

DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**MAKİNA ELEMANLARININ AŞINMA
PROBLEMLERİNİN GİDERİLMESİ İÇİN SERT
SERAMİK KAPLAMALARIN KULLANILMASI**

Alican YAPAREL

Ocak, 2015
İZMİR

MAKİNA ELEMANLARININ AŞINMA PROBLEMLERİNİN GİDERİLMESİ İÇİN SERT SERAMİK KAPLAMALARIN KULLANILMASI

Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Yüksek Lisans Tezi

Makina Mühendisliği Anabilim Dalı, Konstrüksiyon ve İmalat Programı

Alican YAPAREL

Ocak, 2015

İZMİR

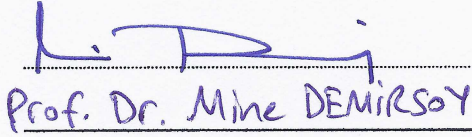
YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

ALİCAN YAPAREL, tarafından YRD. DOÇ. DR. MELİH BELEVİ yönetiminde hazırlanan “MAKİNA ELEMANLARININ AŞINMA PROBLEMLERİNİN GİDERİLMESİ İÇİN SERT SERAMİK KAPLAMALARIN KULLANILMASI” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.



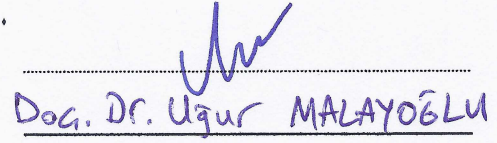
Yrd. Doç. Dr. Melih BELEVİ

Yönetici



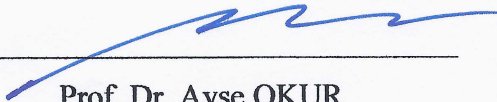
Prof. Dr. Mine DEMİRSOY

Jüri Üyesi



Doç. Dr. Uğur MALAYOĞLU

Jüri Üyesi



Prof. Dr. Ayşe OKUR

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

TEŞEKKÜR

İlk olarak, tez çalışmam boyunca bilgi ve deneyimlerini esirgemeyen ve her konuda beni destekleyen Makina Mühendisliği Bölümü Konstrüksiyon ve İmalat Anabilim Dalı öğretim üyesi danışman hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Melih BELEVİ'ye teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam süresince tüm görüşlerini benimle paylaşan, bilgi ve deneyimleriyle, ayrıca tüm laboratuvar ve ekipman olanaklarını da kullanma imkanı sağlayarak karşılaştığım problemleri çözmemi sağlayan Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi Sayın Doç. Dr. Uğur MALAYOĞLU'na teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca benden bilgi ve deneyimlerini esirgemeyip paylaşan, her konuda sabırla ve içtenlikle destek ve yardımcı olan, zamanını ayıran Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Araş. Gör. Kadir Cihan TEKİN'e de sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam için gerekli olan deneysel çalışmalarımda bana yardımcı olan başta arkadaşım ve meslektaşım, aynı zamanda Metalürji ve Malzeme Mühendisliği yüksek lisans öğrencisi Makina Müh. Anıl AYGÜN'e, tüm laboratuvar sorumlularına ve araştırma görevlisi arkadaşlarıma teşekkürü bir borç bilirim.

Son olarak, bana olan sonsuz sevgi, destek ve inançları için tüm aileme ve sevdiklerime teşekkürlerimi sunarım.

Bu yüksek lisans çalışması, Dokuz Eylül Üniversitesi Rektörlüğü Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne yazılan 2014.KB.FEN.017 numaralı “Zirkonyum Alaşımlarının Sert Seramik Kaplama ile Yüzey Modifikasyonu ve Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi” adlı proje ile desteklenmiştir.

Alican YAPAREL

MAKİNA ELEMANLARININ AŞINMA PROBLEMLERİNİN GİDERİLMESİ İÇİN SERT SERAMİK KAPLAMALARIN KULLANILMASI

ÖZ

Bu tez çalışmasında, makina elemanlarında sorunlara neden olan aşınma konusundan bahsedilmiş ve bu problemi gidermek için neler yapılabileceği üzerinde duruldu. Çözüm olarak, aşınma direncini iyileştirmek için yüzey mühendisliği yöntemlerinden biri olan plazma elektrolitik oksidasyon seramik kaplama tekniği kullanıldı. Daha sonra plazma elektrolitik oksidasyon (PEO) yöntemiyle saf zirkonyum (zirkonyum 702) üzerine, yapılan optimizasyon çalışması sonrasında karar verilen, belirli oranlarda sodyum silikat, potasyum hidroksit, borik asit içeren elektrolit çözeltisinde, farklı sürelerde 3,5, 60 ve 90 dakika olmak üzere sırasıyla yaklaşık 4, 120 ve 190 mikron kalınlığında üç farklı seramik kaplama elde edildi. Yapılan kaplamaların ilk olarak yüzey pürüzlülükleri ölçüldü. Daha sonra elde edilen kaplamaları karakterize edebilmek için taramalı elektron mikroskobu (SEM) yardımıyla kesit ve yüzey morfolojileri incelendi. Kaplamaların faz kompozisyonlarını belirleyebilmek için x-ışını kırınımı (XRD) yöntemi kullanıldı. Yapısal incelemeler ardından, kaplamaların mikro sertlik değerleri ölçüldü. Son olarak, elde edilen en ince ve en kalın PEO kaplamaların kuru ortamdaki tribolojik davranışını incelemek için alümina bilye (karşı aşındırıcı) ile pin on plate aşınma testleri yapıldı. Test sonuçlarında, PEO kaplamaların artan kaplama kalınlığıyla birlikte saf zirkonyumun aşınma direncini önemli derecede arttırdığı görülmüştür. Aşınma deneyleri sırasında PEO kaplamalar için abrazif aşınma mekanizması etkin olmuştur.

Anahtar Kelimeler: Aşınma, seramik kaplamalar, plazma elektrolitik oksidasyon, yüzey mühendisliği, zirkonyum

HARD CERAMIC COATING TO IMPROVE WEAR RESISTANCE OF MACHINE ELEMENT

ABSTRACT

In this paper, the wear phenomena that causes the problems on machine elements was mentioned and emphasized what can be done to prevent that wear problem. As a solution, one of the surface treatment method is plasma electrolytic oxidation was used to improve wear resistance. Subsequently, using plasma electrolytic oxidation (PEO), three different ceramic coating for several process time 3.5, 60, 90 minutes were produced on pure zirconium which have 4, 120, 190 microns thickness respectively in the electrolyte solution that include specified concentration of sodium silicate, potassium hydroxide boric acid which determined after optimization study. Firstly, the surface roughness of the coatings that produced was measured. Further, the surface and cross section morphology of the coatings was investigated using scanning electron microscopy (SEM) to characterize the coatings. Phase composition of PEO coatings was analyzed using X-Ray diffraction (XRD). After the structural analysis, the value of micro hardness of the coatings was measured. Lastly, The tribological behaviour of PEO coatings which are the thinnest and thickest under dry sliding conditions against alumina ball was investigated using ball-on-plate test configuration. The results indicated that the PEO coatings significantly enhanced the wear resistance of pure zirconium with increasing coating thickness. During the wear test abrasive wear mechanism was predominant for PEO coatings.

Keywords: Wear, ceramic coatings, plasma electrolytic oxidation, surface engineering, zirconium

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZ	iv
ABSTRACT.....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	x
TABLolar LİSTESİ.....	xiii
BÖLÜM BİR - GİRİŞ.....	1
BÖLÜM İKİ - AŞINMA.....	4
2.1 Aşınmanın Tanımı.....	4
BÖLÜM ÜÇ - SERAMİK MALZEMELER.....	6
3.1 Tür ve Özellikleri	6
3.2 Seramik Kaplama Teknikleri	6
BÖLÜM DÖRT - PLAZMA ELEKTROLİTİK OKSİDASYON YÖNTEMİ.....	8
4.1 Giriş.....	8
4.2 Prosesin Tarihçesi ve Gelişimi.....	10
4.3 Plazma Elektrolitik Oksidasyon Yönteminin Tercih Edilme Sebepleri.....	12
4.4 PEO İşlemi	13
4.4.1 PEO Ekipman ve Donanımı	13
4.4.2 PEO Yönteminde Kullanılan Güç Kaynakları	15

4.4.2.1 DC-PEO ve PUC-PEO	16
4.4.2.2 AC-PEO Akım Modu.....	16
4.4.2.3 PBC-PEO Akım Modu.....	19
4.5 Kaplama Oluşumu.....	20
4.5.1 PEO İşleminin Temel Prensibi.....	20
4.5.2 Akım-Voltaj Karakteristikleri	21
4.5.3 PEO İşleminde Meydana Gelen Kimyasal Reaksiyonlar	23
4.5.4 PEO Kaplamaların Büyüme Mekanizmaları.....	26
4.6 Zirkonyumun PEO Yöntemiyle Kaplanması	34
4.6.1 Neden Zirkonyum?.....	34
4.6.2 Zirkonyum ve Alaşımlarının Kullanım Alanları.....	35
4.6.3 Zirkonyumun Kaplanması ile İlgili Yapılan Çalışmalar	36
4.6.4 Literatür Taramasının Özeti	43
4.6.5 Oluşan Kaplamaların Yapısı	49
BÖLÜM BEŞ - DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	54
5.1 Amaç	54
5.2 Malzeme.....	54
5.3 PEO İşlemi ve Yapılan Hazırlıklar	55
5.3.1 Altlık Malzemenin Hazırlanması	55
5.3.2 Altlık Malzemenin X-Işını Kırınımı (XRD) Yöntemiyle Faz Analizi.....	57
5.3.3 Altlık Malzemenin Yüzey Pürüzlülüğünün Ölçülmesi	58
5.3.4 Elektrolit Sıvının Hazırlanması.....	58
5.3.5 PEO Kaplamaların Hazırlanması	60
5.4 Kaplama Kalınlığının Ölçülmesi.....	63

5.5 Kaplanmış Numunelerin Kesitlerinin Alınması.....	63
5.6 Mikroyapısal Analiz.....	64
5.6.1 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Görüntülerinin Alınması.....	64
5.6.2 X-Işını Kırınımı (XRD) Analizi.....	64
5.6.3 Yüzey Profilometrisi ve Pürüzlülüğünün Ölçümü.....	65
5.7 Kaplamaların Sertliklerinin Ölçülmesi	65
5.8 Aşınma Testi ve Ortaya Çıkan Kayıpların Hesaplanması.....	66
BÖLÜM ALTI - BULGULAR VE TARTIŞMALAR	70
6.1 Altlık Malzemenin Karakterizasyonu	70
6.2 PEO Kaplamaların Karakterizasyonu	71
6.2.1 Saf Zirkonyumun (Zr-702) PEO işleminin Voltaj-Zaman Grafiği	71
6.2.2 Yüzey Morfolojisi ve PEO Kaplamaların Yapısı.....	74
6.2.3 Kaplanmış Numunelerin Kesit SEM Analizi.....	87
6.2.4 Kaplamaların Faz Kompozisyonları	94
6.2.5 Kaplamaların Yüzey Profilometrisi ve Pürüzlülüğü	95
6.3 PEO Kaplamaların Mekanik Özellikleri	96
6.3.1 Kaplamaların Sertlik Değerleri	96
6.4 Elde Edilen Kaplamaların Tribolojik Davranışları	97
6.4.1 Pin on Plate Aşınma Testi	97
BÖLÜM YEDİ - SONUÇLAR.....	104
KAYNAKLAR	106
EKLER.....	115

EK-1: Zr-702 Malzeme Sertifikası.....	115
---------------------------------------	-----

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 4.1 PEO Ekipman ve donanımı; (a) Tipik PEO ekipmanı (1. Pencere, 2. Karıştırıcı, 3. Bağlantı kabloları, 4. Havalandırma sistemi, 5. Topraklanmış mahfaza, 6. Güç kaynağı ünitesi, 7. Çalışma parçası, 8. Soğutma sistemi, 9. Banyo, 10. Yalıtılmış taban) ve (b) Elektrolit banyosu.....	14
Şekil 4.2 PEO araştırmalarında kullanılan akım modları (dalga biçimleri).....	15
Şekil 4.3 (a) AC güç kaynağıyla yapılan PEO işleminde meydana gelen akım dağılımı, (b) PEO işleminde AC modunda çalışırken söz konusu olan anodik ve katodik yarı çevrimler.	18
Şekil 4.4 Sulu çözeltilerin elektrolizinde meydana gelen elektrot prosesleri	21
Şekil 4.5 PEO prosesinde akım-potansiyel diyagramı	23
Şekil 4.6 Alüminyumun PEO kaplama işlemi sırasında gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar	25
Şekil 4.7 Dielektrik kaplamanın kırılmasından sonra gerçekleşen proses adımları: a) kaplamanın kırılma aşaması, b) yüksek sıcaklıktaki oksidasyon bölgesinin oluşma aşaması, c) kırılmadan sonra oluşan kaplamanın bir bölümü	28
Şekil 4.8 Kaplama oluşum ve büyüme mekanizmasının şematığı	29
Şekil 4.9 PEO işleminde sabit akımda potansiyelin zamanla değişimi	33
Şekil 4.10 PEO işlem mekanizması	33
Şekil 4.11 $10A/dm^2$ 'de 1800 s işlem görmüş Zirlo altlık malzemede oluşan kaplamanın SEM görüntüsü. (a) kesitin ikincil elektron görüntüsü; (b) bariyer tabakası bölgesinin geri saçılmış (backscatter) elektron görüntüsü ve (c,d) sırasıyla orta ve dış katmanın büyütülmüş elektron görüntüsü (backscatter).....	49
Şekil 4.12 Zirkonyanın P-T faz diyagramının şematik olarak gösterilmesi	53
Şekil 5.1 Numunelerin kaplama işlemine hazırlanması	56
Şekil 5.2 Struers Labotom-5 kesme aleti	56
Şekil 5.3 Kaplanmaya hazır hale getirilmiş numuneler	57
Şekil 5.4 Rigaku X-ışını difraktometresi	57

Şekil 5.5 Optimizasyon çalışmasında elde edilen örnek kaplamalar	59
Şekil 5.6 pH-iletkenlik ölçüm cihazı.....	59
Şekil 5.7 Keronite G2 plazma elektrolitik oksidasyon sisteminin şematik gösterimi	61
Şekil 5.8 Keronite G2 PEO sistemi.....	61
Şekil 5.9 Kesit analizi için kesilmiş ve kalıba alınmış numuneler.....	64
Şekil 5.10 Ambios XP-2 yüzey profilometresi	67
Şekil 5.11 CSM marka aşınma test ünitesi.....	67
Şekil 5.12 Plint TE88 aşınma test cihazı.....	67
Şekil 5.13 Örnek aşınma izi ve hacimsel kaybın hesaplanması.....	68
Şekil 5.14 Kaymalı sürtünme testi sonrası aşınma kaybının hesabı	69
Şekil 6.1 Dağlanan saf zirkonyumun faz yapısı.....	70
Şekil 6.2 Yapılan kaplamaların V-t grafikleri; a) 3,5 dk kaplama, b) 60 dk kaplama, c) 90 dk kaplama.....	72
Şekil 6.3 3,5 dk (#15) süreyle kaplanan numunenin çeşitli oranlarda büyütülmüş yüzey SEM görüntüleri.....	74
Şekil 6.4 60 dk süreyle kaplanmış zirkonyum numunenin farklı büyütme oranlarındaki yüzey SEM görüntüleri.....	78
Şekil 6.5 90 dakikalık (#23) kaplamanın farklı büyütmelerdeki yüzey SEM görüntüleri	84
Şekil 6.6 3,5 dakikalık PEO kaplamanın çeşitli büyütme oranlarındaki kesit-SEM görüntüleri	87
Şekil 6.7 60 dakikalık kaplamanın farklı büyütme oranlarındaki kesit-SEM görüntüleri.....	90
Şekil 6.8 90 dk kaplamanın kesit SEM görüntüleri	92
Şekil 6.9 Elde edilen kaplamaların XRD analiz grafiği.....	95
Şekil 6.10 Ortalama yüzey pürüzlülük değerleri (R_a)(μm).....	96
Şekil 6.11 5 N yükte oluşan aşınma iz profillerinin karşılaştırılması	98
Şekil 6.12 Kalın kaplamada (90 dk) meydana gelen aşınma iz profillerinin karşılaştırılması.....	98
Şekil 6.13 5 N yükleme durumunda sürtünme katsayılarının değişimi	100
Şekil 6.14 Çeşitli yüklemelerde sürtünme katsayısı değişiminin karşılaştırılması ..	100

Şekil 6.15 Numune yüzeylerinde meydana gelen aşınma izleri; a) Zr-702 (5N), b) 3,5 dk kaplama (2N), c) 3,5 dk kaplama (5N), d) 90 dk kaplama (2N), e) 90 dk kaplama (5N), f) 90 dk kaplama (10N, 200m), g) 90 dk kaplama (10N,1000m), h) 90 dk kaplama (30N)..... 102

TABLÖLAR LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 4.1 Zirkonyum alaşımlarının kompozisyonları.....	36
Tablo 4.2 Zirkonyum ve alaşımları ile yapılan çalışmalar.....	45
Tablo 5.1 Zirkonyum malzemenin kimyasal kompozisyonu	55
Tablo 5.2 Zirkonyum 702 malzemenin mekanik özellikleri.....	55
Tablo 5.3 PEO kaplama işleminde kullanılan elektrolitin özelliği ve içeriği	60
Tablo 5.4 PEO işlem parametreleri.....	62
Tablo 5.5 Yapılan aşınma testleri ve kullanılan parametreler.....	68
Tablo 6.1 3,5 dk PEO kaplamanın EDS analizi sonucu.....	77
Tablo 6.2 60 dk PEO kaplamanın EDS analizi sonucu.....	83
Tablo 6.3 90 dk kaplamanın kesit EDS analiz sonuçları	94
Tablo 6.4 Aşınma testi sonuç tablosu	99

BÖLÜM BİR

GİRİŞ

Aşınma, katı yüzeylerdeki malzeme azalması, malzeme kaybı ya da bu yüzeylerin kullanılmaz hale gelmesidir. İki yüzey yük altında kayma ve/veya yuvarlanmaya maruz kaldığında sürtünme ve aşınma olaylarının meydana gelmesi kaçınılmazdır. Makina elemanları da çalışmaları sırasında pek çok aşındırıcı kuvvete maruz kaldıkları gibi meydana gelen ısı tesiri ile aşınırlar. Aşınma, makina elemanlarında enerji, malzeme ve zaman kayıplarına yol açan ve dolayısıyla ülke ekonomilerini önemli ölçüde etkileyen istenmeyen bir durumdur. Ülkelerin aşınma ve korozyondan dolayı oluşan kayıpları, milli gelirlerinin %3,5-5'ine karşılık gelmektedir. Dünya çapında yapılmış olan istatistiklere göre makina elemanlarının yaklaşık %70'inin kullanılmaz hale gelmesindeki sebebin aşınma problemi olduğu tespit edilmiştir. Aşınmayı azaltmak için ise birçok yöntem kullanılmaktadır.

Günümüz endüstrisinde kullanılan malzemeleri genel olarak metalik malzemeler, organik malzemeler, seramik malzemeler ve kompozit malzemeler şeklinde sıralayacak olursak 4 ana grup ile karşılaşırız. Bunlar arasından yakın geçmişten beri kullanılmaya başlanılan seramik ve türevlerinin makina elemanlarında kullanılması ya da makina elemanları üzerine kaplanmasının pek çok avantajı vardır (Özkan, Baba ve Ayan, 2006). Konuyla ilgili çalışmalar incelendiğinde, 1970'li yıllarda rulmanlı yataklarda silisyum nitrür (Si_3N_4) ve zirkonyum oksidin (ZrO_2) kullanımının uygun olduğunun anlaşıldığı görülmüştür. Ayrıca, aynı yıllarda korozyon ve aşınmaya maruz kalan pompalarda sinterlenmiş silisyum karbür (SiC) malzemeden oluşan kaymalı halkalar ve yataklar kullanılmıştır. Seramik malzemelerin aşınmaya ve korozyona karşı dirençli, iyi tribolojik özelliklere sahip olmalarının yanı sıra bu malzemelerin imal işlemlerinin karmaşık oluşu maliyeti arttırmakta, bununla birlikte bu malzemeler ile tasarım tecrübelerinin eksikliği nedeniyle de makina elemanlarında kullanılmalarını zorlaştırmıştır. Seramik malzemeler kullanarak istenilen özellik ve boyutlarda makina elemanları elde etmek için büyük ölçüde bilgiye ve tecrübeye (know-how) ihtiyaç duyulmaktadır ve ayrıca imalatı çok küçük proses toleransları gerekmektedir (Rende ve Hanyaloğlu, 2012).

Aşınmayı azaltıcı etkili çözümleri incelediğimizde yüzey mühendisliği yöntemleri karşımıza çıkmaktadır. Yüzey mühendisliği, malzemelerin kullanım özelliklerini iyileştirmek için geliştirilmişlerdir. Bu yöntemler;

- Sert dolgu (dolgu kaynağı),
- Dönüşüm sertleşmesi yöntemleri: Alev ile sertleştirme, yüksek frekans elektrik endüksiyon ısıtma (endüksiyon sertleştirme), lazer ışını sertleştirme ve elektron ışını sertleştirme
- Yüzey eritme yöntemleri: Lazer ve elektron ışını ile yüzey eritme,
- Termokimyasal yöntemler: Karbürizasyon, karbonitrürasyon, nitrürasyon, nitrokarbürizasyon, borlama ve krom kaplama,
- Kaplama ve anodlama yöntemi: Elektrolitik kaplama,
- Eritme Yöntemleri: Kaynak ve ısıp püskürtme,
- Buhar fazı yöntemleri: CVD ve PVD (buharlaştırma, püskürtme ve iyon kaplama) yöntemleridir (Sarı, Akay ve Kaluç, 1997).

Mühendislikte aşınma ile mücadele için iki amaç hedeflenmektedir. Birincisi malzeme yüzeyinin aşınma direncini artırmak diğeri ise, malzeme yüzeyinin sürtünme davranışını düzeltmektir (Sarı ve ark., 1997). Bu çalışma da ise malzeme yüzeyinin aşınma direncinin artırılması için kullanılan seramik kaplama tekniğı olan plazma elektrolitik oksidasyon yöntemi ele alınmıştır. Seramik kaplamalar genelde koruma kaplaması olarak, sürtünmeyi azaltıcı olarak, korozyon önleyici olarak, termal bariyer olarak, elektrik izolatörü, yarı iletken ve süper iletken olarak ve genel tokluğu ve aşınma direncini artırıcı olarak makina elemanları üzerinde kullanılmaktadır. Seramikler çeşitli teknikler kullanılarak makina elemanları üzerine kaplanabilmektedir.

Endüstrinin birçok bölümlerinde bir aparatın bir makinanın ömrü, bu sistemi meydana getiren elemanların ömrüyle belirlenir. Bakım-onarım maliyeti ve uygulanan metodun ekonomikliğı bu ömre bağılıdır. Aşınma ve korozyon başta olmak üzere deformasyon, mekanik yorulma, termoşok ve kavitasyon gibi hususlar, makina elemanlarında hasarın meydana gelmesine neden olan başlıca etkenlerdir. Bu açıdan, seramik malzemeler birçok probleme çözüm getirebilir. Şüphesiz, farklı

seramik malzemelerin özelliklerine dikkat etmek ve itinalı bir seçim yapmak önemlidir (Rende ve Hanyaloğlu, 2012).

Bu tez çalışmasında, plazma elektrolitik oksidasyon (PEO) yöntemiyle saf zirkonyum (zirkonyum 702) üzerine, yapılan optimizasyon çalışması sonrasında karar verilen, belirli oranlarda sodyum silikat, potasyum hidroksit, borik asit içeren çözelti ortamında, farklı sürelerde 3,5, 60 ve 90 dakika olmak üzere sırasıyla yaklaşık 4, 120 ve 190 mikron kalınlığında üç farklı seramik kaplama elde edildi. Yapılan kaplamaların ilk olarak yüzey pürüzlülükleri ölçüldü. Daha sonra elde edilen kaplamaları karakterize edebilmek için taramalı elektron mikroskobu (SEM) yardımıyla kesit ve yüzey morfolojileri incelendi. Kaplamaların faz kompozisyonlarını belirleyebilmek için x-ışını kırınımı (XRD) yöntemi kullanıldı. Yapısal incelemeler ardından, kaplamaların sertlik değerleri ölçüldü. Son olarak, elde edilen en ince ve en kalın PEO kaplamaların kuru ortamdaki tribolojik davranışını incelemek için alümina bilye (karşı aşındırıcı) ile pin on plate aşınma testleri yapıldı.

BÖLÜM İKİ

AŞINMA

2.1 Aşınmanın Tanımı

Temasta olan ve birbirlerine göre izafi harekette bulunan iki elemanın temas yüzeyleri arasında sürtünme ve buna bağlı olarak aşınma, sıcaklık yükselişi ile enerji kaybı meydana gelir. Bu olayların etkisini azaltmak için alınması gereken önlemlerin başında yağlama gelir. Sürtünme, aşınma, yağlama konularını ve bunlara bağlı olan olayları inceleyen bilim dalına triboloji denir. Bu noktada aşınmanın tanımına geçmeden önce sürtünme kavramından bahsetmek gerekir. Sürtünme, genel anlamda, temasta olan ve izafi hareket yapan iki cismin temas yüzeylerinin harekete veya hareket ihtimaline karşı gösterdikleri dirençtir. Birbirlerine temas eden hareketli parçalar arasında kayma, yuvarlanma veya kaymalı yuvarlanma mevcut olabilir. Böylece sürtünme kinematik bakımdan kayma, yuvarlanma veya kayma-yuvarlanma sürtünmesi şeklinde olur.

Aşınma ise, sürtünme halinde bulunan yüzeylerde malzemenin, istenilmediği halde kopup ayrılmasıdır. Bu şekilde, yüzeyler ilk şekillerini kaybederler, parçalar arasındaki boşluklar büyür ve buna bağlı olarak makinanın hassasiyeti azalır. Ayrıca parçalara etkiyen dinamik kuvvetler büyür, gürültü ve titreşimler meydana gelir, buna bağlı olarak ta verim azalır. Kısaca makina, amaçlanan fonksiyonunu normal bir şekilde yerine getiremez (Akkurt, 2005).

Literatürde aşınma mekanizması türleri genel olarak, adhezif aşınma, abrasif aşınma, yorulma aşınması, erozyon aşınması ve korozyon aşınma olarak karşımıza çıkmaktadır.

Karmaşık bir kavram olmasından dolayı aşınmanın, literatürde birçok farklı tanımı mevcuttur. 1953 yılında yayınlanan DIN 50320’de aşınma, malzeme yüzeylerinden, mekanik nedenlerle ufak parçacıkların ayrılması sonucu, arzu edilmeyen şekilde oluşan değişiklik olarak tanımlanmaktadır. 1976 yılında yeniden

düzenlenen DIN 50320'ye göre aşınma tanımı bu şekilde verilmektedir. Aşınma, katı cisim yüzey bölgesinden tribolojik zorlanma sonucu sürekli ilerleyen malzeme kaybıdır (Sarı ve ark., 1997).

BÖLÜM ÜÇ

SERAMİK MALZEMELER

3.1 Tür ve Özellikleri

Seramik malzemeler dendiğinde; geleneksel seramikler porselen ya da çömlek gibi günlük hayatımızda kullandığımız çeşitli seramikler ve endüstriyel seramikler (modern veya ileri seramikler) diye adlandırılan karbürler, nitrürler, oksitler ya da saylonlar (SiAlON) gibi oksinitrürler anlaşılmaktadır. Oksit seramikler: Alüminyum oksit (Al_2O_3), magnezyum oksit (MgO_2), zirkonyum oksit (ZrO_2) ile oksit olmayan seramikler; silisyum karbür (SiC), bor karbür (B_4C), silisyum nitrür (Si_3N_4) ve saylonlar (SiAlON) gibi seramikler endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Yüksek sertlik, ısıya dayanıklılık, iyi korozyon direnci, ısı ve elektriksel yönden yalıtkanlığı, yüksek ergime sıcaklığı, yüksek aşınma direnci gibi üstün özelliklerinden dolayı sanayide birçok probleme çözüm getirebilirler. Yukarıda bahsedilen avantajlarının yanı sıra bu malzemelerin gevrek olmaları, çekme dayanımlarının çok düşük olması dezavantajlarıdır (Rende ve Hanyaloğlu, 2012).

Seramik kaplamalara, metal ve alaşımların yüksek sıcaklık, erozyon, korozyon gibi şartlarda kullanılmak istenmesinden dolayı ihtiyaç duyulmuştur. Bu anlamda üretilen parçaların makina elemanlarının termal şoka, aşınmaya ve korozyona karşı dayanıklılığını arttırmak için kaplama teknolojisine ve yüzey mühendisliğine başvurulur. Aynı zamanda kaplama teknolojisi, ürünleri estetik ve dekoratif açıdan da iyileştirir. Günümüzde kaplamalar, modern ısı makinalarında termal bariyer olarak ısı kayıplarını azaltmak ve makinanın verimini artırmak için kullanılır (Asthana, Kumar ve Dahotre, 2006).

3.2 Seramik Kaplama Teknikleri

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

yapışma konusunda büyük problemler ortaya çıkarmaktadır. Bu problemler, kaplama-ara tabaka-metal sistemleri ve kaplama tekniklerinin geliştirilmesi ile çözülebilir. Metallerin yüzeyine seramik kaplanması için değişik yöntemler geliştirilmiş ve uygulamaya konulmuştur. Bunların bazıları:

- Kimyasal buhar çöktürme (CVD)
- Fiziksel buhar çöktürme (PVD)
- İyonla kaplama (IP)
- Sıçratma kaplama (S)
- Elektron huzme buharlaşması (EBE)
- Alevle püskürtme (FS)
- Plazma sprey tekniği (PS)
- Detonasyon tabancası tekniği (DG)
- Reaktif iyon kaplama (RIP)
- Sol jel yöntemi (SG)
- Reaktif sıçratma ile kaplama (RS)
- Sıcakta izostatik presleme ile kaplama (HIP)
- Plazma elektrolit Oksidasyon (PEO)/Mikro ark oksidasyon (MAO) (Üstel, Çelik, Soykan ve Avcı, 1995).

Metal altlık üzerine oksit esaslı film sentezlemek için kullanılan CVD ve PVD yöntemlerinde yüksek sertlik değerlerine ulaşılmış olsa da altlık ile kaplama arasındaki yapışmanın iyi olmamasından dolayı istenilen yük taşıma kapasitesine ulaşılamamaktadır. Sprey kaplama ve sol-jel'de ise problem, elde edilen kristalin olmayan kaplamaların ısı işleme tabi tutularak kristalin hale getirilmesidir. Bu işlem esnasında altlık ile kaplama arasındaki termal genleşme farkı altlık ile kaplama arasındaki yapışmayı zayıflatmaktadır. Ayrıca, ısı işlem sırasında kaplama içinde çatlaklar oluşmakta ve kaplamadan beklenen mekanik özellikleri düşürmektedir. Bahsedilen bu dezavantajlar dolayısıyla, metal altlık üzerine seramik kaplamalar üretmek için yeni tekniklere ihtiyaç duyulmuştur.

BÖLÜM DÖRT

PLAZMA ELEKTROLİTİK OKSİDASYON YÖNTEMİ

4.1 Giriş

Plazma elektrolitik oksidasyon (PEO) diğer ismiyle mikro ark oksidasyon (MAO) kaplama prosesi, son yıllarda Al, Mg, Ti gibi hafif metaller ile alaşımlarının yüzeylerinde nispeten daha yoğun ve kalın, yüksek sertlik değerinde, biyouyumluluk gösteren ve altlık malzemeye iyi derecede yapışan oksit esaslı seramik kaplama oluşturan ve altlık malzemenin yüzey özelliklerinin iyileştirilmesinde ve geliştirilmesinde yaygın bir şekilde araştırılan, çalışmalar yapılan elektrokimyasal bir kaplama tekniğidir. MAO kaplama prosesi ile elde edilen kaplamaların kaplama kalınlığı, sertliği, aşınma ve korozyon direnci gibi önemli özellikleri; elektrolit sıvının bileşimi, elektrolit sıcaklığı, kaplama süresi ve elektriksel parametrelere bağlıdır (Gençer, Tarakçı ve Cengiz, 2011; Curran, 2005).

Mikro ark oksidasyon yöntemi, plazma-kimyasal ve elektrokimyasal bir prosestir ve geleneksel anotlama işleminden yola çıkarak geliştirilmiştir. Bu proseste, alkali elektrolit sıvı içinde yüksek voltaj kıvılcımı ile parça (metal) üzerinde elektrokimyasal oksidasyon meydana gelir. Bir başka şekilde anlatacak olursak, malzeme yüzeyinde, voltaj ve akım sayesinde mikro arklama neticesinde yoğun plazma oluşturulur ve oluşan bu yoğun plazma malzemeyi oksitler. Bunun sonucunda metal yüzeyinde fiziksel olarak koruyucu bir oksit film tabakası oluşur. Oluşan oksit film tabakası da kullanılan malzemenin aşınma ve korozyon direncinin iyileşmesi ve gelişmesini sağlayarak, bileşenlerin, parçaların çalışma ömrünü uzatır. Bu yöntem özellikle, alüminyum, titanyum, niyobyum, zirkonyum, magnezyum ve onların alaşımlarının yüzey oksidasyonu ve pigmentasyonu (renklenme) açısından uygundur. İşlem görmüş parçalar, yapı, makina, taşımacılık ve nükleer enerji sektörlerinde kullanılır. Bu kaplama teknolojisi, basit, enerji tasarruflu, verimli, düşük maliyetli, yüksek film kalitesine ulaşılan, geniş bir aralıkta pigmentasyona sahip, çevreci bir teknolojidir.

Plazma elektrolitik oksidasyon (PEO) kaplama teknolojisi genel olarak magnezyum, alüminyum, titanyum vb. metaller için geliştirilmiştir. Bu yöntem, sulu elektrolit içinde dielektrik kırılma voltajının üzerinde bir değerde, altlık ve elektrolitin türüne göre aşınma ve korozyona karşı dirençli seramik kaplama üretmek için anodik oksidasyon prosesini ihtiva eder (Cheng, Matykina, Skeldon ve Thompson, 2011).

PEO (Plazma elektrolitik oksidasyon), kendine özgü özelliklere sahip kaplamalar üretebilmek için dielektrik kırılma voltajının üzerinde, sulu elektrolit ortamında, anodik oksidasyon işleminden faydalanan bir kaplama metodudur. Bahsedilen kırılma voltajı ise temelde, işlem gören altlık metalinin türüne, kullanılan elektrolit kompozisyonu ve öz direncine bağlıdır. Akım yoğunluğu ve kaplanan metalin yüzey durumu gibi diğer birçok faktörün ise kırılma voltajını kayda değer bir şekilde etkilemediği görülmüştür (Ikonopisov, Girginor ve Machkova, 1977b). Oluşan bu koşullar altında, metal yüzeyi çevresinde meydana gelen kısa ömürlü mikro deşarjlardan (yük boşalmaları) kaynaklanan bölgesel ısı ve basınç artışı gözlenir ve bu durum da oksit oluşumunu kolaylaştırarak, oksit tabakasının hacminin hızlı bir şekilde artmasını sağlar.

Galvanostatik DC akımda oksit tabakası büyürken, film kalınlığı da kritik bir değere ulaşıncaya kadar artar. Bu aşamada, oksit tabakasında elektrolitik kırılma (electrolytic breakdown) olarak bilinen bir parçalanma meydana gelir. Bu süreç de, oksit büyüme hızında azalma, oksit filmde meydana gelen yıkım ve yapım süreçlerinden dolayı voltaj değerlerinde gözlenen dalgalanmalar ve de altlığın yüzeyinde oluşan görünür kıvılcımlar ile nitelendirilir. (Yerokhin, Nie, Leyland, Matthews ve Dowey, 1999; Pauporte, Finne, Kahn-Harari ve Lincot, 2005; Yerokhin ve ark., 2003)

4.2 Prosesin Tarihçesi ve Gelişimi

Elektroliz prosesinde yük boşalımı (deşarj), tarihte ilk kez 1844 yılında Fizeau ve Foucault tarafından gözlenmiştir. Bu gözlemlerinde suyun elektrolizi sırasında elektrot yüzeylerinde ısıldamanın olduğunu rapor etmişlerdir. Bu da muhtemelen hidrojen kabarcıkları içinde ark boşalmasının sonucudur (Curran, 2005). 1878 yılında, metallerin anotlaması sırasında benzer birdeşarj (boşalma) olayını rapor eden ilk kişi Sluginov olmuştur.

Bu olgunun elektroliz araştırmasının çok başında gözlenmiş olmasına rağmen, bu etkinin kontrol altına alınması konusunda herhangi bir deneme veya çalışma yapılmamıştır. Aslında “kıvılcımlama (ark) olayı” ile ilgili ilk kapsamlı çalışma, alüminyumun anotlaması prosesinde gözlenerek, 1932 yılında Gunterschultze ve Betz tarafından yayınlanmıştır. Ama bu çalışmada, meydana gelen elektriksel boşalmanın, kaplamanın özelliklerine zarar verici bir unsur olduğu ve bundan kaçınılması gerektiği sonucuna varılmıştır (Gunterschultze ve Betz, 1937).

Gunterschultze ve Betz’in konuyla ilgili ilk olarak alüminyumdan bahsetmiş olmasına rağmen, anotlama sırasında oluşan kıvılcımlama daha sonra magnezyumun “anotlama kıvılcımı” olarak kabul görmüştür (Evangelides, 1951). Bunun üzerine 1955 yılında da Henry A. Evangelides tarafından, magnezyum ve alaşımlarının elektrolitik kaplanması işlemine patent başvurusu yapılmıştır (Evangelides, 1955).

Daha sonra HAE prosesi ve benzer bir proses olan DOW 17 (Herbert Henry Dow) prosesi magnezyumun anotlama işleminde en çok kabul gören iki yaklaşım olmuştur (Dow, 1891). Bu çalışmalarda, yoğun kıvılcımlama neticesinde malzeme yüzeylerinde sinterlenmiş seramiğe benzer, kısmen camlaşmış bir yapıda kalın tortuların (birikinti) olduğu görülmüştür. Bununla birlikte, oluşan filmin bir hayli gözenekli, çok sayıda küresel gaz kabarcıkları içeren ve malzemenin mekanik özelliklerine zarar veren yapıda olduğu anlaşılmıştır.

Plazma elektrolitik oksidasyon (PEO) uygulamasının bir başka eski örneği de 1958 yılında McNeill ve Nordbloom tarafından yapılan kadmiyum niyobat sentezidir (McNeill ve Nordbloom, 1958). Onlar da kıvılcım boşalımını (deşarj), sulu potasyum niyobat elektrolit sıvısı içinde, kadmiyum anot üzerinde $Cd_2Nb_2O_7$ (Kadmiyum Niyobat) sentezlemek için kullanmışlardır. Bu çalışmada, elektrolit bileşenlerinin (oksijen dışındaki), oluşan oksit filmin yapısını ve özelliklerini değiştirmek için filmin yapısına katıldığı rapor edilmiş ve bu yorum çok geçmeden magnezyumun kıvılcım (ark) anotlamasına (spark anodising) uygulanmıştır. Magnezyumda alüminat ve silikat çözeltilerinde kıvılcım anotlaması sonucunda oluşan film tabakasının sırasıyla kristalize MgO veya $MgAl_2O_4$ ya da Mg_2SiO_4 karışımından meydana geldiği bulunmuştur. McNeill ve Gruss akabinde 1966 yılında “Anodic spark reaction processes and reactions” adında geniş kapsamlı patent almışlardır (McNeill ve Gruss, 1966).

Akabinde bu proste kayda değer gelişmelerin ve ilerlemelerin gerçekleşmesi 1970 ve 1980’lerde Sovyet Sosyalist Cumhuriyetler Birliği (Union of Soviet Socialist Republics (USSR)) tarafından üstlenilmiştir. Araştırmacılar özellikle, alüminyumun geleneksel anotlaması prosesinin geliştirilmesi adına, PEO yönteminin potansiyel faydaları üzerinde ayrıntılı olarak durmuşlardır. Araştırmacılar, belli koşullar altında, oksit tabakasının daha hızlı oluşabilmesi içindeşarj (yük boşalması) mekanizması oluşumunun sağlanarak, sonuçta daha sert bir oksit film tabakası elde edilebileceğini rapor etmişlerdir. Gradovsky, 1974 yılında USSR’de ilk patent başvurusunu “Method of coating metals using anodic discharges” adında gerçekleştirmiştir. Aynı zamanlarda, Illinois Üniversitesi’nden Van ve arkadaşları “Mechanism of Anodic Spark Deposition” adında ilk çalışmayı yayınlamışlardır (Van, Brown ve Wirtz, 1977).

1982 yılında, Markov ve arkadaşları “AC and pulsed bipolar processes for the production of hard oxide ceramic coatings on Al” adlı patenti belgelemişlerdir. Rusların bu araştırmayı yayınlaması, sert anotlamayla yarışan bu yöntemin gelişmesinde dönüm noktası olmayı başarmıştır. Bundan sonra bu işlemin potansiyel faydalarının farkına varılmış ve pazarda yõteme olan ticari ilgi artmıştır. Daha sonra

bu teknik gelişerek “mikro ark oksidasyon (micro-arc oxidation)” olarak isimlendirilmiştir. (Curran, 2005).

1980’lerde Rusya’da Snezhko, Markov, Fyedorov, Gordinenko ve arkadaşları, çeşitli metallerin yüzeylerinde oksit tabaka oluşturarak, bundan faydalanma imkânı üzerinde detaylı olarak çalışmışlardır. Almanya’da ise Kurze ve arkadaşları tarafından bu kaplama yönteminin endüstriyel uygulamaları başlatılmıştır. Bu konudaki çalışmalara aynı zamanlarda Amerika ve Çin’den de araştırmacılar dahil olmuştur. Bu işlemin fenomolojisi hakkında oldukça kıt bilgilere sahip olunmasından dolayı, konunun ne olduğunu açıklayan çalışmaların birçoğunda, kimi zaman anlaşılmayan, farklı (fiziksel doğrulamanın her zaman sağlanmaması) terminolojiler kullanılarak, aslında aynı tekniklerden bahsedilmiştir. Bunlar: “micro-plasma oxidation”, “anode spark electrolysis”, “plasma electrolytic anode treatment”, “anodischen oxidation unter funkenentladung” (anode oxidation under spark discharge) gibi isimlendirmeler, günümüzdeki kullanımıyla “plasma electrolytic oxidation (PEO)” yönteminin tipik açıklama örnekleridir (Yerokhin, Nie, Leyland, Matthews ve Dowey,1999).

Bu gelişmelere paralel olarak, Lazarenko ve iş arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, sıvı elektrolit içinde gerçekleşen yüzey deşarjının, (yük boşalması) ısıtıcı efekti incelenmiş ve bu etkiden metallerin ısıl işleminde yararlanılmıştır. Yine başka bir çalışmada ise Duradzhy ve arkadaşları, plazma elektrolitik ısınma sırasında gerçekleşen, termal difüzyon etkisini araştırmışlardır (Yerokhin ve ark., 1999).

4.3 Plazma Elektrolitik Oksidasyon Yönteminin Tercih Edilme Sebepleri

PEO tekniği birçok avantaja sahiptir: (i) Geniş yelpazede kaplama özellikleri, aşınma direnci, korozyon direnci ve diğer fonksiyonel özellikler (örneğin, termo-optik, dielektrik, termal bariyer gibi); (ii) Altlık malzemenin mekanik özelliklerinde herhangi bir kötüleşme, gerileme meydana gelmez. Çünkü proseste ihmal edilebilir seviyede ısı girişi söz konusudur; (iii) Altlık ile kaplama arasında yüksek metalürjik yapışma mukavemeti oluşmaktadır; (iv) Karışık şekilli geometrilere ve büyük

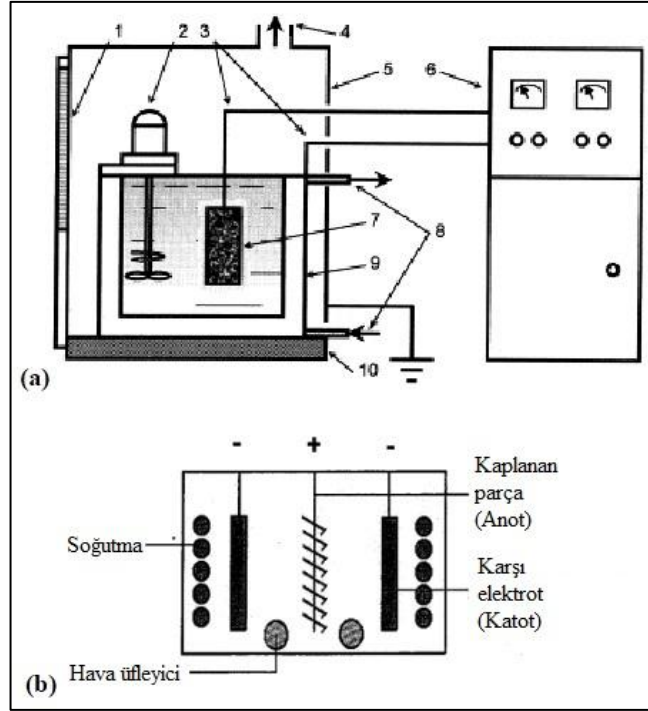
boyutlara sahip parçalarla çalışma imkânına sahip olunması; (v) Proses ekipmanının basit ve kullanımının kolay oluşu; (vi) Düşük maliyet; (vii) Çevre dostu bir yöntem oluşu (Patel ve Saka, 2001).

4.4 PEO İşlemi

4.4.1 PEO Ekipman ve Donanımı

Plazma elektrolitik oksidasyon (PEO) ya da mikro-ark oksidasyon (MAO) geleneksel anotlama prosesinin gelişmesiyle ortaya çıkmıştır. Böylelikle, PEO’da proses ekipman ve donanımı, daha yüksek voltajlara çıkabilecek güç kaynağı dışında klasik anotlamada kullanılanla oldukça benzerlikler göstermektedir. Şekil 4.1’de tipik bir PEO yüzey işlem cihazı gösterilmiştir.

PEO cihazı elektrolit banyosu ve yüksek güçte elektrik kaynağından meydana gelmektedir. Elektrolit banyosu, genellikle dielektrik bir tabana oturtulmuş su soğutmalı bir tekneden oluşmaktadır. Etrafı ise yalıtılmış akım beslemesine sahip topraklanmış çelik çerçeve ile çevrilmiştir. Ayrıca prosesin gözlenmesi amacıyla da bir pencere bulunmaktadır. Paslanmaz çelik plaka karşı elektrot olarak çalışması için elektrolit içine daldırılmıştır.



Şekil 4.1 PEO Ekipman ve donanımı; (a) Tipik PEO ekipmanı (1. Pencere, 2. Karıştırıcı, 3. Bağlantı kabloları, 4. Havalandırma sistemi, 5. Topraklanmış mahfaza, 6. Güç kaynağı ünitesi, 7. Çalışma parçası, 8. Soğutma sistemi, 9. Banyo, 10. Yalıtılmış taban) ve (b) Elektrolit banyosu (Yerokhin ve ark.,1999)

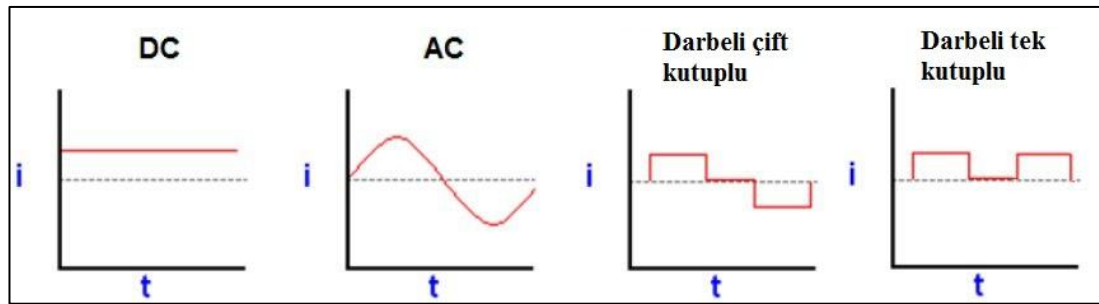
PEO işleminde, kaplanacak parçalar kutuplardan biri olacak şekilde, elektrolit sıvı içine daldırılır. Karşı kutup olarak ise, tankın iç kısmına takılan paslanmaz çelik plakalar kullanılır. Kaplamalar, elektrolit sıvı ortamında (asit veya alkalın), yüksek voltaj ve akım sağlayabilen özel tasarlanmış güç kaynakları kullanılarak elde edilir. Kıvılcım deşarj (yük boşalması) olayı, uygulanan yüksek voltaj tarafından tetiklenir ve bu da o noktada yüksek sıcaklık ve yüksek basıncın oluşmasına neden olur. Bu ortam koşulları altında meydana gelen kaplama sadece altlık malzemenin oksidinden ibaret değildir. Yani, kullanılan elektrolit sıvının yapısında bulunan bileşenler dolayısıyla daha karmaşık yapıda oksit kaplama söz konusudur.

PEO işleminde farklı tipte güç kaynakları kullanılabilir. Uygulanan elektriksel rejime bağlı olarak, bunlar: DC kaynakları, darbeli (pulsed) DC kaynakları, dengesiz, karşılıksız (unbalanced) AC kaynakları ve farklı kutuplu (heteropolar pulsed) akım kaynaklarıdır (Yerokhin ve ark.,1999).

4.4.2 PEO Yönteminde Kullanılan Güç Kaynakları

PEO kaplamanın oluşumunu ve mikro yapısını, hem içsel faktörler (elektrolit kompozisyonu ve pH) hem de dışsal faktörler (güç kaynağı tipi, elektriksel parametreler ve elektrolit sıcaklığı) etkiler. Kaplama işleminde kullanılan elektriksel parametreler ve elektrolitin kompozisyonu ve derişimi, proses sonunda özel faz bileşenleri ve mikro yapı ile beraber istenilen kaplamanın elde edilmesinde kritik rol oynarlar.

Liang (2013), doktora çalışmasında PEO kaplamaları üretmek için kullanılan dört tane akım modu karşılaştırılmış. Bunlar: direkt akım (DC), alternatif akım (AC), darbeli çift kutuplu (pulse bipolar current-PBC) ve darbeli tek kutuplu akım (pulse unipolar current-PUC) akımdır (Şekil 4.2).



Şekil 4.2 PEO araştırmalarında kullanılan akım modları (dalga biçimleri) (Liang, 2013)

Plazma elektrolitik oksidasyon işlemi, elektriksel, kimyasal ve elektrokimyasal süreçleri içeren, ısı ve kütle transferinin olduğu bir prosestir. Bu yöntemin verimliliği, metal hidroksit ve hidrojen peroksit oluşumu, anodik gazın açığa çıkması, elektrolitin ısınması ve buharlaşması gibi sebepler neticesinde yaklaşık olarak %20-30 civarlarındadır (Yerokhin, Leyland ve Matthews, 2002). PEO işleminde söz konusu olan reaksiyonları hem nicelik hem de nitelik olarak değerlendirebilmek için, proses kontrolünü yeterli bir şekilde sağlamak ve güç kaynağının akım modunun etkisini hesaba katmak göz önüne alınması gereken unsurlardır.

4.4.2.1 DC-PEO ve PUC-PEO

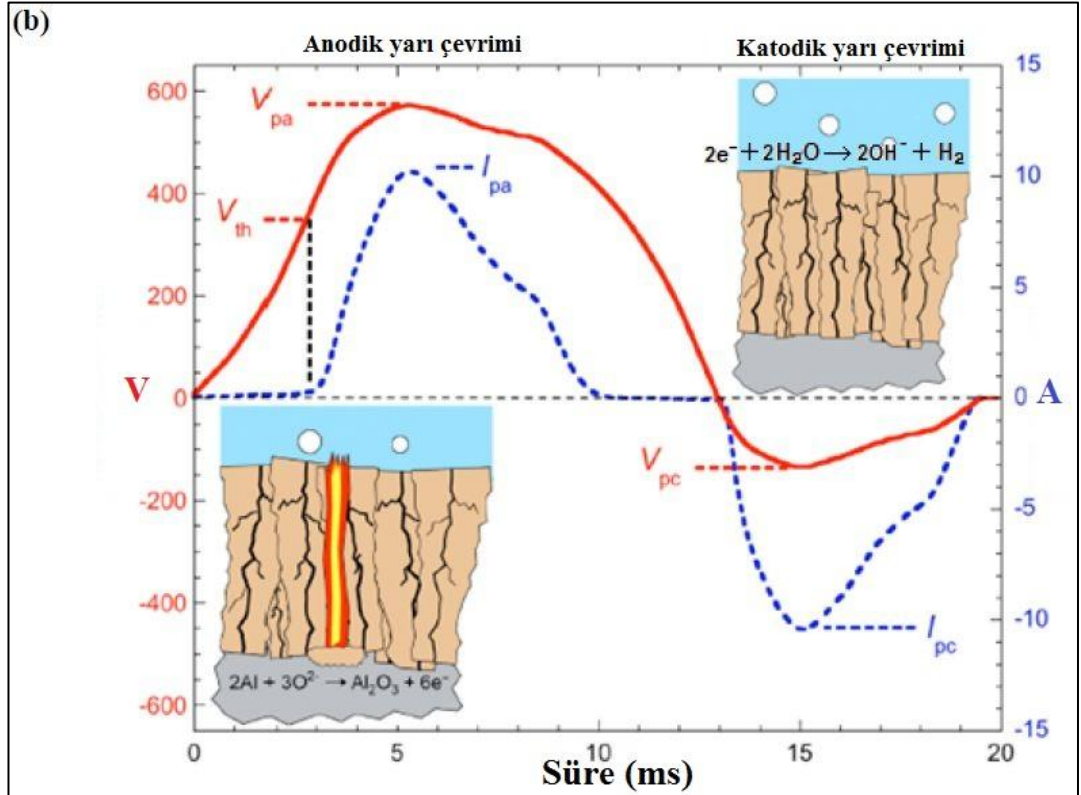
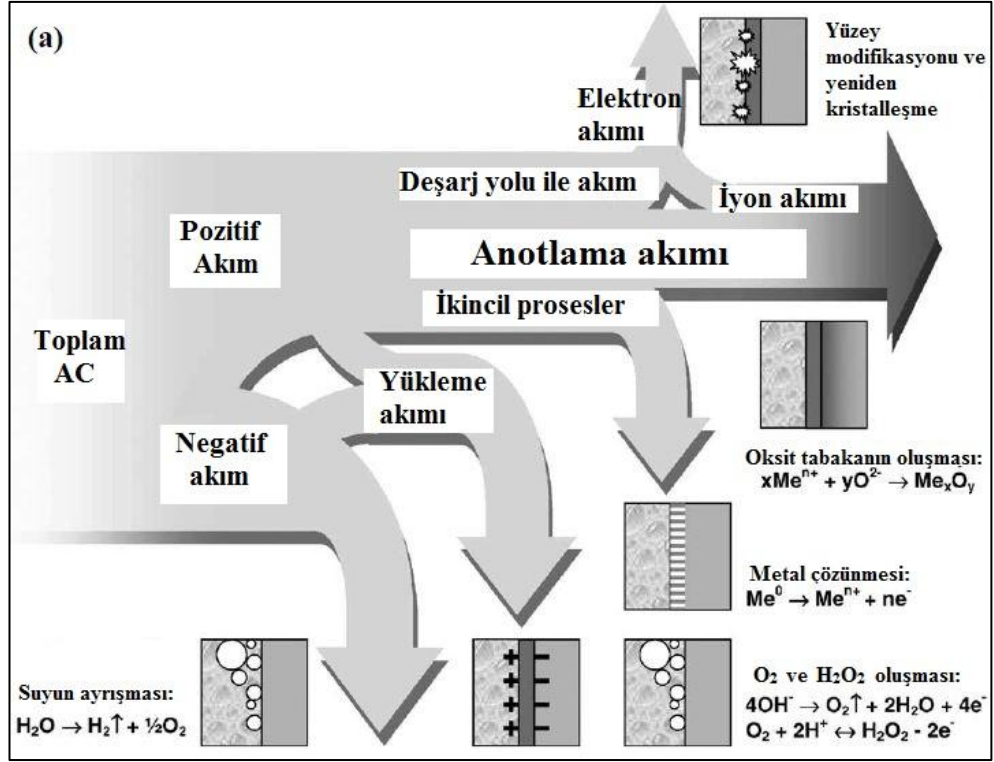
DC-PEO tip akım modunda PEO kaplamalar üretmek için en basit güç kaynağı kullanılır. Bu akım tipi, sadece homojen alaşım altlıklar ve ince kaplamalarda tercih edilir ve prosesin kontrol edilebilirliği kısıtlıdır (Yerokhin ve ark., 1999). Her ne kadar oluşan kaplamanın yapısı kaba ve gözenekli ise de kaplama büyüme hızı genelde 1-2 $\mu\text{m}/\text{dk}$ civarlarındadır. Bu hususta, örneğin DC akım modunda, 60 dakika boyunca, pirofosfat çözeltide, zirkaloy-4 altlık malzeme üzerinde oluşturulan kaplamanın sertliğinin, altlık malzemenin sertlik değeri olan HV180,8'den HV288,7 civarlarına kadar arttığı gözlemlenmiştir. Oluşan kaplamanın büyüme hızı da 2,1 $\mu\text{m}/\text{dk}$ olarak rapor edilmiştir (Cheng ve Wu, 2012).

Yerokhin ve ark. (1999), PUC (pulse unipolar current) akım modunun, prosesin kesilmesini (yarıda kesme vb.) ve böylece deşarj süresini kontrol etme olanağı verdiğini bildirmiştir. DC mod ile kıyaslandığında, oluşturulan kaplamanın içeriğinin ve yapısının farklı olduğu görülmektedir. Bununla birlikte, istenilen akım yoğunluğuna ulaşmak için yüksek voltajlara (1000 V ve üzeri) çıkılması gerekebilir. Fakat bu voltaj değerlerinde, kaplamada termal kırılma gibi yıkıcı etkiler gözlenebilmektedir.

4.4.2.2 AC-PEO Akım Modu

Yerokhin, Nie, Leyland ve Matthews (2000), AC akım modunun negatif yarı çevrimi (negative half-cycle) boyunca bazı oksit bileşiklerinin çözünmesi ve kısmi indirgenmesi imkânı nedeniyle yüzeyde daha şiddetli ve üniform kıvılcımlama meydana getirebileceğini bildirmiştir. Bu durum da yüzeyde rutil (titanyum dioksit) fazının oluşmasına katkıda bulunur. Xin, Song, Zhao ve Hu (2006), AC akım modunda elde edilen PEO kaplamaların daha az oranda $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ fazını içerdiğini, fakat üretilen kaplamaların DC modla üretilenlere göre korozyon dirençlerinin daha yüksek olduğunu gözlemlemişlerdir. Çünkü bu akım modunda mikro çatlak oluşumu daha az meydana gelmiştir. AC modu ile yapılan çalışmalarda daha kalın kaplamalar elde edilebilmiş, kaplamaların sertlikleri artmış, altlık malzemeye yapışması

iyileşmiştir (Wu ve Lu, 2002). Aşınma, korozyon ve termal şok direnci gibi yüzey özellikleri gelişmiştir (Nie ve ark., 1999; Yerokhin, Voevodin, Lyubimov, Zabinski ve Donley, 1998). Yerokhin ve ark. (2002), AC ile yapılan kaplama işlemi boyunca meydana gelen akım dağılımını Şekil 4.3(a)'da gösterilen şematik diyagramla ifade etmiştir. Şekil 4.3(b)'de ise, AC modunda söz konusu olan PEO mekanizması resmedilmiştir.



Şekil 4.3 (a) AC güç kaynağıyla yapılan PEO işleminde meydana gelen akım dağılımı, (b) PEO işleminde AC modunda çalışırken söz konusu olan anodik ve katodik yarı çevrimler (Yerokhin, Leyland ve Matthews, 2002).

4.4.2.3 PBC-PEO Akım Modu

AC ile gerçekleştirilen PEO işleminin ortaya çıkardığı kaplama büyüme hızının düşük oluşu, oldukça kalın, gözenekli dış katmanın oluşumu (bu katmanın işlem sonunda temizlenmesi gerekir) ve düşük enerji verimliliği gibi dezavantajlara neden olmaktadır. Yerokhin ve ark. (2005), bu dezavantajların üstesinden gelebilmek için, PBC (pulsed bipolar current) akım modunun yararlı olabileceği konusunda çalışmalar yapmışlardır. Bu çalışmalarda, akım darbe frekansının hem kaplama büyüme kinetiği hem de prosesin enerji verimliliği açısından etkisi araştırılmıştır. 1-3 kHz frekans aralığında yapılan çalışmanın sonunda elde edilen sonuçta, geleneksel 50 Hz AC akım modunda elde edilen kaplamalar ile kıyaslandığında, oluşan gözenekli dış katmanın, toplam kaplama kalınlığındaki hacimsel oranın %20-25 seviyelerinden %10-15 seviyelerine indiği gözlemlenmiş, ayrıca kaplama büyüme hızının da 3,2 $\mu\text{m/dk}$ kadar yükseldiği anlaşılmıştır. Mécuson ve ark. (2007), çalışmasında PBC akım modunu, farklı negatif pozitif yük oranlarıyla beraber kullanmışlardır. Çalışmada, negatif yükün pozitif yükten daha fazla uygulandığı zaman oluşan mikro deşarjların şiddetinin PEO işleminin ileriki aşamalarında azaldığı video kamera yardımıyla gözlenmiş ve daha yumuşak kıvılcımlamanın (softer sparking) oluştuğu sonucuna varılmıştır.

PBC akım modu, darbe (pulse) süresi, genliği, hem negatif hem de pozitif kutuplama çevrimi gibi ana darbe parametreleri üzerinde bağımsız kontrole izin veren gelişmiş güç kaynaklarına ihtiyaç duymaktadır (Yerokhin ve ark., 2005). Bu akım modu, daha iyi proses kontrolü elde etme açısından diğerlerine nazaran daha uygun bir seçenektir. Ayrıca, konuyla ilgili birtakım çalışmalar, darbe frekansının kaplama büyüme hızını ve spesifik enerji tüketimini etkileyebileceğini, farklı tür altlıklar ve elektrolitler için optimum frekans aralıklarının mevcut olduğunu göstermektedir (Jin ve ark., 2006; Dehnavi, Luan, Shoesmith, Li ve Rohani, 2013; Srinivasan ve ark., 2010).

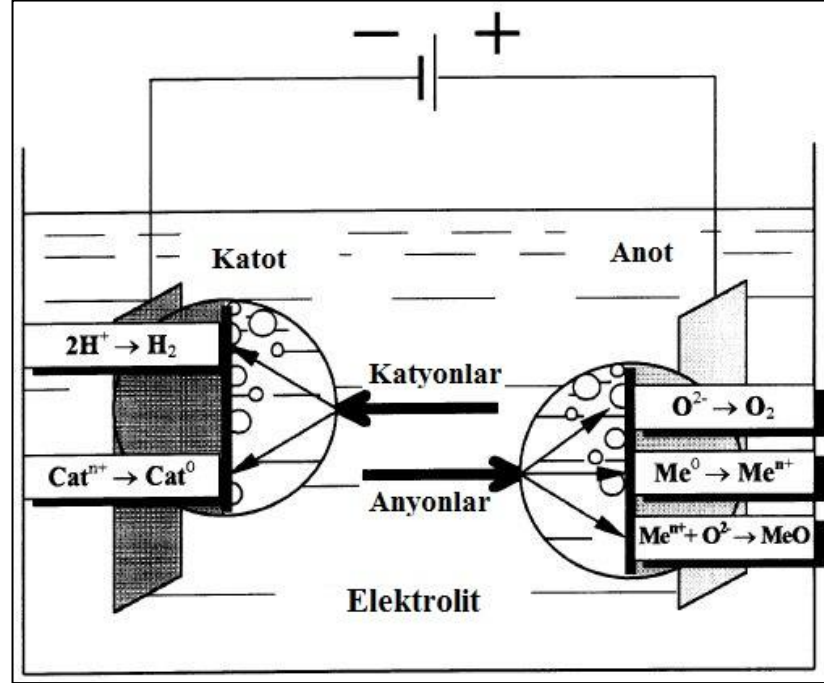
4.5 Kaplama Oluşumu

4.5.1 PEO İşleminin Temel Prensibi

Plazma elektrolitik oksidasyon işlemi kıvılcım deşarj olayının (spark discharge phenomena) gelişimi ile gündeme gelmiştir. Kıvılcım deşarj olayının temeline odaklanırsak konuyla ilgili araştırmacıların öngördüğü bir takım mikro-oksidasyon mekanizma modelleri ile karşılaşırız. Bu hususta Vijh (1971), “Electronic Avalanche” ifadesini kullanmış. Ikonopisov, Girginov ve Machkova (1977a, 1977b), “Electronic tunnelling effect” olarak açıklamış. Krysmann, Kurze, Districh ve Schneider (1971), “oxide film discharge centre” ve Yerokhin ve ark. (2003), ise “contact glow discharge electrolysis” modelini önermiştir. Yine de, deşarj (yük boşalması) ve kaplama oluşma mekanizması konusu, deneysel kanıtların yetersizliği, anlık olarak meydana gelen deşarjın yakalanma zorluğu, bilhassa deşarj bölgelerinde meydana gelen yerel fiziksel ve kimyasal süreçler dolayısıyla hala tartışmaya açık bir durumdadır. Yerokhin ve ark. (1999), yaptığı çalışmada kaplama oluşum mekanizmasını kimya bilimi açısından ele alarak fikirlerini öne sürmüştür.

Yerokhin ve ark. (1999), Şekil 4.4’te gösterildiği üzere sulu çözeltilerin elektrolizinin birtakım elektrot prosesleri ile gerçekleştiğinden bahsetmişlerdir. Bu hususta, anodik yüzeyde gaz halindeki oksijenin serbest kalması ve/veya metal oksidasyonu olayları meydana gelir. Oksidasyon işlemi elektrolitin metal ile olan kimyasal aktivitesine bağlı olarak ya yüzeyin çözünmesine ya da yüzeyde oksit filmin oluşmasına neden olur. Ayrıca katodik yüzeyde de gaz halindeki hidrojenin serbest kalması ve/veya katyon indirgenmesi söz konusudur. Geleneksel elektrolitik prosesler irdelendiğinde, elektrot prosesleri basitleştirilmiş model çerçevesinde ele alınır ve elektrot-elektrolit ara yüzeyi iki fazlı sistem (metal-elektrolit veya oksit-elektrolit çifti) ile temsil edilebilir. Aynı zamanda proseste meydana gelen ürünler (örneğin gazın serbest kalması) ise ya ihmal edilir ya da özel düzeltme faktörü olarak hesaba katılır. (Örneğin, “current yield” ya da “electrode shielding” katsayıları) Tabi bu basitleştirme her zaman mazur görülemez. Kesin koşullar altında, işlemde elde

edilen sonuçlar, her durumda elektrot ve/veya onun yüzey tabakasını çevreleyen gaz halindeki ortamda meydana gelen proseslerden önemli bir şekilde etkilenir.



Şekil 4.4 Sulu çözeltilerin elektrolizinde meydana gelen elektrot prosesleri (Yerokhin ve ark. (1999)

4.5.2 Akım-Voltaj Karakteristikleri

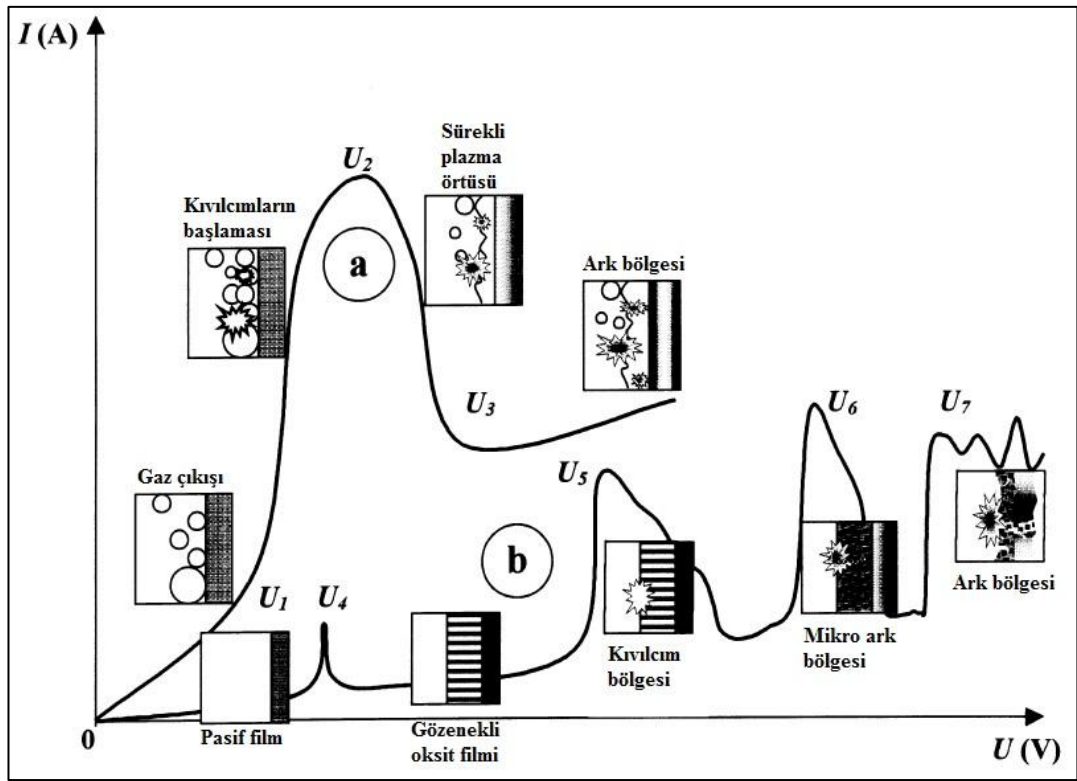
Plazma elektroliz işleminin iki tip akım-voltaj (potansiyel) diyagramı vardır: deşarj (yük boşalımı) olayı (a) elektroda yakın bölgede (b) elektrot yüzeyindeki dielektrik film tabakasında olmak üzere geliştirilmiştir (Şekil 4.5).

Yerokhin ve ark. (1999) yüzey iyileştirme işlemi için kullanılan plazma elektrolitik oksidasyon yöntemi hakkında yoğun ve kapsamlı bir çalışma yapmışlar ve PEO işlemi süresince gerçekleşen akım-voltaj karakteristiklerini Şekil 4.5’de tarif etmişlerdir. (a) grafiği anot ve katot yüzeyinde gazın serbest kalmasına temel teşkil eden metal/elektrolit sistemini ve (b) grafiği de oksit film tabakasının oluşumunu temsil etmektedir. (a) grafiğinde “0-U₁” aralığında ve (b) grafiğinde “0-U₄” aralığında olmak üzere, voltajdaki artış, Ohm kanununa göre akım değerinde oransal bir artışa sebep olmaktadır. Bununla birlikte kritik voltaj değerinin ötesinde (U₁ ve U₄), akım-voltaj davranışı geniş ölçüde değişmektedir.

Grafiğin (a) bölgesine göre, U_1 - U_2 arasında potansiyeldeki yükseliş, akım değerinde dalgalanmayla beraber, yüzeyde ısıldamanın başlamasına sebep olmaktadır. Akımdaki artış, elektrot yüzeyinde meydana gelen reaksiyon sonucu oluşan gaz halindeki ürünlerin (O_2 ve H_2) kısmen koruyucu etkisi neticesinde sınırlandırılmaktadır. Fakat elektrotun elektrolit sıvı ile temas eden kısmında akım yoğunluğu artmaya devam etmekte ve elektrolit/metal ara yüzeyinin bazı bölgelerinde kaynama neticesinde kabarcık oluşumu gerçekleşmektedir. Voltaj kritik olan ikinci değeri (U_2) aştığında, elektrot yüzeyi, düşük elektrik iletkenliğe sahip gaz halindeki sürekli buhar örtüsüyle tamamen sarılır. Bu noktada elektrik alan şiddeti, buhar örtüsünde iyonizasyon sürecini başlatmak için yeterli, 10^6 ile 10^8 V/m arasında bir değere kadar ulaşmaktadır. Dağılmış gaz kabarcıklarında meydana gelen hızlı kıvılcımlanma ile beraber iyonizasyon olayı başlar, U_2 - U_3 aralığında buhar örtüsünün hidrodinamik stabilizasyonu dolayısıyla akım düşer ve daha sonra voltaj U_3 değerine ulaşıncaya kadar, kıvılcımlar oluşan plazma örtüsü boyunca üniform olarak dağılmış şekle dönüşür. Bundan sonra ısıtılı yük boşalması (deşarj), karakteristik düşük frekanslı ses yayan yoğun kıvılcımlara dönüşür.

Grafiğin diğer bölgesi (b), biraz daha karmaşık bir prosestir. Prosesin başında, malzeme olarak valve metal söz konusu olduğundan önceden oluşan pasif film tabakası, U_4 (malzemenin korozyon potansiyeli) potansiyelinde çözünmeye başlar. Daha sonra potansiyelin artmasıyla (U_4 - U_5 bölgesinde) tekrar pasifleşme (repasivizasyon) gerçekleşerek gözenekli oksit film tabakası büyür ve voltaj fazlasıyla düşer. Bu noktaya kadar geleneksel anotlama prosesinden faydalanılmıştır. U_5 potansiyelinde, oluşan oksit filmin kalınlığı boyunca elektrik alan şiddeti filmin kritik değerini (kırılma potansiyeli) aşınca film tabakası zayıflar ve filmin farklı bölgelerinde çarpışma iyonizasyonu (impact ionization) neticesinde dielektrik kırılma meydana gelir. Bu durumda, malzeme yüzeyinde farklı noktalarda gözle görülür kıvılcımlar oluşur. Işık saçan bu kıvılcımlar oksit tabakasını hızlı bir şekilde geçer ve bu sayede oksit filmin büyümesini kolaylaştırır. Elektron çığının (electron avalanche) gerçekleştiği ve çarpışma iyonizasyon mekanizmasının termal iyonizasyon ile desteklendiği U_6 potansiyelinde de daha yavaş fakat daha geniş arkdeşarjları (yük boşalmaları) meydana gelir. U_6 - U_7 arasındaki bölgede ise, kalınlaşan

oksit filmde negatif yükün kuvvetlenmesiyle termal iyonizasyon kısmen engellenir, sonuç olarak altlıkta kısa devre söz konusudur. Bu etki “mikro ark” olarak isimlendirilen daha düşük kuvvette ve kısa ömürlü ark deşarjlarına neden olur. “Mikro arklama” sebebiyle film tabakası gitgide ergir ve elektrolitin içerdiği elementlerle birleşerek alaşımlanır. U_7 potansiyelinin yukarıdaki değerlerde de, altlık malzeme içine penetre olan film boyunca oluşan mikro arklar daha güçlü arklara dönüşür bu da örneğin, filmin termal kırılması gibi yıkıcı bir etkiye sebep olur.



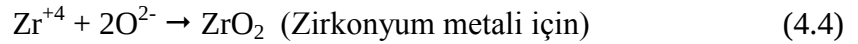
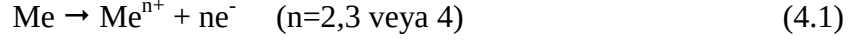
Şekil 4.5 PEO prosesinde akım-potansiyel diyagramı (Yerokhin ve ark., 1999)

4.5.3 PEO İşleminde Meydana Gelen Kimyasal Reaksiyonlar

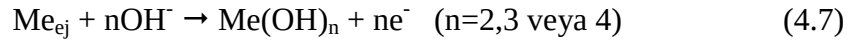
PEO kaplama yöntemi, metal-elektrolit ara yüzeyinde meydana gelen kimyasal, elektrokimyasal ve plazma-kimyasal olayların, kütle, ısı ve yük transferlerini etkilemesi temeline dayanan bir işlemdir. Araştırmacılar son on yıldır kapsamlı olarak kaplama işleminde gerçekleşen ana reaksiyonları hem teorik hem de deneysel olarak tartışmaya devam etmektedirler. Walsh ve ark. (2009) ve Snizhko ve ark.

(2005) çalışmalarında plazma elektrolitik oksidasyon prosesinde yer alan ana elektrokimyasal reaksiyonları bir modelle göstermişlerdir.

1. Metal-oksit ara yüzeyinde metal (Me) iyonlarının karşılıklı geçişi ve oksijenin yüzeyde adsorbe olması nedeniyle oksidin oluşması.



2. Oluşan oksit filmin elektron iletkenliği kırılma voltajı civarlarına (>400V) ulaştığında metal iyonlarının elektrolit ortamına tahliyesi.



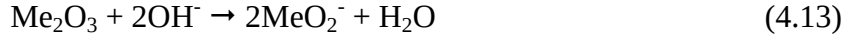
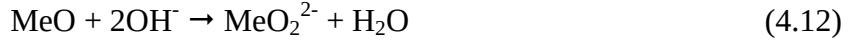
3. Oksijen gazının benzer koşullar altında serbest kalması:



4. Elektrolit ortamına giren artı yüklü metal iyonları (katyon) metal-oksit ara yüzeyinde OH ile reaksiyona girer.



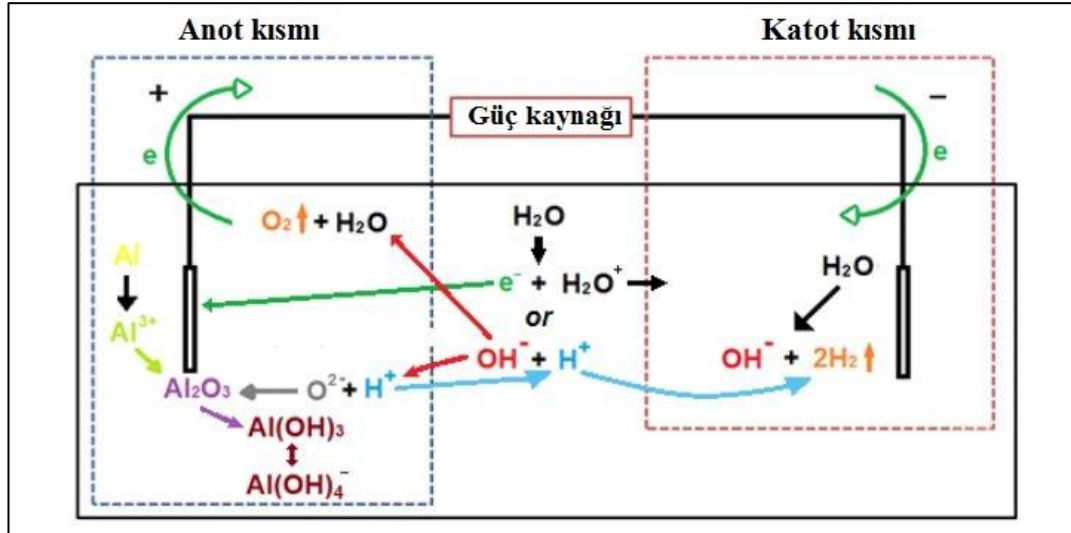
5. Koruyucu oksit filmin kararsız bir durumda olması nedeniyle metal oksidin kimyasal çözünmesi söz konusudur.



6. Film tabakası-elektrolit ara yüzeyi yakınlarında meydana gelen pH değişimlerinin neticesinde metal hidroksitin (MeOH) çökmesi, oksit tabakadaki gözeneklerin kapanmasını (sealing) sağlayabilir.



7. AC-PEO akım durumunda, katodik yarı çevriminde de hidrojen gazı oluşum reaksiyonu söz konusudur.



Şekil 4.6 Alüminyumun PEO kaplama işlemi sırasında gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar (Liang, 2013)

Yukarıdaki basitleştirilmiş şemada alüminyumun alkali elektrolit ortamında kaplanması sırasında meydana gelen kimyasal reaksiyonlar anlatılmaya çalışılmıştır. Şekil 4.6'da gösterildiği üzere, mavi renkli kesik çizgiler ile gösterilen kısım anot

bölgesi, kırmızı ile çevrilen kısım katot bölgesi ve son olarak da siyah düz çizgi ile belirtilen kısım da elektrolit sıvıyı temsil etmektedir. PEO işlemi sırasında meydana gelen kimyasal reaksiyonların çok değişken olması yanı sıra, ayrıca altlıktan gelen alaşım elementlerinin veya farklı elektrolit katkılarının ortama girmesi dolayısıyla da proses daha karmaşık bir hal almaktadır. Ayrıca, PEO işleminde çeşitli plazma termokimyasal reaksiyonlar meydana gelir ve bunun sonucunda, yarı kararlı yüksek sıcaklık fazları, amorf ve kompleks bileşikler tarafından biçimlenen kendine özgü bir yüzey yapısı ortaya çıkar. Deşarj olayı bu noktada bileşiklerin ayrışmalarını tetikleyen önemli bir rol oynamaktadır ve ayrıca deşarj kanalı içerisinde meydana gelen plazma ortamında birtakım reaksiyonlara neden olur. Bu yüzden deşarj olayını ve altında yatan mekanizmaları kavramak, PEO teknolojisinin gelişmesini sağlamak ve PEO işlemini daha iyi anlamak için kritik bir öneme sahiptir.

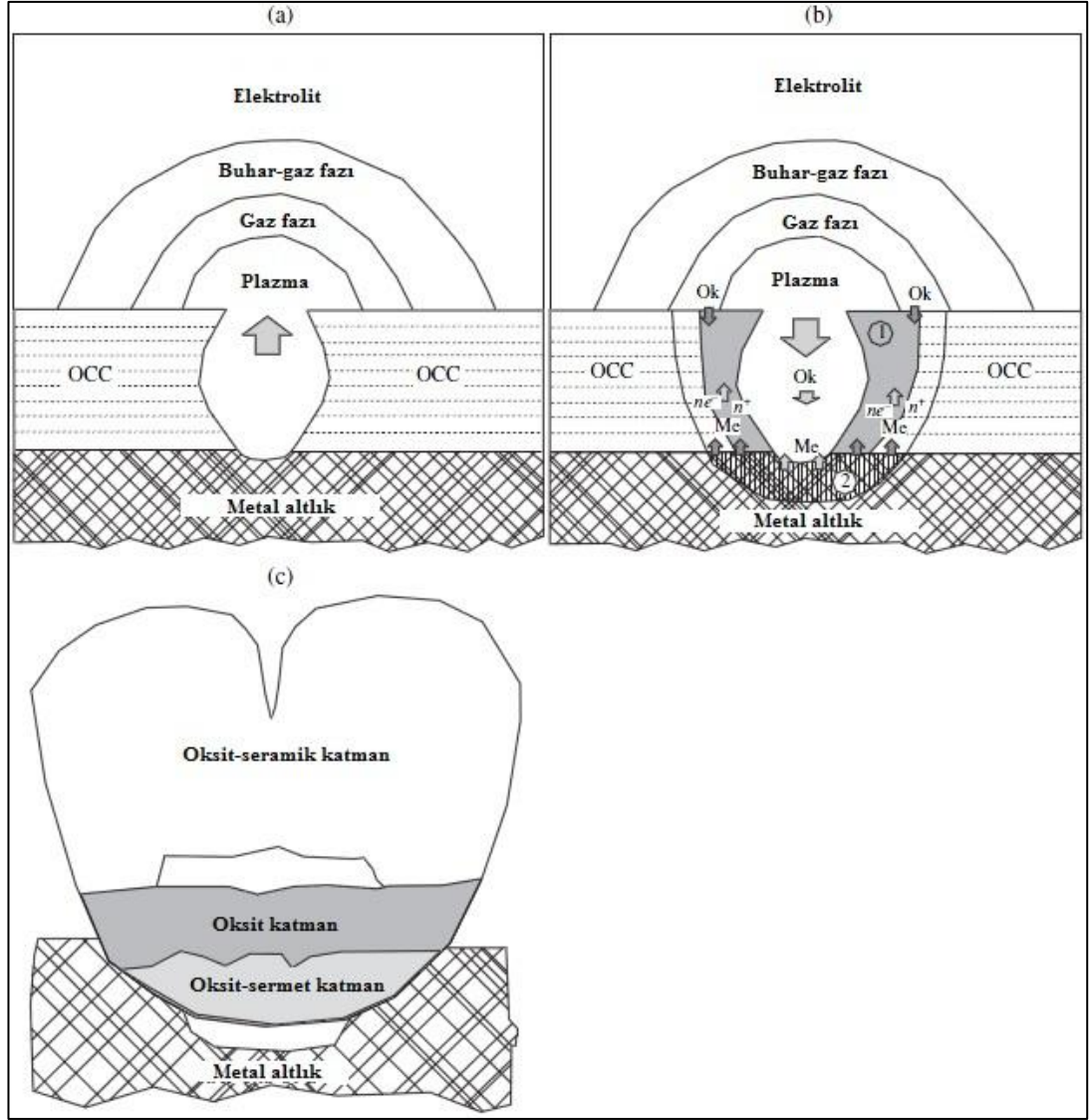
4.5.4 PEO Kaplamaların Büyüme Mekanizmaları

PEO işlemi, elektro-kimyasal anot çözünmesi, metal iyonlarının kompleks bir seramik bileşik oluşturmak için anyonlarla beraber birleşmesi ve yük boşalması (deşarj) etkisi altında altlık malzeme üzerinde sinterlenmesi aşamalarını içerir. Yerokhin ve ark. (1998) deşarj kanallarında oluşan süreçleri açıklamak için bir PEO işlem modeli ortaya koymuştur. Bu model, güçlü elektrik alanı içerisinde metal/dielektrik/sıvı sisteminin genel kırılma (breakdown) teorisini temel almıştır.

Bahsedilen kırılma işlemi üç ana adıma ayrılabilir. İlk adımda, deşarj kanalı (discharge channel), oksit tabakasında iletkenliğin arttığı bölgede, dielektrik stabilitesinde meydana gelen kayıp sonucunda meydana gelir. Bu bölgede elektron yığılması neticesinde sıcaklık, 10^4 K civarlarına kadar yükselir. Güçlü elektrik alan dolayısıyla (yaklaşık 10^6 Vm⁻¹), elektrolit sıvıdaki anyonik bileşenler kanal içerisine çekilir. Aynı zamanda, yüksek sıcaklıktan dolayı altlık malzeme ve bünyesinde bulunan alaşım elementleri de kanal içerisine girer. Böylelikle, bu prosesler sonucu plazma sütunu (plasmoid) oluşmaktadır. İkinci adımda, kanal içerisinde plazma kimyasal reaksiyonlar yer almaktadır. Bu da kanal içerisinde basınçta artmaya sebep olur ve bu yüzden plasmoid bunu dengelemek için genişler. Bu sırada, kanal içinde

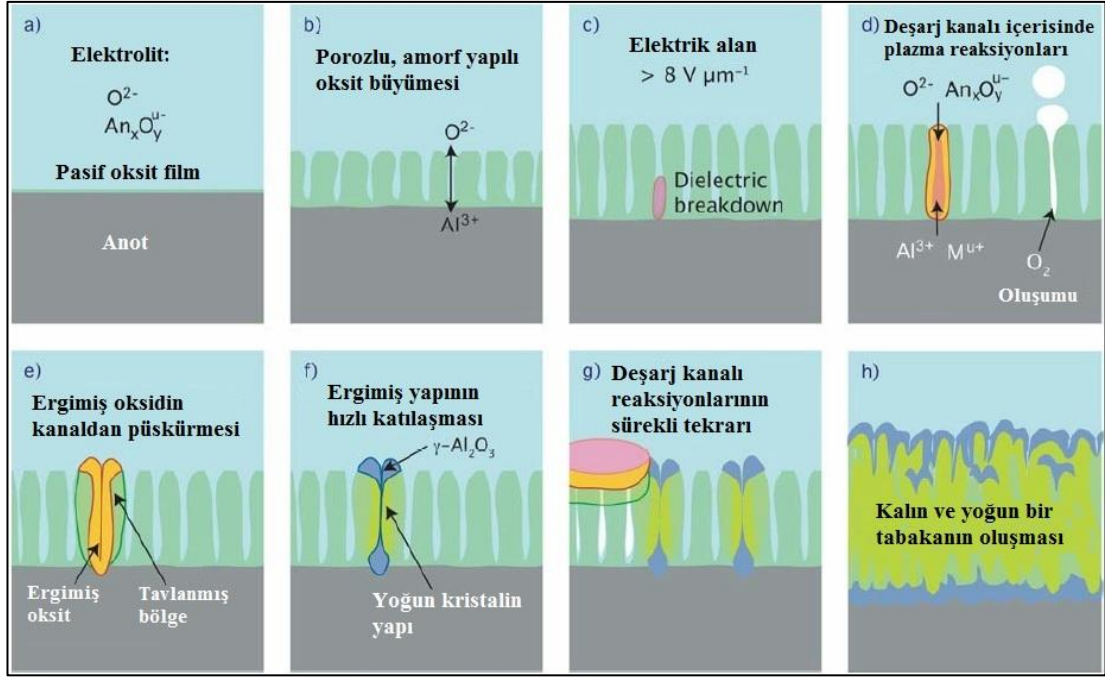
elektrik alandan dolayı zıt yüklü iyonların birbirlerinden ayrılması söz konusudur. Katyonlar, elektrostatik kuvvetler neticesinde kanaldan elektrolit ortamına doğru çıkarılır. Son adımda ise, deşarj kanalı soğur ve reaksiyon sonucunda oluşan ürünler cidarlarda birikir (tortulaşır). Anlatılan bu proses adımları kaplama yüzeyinde ayrı bölgelerde kendini tekrar ederek, toplamda kaplama kalınlığının artmasına neden olur (Yerokhin ve ark., 1998).

Yakın zamanlarda, Rakoch ve ark. (2006), metalik malzemelerde mikro ark oksidasyon prosesi boyunca oksit seramik kaplamaların oluşum mekanizmaları hakkında kabul görmüş başka bir teori ortaya koymuşlardır (Şekil 4.7). Bu teori birtakım kabuller doğrultusunda bir temele oturtulmuştur. Buna göre, sürekli dielektrik katmanının oluşmasından sonra akımın anodik yarı çevriminde mikro plazma deşarjı (microplasma discharge) oluşur. Dielektrik katman, (örneğin, buhar-gaz) gözeneklerde buhar-gaz fazı (vapor-gas phase in pores (VGPP)) ile çevrilen sürekli yapıya sahip organik (veya oksit) kaplamayı ifade eder. VGPP, oksijenin açığa çıkması ve joule yasası (joule heating ($I^2.R$)) neticesinde buharlaşması sonucu oluşur. MAO prosesi gerçekleştiğinde gözeneklerdeki pH seviyesi, anodik reaksiyonlar neticesinde büyük oranda düşer. Kaplama, ağırlıklı olarak, plazma-kimyasal reaksiyonların meydana geldiği, ciddi anlamda enerjinin serbest kaldığı ve basıncın inanılmaz bir şekilde yükseldiği mikro deşarj kanalları (microdischarge channels) ve komşu alanlarda büyümektedir. Rakoch ve ark. (2006), yüzeyde kaplama oluşum hızının, mikro deşarj kanallarında serbest kalan enerjinin ve mikro deşarj yoğunluğunun fonksiyonu olduğunu belirtmişlerdir. Deşarj kanalında metalin şiddetli ekzotermik oksidasyonu sonucu metal iyonize olur. Mikro deşarj kanallarından ortaya çıkan plazma bileşenleri, kaplamanın bu kanallara yakın, bitişik olan bölgelerinde elektrolit ile reaksiyona girer ve bu plazma bileşenlerinde termal dönüşümler ve katılaşma meydana gelir. Şekil 4.7’de de dielektrik kaplamanın kırılmasından sonra gerçekleşen proses adımları gösterilmiştir.



Şekil 4.7 Dielektrik kaplamanın kırılmasından sonra gerçekleşen proses adımları: a) kaplamanın kırılma aşaması, b) yüksek sıcaklıktaki oksidasyon bölgesinin oluşma aşaması, c) kırılmadan sonra oluşan kaplamanın bir bölümü (Rakoch ve ark., 2006)

Curran (2005), doktora tezinde kaplama oluşum ve büyüme mekanizması hakkında çalışmalar yapmıştır. Şekil 4.8’de ise kaplama oluşum ve büyüme mekanizması şematize edilmiştir.



Şekil 4.8 Kaplama oluşum ve büyüme mekanizmasının şematiki (Curran, 2005)

İlk olarak, altlık malzeme üzerinde anodik potansiyel uygulanıncaya kadar elektronların tünelleme (tunnelling) mesafesi tarafından sınırlanan kalınlıkta nanometrik ölçüde bir pasif film vardır (Şekil 4.8(a)). Sistemde potansiyel, ağırlıklı olarak metal parçanın yüzeyinde büyüyen oksit film boyunca dağılmaktadır. Küçük bir anodik potansiyel bile metal yüzeyinde var olan pasif oksit filmin büyümesine katkıda bulunur. Geleneksel anotlama yönteminde oksit tabakası uygulanan voltaj ile orantılı olarak büyümektedir (Şekil 4.8(b)). Oksit tabakası büyümesini, katyonların ve O^{2-} iyonunun film boyunca zıt yönde yer değiştirmelerinden dolayı hem oksit/elektrolit hem de metal/oksit ara yüzeyinde gerçekleştirmektedir. Sonuçta oluşan oksit zayıf mekanik özelliklere sahip, büyük ölçüde amorf ve gözenekli bir yapıdadır. Geleneksel anodik filmin büyümeye devam etmesi genellikle, oksidin, hücreli gözenek yapısının merkezinde eş zamanlı çözünmesi nedeniyle gerçekleşir.

İş parçasının tüm yüzeyinde oksit film oluşur oluşmaz, oksit film boyunca yüksek potansiyellere çıkılır. Dielektrik alan şiddeti oksidin kırılma potansiyeline erişir ve filmin kırılması gerçekleşir (Şekil 4.8(c)). Kırılma, nispeten filmin ince bölgelerinde, gözenegin dip kısmında meydana gelir.

Her bir deşarj (yük boşalması), dielektrik stabilitenin yüzeyde bölgesel olarak düşüşünün bir sonucudur. Elektrik alan şiddeti yaklaşık olarak $8 \text{ V}\mu\text{m}^{-1}$ aşınca, oksit film boyunca elektron çığı (electron avalanche) bir diğer ifadeyle elektron yığılması söz konusu olur ve bu da $1\text{-}10 \mu\text{m}$ çapında deşarj kanalı (discharge channel) oluşturur. Bu kanal içerisinde malzemenin sıcaklığı, 10^7 K s^{-1} hızında, 10^4 K seviyelerine kadar yükselir ve yerel basınçta yaklaşık olarak 1000 MPa seviyelerine ulaşır. Bahsedilen bu koşullar altında, iyonlar plazmayı oluşturur ve plazma-kimyasal reaksiyonlar vuku bulur (Şekil 4.8(d)). Bu noktada güçlü elektrik alan negatif yüklü anyonik bileşenleri elektrolit ortamından kanal içerisine doğru çeker ve aynı zamanda metal ve diğer alaşım elementleri de altlıktan oksitlenmek için kanal içerisine doğru çekilir. Bu kimyasal etkiye ek olarak, bölgesel olarak sıcaklıktaki artışın önemli birtakım fiziksel sonuçları vardır. Bu bölgeye bitişik oksit tabakası ergir, yoğunlaşır, kısmen kristalize olur ve daha sonra, oluşan pürüzlü yapının sinterlenmesi ve sertleşmesi (tavlama) gerçekleşir.

Şekil 4.8(e,f)'de soğuma aşaması gösterilmiştir. Plazma-kimyasal reaksiyonların sonucunda ortaya çıkan ürünler neticede sıvı hale geçer ve son olarak soğuyup katılaşarak büyük ölçüde kristalize olmuş yoğun oksit kaplamayı oluşturur. Yeni oksit tabakasının oluşması neticesinde oksidin hacmi de artmaktadır. Oksit tabakasında meydana gelebilecek kayıpları göz ardı edersek, tekrardan katılan kaplamanın kalınlığı, malzemeyi çevreleyen oksit film kalınlığından daha büyük olmaktadır. Oluşan oksit kaplama hem metale penetre olmakta hem de serbest yüzeyde çıkıntı oluşturmaktadır. Arklar daha sonra oksit filmin nispeten daha ince olduğu diğer bölgelerinde meydana gelir (Şekil 4.8(g)).

Deşarjlar, oksit filmin en ince olduğu bölgelerini kalınlaştırmaya yönelik doğal bir eğilime sahiptirler. Aynı zamanda elektrik alanın üniform bir şekilde oluşmasını ve neticede film kalınlığının her noktada benzer olmasını sağlarlar (Şekil 4.8(h)). Keskin kavisli yüzeylerde ve dışbükey köşelerde artmış elektrik alan şiddeti (veya akım yoğunluğu) dolayısıyla daha kalın kaplamaların oluşması yönünde bir eğilim söz konusudur. Fakat her koşulda kaplama kalınlıklarında önemli farklar meydana gelmez. Çünkü sonuç olarak, dışbükey köşelerde daha kalın olan kaplama boyunca

elektrik alan, oksidin daha büyük kalınlıklardaki bölgeleri tarafından azaltılır yani bu yönde kendini düzeltici bir eğilim söz konusudur. Bu sebeple deşarjlar da filmin daha ince olan diğer bölgelerinde oluşur.

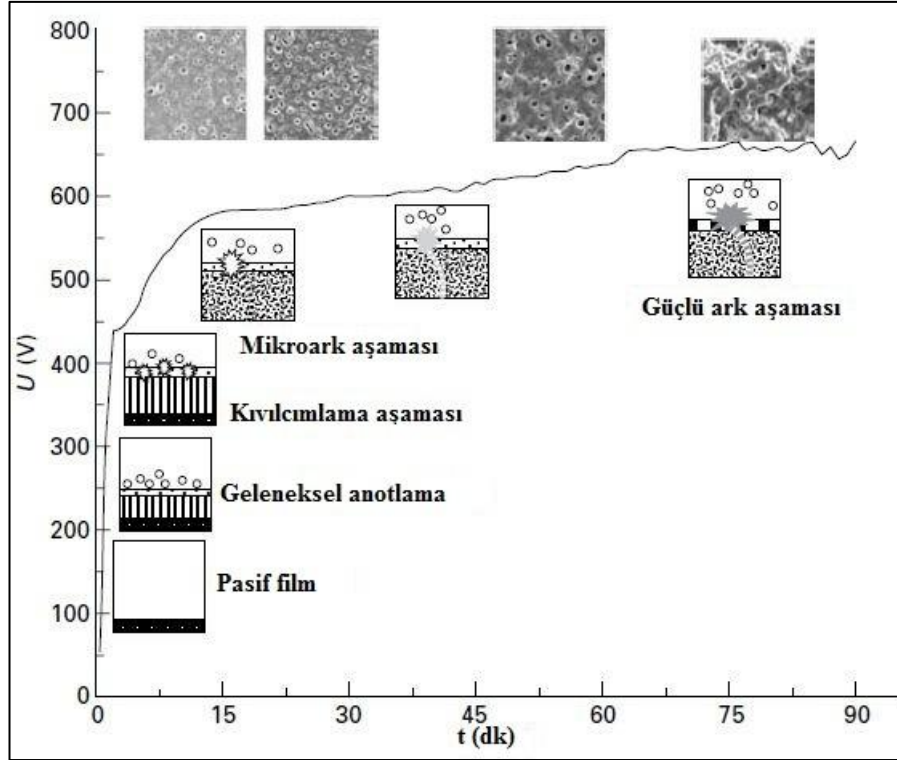
Film kalınlaşırken, kırılma için gerekli potansiyel sabit şekilde artar ve oluşan deşarjların enerji seviyeleri yükselir. Aynı zamanda deşarjların frekansları yükselen enerji seviyelerine karşın azalmak zorundadır. Çünkü sisteme sabit güç uygulanmaktadır. Bir süre sonra artan potansiyel neticesinde, kaplamada meydana gelen yerel kalınlaşma yerini film yapısında oluşan bölgesel kusurlara ve bozukluklara bırakır. Deşarjlar, kaplamanın aynı noktalarında meydana gelmeye başlar ve kaplama, bundan böyle tüm numune boyunca üniform bir şekilde büyümmez. Alüminyumla yapılan deneyler sonucunda kaplama kalınlığının yaklaşık 150µm ile sınırlı olduğu gözlemlenmiştir (Curran, 2005).

Konuyla ilgili başka bir kaynakta ise, hangi elektrolit kompozisyonunun kullanıldığına veya hangi elektriksel parametre kontrol modlarının (sabit akım veya sabit voltaj) uygulandığına bakılmaksızın, temelde PEO kaplamaların oluşum mekanizmalarının benzer olduğu vurgulanmış ve mekanizma aşağıdaki şekilde anlatılmıştır (Jiang ve Wang, 2010).

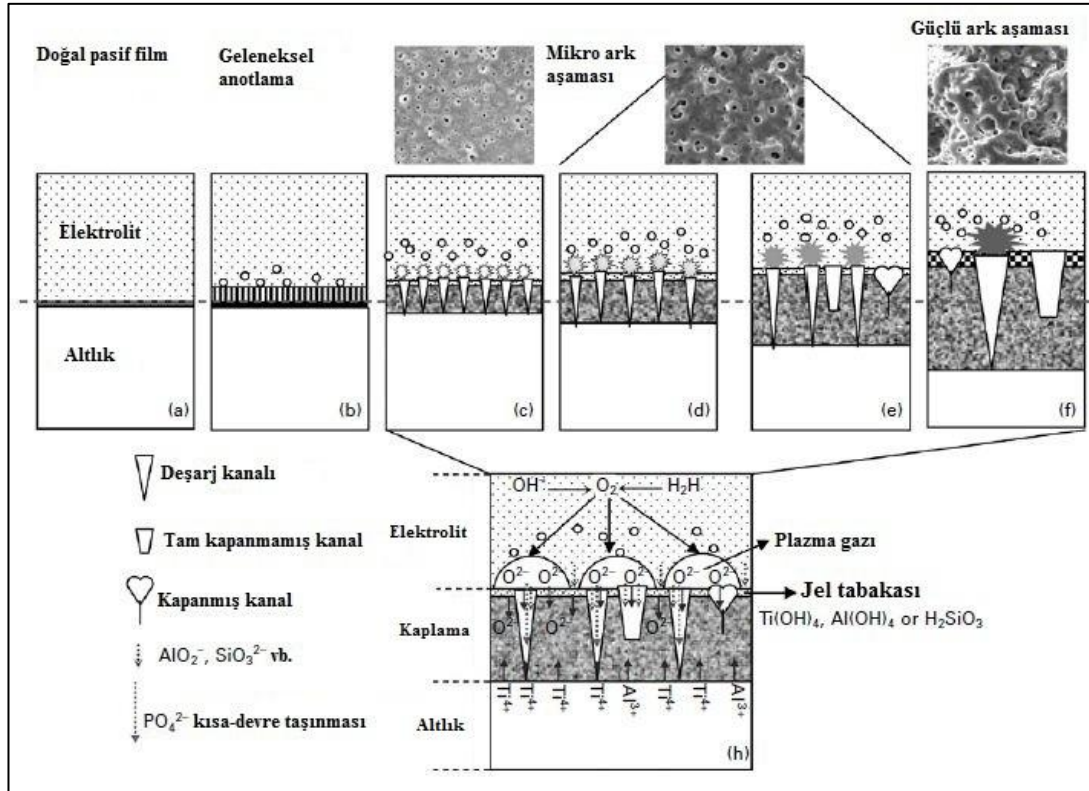
Şekil 4.9'da örnek olarak sabit akım modu ele alınarak, mikro-ark deşarj oksidasyon prosesi boyunca kaplama yapısının değişimi ve deşarj (yük boşalımı) olayı anlatılmaya çalışılmıştır. Bilindiği üzere, altlık metalinin yüzeyinde çok az bir seviyede olsa da koruyucu etki gösteren çok ince, doğal, pasif bir film bulunmaktadır (Şekil 4.10(a)). Geleneksel anotlama prosesinin söz konusu olduğu aşamada, uygulanan voltaj değerinin artmasıyla, altlık malzemeye dik şekilde sütun biçimli gözenekli yalıtkan filmin oluştuğu ve çok sayıda gaz kabarcığının meydana geldiği görülmektedir (Şekil 4.10(b)). Voltaj (potansiyel) değeri, belli olan eşik değerin (kırılma potansiyeli) üzerine çıktığı zaman yalıtkan film boyunca dağılmış zayıf bölgelerde dielektrik kırılma vuku bulur ve buna da kıvılcım boşalma olayı eşlik eder (Şekil 4.10(c)). Bu durumda, kaplanan numune yüzeyinde oluşan çok sayıda düzgün,

üniform ve beyaz renkteki kıvılcım, yüzeyde mikro gözeneklerin oluşmasına neden olurlar.

Sabit akım modu söz konusu iken, yani sabit bir akım değerinde kaplama işlemi gerçekleşirken, kaplamanın etkin bir şekilde kırılmasını sağlamak için, voltaj değeri arttırılmaya zorlanır ve bir süre sonra da kısmen sabit bir değere ulaşır. Prosesin ileriki aşamalarında, oluşan kıvılcımların sayıları azalırken renkleri de git gide beyazdan sarıya sarıdan da turuncu-kırmızı arası bir renge dönmektedir. Kıvılcımların sarı renkten turuncu-kırmızı arası renge geçiş aşamasında kaplama büyüme hızı yüksektir. Bu aynı zamanda mikro ark aşaması olarak da bilinmektedir. Kalınlaşan kaplama ile beraber voltaj seviyesinde de bir artış söz konusudur. Bu arada, meydana gelen kıvılcımların miktarı azalırken şiddetleri artar ve bunun sonucunda da daha pürüzlü bir yüzey morfolojisi karşımıza çıkar (Şekil 4.10(d,e)). Voltajın daha da artmasıyla beraber, kaplanan parçanın yüzeyinde büyük nokta şeklinde güçlü ark deşarjları görülmeye başlar ve arklar patlayarak ses çıkarırlar (Şekil 4.10(f)). Meydana gelen bu durum, kaplama malzemesinin yüzeyden ayrılmasına, böylelikle oluşan kaplamanın seyrekleşmesine ve gözenekli bir yapıda olmasına neden olur. Eğer yüksek kalitede kaplama elde edilmek isteniyorsa, bu şekilde ark deşarjının oluştuğu adımdan mümkün olduğunca kaçınılmalıdır.



Şekil 4.9 PEO işleminde sabit akımda potansiyelin zamanla değişimi (Jiang ve Wang, 2010)



Şekil 4.10 PEO işlem mekanizması (Jiang ve Wang, 2010)

4.6 Zirkonyumun PEO Yöntemiyle Kaplanması

4.6.1 Neden Zirkonyum?

Mikro ark oksidasyon yöntemi ile Al, Mg, Ti ve alaşımlarının kaplanması konusu yanında Zr ve alaşımlarının da kaplanabileceği literatür taramasında karşımıza çıkmaktadır (Li, Bai, Zhang ve Li, 2006; Xue, Zhu, Jin ve Hua, 2010; Cheng, Wu, Dong ve ark., 2012). Fakat Zr ve alaşımları üzerine MAO ile kaplama yapılması ile ilgili çalışmalar, diğer metal ve alaşımlara (Mg, Al ve Ti) nazaran daha az ve proses mekanizması tam olarak anlaşılamamıştır.

Zirkonyum ve alaşımları, düşük termal nötron absorpsiyonuna, iyi derecede mekanik özelliklere ve korozyon direncine sahip olmasından dolayı, su soğutmalı fisyon nükleer reaktörlerinin yapısal bileşenlerinde ve nükleer yakıt plakalarında kullanılmaktadır. Ticari saflıktaki zirkonyum ve zirkonyum alaşımları medikal uygulamalarda, özellikle cerrahi ve ortopedik uygulamalarda yüksek mukavemetinden ve diğer mekanik ve mükemmel biyo-uyumluluk sergilemesinden dolayı geniş kullanım alanlarına sahiptirler. Zirkonyum ve alaşımlarının yüksek korozyon direncine sahip olmalarına karşın çalışma sırasında bu parçalar, sıvı akışkanlar ile temas halinde olması sebebiyle mekanik ve kimyasal aşınmalara ve korozyona maruz kalmaktadırlar (Cheng ve Wu, 2012). Dolayısıyla bu malzemelerin kullanım ömürlerini artırmak için malzeme yüzeyine yapılacak kaplama ile malzeme özelliklerini iyileştirmek önemli bir konudur. Bu noktada ise zirkonyum oksidin refrakter ve korozyon direnci özelliklerinden dolayı, Zr ve alaşımları yüzeyinde bir oksit tabaka oluşturmak kullanılacak yöntemlerden birisidir (Gençer ve ark., 2011). Plazma elektrolitik oksidasyon yöntemi ile zirkonyum ve alaşımlarının kaplanarak korozyon davranışının geliştirilmesi kullanılan etkin bir yöntemdir (Matykina ve ark., 2010; Xue ve ark., 2010). Zr ve alaşımlarının mikro ark oksidasyon yöntemi ile oda sıcaklığında yeterince kalın, altlık malzemeye iyi yapışan ve kristalin oksit bir tabakayla kaplanması, yapılan çalışmalar neticesinde mümkün olduğu görülmüştür.

Ayrıca zirkonyum alaşımları biyomalzeme olarak da kullanılmaktadır. Yakın zamanda yapılan çalışmalar incelendiğinde, PEO (Plasma electrolytic oxidation) yüzey iyileştirme yöntemi ile alaşımların hem korozyon davranışının hem de biyouyumluluğunun geliştirilmesinin sağlandığı görülmektedir. (Yan ve Han, 2007).

4.6.2 Zirkonyum ve Alaşımlarının Kullanım Alanları

Zirkonyum metali korozyona dayanıklılığı ve nötron absorpsiyon özelliğinin az olması nedeniyle nükleer reaktörlerin yapı malzemesi olarak, yanıcı özelliğinden dolayı askeriyede, zirkonyum oksit (ZrO_2), erime noktasının yüksek olması nedeniyle ateşe dayanıklı malzemelerin yapımında, cam ve seramik endüstrisinde, zirkonyum-niobyum alaşımları düşük sıcaklıklarda süper iletken özelliği nedeniyle süper iletken manyatıkların yapımında kullanılmaktadır.

Zirkonyum ve alaşımları görüldüğü üzere çok farklı alanlarda kullanılmaktadır. Zirkonyum tüketiminin yaklaşık %95'i zirkon, zirkonya ve çeşitli zirkonyum kimyasalları şeklinde gerçekleşmektedir (Nielsen ve Chang, 1996). Ayrıca zirkonyum, seramiklerde, döküm kumlarında ve refrakter olarak kimyasal tesislerde, elektronik araçlarda, tıp alanında ve nükleer reaktörlerde geniş bir kullanım alanı bulmaktadır (Wela, 2000).

Zirkonyum metali düşük oranlarda kalay ve niobyum ile alaşımlandırılarak, sulu reaktörlerin çekirdeğinde yapısal parçalarda kullanılmaktadır. Zirkonyum reaktör koşullarında, 450 °C ve yukarıdaki sıcaklıklarda iyi bir mukavemete ve sünek bir yapıya sahip olduğundan deforme olmamaktadır. Zirkonyum alaşımları ayrıca sıcak su ve kızgın buhar ortamında çok iyi bir korozyon direncine sahiptir (Nielsen ve Chang, 1996; Warren, 1998) .

Zirkonyum ve alüminyum' un, demir, titanyum veya vanadyum ile yaptığı alaşımlar vakum tüplerinde, asal gaz tüplerinde ve yarı iletken endüstrisinde çok yüksek saflıktaki ortamlarda kullanılmaktadır. Bunlara ek olarak zirkonyum,

uydularda yansıtıcı yüzey maddesi olarak da kullanım alanı bulmaktadır (Hrovat, Belavic, Bencan ve Holc, 2003).

Ayrıca aşağıdaki Tablo 4.1’de, çalışmalarda en çok kullanılan zirkonyum alaşımlarının kompozisyonu verilmiştir (Krishnan ve Asundi, 1981).

Tablo 4.1 Zirkonyum alaşımlarının kompozisyonları

Alaşım	Kompozisyonadaki %Miktar				
	Sn	Fe	Cr	Ni	Nb
Zirkaloy-1	2,5	-	-	-	-
Zirkaloy-2	1,5	0,12	0,10	0,05	-
Zirkaloy-3	0,25	0,25	-	-	-
Zirkaloy-4	1,50	0,22	0,10	-	-
Zr2,5Nb	-	-	-	-	2,40-2,80
Zirlo	0,96-0,98	0,09-0,11	0,008	-	1,02-1,04
M5	-	0,01-0,06	-	-	0,80-1,20

4.6.3 Zirkonyumun Kaplanması ile İlgili Yapılan Çalışmalar

Son yıllarda, PEO kaplama tekniğinden yararlanarak zirkonyum ve alaşımlarının korozyona karşı dayanımını ve mekanik özelliklerini iyileştirme konusuna daha çok önem verilmiş ve araştırmacılar için bu konu daha çekici bir hal almıştır. Pauporte ve ark. (2005), plazma elektroliz yöntemiyle zirkonyum üzerinde 3,2 µm kalınlığında bir kaplama elde etmişlerdir. Zhou, Li, Du, Zhang ve Ji (2005), Matykina ve ark. (2010) ve Xue ve ark. (2010), zirkonyum alaşımı altlık malzemeyi Na₂SiO₃ elektrolit ortamında, AC güç kaynağı kullanarak kaplamışlardır. Zhang, Bai, Chen, Liu ve Wu (2003), zirkaloy-4 altlık malzemesi üzerinde, NaOH elektrolit içinde DC güç kaynağı kullanarak kaplama oluşturmuşlardır. Bu araştırmacılara göre, kaplamaların fonksiyonel özellikleri sentez koşullarına bağlıdır. Bunlar, elektrolit kompozisyonu, katot ve anot akım yoğunlukları ve kaplama süresi olarak karşımıza çıkmaktadır. Bahsedilen bu koşullar kaplanan malzemenin korozyon ve aşınma davranışlarının iyileştirilmesinde anahtar rol oynamaktadır.

Klapkiv, Povstyana ve Nykyforchyn (2006), PEO kaplamanın özellikleri ile işlem koşulları ve plazma parametreleri arasındaki ilişkileri anlamak için, Zr-2.5Nb zirkonyum alaşımı üzerine 30-40 µm kalınlığa sahip daha kalın bir oksit-seramik kaplama elde etme konusunda çalışmışlardır. Bu bağlamda, spektrum analizi yaparak oluşan plazmanın sıcaklığı hesaplanmış ve klasik PEO işlemi sırasında meydana gelen plazmanın sıcaklığının yaklaşık $6 \times 10^3 \sim 10^4$ K gibi bir değerde olduğu görülmüştür. Bu sıcaklıklarda, klasik elektro-kimyasal metotlar ile karşılaştırılırsa daha hızlı oksit oluşum reaksiyonları sağlanarak ve yüksek kimyasal reaktivlik elde edilerek elektrolit bileşenleri ayrışır ve iyonize olur. Ayriyeten yüksek sıcaklıklarda oluşan oksit fazları daha ileri fonksiyonel parametrelere sahip olurlar (kimyasal dayanıklılık, yoğunluk gibi).

Yan, Han, Li, Huang ve Lian (2010), çalışmalarında NaAlO₂ içeren sulu elektrolit çözeltisinde, saf zirkonyum altlık üzerine mikro ark oksidasyon yöntemiyle Al₂O₃/ZrO₂ kompozit kaplama elde etmeye çalışmışlar ve farklı konsantrasyonlarda hazırlanan elektrolitlerin kaplamanın mikro yapısına, yapışma mukavemetine, mikro sertliğine ve korozyon direncine olan etkilerini araştırmışlardır. Bu çalışmada kullanılan elektrolitin içerdiği NaAlO₂ oranı 0,2 ila 0,35 M (mol/litre) arasındadır. Çalışma sonunda elde edilen kaplamalar incelendiğinde, NaAlO₂ oranının 0,2'den 0,3 M'ye çıkarılmasıyla elde edilen kaplamanın daha kalın ve yoğun şekil aldığı, yapışma mukavemetinin, mikro sertliğinin ve korozyon direncinin de yükselmiş olduğu görülür. Ayrıca çalışmada 0,3 M'de elde edilen kaplamanın en yüksek yapışma mukavemetine (52 MPa) ve sertliğine (1600 HV_{0,2N}) sahip olduğu, ayriyeten molaritenin 0,35 M'ye çıkarılması kaplamanın mikro yapısına ve özelliklerine zarar verici etkide bulunduğu rapor edilmiştir.

Cheng, Wu, Matykina, Skeldon ve Thompson (2012), bu çalışmada PEO kaplamayı zirkaloy-2 altlık malzeme kullanarak, alkali silikat çözeltisinde oluşturmuşlardır. Daha sonra, elde edilen kaplamaların mikro yapısı, korozyon dirençleri, faz kompozisyonları incelenmiş, ayrıca PEO yönteminde söz konusu olan deşarj tipleri üzerinde durularak, deşarj tipinin oluşan kaplamalardaki etkisi üzerine çalışmalar yapılmıştır. Çalışma sonunda, PEO işlemi boyunca üç deşarj tipinin

varlığından bahsedilmiştir. Başta, çok sayıda, beyaz renkli küçük boyutlu deşarjlar oluşmuştur. Yaklaşık 3 ila 10 dk sonra daha büyük boyutlarda (0,28 mm çapında) kıvılcımlar görülmeye başlamıştır. Daha sonraki aşamalarda ise (>10 dk) oluşan kıvılcımların sayısı azalmış, fakat daha büyük ve uzun ömürlü, yoğun kıvılcımlara rastlanılmıştır. Kısa süreyle (1 dk) elde edilen kaplamaların yüzeyinde 8 µm çapında pankek (pancake-like) görünümlü bir yapı baskın iken, 3 dk sonunda meydana gelen kaplamada bahsedilen çapın 20 µm'ye kadar arttığı gözlenmiştir. Bu durumdaki değişiklik ise farklı tiplerde meydana gelen kıvılcımlarla ilişkilendirilmiştir. Daha uzun sürelerle (10 ila 30 dk) elde edilen kaplamaların yüzeyinde karakteristik katılaşma yapılarıyla (characteristic solidification structures) karşılaşılmıştır. Sözü geçen karakteristik katılaşma yapıları, malzemenin değişik yerlerinde oluşan uzun ömürlü kıvılcımlar neticesinde meydana gelen mikro düzeydeki eriyik bölgelerin katılaşması sürecinin bir sonucudur. Oluşan kaplamaların zirkonya fazları m-ZrO₂ ve t-ZrO₂'den meydana gelmiştir. Sulu silikat elektrolit ortamında oluşturulan kaplamalarda m-ZrO₂ fazı baskın olan fazdır. Çözeltide artan silikat oranıyla birlikte, kaplamanın t-ZrO₂ içeriğinin de arttığı görülmüştür. Ayrıca t-ZrO₂ fazının stabilize olması faz dönüşümleri sırasında meydana gelen kırılmaların azalmasını sağlar ve bu durumda kaplama yapısında silikanın bulunmasına dayandırılır. Kaplamanın yüzeyinde meydana gelen deşarj sonucu oluşan plazma dolayısıyla kaplamanın üst katmanı alt katmanına göre daha yüksek sıcaklığa sahiptir ve bunun sonucunda üst katmanda t-ZrO₂ fazının oranı daha fazladır. Bu yüzden kalın kaplamaların daha yüksek oranda t-ZrO₂ fazını içerdiği görülür. Çünkü düşük termal iletkenlikten dolayı kaplamada daha fazla miktarda ısı muhafaza edilir.

Cheng ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, Zirkaloy-2 altlık malzemenin plazma elektrolit oksidasyonu, sabit rms akımda, sırasıyla silikat ve alüminat elektrolit ortamında incelenmiş ve kaplama özelliklerinde ve kaplamanın oluşma kinetik davranışında kayda değer bir farklılık gözlenmiştir. Kaplama, silikat elektrolitte devamlı olarak kalınlaşmaya devam etmiş, bunun yanında alüminat elektrolitte ise kısmen sabit bir kalınlık değerine ulaşmıştır (Cheng, Wu, Dong ve ark., 2012). Zirkonyum alaşımlarının plazma elektrolit oksidasyon kaplamalarının ağırlıklı olarak zirkonyum oksitten meydana gelmesinden dolayı sahip olduğu kimyasal ve termal

stabilite, mekanik mukavemet ve aşınma direnci gibi özellikleri bu malzemeyi mühendislik malzemesi olarak çekici hale getirmektedir. Kaplama özellikleri, kaplama içeriğinde mevcut zirkonya fazına, elektriksel rejim ve elektrolit kompozisyonunu içeren PEO işlem koşullarına büyük ölçüde bağlıdır. PEO yönteminde kullanılan elektrolitler geniş bir yelpazede karşımıza çıkmaktadır. Bunlar içinden en sık kullanılanlar ise, silikat, fosfat ve alüminat esaslı olanlarıdır. Silikat elektrolit ortamında, zirkonyum alaşımlarda oluşturulan PEO kaplamaların faz kompozisyonları ve mikro yapıları yapılan çalışmalarda detaylı bir şekilde incelenmiştir (Cheng ve ark., 2011; Cheng, Matykina, Arrabal ve ark., 2012; Cheng, Wu, Matykina ve ark., 2012). Bununla birlikte, zirkonyum alaşımlarının alüminat esaslı elektrolit sıvıda PEO yöntemiyle kaplanması konusunda daha az araştırma yapılmıştır (Yan ve ark., 2010; Yan, Han ve Huang, 2008). Cheng ve ark. bu çalışmada ilk defa, Zirkaloy-2 malzemenin farklı elektrolitlerde (silikat ve alüminat esaslı) gerçekleşen PEO kaplama davranışlarını ve meydana gelen kaplamanın aşınma özelliklerini kıyaslamıştır. Cheng, Wu, Dong ve ark. (2012) çalışmada Zirkaloy-2 numuneler, kaplanacak yüzey alanı reçine kullanılarak 1cmx2cm boyutlarda olacak şekilde ayarlanmıştır. Kaplamanın gerçekleştiği elektrolit kompozisyonları ise, 8g/l $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ + 1g/l KOH ve 6g/l NaAlO_2 + 8 g/l $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ + 5g/l KOH olacak şekilde hazırlanmıştır. Elektriksel rejim ise darbeli (pulsed) çift kutuplu dalga formunda, pozitif ve negatif akım yoğunluğu sırasıyla 150 ve 100 mA/cm² olacak şekilde girilmiştir. İşlemden sonra oluşan kaplamaların karakterizasyonu bilinen yöntemlerle gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuç ise, uygulanan mevcut akım koşulları altında oluşan kaplamaların, silikat ve alüminat esaslı elektrolitlerde, farklı kaplama kinetik davranışı ve özellikleri gösterdiği yönündedir. Bu çalışmada çözeltideki silikat oranının 8 g/l seviyesinden 30 g/l seviyelerine çıkarılmasıyla, kaplamadaki t-ZrO₂ fazının miktarının %8'lerden %27'lere çıktığından bahsedilmiştir. Daha sonra ise silikatın pirofosfatlı elektrolite eklenmesiyle t-ZrO₂ fazının stabilitesinin arttığı gözlenmiştir. Silikat elektrolit ortamında, 1800s'lik işlem süresinde kalın kaplamalar elde edilmiş fakat alüminat esaslı elektrolitte elde edilen kaplamanın, aynı kalınlıkta silikat çözeltisinde oluşturulan kaplamaya nazaran aşınma direncinin daha iyi olduğu görülmüştür.

Konuyla ilgili yapılan bir başka çalışma, Zr_3Ta biyomedikal alaşım malzeme yüzeyinde, plazma elektrolitik oksidasyon yöntemi kullanarak zirkonya seramik film oluşturmaktır. Bunun sonucu olarak ta malzeme yüzey özelliklerinin gelişmesi irdelenmiştir. Oluşan seramik filmin korozyon davranışı, elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve potansiyodinamik polarizasyon teknikleri kullanarak, yüzey karakterizasyonu ise taramalı elektron mikroskobu (SEM), X-ray difraksiyonu (XRD) ve Vickers mikro sertlik ölçümleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada zirkonyum ve alaşımlarının biyo-uyumluluğu ve biyolojik kimyası üzerinde durulmuş ve bu konuya olan ilginin artmasından bahsedilmiştir. İşlem sonucunda yüzeyde oluşan, yüksek mekanik mukavemete, mükemmel korozyon direncine ve iyi biyouyumluluğa sahip zirkonyum oksidin biyoetkisiz bir malzeme olduğu vurgulanmış ve konuyla ilgili referanslar incelenmiştir (Branzoi, Iordoc, Branzoi ve Rimbu, 2012).

Çalışmadaki deneysel kısmı incelediğimizde, Zr_3Ta numuneler kaplamaya hazır hale getirildikten sonra, PEO işlemi, sırasıyla 2g/l, 8g/l ve 0,5g/l konsantrasyonunda NaOH, Na_2SiO_3 ve NaCl ihtiva eden sulu elektrolit çözeltisinde gerçekleştirilmiştir. Elektrolit sıcaklığı işlem sırasında 25⁰C derecede sabit tutulmuş ve elektrolit, manyetik çalkalayıcı ile karıştırılmıştır. Deney ise, 2500 A/m² akım yoğunluğunda, 1000 V' a kadar 10dk süre boyunca yapılmıştır (Branzoi ve ark., 2012).

Deney sonunda kaplanan numunelerin yukarıda bahsedildiği gibi yüzey karakterizasyonu ve korozyon direnci incelenmiş ve bir takım sonuçlara ulaşılmıştır. Elde edilen sonuçları incelersek, oksitlenen Zr_3Ta numunesinin XRD şablonunda, yapısında bulunan polimorf formda zirkonyum oksidin kaç çeşit olduğunu görürüz. Grafikte iki tip, monoklinik ve ortorombik olmak üzere farklı fazlar karşımıza çıkmaktadır. Bu oluşan fazlar neticesinde malzemenin korozyona karşı direnci artmıştır. Çalışmada ortorombik kristal yapının mükemmel anti korozif özellik gösterdiği belirtilmiştir. Korozyon direnci incelendikten sonra da oluşan seramik filmin mikro sertliği ölçülmüştür ve Vickers mikro sertliğin altlık malzemeninkinden yaklaşık %40 daha sert olduğu görülmüştür. (Sertlik, 480 HV'den 674 HV ye yükselmiş) Sonuç olarak PEO yöntemiyle kaplanmış Zr_3Ta alaşımın korozyon

davranışı iyileşmiş ve iyon salınımı azalmış, sertliği altık malzemeye kıyasla artmıştır. Aynı zamanda PEO yüzey iyileştirme yöntemiyle alaşımların biyouyumluluğu artmış, yüzeyin mekanik özellikleri iyileştirilmiş sonuç olarak, bu malzemelerden yapılmış implantların kullanım ömürleri artmıştır (Branzoi ve ark., 2012).

Literatürdeki bir başka çalışmada ise, Cheng ve Wu (2012) tarafından zirkonyum alaşımının (Zirkaloy-4) plazma elektrolitik oksidasyon (PEO) yöntemiyle, silikat, fosfat, pirofosfat ve bunların çeşitli oranlarda karışımları kullanılarak hazırlanan elektrolit ortamında, DC rejimde kaplanması gerçekleştirilmiştir. Daha sonra da oluşan kaplamanın özellikleri tayin edilmiştir. Bu çalışmada da diğer çalışmalarda olduğu gibi, uygun işlem parametreleri belirlendikten sonra kaplama yapılmış ve oluşan kaplama, elektrokimyasal teknikler, mikro sertlik, SEM ve XRD kullanılarak ölçülmüştür. Cheng ve ark. (2011) daha önceki çalışmasında aynı malzeme üzerinde, silikat ve pirofosfat elektrolitlerde, 50 Hz kare dalga formunda AC akım kullanarak PEO yöntemi ile kaplama konusu üzerinde detaylı bir şekilde durulmuş, fakat yöntemin DC rejimde gerçekleştirilmesinin farklı davranışlara sebep olabileceği konusunda herhangi bir husus rapor edilmemiştir. Bu yüzden bu çalışmada, DC rejimin, kaplama özelliklerinde bir etkisinin olabilme ihtimali üzerinde durulmuş, farklı elektrolit kompozisyonlarının kaplama oluşum mekanizmaları, mikro yapıları ve faz kompozisyonları açısından etkileri konusu tartışılmıştır.

Deneyisel kısmı incelediğimizde, ilk olarak numunelerin hazırlanışı ve kaplamaya uygun hale getirilmesi aşaması karşımıza çıkmaktadır. Bu aşamada Zirkaloy-4 numuneler, 5 mm kalınlığındaki haddelenmiş plakalardan istenilen boyutlarda kesilerek elde edilmişlerdir. Genel olarak alaşım numuneler (% kütle oranı), 1.50 Sn, 0.20 Fe, 0.10 Cr, Ni<0.007, Zr içermektedir. Hazırlanan numunelerin kenarları reçineli vernik ile yalıtıldıktan sonra kaplanacak yüzey alanı 1cm² olacak şekilde ayarlanmıştır. Kaplanacak yüzeyler 4000 gritlik zımpara kâğıdı ile zımparalandıktan sonra etanol ile temizlenmiş, saf su ile durulanmış ve kurutucuda kurutulmuştur. Daha sonra kullanılacak elektrolit kompozisyonu hazırlanmıştır. Kaplama yapılan elektrolit kompozisyonları, 30 g/L Na₂SiO₃·9H₂O + 4 g/L KOH, 30 g/L

$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + 30 \text{ g/L Na}_3\text{PO}_4 + 4 \text{ g/L KOH}$, $10 \text{ g/L Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + 2 \text{ g/L KOH}$ ve $10 \text{ g/L Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + 10 \text{ g/L Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ olarak karşımıza çıkmaktadır. İşlem 200 mA/cm^2 sabit DC akım yoğunluğunda gerçekleştirilmiştir. Kaplama işlemi gerçekleşen numuneler elektrolitten çıkarılarak saf su ile yıkanmış ve hava ile kurutulmuştur. Sırasıyla yukarıda bahsedilen elektrolit kompozisyonlarında, belirtilen koşullarda gerçekleştirilen kaplamaların daha sonra faz kompozisyonları, mikro yapıları ve sertlik ölçümleri yapılmıştır.

Elde edilen sonuçlar: Saf silikat çözeltisinde gerçekleştirilen PEO kaplamanın oluşumu homojen olmamıştır. 10 dakikalık işlem sonunda kaplama kalınlığı $73,4 \pm 13,3 \text{ } \mu\text{m}$ olarak ölçülmüştür. Silikat çözeltisine fosfat eklenmesi kaplama homojenliğini arttıramamıştır. Kalınlık değeri ise, 10 dakikalık kaplamada $95,8 \pm 28,8 \text{ } \mu\text{m}$ olarak ölçülmüştür. Saf pirofosfat çözeltisinde yapılan işlemde ise homojen bir kaplama elde edilmiş fakat kaplamanın mikro sertlik değeri HV288.7 değerinde kalmıştır. Hâlbuki altlık malzemenin sertlik değeri ise HV180.8'dir. Yani bu çözeltide kayda değer bir sertlik değerine çıkılamamıştır. Kalınlık değeri, 10 dakika için $29 \pm 6,6 \text{ } \mu\text{m}$ ve 60 dakika için de $128 \pm 7,9 \text{ } \mu\text{m}$ ölçülmüştür. Silikat ve pirofosfat karışımında ise ($10 \text{ g/L Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + 10 \text{ g/L Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) kaplamanın hem homojenliği artmış hem de mikro sertliği yükselmiştir. Kalınlık 10 dakikada $29,7 \pm 3 \text{ } \mu\text{m}$ değerine, 60 dakika sonunda ise $150 \text{ } \mu\text{m}$ seviyelerine ulaşmıştır. Kaplama sertliği HV549,9 değerindedir. Kaplamada t-ZrO₂ (tetragonal) ve m-ZrO₂ (monoklinik) olmak üzere iki adet faz saptanmıştır. Fakat bu fazların oransal (nispi) içerikleri farklı kaplamalarda değişmektedir. Saf silikat çözeltisinde hazırlanan kaplamada, t-ZrO₂ ana fazı oluşturmaktadır. Diğer elektrolit çözeltilerde ise m-ZrO₂ faz baskın gelmiştir.

4.6.4 Literatür Taramasının Özeti

İncelenen çalışmalardan da anlaşılacağı üzere, nükleer reaktörlerde basınç ortamında çalışan parçalar yüksek gerilme, sıcaklık ve nötron akışına, bir diğer ifadeyle absorpsiyonuna maruz kalmaktadırlar. Bu gibi korozyon ve aşındırıcı ortam koşullarında daha güvenli ve uzun servis ömrü sağlayabilmek için, zirkonyum metali ve alaşımlarından yapılan nükleer çekirdek parçalarından söz konusu ortam koşullarına karşı daha da mukavim olması beklenmektedir. Bu hususta Zr-2,5Nb alaşımının yüksek sıcaklıktaki su ve buhara maruz kaldığında tatmin edici düzeyde korozyon dayanımına sahip olduğu görülmüştür. Fakat sıcaklığın yükselmesi ile beraber korozyon hızının da arttığı anlaşılmıştır. Bu noktada, bir hayli zorlayıcı ortam koşullarında çalışan zirkonyum ve alaşımlarının yüksek aşınma ve korozyon direncine sahip bir kaplamaya ihtiyaç duyduğu gündeme gelmiştir. Plasma elektrolitik oksidasyon (PEO) tekniği, Al, Mg, Ti ve Zr gibi metaller üzerinde oksit seramik kaplamalar üreterek yüzeyin sertleştirilmesinin yanı sıra korozyon ve aşınmaya karşı direncinin artırılmasında da kullanılmaktadır. PEO işlemi kısaca, dışarıdan uygulanan elektrik alan etkisi altında elektrot yüzeyinde meydana gelen deşarj kanalları içerisinde oluşan plazma ortamında metal ve elektrolit bileşenleri arasında söz konusu olan kimyasal reaksiyonlardan ve bunun sonucunda ortaya çıkan ürünlerin elektrot yüzeyinde birikmesi aşamalarından ibarettir. Bu işlem sonunda elde edilen kaplamaların yüksek sertliğe, aşınma direncine ve kalınlığına bakılmaksızın altlık metale iyi şekilde yapışan bir yapıya sahip olduğu sonucuna varılmıştır.

Zirkonyum alaşımlarında elde edilen kaplamalar üç katmana sahiptir. Pürüzlü dış katman, yoğun orta katman ve yoğun yapıda iç katman. Yoğun orta katmanın diğer iki katmana göre en yüksek kalınlık değerine ve sertliğe/Young modülüne sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca, PEO kaplamaların metal-oksit ara yüzeyinin dalgalı bir biçimde ilerlediği ve kaplama kalınlığı boyunca yapının kararlı olmadığı anlaşılmıştır. Bu durumun da kaplamaların yapışma direncini arttırabileceğinden bahsedilmiştir. Son olarak da ticari saflıktaki zirkonyum ve zirkonyum alaşımlarının medikal uygulamalarda, özellikle cerrahi ve ortopedik uygulamalarda yüksek

mukavemet ve mekanik özelliklerinden ve mükemmel bio-uyumluluk sergilemesinden dolayı geniş kullanım alanlarına sahip oldukları görülmüştür.

Tablo 4.2 Zirkonyum ve alaşımları ile yapılan çalışmalar

Çalışma (Referans)	Altlık Malzeme	PEO kaplama koşulları		Kaplama Kalınlığı	Sertlik		
		Elektrolit Kompozisyonu	Güç Kaynağı				
Pauporte ve ark., (2005)	%99,8 Zirkonyum	0,1 M (NH ₄) ₂ B ₄ O ₇		3,2 µm	-		
Zhou ve ark., (2005)	Zirkaloy-4	Na ₂ SiO ₃		28 µm			
Matykina ve ark., (2010)	Zirlo™	Na ₂ SiO ₃ .5H ₂ O	KOH	AC 10 A/dm ² 50 Hz	42±5 µm	480 HV _{0,05}	
		30 g/l	2,8 g/l				
		pH= 12,5					
Xue ve ark., (2010)	Zr-2,5Nb	Na ₂ SiO ₃	KOH	AC +540 V -200 V	10 dk	25 µm	7,4 GPa
		6-10 g/l	1 g/l		25 dk	70 µm	50 mN
					90 dk	240 µm	
Zhang ve ark., (2003)	Zirkaloy-4	NaOH		DC	60 µm		-
Klapkiv ve ark., (2006)	Zr-2,5Nb	Na ₂ SiO ₃ +KOH		Anodik-Katodik mod	100-120 µm		800 MPa

Tablo 4.2 Zirkonyum ve alaşımları ile yapılan çalışmalar (devamı)

Çalışma (Referans)	Altlık Malzeme	PEO kaplama koşulları			Kaplama Kalınlığı		Sertlik	
		Elektrolit Kompozisyonu		Güç Kaynağı				
Cheng, Wu ve ark., (2012)	Zirkaloy-2	Na ₂ SiO ₃ .9H ₂ O	KOH		AC 150 mA/cm ² -100 mA/ cm ²	30 dk	50-60 μm	-
		8 g/l	1 g/l					
		NaAlO ₂	Na ₄ P ₂ O ₇ .10H ₂ O	KOH	30 dk	30-40 μm		
		6 g/l	8 g/l	5 g/l				
Branzoi ve ark., (2012)	Zr3Ta Alaşımı	NaOH	Na ₂ SiO ₃	NaCl	2500 A/m ²	10 dk süre ile kaplandı		674 HV
		2g/l	8g/l	0,5g/l				

Tablo 4.2 Zirkonyum ve alaşımları ile yapılan çalışmalar (devamı)

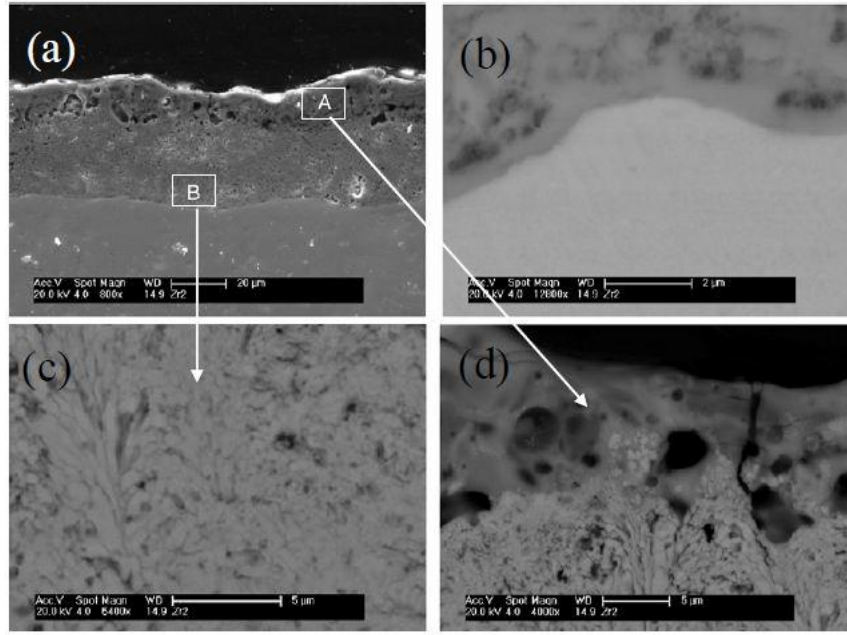
Çalışma (Referans)	Altlık Malzeme	PEO kaplama koşulları				Kaplama Kalınlığı		Sertlik	
		Elektrolit Kompozisyonu		Güç Kaynağı					
Cheng ve Wu, (2012)	Zirkaloy-4	Na ₂ SiO ₃ ·9H ₂ O		KOH		DC 200 mA/cm ²	10 dk	73,4±13,3µm	-
		30 g/l		4 g/l					
		Na ₂ SiO ₃ ·9H ₂ O		Na ₃ PO ₄	KOH		10 dk	95,8±28,8µm	-
		30 g/l		30 g/l	4 g/l				
		Na ₄ P ₂ O ₇ ·10H ₂ O		KOH			10 dk	29±6,6 µm	288,7 HV
		10 g/L		2 g/L			60 dk	128±7,9 µm	
		Na ₂ SiO ₃ ·9H ₂ O		Na ₄ P ₂ O ₇ ·10H ₂ O			10 dk	29,7±3µm	549,9 HV
		10 g/L		10 g/L			60 dk	150 µm	

Tablo 4.2 Zirkonyum ve alaşımları ile yapılan çalışmalar (devamı)

Çalışma (Referans)	Altlık Malzeme	PEO kaplama koşulları		Kaplama Kalınlığı		Sertlik	
		Elektrolit Kompozisyonu	Güç Kaynağı				
Yan ve ark., (2010)	Saf Zirkonyum	NaAlO ₂		DC 400 V 100Hz			1600 HV 0,2N
		0,2 – 0,35 M			Yapışma Muk.		
		İletkenlik			0,3 M NaAlO ₂	52 MPa	
		16 – 24,2 mS/cm					
Cheng, Wu, Matykina ve ark., (2012)	Zirkaloy-2	Na ₂ SiO ₃ ·9H ₂ O	KOH	Pulsed DC (5kW) (+) 0,4 ve (-) 0,3 A/cm ²	3 dk	10 µm	-
		8 g/l	1 g/l				

4.6.5 Oluşan Kaplamaların Yapısı

Şekil 4.11’de, zirkonyum alaşımından yapılmış numune üzerinde AC güç kaynağı kullanarak oluşturulan tipik bir PEO kaplama mikro yapısı gösterilmiştir (Matykina ve ark., 2010). SEM görüntüleri, 30 dakikada gerçekleştirilen PEO işlemi sonunda oluşan üç katmanlı kaplamayı göstermektedir. Kesite bakıldığında $\sim 42 \pm 5$ μm kalınlığında kaplamanın, yaklaşık 400-500 nm kalınlığında bariyer tabakasından, ayrıca gözenegin az olduğu orta tabakadan ve ~ 12 μm kalınlığında kısmen gözenekli bir dış tabakadan meydana geldiği görülmektedir. PEO kaplamalar, altlık malzemeye alaşım/kaplama ara yüzeyinden iyi bir şekilde yapışmaktadır. Ayrıca kaplamanın olduğu bölgede geniş bazı gözenekler de göze çarpmaktadır.



Şekil 4.11 10A/dm^2 ’de 1800 s işlem görmüş Zirlo altlık malzemede oluşan kaplamanın SEM görüntüsü. (a) kesitin ikincil elektron görüntüsü; (b) bariyer tabakası bölgesinin geri saçılmış (backscatter) elektron görüntüsü ve (c,d) sırasıyla orta ve dış katmanın büyütülmüş elektron görüntüsü (backscatter) (Matykina ve ark., 2010)

XRD analizine göre kaplama, içeriğinde monoklinik ZrO_2 (m- ZrO_2) fazını, tetragonal (t- ZrO_2) fazına oranla daha fazla miktarda ihtiva etmektedir. Pauporte ve ark., (2005), elektrik deşarjının (yük boşalması), zirkonyum altlık üzerindeki PEO kaplamanın kristalizasyonu ile beraber meydana geldiğini ve plazma fazının

oluşmasında kıvılcım (deşarj) kanalında oluşan yüksek sıcaklığın rol aldığını belirtmişlerdir. Kıvılcımdeşarj bölgesinde sıcaklık 8000 °C' ye kadar ulaşabilmektedir. Bu sıcaklıklardadeşarj kanalında ani ergime ve akabinde hızlı katılaşma olayları gerçekleşir.

Daha önce yapılan çalışmada Xue, Deng, Lai ve Chen (1998), alüminyum alaşımları üzerinde yapılan PEO kaplamaların içeriğinde bulunan α -Al₂O₃ ve γ -Al₂O₃ fazlarının oluşum mekanizmaları hakkında bir takım önermelerde bulunmuşlardır. Buna göre, hem α -Al₂O₃ hem de γ -Al₂O₃ fazlarının esas olarakdeşarj kanalında bulunan eriyiğin hızlı katılaşması sonucunda meydana geldikleri ve ayrıca eriyiğin soğuma hızının kaplamanın farklı derinliklerinde değişmesi sonucunda kaplamanın iç ve dış katmanlarında bulunan α -Al₂O₃ ve γ -Al₂O₃ oranlarında farklılık meydana geldiği vurgulanmıştır. Farklı zirkonyum oksitlerin oluşması da yukarıda bahsedildiği gibi,deşarj (yük boşalması) bölgesinde bulunan eriyikte meydana gelen faz dönüşümleri tarafından takip edilen benzer bir hızlı katılaşma mekanizmasıyla açıklanabilir. Zirkonyum dioksit (ZrO₂) farklı sıcaklıklarda üç adet denge fazına sahiptir. Bunlar: kübik ZrO₂ (c-ZrO₂), tetragonal ZrO₂ (t-ZrO₂) ve monoklinik ZrO₂ (m-ZrO₂) fazlarıdır. Monoklinik ZrO₂ (m-ZrO₂), 1170 °C derecenin yukarısında t-ZrO₂ fazına ve daha sonra sıcaklık 2300 °C üzerine çıktığında ise t-ZrO₂ fazı c-ZrO₂ fazına dönüşür. Deşarj kıvılcımlarından biri elektrolit sıvısı içerisinde söndüğünde,deşarj bölgesindeki eriyik hızlı bir şekilde katılaşarak c-ZrO₂ fazını oluşturur. Kübik ZrO₂ (c-ZrO₂) fazının sıcaklığı 2300 °C altına indiğinde c-ZrO₂ fazı katı faz dönüşümü ile t-ZrO₂ fazına dönüşür ve sonra da t-ZrO₂ fazı ise, sıcaklığın 1170 °C altındaki değerlerinde, elektrolit sıcaklığı oda sıcaklığına soğuyuncaya kadar m-ZrO₂ fazına dönüşmeye devam eder. Böylelikle m-ZrO₂ fazı, zirkonyum alaşımlarda oluşturulan PEO kaplamaların ana fazı olur. Bunun yanı sıra, kaplamanın sulu çözelti ile temasta olan yüzeyinin soğuma hızı, kaplamanın iç kısmındaki hızından daha büyüktür. Bu nedenle, t-ZrO₂ fazından m-ZrO₂ fazına dönüşüm sırasında bazı kalıntı t-ZrO₂ fazları kaplamada kalır. Fakat kaplamanın dış katmanındaki kalıntı t-ZrO₂ fazının oranı, farklı derinliklerde soğuma hızının farklı olmasından dolayı iç katmanına göre daha fazladır.

Literatürde, atmosferik basınçta ZrO_2 'nin monoklinik, tetragonal ve kübik olmak üzere üç farklı polimorf fazı olduğu ifade edilmiştir (Alper, 1970). Düşük sıcaklık fazı olan monoklinik faz 1170 °C'de tetragonal faza ve 2370 °C sıcaklıkta da kübik faza dönüşür. Kübik ve tetragonal faz, termal hazırlık yöntemleri kullanarak Mg, Ca veya Y gibi katkı maddelerinin eklenmesiyle oda sıcaklığında stabilize edilebilmektedir (Alper, 1970). İçerisinde Mg veya Ca iyonlarının bulunduğu elektrolit çözeltisinde hazırlanan ZrO_2 'de de aynı tür sonuç gözlenmiştir (Bensadon, Nascente, Olivi, Bulhoes ve Pereira, 1999). Katkı maddelerinin yokluğunda ise monoklinik fazın baskın olduğu görülmüştür.

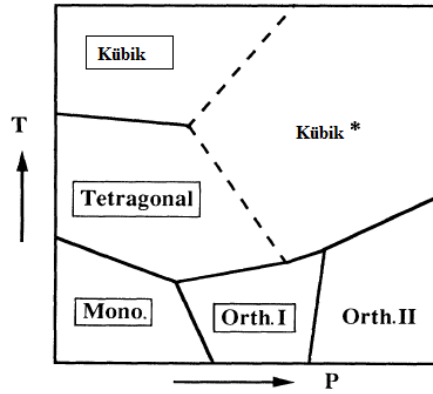
Zirkonya (zirconia) olarak bilinen zirkonyum oksit (ZrO_2), endüstride refrakter ve oksijen algılayıcı malzemeler olarak geniş ölçüde kullanılmaktadır. Bununla birlikte kristal yapısının, kullanılan bazı uygulama alanlarında kontrol edilebilmesi gerekmektedir. Saf zirkonyum oksit oda sıcaklığında monoklinik faz (m- ZrO_2) yapısında meydana gelmektedir. 1270 °C sıcaklıkta ise m- ZrO_2 fazı tetragonal (t- ZrO_2) faza, 2370 °C ise kübik (c- ZrO_2) fazına dönüşür. 2680 °C ise erime sıcaklığıdır. Bahsedilen tetragonal fazdan kübik faza dönüşüm tersinirdir (Bensadon ve ark., 1999).

Bunun yanı sıra, tetragonal fazdan monoklinik faza dönüşüm, soğuma boyunca, 950 °C sıcaklıkta termal histerezis ile beraber gerçekleşmektedir. Bu dönüşüm sırasında tetragonal fazın daha büyük olan molar hacmi (%3-5) dolayısıyla mekanik parçalanma söz konusu olur. Seramik yapıların söz konusu olduğu proseslerde yüksek sıcaklıklar kaçınılmaz bir durumdur. Bu yüzden, malzemenin soğuması sırasında tetragonal fazdan monoklinik faza dönüşümün engellenmesi gerekmektedir. Tetragonal veya kübik faz yapısında stabilize olmuş zirkonyum oksit filmler farklı metotlarla oluşturulabilir. Örnek olarak, zirkonyum oksit ile katı çözelti oluşturan CaO, MnO, MgO, Nb_2O_5 veya Y_2O_3 gibi katkı maddelerinin eklenmesi oksidin stabilize olmasında kullanılmaktadır. Yapılan çalışmaların gösterdiği üzere, bahsedilen katkı maddelerinin kullanılması soğuma sırasında tetragonal (veya kübik) fazdan monoklinik faza dönüşümü engellemektedir (Bensadon ve ark., 1999).

Kestigian, Goldsmith ve Hopkins 1964 yılında, karbon ark şekillendirme fırını kullanarak kübik zirkonyum oksit ($c\text{-ZrO}_2$) fazını oluşturmuşlardır. Oluşturulan kübik formu stabilize edebilmek için (aslında CaO-ZrO_2 katı çözeltisini) yüzde 12 mol kalsiyum oksit (CaO) ilavesi yaparak en iyi kristal yapısını elde etmişlerdir (Alper, 1970).

Monoklinik zirkonyum oksit kristalleri, 1965 yılında Anthony ve Loc ve 1966 yılında Chase ve Osmer tarafından zirkonyum oksit ve kurşun florürün (PbF_2) meydana getirdiği ötektik karışımdan faydalanarak elde edilmiştir. Eriyik haldeki karışım yaklaşık $1100\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıktan yavaş bir şekilde soğutulmuş, böylece monoklinik-tetragonal faz dönüşüm sıcaklığının altında monoklinik zirkonyum oksit kristalleri oluşmuştur. Elde edilen kristallerin küçük boyutlu fakat iyi bir kalitede olduğu görülmüştür (Alper, 1970).

Zirkonya (ZrO_2), yüksek basınçta monoklinik, tetragonal, kübik ve ortorombik fazlardan oluşabilmektedir. Bu çalışmada verilen polimorf yapıdaki saf zirkonyanın basınç-sıcaklık faz diyagramı aşağıda Şekil 4.12’de gösterilmiştir. Tetragonal ve ortorombik fazlarının ortam koşullarına adapte edilebilmesine rağmen, oda sıcaklığında sadece monoklinik faz stabilize olabilmektedir. Fakat uygun katkı maddelerinin eklenmesiyle polimorf yapıli tetragonal ve kübik fazların stabilize olabileceği bilinmektedir. Kısmen (tetragonal) ve tamamen (kübik) stabilize olan zirkonya alaşımları sahip oldukları kayda değer iyonik ve mekanik özellikleri dolayısıyla, oksijen sensörü, yakıt hücreleri, elektrolitler, kaplamalar, aşınma ve yapı elemanları ve toklaştırma maddesi olarak birçok seramik kompozitlerde kullanılmaktadır (Li, Chen ve Penner, 1993).



Şekil 4.12 Zirkonyanın P-T faz diyagramının şematik olarak gösterilmesi (Li, Chen ve Penner, 1993)

Ding ve Northwood (1992), çalışmalarında bası gerilmelerinin sadece oksit/metal ara yüzeyinin bir miktar yukarısında oluşabileceğinden bahsetmişlerdir. Bası gerilmeleri kritik değerin altına indiğinde, eğer küçük tane boyu veya kimyasal dengeleyiciler gibi faktörler söz konusu değilse tetragonal faz ($t\text{-ZrO}_2$) monoklinik faza ($m\text{-ZrO}_2$) dönüşür. Aynı zamanda bunun gibi ($t\text{-ZrO}_2$ 'den $m\text{-ZrO}_2$) faz dönüşümleri mikro kırılmalarla sonuçlanabilir ve bu da hidrojen ve oksijenin metale olan difüzyonunun artmasına neden olabilmektedir (Ding ve Northwood, 1992).

PEO kaplamalardaki iç gerilmelere: a)metal yüzeyinde oksit filmin oluşumu ve büyümesi, b)yüzey mikro deşarjlarının termal etkisi ve c)oksit filmde meydana gelen faz dönüşümleri neden olur. Oksit filmin oluşması ve büyümesinden kaynaklanan gerilmelerin artışına (iç gerilmeler), metalin oluşturduğu oksit filmin hacminin, genellikle metalin hacminden daha büyük oluşu sebep olmaktadır. Eğer oksit film, oluştuğu metal ile kristalografik uyumunu devam ettirirse, metal çeki durumunda bile olsa, oksit film bası halindedir. Genel olarak, kaplamalardaki bası gerilmelerinin, çeki gerilmelerine göre daha avantajlı olduğu anlaşılmıştır. Çünkü bası gerilmeleri yorulma hasarına karşı direnci arttırmaktadır. Bununla birlikte aşırı yüksek bası gerilmeleri de, kaplamanın altlık metalden ayrılmasına, kaplamanın parçalanmasına veya kaplamada çatlakların oluşmasına neden olabilir (Ding ve Northwood, 1992) .

BÖLÜM BEŞ

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1 Amaç

PEO kaplamaların yüzey pürüzlülüğü, gözenekliliği, sertliği ve yapışma mukavemetleri gibi yapısal ve mekanik özellikleri, tribolojik davranışlarını ve tezin de konusu olan aşınma direncini büyük oranda etkileyen unsurlardır. Bu çalışmada, saf zirkonyum (Zr-702) metali üzerinde Keronite G2 PEO sistemi kullanarak, Na_2SiO_3 , H_3BO_3 , KOH bileşenlerini içeren alkali elektrolit ortamında farklı sürelerde üç farklı kaplama üretilmiştir. Böylece kaplama işlemi süresinin, PEO kaplamaların hem kalınlık değerleri hem de tribolojik ve mekanik özellikleri üzerindeki etkisini araştırma imkânı sağlanmıştır.

Çalışmada elde edilen PEO kaplamaların yüzey morfolojisini ve elementel kompozisyonlarını belirleyebilmek adına taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dağılımlı x-ışınları (EDS) analizi kullanılmıştır. XRD yöntemiyle kristalografik faz analizi gerçekleştirilmiştir. Kaplamaların sertlik ve yüzey pürüzlülükleri ölçülmüştür. Son olarak kaplamaların alümina bilyeye karşı pin on plate aşınma testi yapılarak tribolojik davranışları incelenmiştir.

5.2 Malzeme

MAO kaplama yapılacak çubuk formundaki zirkonyum 702 malzeme, Dokuz Eylül Üniversitesi Rektörlüğü Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne yazılan 2014.KB.FEN.017 numaralı “Zirkonyum Alaşımlarının Sert Seramik Kaplama ile Yüzey Modifikasyonu ve Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi” adlı proje kapsamında verilen mali destek ile yurt dışından (Mosten Alloy Co. Ltd. firmasından Varzene Metal San. Tic. Ltd. Şti aracılığıyla) temin edilmiştir. Temin edilen zirkonyum 702 malzeme kaplama işleminde altlık olarak kullanılmıştır. Kullanılan zirkonyum 702 malzemenin kimyasal içeriği ve mekanik özellikleri aşağıdaki

tablolarda sırasıyla gösterilmiştir. Ayrıca malzemenin temin edildiği firma tarafından gönderilen malzeme sertifikası da ekler kısmında verilmiştir (EK-1).

Tablo 5.1 Zirkonyum malzemenin kimyasal kompozisyonu

Element	Miktar (%)	Element	Miktar (%)
Zr + Hf	99,5	Hf	1,8
H	0,002	N	0,005
C	0,02	O	0,03
Fe + Cr	0,1		

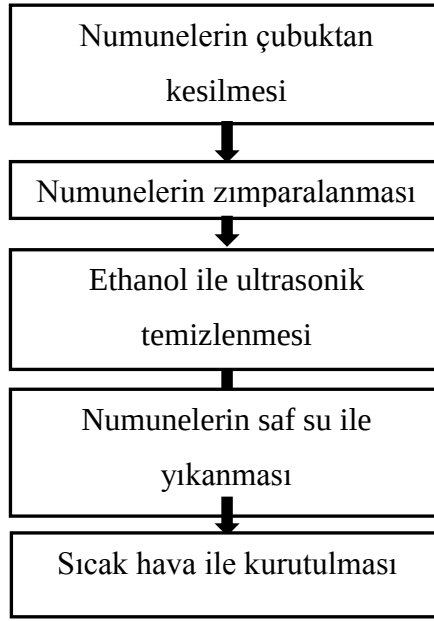
Tablo 5.2 Zirkonyum 702 malzemenin mekanik özellikleri

Çekme Dayanımı (MPa)	Akma Dayanımı (MPa)	Kopma Uzaması (%)
429	255	23

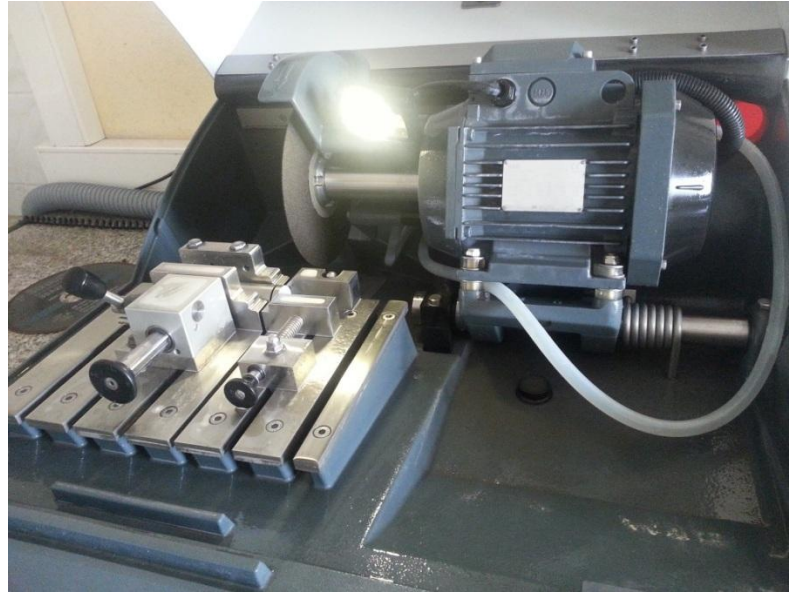
5.3 PEO İşlemi ve Yapılan Hazırlıklar

5.3.1 Altlık Malzemenin Hazırlanması

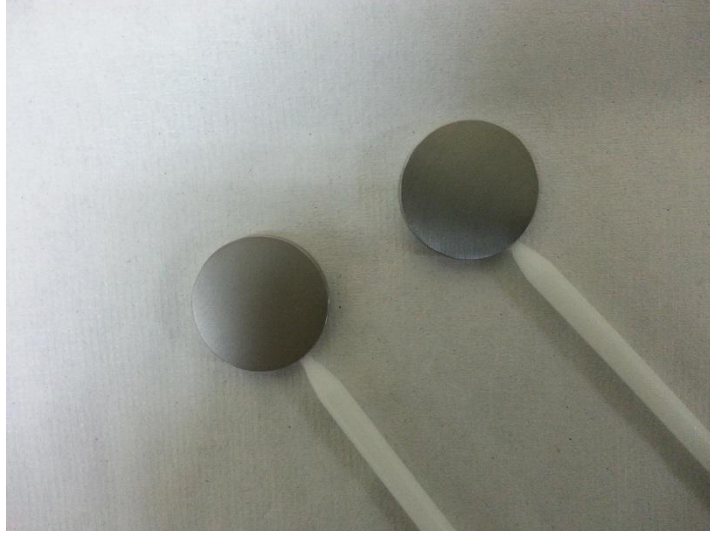
Çubuk formunda temin edilen zirkonyum 702 malzeme (Çap: 30 mm x Boy: 2000mm) Struers Labotom-5 (Şekil 5.2) marka cihaz ve kesici disk yardımıyla kesilerek, istenilen boyutta (Çap: 30 mm, kalınlık: 5,50-6,50 mm) numuneler elde edildi. Kesilen numunelere daha sonra kaplama işleminde bağlantı çubuğunun takılacağı M2,5 çapında delikler açıldıktan sonra M3 kılavuz çekildi. Ardından numuneler SiC zımpara kâğıdıyla, sırasıyla 80, 240, 400, 600, 800, 1000, 1200 ve son olarak 2000'lik zımparadan geçirildikten sonra ilk olarak saf su ile yıkandı ve ardından Everest marka ultrasonik banyoda etanol ile yaklaşık 8-10 dakika temizlendi. Temizlenen numuneler ise en son aşama olarak yine saf su ile durulandıktan sonra sıcak hava ile kurutularak kaplamaya hazır hale getirildi. Numunelerin hazırlanması aşamaları aşağıda Şekil 5.1'de gösterilmiştir. Ayrıca aşağıda kaplanmaya hazır hale getirilmiş numuneler gösterilmektedir (Şekil 5.3).



Şekil 5.1 Numunelerin kaplama işlemine hazırlanması



Şekil 5.2 Struers Labotom-5 kesme aleti



Şekil 5.3 Kaplanmaya hazır hale getirilmiş numuneler

5.3.2 Altlık Malzemenin X-Işını Kırınımı (XRD) Yöntemiyle Faz Analizi

Altlık malzemenin yapısında bulunması muhtemel fazların tayini için Rigaku X-Işını Difraktometresi kullanılarak (Şekil 5.4), XRD (X-Ray Diffraction), yani x-ışını kırınımı analizi yapılmıştır. Bu cihazda altlık malzemenin faz kompozisyonu, Cu-K α ışını yardımıyla dakikada 0,02 derece (0,02°/dk) hızla, 3 dereceden 90 dereceye kadar tarama yapılarak çıkarıldı.



Şekil 5.4 Rigaku X-ışını difraktometresi

5.3.3 Altlık Malzemenin Yüzey Pürüzlülüğünün Ölçülmesi

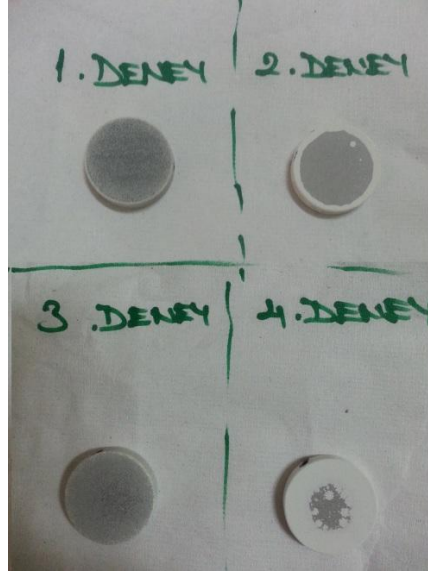
Altlık malzemeyi kaplamadan önce, yüzey pürüzlülük değerleri Mitutoyo yüzey pürüzlülük test cihazı yardımıyla çıkartıldı. Pürüzlülük değerleri standartlarda belirtildiği şekilde (JIS 1994 GAUSS, $\lambda_c = 0,8 \times 5 = 4 \text{ mm}$) ölçüldü. Ölçümler numune yüzeyinin üç farklı bölgesinden yapılarak ortalama R_a değerleri hesap edildi.

5.3.4 Elektrolit Sıvının Hazırlanması

Önceden de bahsedildiği gibi, PEO yöntemiyle çeşitli valve metallerin (alüminyum, magnezyum, titanyum ve zirkonyum vb.) kaplanması işleminde bir takım elektrolit bileşenleri kullanılır. Bu yöntemde sodyum veya potasyum silikatın koloidal çözeltileri yanı sıra, silikat ve alüminat tabanlı çoklu bileşen içeren elektrolitler sıkça kullanılmaktadır. Ayrıca, kullanılan silikat ve alüminatlı çözeltiler, elektrolit sıvının iletkenliğini artıran bileşenler (NaF, NaOH veya KOH vb.) içerebilmektedirler. Bunun yanı sıra, çözeltiliye zirkonyum oksit ile katı çözelti oluşturan CaO, MnO, MgO, CeO₂, Nb₂O₅ veya Y₂O₃ gibi katkı maddelerinin eklenmesi oksidin stabilize olmasında kullanılmaktadır (Bensadon ve ark., 1999).

Bu çalışmada, KOH kimyasalı kullanılarak elektrolitin iletkenliği artırılmıştır. Kaplama işleminde kullanılan kimyasallar saf su içinde çözündürülmüştür. Ayrıca, kaplamaların elde edileceği elektrolit çözeltiliye karar verebilmek için bir optimizasyon çalışması yapılmıştır. Yapılan çalışmada, farklı oranlarda sodyum silikat, sodyum alüminat, sodyum fosfat bileşenleri içeren elektrolitlerde ve farklı sürelerde bazı kaplama kombinasyonları denenmiştir. Fakat elde edilen bazı kaplamaların tatmin edici olmadığı görülmüştür. Şekil 5.5'te elde edilen bazı kaplamalar örnek olarak gösterilmiştir. Şekilde gösterilen 1. deneyde sodyum silikat ve potasyum hidroksit bulunan elektrolitte, 20 A/dm² akım yoğunluğunda ve 30 dakika sürede elde edilen kaplama görülmektedir. 2. Deneyde aynı parametrelerde sodyum alüminat esaslı elektrolitte elde edilen kaplama verilmiştir. 3. ve 4. deneylerde ise elektrolite sodyum fosfat eklenip kaplamaya etkisi incelenmiştir. Resimlerden de anlaşıldığı üzere elde edilen kaplamaların homojen ve istenilen

yapıda olmadığı görülmüştür. Optimizasyon çalışması ardından elde edilen sonuçlara göre kaplama işlemi için en uygun bulunan elektrolitin kompozisyonu ve özellikleri aşağıdaki tabloda verilmiştir (Tablo 5.3). Elektrolitin pH ve iletkenlik değerleri Mettler Toledo pH/conductivity dual meter cihazıyla ölçülmüştür (Şekil 5.6).



Şekil 5.5 Optimizasyon çalışmasında elde edilen örnek kaplamalar



Şekil 5.6 pH-iletkenlik ölçüm cihazı

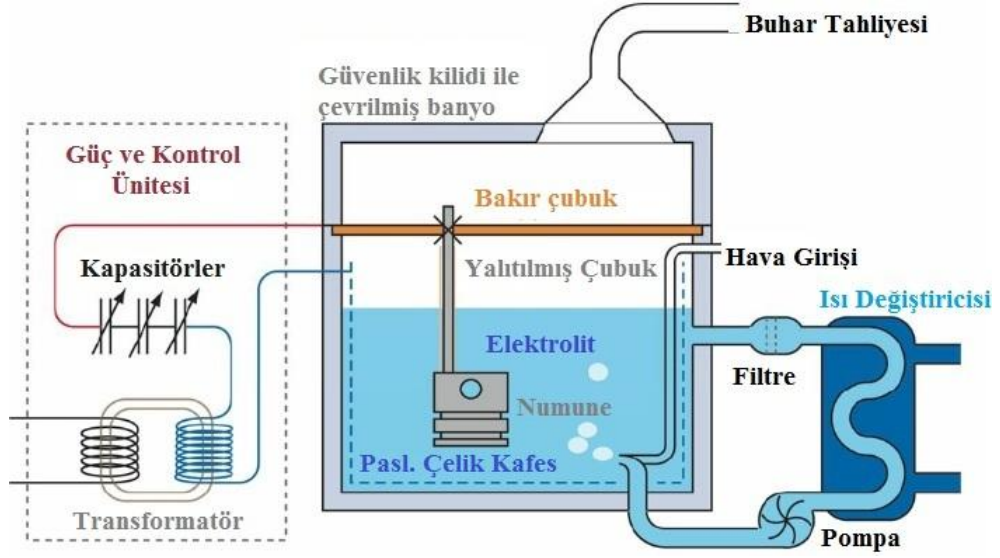
Tablo 5.3 PEO kaplama işleminde kullanılan elektrolitin özelliği ve içeriği

Elektrolit Kompozisyonu		pH	İletkenlik (mS/cm)
Kimyasal	Miktar (g/l)		
Na ₂ SiO ₃	12	12,795	19,26
H ₃ BO ₃	1		
KOH	2		

5.3.5 PEO Kaplamaların Hazırlanması

PEO işleminde kullanılan ekipmanın yapısı, geleneksel anotlama yönteminde kullanılan ekipmanı ile benzerlik göstermektedir. Fakat bu yöntemde öncelikle yüksek voltaj değerlerine ihtiyaç duyulması ve kullanılan akım rejiminin kontrol edilebilmesi dolayısıyla daha karmaşık bir ekipman yapısı söz konusudur. Esasen bu yöntemde kullanılan güç ünitesi, 50 Hz üç fazlı kaynak tarafından yüklenen bir dizi kapasitörden meydana gelmektedir. Kullanılan kapasitörlerin kapasitansları kontrol edilerek, 50 Hz frekansta, pozitif ve negatif yüklü darbeler (pulse) ile elektrot çifti meydana getirilir. Bu yüzden, elde edilen darbenin frekansını kontrol edebilmek için daha karmaşık bir ekipmana sahip olunması gerekir.

Şekil 5.7’de zirkonyum 702 altlık malzemenin kaplama işleminin gerçekleştirildiği Keronite G2 PEO sistemi şematik olarak gösterilmiştir. Sistem, 25 kW bipolar AC güç kaynağı, ısı değiştiricisi (eşanjör) ve sirkülasyon pompasından meydana gelmektedir. Şekil 5.8’de ise PEO kaplamaların yapıldığı sistem yer almaktadır.



Şekil 5.7 Keronite G2 plazma elektrolitik oksidasyon sisteminin şematik gösterimi



Şekil 5.8 Keronite G2 PEO sistemi

Öncelikle mikro ark oksidasyon (MAO), bir diğer ismiyle plazma elektrolitik oksidasyon (PEO) işleminde, paslanmaz çelik kafes katot olarak kullanılmış, kaplanacak numune (zirkonyum 702) ise sistemde anot olarak görev almıştır. Şekilde gösterildiği üzere kaplanacak numuneler, elektrolit ile temas eden kısmı yalıtılmış titanyum çubuk ile birlikte bakır çubuğa tutturularak elektrolit sıvı içine daldırılmıştır.

PEO işleminde, elektrolit sıvı pompa yardımıyla ısı değiştiricisinden geçirilir ve sistemde dolaşan soğutulmuş su ve glikol karışımı sayesinde sıcaklığı kontrol altına alınır. Daha sonra ise filtre edilerek hava ile birlikte tekrardan tanka geri dönmesi sağlanır. Aynı zamanda pompanın bu işlem sırasında elektrolit sıvıyı çalkalaması, elektrolit ortamındaki oksijenin yeterli seviyede çözünmesine katkıda bulunur. Elektrolit sıvının sıcaklığı işlem boyunca 30 °C'nin altında tutulmaktadır. Eğer sıcaklık 30 °C üzerine çıkarsa, kaplama işlemi daha hızlı gerçekleşebilir fakat bu durum da elektrolitin aktif bileşenlerinin çok daha çabuk tükenmesine neden olur.

PEO proses parametreleri aşağıdaki tabloda verilmiştir (Tablo 5.4). Bu çalışmada, 3,50 dk (#15 ile temsil edilmiş), 60 ve 90 dk (sırasıyla #17 ve #23 ile gösterilmiştir) olmak üzere üç farklı proses süresi belirlenmiştir. Belirtilen sürelerde yapılan kaplamaların kalınlık değerleri sırasıyla yaklaşık olarak 4 µm, 120 µm ve 185 µm ölçülmüştür.

Tablo 5.4 PEO işlem parametreleri

Altlık	Elektriksel Parametreler					Elektrolit Parametreleri
Zr-702	Güç Kaynağı	Akım Yoğunluğu (A/dm ²)	Süre (dk)			Sıcaklık (°C)
	AC	25	#15	#17	#23	12-22
			3,50	60	90	

Kaplamaların PEO cihazının otomatik kontrol modunda yapılması nedeniyle, güç kaynağının efektif kapasitesinin sabit bir değere ayarlanması sağlanmıştır. Bu da akımın işlem boyunca sabit kalması anlamına gelmektedir. Akım yoğunluğu, PEO işleminin ilk aşamalarında kırılma potansiyeline daha hızlı ulaşılabilmesi için 25 A/dm² değerine ayarlanmıştır. Böylelikle bu da aynı tip kaplamaların daha kısa süre içerisinde elde edilmesini sağlamıştır. Voltaj değeri, kaplanan altlık malzemenin türüne göre farklı değerlerde olan kırılma voltajına ulaştığında, altlık malzemenin yüzeyinde deşarjlar görünmeye başlar. Voltaj değeri de süre ilerledikçe kaplama kalınlığının artması dolayısıyla yavaş yavaş yükselir.

5.4 Kaplama Kalınlığının Ölçülmesi

İlk olarak, yapılan kaplamaların kalınlık değerleri hakkında fikir sahibi olabilmek adına tahribatsız olarak ölçüm yapan Mitutoyo Digi-derm 1100 kaplama kalınlığı ölçme aleti kullanarak kalınlıklar ölçülmüştür. Her ölçüm öncesinde cihazın probu kaplamasız Zr-702 altlık malzeme ile kalibre edilmiştir. Bu yöntemde Eddy (Girdap) akımlarından yararlanılır. Ferrit çekirdek etrafına sarılı iletken tele akım uygulandığında eksene paralel manyetik alan, eksene dik doğrultuda ise Eddy akımları oluşur. Girdap akımları üreten bir uç, malzeme yüzeyinde hareket ettirildiğinde Eddy akımları yüzeye akarak şiddeti bitene kadar yüzeyde yayılmasına devam eder. Eğer bir süreksizlik ile karşılaşır ise bir ses veya sinyal ile uyarıda bulunur. Ölçülen kaplama kalınlık değerleri sonradan tahribatlı yöntemle de (yani kaplanan numuneler kesildikten sonra bakalit ile kalıba alınmış, zımparalama ve parlatma gibi işlemler ardından elde edilen kesit, optik mikroskop (OM) veya taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir) doğrulanmıştır.

5.5 Kaplanmış Numunelerin Kesitlerinin Alınması

Kaplanan numuneler, yüzey karakterizasyonu aşamasından sonra kesit analizi için Struers marka kesici disk ile ikiye kesildi ve kesim sonrası oluşan çapakları temizlendi. Daha önceden de bahsedildiği gibi kesilen numuneler epoksi kalıba alındı ve katılaşması için yaklaşık 12 saat beklendi. Daha sonra katılaşan epoksi, kalıptan yavaşça çıkarıldı. Epoksi kalıba alınmış numunelerin kesme işlemi sonucu kesitte meydana gelen testere izlerini ve yüzeyin pürüzlülüğünü gidermek için sırasıyla 80-120-240-400-600-800-1000-2000 grid zımpara ile zımparalama işleminin ardından 1µm ve 6µm boyutunda elmas partikülleri içeren iki farklı solüsyon kullanılarak numuneler parlatıldı. Bu işlemler ardından numuneler kesit analizine hazır hale getirilmiş oldu (Şekil 5.9).



Şekil 5.9 Kesit analizi için kesilmiş ve kalıba alınmış numuneler

5.6 Mikroyapısal Analiz

5.6.1 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Görüntülerinin Alınması

PEO kaplamaların yapısal ve yarı nicel elementsel analizleri, aynı zamanda EDX (Energy Dispersive X-ray Analysis), yani enerji ayrımlı x-ışını analizi de yapabilen JEOL 6060 marka SEM cihazında gerçekleştirildi. SEM cihazının bünyesinde LaB₆ (Lanthanum hexaboride) elektron tabancası ve yüksek vakum yaratan difüzyon pompası bulunmaktadır. Ayrıyeten SEM cihazında, SE (Secondary Electron), yani ikincil elektron ve BES (Back-scattered Electron), diğer anlamıyla geri saçılmış elektron görüntülemesi sistemleri bulunmaktadır.

SEM görüntüleri alınmadan önce, ilk olarak incelenecek kaplamaların yüzeylerinin düşük elektriksel iletkenliğine sahip olması dolayısıyla, numuneler Polaran SC7620 püskürtmeli kaplayıcı ile ince ve iletken olan altın-paladyum filmi ile kaplandı ve akabinde görüntüleme işlemleri yapıldı.

5.6.2 X-Işını Kırınımı (XRD) Analizi

Elde edilen kaplamaların faz kompozisyonları, daha önce de bahsedilen Rigaku X-ray difraktometresi kullanarak elde edilen Cu-K α ışını yardımıyla çıkartıldı. Tarama hızı olarak 0,02°/dk seçildi. XRD dataları daha sonra Xpovder ve MDI jade 5.0 yazılımları aracılığıyla uluslararası difraksiyon data merkezindeki PDF (Powder Diffraction File) dataları ile karşılaştırılarak tanımlandı ve grafik halinde sunuldu.

5.6.3 Yüzey Profilometrisi ve Pürüzlülüğünün Ölçümü

PEO yöntemiyle elde edilen kaplamaların yüzey pürüzlülüğü yüksek çözünürlüklü Ambios XP-2 yüzey profilometresi yardımıyla çıkarıldı. Aynı zamanda, aşınma testleri sonucunda ortaya çıkan malzeme kayıplarını hesaplayabilmek için numunelerin yüzeylerinde oluşan aşınma izlerinin profilleri de bahsedilen cihaz yardımıyla elde edildi.

Bu cihazda ölçüm işlemi, numune yüzeyinde sabit hızda yer değiştiren bir iğnenin dikey yönde gerçekleştirdiği hareketleri kuvvetlendirerek kaydeden bir sistem yardımıyla gerçekleştirilmektedir. Ayrıca, bu yüzey profilometresi iğne ucu ile numune yüzeyi arasındaki etkileşimi minimuma indirebilmek için en düşük kütle ve eylemsizliğe (atalet) sahip bir düzenden meydana gelmektedir. İğne, yükseklik ölçümü yapabilen uygun bir optik sensör ile mekanik olarak birleştirilmiştir. Böylece yüzeyde bulunan girinti ve çıkıntıları nano boyutta ölçmeye imkân sağlamaktadır. Bu sistemde ya iğne ucu ya da numune hareket etmektedir. Numune yüzeyindeki saptmalar (girinti veya çıkıntılar) bir transdüser (dönüştürücü) yardımıyla saptanır. Transdüser, iğnenin dikey yöndeki hareketlerine uygun bir şekilde sinyal meydana getirir ve daha sonra ortaya çıkan bu sinyaller de kuvvetlendirilir, koşullandırılır ve dijitalleştirilir.

Kaplanan numunelerin yüzey ölçümü sonucu elde edilen veriler (yatay ve dikey yönde yer değiştirmeler) bilgisayar tarafından kaydedildi. Daha sonra da TrueSurf yazılımı kullanılarak, kaplamaların pürüzlülük değerleri elde edildi.

5.7 Kaplamaların Sertliklerinin Ölçülmesi

Altlık malzemenin ve kaplanmış numunelerin sertlik değerleri, Shimadzu HVM-1 marka mikrosertlik ölçüm cihazıyla ölçüldü. Bu cihaz, çeşitli sürelerde 0,025 N'den 20 N yüke kadar yükleme yapabilen elmas Vickers uç kullanmaktadır. Elmas uç, yapılan PEO kaplamaların sertlik ölçümünde yüzeye 0,025 N (Newton) yükle 10 s. (saniye) (HV0,025, 10 s) boyunca etki etmiştir. Yükleme işlemi bittikten sonra elmas

ucun yüzeyde bıraktığı izin köşegen uzunlukları cihazın kendinde mevcut olan optik mikroskop yardımıyla ölçülmüştür. Cihazda x40 büyütme oranlı lens seçiliyken, köşegen uzunluğunun ölçümünde kullanılan minimum birim 0,01 mikrondur. Yani bu cihaz ölçümlerin yüksek doğrulukta yapılmasına olanak sağlamaktadır.

5.8 Aşınma Testi ve Ortaya Çıkan Kayıpların Hesaplanması

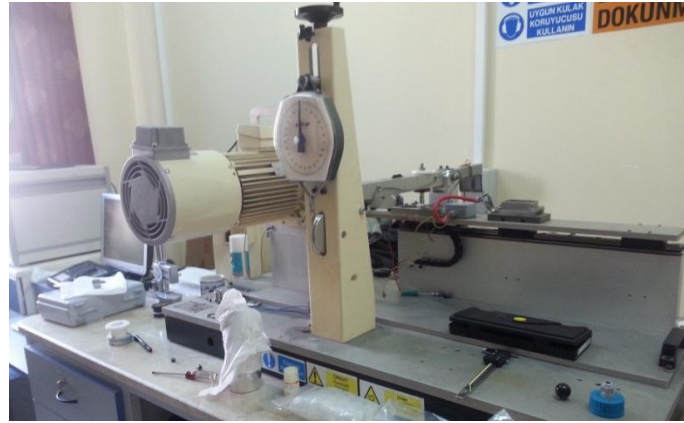
Altlık olarak kullanılan zirkonyum 702 malzemenin çıplak ve kaplanmış hallerinin aşınma testleri CSM Pin-on-Disk Tribometer (TRB) cihazıyla yapıldı (Şekil 5.11). Bahsedilen bu cihaz 10 N yükleme kapasitesine sahip olduğu için 10 N'dan fazla yükleme durumlarında Plint TE88 sürtünme ve aşınma test cihazı kullanıldı (Şekil 5.12). Kaplamasız altlık numunenin yüzeyi aşınma testinden önce 1000-1200 grid zımparadan geçirildi ve daha sonra da ultrasonik banyoda yaklaşık 8-10 dk boyunca temizlendi. Kalın (90 dk) olan kaplamanın kalınlığı yaklaşık 100 mikrona indirilip aşınma testleri gerçekleştirildi. Kalınlığı 100 mikrona indirilen kaplama yüzeyinin ortalama pürüzlülüğü 0,45 μm , 1200 grid zımparadan geçirilen kaplamasız numunenin 0,32 μm , ince (3,5 dk) olan kaplamanın yüzey pürüzlülüğü ise 0,54 μm 'dir. Kaplamasız ve kaplanmış numunelerin aşınma testleri, uygun ekipmanlar yardımıyla aynı zamanda pin on plate aşınma modunda da çalışabilen pin on disk test cihazında yapıldı. Bu yöntemde kaplamasız altlık numunenin test parametreleri, hareketin strok değeri 10 mm, hız 3 Hz (9,4248 cm/s), yük 5 N ve 30 N, alınan yol ise 200 m olarak belirlendi. Aşındırıcı olarak 6 mm çapında alümina bilye kullanıldı. Yapılan tüm aşınma testlerinde kullanılan parametreler aşağıdaki tabloda belirtilmiştir (Tablo 5.5). Tüm testler sonuçlardaki sapmaları minimize etmek adına üç kez tekrarlandı. Daha sonra elde edilen aşınma izlerinin görüntüleri optik mikroskop ile incelendi. Ayrıca, aşınmadan doğan hacimsel malzeme kaybı da aşağıda örnek olarak gösterildiği şekilde hesaplandı. Hesapta gösterilen ve aşınma sebebiyle malzeme yüzeyinde meydana gelen izin kesit alanı, Ambios XP-2 yüzey profilometresi kullanılarak elde edilen iki boyutlu profilinden yola çıkarak hesap edildi (Şekil 5.10).



Şekil 5.10 Ambios XP-2 yüzey profilometresi



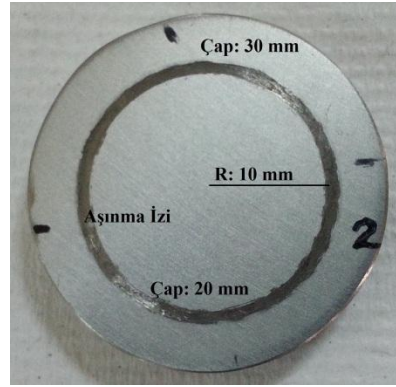
Şekil 5.11 CSM marka aşınma test ünitesi



Şekil 5.12 Plint TE88 aşınma test cihazı

Tablo 5.5 Yapılan aşınma testleri ve kullanılan parametreler

Numune	Test	Frekans	Yük	Strok	Aşındırıcı	Mesafe
3,5 dk	Pin on Plate	3 Hz	2 N	10 mm	Alümina	200 m
90 dk	Pin on Plate	3 Hz	2 N	10 mm	Alümina	200 m
Zr-702	Pin on Plate	3 Hz	5 N	10 mm	Alümina	200 m
3,5 dk	Pin on Plate	3 Hz	5 N	10 mm	Alümina	200 m
90 dk	Pin on Plate	3 Hz	5 N	10 mm	Alümina	200 m
90 dk	Pin on Plate	3 Hz	10 N	10 mm	Alümina	200 m
90 dk	Pin on Plate	3 Hz	10 N	10 mm	Alümina	1000 m
90 dk	Pin on Plate	3 Hz	30 N	10 mm	Alümina	200 m
Zr-702	Pin on Plate	3 Hz	30 N	10 mm	Alümina	200 m

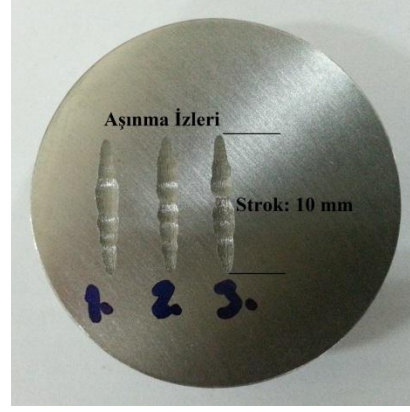


Şekil 5.13 Örnek aşınma izi ve hacimsel kaybın hesaplanması

$$\Ç = 2 \times \pi \times R \quad (5.1)$$

$$V = \Ç \times A \quad (5.2)$$

Burada $\Ç$ ile pin on disk testi sonrası malzeme yüzeyinde oluşan izin çevresi (mm), R ile oluşan dairesel izin yarıçapı (mm), A ile ise izin profilometre yardımıyla çıkartılan alanı ve V ile de oluşan hacimsel kayıp gösterilmektedir (Şekil 5.13). Pin on disk aşınma test yönteminde hacimsel kayıp bu şekilde hesaplanabilmektedir.



Şekil 5.14 Kaymalı sürtünme testi sonrası aşınma kaybının hesabı

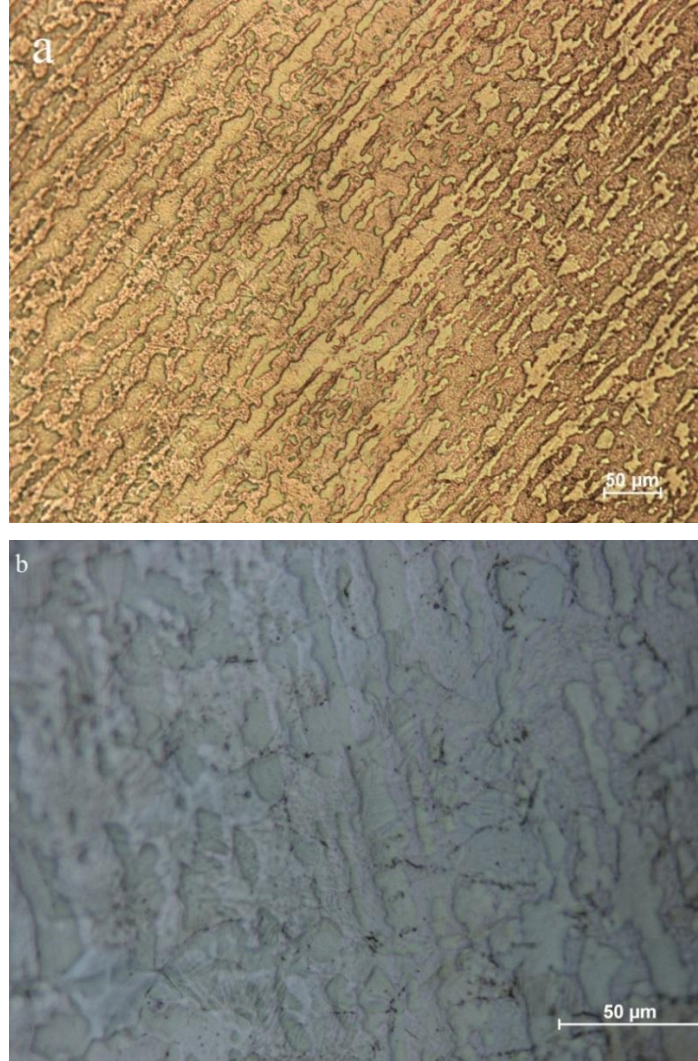
Şekil 5.14’ de gösterildiği gibi kaymalı aşınma testi sonrasında oluşan aşınma izinin profilinden yola çıkarak numunede meydana gelen hacimsel kayıp hesaplandı. Burada da yukarıda bahsedildiği gibi, aşınma sebebiyle malzeme yüzeyinde meydana gelen izin kesit alanı hesaplandı ve strok değeri ile çarpıldıktan sonra hacimsel kayıp değerleri bulundu.

BÖLÜM ALTI

BULGULAR VE TARTIŞMALAR

6.1 Altlık Malzemenin Karakterizasyonu

Şekil 6.1’de 22,5 ml %30’luk H_2O_2 , 22,5 ml %65’lik HNO_3 ve 5 ml %40’lık HF’den oluşan çözelti ile dağlanan saf zirkonyumun (Zr-702) yüzeyinin Şekil 6.1(a)’da 20X, Şekil 6.1(b)’de ise 50X büyütülmüş görüntüleri verilmiştir. Resim incelendiğinde yapının α -Zr ve β -Zr faz yapılarından oluştuğu görülmektedir (Priya, Mallika ve Mudali, 2014; (Crepin, Bretheau, Caldemaison, Barbu ve Jazkierowicz, 1997)).



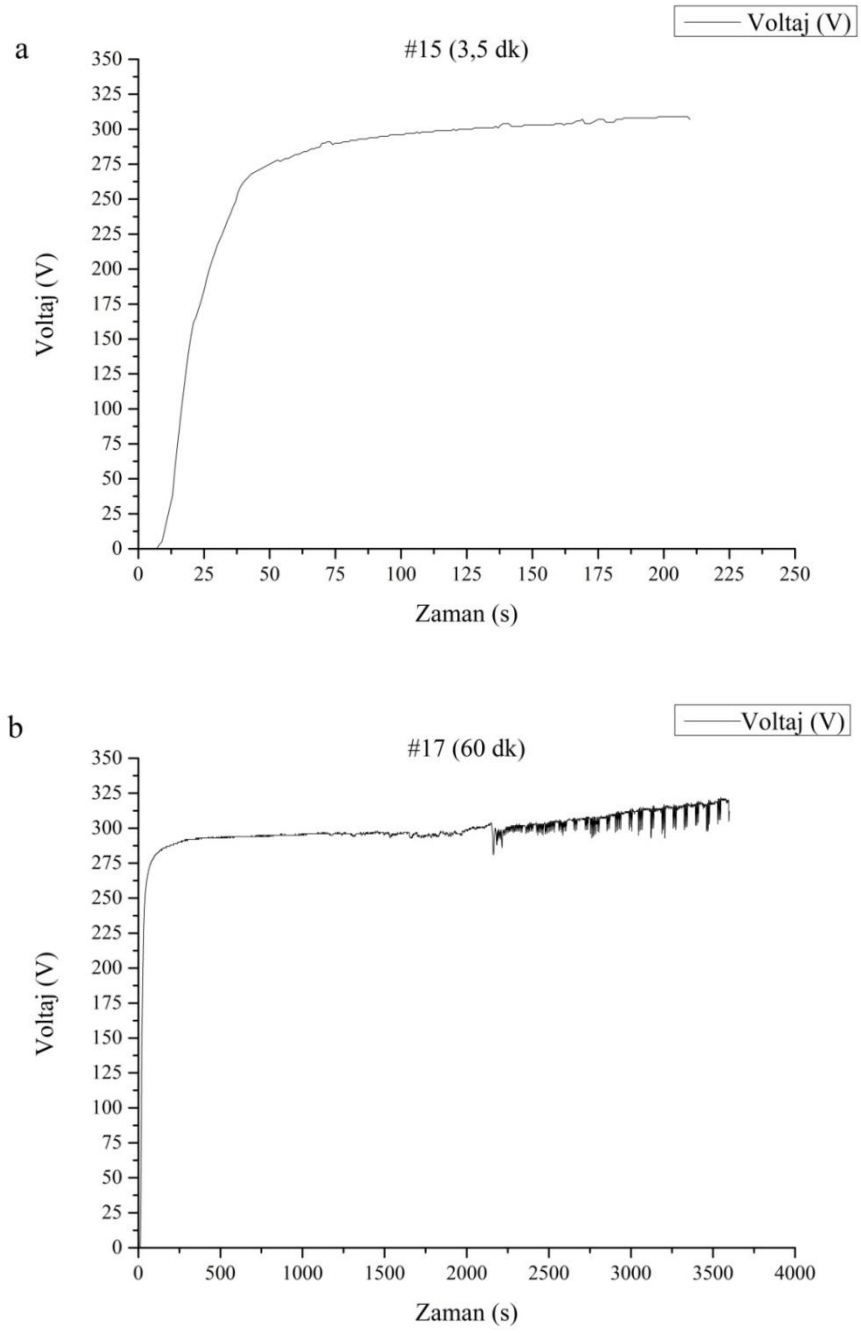
Şekil 6.1 Dağlanan saf zirkonyumun faz yapısı

6.2 PEO Kaplamaların Karakterizasyonu

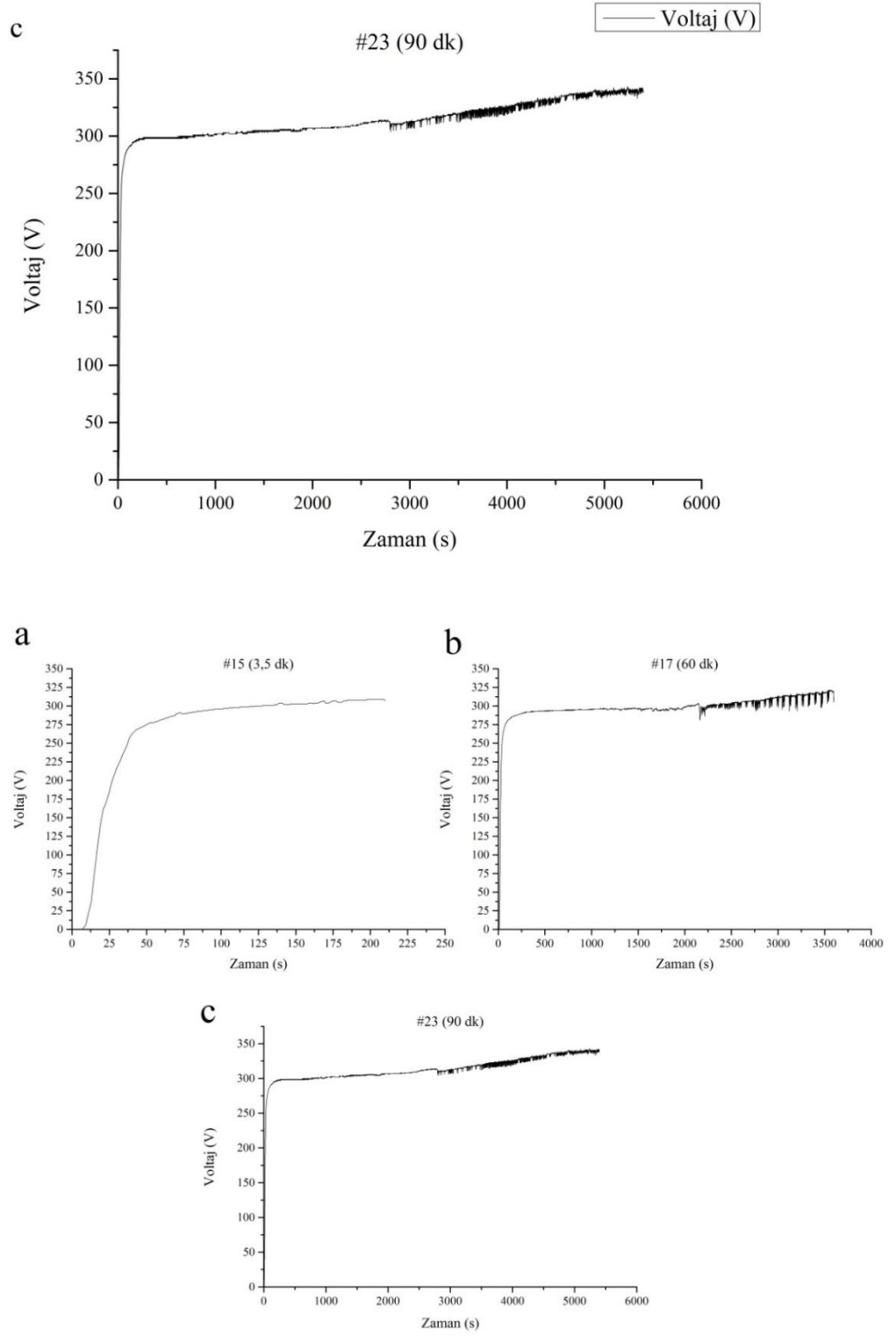
6.2.1 Saf Zirkonyumun (Zr-702) PEO işleminin Voltaj-Zaman Grafiği

Bu çalışmada, saf zirkonyumun AC güç kaynağı ile belirtilen parametrelerde ve elektrolit kompozisyonunda PEO kaplama işlemi boyunca voltaj değerinin zamana bağlı değişimi de irdelenmiştir. Kaplama işlemi, belirlenen kaplama süreleri boyunca durdurulmamıştır. PEO ünitesi sisteme girilen kaplama süresi sonunda otomatikman uygulanan gücü kesmiştir. PEO işlemi boyunca zamanla birlikte artan voltaj değerleri bilgisayar yazılımı aracılığıyla kaydedilmiştir. Şekil 6.2 (a,b,c)'de belirlenen sürelerde (3,5, 60, 90 dk) yapılan kaplamaların voltaj-zaman grafiği verilmiştir.

Şekil 6.2'de verilen grafiklerden de anlaşılabileceği üzere, kaplama işleminin başlarında voltaj değeri 0'dan keskin bir şekilde yükselmiş ve daha sonra da yavaş bir şekilde artmaya devam etmiştir. Aynı zamanda, voltajın artmasıyla beraber numune yüzeyinde ilk olarak gaz çıkışı olduğu, ilerleyen sürelerde de kıvılcımların olduğu gözlenmiştir. Belli bir süre sonunda voltaj değerlerinin dengeye geldiği görülmüştür. Bununla birlikte, dengeye geldiği noktadan sonra voltaj değerinin zamanla birlikte artışında lineerlik değil de dalgalanmalar olduğu gözlemlenmiştir. Buna da kritik bir değerden sonra oksit tabakada aniden kırılmanın ve elektrik alandaki değişimlerin sebep olabileceği düşünülmektedir. İşlem zamanının artmasıyla beraber, ulaşılan maksimum voltaj değerinden sonra, voltajın zamanla azalma eğiliminde olduğu görülmüştür. Bu durum da PEO kaplamanın altlık metale penetre olduğunu göstermektedir. Aynı zamanda artan kaplama süresiyle beraber numune yüzeyinde meydana gelen kıvılcımların renginin açık renkten (beyazımsı) daha koyu renge (turuncu) döndüğü ve oluşan kıvılcımların sayısının azaldığı fakat şiddetinin arttığı gözlenmiştir.



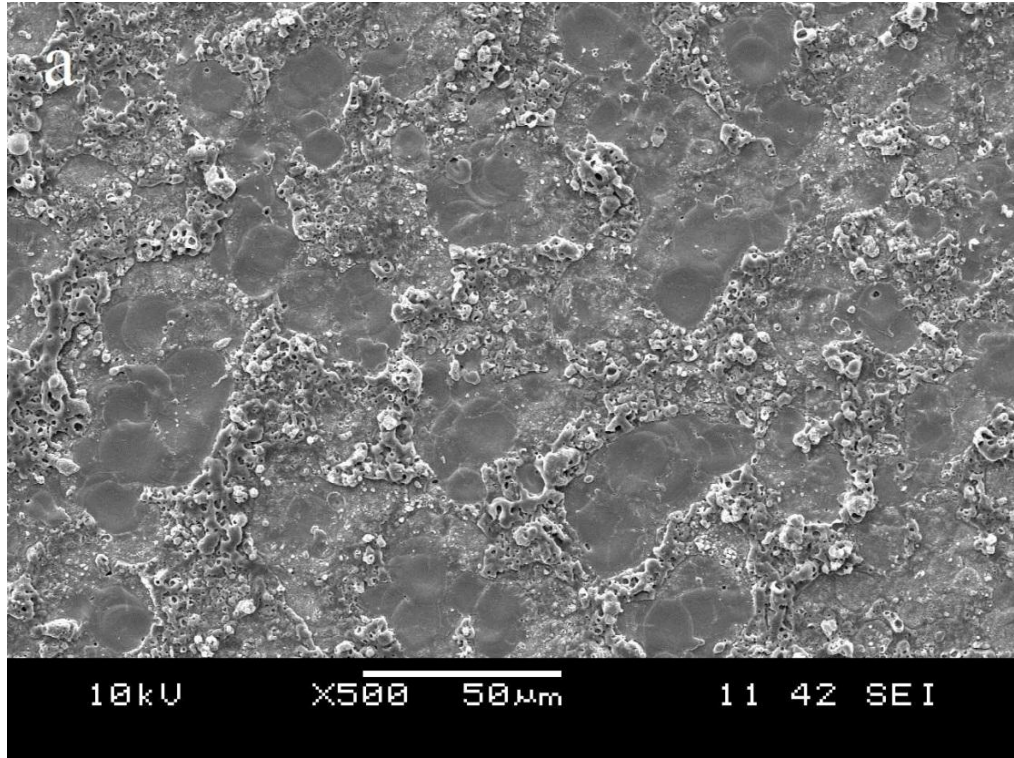
Şekil 6.2 Yapılan kaplamaların V-t grafikleri; a) 3,5 dk kaplama, b) 60 dk kaplama, c) 90 dk kaplama



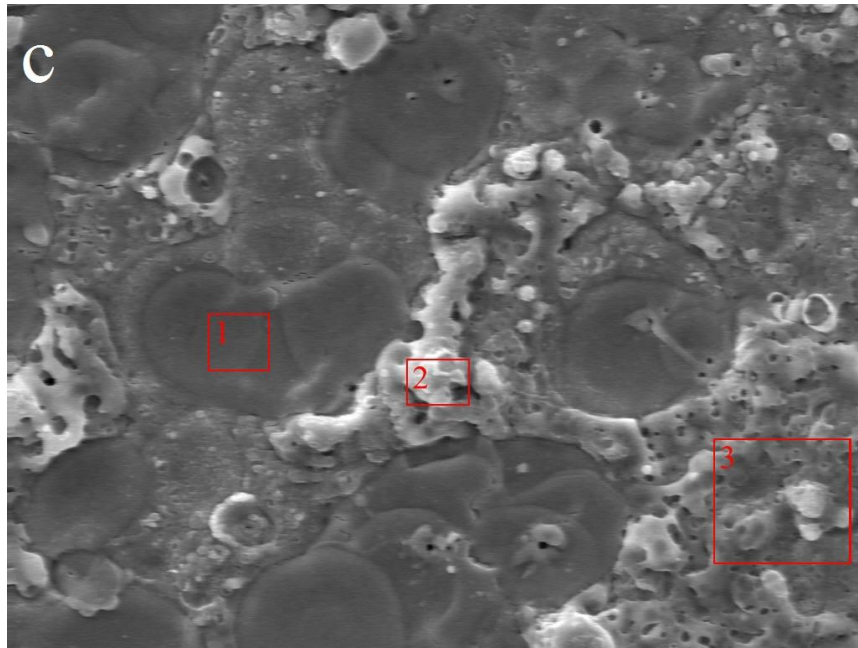
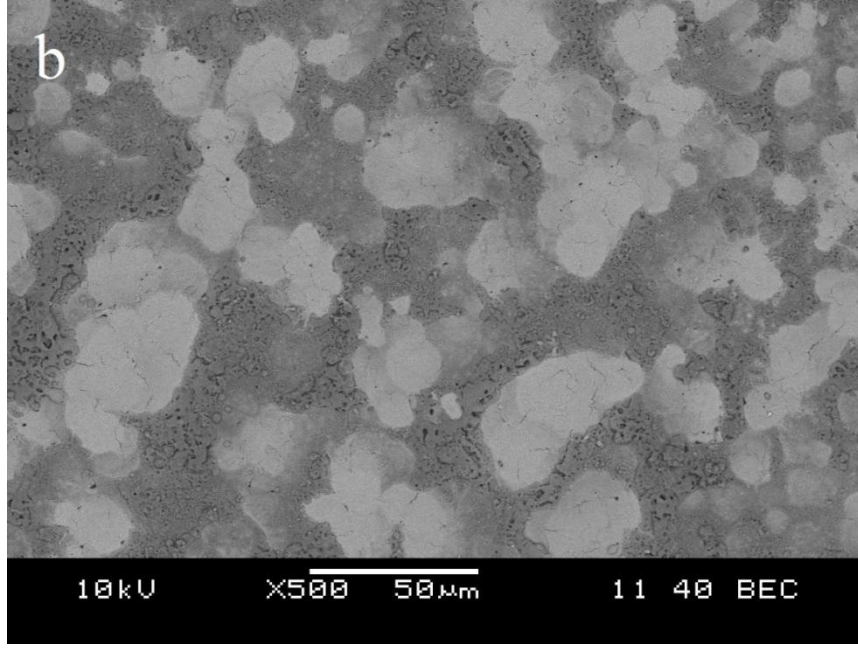
Şekil 6.2 Yapılan kaplamaların V-t grafikleri; a) 3,5 dk kaplama, b) 60 dk kaplama, c) 90 dk kaplama (devamı)

6.2.2 Yüzey Morfolojisi ve PEO Kaplamaların Yapısı

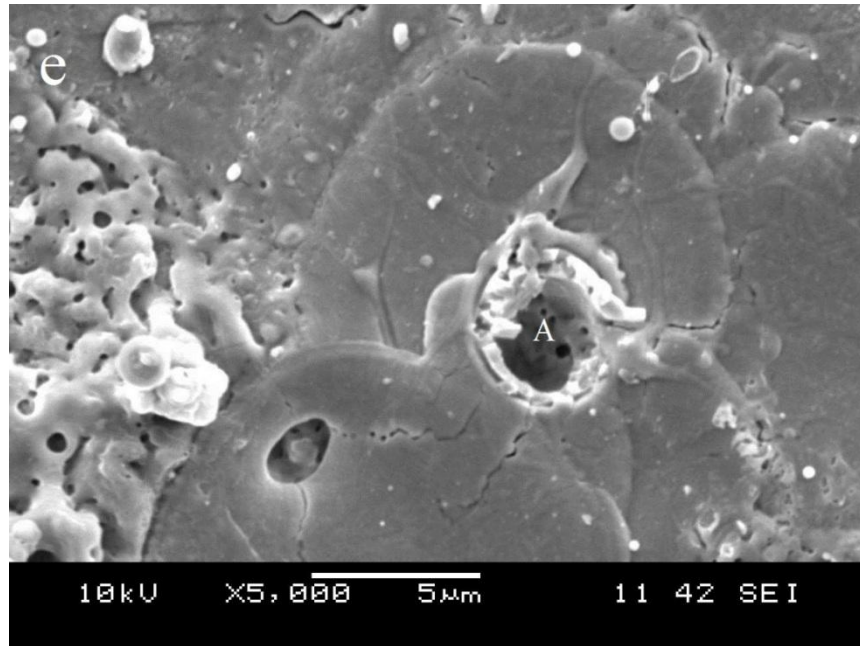
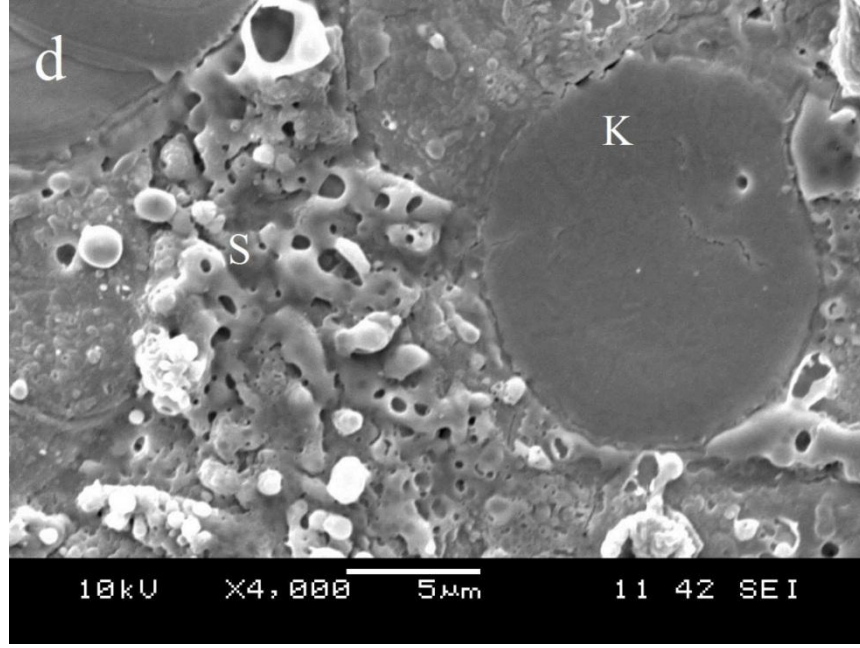
Belirlenen elektrolit kompozisyonunda ve sürelerde (3,5, 60, 90 dk) yapılan kaplamaların yüzey morfolojisi ve yapısı SEM ile ikincil elektron (SE) ve geri saçılan elektronlar (BEC) kullanılarak incelendi. Şekil 6.3’de kısa süreli (3,5dk) yapılan kaplamanın farklı bölgelerinden çeşitli büyütme oranlarında alınan yüzey görüntüleri verilmiştir.



Şekil 6.3 3,5 dk (#15) süreyle kaplanan numunenin çeşitli oranlarda büyütülmüş yüzey SEM görüntüleri



Şekil 6.3 3,5 dk (#15) süreyle kaplanan numunenin çeşitli oranlarda büyütülmüş yüzey SEM görüntüleri (devamı)



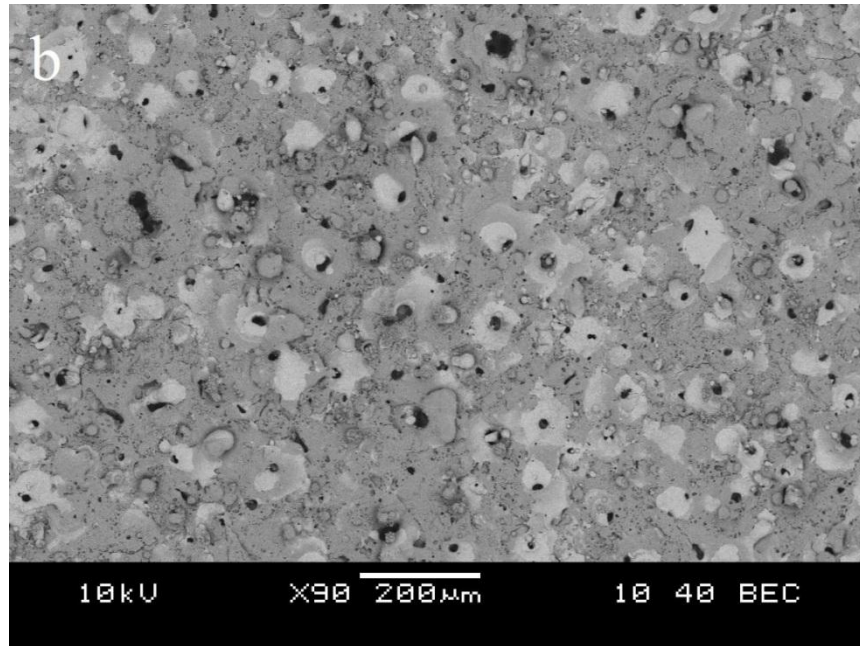
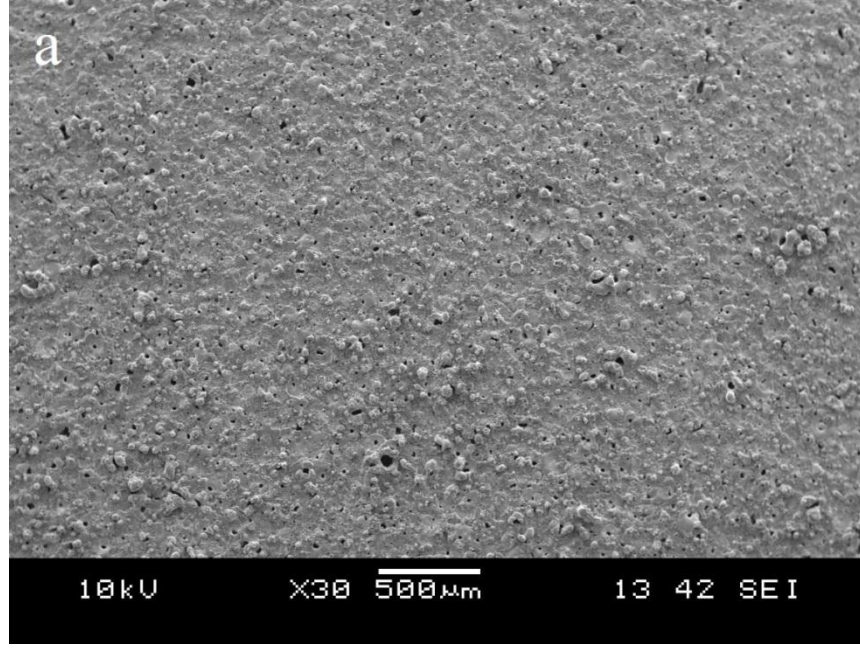
Şekil 6.3 3,5 dk (#15) süreyle kaplanan numunenin çeşitli oranlarda büyütülmüş yüzey SEM görüntüleri (devamı)

Şekil 6.3(b)'de geri saçılmış elektronlar (BEC) görüntüsünde açık renkli bölgeler atom ağırlığı yüksek olan elementleri göstermekte yani bu bölgede Zr oranının fazla olduğu anlaşılmaktadır. Koyu renkli yapılarda ise atom ağırlığı düşük olan elementleri temsil etmekte, sonuç olarak silikat oranının fazla olduğu görülmektedir. Şekil 6.3(e)'de 5000X büyütme oranında daha iyi görünen ve A ile işaretlenen yapı

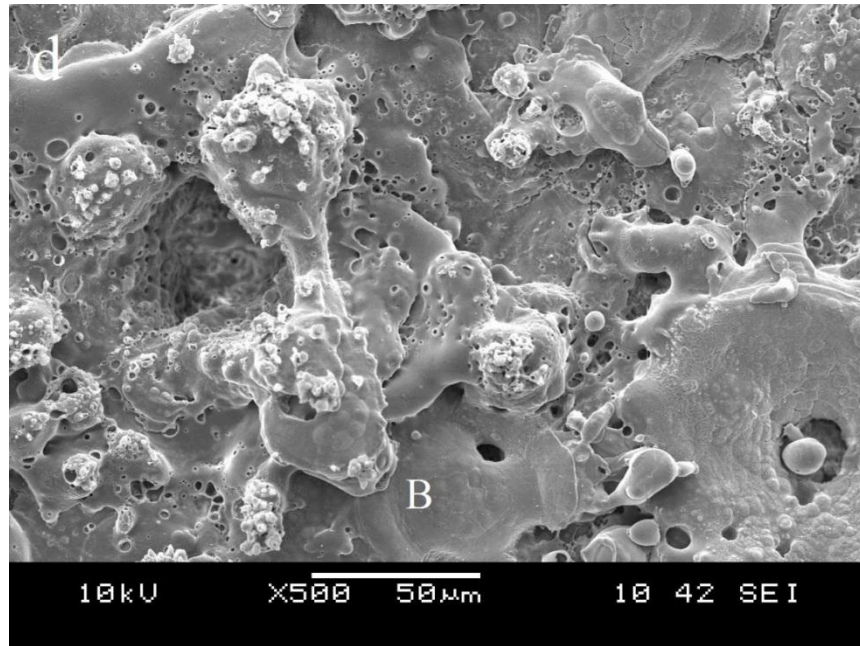
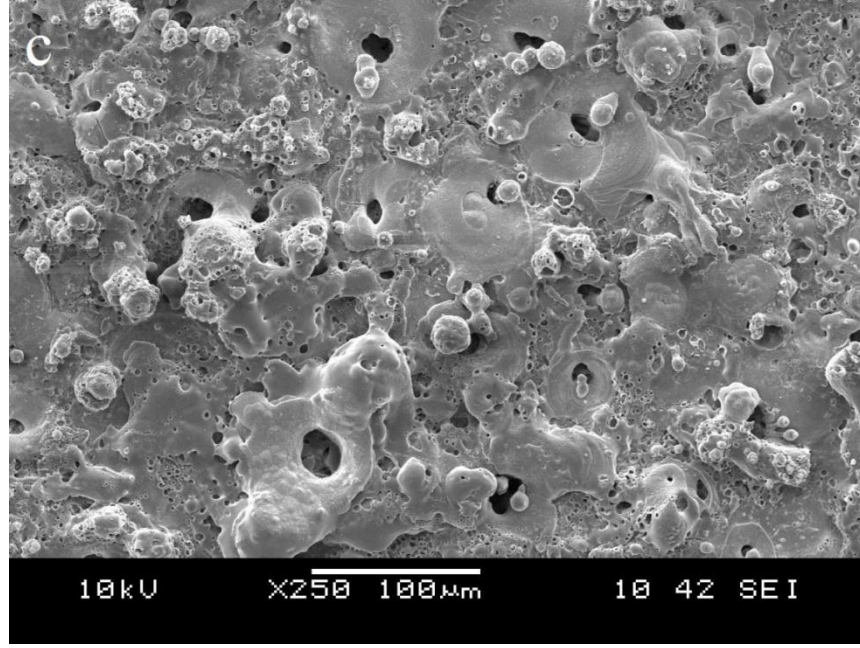
literatürde deşarj kanalı olarak isimlendirilmiştir (Yerokhin ve ark., 1999). Şekil 6.3(a)'da 500X büyütme oranında verilen numunenin yüzeyinin bazı bölgelerinde pürüzsüz, diğer kısımlarında ise yer yer gözenekli ve çatlaklı bir yapının olduğu gözlenmiş ve ergimiş malzemenin de deşarj kanalları etrafında yüzeye sıvanmış bir şekilde olduğu anlaşılmıştır. Şekil 6.3(a)'da gösterilen yapının, daha önce yapılan çalışmalarda karşılaşılan 5 dakika sürede elde edilen PEO kaplama yapısıyla benzerlik gösterdiği görülmüş ve bu yapının da anodik oksidasyon sürecinden PEO işlemine geçişin tipik bir görüntüsü olduğu vurgulanmıştır (Sundararajan ve Krishna, 2003; Cengiz ve Gencer, 2014). Şekil 6.3(d)'de de S ile gösterilen kısım süngerimsi yapıyı K ile işaret edilen kısım ise kraterimsi yapıyı temsil etmektedir. Kısa süreli yapılan PEO kaplamalarda numune yüzeyinde meydana gelen mikro deşarjların daha kısa süreli olduğu ve deşarj kanalındaki eriyik metalin daha hızlı bir şekilde katılaştığı (veya soğuduğu) düşünülmekte ve bu sebeple oluşan yüzeyin durumu da literatürdeki çalışmalarda pankeke benzetilmektedir (Sundararajan ve Krishna, 2003; Cengiz ve Gencer, 2014; Cheng ve ark., 2011). Ayrıca deşarj kanallarının neden olduğu gözenekler ve çatlaklar ise yüzeyde homojen bir şekilde dağılmıştır. Aynı zamanda SEM görüntülerine ek olarak, PEO kaplamanın Şekil 6.3(c)'de gösterilen bazı yüzeylerinden EDS ile elementel analizi yapılmış ve Tablo 6.1'de kompozisyonu hakkında detaylı bilgi verilmiştir. Sonuç olarak söz konusu bölgelerde farklı şiddetlerde Zr, O ve Si elementlerine ait piklerin olduğu anlaşılmıştır.

Tablo 6.1 3,5 dk PEO kaplamanın EDS analizi sonucu

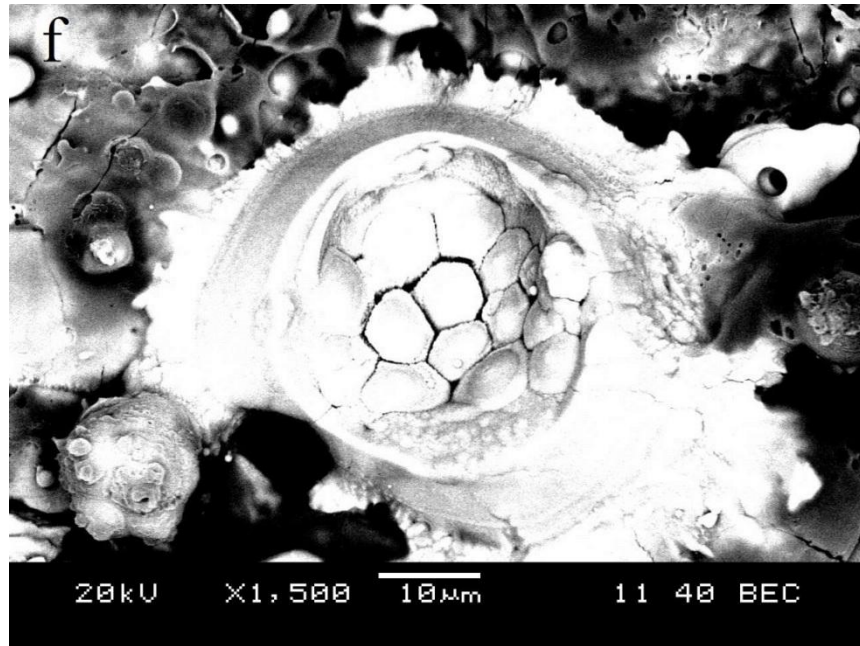
Bölge	Kompozisyon (%Miktar)				
	Zr	O	Si	Na	K
1.	93,363	6,112	0,525	-	-
2.	48,422	16,011	26,477	5,188	3,902
3.	68,735	13,847	12,469	3,257	1,693



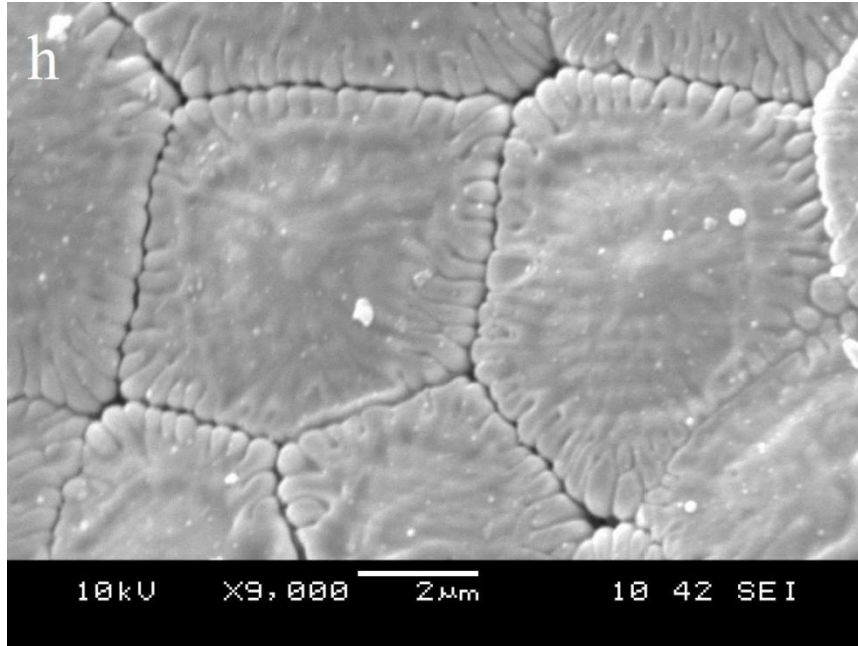
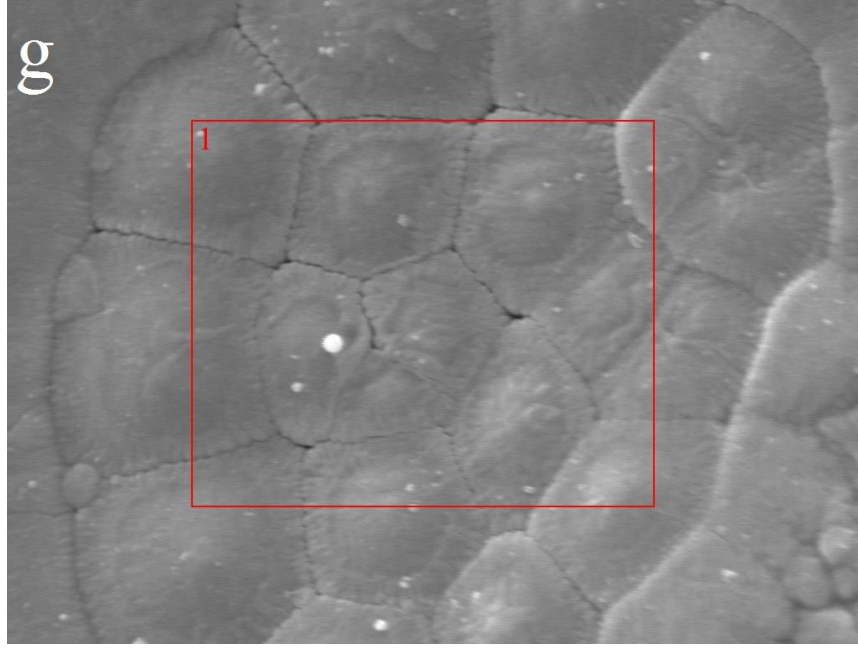
Şekil 6.4 60 dk süreyle kaplanmış zirkonyum numunenin farklı büyütme oranlarındaki yüzey SEM görüntüleri



Şekil 6.4 60 dk süreyle kaplanmış zirkonyum numunenin farklı büyütme oranlarındaki yüzey SEM görüntüleri (devamı)



Şekil 6.4 60 dk süreyle kaplanmış zirkonyum numunenin farklı büyütme oranlarındaki yüzey SEM görüntüleri (devamı)



Şekil 6.4 60 dk süreyle kaplanmış zirkonyum numunenin farklı büyütme oranlarındaki yüzey SEM görüntüleri (devamı)

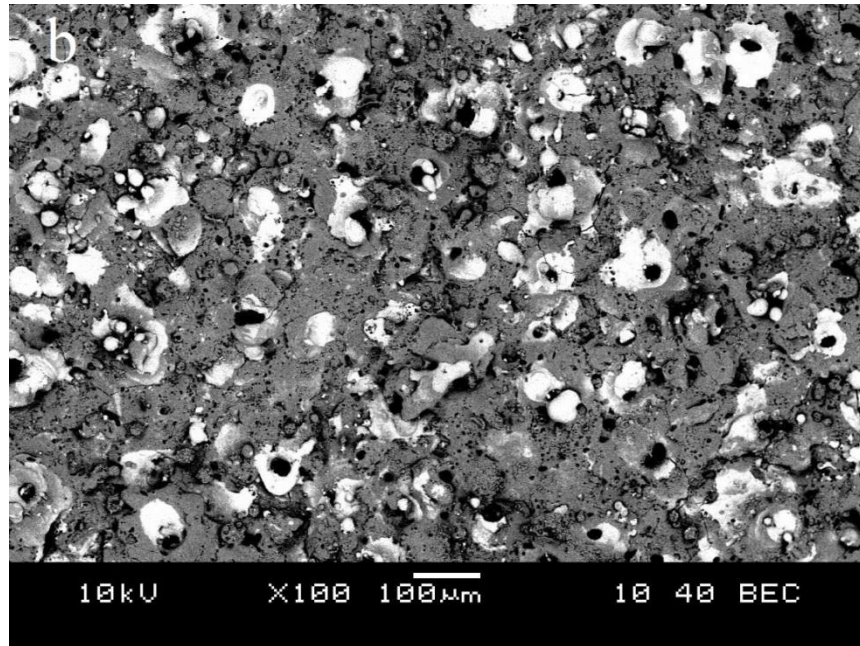
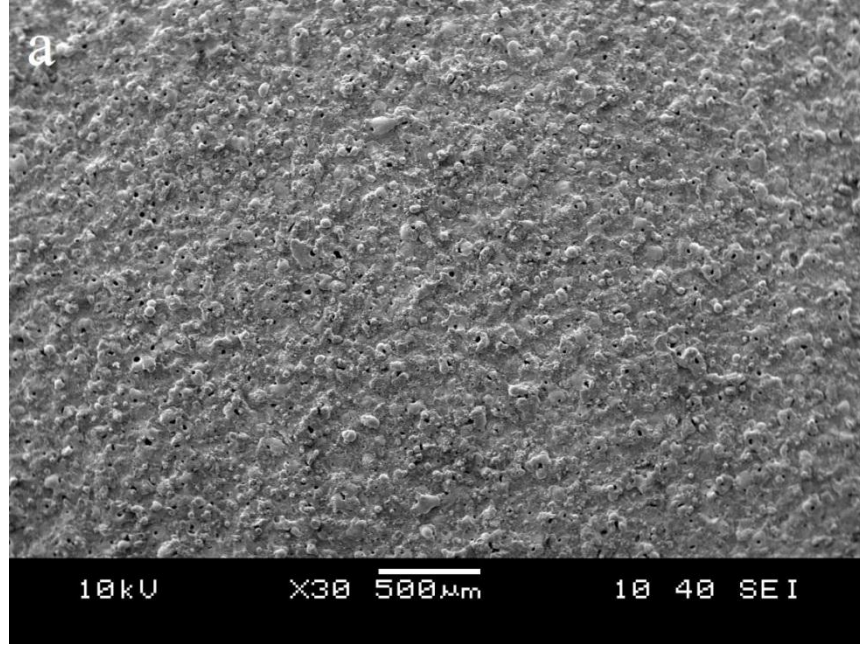
Şekil 6.4’de de 60 dk süreyle kaplanmış saf zirkonyumun (Zr-702) yüzey morfolojisi verilmiştir. Şekil 6.4(a)’da PEO kaplamalara özgü tipik yüzey yapısı gözlenmektedir. İlk bakışta yüzeyin artan kaplama süresiyle birlikte bir hayli pürüzlü olduğu ve gözeneklerin çapının arttığı görülmektedir (Şekil 6.4(b)). Şekil 6.4(c)’den de gösterildiği gibi yüzeyin kabalaştığı ve süngerimsi bir yapının hakim olduğu

anlaşılmaktadır. Farklı boyutlarda mikro gözenekler yüzeyde siyah noktacıklar şeklinde dağılmıştır. Sözü geçen bu mikro gözenekler (deşarj kanalı) PEO işleminde yüzeyde oluşan mikrodeşarjların bir sonucudur (Curran ve Clyne, 2006). Budeşarj sürecinde oluşan mikro gözeneklerin içerisinde eriyik haldeki metal ve oksitler yüksek sıcaklık ve basıncın etkisiyle gözenekler içerisinde püsküren volkan gibi dışarıya çıkmakta ve elektrolit sıvı ile temas ettiği anda aniden soğuyarak mikro gözenekler etrafında birikmektedir. Artan kaplama süresiyle beraber kalınlığın arttığı ve oluşan mikro ark kanallarının da genişlediği gözlenmiştir. Bunun da artan kaplama kalınlığı ile beraber dielektrik dayanımın artmasıyla ilişkili olduğu anlaşılmıştır (Tekin, 2010). Çünkü PEO işleminin başında yüzeydeki dielektrik film daha düşük voltaj değerlerinde kolaylıkla kırılabilir. Fakat artan kaplama süresiyle doğru orantılı olarak artan kalınlık ile beraber filmin kırılma voltajı da yükselmektedir. Bu sebeple de dielektrik film sadece en zayıf olan noktalarda kırılmakta ve bununla birlikte yüzeyde oluşandeşarj bölgelerinin sayısı da düşmektedir. Buna ek olarak azalandeşarj sayısına karşın meydana gelen daha güçlü ve uzun ömürlü kıvılcımlar neticesinde artan basınç etkisiyle plazma kanalından kaplamanın yüzeyine doğru daha fazla miktarda eriyik metal fışkırmaktadır. Ayrıca kaplama yüzeyinde mikro çatlakların bulunduğu ve yer yer de makro çatlakların söz konusu olduğu görülmüştür (Şekil 6.4(d)). Literatürde zirkonyum alaşımlarıyla yapılan diğer çalışmalarda da sıkça bahsedildiği gibideşarj kanalları etrafında kratere benzer yapıların oluştuğu görülmüş ve bu yapıların çevresinde yüzeyi yer yer pürüzsüz ve ergimiş malzemenin hızla katılaşarak yüzeye sıvanması şeklinde meydana gelmiş kaba yapıların söz konusu olduğu görülmüştür. Şekil 6.4(d)'de B ile gösterilen yapının büyütülmüş halleri takip eden resimlerde gösterilmiştir. Şekil 6.4(e)'de bu yapının eş eksenli şekilde kümelenmiş ve rastgele yönlendirilmiş tanelerden oluştuğu görülmektedir. İlk olarak yapılan 3,5 dakikalık kaplamada bu yapıya benzer bir yapıyla karşılaşılmamıştır. Bu yapının da PEO kaplama süresinin 20 dk'den fazla olduğu durumlar için karakteristik bir yapı olduğu anlaşılmıştır (Cengiz ve Gencer, 2014). Söz konusu olan bu karakteristik yapının, yüzeyde daha uzun ömürlü ve güçlü bir şekilde oluşan kıvılcımlar dolayısıyla ergimiş metalindeşarj kanalları ağzında katılaşma süresinin uzamasıyla ilişkili olduğu düşünülmektedir. Sonuç olarak, bahsedilen bu sebeple Şekil 6.4(e) ile benzer eş eksenli rastgele dağılmış bir grup

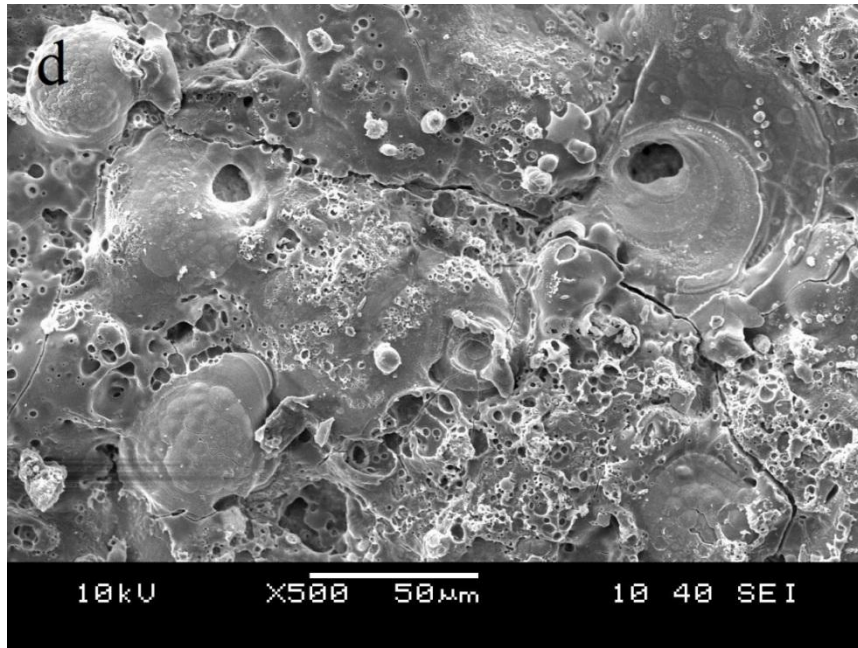
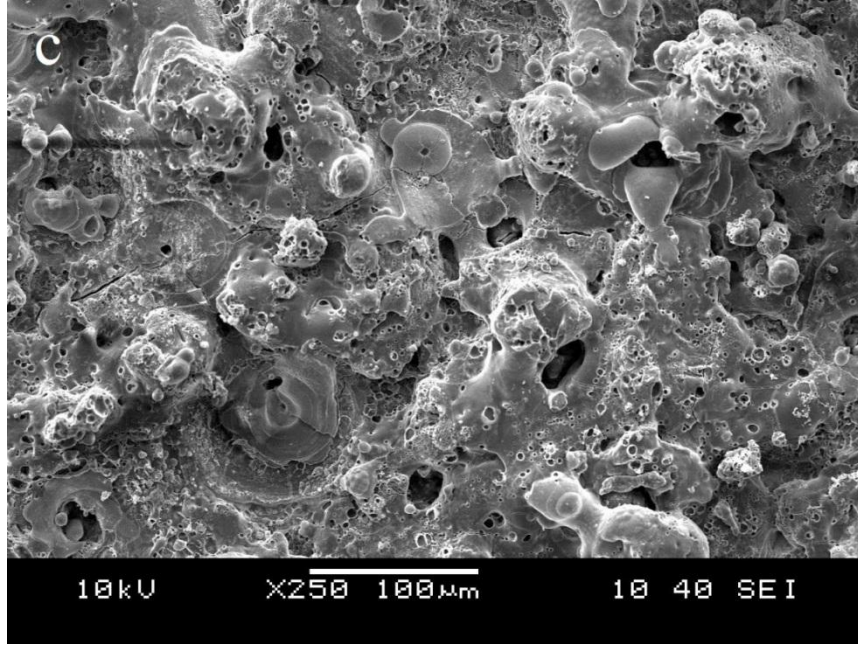
yapı meydana gelmiştir. Benzer eş eksenli granüllü yapılar farklı zirkonyum alaşımları ile yapılan PEO kaplamalar için de rapor edilmiştir (Cheng ve ark., 2011; Cheng, Matykina, Arrabal ve ark., 2012; Cheng ve Wu, 2012; Matykina ve ark., 2010; Cheng, Wu, Matykina ve ark., 2012). Buna ek olarak söz konusu olan eş eksenli granüllü yapının merkezinde soğuma daha efektif gerçekleşmekte ve katılma biçimi granüllerin merkezinden sınırlarına doğru değişmektedir. Şekil 6.4(g,h)'den anlaşılacağı üzere söz konusu yapı, granüllerin merkezinden sınırlarına doğru gerçekleşen yönlenmiş katılma ve malzeme akışı sebebiyle, dışarı doğru çıkıntı yapan granüller kabuk görünümlü bir yapıya benzetilmektedir (Cengiz ve Gencer, 2014). Ayrıca Şekil 6.4(h)'de gösterilen yapının, saf zirkonyumun (Zr-702) yapısında bulunan hacim merkezli kübik kafes yapısına sahip β -fazının, sıkı paket hekzagonal yapıdaki α -fazına dönüşmesiyle oluştuğu düşünülmektedir. Her bir kafes β granüllerinin sınırlarında bulunan çekirdekten meydana gelmektedir. $\beta \rightarrow \alpha$ dönüşümü sırasında henüz dönüşmemiş betagenik elementler α çekirdeğinden β fazına doğru yayılmaktadır. Kafesin oluşması tane sınırından β granülünün merkezine doğru uzayarak gerçekleşmektedir. Bahsedilen bu sebeplerle de söz konusu olan yapının oluşabileceği sonucuna varılmıştır (Crepin ve ark., 1997). Şekil 6.4(b) ve Şekil 6.4(f)'de ise önceden de bahsedildiği gibi, açık renkli kısımlarda Zr oranının fazla olduğu, koyu renkli kısımlarda ise silikat oranının yüksek olduğu anlaşılmıştır. Şekil 6.4(g)'de görülen zirkonyuma has karakteristik katılma yapısının işaretlenen kısmından EDS analizi gerçekleştirildi ve sonuçlar Tablo 6.2 ile gösterildi. Sonuca göre, söz konusu yapıda Zr elementine ait piklerin şiddetli olduğu görülmüş, fakat az da olsa Si ve O elementlerine ait sinyaller de tespit edilmiştir.

Tablo 6.2 60 dk PEO kaplamanın EDS analizi sonucu

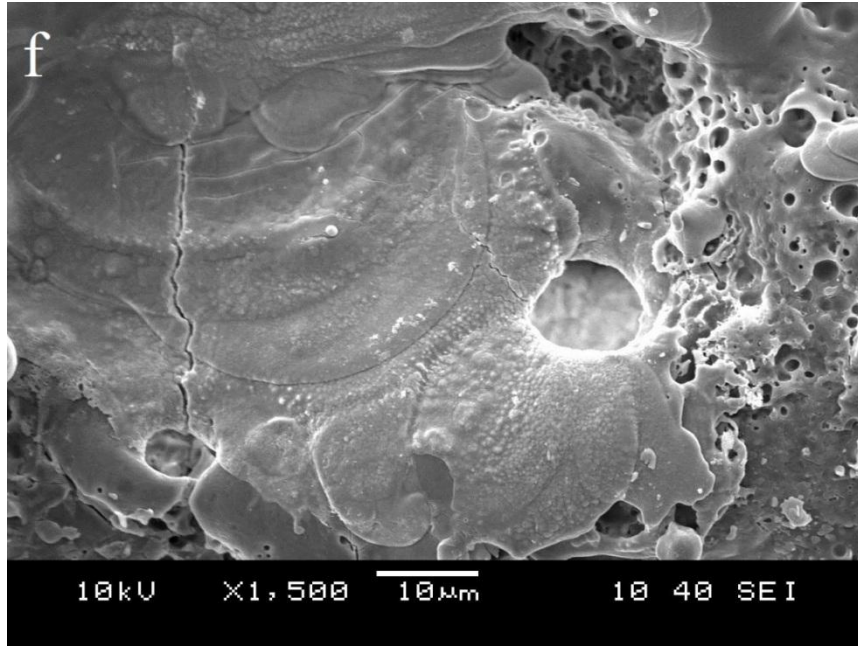
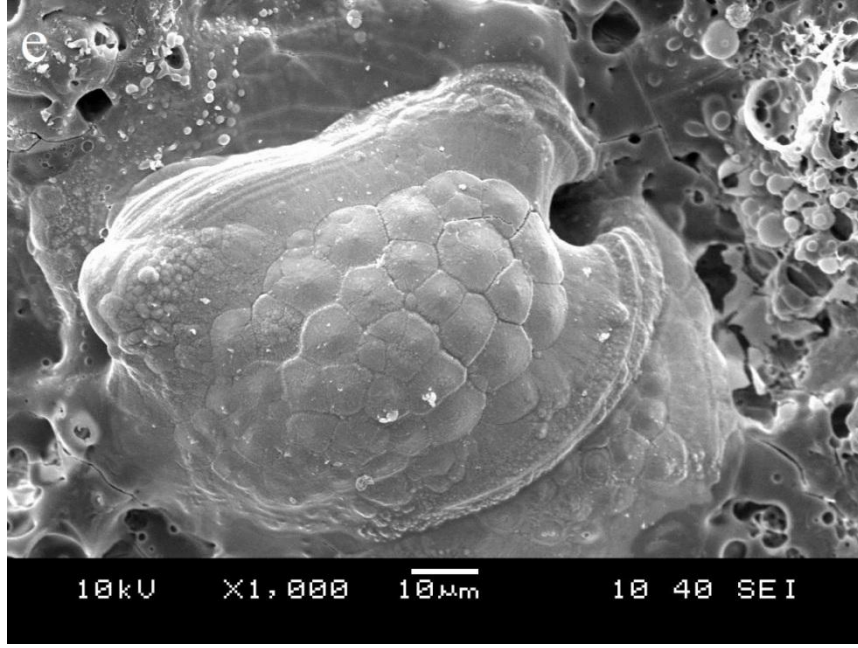
Bölge	Kompozisyon (%Miktar)				
	Zr	O	Si	Na	K
1.	95,047	3,882	1,071	-	-



Şekil 6.5 90 dakikalık (#23) kaplamanın farklı büyütmelerdeki yüzey SEM görüntüleri



Şekil 6.5 90 dakikalık (#23) kaplamanın farklı büyütmelerdeki yüzey SEM görüntüleri (devamı)



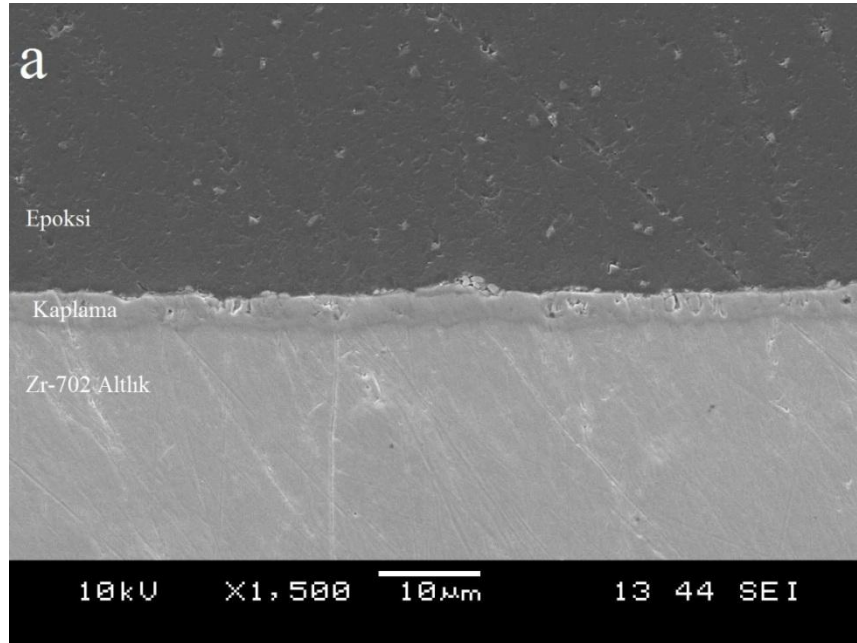
Şekil 6.5 90 dakikalık (#23) kaplamanın farklı büyütmelerdeki yüzey SEM görüntüleri (devamı)

Şekil 6.5'te görüldüğü üzere 90 dakikalık kaplama sonucunda yüzey morfolojisinin 60 dakikalık kaplama yüzey morfolojisiyle benzerlik gösterdiği anlaşılmaktadır. Yüzeyde baskın olan bol gözenekli ve süngerimsi yapı bu kaplamada da söz konusudur. Artan kaplama süresi nedeniyle yüzeyde oluşan deşarj kanallarının çapının 60 dakikalık kaplamadakilere göre biraz daha arttığı

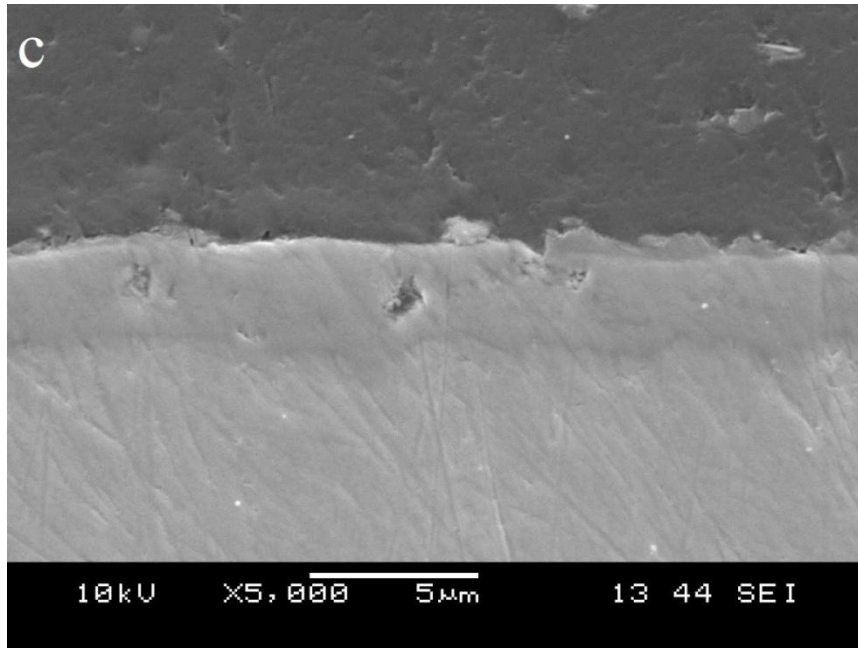
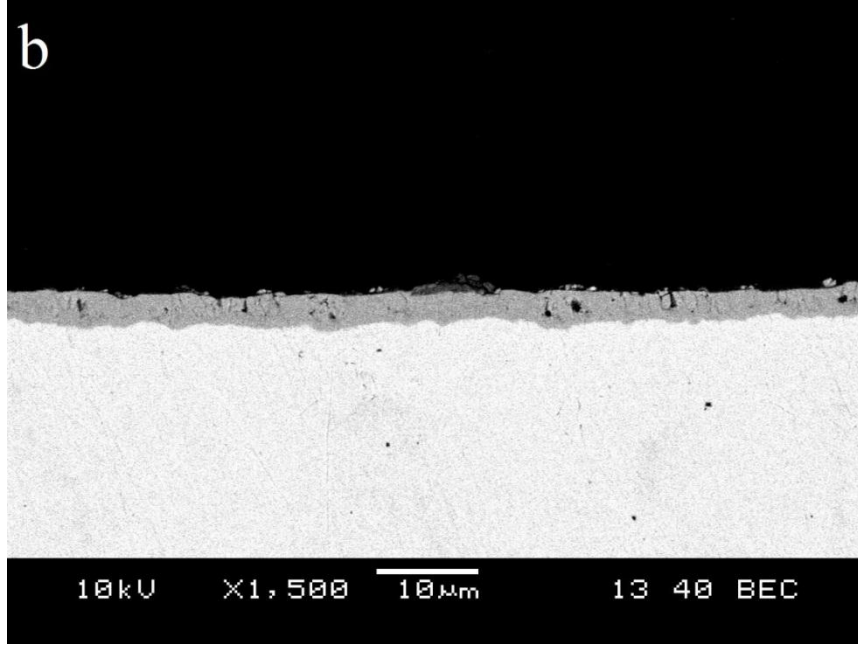
gözlenmiştir. Şekil 6.5(b)'deki geri saçılmış elektronlar (BEC) görüntüsündedeşarj kanalları ağzında açık renkte görülen kısımlarda Zr'nin bulunduğu koyu renkli gösterilen kısımlarda ise silikat oranının fazla olduğu görülmektedir. Genel olarak yüzeyin gözenekli ve pürüzlü bir yapıya sahip olduğu, aynı zamanda önceki kaplamalarda da gözlenen mikro ve makro çatlakların bu kaplama için de geçerli olduğu anlaşılmıştır. Bu da Şekil 6.5(d,f)'de açıkça görülmektedir. Bunlara ek olarak, 90 dakikalık kaplamada da 60 dakikalıkta söz konusu olan,deşarj kanalı ağzında eş eksenli şekilde rastgele yönelmiş granüllü yapının mevcudiyetini sürdürmekte olduğu ve bu yapıların yüzeylerinin de pürüzsüz bir görünüme sahip olduğu tespit edilmiştir (Şekil 6.5(e)).

6.2.3 Kaplanmış Numunelerin Kesit SEM Analizi

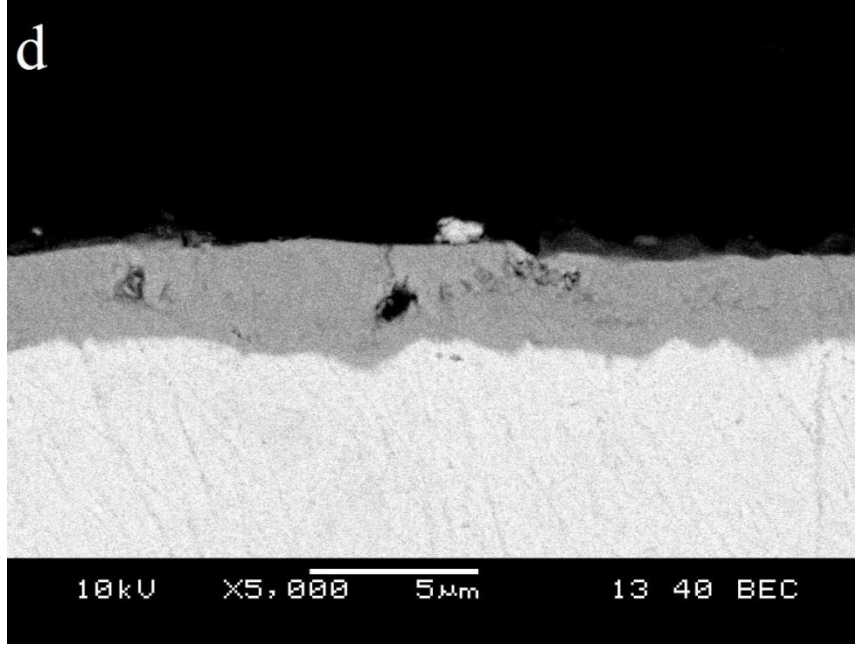
Numunelerin kesitten SEM analizinin yapılması, elde edilen kaplamanın yapısı hakkında bize çok önemli bilgiler sunmaktadır. PEO kaplamaların kesitten incelenmesi prosesin daha iyi anlaşılması ve kaplamadaki kusurları görme açısından büyük önem taşımaktadır. Bu amaçla yapılan kaplamalardan alınan kesit görüntüleri aşağıdaki şekilde sunulmaktadır (Şekil 6.6).



Şekil 6.6 3,5 dakikalık PEO kaplamanın çeşitli büyütme oranlarındaki kesit-SEM görüntüleri

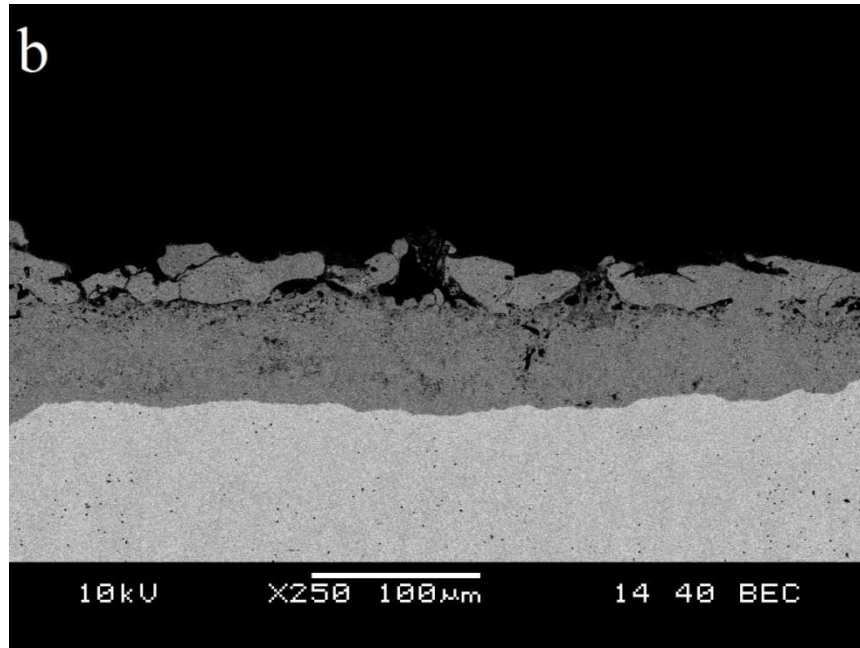
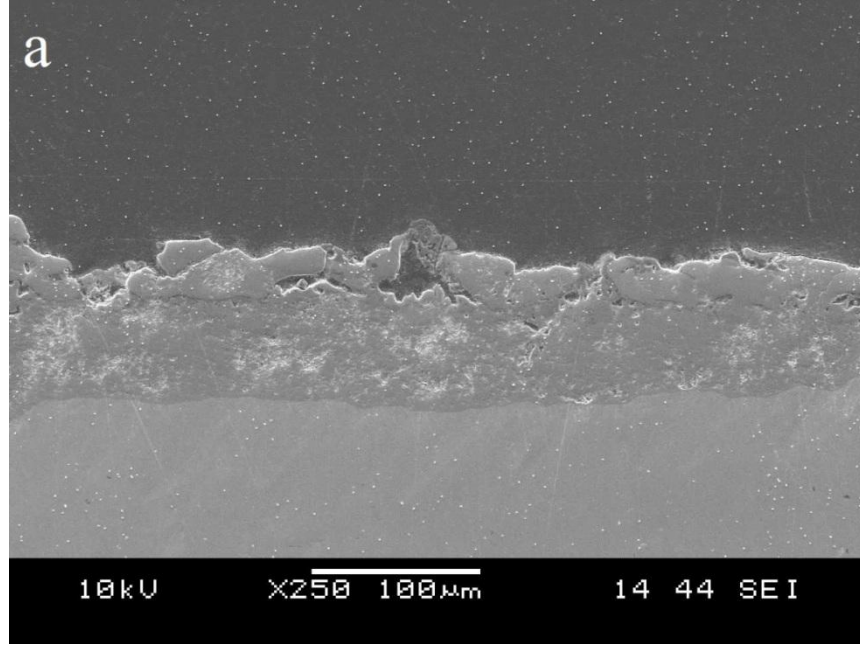


Şekil 6.6 3,5 dakikalık PEO kaplamanın çeşitli büyütme oranlarındaki kesit-SEM görüntüleri (devamı)

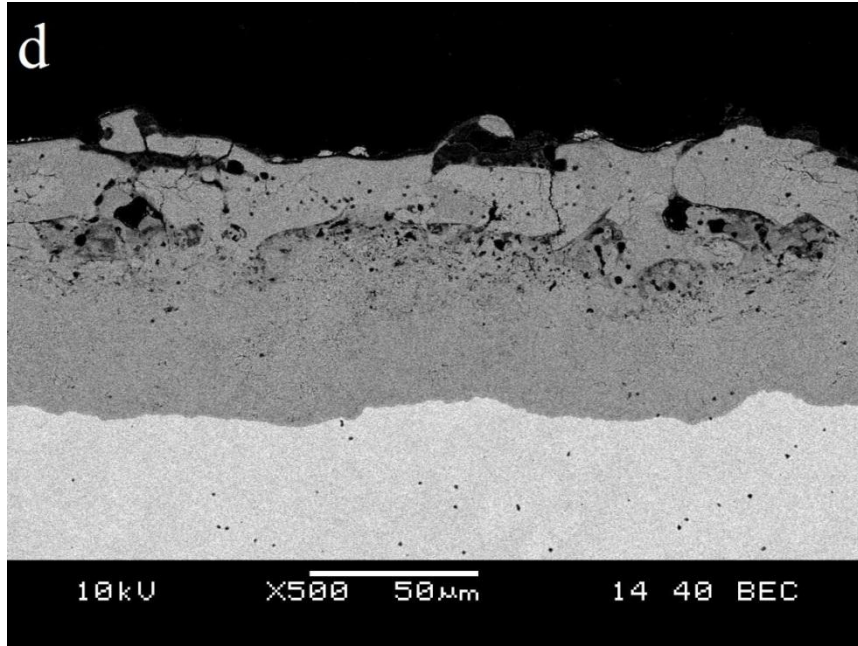
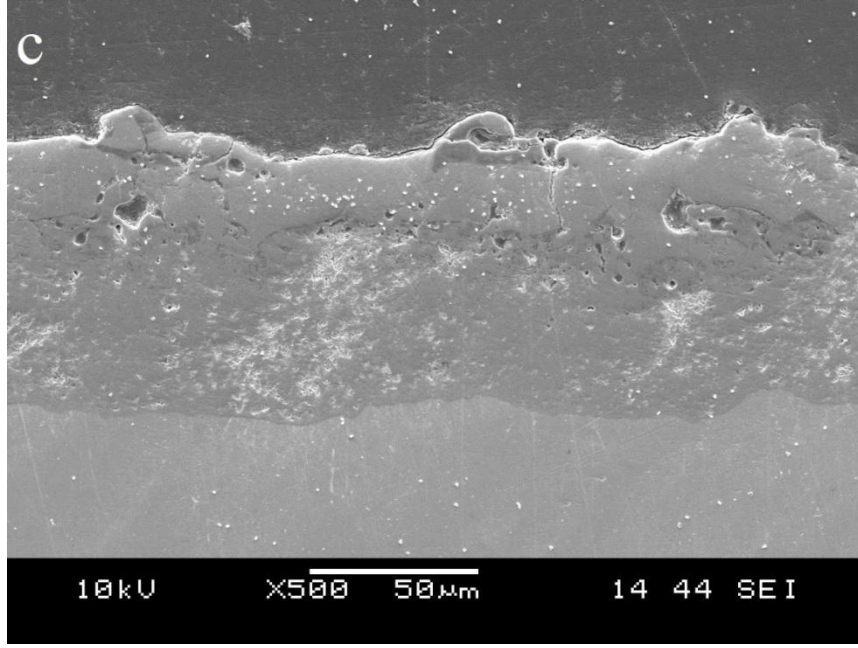


Şekil 6.6 3,5 dakikalık PEO kaplamanın çeşitli büyütme oranlarındaki kesit-SEM görüntüleri (devamı)

Şekil 6.6’da kısa süreli (3,5 dk) elde edilen PEO kaplamanın farklı büyütme oranlarında kesit SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 6.6(a)’da gösterildiği üzere, kesit görüntülerinin üst tarafında kalıp malzemesi olan bakalit, orta kısımda elde edilen kaplama ve alt kısımda altlık metal görünmektedir. Kaplama kalınlığı yaklaşık olarak 3-4 μm arasındadır ve daha önce Eddy akımları yardımıyla yüzeyden kalınlık ölçümleriyle hemen hemen aynı kalınlık değerlerinde olduğu anlaşılmış ve kesit analiziyle de doğrulanmıştır. Kaplamada yer yer çatlaklar ve gözenekler bulunmaktadır ama genel olarak yoğun ve homojen olduğu söylenebilmektedir. Ayrıca altlık ile kaplama arasında söz konusu olan yoğun ve gözeneksiz bariyer tabakanın yapışma mukavemetini arttırdığı ve optimum kalınlık değerinde altlık metalinin korozyon direncini iyileştirdiği düşünülmektedir.



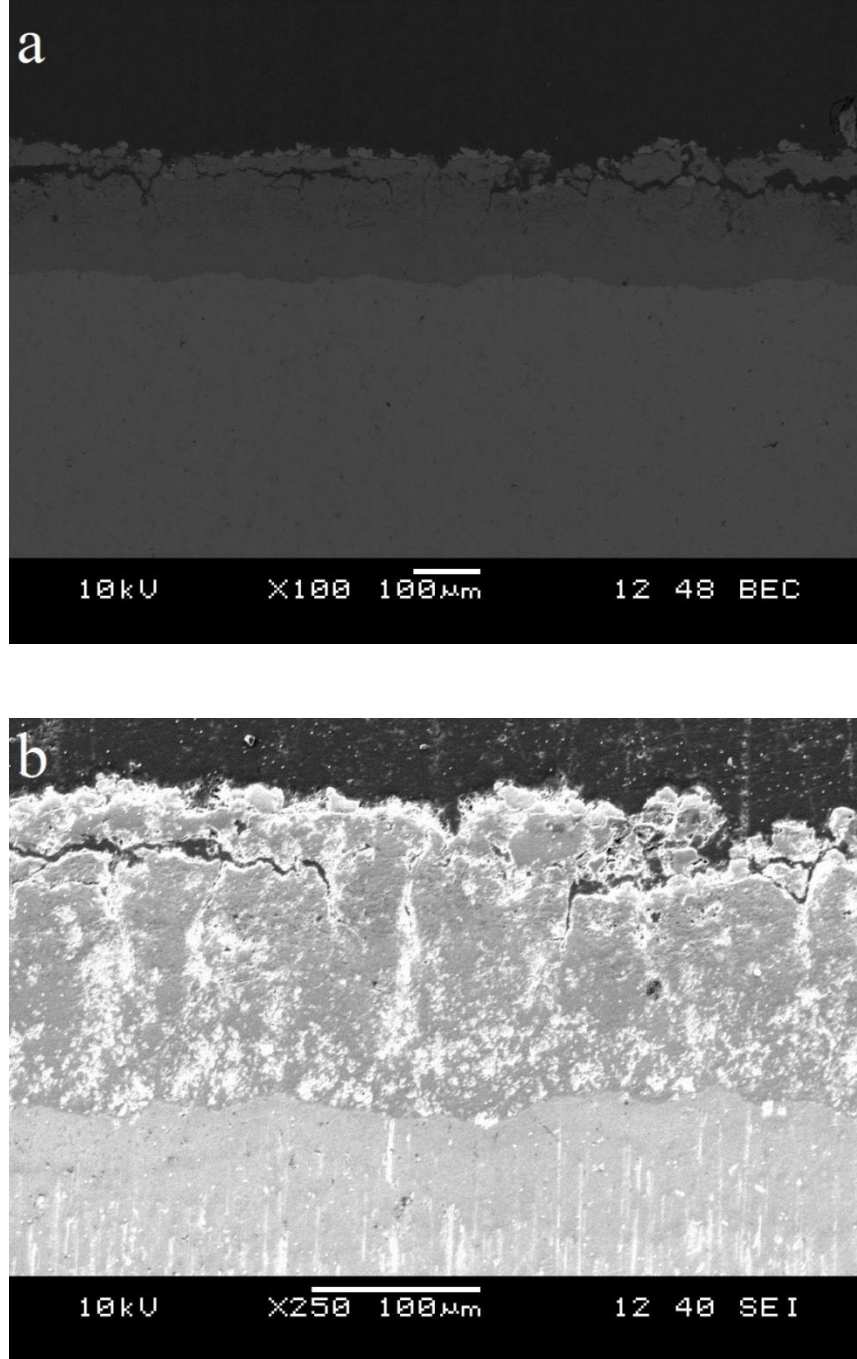
Şekil 6.7 60 dakikalık kaplamanın farklı büyütme oranlarındaki kesit-SEM görüntüleri



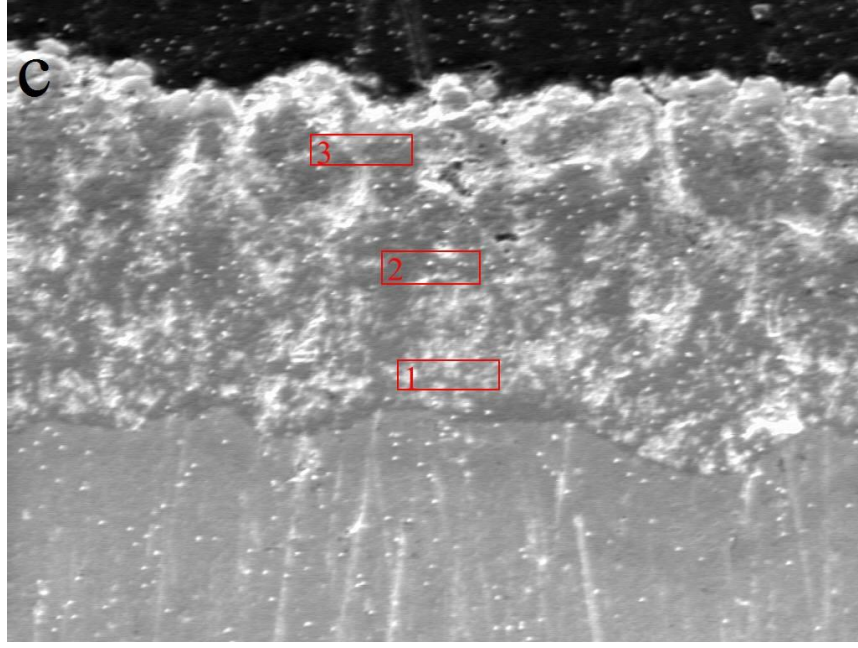
Şekil 6.7 60 dakikalık kaplamanın farklı büyütme oranlarındaki kesit-SEM görüntüleri (devamı)

Aynı elektrolit çözeltisinde 60 dakika süreyle kaplanan numunenin kesit SEM görüntüleri Şekil 6.7’de verilmiştir. Bu kaplamada göze çarpan ilk fark kaplama kalınlığının yaklaşık olarak 25-30 kat artmasıdır. Kaplama kalınlığı 110-120 μm civarındadır. Altlık-kaplama arasındaki ara tabakanın dalgalı bir şekilde yoğun, gözeneksiz olduğu ve bu sayede de altlığa iyi yapıştığı anlaşılmıştır (Şekil 6.7(c)).

Fakat kaplamanın en üstteki dış tabakasının oldukça gözenekli ve çatlaklı bir yapıda olduğu, bu nedenle de gevşek ve kaplama yapısından kolay bir şekilde koparak ayrıldığı görülmüştür. Kaplamanın iç katmanında ise çok daha küçük boyutlu gözeneklere rastlanılmıştır.



Şekil 6.8 90 dk kaplamanın kesit SEM görüntüleri



Şekil 6.8 90 dk kaplamanın kesit SEM görüntüleri (devamı)

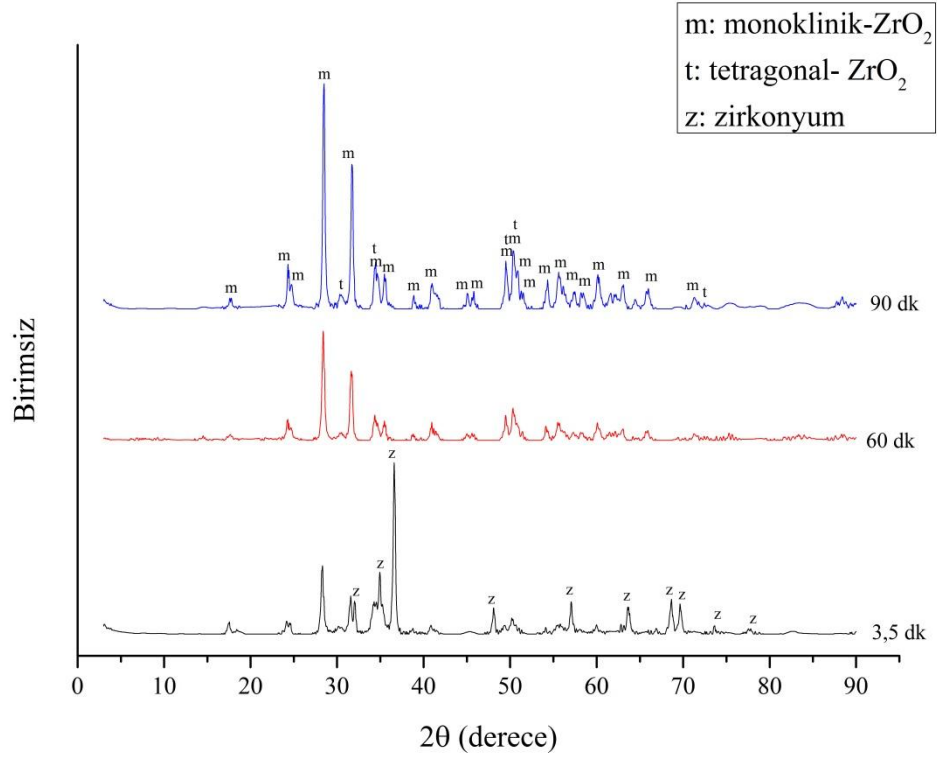
Şekil 6.8’de ise yine aynı çözelti içerisinde yapılan 90 dakikalık PEO kaplamaların kesit SEM görüntüleri verilmiştir. Kaplamayı kesitten incelediğimizde kaplama kalınlığının yaklaşık 180-190 μm olduğu görülmüş ve kalınlık ölçerle (Eddy akımları) ölçtüğümüz değerle yakın olduğu anlaşılmıştır. Bu kaplamada da 60 dakikalık kaplamaya benzer bir şekilde, iç kısmın yoğun, dış kısımlara doğru da gözenek ve çatlakların giderek arttığı görülmüştür (Şekil 6.8(b)). En dış katman çok gözenekli ve pürüzlü olduğu için gevşek ve kolay kopan bir yapı söz konusudur. Aksine altlığa doğru iç tabakanın ise gayet homojen, yoğun ve gözeneksiz, aynı zamanda altlığa iyi yapışan bir yapıda olduğu anlaşılmıştır. Ayrıca kesitin 1,2 ve 3 ile gösterilen farklı bölgeleri için EDS analizi de yapılmıştır (Şekil 6.8(c)). EDS sonucu aşağıdaki tabloda verilmiştir (Tablo 6.3). Kesitten yapılan elementel analiz sonucuna göre, kaplama boyunca Zr ve O elementlerinin miktarında çok fazla değişim olmamış iken, Si elementinin miktarının kaplamanın orta ve dış bölgelerinde artış gösterdiği, altlığa yakın iç bölgede ise bulunmadığı görülmüştür. Bunlara ek olarak, kaplamanın dış bölgesinde ise çözeltide bulunan borik asitten kaynaklanan B elementinin bulunduğu, Zr miktarında ise azalma olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 6.3 90 dk kaplamanın kesit EDS analiz sonuçları

Bölge	Kompozisyon (%Miktar)					
	Zr	O	Si	Na	K	B
1	90,141	9,345	-	0,417	0,096	-
2	86,591	10,282	2,170	0,794	0,164	-
3	45,969	5,624	1,295	0,482	0,202	46,428

6.2.4 Kaplamaların Faz Kompozisyonları

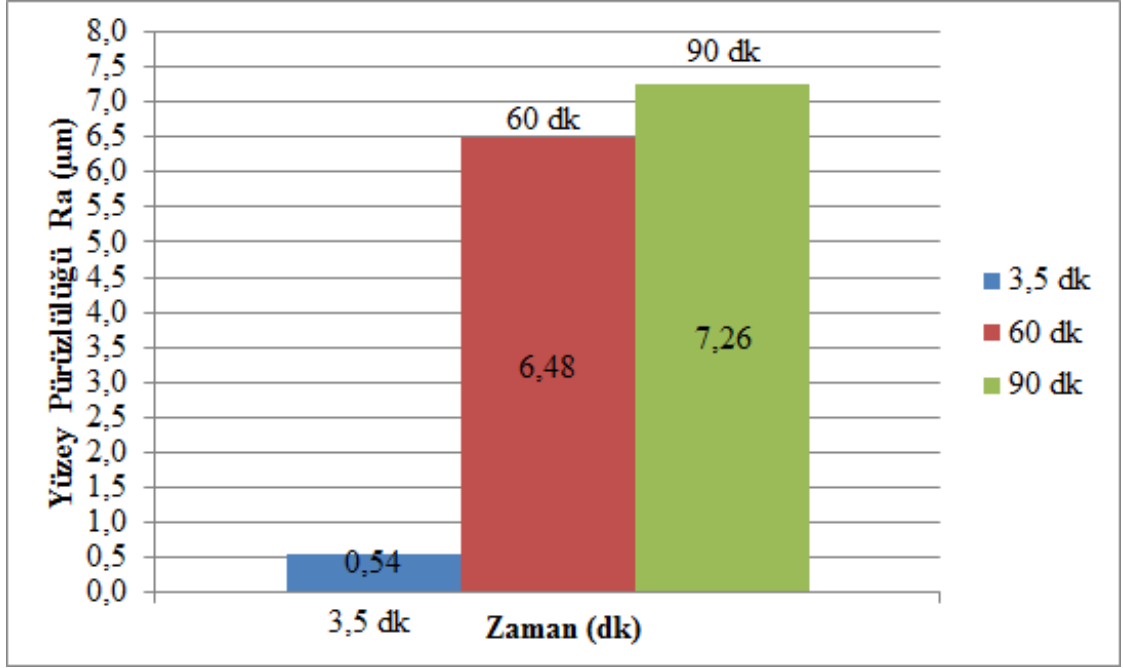
Altlık metal üzerinde oluşturulan PEO kaplamaların faz kompozisyonu, kaplamaların özelliklerini belirlemede en önemli etkenlerden biridir. Bu amaçla, aynı elektrolit çözeltisinde ve elektriksel parametrelerde, fakat farklı sürelerde elde edilmiş kaplamaların faz yapısı incelenmiştir. Şekil 6.9’da kaplamasız altlık metalinin ve farklı sürelerde kaplanmış saf zirkonyum (Zr-702) numunelerin XRD grafiği görülmektedir. Belirlenen elektrolit kompozisyonunda elde edilen kaplamaların yüzey XRD sonuçları incelendiğinde, altlık malzemeden gelen zirkonyum fazına (hekzagonal) (z), m-ZrO₂ (monoklinik) ve t-ZrO₂ (tetragonal) fazlarına ait piklerin olduğu tespit edilmiştir. Kaplamasız altlık metalinde sadece zirkonyuma ait piklere (z), kısa süreli (3,5 dk) yapılan kaplamada altlıktan gelen zirkonyum pikine, m-ZrO₂ pikine ve çok az da olsa t-ZrO₂ fazının pikine rastlanmıştır. Sonuçta 3,5 dakikalık kaplamada baskın olan fazların zirkonyuma ait fazın (z) ve m-ZrO₂ fazının olduğu görülmüştür. Artan kaplama süresiyle beraber 60 dakika ve 90 dakikalık kaplamalarda m-ZrO₂ ve t-ZrO₂ ait pikin şiddetinde bir artış olduğu, fakat 3,5 dakikalık kaplamada görülen ve altlıktan gelen zirkonyum pikine (z) ise rastlanılmamıştır.



Şekil 6.9 Elde edilen kaplamaların XRD analiz grafiği

6.2.5 Kaplamaların Yüzey Profilometrisi ve Pürüzlülüğü

1200 grid zımpara yapılan kaplamasız altlık metalinin ve elde edilen PEO kaplamaların yüzey pürüzlülüğü ölçüm değerleri aşağıdaki grafikte verilmiştir (Şekil 6.10). Kısa süreli (3,5 dk) yapılan kaplamanın ölçümler sonunda ortalama yüzey pürüzlülüğünün (R_a) $0,54 \mu\text{m}$, 60 dakikalık kaplamanın $6,48 \mu\text{m}$, 90 dakikalık olanın $7,26 \mu\text{m}$ ve son olarak kaplamasız altlık metalinin ise $0,32 \mu\text{m}$ olduğu görülmüştür. Grafikten de anlaşılacağı üzere artan kaplama süresi ile birlikte numunelerin yüzey pürüzlülüğünde kayda değer bir değişiklik meydana gelmektedir. Çünkü sürenin ilerlemesi ile birlikte dielektrik filmin kırılması için daha şiddetli deşarjlar olmakta ve bu da yüzeyde daha büyük çapta deşarj kanalları oluşmasına neden olmaktadır. Bu sebeple yüzeyde gözenekler büyümekte ve pürüzlülük değeri yükselmektedir.



Şekil 6.10 Ortalama yüzey pürüzlülük değerleri (Ra)(µm)

6.3 PEO Kaplamaların Mekanik Özellikleri

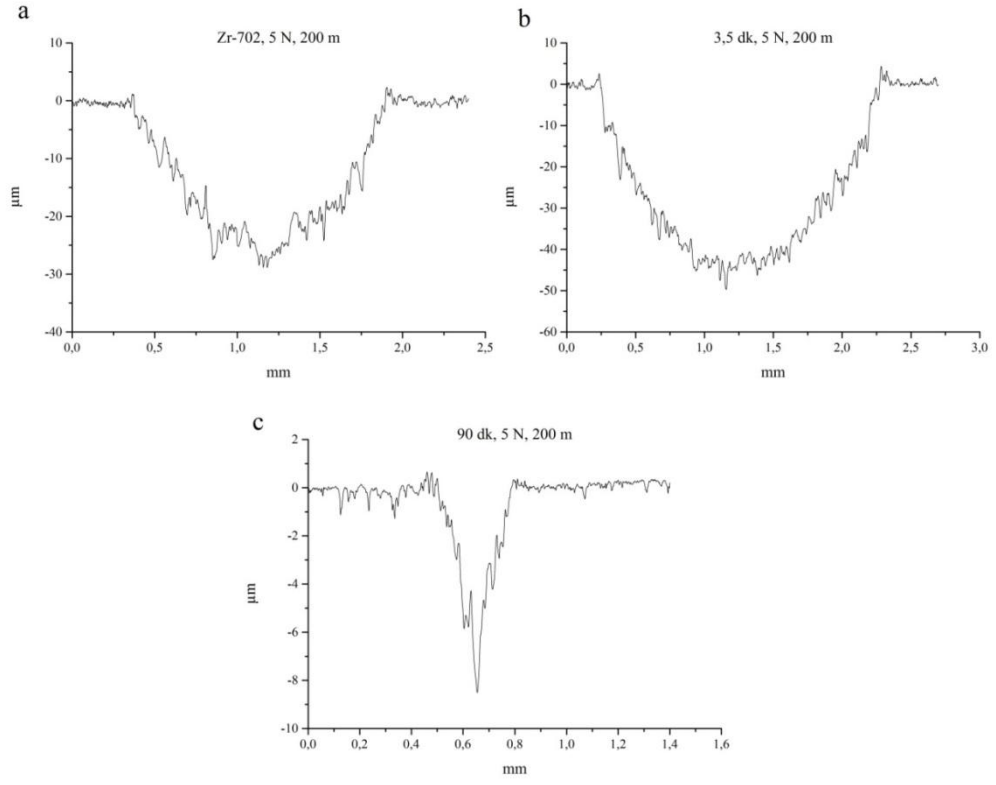
6.3.1 Kaplamaların Sertlik Değerleri

Kaplamaların sertlik değerlerinin ölçülmesi, mekanik özelliklerinin tayininde önemli bir unsurdur. Bu hususa aynı elektrolit çözeltisinde, farklı sürelerde (60, 90 dk) kaplanan numunelerin kesitlerinden sertlik değerleri ölçüldü. Fakat kısa süreli yapılan kaplama ince olduğundan kesitten sertlik değeri ölçülememiştir. Yapılan ölçüme göre, 60 dakikalık kaplamanın sertlik değeri $341 \pm 54,80$ HV ve 90 dakikalık kaplamanın ise $312 \pm 40,31$ HV olduğu gözlenmiştir. Sertlik değerlerindeki bu değişim ise artan kaplama süresi ile beraber pürüzlülüğün artmasından kaynaklanmaktadır. Yoğun, gözenegin az olduğu bölgelerde sertlik değeri artmış, buna nazaran yapının daha büyük gözenekli ve homojen olmayan kısımlarında ise sertlik değeri düşmüştür. Kaplamasız saf zirkonyumun ise sertliği yaklaşık olarak 140 HV (HV1, 10 s) ölçülmüştür. Bu değerle kıyasladığımızda, kaplanan numunelerin sertlik değerinin bir miktar arttığı görülmüştür.

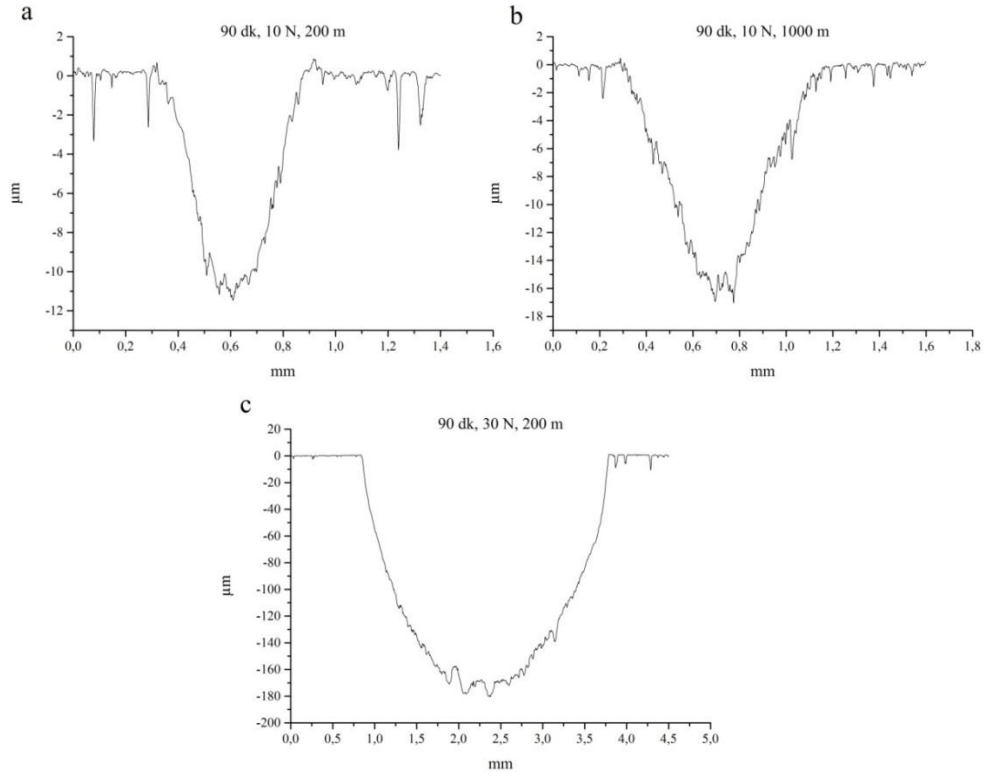
6.4 Elde Edilen Kaplamaların Tribolojik Davranışları

6.4.1 Pin on Plate Aşınma Testi

Yapılan aşınma testleri sonuçları aşağıdaki tabloda verilmiştir (Tablo 6.4). Tablo 6.4'te görüldüğü üzere elde edilen PEO kaplamaların genel olarak aşınma dayanımını arttırdığı gözlenmiştir. Hem ince (3,5 dk, 4 μm) hem de kalın (90 dk, 190 μm , aşınma testinde kalınlık yaklaşık 100 μm 'ye kadar indirilmiştir) olan kaplamanın 2 N yüke karşı test sonuna kadar dayandığı görülmüştür. Artan yük ile beraber (5 N), ince olan kaplamanın kalkarak hasara uğradığı ve altlık metalinin aşındığı görülmüş, kalın olan kaplama ise test sonuna kadar kalkmamış ve hasara uğramamıştır. Bu yüzden ince olan kaplamanın 10 ve 30 N yükteki testlerin yapılmasına gerek duyulmamıştır. Genel olarak kalın kaplamalar aşınmaya karşı ince kaplamalara oranla daha iyi koruma sağlamaktadır. Ayrıca, 5 N yükte kaplamasız malzeme ile ince ve kalın kaplamaların aşınma kayıpları kıyaslanmıştır. Elde edilen sonuca göre kalın kaplamada en az aşınma kaybı olduğu, aynı zamanda ince kaplanmış numunede kaplamanın kalkmasıyla beraber kaplamasız (altlık) malzemeye oranla kaybın daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Yani kaplamanın kalkması aşınma miktarını arttırmıştır. Bu durumun da aşınma sonucu kaplamadan kopan sert oksit partiküllerin abrasif etkisiyle meydana geldiği düşünülmektedir. Daha sonra kalın olan kaplama, 10 N yükte, 200 ve 1000 m boyunca test edilmiş ve yükün iki kat, mesafenin ise beş kat arttırılmasına rağmen koruyucu etkisini sürdürerek altlık metalini aşınmaya karşı koruduğu görülmüştür (Şekil 6.12(a,b)). Akabinde yük üç kat arttırılarak kalın kaplamanın ve altlığın (kaplamasız) aşınma testi yapıldı ve test sonunda kalın kaplamanın kalkarak hasara uğradığı ve altlık metalinin zarar gördüğü, meydana gelen hacimsel kaybın ise bir hayli arttığı gözlemlenmiştir (Şekil 6.12(c)). Aşınma testlerinden sonra yüzeyde oluşan aşınma izlerinin enine profilleri çıkartılarak meydana gelen kayıplar hesaplandı (Şekil 6.11 ve 6.12).



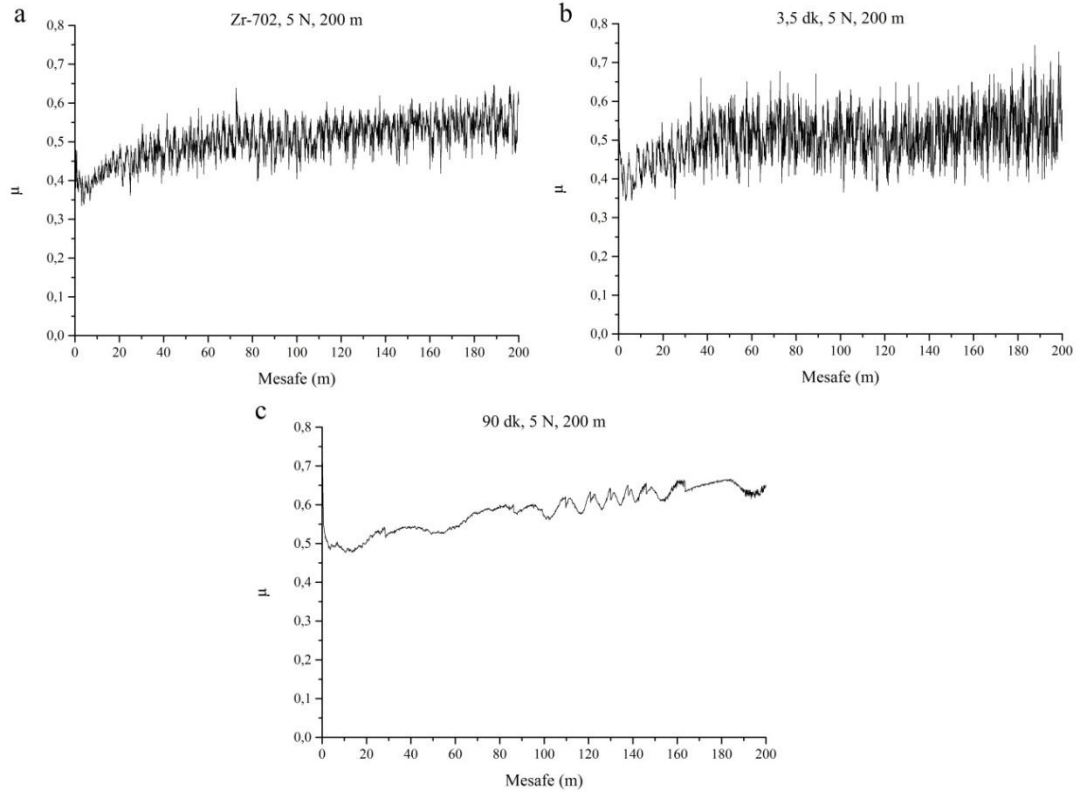
Şekil 6.11 5 N yükte oluşan aşınma iz profillerinin karşılaştırılması



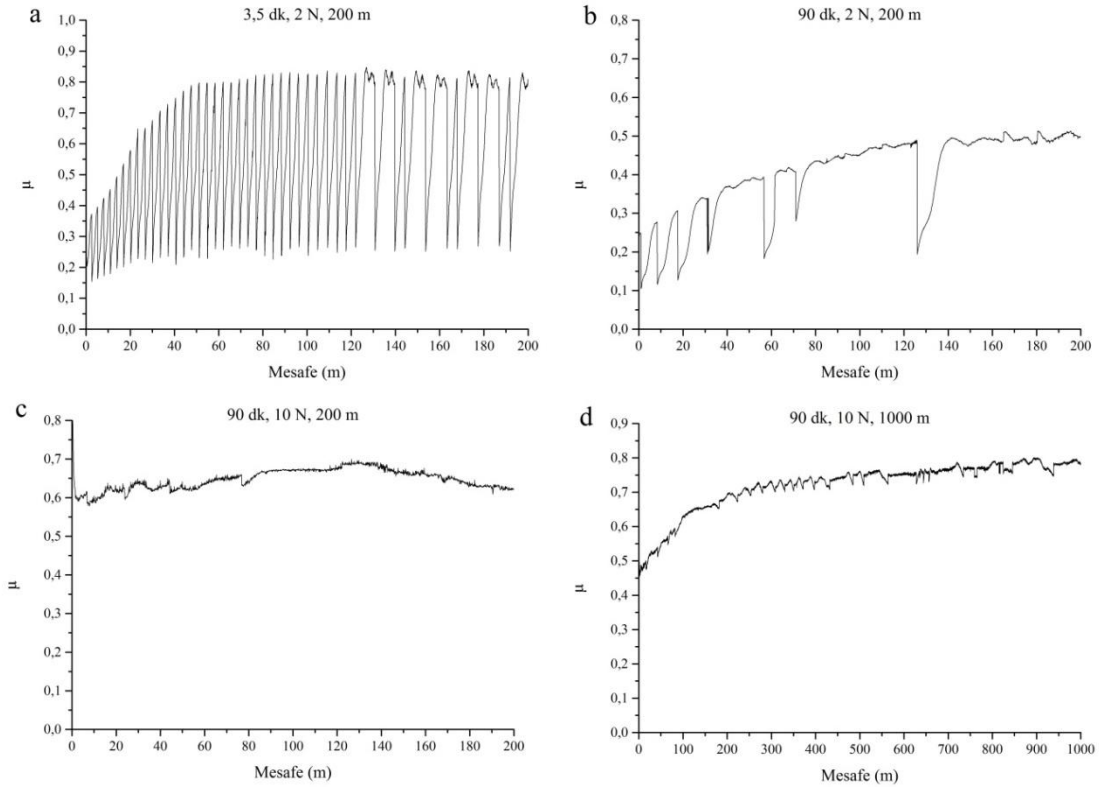
Şekil 6.12 Kalın kaplamada (90 dk) meydana gelen aşınma iz profillerinin karşılaştırılması

Tablo 6.4 Aşınma testi sonuç tablosu

Numune	Test	Frekans (Hz)	Yük (N)	Kayıp (mm ³)	Mesafe (m)
3,5 dk	Pin on Plate	3	2	Hasarsız	200 m
90 dk	Pin on Plate	3	2	Hasarsız	200 m
Zr-702	Pin on Plate	3	5	0,610	200 m
3,5 dk	Pin on Plate	3	5	0,7 Hasarlı	200 m
90 dk	Pin on Plate	3	5	0,014 Hasarsız	200 m
90 dk	Pin on Plate	3	10	0,047 Hasarsız	200 m
90 dk	Pin on Plate	3	10	0,073 Hasarsız	1000 m
90 dk	Pin on Plate	3	30	6,098 Hasarlı	200 m
Zr-702	Pin on Plate	3	30	>6,25	200 m

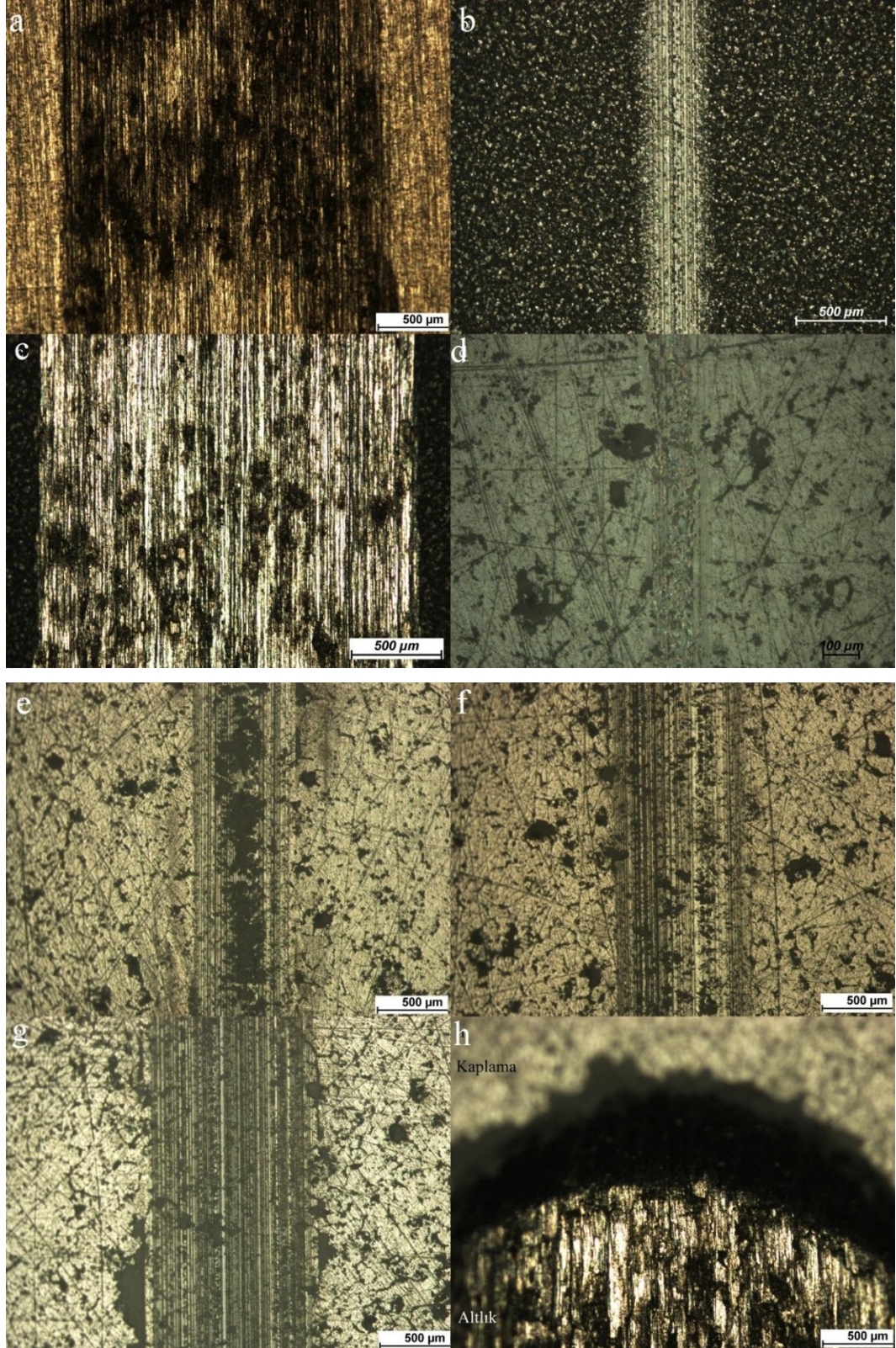


Şekil 6.13 5 N yükleme durumunda sürtünme katsayılarının değişimi



Şekil 6.14 Çeşitli yüklemelerde sürtünme katsayısı değişiminin karşılaştırılması

Yapılan aşınma testleri sırasında sürtünme katsayısının alınan mesafeye göre değişim grafikleri Şekil 6.13 ve 6.14'te verilmiştir. Şekil 6.13(a)'da görüldüğü üzere, testin başında kaplamasız numunenin sürtünme katsayısı değeri yaklaşık olarak 0,45'tir. Daha sonra bu değerin gidilen mesafe arttıkça yavaş yavaş yükseldiği ve bir süre sonra yaklaşık 0,54'te sabitlendiği görülmüştür. İnce olan (3,5 dk) kaplamada da sürtünme katsayısı değişiminin kaplamasız numuneye yakın olduğu, fakat ulaştığı maksimum değerin bir miktar arttığı gözlenmiştir (Şekil 6.13(b)). Çünkü testin başlamasından kısa bir süre sonra kaplama dayanamayıp kalkmış ve kaplamadan kopan oksit partikülleri sürtünme katsayısını yükseltmiştir. Ortalama sürtünme katsayısı değeri ~0,51'dir. Kalın (90 dk) olan kaplamada ise durum biraz daha farklıdır. Çünkü kalın kaplama test sonuna kadar kalkmamış ve aşınmaya karşı koruyucu etkisini devam ettirmiştir. Bu yüzden sürtünme katsayısı kaplamasız numuneye oranla daha yüksek bir değerdedir. Ortalama sürtünme katsayısı ~0,6 çıkmıştır. İnce kaplamanın koruyucu etkisini test sonuna kadar sürdürdüğü 2 N yükleme durumunda ise sürtünme katsayısının testin başında ~0,15 olduğu, gidilen mesafenin artmasıyla birlikte de yavaş yavaş yükselerek ~0,8'e kadar arttığı ve ortalama ~0,56 olduğu görülmüştür (Şekil 6.14(a)). Aynı yükleme durumunda kalın olan kaplamada da sürtünme katsayısının başlangıçta ince kaplamaya yakın olduğu, daha sonra yavaş yavaş yükselerek ortalama ~0,42 değerini aldığı görülmüştür (Şekil 6.14(b)). 10 N yükte ise kalın kaplamanın sürtünme katsayısı ortalama ~0,64-0,70 arasında çıkmıştır (Şekil 6.14(c,d)).



Şekil 6.15 Numune yüzeylerinde meydana gelen aşınma izleri; a) Zr-702 (5N), b) 3,5 dk kaplama (2N), c) 3,5 dk kaplama (5N), d) 90 dk kaplama (2N), e) 90 dk kaplama (5N), f) 90 dk kaplama (10N, 200m), g) 90 dk kaplama (10N,1000m), h) 90 dk kaplama (30N)

Şekil 6.15(a-h)'te ise aşınma testleri sonrasında malzeme yüzeylerinde meydana gelen izler gösterilmiştir. Şekil 6.15(a)'da verildiği üzere kaplamasız altlık malzeme üzerinde gidip gelme hareketi yapan alümina bilyenin malzeme yüzeyinden parça kopardığı ve aşınma sonucu kopan partiküllerin de alümina bilye yüzeyine sıvandığı görülmüştür. Bunun sonucunda da Şekil 6.15(a)'da belirtildiği üzere test sonunda yaklaşık 30 mikronluk bir aşınma derinliği oluşmuştur. Şekil 6.15(b)'de ince olan kaplamanın altlık malzemeyi 2 N yüke karşı koruduğu görülmektedir. Şekil 6.15(c)'de ise yükün 5 N'ye çıkarılmasıyla kaplamanın dayanamayıp kalkması ve sonuç olarak altlık malzemenin aşındığı görülmektedir. Şekil 6.15(d-g)'de de kalın olan kaplamanın belirtilen parametrelerde yapılan aşınma testleri sonundaki durumu gösterilmiştir. Şekil 6.15(c,e)'de ince ve kalın kaplamaların 5 N'ye karşı aşınma testi sonrasında yüzeylerinde oluşan izler görülmekte ve kalın kaplamanın aşınmaya karşı daha dirençli olduğu anlaşılmaktadır. Kaplamanın kalktığı tüm durumlar için malzeme yüzeyinin plastik deformasyona uğradığı gözlenmiştir (Şekil 6.15(c,h)). Aşınma sonucu, malzeme yüzeyinde bulunan oksit tabakadan kopan partiküllerin temas eden yüzeyler arasında birikmesi ve üçüncü bir cisim gibi davranarak oluşan tribo-mekanik etkileşim sebebiyle kayan yüzeylerde abrazif aşınmayı tetiklediği görülmektedir (Priya, Mallika ve Mudali, 2014). Bu durum kaplamasız numune yüzeyi için de geçerlidir (Şekil 6.15(a)). Fakat kaplamanın kalkmadığı ve koruyucu etkisinin devam ettiği durumlar için bariz bir malzeme kaybı ve abrazif aşınma gözlenmemiştir.

BÖLÜM YEDİ

SONUÇLAR

Saf zirkonyum üzerinde elde edilen PEO kaplamaların karakterizasyon çalışmaları ve tribolojik davranışının incelenmesi için yapılan aşınma testleri sonrasında elde edilen sonuçlar aşağıda sıralanmıştır;

1. PEO kaplama işleminde artan kaplama süresiyle birlikte malzeme yüzeyinde daha şiddetli yük boşalmalarının (arkların) meydana geldiği görülmüştür. Bu durum da artan kaplama kalınlığıyla birlikte yüzeyde daha büyük çaplı gözeneklerin oluşmasına neden olmuştur. Bu yüzden elde edilen 60 dakika (R_a : 6,48 μm), (kalınlık: ~ 120 μm) ve 90 dakikalık (R_a : 7,26 μm), (kalınlık: ~ 190 μm) kalın kaplamaların yüzey pürüzlülüğü, ince olan 3,5 dakikalık (R_a : 0,54 μm), (kalınlık: ~ 4 μm) kaplamaninkinden çok daha fazla olduğu gözlenmiştir.

2. Yapılan karakterizasyon çalışmalarında yüzeyden ve kesitten alınan taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntülerinden anlaşıldığı üzere kaplamaların dışta gözenekli, iç kısımda ise yoğun olan iki katmandan oluştuğu görülmüştür. Sadece dış katmanda söz konusu olan mikro gözeneklerin, yoğun ve homojen olan iç katman boyunca penetre olmadığı anlaşılmıştır.

3. Belirlenen elektrolit kompozisyonunda elde edilen kaplamaların yüzey XRD sonuçları incelendiğinde, altlık malzemeden gelen zirkonyum fazına (hekzagonal) (z), m-ZrO₂ (monoklinik) ve t-ZrO₂ (tetragonal) fazlarına ait piklerin olduğu tespit edilmiştir. Kaplamasız altlık metalinde sadece zirkonyuma ait piklere (z), kısa süreli (3,5 dk) yapılan kaplamada altlıktan gelen zirkonyum pikine, m-ZrO₂ pikine ve çok az da olsa t-ZrO₂ fazının pikine rastlanmıştır. Artan kaplama süresiyle beraber 60 dakika ve 90 dakikalık kaplamalarda m-ZrO₂ ve t-ZrO₂ ait pikin şiddetinde bir artış olduğu, fakat 3,5 dakikalık kaplamada söz konusu olan ve altlıktan gelen zirkonyum pikine bu kaplamalarda rastlanılmamıştır.

4. Kaplamasız saf zirkonyumun sertliği (140 HV), yüzeyinde yapılan kaplama sayesinde bir miktar arttırılmıştır.

5. Saf zirkonyum üzerinde oluşturulan PEO kaplamalar test boyunca aşırı hasara uğramadan iyi bir aşınma direnci göstermiştir. Kalınlığının artması ile birlikte PEO kaplamanın daha yüksek yüklemeler karşısında da aşınma direncinin iyileştiği görölmüşür.

6. PEO kaplamaların aşınma testlerinde gerçekleşen kayma (gidip-gelme) hareketi boyunca abrazif aşınma mekanizmasının etkili olduğu anlaşılmıştır.

Nihai sonuç olarak, korozyona dayanıklılığı nedeniyle nükleer reaktörlerin yapı malzemelerinde, yanıcı özelliğinden dolayı askeriyede, alaşımlarının (zirkonyum-niyobyum) düşük sıcaklıklarda süper iletken özelliği sebebiyle süper iletken mıknatısların yapımında kullanılan zirkonyumun, PEO yöntemiyle kaplanarak aşınma davranışı iyileştirilmiş ve bu sayede PEO kaplamalar kullanılarak yüksek aşınmaya maruz kalan elemanlarda bakım maliyetleri azaltılabilecek ve çalışma ömrü de uzatılabilecektir.

KAYNAKLAR

- Akkurt, M., (2005). *Makine elemanları cilt I-II*. İstanbul: Birsen Yayınevi.
- Alper, A.M. (1970). High temperature oxides Part II: oxides of rare earths, titanium, zirconium, hafnium, niobium and tantalum. In Margrave, J.L. (Ed.). *Refractory materials: a series of monographs* (113-116). New York: Academic.
- Asthana, R., Kumar, A. ve Dahotre, N.B. (2006). Coatings and surface engineering. *Materials Processing and Manufacturing Science* (1st ed.) (313-395). Butterworth Heinemann.
- Bensadon, E.O., Nascente, P.A.P, Olivi, P., Bulhoes, L.O.S ve Pereira, E.C. (1999). Cubic stabilized ZrO₂ Anodic films prepared at room temperature. *Chemistry of Materials*, 11 (2), 277-280.
- Blumenthal, W.B. (1998). Zirconium and zirconium compounds. In M. Howe-Grant, (Ed.). *Kirk-Othmer Encyclopaedia of Chemical Technology* (4th ed.) (853-896). New York: John Wiley.
- Branzoi, I.V., Iordoc, M., Branzoi, F. ve Rimbu, G. (2012). Growth and characterization of zirconia ceramic film formed by plasma electrolytic oxidation on biomedical Zr₃Ta alloy. *Surface and Interface Analysis*, 44, 914-918.
- Cengiz, S. ve Gencer, Y. (2014). The characterization of the oxide based coating synthesized on pure zirconium by plasma electrolytic oxidation. *Surface and Coatings Technology*, 242, 132-140.
- Cheng, Y. ve Wu, F. (2012). Plasma electrolytic oxidation of zircaloy-4 alloy with DC regime and properties of coatings. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 22, 1638-1646.

- Cheng, Y., Matykina, E., Arrabal, R., Skeldon, P. ve Thompson, G.E. (2012). Plasma electrolytic oxidation and corrosion protection of Zircaloy-4. *Surface and Coatings Technology*, 206, 3230-3239.
- Cheng, Y., Matykina, E., Skeldon, P. ve Thompson, G. (2011). Characterization of plasma electrolytic oxidation coatings on Zircaloy-4 formed in different electrolytes with AC current regime. *Electrochimica Acta*, 56, 8467-8476.
- Cheng, Y., Wu, F., Dong, J., Wu, X., Xue, Z., Matykina, E. ve ark. (2012). Comparison of plasma electrolytic oxidation of zirconium alloy in silicate- and aluminate-based electrolytes and wear properties of the resulting coatings. *Electrochimica Acta*, 85, 25- 32.
- Cheng, Y., Wu, F., Matykina, E., Skeldon, P. ve Thompson, G.E. (2012). The influences of microdischarge types and silicate on the morphologies and phase compositions of plasma electrolytic oxidation coatings on Zircaloy-2. *Corrosion Science*, 59, 307-315.
- Crepin, J., Bretheau, T., Caldemaïson, D., Barbu A. ve Jazkierowicz, G. (1997). Microstructural study of β treated grade 702 zirconium. Scanning electron microscopy and transmission electron microscopy, complementarity of two observational scales. *Journal of Materials Science*, 32, 4841-4846.
- Curran, J. A. (2005). *Thermal and mechanical properties of plasma electrolytic oxide coatings*. Doktora Tezi, Cambridge Üniversitesi, Peterhouse.
- Curran, J.A. ve Clyne, T.W. (2006). Porosity in plasma electrolytic oxide coatings. *Acta Materialia*, 54, 1985-1993.
- Dehnavi, V., Luan, B.L., Shoesmith, D.W., Li, X.Y. ve Rohani, S. (2013). Effect of duty cycle and applied current frequency on plasma electrolytic oxidation (PEO) coating growth behavior. *Surface and Coatings Technology*, 226, 100-107.

- Ding, Y. ve Northwood, D.O. (1992). SEM examination of the oxide-metal interface formed during the aqueous corrosion of a Zr-2.5wt%Nb alloy. *Journal of Materials Science*, 27 (4), 1045-1052.
- Dow, H.H. (1891). *Process of extracting bromine*, US Patent 460370. Amerika Birleşik Devletleri.
- Evangelides, H.A. (1951). A new finish for magnesium alloys. *Metal Finishing*, 55, 56-60.
- Evangelides, H.A., (1955). *Method of electrolytically coating magnesium and electrolyte therefor*. US Patent 2,723,952. Amerika Birleşik Devletleri.
- Gençer, Y., Tarakçı M. ve Cengiz, S. (2011). Saf zirkonyumun mikro ark oksidasyon yöntemiyle oksit esaslı seramik kaplanması. *Gazi Üniversitesi Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 26 (4), 851-860.
- Gunterschultze, A. ve Betz, H. (1937) *Electrolytkondensatoren*. Berlin, Krayn.
- Hrovat, M., Belavic, D., Bencan, A. ve Holc, J. (2003.) Thick-film resistors on zirconia substrates for possible strain gauge application. *Journal of the European Ceramic Society*, 23 (9), 1441-1448.
- Ikonopisov, S., Girginov, A. ve Machkova, A. (1977a). Post-breakdown anodization of aluminium. *Electrochimica Acta*, 22 (1), 1283-1286.
- Ikonopisov, S., Girginov, A. ve Machkova, A. (1977b). Theory of electrical breakdown during formation of barrier anodic films. *Electrochimica Acta*, 22 (10), 1077-1082.
- Jaspard-Mécuson, F., Czerwicz, T., Henrion, G., Belmonte, T., Dujardin, L., Viola, A.ve ark. (2007). Tailored aluminium oxide layers by bipolar current adjustment

in the plasma electrolytic oxidation (PEO) process. *Surface and Coatings Technology*, 201, 8677-8682.

Jiang, B.L. ve Wang, Y.M. (2010). Plasma electrolytic oxidation treatment of aluminium and titanium alloys. In H. Dong, (Ed.). *Surface engineering of light alloys: aluminum, Magnesium and titanium alloys* (110-154). Washington: CRC Press.

Jin, F., Chu, P.K., Xu, G., Zhao, J., Tang, D. ve Tong, H. (2006). Structure and mechanical properties of magnesium alloy treated by micro-arc discharge oxidation using direct current and high-frequency bipolar pulsing modes. *Materials Science and Engineering: A*, 435-436, 123-126.

Klapkiv, M.D., Povstyana, N.Y. ve Nykyforchyn, H.M. (2006). Production of conversion oxide-ceramic coatings on zirconium and titanium alloys. *Materials Science*, 42 (2), 277-286.

Krishnan, R. ve Asundi, M.K. (1981). Zirconium alloys in nuclear technology. *Proceedings of the Indian Academy of Sciences Section C: Engineering Sciences*, 4 (1), 41-56.

Krysmann, W., Kurze, P., Districh, K.H. ve Schneider, H.G. (1971). Process characteristics and parameters of anode oxidation by spark discharge (ANOF). *Corrosion Science*, 11, 411-417.

Li, J., Bai, X.D., Zhang, D.L. ve Li, H.Y. (2006). Characterization and structure study of the anodic oxide film on Zircaloy-4 synthesized using NaOH electrolytes at room temperature. *Applied Surface Science*, 252, 7436-7441.

Li, P., Chen, I.W. ve Penner-Hahn, J.E. (1993). X-ray-absorption studies of zirconia polymorphs. I. Characteristic local structures. *Physical Review B*, 48 (14), 10063-10073.

- Liang, C.J. (2013). *In-situ impedance spectroscopy studies of the plasma electrolytic oxidation coating process*. Doktora Tezi, Sheffield Üniversitesi, Sheffield.
- Matykina, E., Arrabal, R., Skeldon, P., Thompson, G. E., Wang, P. ve Wood, P. (2010). Plasma electrolytic oxidation of a zirconium alloy under AC conditions. *Surface and Coatings Technology*, 204 (14), 2142-2151.
- McNeill, W. ve Gruss, L.L. (1966). *Anodic spark reaction processes and articles*. US Patent 3,293,158. Amerika Birleşik Devletleri.
- McNeill, W. ve Nordbloom, G.F. (1958). *Method of making cadmium niobate*. US Patent 2,854,390. Amerika Birleşik Devletleri.
- Nie, X., Leyland, A., Song, H.W., Yerokhin, A.L., Dowey, S.J. ve Matthews, A. (1999). Thickness effects on the mechanical properties of micro-arc discharge oxide coatings on aluminium alloys. *Surface and Coatings Technology*, 116-119, 1055-1060.
- Nielsen, R. ve Chang, T.W. (1996). Ullman's Encyclopaedia of Industrial Chemistry. Elvers and Hawkins, (5th ed.), A23, (26-44). Hertha Buchholz, Wolfgang Gerhartz (Editörler)
- Özkan, A., Baba, F. ve Ayan, S., (2006). Seramiklerin makine elemanları ve mekanizmaları üzerine uygulanabilirliği ve imalat yöntemlerinin irdelenmesi. *Tasarım İmalat Analiz Kongresi*, Balıkesir.
- Patel, J. L. ve Saka, N. (2001). Microplasmic coatings. *American Ceramic Society Bulletin*, 80 (4), 27-29.
- Pauporte, T., Finne, J., Kahn-Harari, A. ve Lincot, D. (2005). Growth by plasma electrolysis of zirconium oxide films in the micrometer range. *Surface and Coatings Technology*, 199, 213-219.

- Priya, R., Mallika, C. ve Mudali, U.K. (2014). Wear and tribocorrosion behaviour of 304L SS, Zr-702, Zircaloy-4 and Ti-grade2. *Wear*, 310, 90-100.
- Rakoch, A.G., Khokhlov, V.V., Bautin, V.A., Lebedeva, N.A., Magurova, V. ve Bardin I.V. (2006). Model concepts on the mechanism of micro arc oxidation of metal materials and the control over this process. *Protection of Metals*, 42, 158-169.
- Rende, H. ve Hanyaloğlu, C. (2012). Rulmanlarda ve kaymalı yataklarda seramiklerin kullanımı. *TMMOB MMO Mühendis ve Makina Dergisi*, 53 (633), 28-35.
- Sarı, N.Y., Akay, S. ve Kaluç, E. (1997). Aşınmayı önlemede etkili yöntemler. *TMMOB MMO Mühendis ve Makina Dergisi*, 38 (448), 19-24.
- Snizhko, L.O., Yerokhin, A.L., Pilkington, A., Gurevina, N.L., Misnyankin, D.O., Leyland, A. ve ark. (2005). A model for galvanostatic anodizing of Al in alkaline solutions. *Electrochimica Acta*, 50, 5458-5464.
- Srinivasan, P.B., Liang, J., Balajee, R.G., Blawert, C., Störmer, M. ve Dietzel, W. (2010). Effect of pulse frequency on the microstructure, phase composition and corrosion performance of a phosphate-based plasma electrolytic oxidation coated AM50 magnesium alloy. *Applied Surface Science*, 256, 3928-3935.
- Sundararajan, G. ve Krishna, L.R. (2003). Mechanisms underlying the formation of thick alumina coatings through the MAO coating technology. *Surface and Coatings Technology*, 167, 269–277.
- Tekin, K.C. (2010). *Production and wear behaviour of micro-arc coated magnesium alloys*. Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir.

- Üstel, F., Çelik, E., Soykan, S. ve Avcı, E. (1995). Seramik kaplamaların yapışma mukavemetinin incelenmesi. 8. *Uluslararası Metalürji ve Malzeme Kongresi*, İstanbul.
- Van, T.B., Brown, S.D. ve Wirtz, G.P. (1977). Mechanism of anodic spark deposition. *American Ceramic Society Bulletin*, 56 (6), 563-566.
- Vijh, A. K. (1971). Sparking voltage and side reactions during anodization of valve metals in terms of electron tunneling. *Corrosion Science*, 11, 411-417.
- Volynets, V. D., Gordienko, P. S., Efimenko, A. V. ve Semenova, T. L. (1991). Electrochemical nature of the thermally stimulated currents of MOM structures. *Soviet Electrochemistry*, 26, 1371-1376.
- Walsh, F.C., Low, C.T.J., Wood, R.J.K., Stevens, K.T., Archer, J., Poeton, A.R. ve ark. (2009). *Plasma electrolytic oxidation (PEO) for production of anodised coatings on lightweight metal (Al, Mg, Ti) alloys. Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 87 (3), 122-135.
- Wela, Z.N. (2000). *Alkali-Fusion processes for the recovery of zirconia and zirconium chemicals from zircon sand*, Yüksek Lisans Tezi, Pretoria Üniversitesi, Pretoria.
- Wu, C.T. ve Lu, F.H. (2002). Corrosion resistance of BaTiO₃ films prepared by plasma electrolytic oxidation. *Surface and Coatings Technology*, 166, 31-36.
- Xin, S., Song, L., Zhao, R. ve Hu, X. (2006). Influence of cathodic current on composition, structure and properties of Al₂O₃ coatings on aluminum alloy prepared by micro-arc oxidation process. *Thin Solid Films*, 515 (1), 326-332.

- Xue, W., Deng, Z., Lai, Y. ve Chen, R. (1998). Analysis of phase distribution for ceramic coatings formed by microarc oxidation on aluminum alloy. *Journal of American Ceramic Society*, 81 (5), 1365-1368.
- Xue, W.B., Zhu, Q.Z., Jin, Q. ve Hua, M. (2010). Characterization of ceramic coatings fabricated on zirconium alloy by plasma electrolytic oxidation in silicate electrolyte. *Materials Chemistry and Physics*, 120 (2-3), 656- 660.
- Yan, Y. ve Han, Y. (2007). Structure and bioactivity of micro-arc oxidized zirconia films. *Surface and Coatings Technology*, 201, 5692-5695.
- Yan, Y., Han, Y. ve Huang, J. (2008). Formation of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ composite coating on zirconium by micro-arc oxidation. *Scripta Materialia*, 59, 203-206.
- Yan, Y., Han, Y., Li, D., Huang, J. ve Lian, Q. (2010). Effect of NaAlO_2 concentrations on microstructure and corrosion resistance of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ coatings formed on zirconium by micro-arc oxidation. *Applied Surface Science*, 256, 6359-6366.
- Yerokhin, A. L., Snizhko, L. O., Gurevina, L., Leyland, A., Pilkington, A. ve Matthews, A. (2003). Discharge characterization in plasma electrolytic oxidation of aluminium. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 36, 2110-2120.
- Yerokhin, A.L., Leyland, A. ve Matthews, A. (2002). Kinetic aspects of aluminium titanate layer formation on titanium alloys by plasma electrolytic oxidation. *Applied Surface Science*, 200, 172–184.
- Yerokhin, A.L., Lyubimov, V.V. ve Ashitkov, R.V. (1998). Phase formation in ceramic coatings during plasma electrolytic oxidation of aluminum alloys. *Ceramics International*, 24, 1-6.

- Yerokhin, A.L., Nie, X., Leyland, A. Matthews, A. ve Dowey, S.J. (1999). Plasma electrolysis for surface engineering. *Surface and Coatings Technology*, 122, 73-93.
- Yerokhin, A.L., Nie, X., Leyland, A. ve Matthews, A. (2000). Characterisation of oxide films produced by plasma electrolytic oxidation of a Ti-6Al-4V alloy. *Surface and Coatings Technology*, 130, 195-206.
- Yerokhin, A.L., Shatrov, A., Samsonov, V., Shashkov, P., Pilkington, A., Leyland, A. ve ark.. (2005). Oxide ceramic coatings on aluminium alloys produced by a pulsed bipolar plasma electrolytic oxidation process. *Surface and Coatings Technology*, 199, 150-157.
- Yerokhin, A.L., Voevodin, A.A., Lyubimov, V.V., Zabinski, J. ve Donley, M. (1998). Plasma electrolytic fabrication of oxide ceramic surface layers for tribotechnical purposes on aluminium alloys. *Surface and Coatings Technology*, 110, 140-146.
- Zhang, D., Bai, X., Chen, B., Liu, F. ve Wu, Z. (2003). Micro arc oxidation of zircaloy-4. *Rare Metal Materials and Engineering*, 32, 658-661.
- Zhou, H., Li, Z., Du, J., Zhang, J. ve Ji, S. (2005). Oxide coatings on zirconium alloy deposited by AC microarc oxidation. *Rare Metal Materials and Engineering*, 34 (8), 1113-1333.

EKLER

EK-1: Zr-702 Malzeme Sertifikası



Zirconium Bar

Material Certificate

Product Name: Zirconium Bar **Standard:** ASTM-B-550 R60702

Manufacturer: Mosten Alloy Co. Ltd.

Product Code: MA-Zr-020

Batch No. : MA-BN-14060653

Dimension: Dia. 30 mm x 2 meter (1 piece)

Chemical Properties:

■ **Chemical Analysis:**

Chemical Content (MAX PERCENT) Zr Remainder			
Element	Content	Element	Content
Zr+Hf	99.5	Hf	1.8
H	0.002	N	0.005
C	0.02	O	0.03
Fe+Cr	0.1		

Mechanical Properties:

Mechanical Properties			
Tensile Strength Rm (Mpa)	Yield Strength Rp0.2 (Mpa)	Elongation at Break (%)	A
429	255	23	

Comment:

--

QUALITY CONTROL:

Macrostructure	Microstructure	Dimensional	Visual
QC-A	QC-B	QC-D	QC-E
Approval	Approval	Approval	Approval

DATE:

