ (mV)	$\beta_c$ (mV)	$R_p$ ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )
Kaplanmamış	$1.4 \times 10^{-5}$	-1.42	-1.33	871.2	160.1	$4.20 \times 10^3$
0 KNT	$2.5 \times 10^{-6}$	-1.38	-1.26	373.3	371.6	$32.9 \times 10^3$
0,5 KNT	$2.4 \times 10^{-7}$	-1.29	-1.22	363.2	229.8	$254.9 \times 10^3$
1 KNT	$5.9 \times 10^{-7}$	-1.26	-0.9	337.3	338.4	$124.5 \times 10^3$
2 KNT	$5.6 \times 10^{-7}$	-1.25	-1.01	267.3	387.6	$122.8 \times 10^3$
4 KNT	$2.5 \times 10^{-6}$	-1.30	-1.15	569.6	572.4	$49.6 \times 10^3$

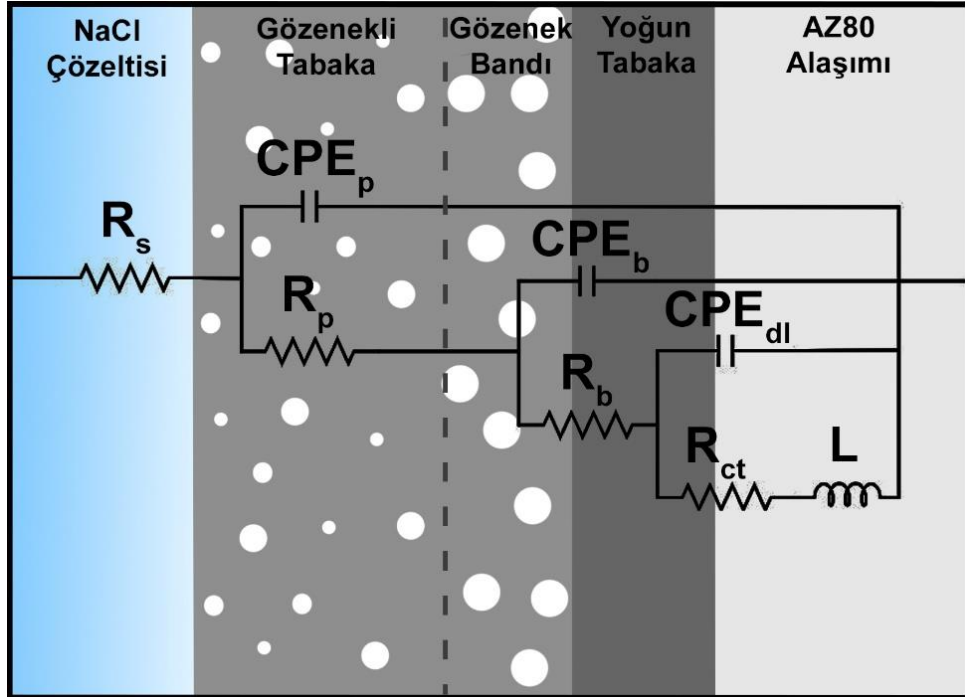
PEO kaplamalı numunelerin korozyon özelliklerini daha net açıklamak için elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) analizleri de yapılmıştır. Şekil 6.10, kaplamasız ve PEO ile kaplanmış numunelerin farklı KNT birleşimlerine sahip Nyquist çizimlerini göstermektedir. PEO kaplı numunelerin EIS spektrumları, düşük ve yüksek frekanslarda düzgün olmayan bir ark gelişimi göstermiştir. Bu, birbiriyle iç içe geçmiş iki belirsiz kapasitif döngünün ortaya çıkmasına neden olmuştur. Mevcut çalışmada bu davranışın, PEO kaplamasının yoğun iç tabakası ve gözenekli dış tabakasının varlığına karşılık geldiği düşünülmektedir. Düşük frekanslardaki kapasitif döngüler, korozyon performansını büyük ölçüde etkileyen koruyucu yüzey filmini

tanımlamaktadır [91,92]. Genel olarak ifade edilecek olursa, düşük frekanslarda kapasitif dögünün ark çapı ne kadar büyükse, kaplamanın korozyon koruması o kadar büyük olur [79]. Düşük frekanslardaki ark çapı, 05 KNT numunesi için en büyük görünmektedir ve bunu 1 KNT, 2 KNT, 4 KNT ve 0 KNT izlemektedir. Böylece PEO kaplı numunelerin artan korozyon direnci kabaca aynı sırayla da sıralanmıştır.

EIS spektrumlarının uydurulmuş (fitting) sonuçlarına dayanan eşdeğer devre modeli Şekil 6.11'de gösterilmektedir, burada  $R_s$  çözelti direncidir,  $R_p$  gözenekli katmanın direncidir,  $R_b$  yoğun iç katmanın direncidir,  $R_{ct}$  ise elektrolit ve metal arayüzeyindeki şarj transfer direncidir.  $CPE_p$ ,  $CPE_b$  ve  $CPE_{dl}$ , sırasıyla elektrolit ve metal arayüzeyindeki gözenekli katman, iç yoğun katman ve çift katman için sabit faz elementleridir [93]. Ayrıca, indüktör (L) de eşdeğer devrede kullanılmıştır, bu da metal ve kaplama arayüzündeki lokal korozyonu temsil etmektedir [94]. Eşdeğer devre parametrelerinin karşılık gelen değerleri Çizelge 6.4' de verilmiştir. 05 KNT numunesi incelenen alaşımlar arasında en yüksek  $R_p$ ,  $R_b$  ve  $R_{ct}$  değerlerini sergilemiştir. Daha fazla artış ile, elektrolit içine KNT eklenmesi, bu dirençli özelliklerde sürekli bir azalmaya yol açmıştır. PEO kaplı numunelerin toplam direnci ( $R_p + R_b + R_{ct}$ ) artan bir sırayla şu şekilde sıralanabilir: 0 KNT < 4 KNT < 2 KNT < 1 KNT < 05 KNT. Bu sonuç, potansiyodinamik test sonuçları ile uyumluluk göstermektedir. Yani, koruyucu PEO kaplama tabakasının hem dış gözenekli hem de iç yoğun tabakalar üzerindeki etkinliğinin, elektrolit içerisine 0,5 g/L' nin üzerindeki KNT ilaveleri ile bozulduğu söylenebilir. Çizelge 6.1'de sunulduğu gibi, artan genel gözeneklilik ile birlikte 0,5 g/L' lik KNT ilavelerinin üzerindeki artan pürüzlülük değerleri, agresif elektrolitin metal malzemeye nüfuz etmesini kolaylaştırmış ve direnç tepkilerinde kademeli olarak azalmaya neden olmuştur.



Şekil 6.10. Kaplamasız ve PEO kaplı numunelerin Nyquist grafikleri.



Şekil 6.11. PEO kaplı numunelerin EIS verileri için eşdeğer devre modeli.

Çizelge 6.4 PEO kaplı numuneler için EIS verilerinin uygun sonuçları.

Numune	$R_s$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$R_p$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$R_b$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$R_{ct}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$CPE_p$ ( $\Omega^{-1} \cdot \text{s}^n \cdot \text{cm}^{-2}$ )	$CPE_b$ ( $\Omega^{-1} \cdot \text{s}^n \cdot \text{cm}^{-2}$ )	$CPE_{dl}$ ( $\Omega^{-1} \cdot \text{s}^n \cdot \text{cm}^{-2}$ )	L ( $\text{H} \cdot \text{cm}^2$ )
0 KNT	112,7	$20,8 \times 10^3$	$16,4 \times 10^3$	$17,6 \times 10^3$	$840,8 \times 10^{-9}$	$1,9 \times 10^{-6}$	$12,3 \times 10^{-6}$	7,5
05 KNT	29,3	$86,5 \times 10^3$	$128,9 \times 10^3$	$124,4 \times 10^3$	$12,2 \times 10^{-9}$	$0,9 \times 10^{-6}$	$2,4 \times 10^{-6}$	9,4
1 KNT	62,4	$41,4 \times 10^3$	$109 \times 10^3$	$51,4 \times 10^3$	$459,6 \times 10^{-9}$	$3,1 \times 10^{-6}$	$24,1 \times 10^{-6}$	1,2
2 KNT	14,7	$55,9 \times 10^3$	$46,1 \times 10^3$	$21,3 \times 10^3$	$47,2 \times 10^{-9}$	$1,3 \times 10^{-6}$	$6,2 \times 10^{-6}$	12,1
4 KNT	24,3	$18,8 \times 10^3$	$17,7 \times 10^3$	$19,8 \times 10^3$	$777,4 \times 10^{-9}$	$3,1 \times 10^{-6}$	$15,4 \times 10^{-6}$	0,2

## BÖLÜM 7

### GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışma, AZ80 alaşımı üzerindeki KNT içeren PEO kaplamalarını incelemiştir. Elde edilen sonuçlar, PEO kaplamaların alt tabakaya bitişik ince ve yoğun iç tabakadan, ara tabaka olarak gözenek bandından ve gözenekli dış tabakadan oluştuğunu göstermiştir. KNT' lerin silikat bazlı elektrolite eklenmesi, büyük gözenekli şeritlere sahip kaplama tabakasının büyümesinde sürekli bir iyileşmeye neden olduğu görülmüştür. KNT' lerin PEO kaplamalarına artan şekilde dahil edilmesi, iyileştirilmiş kaplama kalınlığı, KNT' lerin yağlayıcı etkisi ve KNT partiküllerinin testler sırasında gözeneklerde tutulması nedeniyle aşınma direncinde kademeli bir artışla sonuçlanmıştır. KNT içeren PEO kaplamalarının artan korozyon direnci şöyle sıralanabilir: 0 KNT <4 KNT <2 KNT <1 KNT <05 KNT. Kaplama çözeltisine 0,5 g/L KNT ilavesinin en yüksek korozyon performansı sergilemesi, düşük pürüzlülüğe ve agresif elektrolitin metal alt tabakaya nüfuz etmesini etkili bir şekilde önleyen daha homojen gözenekli ve yoğun tabakaların oluşumuna bağlanabilir.

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar neticesinde, PEO kaplamalarına ilave edilen karbonlu partiküllerin PEO kaplama kalitesini önemli ölçüde etkilediği ve özellikle düşük oranlarda iyileştirmeler sağladığı görülmüştür. Daha sonraki çalışmalarda, özellikle KNT ilavelerinin düşük oranlarda tutulup, ek olarak farklı oksit, nitrür, karbür, borür gibi ilavelerin yapılarak hibrit bir kaplama yapısının özellikleri incelenebilir. Ayrıca bu çalışmada kullanılan altlık malzeme olan AZ80 alaşımı yerine farklı magnezyum veya alüminyum alaşımları da denenerek elde edilen sonuçlar karşılaştırılabilir.

## KAYNAKLAR

1. Song, G. L. and Atrens, A., "Corrosion Mechanisms of Magnesium Alloys", *Advanced Engineering Materials*, 1 (1): 11–33 (1999).
2. "Technology of Magnesium and Magnesium Alloys", Magnesium Technology: Metallurgy, Design Data, Applications, *Springer*, Berlin, Heidelberg, 219–430 (2006).
3. Holmberg, Kenneth, and Matthews, Allan, "Coating Tribology-Properties, Mechanisms, Techniques and Applications in Surface Engineering", *Elsevier*, 3–13, 33–121, 125, 257–307 (1994).
4. Polat, A., "2017A, 6061 ve 7039 Alüminyum Alaşımlarının Mikro Ark Oksidasyon Yüzey Kaplama Yöntemi İle Sert Seramik Kaplanması", Doktora Tezi, *Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kocaeli, (2009).
5. Nesibe Hande KALKANCI, "PLAZMA ELEKTROLİTİK OKSİDASYON TEKNOLOJİSİ UYGULANAN 6082 ALUMİNYUM ALAŞIMININ ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI", Doktora Tezi, *T.C. SAKARYA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ*, (2008).
6. Arslan, E., Totik, Y., Alasaran, A., and Demirci, E.E, "Plazma Elektrolitik Oksidasyon Yöntemi ile Alüminyum, Magnezyum ve Titanyum Alaşımlarının Yüzey Modifikasyonu: Aşınma ve Korozyon Özelliklerinin Araştırılması", *Atatürk Üniversitesi*, (2009).
7. Hussein, R. O., Zhang, P., Nie, X., Xia, Y., and Northwood, D. O., "The effect of current mode and discharge type on the corrosion resistance of plasma electrolytic oxidation (PEO) coated magnesium alloy AJ62", *Surface And Coatings Technology*, 206 (7): 1990–1997 (2011).
8. Barchiche, C.-E., Rocca, E., Juers, C., Hazan, J., and Steinmetz, J., "Corrosion resistance of plasma-anodized AZ91D magnesium alloy by electrochemical methods", *Electrochimica Acta*, 53 (2): 417–425 (2007).
9. Kazdal, H.K, "Magnezyum Alaşımları : Otomotiv Endüstrisinde Uygulaması ve Geleceği", *Marmara Araştırma Merkezi*, 3–39 (1999).
10. Gökhan ÖZER, "Termal Yöntemlerle Magnezyum Üretim Teknolojisinin Geliştirilmesi", Doktora Tezi, *Yıldız Teknik Üniversitesi*, (2013).
11. Barber, L. P., "Characterization of the Solidification Behavior and Resultant Microstructures of Magnesium-Aluminum Alloys", *Undefined*, (2004).
12. Tanverdi, A., "Magnezyum Alaşımı AZ91'in Korozyon Davranışına Katılma Hızı ile Si ve Y Katkı Elementlerinin Etkisi", Yüksek Lisans Tezi, *Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Eskişehir, (2005).



13. Akgün, M., Özger, G., and Ulaş, H. B., "Döküm Yöntemiyle Üretilmiş AZ91 Magnezyum Alaşımının İşlenebilirliğinin Yüzey Pürüzlülüğü Açısından Değerlendirilmesi", *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fen Bilimleri Dergisi*, 30 (5): 323–328 (2014).
14. HOUSH, S, MIKUCKI, B, and STEVENSON, A, "Selection and Application of Magnesium and Magnesium Alloys, ASM HANDBOOK", 10. Ed., 455–479 (1998).
15. Unal, M., Koç, E., Turen, Y., Gül, F., and Candan, E., "AZ91 MAGNEZYUM ALAŞIMININ DÖKÜM VE MEKANİK ÖZELLİKLERİNE SİLİSYUM İLAVESİNİN ETKİSİ- EFFECT OF SILICON ON CASTING AND MECHANICAL PROPERTIES OF AZ91 MAGNESIUM ALLOY", (2021).
16. Erçayhan, Y. and Saklakoğlu, N., "Magnezyum Alaşımının Metalografik ve Mekanik Özelliklerine İndiyum Elementinin Etkisi", 1(15): 11–12 (2011).
17. S Candan, H Kuşdemir, M Türkmen, E Koç, M Ünal, and E Candan, E., "AZ91 Magnezyum Alaşımının Korozyon Davranışları Üzerine Ti Elementinin Etkisi. V", 1651–1658 (2009).
18. Gözüaçık, N. K., "AZ91 MAGNEZYUM ALAŞIMININ MİKRO ARK OKSİDASYONUNDA ELEKTROLİT BİLEŞİMİNİN ETKİLERİ", Yüksek Lisans Tezi, *İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ*, İstanbul, (2012).
19. Wang, Y., Wang, Q., Ma, C., Ding, W., and Zhu, Y., "“Effects of Zn and RE Additions on the Solidification Behavior of Mg-9Al Magnesium Alloy”", *Materials Science And Engineering: A*, 342: 178–182 (2003).
20. "11. OTOMOTİV SEMPOZYUMU “KALIPÇILIK VE TASARIM”", <https://www.mmo.org.tr/etkinlik/11-otomotiv-sempozyumu-kalipcilik-ve-tasarim> (2021).
21. Kuşdemir, Halil, "AZ91 magnezyum alaşımının korozyon davranışları üzerine ilave alaşım elementlerinin etkisi / Effect of additional alloying elements on corrosion behavior of AZ91 magnesium alloy", *Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü / Teknik Eğitim Bölümü / Metal Eğitimi Ana Bilim Dalı / Malzeme Eğitimi Bilim Dalı*, Karabük, (2008).
22. Kutz, M., "Handbook of Materials Selection", *John Wiley & Sons*, 267–289 (2002).
23. Zhao, D., Wang, Z., Zuo, M., and Geng, H., "Effects of heat treatment on microstructure and mechanical properties of extruded AZ80 magnesium alloy", *Materials & Design (1980-2015)*, 56: 589–593 (2014).
24. Sener, E., "AZ91D Magnezyum Alaşımının Mikro Ark Oksidasyonu Ve Mühürleme Yöntemi İle Yüzey Özelliklerinin İyileştirilmesi", Thesis, *İstanbul Teknik Üniversitesi*, Fen Bilimleri Enstitüsü, (2014).

25. Karaahmet, O., "Magnezyum AZ91 alaşımının değişik sıcaklıklarda deformasyon kabiliyetinin incelenmesi", (2013).
26. Kacar, İ. and Öztürk, F., "MAGNEZYUM ALAŞIMLARININ ŐEKİLLENDİRİLMESİNDEKİ SON GELİŐMELER", 8 .
27. Eliezer, D., P.Uzan, and Aghion, E., "Corrosion behavior", 231–256 (2004).
28. Kiliç, D., "AZ91D MAGNEZYUM ALAŞIMININ MİKRO ARK OKSİDASYONUNDA ELEKTROLİTE KARBON NANOTÜP İLAVESİNİN YÜZEY ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ", 91 (2013).
29. Mert, F., Özdemir, A., and Karataő, Ç., "Magnezyum Alaşımlarının Basınçlı Döküm Yöntemiyle Kalıplanabilirliğinin Değerlendirilmesi", *Politeknik Dergisi*, 13 (3): 165–176 (2010).
30. Yavuz, H. G., "Mikro Ark Oksidasyon İşlemi Uygulanan Az91 Kalite Magnezyum Alaşımının Yüzey Özelliklerinin İncelenmesi", Thesis, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, (2011).
31. Günyüz, M., "Titanyum Ve Alaşımlarının Mikro Ark Oksidasyon İşlemi İle Kaplanması", Thesis, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, (2007).
32. Lewinski, N., Colvin, V., and Drezek, R., "Cytotoxicity of Nanoparticles", *Small*, 4 (1): 26–49 (2008).
33. Kocabaő, S., "Karbon Nanotüpleri Üzerinde Hidrojen Adsorpsiyonunun İncelenmesi", Doktora Tezi, *Zonguldak Karaelmas Üniversitesi*, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Zonguldak, (2006).
34. Salvétat-Delmotte, J.-P. and Rubio, A., "Mechanical properties of carbon nanotubes: a fiber digest for beginners", *Carbon*, 40 (10): 1729–1734 (2002).
35. Prasek, J., Drbohlavova, J., Chomoucka, J., Hubalek, J., Jasek, O., Adam, V., and Kizek, R., "Methods for carbon nanotubes synthesis—review", *Journal Of Materials Chemistry*, 21 (40): 15872–15884 (2011).
36. Abdullah YETİM, "Karbon nanotüpler", Yüksek Lisans Tezi, *ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ*, (2011).
37. Mutlay, İ. (Yazar) and Çiçek, B. (Tez D., "Sürekli karbon nanotüp üretimi", Thesis, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı*, (2007).
38. Tepe, A., "Nanoteknolojide Nano Ölçekteki Yapıların Yerel Olmayan Elastisite Çerçevesinde İncelenmesi", Thesis, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, (2008).
39. Özgür, I. (Yazar) and Yalçın, E. (Tez D., "NANOTÜP VE NANOTEL YAPILARININ XRD İLE KARAKTERİZASYONU", Thesis, *ANKARA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ FİZİK MÜHENDİSLİğİ ANABİLİM DALI*, (2008).

40. Bundy, F. P., "Direct Conversion of Graphite to Diamond in Static Pressure Apparatus", *The Journal Of Chemical Physics*, 38 (3): 631–643 (1963).
41. DeVries, R., "Synthesis Of Diamond Under Metastable Conditions", *Annual Review Of Materials Science*, 17: 161–187 (2003).
42. Purohit, R., Purohit, K., Rana, S., Rana, R. S., and Patel, V., "Carbon Nanotubes and Their Growth Methods", *Procedia Materials Science*, 6: 716–728 (2014).
43. Trojanowicz, M., "Analytical applications of carbon nanotubes: a review", *TrAC Trends In Analytical Chemistry*, 25 (5): 480–489 (2006).
44. Yerokhin, A., Snizhko, L., Gurevina, N., Leyland, A., Pilkington, A., and Matthews, A., "Matthews Discharge characterization in plasma electrolytic oxidation of aluminium", *Journal Of Physics D: Applied Physics*, 36: 2110 (2003).
45. Yerokhin, A. L., Nie, X., Leyland, A., Matthews, A., and Dowey, S. J., "Plasma electrolysis for surface engineering", *Surface And Coatings Technology*, 122 (2): 73–93 (1999).
46. Guo, H. F., An, M. Z., Huo, H. B., Xu, S., and Wu, L. J., "Microstructure characteristic of ceramic coatings fabricated on magnesium alloys by micro-arc oxidation in alkaline silicate solutions", *Applied Surface Science*, 252 (22): 7911–7916 (2006).
47. Luo, H., Cai, Q., He, J., and Wei, B., "Preparation and properties of composite ceramic coating containing Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on AZ91D magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation", *Current Applied Physics - CURR APPL PHYS*, 9: 1341–1346 (2009).
48. TekiN, K. C., Çakmak, E., and Malayoğlu, U., "PLAZMA ELEKTROLİTİK OKSİTLENME YÖNTEMİYLE HAFİF METALLERİN KAPLANMASI", 49(582),: 3–9 .
49. Li, L.-H., Kong, Y.-M., Kim, H.-W., Kim, Y.-W., Kim, H.-E., Heo, S.-J., and Koak, J.-Y., "Improved biological performance of Ti implants due to surface modification by micro-arc oxidation", *Biomaterials*, 25 (14): 2867–2875 (2004).
50. Li, J. F., Wan, L., and Feng, J. Y., "Study on the preparation of titania films for photocatalytic application by micro-arc oxidation", *Solar Energy Materials And Solar Cells*, 90 (15): 2449–2455 (2006).
51. Snizhko, L., Yerokhin, A., Pilkington, A., Gurevina, N., Misnyankin, D., Leyland, A., and Matthews, A., "Anodic processes in plasma electrolytic oxidation of aluminium in alkaline solutions", *Electrochimica Acta*, 49: 2085–2095 (2004).
52. SEÇKİN TOHUMCU, "Plazma elektrolitik oksidasyon yöntemiyle alüminyum alaşımlarının kaplanması", *Uludağ Üniversitesi*, Bursa, (2005).

53. Mandelli, A., Bestetti, M., Da Forno, A., Lecis, N., Trasatti, S. P., and Trueba, M., "A composite coating for corrosion protection of AM60B magnesium alloy", *Surface And Coatings Technology*, 205 (19): 4459–4465 (2011).
54. Da Forno, A. and Bestetti, M., "Effect of the electrolytic solution composition on the performance of micro-arc anodic oxidation films formed on AM60B magnesium alloy", *Surface And Coatings Technology*, 205 (6): 1783–1788 (2010).
55. Friedrich, Horst E. and Mordike, Barry L., "Magnesium Technology, Metallurgy, Design Data, Application", Springer. Ed., Berlin, (2006).
56. Özkara, İ. M., "2024 Alüminyum Alaşımının Mikro Ark Oksidasyon Yöntemiyle Kaplanması Ve Yüzey Özelliklerinin Geliştirilmesi", Thesis, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, (2009).
57. Xin, S.G., Song, L.X., Zhao, R.G., and Hu, X.F., "Composition and Thermal Properties of the Coating Mullite and Alumina", 132–136. (2006).
58. Cai, J., Cao, F., Chang, L., Zheng, J., Zhang, J., and Cao, C., "The preparation and corrosion behaviors of MAO coating on AZ91D with rare earth conversion precursor film", *Applied Surface Science*, 257 (8): 3804–3811 (2011).
59. Li, X., Liu, X., and Luan, B. L., "Corrosion and wear properties of PEO coatings formed on AM60B alloy in NaAlO<sub>2</sub> electrolytes", *Applied Surface Science*, 257 (21): 9135–9141 (2011).
60. Kalkancı, N. H., "Mikro ark oksidasyon teknolojisi ve alüminyum alaşım malzemelere uygulanması", (2004).
61. Sundararajan, G. and Rama Krishna, L., "Mechanisms underlying the formation of thick alumina coatings through the MAO coating technology", *Surface And Coatings Technology*, 167 (2): 269–277 (2003).
62. Xue, W., Deng, Z., Chen, R., and Zhang, T., "Growth regularity of ceramic coatings formed by microarc oxidation on Al–Cu–Mg alloy", *Thin Solid Films*, 372 (1): 114–117 (2000).
63. Liang, J., Hu, L., and Hao, J., "Characterization of microarc oxidation coatings formed on AM60B magnesium alloy in silicate and phosphate electrolytes", *Applied Surface Science*, 253 (10): 4490–4496 (2007).
64. Wu, D., Liu, X., Lu, K., Zhang, Y., and Wang, H., "Influence of C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub> in the electrolyte on characteristics and corrosion resistance of the microarc oxidation coatings formed on AZ91D magnesium alloy surface", *Applied Surface Science*, 255 (16): 7115–7120 (2009).
65. Bai, A. and Chen, Z.-J., "Effect of electrolyte additives on anti-corrosion ability of micro-arc oxide coatings formed on magnesium alloy AZ91D", *Surface And Coatings Technology*, 203 (14): 1956–1963 (2009).

66. Hwang, D.-Y., Shin, K.-R., Yoo, B., Park, D.-Y., Shin, D.-H., and Lee, D.-H., "Characterization of plasma electrolytic oxide formed on AZ91 Mg alloy in KMnO<sub>4</sub> electrolyte", *Transactions Of Nonferrous Metals Society Of China*, 19 (4): 829–834 (2009).
67. Hsiao, H.-Y. and Tsai, W.-T., "Characterization of anodic films formed on AZ91D magnesium alloy", *Surface And Coatings Technology*, 190 (2): 299–308 (2005).
68. Gulbrandsen, E., Taftø, J., and Olsen, A., "The passive behaviour of Mg in alkaline fluoride solutions. Electrochemical and electron microscopical investigations", *Corrosion Science*, 34 (9): 1423–1440 (1993).
69. Zhang, R. F., Xiong, G. Y., and Hu, C. Y., "Comparison of coating properties obtained by MAO on magnesium alloys in silicate and phytic acid electrolytes", *Current Applied Physics*, 10 (1): 255–259 (2010).
70. Liu, Y., Wei, Z., Yang, F., and Zhang, Z., "Environmental friendly anodizing of AZ91D magnesium alloy in alkaline borate–benzoate electrolyte", *Journal Of Alloys And Compounds*, 509 (22): 6440–6446 (2011).
71. Tang, M., Liu, H., Li, W., and Zhu, L., "Effect of zirconia sol in electrolyte on the characteristics of microarc oxidation coating on AZ91D magnesium", *Materials Letters*, 65 (3): 413–415 (2011).
72. Wang, L., Chen, L., Yan, Z., Wang, H., and Peng, J., "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 (2009).
73. Chen, H., Lv, G., Zhang, G., Pang, H., Wang, X., Lee, H., and Yang, S., "Corrosion performance of plasma electrolytic oxidized AZ31 magnesium alloy in silicate solutions with different additives", *Surface And Coatings Technology*, 205: S32–S35 (2010).
74. Bala Srinivasan, P., Liang, J., Blawert, C., Störmer, M., and Dietzel, W., "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 (2009).
75. Lv, G.-H., Chen, H., Gu, W.-C., Li, L., Niu, E.-W., Zhang, X.-H., and Yang, S.-Z., "Effects of current frequency on the structural characteristics and corrosion property of ceramic coatings formed on magnesium alloy by PEO technology", *Journal Of Materials Processing Technology*, 208 (1): 9–13 (2008).
76. Zhang, R. F., Shan, D. Y., Chen, R. S., and Han, E. H., "Effects of electric parameters on properties of anodic coatings formed on magnesium alloys", *Materials Chemistry And Physics*, 107 (2): 356–363 (2008).
77. Daavari, M., Atapour, M., Mohedano, M., Arrabal, R., Matykina, E., and Taherizadeh, A., "Biotribology and biocorrosion of MWCNTs-reinforced PEO coating on AZ31B Mg alloy", *Surfaces And Interfaces*, 22: 100850 (2021).

78. Pezzato, L., Angelini, V., Brunelli, K., Martini, C., and Dabalà, M., "Tribological and corrosion behavior of PEO coatings with graphite nanoparticles on AZ91 and AZ80 magnesium alloys", *Transactions Of Nonferrous Metals Society Of China*, 28 (2): 259–272 (2018).
79. Chen, Q., Jiang, Z., Tang, S., Dong, W., Tong, Q., and Li, W., "Influence of graphene particles on the micro-arc oxidation behaviors of 6063 aluminum alloy and the coating properties", *Applied Surface Science*, 423: 939–950 (2017).
80. Yürektürk, Y., Muhaffel, F., and Baydoğan, M., "Characterization of micro arc oxidized 6082 aluminum alloy in an electrolyte containing carbon nanotubes", *Surface And Coatings Technology*, 269: 83–90 (2015).
81. Zengin, H., "Wear and corrosion behavior of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) reinforced Al-15Mg2Si in-situ composites", *Materials Research Express*, 6 (10): 1065b8 (2019).
82. Liu, W., Liu, Y., Lin, Y., Zhang, Z., Feng, S., Talha, M., Shi, Y., and Shi, T., "Effects of graphene on structure and corrosion resistance of plasma electrolytic oxidation coatings formed on D16T Al alloy", *Applied Surface Science*, 475: 645–659 (2019).
83. Sabouri, M. and Mousavi Khoei, S. M., "Plasma electrolytic oxidation in the presence of multiwall carbon nanotubes on aluminum substrate: Morphological and corrosion studies", *Surface And Coatings Technology*, 334: 543–555 (2018).
84. Lu, X., Sah, S. P., Scharnagl, N., Störmer, M., Starykevich, M., Mohedano, M., Blawert, C., Zheludkevich, Mikhail. L., and Kainer, K. U., "Degradation behavior of PEO coating on AM50 magnesium alloy produced from electrolytes with clay particle addition", *Surface And Coatings Technology*, 269: 155–169 (2015).
85. Erdil, M. and Aydın, F., "Influence of graphene particles on the wear and corrosion performance of MAO produced AZ31 alloy", *Fullerenes, Nanotubes And Carbon Nanostructures*, 0 (0): 1–11 (2021).
86. Lu, X., Blawert, C., Huang, Y., Ovri, H., Zheludkevich, M. L., and Kainer, K. U., "Plasma electrolytic oxidation coatings on Mg alloy with addition of SiO<sub>2</sub> particles", *Electrochimica Acta*, 187: 20–33 (2016).
87. Bastwros, M. M. H., Esawi, A. M. K., and Wifi, A., "Friction and wear behavior of Al–CNT composites", *Wear*, 307 (1): 164–173 (2013).
88. Choi, H. J., Lee, S. M., and Bae, D. H., "Wear characteristic of aluminum-based composites containing multi-walled carbon nanotubes", *Wear*, 270 (1): 12–18 (2010).
89. Decup, M., Malec, D., and Bley, V., "Impact of a surface laser treatment on the dielectric strength of  $\alpha$ -alumina", *Journal Of Applied Physics*, 106 (9): 094103 (2009).

90. Dalla, P. T., Tragazikis, I. K., Exarchos, D. A., Dassios, K. G., Barkoula, N. M., and Matikas, T. E., "Effect of Carbon Nanotubes on Chloride Penetration in Cement Mortars", *Applied Sciences*, 9 (5): 1032 (2019).
91. Zengin, H., Turen, Y., Ahlatci, H., Sun, Y., and Karaoğlanli, A. C., "Influence of Sn addition on microstructure and corrosion resistance of AS21 magnesium alloy", *Transactions Of Nonferrous Metals Society Of China*, 29 (7): 1413–1423 (2019).
92. M. Liu, P. Schmutz, P.J. Uggowitzer, G. Song, and A. Atrens, "The influence of yttrium (Y) on the corrosion of Mg–Y binary alloys", 3687–3701 (2010).
93. Hussein, R. O., Northwood, D. O., and Nie, X., "The effect of processing parameters and substrate composition on the corrosion resistance of plasma electrolytic oxidation (PEO) coated magnesium alloys", *Surface And Coatings Technology*, 237: 357–368 (2013).
94. Toorani, M., Aliofkhazraei, M., Golabadi, M., and Sabour Rouh Aghdam, A., "Effect of lanthanum nitrate on the microstructure and electrochemical behavior of PEO coatings on AZ31 Mg alloy", *Journal Of Alloys And Compounds*, 719: 242–255 (2017).

## **ÖZGEÇMİŞ**

Rabia KARA ilk, orta ve lise öğrenimini Kocaeli Gebze’de, tamamladı. 2013 yılında Karabük Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliğinde öğrenime başladı. 2019 yılında Karabük Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsünde Metalurji ve Malzeme Mühendisliği anabilim dalına yüksek lisans öğrencisi olarak başladı.