

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

SAF ZİRKONYUMUN MİKROARK
OKSİDASYON TEKNİĞİ İLE
KAPLANMASI

SEZGİN CENGİZ
YÜKSEKLİSANS BİTİRME TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

GEBZE

2012



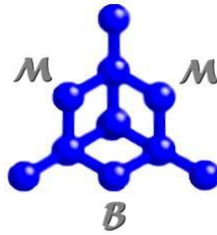
T.C.

**GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ
ENSTİTÜSÜ**

**SAF ZİRKONYUMUN MİKROARK
OKSİDASYON TEKNİĞİ İLE
KAPLANMASI**

**SEZGİN CENGİZ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI**

**TEZ DANIŞMANI
Yrd. Doç. Dr. YÜCEL GENÇER**



GEBZE

2012



YÜKSEK LİSANS TEZİ JÜRİ ONAY SAYFASI

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 01.02.2012 tarihinde tez savunma sınavı yapılan SEZGİN CENGİZ' in tez çalışması MALZEME BİLİMİ ve MÜHENDİSLİĞİ Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Yrd. Doç. Dr. YÜCEL GENÇER

ÜYE

: Doç. Dr. OSMAN ÖZTÜRK

ÜYE

: Yrd.Doç. Dr. MEHMET TARAKÇI

ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../20... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

TEZ BAŞLIĞI: SAF ZİRKONYUMUN MİKROARK OKSİDASYON TEKNİĞİ İLE KAPLANMASI

YAZAR ADI: SEZGİN CENGİZ

Bu çalışmada saf zirkonyumun mikroark oksidasyon (MAO) tekniği ile oksit esaslı seramik kaplanmasına elektrolitik solüsyonun ve kaplama süresinin etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla öncelikle sadece 2 g/l KOH içeren ve 2 g/l KOH ile birlikte farklı oranlarda (6-40 g/l) Na_2SiO_3 içeren elektrolitik solüsyonlar hazırlanarak 120 dakika süre ile kaplamalar hazırlanmıştır. İkinci olarakta farklı iki bileşime (2 g/l KOH + 12 g/l Na_2SiO_3 ve 2 g/l KOH + 16 g/l Na_2SiO_3) sahip elektrolitik solüsyonlarda farklı sürelerde (5-120 dakika) kaplamalar hazırlanmıştır. Saf Zr üzerinde oluşturulan kaplamanın faz kompozisyonu, mikroyapısı, yüzey morfolojisi ve mikrosertliği; X-ray kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji dağılımlı spektrometresi (EDS), profilometre ve mikrosertlik ölçümü ile karakterize edilmiştir. Kaplama kalınlığı, KOH ile birlikte 20 g/l' ye kadar sodyum silikat içeren elektrolitik solüsyonda sodyum silikat miktarının artması ile doğrusal şekilde artarken, 30-40 g/l sodyum silikat içeren elektrolitik solüsyonda hemen hemen değişmediği görülmüştür. Kaplama yüzey pürüzlülüğü de kaplama kalınlığına benzer değişim göstermiştir. Sadece KOH içeren elektrolitik solüsyonda hazırlanan kaplamada m-ZrO₂ fazı tespit edilirken, elektrolite sodyum silikat katkısı ile t-ZrO₂ fazı oluşmaya başlamış ve sodyum silikat miktarının artışıyla t-ZrO₂ fazı miktarı artmıştır. Kaplamalardaki m-ZrO₂ ve t-ZrO₂ fazlarının oluşumuna proses süresinin etkisi olmamıştır. Zirkonyum ve oksijenin kaplama boyunca elementel profilleri değişmediği, silisyumun ise dış ve orta bölgede altlığa yakın bölgeye göre daha yüksek miktarda olduğu tespit edilmiştir. Kaplama yüzeyinden altlığa doğru kaplamaların sertlik değerleri, mesafeye bağlı olarak dikkate değer bir değişim göstermemiştir. Kaplamadan alınan en yüksek sertlik değeri 750 HV iken en düşük sertlik değeri 400 HV ve ortalama sertlik değeri ise yaklaşık 600 HV olarak ölçülmüştür.

SUMMARY

TITLE OF THE THESIS: OXIDE BASED CERAMIC COATING ON PURE ZIRCONIUM BY MICROARC OXIDATION METHOD

AUTHOR: SEZGİN CENGİZ

In this study, the effect of chemical composition of electrolytic solution and the coating duration on the micro arc oxidation (MAO) behavior of pure zirconium to obtain oxide based ceramic coatings has been investigated. First of all, electrolytes containing only 2 g/l KOH and 2 g/l KOH with different Na_2SiO_3 concentrations (6-40 g/l) has been prepared and coated by MAO method for 120 min. Secondly two electrolytes with different compositions (2 g/l KOH + 12 g/l Na_2SiO_3 , 2 g/l KOH + 16 g/l Na_2SiO_3) have been prepared and coated for durations of 5-120 min by MAO as well. Phase compositions, microstructure, surface morphology and micro hardness of the prepared coatings has been characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), profilometry and micro hardness testing. The coating thickness increased linearly for electrolytes containing up to 20 g/l sodium silicate with KOH however it was nearly constant for the electrolytes containing 30-40 g/l sodium silicate. The surface roughness of the coatings changed in a similar way. The coatings, obtained in electrolyte containing only KOH, consisted of m- ZrO_2 phase whereas the sodium silicate addition to the electrolyte resulted in the formation of t- ZrO_2 and further addition of sodium silicate in electrolytes resulted in more t- ZrO_2 phase. formation On the other hand the coating duration didn't affect the formation of the phase ratio of m- ZrO_2 to t- ZrO_2 phase. The elemental profiles of zirconium and oxygen didn't vary within the coatings while outer and middle regions of the coatings were containing more silicon than the regions near the substrate. The hardness values measured from the coating surface to the substrate didn't change as a function of the distance significantly. The maximum, minimum and average hardness values of the coatings were 750 HV, 400 HV and 600 HV, respectively.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince tüm görüşlerini benimle paylaşan, bilgi ve deneyimleriyle karmaşık problemleri bile basite indirgeyerek kavramamı sağlayan, yeniliklere her zaman açık ve bilime heyecanla bağlı Malzeme Bilimi ve Mühendisliği öğretim üyesi Sayın Yrd. Doç. Dr. Yücel Genç'er'e teşekkürü bir borç bilirim.

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

Tez çalışmam için gerekli olan deneysel çalışmalarında bana yardımcı olan arkadaşlarım Arş. Gör. Kerem Özgür Gündüz'e, Yük.Müh. Aytekin Uzunoğlu'na, Arş. Gör. Ali Emre Güleç'e, Arş. Gör. Yunus Azaklı'ya, Arş. Gör. Zafer Çağatay Öter'e, Arş. Gör. Salim Levent Aktuğ'a, Uzman Adem Şen'e, Uzman Ahmet Nazım'a ve Uzman Ömer Faruk Deniz'e teşekkürü bir borç bilirim.

Neşemi ve üzüntülerimi paylaştıkları, yardıma ihtiyacım olduğunda her an yanımda olan sevgili nişanlım Elif Ceylan Kınacı'ya ve Kınacı ailesine çok teşekkür ederim.

Ve son olarak en özel teşekkürlerimi aileme sunmak istiyorum. Sevgilerini ve desteklerini hiçbir zaman eksik etmedikleri ve her zaman bana inandıkları için...

Değerli bir yaşam sürmek, zamanı boşa harcamamak, kendimiz, ailemiz ve toplum için bir değer oluşturmak, ülkemizi ileriye taşımak, ahlaklı bir yaşam sürmek ve ahlaklı yollar ile zenginleşmek, insanlara yardım etmek, yeni denemelerle tekrar ve tekrar deneyerek yeni yollar bulmak, başarıncaya kadar denemek, keşfetmek, sıra dışı ve yenilikçe yaklaşımlarla kendimizi ve başkalarını mutlu etmek dileklerimle...

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	viii
SUMMARY	
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
TABLolar DİZİNİ	x
	xv
1. GİRİŞ	1
2. MAO KAPLAMA YÖNTEMİ	8
2.1 Giriş	8
2.2 MAO Prosesi	9
2.2.1 MAO Prosesinin Fiziksel ve Kimyasal Temelleri	10
2.2.2 Akım-Voltaj Karakteristiği	10
2.2.3 MAO Prosesinde Deşarjın Modellenmesi	12
2.2.4 Elektrolitik Kompozisyonunun Etkisi	14
3. MAO KAPLAMALARININ GENEL ÖZELLİKLERİ	16
3.1 Mikroyapı	16
3.2 Mekanik Özellikler	17
4. LİTERATÜR ÖZETİ	20
5. DENEYSEL ÇALIŞMA	23
5.1 Giriş	23
5.2 DeneySEL Program	24
5.2.1 Altlık Malzeme Boyutlandırılması	27
5.3 Numunelerin MAO Öncesi Yüzeylerinin Hazırlanması	27
5.3.1 XRD ile Fazların Tayini	28
5.3.2 Yüzey Pürüzlülüğü Ölçümü	28
5.3.3 Elektrolitik Solüsyonun Belirlenmesi ve Hazırlanması	28
5.3.4 Kaplama Prosesinin Uygulanması	29
5.4 Kaplanan Numunelerin Karakterizasyonu	31
5.4.1 Kaplama Yüzey Pürüzlülüğünün Ölçülmesi	31
5.5 Kaplama Kalınlığının Tayini	32

5.5.1	Kaplama Faz Analizi	33
5.5.2	Numunelerin Kesit Karakterizasyonuna Hazırlanması	34
5.5.3	Kaplamaların Yüzeyinden Mikroyapı Analizi	35
5.5.4	Kaplama Yüzeyinden Elementel Analizi	35
5.5.5	Kaplama Sertliğinin Belirlenmesi	35
6.	DENEYSEL SONUÇLAR	39
6.1	Kaplama Büyüme Kinetiği	39
6.2	Yüzey Pürüzlülüğü	40
6.3	Kaplama Faz Analizi	43
6.4	Yüzey SEM	48
6.5	Kesit SEM	67
6.6	Yüzey SEM-EDS Analizi	82
6.7	Kesit SEM-EDS Analizi	92
6.8.	Kaplama Sertliği Tayini	98
7.	SONUÇLARIN İRDELENMESİ	102
7.1	Kaplama Büyüme Kinetiği	102
7.2	Yüzey Pürüzlülüğü	104
7.3	Kaplama Faz Analizi	105
7.4	Yüzey SEM	109
7.5	Kesit SEM	112
7.6	Yüzey SEM-EDS Analizi	114
7.7	Kesit SEM-EDS Analizi	115
7.8	Kaplama Sertliği Tayini	116
8.	GENEL SONUÇLAR	116
	KAYNAKLAR DİZİNİ	117
	ÖZGEÇMİŞ	122

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>		<u>Sayfa</u>
1	Sıvı çözeltilerin elektrolizindeki işlemler	10
2	Plazma elektroliz prosesinde akım-voltaj eğrileri	11
3	Deşarj oluşumlarının kesitten şematik görünümü	14
4	Çeşitli elektrolitlerde MAO yöntemi ile kaplanan alüminyum için $I=f(U)$ fonksiyonu	15
5	Kesit mikroyapı görünümü	17
6	Kaplama kesiti mikro sertlik dağılımı	18
7	Talc'a göre bazı malzemelerin göreceli aşınma direnç (ϵ_w) diyagramı; H: malzeme sertliği	18
8	Aşınma derinliği (I), sertlik (H) ve aşınma oranının (dI/dt) zamanla değişimi ve gözenekliliğin (P) kaplama kalınlığı (h) ile değişimi	19
9	Farklı elektrolitik solüsyon ve farklı sürelerde yapılan kaplamanın deneysel çalışmasının akış diyagramı	25
10	Kademeli kaplama prosesinin deneysel çalışma akış diyagramı	26
11	Altlık malzemenin kaplama öncesi boyutlandırılmış hali	27
12	Yüzey pürüzlülüğü ölçümünün yapıldığı bölgenin şematik gösterimi	28
13	MAO teçhizat şeması	30
14	Temel olarak sertlik ölçümlerinin üç ana grupta gösterilmesi	37
15	Vicker ucu şematik görünümü	38
16	Elektrolitik solüsyon içerisindeki sodyum silikat miktarına bağlı olarak kaplama kalınlığının değişimi	39
17	E3 ve E4 elektrolitik çözelti içerisinde hazırlanan kaplamaların kalınlığının süreye bağlı değişimi	40
18	Elektrolitik solüsyon içerisindeki sodyum silikat miktarına bağlı olarak kaplamanın yüzey pürüzlülüğü değerinin değişimi	41

19	E3 ve E4 nolu elektrolitik çözelti içerisinde hazırlanan kaplamaların yüzey pürüzlülüğü değerinin değişimi	42
20	Farklı elektrolitik solüsyon içerisinde oluşturulan kaplamaların yüzey XRD sonuçları	44
21	E4 nolu elektrolitik çözelti içerisinde farklı proses sürelerinde elde edilen kaplamaların yüzeylerinden alınan XRD sonuçları	45
22	Süreye bağlı ve kazınarak XRD alınan numunenin kesit SEM profili	45
23	E3 nolu elektrolitik çözelti içerisinde farklı proses sürelerinde elde edilen kaplamaların yüzeylerinden alınan XRD sonuçları	46
24	E3 nolu elektrolitik çözelti içerisinde 120 dakika kaplama süresi sonunda hazırlanan numunenin kademeli olarak kazınarak alınan XRD sonuçları	47
25	E1 elektrolitik solüsyonundahazırlanan kaplamaya ait yüzey SEM görüntüleri	49
26	E2 elektrolitik solüsyonunda yapılan kaplamaya ait yüzey SEM görüntüleri	50
27	E3 elektrolitik solüsyonunda hazırlanan kaplamaya ait yüzey SEM görüntüleri	51
28	E4 elektrolitik solüsyonunda hazırlanan kaplamaya ait yüzey SEM görüntüleri	52
29	E5 elektrolitik solüsyonunda hazırlanan kaplamaya ait yüzey SEM görüntüleri	53
30	E6 elektrolitik solüsyonunda hazırlanan kaplamaya ait yüzey SEM görüntüleri	54
31	E7 elektrolitik solüsyonda yapılan kaplamaya ait yüzey SEM görüntüleri	56
32	E4 elektrolitik solüsyonunda5 dakika kaplama prosesi sonunda elde edilen kaplamaya ait yüzey SEM görüntüleri	57
33	E4 elektrolitik solüsyonunda15 dakika kaplama prosesi sonunda elde edilen kaplamaya ait yüzey SEM görüntüleri	58

34	E4 elektrolitik solüsyonunda30 dakika kaplama prosesi sonunda elde edilen kaplamaya ait yüzey SEM görüntüleri	59
35	E4 elektrolitik solüsyonunda45 dakika kaplama prosesi sonunda elde edilen kaplamaya ait yüzey SEM görüntüleri	60
36	E4 elektrolitik solüsyonunda60 dakika kaplama prosesi sonunda elde edilen kaplamaya ait yüzey SEM görüntüleri	61
37	E4 elektrolitik solüsyonunda60 dakika kaplama prosesi sonunda elde edilen kaplamaya ait yüzey SEM görüntüleri	63
38	E4 elektrolitik solüsyonunda90 dakika kaplama prosesi sonunda elde edilen kaplamaya ait yüzey SEM görüntüleri	64
39	E4 elektrolitik solüsyonunda120 dakika kaplama prosesi sonunda elde edilen kaplamaya ait yüzey SEM görüntüleri	65
40	Tipik kesit SEM görüntüsü (E4 elektrolitik solüsyonunda120 dakika süre ile hazırlanmış kaplama)	66
41	E1 elektrolitik solüsyonunda hazırlanan kaplamaya ait kesit SEM görüntüleri	67
42	E2 elektrolitik solüsyonunda hazırlanan kaplamaya ait kesit SEM görüntüleri	68
43	E3 elektrolitik solüsyonunda hazırlanan kaplamaya ait kesit SEM görüntüleri	69
44	E4 elektrolitik solüsyonunda hazırlanan kaplamaya ait kesit SEM görüntüleri	70
45	E5 elektrolitik solüsyonunda hazırlanan kaplamaya ait kesit SEM görüntüleri	71
46	E6 elektrolitik solüsyonunda hazırlanan kaplamaya ait kesit SEM görüntüleri	72
47	E7 elektrolitik solüsyonunda hazırlanan kaplamaya ait kesit SEM görüntüleri	73
48	E4 elektrolitik solüsyonunda5 dakika kaplama prosesine tabi tutulmuş numuneye ait kesit SEM görüntüleri	74
49	E4 elektrolitik solüsyonunda15 dakika kaplama prosesine tabi tutulmuş numuneye ait kesit SEM görüntüleri	75
50	E4 elektrolitik solüsyonunda30 dakika kaplama prosesine	

	tabi tutulmuş numuneye ait kesit SEM görüntüleri	76
51	E4 elektrolitik solüsyonunda45 dakika kaplama prosesine tabi tutulmuş numuneye ait kesit SEM görüntüleri	77
52	E4 elektrolitik solüsyonunda60 dakika kaplama prosesine tabi tutulmuş numuneye ait kesit SEM görüntüleri	78
53	E4 elektrolitik solüsyonunda90 dakika kaplama prosesine tabi tutulmuş numuneye ait kesit SEM görüntüleri	79
54	E4 elektrolitik solüsyonunda120 dakika kaplama prosesine tabi tutulmuş numuneye ait kesit SEM görüntüleri	80
55	E1 elektrolitik çözeltide ile hazırlanmış kaplamaya ait yüzey SEM ve SEM-EDS spektrumları	82
56	E2 elektrolitik çözeltide ile hazırlanmış kaplamaya ait yüzey SEM ve SEM-EDS spektrumları	83
57	E3 elektrolitik çözeltide ile hazırlanmış kaplamaya ait yüzey SEM ve SEM-EDS spektrumları	85
58	E4 elektrolitik çözeltide ile hazırlanmış kaplamaya ait yüzey SEM ve SEM-EDS spektrumları	86
59	E5 elektrolitik çözeltide ile hazırlanmış kaplamaya ait yüzey SEM ve SEM-EDS spektrumları	87
60	E6 elektrolitik çözeltide ile hazırlanmış kaplamaya ait yüzey SEM ve SEM-EDS spektrumları	88
61	E7 elektrolitik çözeltide ile hazırlanmış kaplamaya ait yüzey SEM ve SEM-EDS spektrumları	89
62	E4 elektrolitik çözeltide 30 dakika süre ile kaplanmış numuneye ait kesit SEM ve SEM-EDS spektrumları	90
63	(a) E2 ve (b) E3 nolu elektrolitik solüsyonlar içerisinde hazırlanmış kaplamalara ait kesti SEM-EDS spektrumları	93
64	(a) E4-90 dakika ve (b) E6 nolu elektrolitik solüsyonlar içerisinde hazırlanmış kaplamalara ait kesti SEM-EDS spektrumları	94
65	E3 nolu elektrolitik solüsyon içerisinde 120 dakika proses süresi sonunda oluşturulan kaplamaların	96
66	E3 elektrolitik solüsyon içerisinde 120 dakika proses süresi	

	sonunda oluşturulan kaplamaların	97
67	E4 nolu elektrolitik solüsyon içerisinde 120 dakika süre ile kaplanmış numuneye ait sertlik izlerinin kesitten görünümü	98
68	E2, E3, E5, E6 elektrolitik solüsyonları içinde hazırlanmış kaplamalara ait mikrosertlik değerleri	99
69	E4 elektrolitik solüsyon içerisinde farklı sürelerde hazırlanan kaplamaların mesafeye bağlı sertlik değerleri	100
70	Zirkonyanın P-T grafiği	106

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
1. 120 dakika MAO prosesi için farklı elektrolitik solüsyon içerikleri	28
2. E3 nolu elektrolitik solüsyon içerisinde yapılan kaplama süresi	28
3. E4 nolu elektrolitik solüsyon içerisinde yapılan kaplama süresi	29
4. Yüzey pürüzlülüğü ölçümü şematik ve matematiksel ifadeleri	31
5. Kaplama kalınlığı ölçüm yöntemleri	32

1. GİRİŞ

Teknolojik gelişmelere paralel olarak yüksek mukavemete sahip, yüksek performanslarda çalışılabilen ve korozyon direnci yüksek malzemelere olan ihtiyaç artmaktadır. Mühendislik uygulamalarında kullanılan malzemelerin bu özelliklere aynı anda sahip olması oldukça zordur. Bu malzemelerin geliştirilmesi maliyetleri önemli ölçüde arttırır. Dolayısıyla, kullanılacak malzemenin tüm özelliklerinin değiştirilmesi yerine, aşınma ve korozyon gibi yüzey özelliklerinin çok önemli olduğu uygulamalarda, malzemenin sadece yüzey özelliklerini modifiye etmek son yıllarda sıklıkla başvurulanan yöntemdir. Yüzey özelliklerini geliştirmede en çok başvurulanan metot ise malzemenin yüzeyinin seramik kaplanmasıdır. Son yıllarda da çok büyük gelişme gösteren ve hafif metallere (Al, Ti, Mg ve alaşımları) uygulanan bir yöntem olan mikroark oksidasyon (MAO) ile; kaplanan yüzeyde yüksek sertlikte, yüksek aşınma ve korozyon direncine sahip, yoğun, kaplama ile altlık arasında iyi yapışma sağlayan bir yapı oluşturulmaktadır [1-19]. Mikroark oksidasyon (MAO), literatürde “Mikro Plazma Oksidasyon”, “Plazma Elektrolit Anot İşlemi”, “Kıvılcım deşarjı altında anot oksidasyonu”, “Plazma Elektrolit Oksidasyon” gibi terminolojiyle anılmakta, proses temelde yüksek voltaj kıvılcımları ile tertiplenmiş elektrot-elektrolit arayüzeyinde meydana gelen elektrokimyasal bir proses olup alüminyum, magnezyum, titanyum ve bunların alaşımlarına çokça uygulanan bir tekniktir. MAO yöntemi çok yönlü bir prosestir ve elde edilen kaplamanın kalitesi ve performansı; elektrolitin kompozisyonuna, proses süresine, banyo sıcaklığına, anot-katot arası mesafeye, voltaja, akım yoğunluğuna, altlık malzemenin kompozisyonuna bağlıdır. Bu parametrelerin optimizasyonu elde edilecek kaplamadan en iyi performansı vermesini sağlayacaktır. Bu amaçla bu parametreleri değiştirerek birçok araştırma yapılmaktadır. Yapılan bu araştırmalarda; MAO proses parametrelerinin kaplama morfolojisine, kalınlık kazanımına, yüzey pürüzlülüğüne, faz dağılımına ve yapısına, kimyasal elementel dağılıma, kaplamanın sertliğine, aşınma, korozyon ve diğer mekanik özellikleri nasıl etkilediği tespit edilmeye çalışılmıştır. Literatürde bazı araştırmacıların ve yaptıkları çalışmaların özeti verildi.

X. Nie ve arkadaşları; 6082 alüminyum alaşımı üzerine MAO tekniği kullanarak üç farklı sürede 100, 150 ve 250 μm kalınlığında kaplamaları silikat içerikli elektrolitik

solüsyonda oluşturmışlar ve kaplama kalınlığı değişiminin mekanik özelliklere olan etkisini araştırmışlardır. Tribolojik performansla göre kalın kaplamalar en iyi kayma, çizme ve çarpma testlerinde en iyi performans gösterirken, ince kaplamalar çarpma ve düşük kayma testlerinde iyi performans göstermişlerdir. Kaplama sertliği mesafeye bağlı olarak incelenmiş ve kaplamanın arayüzeyden uzaklık olarak 10-30 μm olduğu mesafede en yüksek kaplama sertliğine(2400 HV) ulaşılmıştır. Kaplama yüzeyine yaklaştıkça faz oluşumları ve gözenekli yapı sebebiyle kaplama sertliğinde düşüş gözlenmiştir (600 HV) [8].

F. Monfort ve ekibi, MAO prosesi değişken parametrelerinden; proses süresi ve elektrolitik çözelti içeriğini değiştirerek bunların saf Al üzerine oluşturulacak filmin; kaplama büyüme kinetiğini, oluşan fazları, yüzey morfolojisini ve kaplamayı oluşturan elementlerinin dağılımını incelemişlerdir. Saf Al 0,05 M KOH ve 0,025 M $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ içerikli elektrolitik solüsyon içerisinde 1, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 75, 90 dakika süre ile aynı şartlarda kaplama işlemine tabi tutulmuş ve kaplama kalınlığı 0,5 μm ' dan 543 μm kadar artmıştır. 90 dakika kaplama süresi sonunda elde edilen kaplamanın yüzeyinde alınan XRD sonuçlarından diğer sürelerde elde edilen $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ve müllit fazları dışından $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ fazı da tespit edilmiştir. Artan kaplama süresi ile beraber yüzey kabalaştığından bahsedilmektedir. Elektrolitik solüsyon içerisine katkılanırlan potasyum hidroksit sabit tutularak sodyum silikat miktarı değiştirilerek 30 dakika süre ile her bir çözelti içerisinde saf Al kaplanmıştır. Kaplama yüzeylerinde amorf ve silikatça zengin bölgelerin olduğu yüzey SEM ve SEM-EDS analizlerinden tespit edilmiştir. Bu amorf ve silikatça zengin bölgeler elektrolitik çözelti içerisinde bulunan sodyum silikatın madde miktarındaki artışa bağlı olarak artmaktadır. Sabit potasyum hidroksit ve artan sodyum silikat miktarına bağlı olarak kaplama kalınlığının arttığı rapor edilmiştir. Elektrolitik solüsyon içerisine katkılanırlan sabit sodyum silikat ve artan potasyum hidroksit miktarına bağlı olarak 30 dakika kaplanan Saf Al yüzeyinde oluşan filmin kalınlığının değişmediği ve kaplama kalınlığı yaklaşık olarak 10 μm ' kadar olduğu tespit edilmiştir [20].

M. Tarakçı, ağırlıkça % 0.5, 1, 2, 4, 7, 15 magnezyum içeren Al-Mg ikili alaşımlarını sodyum silikat çözeltisi içerisinde 120 dakikalık süre ile MAO prosesi ile kaplamıştır. Farklı oranlarda katkılanırlan magnezyumun saf alüminyumun MAO

davranışına etkisinin nasıl olacağını incelemiş ve Al-Mg ikili alaşımında artan magnezyum miktarı ile beraber kaplama kazanımının çok hızlı şekilde arttığını rapor etmiştir. Artan proses süresi ve ikili alaşım içerisindeki artan magnezyum miktarına bağlı olarak yüzey pürüzlülüğünün arttığını tespit etmiştir. Saf alüminyumun içine katkılanırılan Mg miktarındaki artışla beraber MAO sonrası elde edilen kaplamada iç bölgede oluşan sert faz $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ve dış bölgede oluşan ısı iletkenliğı yüksek müllit fazının azaldığını belirtmiştir [21].

W. Xue ve arkadaşları, Al-Cu-Mg alaşımının çekme özelliklerinin mikro deşarj yüzey işleminden nasıl etkilendiğinin incelemişlerdir. Farklı kaplama kalınlıklarından kaplanan alaşımların; akma mukavemetleri, çekme mukavemetleri ve elastik modülüsleri kaplanmamış numuneden yaklaşık olarak % 5 kadar daha azdır. Yapılan çalışmada kaplama ile altlık arasında iyi bir bağlanma olduğundan da bahsedilmektedir [12].

L.Rama Krishna ve arkadaşları, saf Al ve ticari Al alaşımlarının (Al-Si, Al-Li, Al-Zn, Al-Cu) MAO tekniğı ile kaplamışlardır. Saf Al içersine katkılanırılan elementlerin kaplama kazanım hızına ve kaplama özelliklerini etkilediğinin tespit etmişlerdir. Al-Si alaşımlarında kaplama kalınlığı artışının lineer olmadığı ve müllit fazının oluşumunun altlık içerisindeki Si miktarına bağlı olarak arttığı rapor edilmiştir. Al-Si alaşımları üzerinde oluşturulan kaplamaların kazanım hızları dışında diğer alaşımlarının tümünde kaplama kazanımı lineer bir artış göstermiştir. En yüksek kaplama kazanımı Al-Li alaşımı üzerinde oluşturulan kaplamalarda görüldüğü belirtilmiştir [3].

G. Sunderajan ve L.Rama Krishna; 7075 Al alaşımını sodyum silikat çözeltisinin 1, 3, 5, 10, 20 ve 30 dakika süre ile MAO tekniğı ile kaplamışlardır. Kaplama süresine bağlı olarak kaplama kalınlığı, yüzey pürüzlülüğü değışimini, yüzeyde oluşan deşarj kanalları çaplarının değışimini, sertlik ve faz gelişimini araştırmışlardır. Kaplama süresindeki artışa bağlı olarak; kaplama kalınlığının ve kaplamanın yüzey pürüzlülüğünün lineer arttığını tespit etmişlerdir. Kaplama kalınlığındaki artış ile beraber kaplama sertliğinin artış gösterdiği ve kaplamanın altlığa yakın iç bölgede daha yüksek sertlik değıerlerine sahip olduğunu ve bu sertlik değıerinin yaklaşık olarak 1800 HV olduğunu belirtmişlerdir. Kaplama yüzeyinde $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ fazının daha

baskın olduğunu ve faz dağılımının kaplama süresinden bağımsız olduğu görülmüştür. Deşarj kanalları çaplarının kaplama süresine bağlı olarak arttığı fakat bu kanalların dağılım yoğunluğunun buna paralel olarak düştüğü rapor edilen diğer ayrıntıdır. [10]

W. Han-Hua ve arkadaşları; 7075 alüminyum alaşımı üzerine farklı akım yoğunluklarının ve değişken I_c/I_a oranlarının kaplamayı nasıl etkilendiğini araştırmışlardır. Mikroark deşarj kanal sayısının ve kanal sayısı dağılımının akım yoğunluğu ve I_c/I_a oranıyla ilişkisinin olduğunu rapor etmişlerdir. Uygun anot akım yoğunluğu 15 A/dm^2 ve katot akımının anot akımına oranının $I_c/I_a = 0,7$ olduğu belirlemişlerdir ve bu yöntem ile elde edilen kaplamanın kalınlığı yaklaşık olarak $60 \mu\text{m}$ ve kaplama mikrosertliği de 4200 HV dir. Ayrıca 35 dakikadan az süreli kaplamaların faz analizlerinde $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ fazı, 53 dakikalık kaplama işleminde $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ve az miktarda $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ fazları ve 120 dakikalık kaplama süresinde ise $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ fazının miktarının arttığı tespit edilmiştir [11].

Gouhua Lv ve arkadaşları MAO tekniğini kullanarak silikatlı ve fosfatlı elektrolitik çözelti içerisinde 30 dakikalık proses sürelerinde kaplamalar hazırlamışlardır. Silikatlı elektrolitik solüsyonda hazırlanan kaplamaların fosfatlı sistemde hazırlanan kaplamalara göre daha homojen olduğunu ve SEM-EDX analizlerinde silikatlı çözeltide hazırlanan kaplamaların dış bölgesinde silikatça zengin bir bölge oluşurken fosfatlı çözeltide fosfat kaplama içine homojen olarak dağıldığını rapor etmişlerdir [5].

X. Nie ve arkadaşları, MAO tekniği kullanarak 6082 alüminyum alaşımının yüzeyini kaplamışlardır. Sıvı çözelti içerisinde anodik oksidasyon esnasında dielektrik bariyer deşarjı meydana getirilmiştir. Proses esnasında 100 mA/cm^2 'lik plazma akım yoğunluğu kullanılarak $1,67 \mu\text{m/dakika}$ kaplama hızına ulaşmışlardır. Kaplama abrasif aşınma ve korozyon özellikleri kuru ve yaş ortamda aşınma ve potansiyel dinamik polarizasyon testleri yapılarak ölçülmüştür. Test sonuçları kaplamaların mükemmel abrasif aşınma ve korozyon direncine sahip olduğunu gösterir. XRD analizleri kaplamaların $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ve $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'ten oluştuğunu göstermiştir. TEM analizi; kaplamadaki iç tabakanın yaklaşık olarak $1,5 \mu\text{m}$ kalınlığında amorf nano kristalin ve ara tabakanın yaklaşık olarak $50\text{--}60 \mu\text{m}$ nano kristalin olduğunu

belirlenmiştir. Kaplamaların daha yüksek aşınma ve korozyon direncine sahip olması bu iç tabakaların bulunmasından kaynaklandığı rapor etmişlerdir [9].

Xiaohong Wu ve arkadaşları; magnezyum alaşımı üzerinde oluşturulacak kaplamanın farklı akım yoğunluklarında uygulanmasının kaplama karakterini nasıl etkilediğinin araştırmıştır. 4, 7, 10 A/dm² akım yoğunluğunda sırası ile 16, 23, 28 µm kaplama kalınlığına ulaşılmıştır. Her üç akım yoğunluğunda kaplamanın MgO fazından oluştuğu tespit edilmiş ve kaplamalar içerisinde en yüksek sertlik değerine ise 7 A/dm² akım yoğunluğunda ve 1600 HV olarak tespit edilmiştir [22].

R.F. Zhang ve arkadaşları; AZ91HP Mg alaşımını farklı proses sürelerinde MAO tekniği ile kaplama işlemine tabi tutmuşlardır. Kaplama süresindeki artış ile beraber kaplama kalınlığının ve yüzey pürüzlülüğünün arttığı rapor edilmiştir ve kaplama yüzeyinin yoğun bir yapıdan porozlu bir yapıya bıraktığı yüzey SEM görüntüleri ile desteklenmiştir [15].

L. Wang ve arkadaşları; AZ31 Mg alaşımını, sabit sodyum silikat ve değişken KF şeklinde hazırlanan elektrolitik solüsyon içerisinde kaplamalar hazırlanmıştır. Solüsyon içerisine katkılanılan KF miktarındaki artış ile beraber çalışma geriliminin düştüğü ve buna bağlı olarak deşarj kanallarının morfolojisinin değiştiği tespit edilmiştir. Yüzeyde bulunan porların çaplarında solüsyon içerisine katkılanılan KF miktarına bağlı olarak artış görülmüştür. Buna ek olarak F⁻ iyonlarının oksit film ile reaksiyona girerek MgF₂ fazının oluştuğu rapor edilmiştir [23].

P. Zhang ve çalışma arkadaşları; Mg alaşımını üzerine, farklı oranlarda hazırlanmış sodyum alüminat içeren elektrolitik çözeltide ve farklı proses sürelerinde hazırlanan kaplamaların mikroyapı, korozyon özelliklerine olan etkisi incelenmiştir. Solüsyon içerisindeki sodyum alüminat konsantrasyon ve proses süresindeki artış ile beraber kaplama kalınlığı artmıştır. Tüm kaplamalarda MgO ve MgAl₂O₄ fazlarının tespit edildiği rapor edilmiştir. Kaplama kalınlığının artması korozyon direncini arttırmış ve en iyi korozyon özellikleri en yüksek kalınlığa sahip kaplama da elde edildiği belirlenmiştir [14].

L. Chang yaptığı çalışmada ise; saf magnezyumu sodyum silikatlı çözelti içerisinde farklı sürelerde oluşturulan kaplamaların büyüme mekanizmalarını incelemiştir. Metal/elektrolitik arayüzeyinde gerçekleşen etkileşimlerden dolayı voltaj – zaman grafiğini 3 adımda incelemiştir. Bu adımların düğüm noktalarını ‘kırınım voltajı’ ve ‘kritik voltaj’ değerleri oluşturmaktadır. MAO prosesinin karmaşık yapısını açıklamak için ise dört farklı adıma ayırma ihtiyacına gerek duymuştur: anodizasyon, spark anodizasyonu, mikro-ark oksidasyon ve ark oksidasyondur. Farklı süreler sonunda oluşturulan kaplamaların kaplama kazanımı hızlarının lineer bir artış gösterdiği ve bun bağlı olarakta kaplama ağırlık kazanımlarının da lineere yakın arttığı rapor edilmiştir [18].

Jia-Hua Ni ve ekip arkadaşları; saf titanyumu sodyum fosfat ve kalsiyum asetat monohidrat içeren elektrolitik solüsyon içerisinde 10, 20, 30, 40 dakika oksidasyon sürelerinde MAO tekniği ile kaplamışlardır. Tüm kaplamalarda rutil, anataz ve hikroksit apatit fazları olduğu söylenirken 30 ve 40 dakikalık kaplama sürelerinde bu fazların yanında $\text{Ca-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ fazının olduğu rapor edilmiştir. Kaplama kalınlığı artan süre ile beraber kaplama kalınlığı 27 μm kadar yükselirken, yüzde oluşan deşarj kanallarının çapları 1 μm ’ dan 5 μm kadar yükselmiştir [24].

Y. Zhang ve arkadaşları; saf titanyumu fosfatlı, silikatlı ve kalsiyum-fosfat içerikli üç farklı elektrolitik solüsyon içerisinde aynı şartlarda kaplama işlemine tabi tutmuşlardır. Kaplamaların yüzeyinden yapılan XRD sonuçlarına göre; Kalsiyum-fosfat ve fosfat içerikli elektrolitik solüsyonda elde edilen kaplamada anataz fazı, silikat içerikli çözeltide hazırlanan kaplamada ise anafaz fazı yanında rutil fazıda görüldüğü rapor edilmiştir [19].

R.H.U. Khan ve çalışma arkadaşları, ticari saflıktaki titanyum sodyum fosfat içerikli elektrolitik solüsyon içerisinde 7-10 μm kalınlıklarında oksit filmler oluşturmuşlardır. Oksit film içinde; başlıca fazları anataz ve rutildir. Oksit filmin amorf kısımlarından yapılan EDX ve FTIR sonuçlarına göre bu bölgelerin PO_2^- , PO_3^{2-} ve PO_4^{3-} yapılarından olduğu tespit edilmiştir [17].

P. Huang ve arkadaşları; saf titanyum üzerine farklı voltajlarda oluşturdukları kaplamaların faz kompozisyonunu, mikroyapısını ve mekanik özelliklere etkisini

incelemişlerdir. Sonuçlar ışığında; artan uygulama voltajı ile beraber deşarj kanallarında oluşan kıvılcımların şiddeti artmış ve yüzey pürüzlülüğü buna bağlı olarak arttığı rapor edilmiştir. Artan voltaj değeri ile beraber anataz fazının pik şiddetinin azalırken buna karşın rutil fazına ait piklerin şiddeti şiddetli şekilde arttığı rapor edilmiştir. Bunlara karşın artan voltaj değeri ile beraber kaplamaların çekme gerilimi değerlerinin azaldığı görülmüştür [25].

Yukarda saydığımız MAO tekniği ile kaplanmış Al, Mg, Ti ve bunların alaşımlarına ait literatür çalışmalarına ek olarak son yıllarda zirkonyum ve bunun alaşımları üzerine çalışmalarda yapılmaktadır. Ticari saflıktaki zirkonyum ve zirkonyum alaşımları medikal uygulamalarda, özellikle cerrahi ve ortopedik uygulamalarda yüksek mukavemetinden ve diğer mekanik ve mükemmel bio-uyumluluk sergilemesinden dolayı geniş kullanım alanlarına sahiptirler. Bunlara ek olarak zirkonyum nükleer enerji santrallerinde reaktörlerde ve kimyasal endüstrisinde tercih edilmektedir. Fakat tüm bu kullanım alanlarında koroziif ortamlardır ve malzemeden istediklerimizi almamamıza sebep olmaktadır. Bu yüzden zirkonyum yüzeyinde tüm bu koroziif ortamlara daha uzun süre dayanabilecek pasif bir film oluşturmak gerekir. Metal altlık üzerine oksit esaslı film sentezlemek için; plazma spre y kaplama, kimyasal buhar biriktirme (CVD), fiziksel buhar biriktrime (PVD) ve sol-gel yöntemleri kullanılmaktadır. CVD ve PVD yöntemlerinde yüksek sertlik değerlerine ulaşılmış olsa da altlık ile kaplama arasındaki iyi yapışmanın olmamasından dolayı istenilen yük taşıma kapasitesine ulaşılammamaktadır. Spre y kaplama ve sol-gel’de ise; elde edilen kristalin olmayan kaplamaların ısı l işleme tabi tutularak kristalin hale getirilir. Bu işlem esnasında altlık ile kaplama arasındaki termal genleşme farkından dolayı altlık-kaplama arasında yapışmayı zayıflatmaktadır. Ayrıca; ısı l işlem sırasında kaplama içinde çatlaklar oluşacak ve kaplamadan beklenen mekanik özellikleri düşürmektedir. Bunların yanında yeni bir metot olan ve (MAO) olarak bilinen; Al, Mg, Ti ve bunların alaşımlarının yüzeylerine sert oksit kaplama depozisyon yöntemi kullanılmaktadır. Bu yöntemde, kaplama, altlığa oda sıcaklığında, sulu ortamda yüksek gerilim uygulanarak elde edilir. Oksit esaslı bu seramik kaplamalar altlık malzemeye çok iyi yapışmakta ve kimyasal olarak kararlı, yüksek aşınma ve korozyon dirençlerine sahiptirler. Bu özellikleri MAO proses parametrelerine bağlıdır. elektrolitin kompozisyonuna, proses süresine, banyo

sıcaklığına, anot-katot arası mesafeye, voltaja, akım yoğunluğuna, altlık malzemenin kompozisyonuna bağlıdır.

Zirkonyum ve alaşımları ile ilgili MAO tekniği kullanılarak yapılan çalışmalar 4. Bölümde literatür özeti başlığı altına ayrıntılı şekilde yer verildi.

2. MAO KAPLAMA YÖNTEMİ

2.1 Giriş

Mikroark oksidasyon yöntemi son yıllarda hafif metallerin (Al, Mg, Ti, vb.) yüzeylerinde kalın, yoğun, yüksek sertlikte seramik kaplama biriktiren ve kaplanan metalin yüzey özelliklerinin geliştirilmesinde sıkça kullanılan elektrokimyasal işlemlerden biridir [9-11, 16, 25-28]. MAO yöntemi çok yönlü bir prosestir ve elde edilen kaplamanın kalitesi ve performansı; elektrolitin kompozisyonuna, proses süresine, banyo sıcaklığına, anot-katot arası mesafeye, voltaja, akım yoğunluğuna, altlık malzemenin kompozisyonuna bağlıdır [1, 11, 16, 28-30]. Mikroark oksidasyon kaplamalarının mikroyapı, faz kompozisyonu, gözeneklilik, yoğunluk ve iç gerilmelerin yanı sıra kaplama kalınlığı, yapışma, yüzey pürüzlülüğü, sertlik ve tokluğun kaplamaların tribolojik performansı üzerinde güçlü bir etkisi vardır [8-9, 31]. Kaplama ve taban malzemesi arasındaki yapışma mukavemeti ise, çeşitli parametreler tarafından etkilenir. Bunlar taban malzemesinin sertliği, kaplama sertliği, kaplama kalınlığı ve taban malzemesinin türü ve kaplamadaki iç gerilme miktarı olarak sıralanabilir. Bu özellikler kaplama proses parametrelerine bağlıdır [3, 8, 10-11, 16, 27].Kaplama prosesinin geliştirilmesi, yukarıda belirtilen özelliklerin en uygun şekilde kombinasyonuna bağlıdır.

Prosesin altyapısını oluşturan ilk araştırmalar bundan yaklaşık 130 yıl önce Sluginov tarafından gerçekleştirilen elektroliz işlemi sırasında ilk deşarj kıvılcımlarının gözlemlenmesi ile başlamıştır. İşlem esnasında ortaya çıkan ışıma birinci ve ikinci dereceden olmak üzere anotta görülen ışıma ve anot etkisi olarak ikiye ayırmıştır[32].

1930 'lara gelindiğinde ise Gunterschultze ve Betz yaptıkları deneylerde anodizasyon sırasında anot yüzeyinde kıvılcımların meydana geldiği ve yüksek miktarda gaz

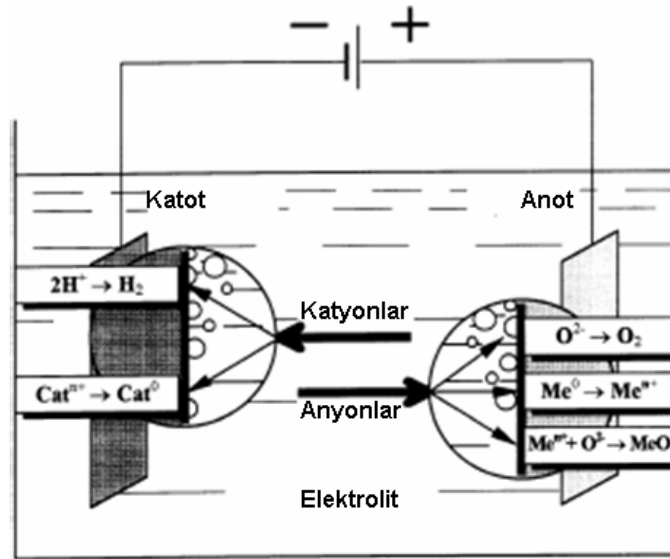
çıkışlarının oluşumunu optik yayılım spektroskopisi (OES) yardımı ile gözlemlediklerini rapor etmişlerdir[33]. W. Mc.Neil ve L. Gruss 1960 'lı yıllarda MAO üzerinde yönteminin gelişimine faydalı olacak çalışmaları olan Nb içerikli elektrolit içerisinde kadmiyum niyobat' i anotlamak için kıvılcım deşarjlarını kullandılar[34]. Bu bilim adamları elektrolit ve altlık bileşenlerinde karmaşık bir oksit kaplama sentezlemek için anodik kıvılcımın kullanım geçerliliğini ilk defa temellendirenlerdir[35-37]. G. A. Markov 1976' da MAO metodunu ilk kez yaygınlaştıran, başarılı bir şekilde geliştiren kişidir[38]. 1980'li yıllarda Shnezhko ve arkadaşları[39-41], Markow ve arkadaşları[42-43], Fyedorov ve arkadaşları[44], Gordienko ve arkadaşları[45-46] ve Almanya'da Kurze ve arkadaşları[4, 47-49] çeşitli metaller üzerine oksit kaplanmasında yüzey deşarjından faydalanma ihtimali üzerine çalışmışlardır. Hem ABD'de hem de Çin'deki araştırmacılar da bu konu içerisine dâhil olmuşlardır[2, 26, 50]. Proses hakkında nispeten yetersiz bilgiye sahip olunması, farklı ve fiziksel olarak her zaman doğru olmayan terminolojinin yukarıda yapılmış çalışmalarda kullanılması özellikle de aynı tekniğin: "Mikro Plazma Oksidasyon", "Plazma Elektrolit Anot İşlemi", "Kıvılcım deşarjı altında anot oksidasyonu" ve "Plazma Elektrolit Oksidasyon" şeklinde adlandırılmasına neden olmuştur[16].

2.2 MAO Prosesi

MAO temelinde yüksek voltaj kıvılcımları ile tertiplenmiş elektrot-elektrolit ara yüzeyinde meydana gelen elektrokimyasal bir prosestir[6, 10, 16, 28, 51]. Uygulanan voltaj kritik bir değeri aştığında metal-elektrolit arasında plazma deşarjları meydana gelir. Deşarj olayında elektrot-elektrolit değişimi ve polarizasyon parametrelerine bağlı olarak metal elektrotun pozitif ve negatif durumda olduğu gözlemlenir ve elektrotun tüm çevresinde kısa ömürlü kıvılcımlar oluşur. Deşarjın karakteristiği; elektriksel parametrelere, zamana ve çok farklı termokimyasal durumlara bağlıdır. Gerçekleşen bu deşarj olayı iyi şekilde anlaşılabilir veya kontrol edilebilirse yüzeyde oluşan tabakanın yapısı ve özelliklerinin kontrolü daha efektif olabilir. MAO prosesini daha iyi anlayabilmek için prosesi fiziksel ve kimyasal temeller üzerine oturtmak ve bu temelleri iyi anlamak gerekir.

2.2.1 MAO Prosesinin Fiziksel ve Kimyasal Temelleri

MAO prosesinin oluşum mekanizması incelendiğinde, bu prosesin iki kısımdan oluştuğu gözlenir. İlki; sıvı ortam içerisinde numune ile karşı elektrot arasında farklı elektrot potansiyelleri uygulanması sonucu oluşan elektroliz olayı, ikincisi ise iş parçası yüzeyi civarında oluşan elektriksel deşarjlardır. Çözelti olarak kullanılan elektrolitin içerisine iki elektrot daldırılır ve bu iki elektrot arasına bir potansiyel fark uygulandığında oluşan elektrik alan ile çözeltideki pozitif iyonlar elektrik alan yönünde ve negatif iyonlar ise zıt yönde hareket eder. Şekil 1’de gösterildiği gibi gaz halindeki oksijenin serbest hale geçmesi ile metal oksidasyonun anodik yüzeyde oluşmasına neden olur. Ayrıca elektrolitin kimyasal aktivitesine bağlı olarak oksidasyon prosesinin yüzeyde çözölmelere veya oksit film tabakası oluşumuna neden olduğu ve gaz halindeki hidrojenin serbest kalmasıyla ve/veya kation redüksiyonu ise katodik yüzeyde oluştuğu görülmektedir [16].



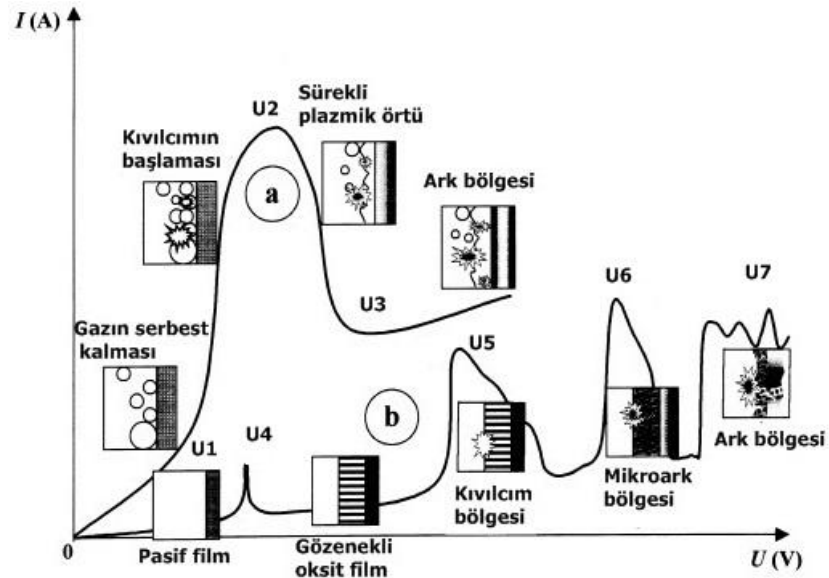
Şekil 1. Sıvı çözeltilerin elektrolizindeki işlemler[16].

2.2.2 Akım-Voltaj Karakteristiği

‘a’ tipi akım-voltaj eğrisi anot ya da katot yüzeyinde gaz çıkışı olan metal-elektrolitik sistemini temsil etmektedir, ‘b’ tipi akım-voltaj eğrisi de oksit film oluşumunun olduğu sistemlerin temsil etmektedir[52-54]. Nispeten düşük voltaj değerlerinde iki sistemdeki elektrot kinetikleri Faraday kanununa uyar ve hücrenin akım-voltaj

karakteristiği ohm kanununa göre değişir. Bundan dolayı, voltajda meydana gelen artış akımdan orantısız artışlara neden olur. Bununla birlikte belirli bir kritik voltajın ötesine geçildiğinde sistemin davranışında önemli değişimler meydana gelebilir[16].

Elektrolit içerisine daldırılan numuneye oldukça düşük anodik potansiyel ($<U_1$) uygulandığında sistemin elektrot kinetiği Faraday kanununa uyar ve elektrolit hücresinin akım potansiyel karakteristiği ohm kanununa göre değişir. Yani potansiyeldeki bir artış akımda doğru orantılı bir artışa sebep olur ($0-U_4$ bölgesi). Malzemeler valf malzeme olduğundan pasif hale gelerek metal-elektrolit ara yüzeyinde yalıtkan pasif filmi oluşur. Oluşmuş olan bu pasif film, pratikte malzemenin korozyon potansiyeline tekabül eden U_4 noktasında çözülmeye başlar. Potansiyel daha da artırıldığında (U_4-U_5 bölgesinde) tekrar pasifleşme olur ve gözenekli oksit film tabakası meydana gelir. (Şekil 2' ye bak.)



Şekil 2. Plazma elektroliz prosesinde akım-voltaj eğrileri[16].

Potansiyel düşmesinin büyük çoğunluğu bu gözenekli film tabakası boyunca oluşur. U_5 noktasında, oksit film içerisindeki elektrik alan kuvveti çarpma (impact) ve tunneling iyonizasyondan dolayı filmi baştanbaşa kıran kritik değere ulaşır[55-56]. Bu durumda, küçük parıldayan kıvılcımların oksit film yüzeyi boyunca hızlı bir şekilde hareket ettiği gözlenir. U_6 noktasında, çarpma iyonizasyon mekanizması termal iyonizasyon işleminin başlamasıyla desteklenir ve daha yavaş, daha büyük

ark deşarjı oluşur. U6-U7 bölgesinde termal iyonizasyon, kalınlaşan oksit film içerisinde birikmiş negatif yük tarafından kısmen engellenir. Bu altlığı karıncalandıran deşarj bozulmasına sebep olur. Nispeten düşük güç ve düşük süreli ark deşarjıyla sonuçlanan mikro-deşarj “mikroark” olarak adlandırılır[43]. U7 noktasının üzerinde filmin her tarafında oluşan ark mikro-deşarjları bir yönden diğer tarafa nüfuz eder ve filmin termal çatlaması gibi tahrip edici etkilere neden olan güçlü arklara dönüşür. Pratikte yukarıdaki elektrot işlemlerinin birçoğu elektrot yüzeyine komşu bölgelerde (uygun bir şekilde, aynı zamanda) oluşur. Özellikle elektrokimyasal sistemin U1 ve U5 kritik voltajlarının üzerinde çalışması düşünüldüğünde normal olarak geleneksel elektrolizde karşılaşılan basit iki-fazlı elektrot-elektrolit model karışık dört fazlı sistemle (metal-dielektrik-gaz-elektrolit) değiştirilmek zorundadır. Esas voltaj düşmesinin yoğunlaştığı yerde düşük iletkenli iki faz oluşur (dielektrik ve gaz). Bu fazların direnci sürekli olarak değiştiğinden iyonlaşma olayının hangi fazdan başladığını fark etmek oldukça zordur. Bu sebeple, elektrokimyasal sistemlerin iki tipe ayrıldığı fark edilmez[4, 16].

2.2.3 MAO Prosesinde Deşarjın Modellenmesi

MAO prosesinin daha iyi şekilde anlaşılması için deşarj kanalları ve altlık üzerinde oluşan oksit esaslı filmin oluşumu modellenmeye çalışılmıştır. Ancak tüm modellemeler alüminyum üzerine oluşturulan filmin oluşum mekanizması üzerinden yapılmaktadır. MAO tekniğinin uygulanabildiği Mg, Ti, Zr ve alaşımları ile ilgili modelleme çalışmaları ya çok sınırlı ya da olmadığı için Al altlık üzerine oluşturulan filmin modelleme çalışmalarına bu tezde yer verildi. Çünkü saf Zr üzerine oluşturulan filmin oluşum mekanizması tam olarak açıklanmadığından Al filminin modellenmesi bizim çalışmamıza yol gösterebileceği düşüncesi ile Al üzerine oluşan ilk filmin modellenmesinden yararlanılmıştır.

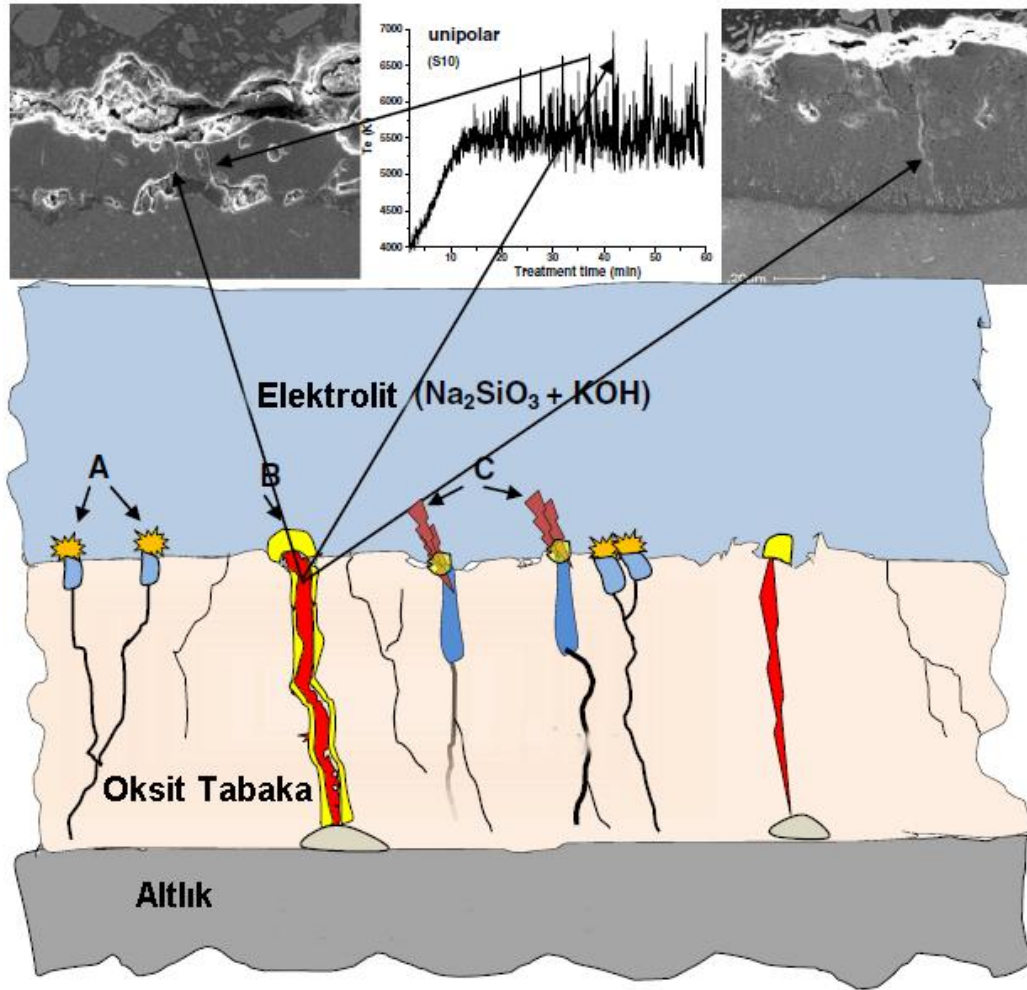
İlk yapılan çalışmalarda, üç ayrı PEO oluşum mekanizması olduğu öne sürülmüştür. İlk model, yüksek elektrik alan altında oksit filminin elektriksel kırılmaya uğraması sonucunda ortaya çıkan mikro-deşarjların ortaya çıkması olarak tanımlanır[57]. İkinci model ise oksit filminin mikro gözeneklerinde oluşan (gözeneklerin dibindeki oksit tabakasının dielektrik kırılması sonucunda tetiklenmesiyle oluştuğu kabul edilen) gaz deşarjı olarak kabul edilmektedir. Üçüncü modelde ise alt kısımda

bulunan oksit tabakasının ısınmasına, ergimesine ve ani soğumasına neden olan oksit–elektrolit ara yüzeyinde, gaz ortamında serbest elektron oluşumu ve kor halinde deşarj ateşlenmesi olarak kabul edilir[1, 27-28, 58].

İlk olasılık oksit tabakasında meydana gelen yüksek elektrik alan altında dielektrik kırınımdan dolayı meydana gelen sinyalin üretimi olacaktır. (Kısım B). PEO işlemi süresince, oksit tabakası içinde elektrik alan kuvveti dielektrik kırılma limitinin ötesinde kritik bir değere ulaştığında, bölgesel ergime kanalları oluşturur ve bu kanallar içinde plazma reaksiyonları gerçekleşir. Bu anlatılan olaylar tüm plazma kanallarında benzer olarak meydana gelir. Türlerin ışıma şiddetleri, deşarj kanalları içinde yüksek elektrik alan altındaki elektronların etkisinden kaynaklanan uyarmalarla alakalıdır. Deşarj kanalları içindeki elektrik alan daha sonra 10^{-6} - 10^{-4} sn elektron ömrüne yakın rahatlatma zamanıyla birlikte azalmaktadır[1, 27, 58-59]. Yüksek sıcaklık ve yüksek elektrik alan sebebiyle, ergimiş Alüminyum, kaplamamune ara yüzeyinden hızlıca katılaştığı kaplama yüzeyine atılır. Böylece, oluşturulması Al^{+1} iyonundan daha zor olan Al^{+2} iyonu oluşturulur.

İkinci olası durum için, salınım çizgisi sinyalleri, oksit filmin mikro gözeneklerinin dibinde meydana gelen, bariyer tabakasının dielektrik kırınıminin başlaması koşuluyla olan gaz deşarjından kaynaklanmaktadır: A tipi, yüzeye yakın yerlerdeki küçük gözenekler içindeki deşarjı, C tipi ise daha derin yüzeylerin altındaki mikro gözenekler içinde oluşan deşarjlar içindir[1]. Anlatılan bu deşarjlar boyunca, sıcaklık, faz dönüşümüne yeterli olacak kadar önemli derecede artmaktadır. Bununla birlikte, Al^{+2} yoğunluğu ilk duruma göre çok daha azdır ve bu A, C pozisyonlarında daha zayıf deşarjların olduğunu göstermektedir.

Aşama 3 ve 4'te meydana gelen sinyal şiddeti ve sıcaklıktaki dalgalanmalar, farklı bölgelerde deşarjın başlamasının bir sonucudur. Güçlü sinyaller, oksit tabakası boyunca dielektrik kırınımindan kaynaklanmaktayken, düşük ve orta derecedeki sinyaller, en dıştaki deşarjlardan kaynaklanmaktadır. Aşama 4'te, Şekil 3'te gösterilen kuvvetli şiddet sinyalleri, bu zaman periyodundaki B tipi deşarj baskınlığına karşılık gelmektedir.



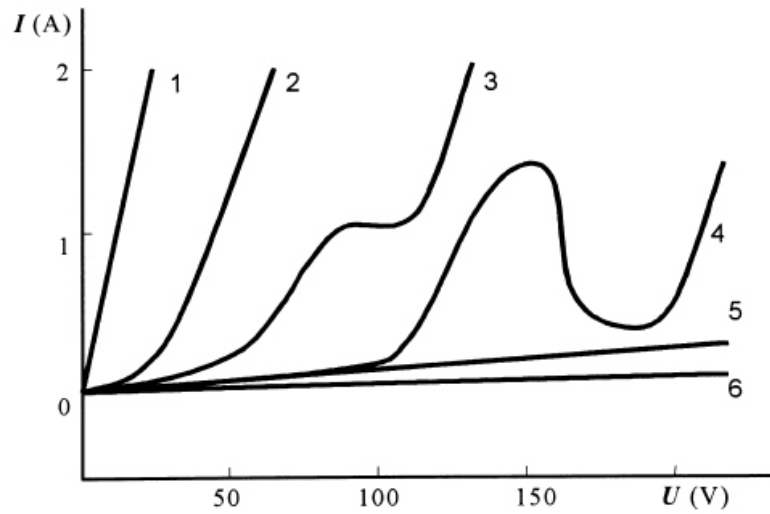
Şekil 3. Deşarj oluşumlarının kesitten şematik görünümü[79].

2.2.4 Elektrolitik Kompozisyonunun Etkisi

Metal-elektrolitik arasındaki çok iyi bir kombinasyon MAO prosesinde ihtiyaç duyulan en önemli parametrelerden biridir. Bu yüzden proste, metalin pasifleşmesi için kullanılan polarizasyon test verileri her zaman göz önünde bulundurulmaktadır[54]. Al, Mg, Ti ve alaşımlarının yüzeylerinde oksit kaplama oluşturmak için elektrolitler Şekil 4' de I-U eğrisini gösteren elektrolitler gruplara ayrılmıştır.

1. Alüminyumun hızlı çözünmesini sağlayan tuz çözeltileri; NaCl, NaClO₃, NaOH, HCl, NaNO₃.
2. Metalin yavaş çözünmesini sağlayan elektrolitler; H₂SO₄, (NH₄)₂S₂O₈, Na₂SO₄.

3. Dar bir voltaj aralığında metalin pasifleşmesini sağlayan elektrolitler; sodyum asetat, posforik asit.
4. Kompleks davranış karakteristiği olan fosforik elektrolitler; KF, NaF.
5. Metalin zayıfça pasifleşmesini sağlayan elektrolitler.
6. Metalin güçlü pasifleşmesini sağlayan elektrolitler; borik asitler, karbonik ve fosforik tuzlar, inorganik polimerler(silikat, alüminatlar), alkali metal fosfatlar.



Şekil 4. Çeşitli elektrolitlerde MAO yöntemi ile kaplanan alüminyum için $I=f(U)$ fonksiyonu. Anodik polarizasyon (1) Hızlı metal çözülmesi; (2) Yavaş metal çözülmesi; (3) Küçük voltaj aralığında metal pasifleşmesi, (4) Geniş metal pasifleşme aralıklı kompleks davranış; hafif metal pasifleşmesi; (6) Güçlü metal pasifleşmesine neden olur[16].

Şekil 4’de görüldüğü gibi 4,5 ve 6 gruplarındaki elektrolitler, kıvılcım oluşumu voltajına ulaşılmasını kolaylaştırmakta ve mikroark oksidasyon prosesiyle kaplama oluşturmak için en avantajlı I-V eğrileridir. Bu elektrolitler kaplama kompozisyonlarına katkılarına göre dört gruba ayrılmışlardır[60].

1. Kaplamaya sadece oksijen katkısında bulunana çözeltiler,
2. Kaplamaya diğer elementleri de katan anyonik bileşenler içeren elektrolitler,
3. Kaplamaya diğer elementleri de katan katyonik bileşenler içeren elektrolitler,

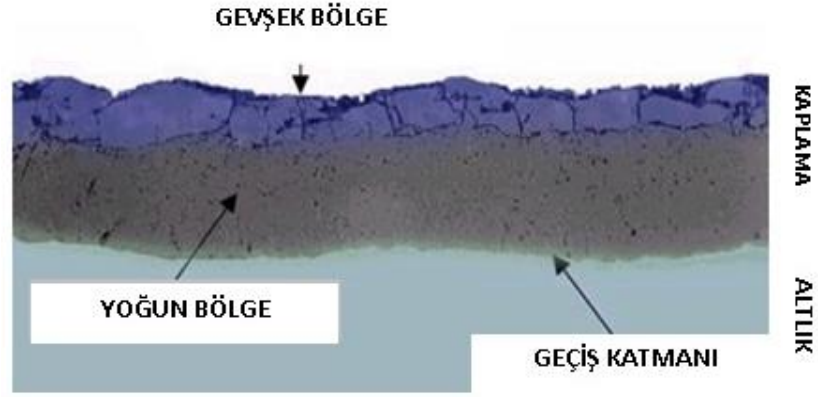
4. Kaplama kompozisyonuna makro parçacıkların da katılmasını sağlayan süspansiyonlar.

Anyonik ve katyonik elektrolitlerin kullanılması, hem altlığın oksitlenmesine hem de elektrolit içerisindeki maddelerin altlık yüzeyinde çökmesi ile kaplama oluşturulması imkanı sağlar. Bu özelliklerinin yanında geniş bir aralıkta kaplama kompozisyonunu ve buna bağlı özelliklerin değiştirilmesinde fevkalade bir özellik sağlar. Silikat esaslı çok bileşenli elektrolitler gibi sodyum ve potasyum silikat koloidal çözeltileri de MAO prosesinde çokça kullanılmaktadır. Silikatların yanında, solüsyon elektrolit iletkenliğini artırmak için çeşitli maddeler içerebilir. Örneğin; NaF (0,5-20 g/l) , NaOH veya KOH (1-50 g/l). Oluşturulan oksit tabakayı stabilize etmesi için çeşitli stabilize edici maddeler kullanılır. Örneğin; $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (40 g/l), Gliserin (10 g/l), Na_2CO_3 veya K_2CO_3 (≤ 500 g/l), modifiye edici maddeler ise; Na_2AlO_2 (2-20 g/l), $\text{Na}_2\text{P}_6\text{O}_{18}$ (≤ 150 g/l) ‘dır[60-62]. Özel amaçlar için; yüksek ergime noktasına sahip malzemeler, sert ince tozlar, aşınma ve sürtünme geliştirmek amaçlı kuru yağlayıcılar, görsel ve optik amaçlı renklendirici maddeler elektrolit solüsyon içerisine dahil edilebilirler.

3. MAO KAPLAMALARININ GENEL ÖZELLİKLERİ

3.1 Mikroyapı

MAO prosesi sonunda elde edilen oksit kaplamaların genel özelliği; altlığa mükemmel yapışan yoğun iç bölge ve kaplamanın dış kısmını temsil eden gözenekli olmak üzere iki farklı bölgeden oluşur. Gözenekli dış bölge düşük sıcaklık ve amorf fazları içerir. Daha sıkı, yoğun iç bölge yüksek sıcaklık modifikasyonlarıyla oluşur. Bölgelerin relatif ölçüleri, miktarları, yapıları ve kompozisyonları esas itibarıyla altlık kompozisyonu, elektrolit kompozisyonu ve işlem rejimi ile etkilenir[16].

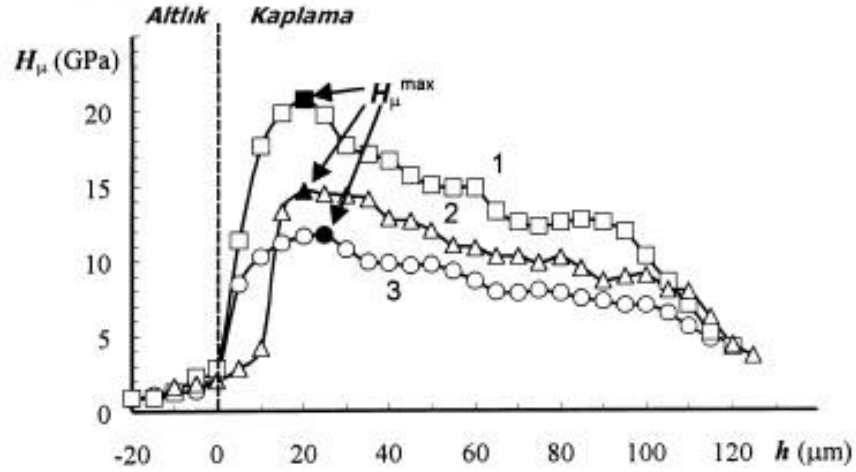


Şekil 5. Kesit mikroyapı görünümü[26].

Şekil 5’de gösterildiği gibi MAO kaplama iki farklı bölge gösterilmiştir. Bu iki farklı bölgenin miktarları MAO prosesi değişkenleri olan; akım yoğunluğu, seçilen elektrolitin kompozisyonuna ve miktarına, proses süresine ve altlık malzeme kompozisyonuna bağlıdır[26].

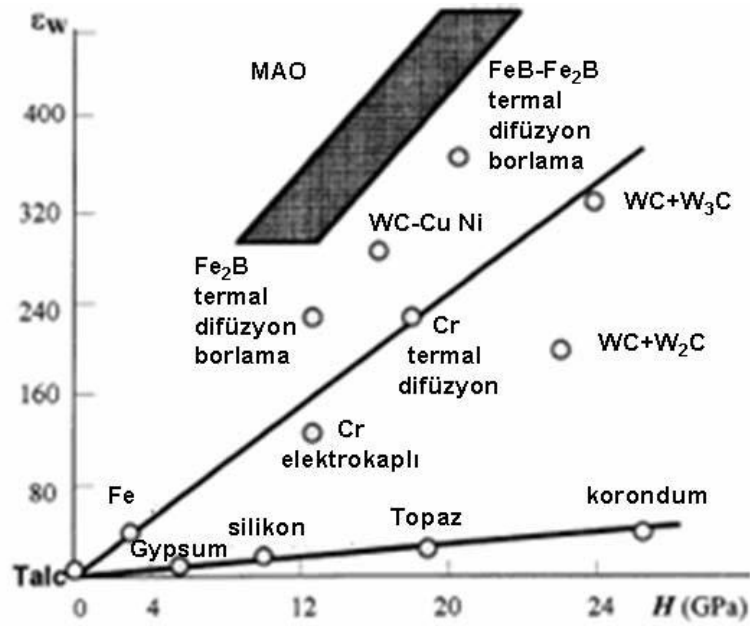
3.2 Mekanik Özellikler

Oksit kaplamaları kaplandıkları metal altlıklarda dikkate değer mukavemetlendirme etkisi sağlayabilir. Bu etki, ince sac altlıklarda efektif Elastisite modülünde % 100-200’lik gözlenen artışla daha belirgin hale gelir[16]. Bu artış, sac kalınlığına ve oksit tabakasının nispi derinliğine bağlıdır. Kaplama bölgesinin mikroyapı karakteri ve oluşan faz dağılımından dolayı kaplama boyunca sertlikte dalgalanmalar görülmektedir. Şekil 6’da görüldüğü gibi kaplamaya göre altlık kısmında sertlik oldukça düşüktür. Kaplama bölgesinden dışarı doğru gidildikçe kaplama sertliğinde artış gözlenmiş ardından sertliğin bir noktada zirve yaptığı sonrasında da düşmeye başladığı görülmektedir.



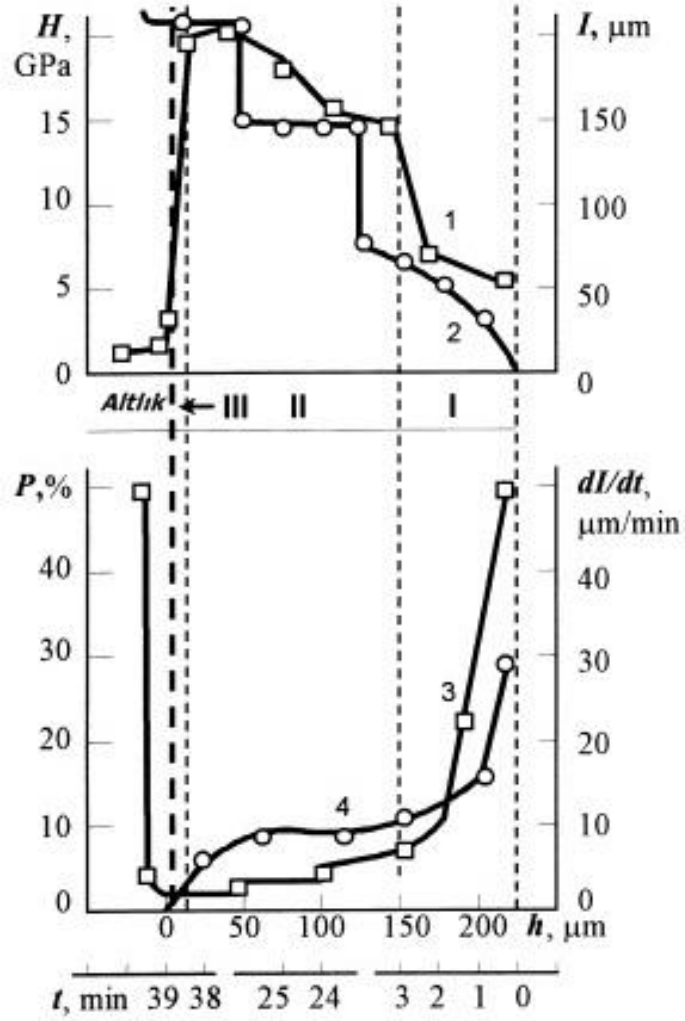
Şekil 6. Kaplama kesiti mikro sertlik dağılımı, (1) α -Al₂O₃; (2) γ -Al₂O₃; (3) müllit[16].

MAO tekniğiyle alüminyum üzerinde oluşturulan kaplamaların abrasif aşınma direnci, WC esaslı kompozitler, termal difüzyon bor kaplamaları ve koronduma göre daha fazladır. Şekil 7’de kaplama-sertlik grafiği çeşitli malzemelerin ve kaplamaların birbirine göre göreceli aşınma dirençlerini ve PEO kaplama potansiyelini gösterir[16].



Şekil 7. Talc’a göre bazı malzemelerin göreceli aşınma direnç (ϵ_w) diyagramı; H: malzeme sertliği[16].

MAO kaplamaların tane boyutu $70\ \mu\text{m}$ den daha küçük SiC tozlu abrasif disk altındaki aşınması testleri yapılmıştır[63]. Şekil 8'de aşınma belirtilen gözenek değişimini ve kaplama boyunca bir birini izleyen homojen olmayan sertlik dağılımını dikkate alarak aşınma rejimi aşağıdaki gibi farklı bölgelere ayrılabilir.



Şekil 8. Aşınma derinliği (I), sertlik (H) ve aşınma oranının (dI/dt) zamanla değişimi ve gözenekliliğin (P) kaplama kalınlığı (h) ile değişimi: I. bölgenin (dış gözenekli tabaka) kalınlığı $30\text{-}60\ \mu\text{m}$; II. bölgenin (yoğun iç tabaka) kalınlığı $100\text{-}170\ \mu\text{m}$ ve III. Bölgen[63].

- Dış tabakanın (I. bölge) yüksek aşınma hızı, nispeten düşük sertlik ve gözeneklerle alakalıdır.
- Kaplamanın iç bölgesindeki (II. bölge) minimum aşınma hızı, bu bölgedeki en yüksek sertlik ve en düşük gözenekle alakalıdır.

- iii. Kaplama-altlık ara yüzeyindeki (III. bölge) aşınma hızının ani artışı, işlem görmemiş yumuşak alüminyum altlık malzemenin açığa çıkmasıyla ani sertlik ve yük taşımasının düşmesinden dolayıdır[16].

4. LİTERATÜR ÖZETİ

Son yıllarda zirkonyum ve alaşımlarının MAO metodu kullanılarak kaplanmasında önemli gelişmeler olmasına rağmen, elde edilen kaplamaların oluşum prosesleri tam olarak açıklanamamıştır. Genel olarak literatürde kaplamaların mikroyapısı, mekanik özellikleri, aşınma, korozyon dirençleri araştırılmıştır[7, 13, 64-65]. MAO metodunun değişen işlem parametreleri etkisinin oluşan kaplamanın mikroyapısına ve diğer mekanik özelliklerine etkisi kısmen de olsa incelenmiştir. Son yıllarda saf zirkonyumu ve alaşımları ile ilgili yapılan çalışmaları şöyle özetlemek mümkündür:

Wenbin Xue ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada MAO prosesi yardımıyla % 94,38 saflıktaki ticari zirkonyum alaşımını 6-10 g/l Na_2SiO_3 ve 1 g/l KOH çözeltisi içerisine 10, 25 ve 90 dakika süreler ile kaplama işlemine tabi tutulmuş ve elde edilen kaplamaların kalınlıkları sırası ile 25, 70 ve 240 μm olarak tespit etmişlerdir. XRD sonuçları incelendiğinde t- ZrO_2 ve m- ZrO_2 fazlarına rastlamışlardır. Kaplama kalınlığı boyunca alınan mesafeye bağlı sertlik sonuçlarına göre en yüksek sertlik değerlerine ilk 60 μm ' da elde edildiği ve bu değer yaklaşık olarak 740 HV olduğu belirtilmiştir. Elde edilen kaplamanın Zr metalin korozyon direncini arttığını özellikle çukurcuk korozyon direncinin çok yüksek olduğu vurgulanmıştır [13].

Yuanyuan Yan ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada ise; ticari saflıktaki zirkonyum üzerine $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ kompoziti oluşturmak amaçlı farklı miktarlarda NaAlO_2 içerikli elektrolitik solüsyon içerisinde 30 dakika kaplama işlemi yapmışlardır. Elektrolitik solüsyon içerisine katkılanırılan NaAlO_2 miktarındaki artışa bağlı olarak kaplamanın bir kısmını oluşturan $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ fazının bulunduğu bölgenin kalınlığı artmıştır. Kaplamanın faz analizi yapıldığında t- ZrO_2 , m- ZrO_2 ve $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ fazları tespit edilmiştir. Elektrolitik solüsyon içerisindeki NaAlO_2 miktarındaki artışa bağlı olarak $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ fazına ait piklerin şiddeti de artarken

kaplama daha yoğun hale gelmiştir ve bu sayede kaplama sertlik değeri 1600 HV kadar yükseldiği rapor edilmiştir [66].

Yuanyuan Yan ve arkadaşlarının yaptığı diğer bir çalışmada ise saf Zr metalini 0,3 M NaAlO_2 çözeltisi içerisinde 30 dakika süre ile kaplandığı ve kaplama kalınlığının yaklaşık olarak 90 μm kadar olduğu saptanmıştır. Kaplamanın t- ZrO_2 , m- ZrO_2 ve α - Al_2O_3 fazlarına rastlanırken, kaplama ile arayüzey arasındaki 70 μm mesafede en yüksek kaplama sertlik değeri olan 1630 HV ulaşılmıştır. Kaplama içerisindeki yüksek sertlikteki α - Al_2O_3 fazının kaplamanın tribolojik özelliklerin geliştirdiği sonucuna varılmıştır [67].

D.L. Zhang ve arkadaşları ise Zr-4 alaşımının yüzeyini seramik oksit kaplama ile modifiye etmek amacıyla NaOH ile hazırladıkları çözeltiyi kullanmışlardır. 60 μm kalınlığında zirkonyum oksit kaplama elde edildiği ve bu kaplamanın 4' te 1' in yoğun iken geri kalan kısmının ise oldukça gevşek olduğu tespit edilmiştir. X ışınları kırınımı sonuçlarına göre kaplamanın t- ZrO_2 ve m- ZrO_2 gibi iki kristalin fazdan oluştuğu rapor edilmiştir [65].

Wang Shuang ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada ise; fosfat ve silikat içerikli iki farklı elektrolitik solüsyonunda Zr-4 alaşımının yüzeyinde oluşturulan kaplamaların mikroyapısını ve faz kompozisyonu nasıl etkilediği araştırmışlardır. Fosfatlı elektrolit ile hazırlanan kaplamalar silikatlı elektrolitle hazırlanan kaplamalara göre daha yoğun olduğunu tespit edilirken, kaplamaların yüzey morfolojilerine bakıldığında volkan şeklinde tipik yapıların olduğu ve fosfatlı elektrolitik çözeltide hazırlanan kaplamaların yüzey pürüzlülüğü değerinin silikatlı elektrolitik çözeltilerde hazırlanan kaplamalara göre daha yüksek değerde olduğu belirtilmiştir. Her iki kaplamada da t- ZrO_2 , m- ZrO_2 fazlarının olduğu rapor edilmiştir [64].

E. Matykina ve arkadaşları Zr-2Nb alaşımını sodyum silikatlı içeren çözelti içerisinde 30 ve 60 dakika süre ile kapladıktan sonra kaplamayı SEM, TEM ve XRD cihazı ile karakterize etmişlerdir. Yapılan XRD sonuçlarına göre kaplamanın t- ZrO_2 , m- ZrO_2 ve k- ZrO_2 fazlarında oluştuğu, kaplamanın dış kısmının silisyumca zengin, kaplamanın dış ve orta kısmının porozlu, yoğun iç bölgeyle karşılaştırıldığında 480 HV gibi düşük sertlik değerlerine sahip olduğunu rapor etmişlerdir [7].

Yuanyuan Yan ve arkadaşları kalsiyum asetat monohidrat içerikli solüsyon içinde darbeli güç kaynağı kullanarak zirkonya filmi büyötmeye çalışmışlardır. 350- 500 V arasında uygulanan gerilim sonucunda elde edilen filmin yüzey morfolojisini, elementel analizini, faz kompozisyonunu ve filmin bio-aktivitesini incelemişlerdir. Elde edilen kaplamanın porozlu olduğu ve CaO parçacıkları ile stabilize edildiği için Ca-PSZ olduğu, bunların yanında çok azda olsa m-ZrO₂ fazının olduğu tespit etmişlerdir. Artan gerilim ile beraber Ca-PSZ içerikli filmin porozitesinin arttığı, 500 V elde edilen filmin bağ kuvvetinin daha düşük gerilimlerde elde edilen bağ kuvvetine göre daha iyi olduğu belirlemişlerdir. 3 gün boyunca yapay vücut sıvısı içinde tutulan kaplamanın tamamının apatit tabakası ile kaplandığı ve iyi bio-aktivite özelliği gösterdiği rapor edilmiştir [68].

Cheng ve arkadaşları, zirkolay-4 (Zr-4) alaşımını silikatlı (Na₂SiO₃) ve pirofosfatlı (Na₄P₂O₇) elektrolitik çözelti içerisinde 30 ve 60 dakikalık proses sürelerinde AC güç kaynağı kullanarak kaplamışlardır. Silikatlı çözelti ile yapılan kaplamaların iç bölgeleri gözenekli iken dış kısmı daha yoğun bir yapıda olduğu belirtilmiştir. Kaplamaların t-ZrO₂ ve m-ZrO₂ fazlarından olduğu rapor edilmiştir. Kaplama sertliğinin yaklaşık olarak 800 HV olarak ölçmüşlerdir. Pirofosfatlı çözelti içerisinde hazırlanan kaplamaların daha çok çatlak yapısına sahip olduğu tespit edilmiştir. Kaplamanın sadece m-ZrO₂ fazından olduğu görölmüştür. Pirofosfatlı çözelti içerisinde katkılanırılan silikat ile beraber kaplama içerisinde görölen çatlaklıklar azalmıştır ve m-ZrO₂ fazına ilaveten t-ZrO₂ fazının da olduğu tespit edilmiştir [69].

Son birkaç yıldır zirkonyum ve alaşımlarının MAO kaplanmasında önemli ilerlemeler olmasına rağmen, biyomedikal ve endüstriyel uygulamalar için çok önemli olan altlık yüzeyinde oluşturulacak olan oksit esaslı kaplamanın sistematik şartları tam olarak belirlenememiştir. Yukarıda saydığımız bilimsel çalışmalarda; belirli bir sistem izlenmeden, birkaç farklı proses sürelerinde veya kısıtlı şekilde çalışılmış elektrolitik solüsyonlar içinde oluşturulan kaplamanın; mekanik özellikleri, korozyon davranışı, kaplamanın elementel analizi, mikroyapısı ve oluşan fazlar incelenmiştir. Zirkonyum üzerinde oluşturulan oksit esaslı kaplamanın oluşum prosesini anlayabilmek ve daha açık sonuçlar ortaya koyabilmek için MAO prosesinin değişken parametrelerinden proses süresi ve elektrolitik solüsyon

kompozisyonu değiştirilmiştir, diğer değişken proses parametreleri sabit tutulmuştur. Sabit proses sürelerinde elektrolitik solüsyon içerisine katkılanırılan sodyum silikat miktarı değiştirilmiştir, daha sonra ise sabit elektrolitik solüsyon içerisinde farklı proses süreleri seçilerek kaplamalar oluşturulmuştur. Elde edilen kaplamaların; mikroyapısı, faz oluşumu ve dağılımı, yüzey morfolojisi, kaplama oluşum kinetiği ve kaplamayı oluşturan elementlerin dağılımı incelenmiştir.

5. DENEYSEL ÇALIŞMA

5.1 Giriş

Deneysel çalışmada saf Zr' un MAO davranışını tespit etmek üzere temel olarak iki farklı parametrenin etkisi incelendi.

1- Farklı elektrolitik solüsyonlarda 120 dakika proses süresince hazırlanan numuneler her biri karakterize edildi.

2a-12 g/l Na_2SiO_3 + 2g/l KOH içeren çözeltide 5, 10, 20, 30, 45, 60, 90 ve 120 dakika proses sürelerinde; tek bir numune adım adım kaplama işlemine tabi tutulmuş ve her kaplama sonrasında yüzey pürüzlülüğü, yüzey XRD ve yüzey SEM yapıldıktan sonra diğer proses süresine geçilmiş ve bu tüm proses sürelerinin her birin tek tek uygulandı.

2b- 16 g/l Na_2SiO_3 + 2g/l KOH içeren elektrolitik solüsyonda ise her bir numune birbirinden bağımsız olacak şekilde 5, 15, 30, 45, 60, 90 ve 120 dakika proses sürelerinde kaplanmış ve ilgili karakterizasyon işlemlerine tabi tutuldular.

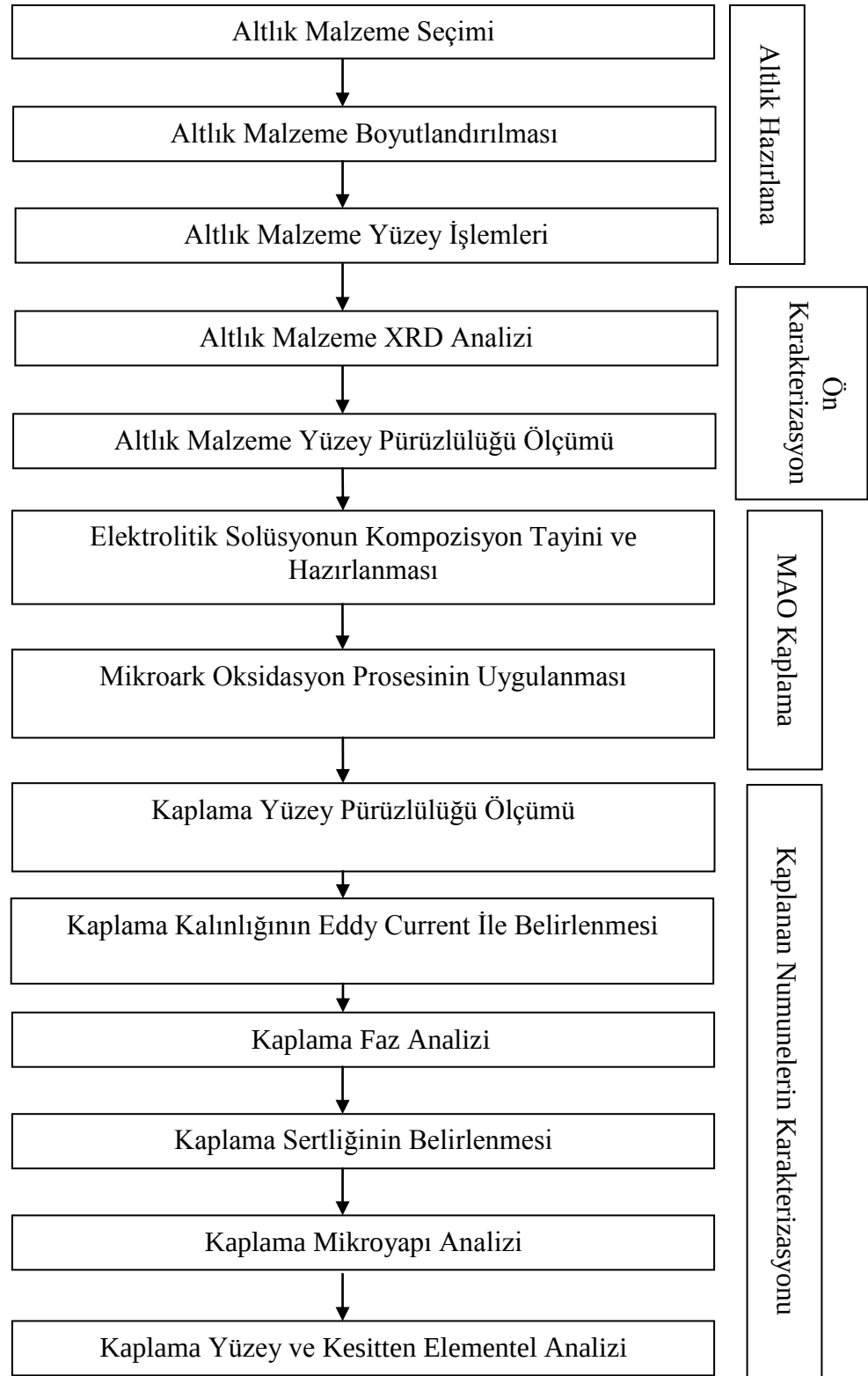
Tüm kaplamaların yüzey pürüzlülüğü değeri (R_a) Veeco Dektak 8 cihazı yardımı ile ölçüldü. Oksit kaplamanın faz kompozisyonu; XRD, morfolojisi; SEM ve elementel analizi; SEM-EDX ile belirlendi. Kaplama sertliği Vickers mikro sertlik cihazı kullanılarak ölçüldü. Kaplama kalınlıkları kaplama yüzeyinden Eddy girdap akımları yöntemi kullanılarak ve kesit optik mikroskop (OM) be kesit SEM görüntülerinden yararlanılarak belirlendi.

5.2 Deneysel Program

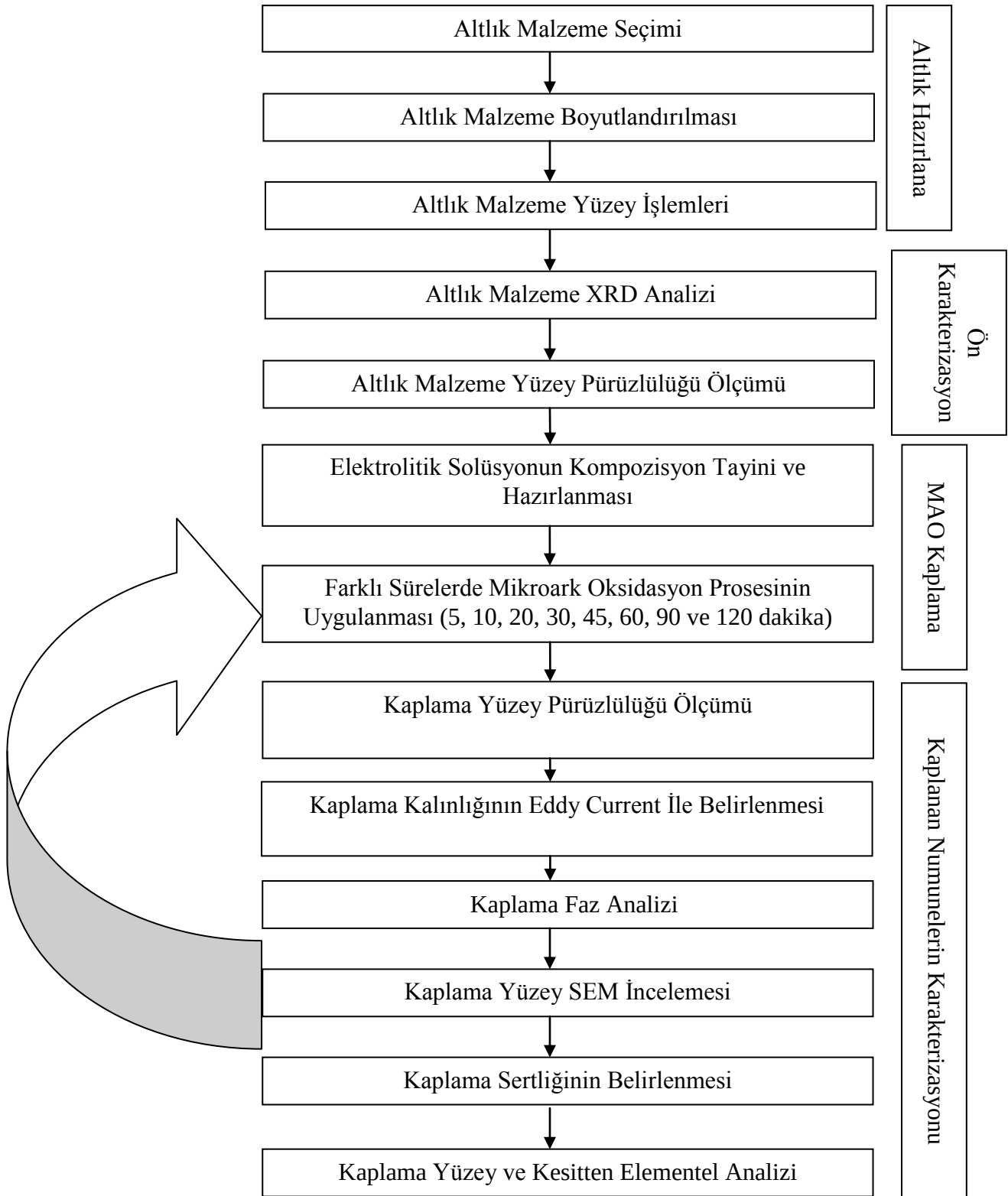
Altlık malzeme seçiminden elde edilen kaplamanın karakterizasyonu ve sonuçların irdelenmesi belirli bir sistematik çalışma düzeni içerisinde olması amacı ile deneysel program düzeni yapılan işlemleri kademeli olarak Şekil 9 ve 10' da verildi.

Şekil 9' da farklı elektrolitik solüsyonda ve farklı proses sürelerinde kaplanması düşünülen saf Zr metalinin deneysel çalışma akış diyagramı verildi.

Şekil 10' da ise; 12 g/l Na_2SiO_3 + 2g/l KOH içeren çözeltide 5, 10, 20, 30, 45, 60, 90 ve 120 dakika proses sürelerinde tek bir numune yüzeyine kademeli olarak yapılması düşünülen deneysel çalışmanın akış diyagramı verildi. Daha ayrıntılı anlatmak gerekirse; tek bir numune üzerinden çok aşamalı olarak kaplama sentezlendi. Kaplama öncesi yapılması gereken tüm karakterizasyon çalışmaları yapıldıktan sonra belirlenen elektrolitik solüsyon içerisinde 5 dakikalık kaplama işlemine tabi tutuluna numune gerekli temizleme işlemleri yapıldıktan sonra, kaplama sonrası yüzey pürüzlülüğü, yüzey XRD' si ve yüzey SEM yapılmak üzere ilgili cihazlarda karakterize edildi. Aynı numune kaplanmak üzere tekrar MAO prosesi cihazına götürüldü ve diğer proses sürelerine tabi tutuldu.



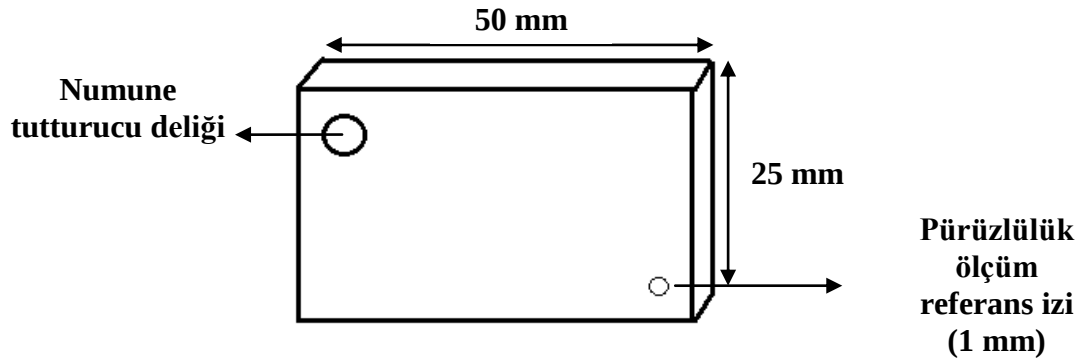
Şekil 9. Farklı elektrolitik solüsyon ve farklı sürelerde yapılan kaplamanın deneysel çalışmasının akış diyagramı



Şekil 10. Kademeli kaplama prosesinin deneysel çalışma akış diyagramı.

5.2.1 Altlık Malzeme Boyutlandırılması

Alfa Aesar firmasında temin edilen 100 mm x 46 mm x 1 mm ebatlarındaki % 99,2 saflıkta zirkonyum plaka, kaba kesici Struers Discotoms marka cihaz kullanılarak 50 mm x 25 mm x 1 mm ebatlarda numuneler elde edildi. Bu numuneler anot çubuğuna bağlanabilmesi için köşelerine çapları 2,5 mm olacak şekilde delikler açıldı. Tutucu deliğinin tam çaprazına ise profilometre cihazı ile yapılacak ölçümleri için yer belirlemek amaçlı 1 mm çapında iz oluşturuldu (Şekil 11).



Şekil 11. Altlık malzemenin kaplama öncesi boyutlandırılmış hali.

5.3 Numunelerin MAO Öncesi Yüzeylerinin Hazırlanması

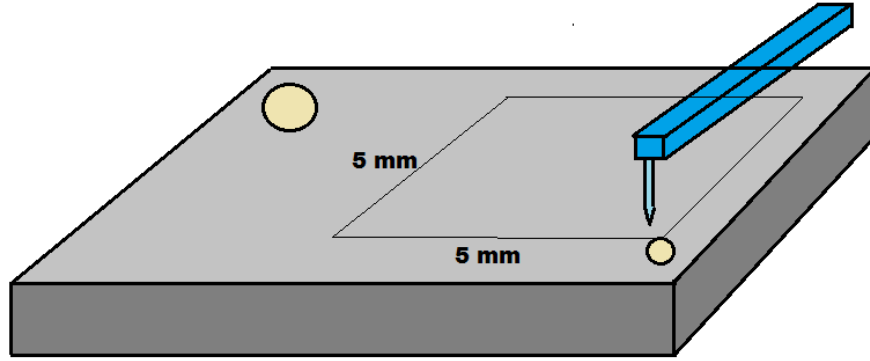
MAO prosesine başlamadan önce numune yüzeylerinin benzer yüzey pürüzlülüğü değerine sahip olması karşılaştırma açısından önemlidir. Bu yüzden kaplama öncesi istenilen boyutlarda kesilen numunelerin yüzeyleri sırası ile 600, 800, 1000, 1200 numaralı zımparalara kağıtları ile zımparalama işlemine tabi tutulduktan sonra yüzey kalitesine iyileştirmek için 3-1 μm tane boyutlarında Al_2O_3 içeren solüsyon kullanılarak parlatıldı. Numune yüzeylerinde parlatma sonrası muhtemel Al_2O_3 artıklarını gidermek amacıyla numuneler saf su ve etil alkol içerisinde 5 dakika süre ile ultrason banyosunda temizleme işlemine tabi tutuldular ve kurutucu yardımıyla iyice kurutulup kaplama işlemine hazır hale getirildiler.

5.3.1 XRD ile Fazların Tayini

Altlık malzemede bulunması muhtemel fazların tayini için Brukers D8(40 kW, 40 mA) marka XRD cihazı kullanılmıştır. Cu-K α ışını kullanılarak 10 dereceden 90 dereceye kadar dakikada 3 derece hızla tarama yapılarak faz analizleri yapıldı.

5.3.2 Yüzey Pürüzlülüğü Ölçümü

Altlık malzemenin kaplama öncesi yüzey pürüzlülük değerleri Veeco Dektak 8 marka profilometre cihazı ile belirlendi. Yüzey pürüzlülük değeri belirlenirken elmas sivri uçlu bir iğne numune yüzeyinde 5 mm x 5 mm alanı tarayacak şekilde 20 tarama yapılmış ve numune yüzeyinin üç boyutlu yüzey haritası çıkarıldı. Her tarama sonucu elde edilen yüzey pürüzlülüğü (R_a) değerlerinin ortalamaları alındı.



Şekil 12. Yüzey pürüzlülüğü ölçümünün yapıldığı bölgenin şematik gösterimi.

5.3.3 Elektrolitik Solüsyonun Belirlenmesi ve Hazırlanması

Kaplama prosesinde kullanılacak elektrolit solüsyon literatür çalışmalarından, önceki çalışma tecrübelerinde ve denemelerimiz elde edilen veriler ışığında yola çıkılarak hazırlandı. Elektrolit solüsyonlar Tablo 1’de verildiği gibi kompozisyonlarda saf su kullanılarak hazırlandı. Bu karışım karıştırıcı yardımı ile homojen olacak şekilde hazırlandı.

Tablo 1. 120 dakika MAO prosesi için farklı elektrolitik solüsyon içerikleri

Elektrolit Kompozisyonu	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7
KOH (g/l)	2	2	2	2	2	2	2
Na ₂ SiO ₃ (g/l)	-	6	12	16	20	30	40

Tablo 2. E3 nolu elektrolitik solüsyon içerisinde yapılan kaplama süresi

Elektrolit Kompozisyonu Kodu	E3-5	E3-10	E3-20	E3-30	E3-45	E3-60	E3-90	E3-120
Proses süresi(dakika)	5	10	20	30	45	60	90	120

Tablo 3. E4 nolu elektrolitik solüsyon içerisinde yapılan kaplama süresi

Elektrolit Kompozisyonu Kodu	E4-5	E4-15	E4-30	E4-45	E4-60	E4-90	E4-120
Proses süresi(dakika)	5	15	30	45	60	90	120

Tablo 1’ de farklı elektrolitik solüsyonların içerik kompozisyonları verildi. E1 nolu elektrolitik çözelti saf su içerisinde yalın olarak KOH oluşurken diğer elektrolitik kompozisyonlarda 2g/l KOH ve farklı miktarlarda Na_2SiO_3 çözülerek hazırlandı.

Tablo 2’ de ise; E3 nolu elektrolitik solüsyon içerisinde 5, 10, 20, 30, 45, 60, 90, 120 dakikalık proses sürelerinde aynı şartlar altında metal yüzeyine kaplamalar oluşturuldu.

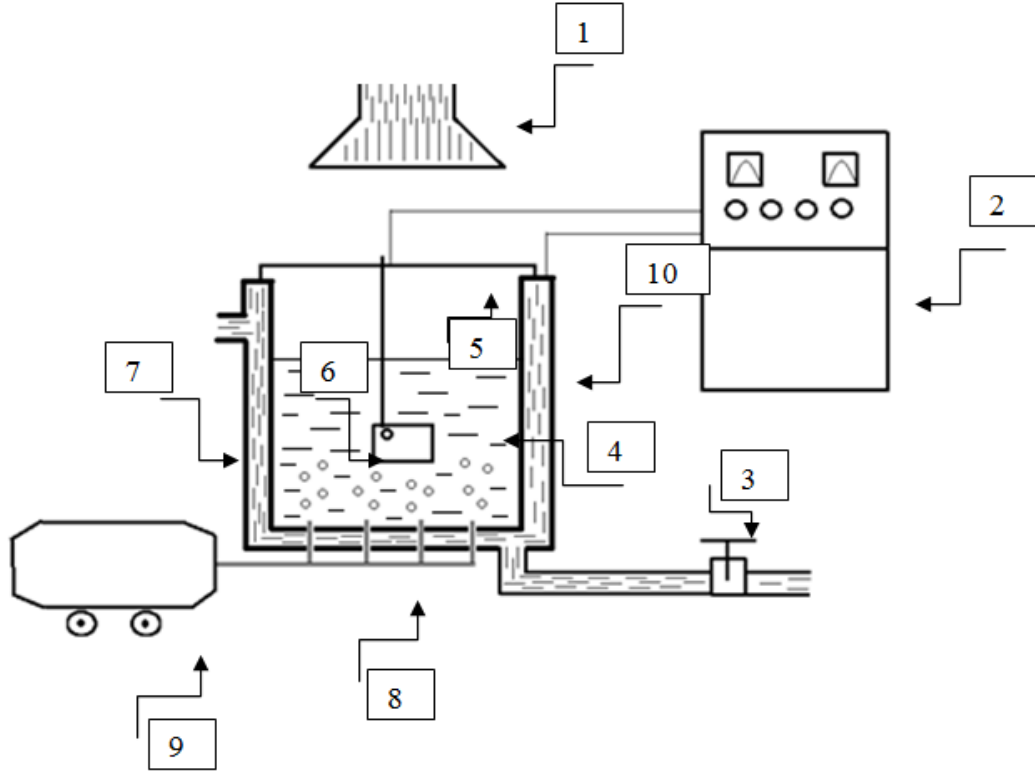
Tablo 3’ de ise; E4 nolu elektrolitik solüsyonlar içerisinde kademeli olarak 5, 15, 30, 45, 60, 90, 120 dakika proses sürelerinde kaplamalar oluşturuldu.

5.3.4 Kplama Prosesinin Uygulanması

MAO prosesini gerçekleştirmek amacıyla Şekil 13’ de şematik olarak gösterilen maksimum 100kVA kapasiteye sahip asimetrik AC güç kaynağı kullanıldı.

1 m x 1 m x 1 m ebatlarında su soğutmalı çelik kazana önceden hazırlanan elektrolit solüsyon boşaltıldı. Kaplanacak numune dış kısmı plastikle izole edilmiş ve ucunda paslanmaz cıvata dan oluşan alüminyum levhaya tutturuldu. Kplama numunesi banyo kazanını tam ortalayacak şekilde ve kazan kenarlarına eşit uzaklıkta olacak şekilde alüminyum levha, bakır çubuğa mekanik olarak tutturuldu. Elektrolitik solüsyonun proses süresinde homojenliğinin korunması ve solüsyon sıcaklığını yükselmesini önlemek için çelik kazan tabanına kompresörlü hava üfleme ünitesi yerleştirildi. Numune anot, çelik kazan ise katot olacak şekilde güç ve kontrol ünitesine bağlanarak 50 μ F ‘lık yük uygulandı. Elektrolit banyonun sıcaklığı ve pH değeri her proses öncesi ve sonrası ölçüldü ve kayıt edildi. Anot ve katottaki voltajlar kontrol ünitesi üzerindeki göstergeler yardımı ile not edilirken, devreden geçen akım ise pens ampermetresi ile ölçüldü ve her 1 dakikada kaydedildi.

Kaplama işlemi bittikten sonra numune banyodan çıkarıldı. Önce distilite su ile iyice temizlendikten sonra etil alkol içeren behere yerleştirildi ve Sonorex RK 105 marka ultrason cihazında ethanol içerisinde 5 dakika ultrasonik temizleme işlemine tabi tutuldu.



Şekil 13. MAO teçhizat şeması

1. Gaz çıkışı bacası, 2. Güç ve kontrol ünitesi, 3. Vana, 4. Elektrolit banyo, 5. Bakır bar, 6. Numune, 7. Soğutma suyu haznesi, 8. Karıştırıcı ve soğutucu hava, 9.

Kompresör, 10. Çelik kazan

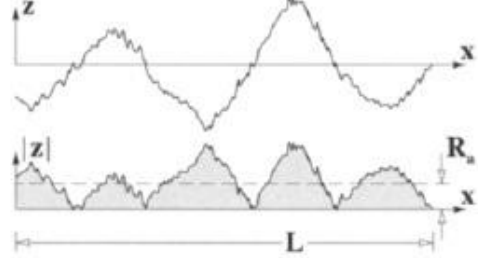
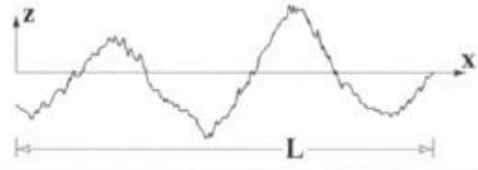
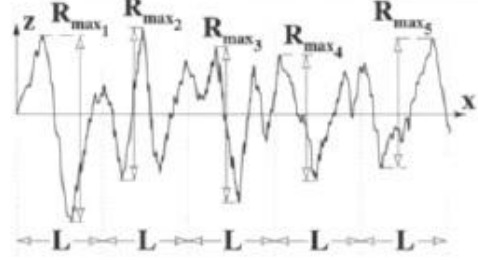
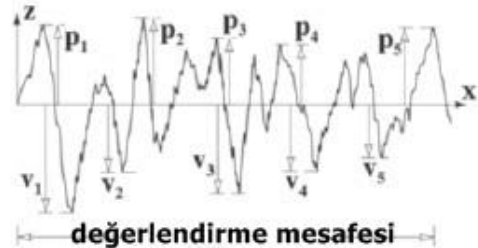
5.4 Kaplanan Numunelerin Karakterizasyonu

5.4.1 Kaplama Yüzey Pürüzlülüğünün Ölçülmesi

MAO prosesi sonrası elde edilen kaplamaların karakterizasyonu için kullanılan diğer bir yöntemde yüzey pürüzlüğü ölçümüdür. Yüzey pürüzlülüğü mikroark oksidasyon prosesini anlamamızı sağlaması yanında, elde edilen kaplamaların uygulama

alanında karşılaşılan sürtünme ve aşında davranışlarının etkisini anlamamız açısından önemlidir.

Tablo 4. Yüzey pürüzlülüğü ölçümü şematik ve matematiksel ifadeleri [70]

Ra	$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L z dx$	
Rrms veya Rq	$R_q = \sqrt{\frac{1}{L} \int_0^L z^2 dx}$	
Rt	$R_t = \frac{1}{5} \sum_{i=1}^5 R_{max_i}$	
Rz	$R_z = \frac{p_1 + \dots + p_5 + v_1 + \dots + v_5}{5}$	

Bu amaç için kullanılan parametreler aşağıda olduğu gibi gösterilir ve adlandırılırlar:

Ra: Aritmetik ortalama sapma

Rz (JIS): 5 tane en yüksek 5 tane en alçak noktanın ortalaması

Rt: Tüm ölçüm uzunluğu için maksimum yükseklik ile maksimum derinliğin toplamı

Rq: Aritmetik ortalama sapmaların karekökü anlamında bir parametredir.

Standartlarda açıklanan parametrelerden en önemli sayılan 2 tanesi tanımlanmıştır

Numunelerin kaplama öncesi olduğu gibi kaplama sonrası da aynı bölgeden olmak kaydı ile Veeco Dektak 8 marka profilometre cihazı yardımıyla üç boyutlu yüzey

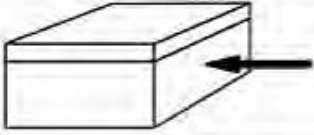
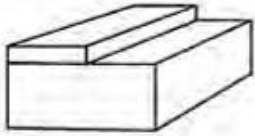
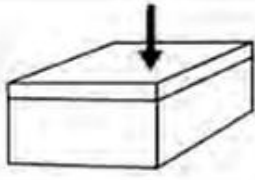
morfolojisi çıkarılmış ve her proses süresi için ortalamaları yüzey pürüzlülüğü (R_a) değerleri belirlenmiştir.

5.5 Kaplama Kalınlığının Tayini

Kaplama kalınlığı; altlık malzemeyi dış ortamda maruz kalacağı mekanik ve elektrokimyasal aşınmalardan korumakta çok önemli bir parametredir.

Kaplama kalınlığının tayini esnasında tahribatlı ve tahribatsız diye ayıracağımız iki farklı yaklaşım bulunmaktadır. Bunlardan biri olan tahribatlı yöntemde; kaplanan numunenin kesitinden görüntü alınabilmesi için, uygulama parçasının kesilerek zımparalama ve parlatma gibi işlemlere maruz kalması gerekmektedir. Hazırlanana kesit numunesi optik mikroskop (OM) veya taramalı elektron mikroskobu (SEM) yardımıyla incelenebilir ve kaplama kalınlığı tayin edilebilir. Diğer tahribatlı yöntem ise kaplanan numunenin bir bölümünün kazınarak kaplama ile altlık malzeme arasındaki yükselti farkının ortaya çıkarılmasıdır.

Tablo 5. Kaplama kalınlığı ölçüm yöntemleri[71].

Optik Yöntem		Kesit SEM-Optik Mikroskop
Kazıma Yöntemi		Hassas Dokunaçlı Sistemler
Elektromanyetik Yöntem		Eddy Akım

Tahribatsız kaplama yöntemleri incelendiğinde, en çok kullanılanlarında biri olarak Eddy (Girdap) akımları yöntemidir. Bu yöntem ile yüzeyde bulunan süreksizlikleri tespit etmek mümkündür. Ferrit çekirdek etrafına sarılı iletken tele akım

uygulandığında eksene paralel manyetik alan, eksene dik doğrultuda ise Eddy (Girdap) 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. Tablo 5’ de kaplama kalınlığını belirleme kullanılan yöntemler verildi.

Bu tez çalışmasında, Eddy girdap akımları yöntemi optik yöntem ve SEM kullanılarak kaplama kalınlığını tayin edildi.

MAO prosesi sonunda elde edilen kaplamaların kalınlıkları Fischer marka Eddy girdap akımları yöntemiyle çalışan kalınlık ölçüm cihazı ile ölçüldü. Her ölçüm öncesinde cihazın probu saf Zr ile kalibre edildi. Farklı elektrolitik çözeltilerde ve farklı sürelerde hazırlanan tüm numuneler için bu kalibrasyon işlem uygulanmış ve numunelerin her iki yüzünden 10 farklı noktadan ölçüm alındı. Ölçülen değerlerin standart sapma değerleri de hesaplandı.

5.5.1 Kaplama Faz Analizi

Altlık malzeme yüzeyinde büyütülen kaplamayı oluşturan fazların tayini için Brukers D8 (40 kW, 40 mA) marka XRD cihazı kullanıldı. Cu-K α ışını kullanılarak 10 dereceden 90 dereceye kadar dakikada 3 derece hızla tarama yapılarak faz analizleri yapıldı.

Kaplama sonrası yüzeyden yapılan XRD’ den farklı olarak birde; kaplama oluşum mekanizmasını daha iyi çözümlemek ve kaplama iç kısımlarında süreye bağlı olarak fazların nasıl şekillendiğinin belirlemek için kaplama yüzeyinde altlığa doğru kaplama kademeli kazınarak yüzey XRD yapıldı. Kazınarak yapılacak XRD sonuçlarının sağlam şekilde temellendirilebilmesi için şu yol izlendi. E3 nolu elektrolitik çözelti içerisinde tek bir numune üzerinde adım adım 5, 10, 20, 30, 45, 60, 90 ve 120 dakika sürelerde kaplamalar oluşturuldu. Ancak bu kaplamalar üst üste oluşturuldu. Şöyle ki; 5 dakikalık kaplama sonunda büyütülen kaplamanın; kaplama kalınlığı Eddy girdap akımları cihazı ile ölçüldükten sonra faz tespiti için yüzeyinden XRD işlemine tabi tutuldu. Aynı numune üzerinde 10 dakikalık kaplama elde edebilme için 5 dakikalık kaplama işlemine tabi tutuldu ve toplamda 10 dakikalık kaplama prosesi olmuş oldu ve bu olay taki toplamda 120 dakikalık kaplama prosesi

süresine ulaşana kadar tekrarlandı. Uygulanan proses süresinde elde edilen kaplama kalınlığı tespitinin yanında proses süresinde ve kaplama kalınlığında yüzeyde oluşan fazlar da tespit edildi. 120 dakikalık kaplama işleminden sonra numune belirli ölçülerde kesildikten sonra kaplama kademeli kaldırılarak hem kaplama kalınlığı ölçüldü ve devamında yüzeyde bulunan fazların tespiti için yüzeyde XRD ölçümleri alındı. Numune yüzeyindeki kaplama 600 nolu zımpara kağıdı ile kademeli olarak zımparalama işlemine tabi tutuldu. Kademeli zımparalama sırasında kaplama kaldırımı rastgele yapılmadı, süreye bağlı olarak yapılan kaplamaların kalınlıkları referans alınarak bu kaplama kalınlıklarının eşdeğerine ulaşılacak şekilde zımparalamayla kaplamayı kaldırma işlemi yapıldı.

5.5.2 Numunelerin Kesit Karakterizasyonuna Hazırlanması

MAO prosesi sonrası yüzey karakterizasyonları bittikten sonra numuneler Struers marka hassas kesici ve elmas disk kullanılarak ikiye kesildi ve oluşan çapaklar temizlendi. Kaplama kesiti açığa çıkacak şekilde parçalar epoksi kalıba alınmak üzere kauçuk kalıba yerleştirildi. Reçine ve sertleştiriciden oluşan karışım önceden kauçuk kalıba yerleştirilmiş numunelerin üzerine yavaşça boşaltıldı. Hazırlanan karışımın numuneleri çok iyi şekilde tutması için 12 saat kadar beklendi. İstenilen sertliğe ulaşıldığında ise epoksi kauçuk kalıptan itina ile çıkarıldı. Epoksi kalıba alınmış numunelerin kesme işlemi sonucu oluşan testere izlerini ve yüzeyin pürüzlülüğünü gidermek için sırası ile 80-120-240-320-400-500-600-800-1000-1200-2500 nolu zımparalar ile zımparalandı ve alümina içeren solüsyon kullanılarak parlatma yapıldı.

Mekanik işlemlere maruz kalmayan bir kesit kaplama görüntüsü elde etmek ve kaplama kesitini farklı bir açıdan görüntülemek için kesitten kırık parça incelendi. Bunun için ilk önce; üzerinde kaplama bulunan altlık kopmayacak 400 nolu kağıt zımpara ile inceltildi. Daha sonra özel mengeneye tutturulan numune 180° bükülerek ikiye bölündü. İkiye bölünen parçalar kesitleri açığa çıkacak şekilde küp şeklinde bir metal bloğa tutturuldular.

Reçine içine alınan kesit numuneleri ile kırık parçalar SEM ve SEM-EDS kullanılarak mikroyapı ve elementel analizleri yapıldı.

5.5.3 Kaplamaların Yüzeyinden Mikroyapı Analizi

MAO prosesi sonunda numune yüzeylerinde elde edilen oksit kaplama Philips XL30 SFEG taramalı elektron mikroskobu kullanılarak incelendi. Farklı elektrolitik solüsyon içerisinde ve farklı proses sürelerinde hazırlanan kaplamaların farklı bölgelerinden farklı büyütme ölçeklerinde görüntüler alındı. Yüzey ve kesitten yapılan mikroyapı incelemelerinde SEM’ den daha iyi görüntüler alabilmek için numune yüzeyleri altın ile kaplandı.

5.5.4 Kaplama Yüzeyinden Elementel Analizi

SEM’ e bağlı bulunan enerji dağılımlı spektrometresi (EDS) kullanılarak Zr üzerinde MAO ile elde edilen kaplamaların yüzeyinden elementel analizi yapıldı.

5.5.5 Kaplama Sertliğinin Belirlenmesi

5.5.5.1 Giriş

Bir malzemenin mikroyapı özellikleri o malzemenin yapısına bağlılık göstermektedir. Bu nedenle malzeme biliminde yapı-özellik ilişkisi önemli bir konu olarak karşımıza çıkmaktadır. Yapı-özellik arasındaki ilişkinin anlaşılması yeni malzemeler geliştirmenin esasını oluşturmaktadır. Malzeme yapıları atomik seviyelerden bildiğimiz makro yapılara kadar çok değişik düzeylerde ifade edilebilmektedir. Malzeme sertliğini ve deformasyon mekanizmasını etkileyen mikroyapısal özellikler bize malzemenin sertliğini belirlemede yardımcı olmaktadır. Bu yüzden malzemenin sertliğini anlayabilmek ve sertlik verilerinden ortaya çıkan malzeme özelliklerini belirlemek için; malzemenin atomik yapı, atomik dizilim ve bunların oluşturduğu malzeme mikroyapısı ve bu yapının davranışları en iyi bir şekilde benimsenmelidir. Malzemenin sertliğini; mikroyapıyı oluşturan atomlar, atomlar arasındaki mesafe, bağ enerjisi ve bağ türü belirlemede ve yüksek sertlik gösteren malzemelerde atomlar arasındaki bağın kısa, bağ enerjisinin kuvvetli olması beklenir. Aynı zamanda sert malzemelerde, dislokasyon oluşumuna, çoğalmasına ve hareketine yüksek direnç gösterebilmesi için yüksek bağ mukavemeti veya yüksek bağ enerjisine sahip olması istenir[72-73].

Malzemeler, kullanışlı şekillere getirilmesinden önce bir takım işlemlerden geçmektedir. Uygulanan üretim ve şekillendirme, işlem şartlarına bağlı olarak

malzemenin yapısı değişikliğe uğramaktadır. Yapıda meydana gelen bu değişiklikler malzemenin mekanik ve mikro yapı özelliklerini etkilemektedir. Bu değişimleri belirlemek amacıyla birçok yaklaşımda bulunulmuştur. Malzemelerin karakterizasyon deneyleri; numunenin mikroyapı, mekanik ve performans özellikleri açısından önem arz etmektedir. Malzemenin karakterizasyonu sırasında malzeme hakkında en kısa sürede ve doğru bilgi edinebilmek için sertlik testine tabi tutulur. Bu test sayesinde sadece sertlik değil aynı zamanda; malzemenin kökeni hakkında bilgi edinilebilir; son özellikleri geçmişte gördüğü işlemlere bağlı olarak değişim gösterir, son halini almasına kadar geçen sürede ne gibi işlemler gördüğü anlaşılabilir. Sertlik testleri basit ve tahribatsız deneyler olduğundan, test boyunca mikroyapı üzerinde değişikliğe sebep olmayacak ölçümler yapılabilir ve elde edilen sonuçlar gerçek değerlere oldukça yakındır[72-73].

5.5.5.1.1 İndentasyon Sertlik Ölçüm Yöntemleri

Mühendislikte sertlik çok yaygın olarak malzemenin indentasyona karşı göstermiş olduğu direnç olarak tanımlanır. Diğer bir tanımda ise; malzemenin sürtünmeye, çizilmeye, kesmeye ve plastik deformasyona karşı göstermiş olduğu direnç olarak tarif etmek mümkündür. İndentasyon sert yuvarlak bir bilye ile malzemenin sıkıştırılması veya bilinen bir güç ile malzeme örneğinin bir noktasına bastırılmasıdır. İndentasyonun bazı özel karakteristikleri olan büyüklük ve derinliktir ve bunlar bize sertlik ölçümlerinin alınmasını sağlar. Laboratuarlarda özel cihazlarla yapılan sertlik deneyleri, kullanılan batıcı uca, uygulanan kuvvete ve izin büyüklüğünü ölçme yöntemine göre sınıflandırılmıştır. Batıcı uçlar genellikle küre, piramit veya koni şeklinde olabilir. Batma derinliği veya batma kesit alanı esas alınarak malzemenin sertlik değeri aşağıda verildiği gibi hesaplanmaktadır[73].

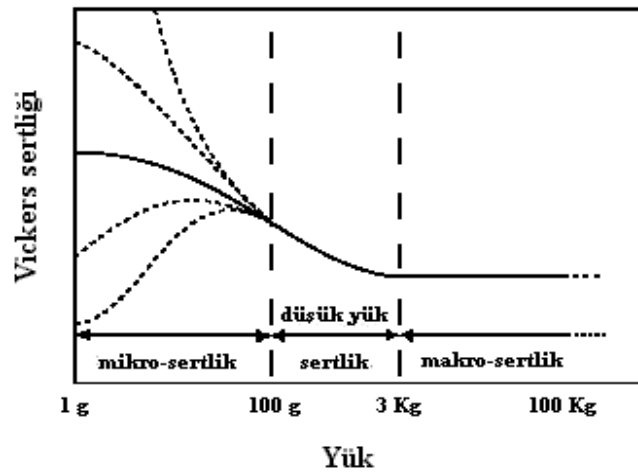
$$\text{Sertlik} = \text{Yük} / \text{İz Alanı}$$

Klasik sertlik deneylerinde elde edilen her bir sertlik değeri batma izinin şekline ve uygulanan yüke bağlıdır. Sertlik ile uygulanan yük arasındaki ilişki Bückle tarafından Şekil 14’de görüleceği gibi ortaya konmuştur. Hem kütleli hem de seramik malzemeler için ölçülen sertlik değeri çok büyük oranda uygulanan yük aralığına bağımlılık göstermektedir. Şekil 14’deki gösterime bağlı olarak sertlik ölçümlerini temel olarak üç ana gruba ayırmak mümkün olmaktadır. Bunlar; makro

sertlik, mikro sertlik ve ultra mikro sertlik ölçümleridir. Bu sınıflandırma tamamen malzeme yüzeyinde oluşturulan indentasyon izinin boyutları ile ilgilidir[74].

Makro sertlik işleminde malzeme yüzeyinde birkaç milimetre büyüklüğünde iz oluşmasına rağmen mikro sertlik işleminde birkaç yüz mikron ve nihayetinde ultra mikro sertlik işlemlerinde birkaç mikron ve daha altı düzeylerde iz boyutları oluşmaktadır.

Geleneksel sertlik ölçümlerinde malzeme yüzeyinde oluşturulan nihai indentasyon izleri optik yöntemler kullanılarak belirlenmektedir. Bu yöntemlerle sertlik belirleme, çeşitli malzemelerde değişik oranlarda meydana gelen elastik toparlanmalar ve indentasyon esnasındaki yüzey değişimlerinden dolayı sertlik ölçümlerinde ve sertliklerinin belirlenmesinde büyük sıkıntılara yol açmaktadır[73, 75].



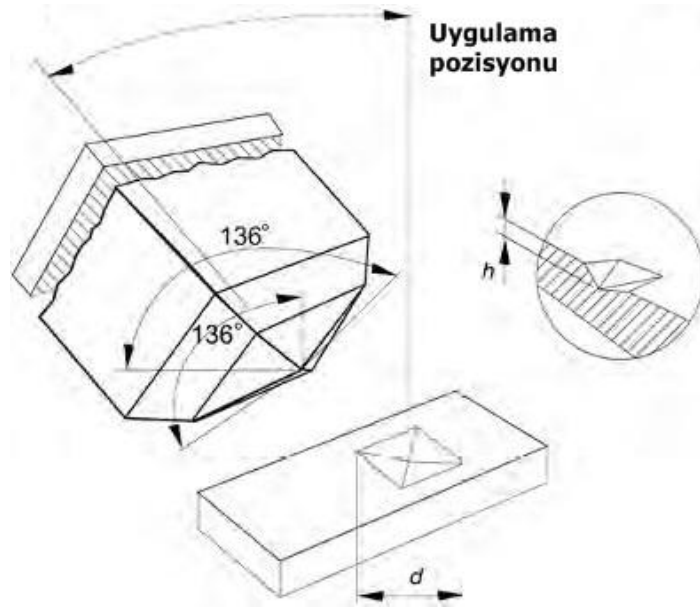
Şekil 14. Temel olarak sertlik ölçümlerinin üç ana grupta gösterilmesi[73].

Oluşturduğumuz kaplamaların ve altlık malzemenin sertlik karakterizasyonunu Vickers sertlik ölçüm yöntemi ile yapıldı. Bu yöntem en yaygın kullanılan yöntemlerin başında gelir. Bu deneyde 136° tepe açısına sahip kare tabanlı elmas piramit üçgen kullanılır. Vickers sertlik değeri (HV), uygulanan yükün numune yüzeyinde oluşturulan izin yüzey alanının bölümü ile elde edilir ve aşağıdaki verilen formüldeki gibi hesaplanır.

$$HV = \frac{1,854P}{d^2}$$

P: uygulanan yük

d: izin köşegen uzunluğu



Şekil 15. Vicker ucu şematik görünümü [71].

Kesit mikroyapı ve elementel analiz için hazırlanan epoksi içindeki kesit numuneler sertlik yapılmak üzere eğer gerekli ise zımparalama ve parlatma işlemine tabi tutulurlar. Kaplama sertlik ölçümleri ZEISS Axio Imager marka optik mikroskop üzerine yerleştirilmiş Anton Paar MHT marka Vickers ölçüm cihazı yapıldı. Sertlik ölçümleri altlık malzemedan başlanarak kaplama ara yüzeyinden mesafeye bağlı olacak şekilde yapılmıştır.

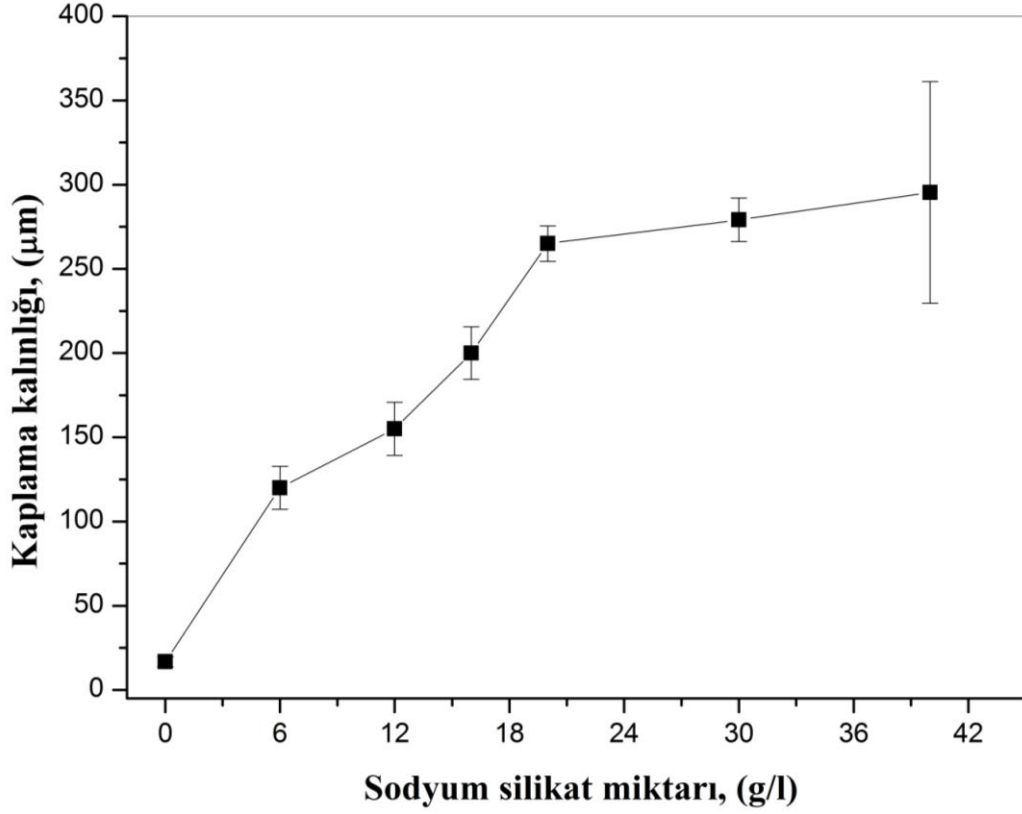
6. DENEYSEL SONUÇLAR

6.1 Kaplama Büyüme Kinetiği

Farklı elektrolitik çözeltiler içerisinde, farklı sürelerde ve kademeli olarak saf zirkonyumun üzerine uygulana MAO prosesinin kaplama kinetiğine etkisi incelendi. Şekil 16' da farklı elektrolitik çözeltilerde hazırlanmış kaplamaların çözelti içerisindeki sodyum silikat miktarındaki artışa bağlı kaplama kalınlığı değişimi verildi.

E1 nolu elektrolitik çözelti içerisinde hazırlanan kaplamanın kalınlığı yaklaşık olarak 10 μm dur. E1 elektrolitik solüsyonunda hazırlanan kaplamaların kaplama kalınlığından E5 elektrolitik solüsyonunda hazırlanan kaplamaların kaplama

kalınlığına kadar kaplama kazanımı çok hızlı şekilde gerçekleşirken; 10-250 μm kadar, daha da artan miktarlarda elektrolitik solüsyon içerisinde katkılanılan sodyum silikat ile beraber kaplama kalınlığı kazanımının çok fazla değişmediği tespit edildi. E7 nolu elektrolitik çözeltide hazırlanan kaplamanın kaplama kalınlığı değerlerinde saçılmalar görüldü.

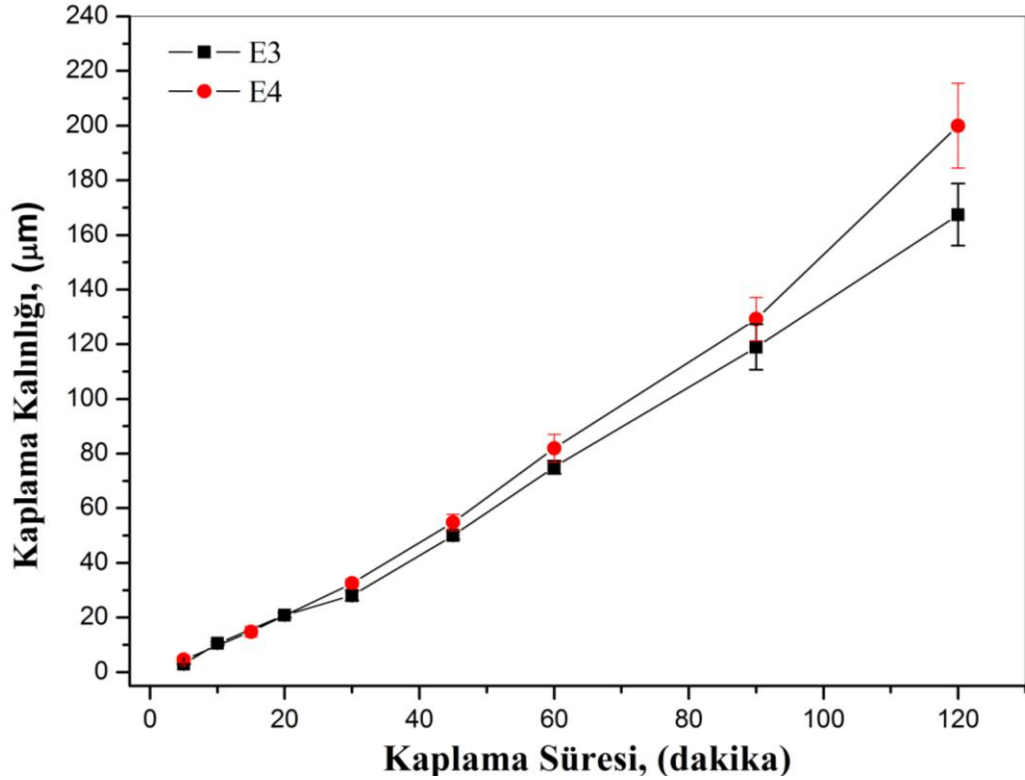


Şekil 16. Elektrolitik solüsyon içerisindeki sodyum silikat miktarına bağlı olarak kaplama kalınlığının değişimi.

Şekil 17' de E3 nolu elektrolitik solüsyon içerisinde aşamalı olarak farklı sürelerde büyütülen kaplamaların zamana bağlı kaplama kalınlığı değişimi verildi. 5 dakika kaplama süresi sonunda kaplama kalınlığı yaklaşık olarak 4 μm iken aşamalı kaplama sonrası 120 dakikalık kaplama sonunda kaplama kalınlığı 160 μm kadar artmıştır. Kaplama kalınlığı artışı kaplama prosesi süresine bağlı olarak doğrusal bir artış izledi ve kaplama kazanımı hızı yaklaşık olarak 1,3 μm kadardır.

E4 nolu elektrolitik çözelti de farklı sürelerde hazırlanmış kaplamaların kaplama süresine bağlı kaplama kalınlığı değişimleri Şekil 17' de verildi. 5 dakika kaplama prosesi sonunda kaplama kalınlığı yaklaşık olarak 5 μm iken 120 dakika proses süresi sonunda 200 μm kadar yükselmiştir. Proses süresindeki artış ile beraber

kaplama kalınlığı kazanım hızı doğrusala yakın bir artış izledi ve kaplama kazanımı hızı yaklaşık olarak 1,6 μm kadardır.

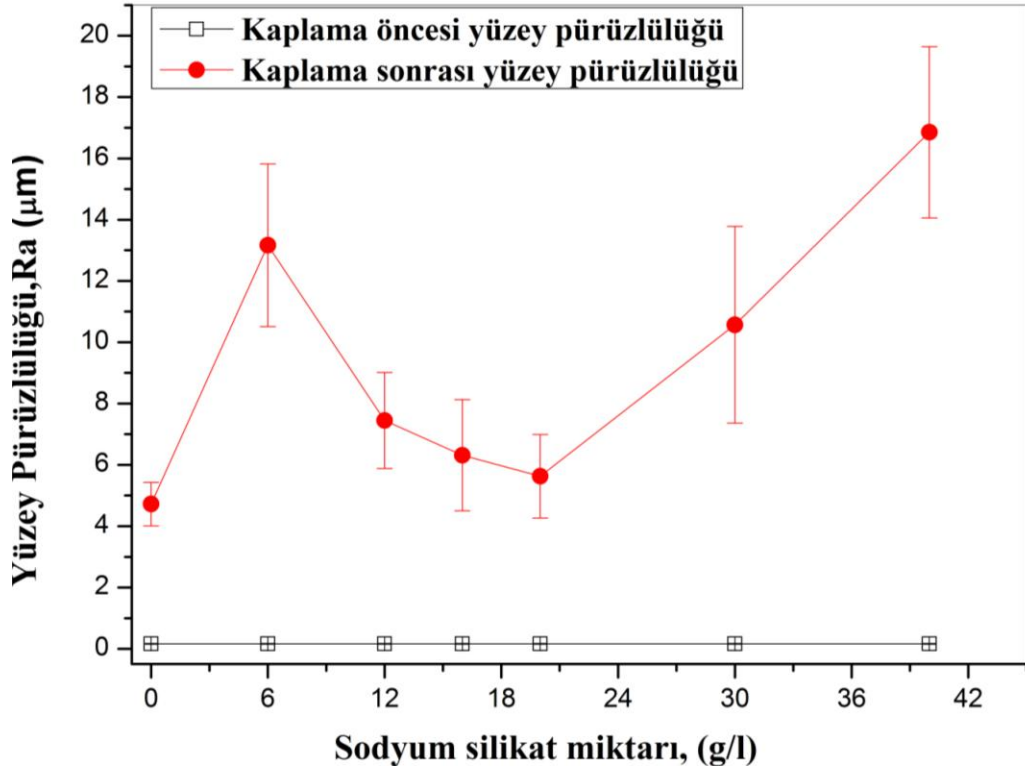


Şekil 17. E3 ve E4 elektrolitik çözelti içerisinde hazırlanan kaplamaların kalınlığının süreye bağlı değişimi.

6.2 Yüzey Pürüzlülüğü

Şekil 18’de elektrolitik solüsyon içerisine katkılan sodyum silikat miktarının değişimine bağlı olarak kaplama öncesi ve kaplama sonrası yüzey pürüzlülüğü değişimi verildi. Parlatılmış numunelerin MAO işlemi öncecisinde ölçülen yüzey pürüzlülük değerleri yaklaşık 0,16 μm ’dır. Ancak kaplama sonrasında yüzey pürüzlülük değerleri elektrolitik solüsyon içerisine katkılan sodyum silikat miktarındaki artış ile beraber sistematik değişim sergilemediği fakat kaplama öncesine göre yüzey pürüzlülüğü değerinin arttığı tespit edildi. Yalnız olarak potasyum hidroksit içeren elektrolitik çözelti içerisinde kaplanan numunelerin yüzey pürüzlülük değeri $4,7 \pm 0,7$ μm değerinde ölçülürken, E2 nolu elektrolitik çözelti içerisinde hazırlanan kaplamaların yüzey pürüzlülüğü değeri $13 \pm 2,6$ μm kadar ölçüldü. Bunu takiben çözelti içerisine eklenen sodyum silikat miktarındaki artış ile beraber yüzey pürüzlülüğü düşme eğilimi göstermiş ve E5 nolu çözeltide hazırlanan kaplamaların yüzey pürüzlülüğü değeri $5,6 \pm 1,3$ μm kadar düşmüş iken, çözelti

içerisine katkılanırılan daha da yüksek sodyum silikat miktarındaki artış ile beraber yüzey pürüzlülüğü tekrar yükselmeye başladı ve E7 nolu elektrolitik çözeltisi içerisinde hazırlanmış kaplamaların yüzey pürüzlülüğü $16,8 \pm 2,7$ μm olarak ölçüldü. Özellikle 30 ve 40 g/l sodyum silikat içeren çözeltilerde hazırlanan kaplamaların yüzey pürüzlülüğü değerlerinde saçılmalar olduğu tespit edildi.

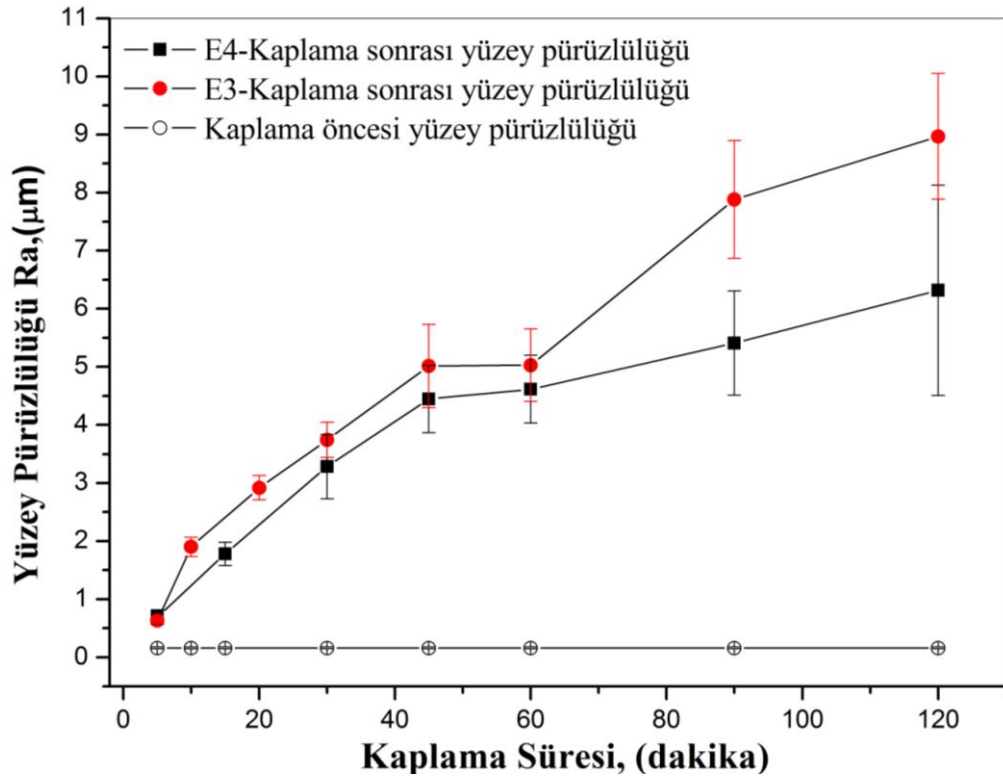


Şekil 18. Elektrolitik solüsyon içerisindeki sodyum silikat miktarına bağlı olarak kaplamanın yüzey pürüzlülüğü değerinin değişimi.

E3 elektrolitik solüsyonunda hazırlanan ve aşamalı olarak kaplama işlemine tabi tutulan numunenin her süre aşamasında alınan yüzey pürüzlülüğü değerleri Şekil 19’ da verildi. E3 elektrolitik solüsyonunda hazırlanan kaplamaların yüzey pürüzlülüğü değerleri; E4 elektrolitik solüsyonunda hazırlanan kaplamaların yüzeyinden alınan pürüzlülük değerleri ile benzer değişim eğilimine sahiptir. 5 dakika ile 45 dakika arasında kaplama prosesi sonunda elde edilen kaplamaların yüzey pürüzlülüğü değerleri hızlı doğrusal şekilde artar iken, 60 dakika’dan sonra yüzey pürüzlülüğü değeri artım hızı yavaşlayarak doğrusal artmakta ve kaplama süresine bağlı olarak yüzey pürüzlülüğü değeri artış göstermiş ve 5 dakikalık kaplama süresi sonunda yüzey pürüzlülüğü $0,8$ μm iken 120 dakika sonunda elde edilen yüzey pürüzlülüğü değeri de $8,5$ μm olarak ölçüldü. Artan kaplama sürelerinde elde edilen yüzey

pürüzlülüğü değerleri incelendiğinde bu değerlerin daha çok saçıldığı tespit edildi (Şekil 19 E3 elektrolitik solüsyonunda 90 ve 120 dakikalık proses süreleri).

Şekil 19’da E4 nolu elektrolitik çözelti içerisinde proses süresine bağlı olarak kaplama yüzey pürüzlülüğü değerinin değişimi verildi. Parlatılmış numunenin MAO işlemi öncesi yüzey pürüzlülüğü değeri yaklaşık olarak $0,16 \mu\text{m}$ ’dır. Ancak kaplama sonrası bu yüzey pürüzlülük değeri kaplama süresine bağlı olarak artmış ve 120 dakikalık kaplama prosesi sonunda yaklaşık olarak $6,5 \mu\text{m}$ olarak ölçüldü. 5 dakika ile 45 dakika arasında kaplama prosesi sonunda elde edilen kaplamaların yüzey pürüzlülüğü değerleri artışı hızlı doğrusal şekilde olur iken, 45 dakika’dan sonra yüzey pürüzlülüğü değeri artım hızı yavaşlayarak doğrusal artmaktadır. Bunun yanında artan kaplama prosesi süresi ile beraber artan yüzey pürüzlülüğü değerlerinin saçılım miktarında da artış görüldü.

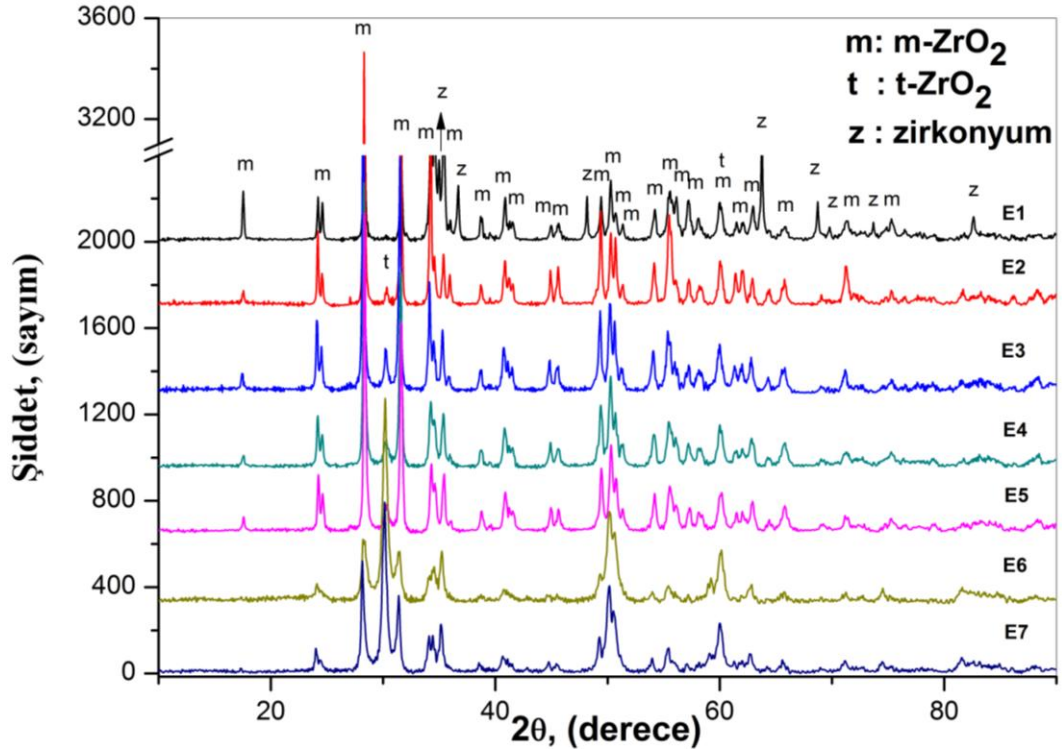


Şekil 19. E3 ve E4 nolu elektrolitik çözelti içerisinde hazırlanan kaplamaların yüzey pürüzlülüğü değerinin değişimi.

6.3 Kaplama Faz Analizi

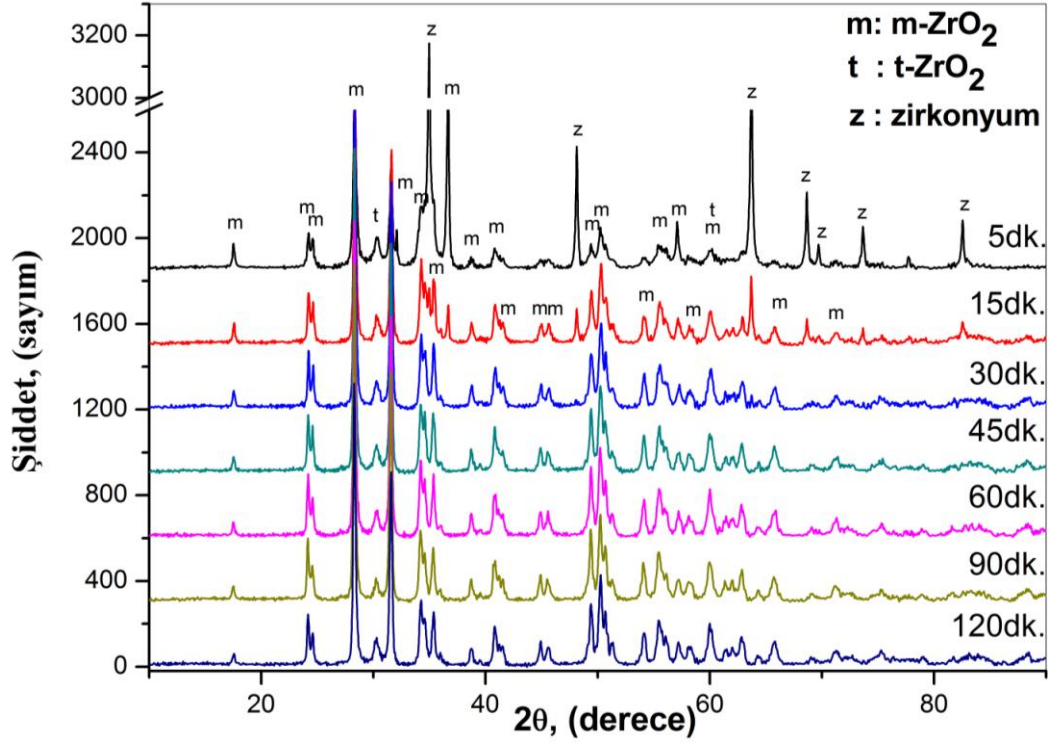
Altlık metal yüzeyine oluşturulan kaplamanın faz kompozisyonu, kaplamanın özelliklerini belirlemede en önemli etkenlerden biridir. XRD cihazı kullanılarak elektrolitik solüsyon içerisine katkılanırılan sodyum silikat miktarındaki değişiminin ve farklı proses sürelerinin kaplama faz yapısına etkisi incelendi.

Farklı elektrolitik çözeltiler içerisinde hazırlanan MAO prosesi sonucu elde edilen kaplamaların yüzeyinden alınan XRD sonuçları Şekil 20’ de verildi. E1 nolu elektrolitik çözelti içerisinde hazırlanan kaplamanın yüzey XRD sonuçları incelendiğinde; altlık malzeme olan zirkonyuma, m-ZrO₂ ve t-ZrO₂ fazlarına ait XRD pikleri tespit edildi. Elektrolitik solüsyon içerisindeki artan sodyum silikat miktarı ile beraber t-ZrO₂ fazına ait XRD piklerinin şiddetleri artışı Şekil 20’ de verilen XRD grafiğinde t-ZrO₂ fazına ait 30,35 derecedeki pikleri takip ederek görmek mümkündür. Bunun yanında elektrolitik içerisindeki artan sodyum silikat ile beraber altlık malzemeye ait Zr pikleri ve m-ZrO₂ piklerinin şiddetinin azaldığı ve E3 nolu çözeltide hazırlanan kaplamadan altlık malzemeye ait olan Zr ait XRD izlerinden sinyal alınamadığı görüldü. Sadece potasyum hidroksit içeren çözelti içerisinde hazırlanan kaplamanın yüzey XRD’ si incelendiğinde t-ZrO₂ fazına ait piklerin olmadığı, daha sonra çözelti içerisine katkılanırılan belirli oranlardaki sodyum silikat katkısı ile t-ZrO₂ fazının oluşmaya başladığı XRD sonuçlarından anlaşılmaktadır.

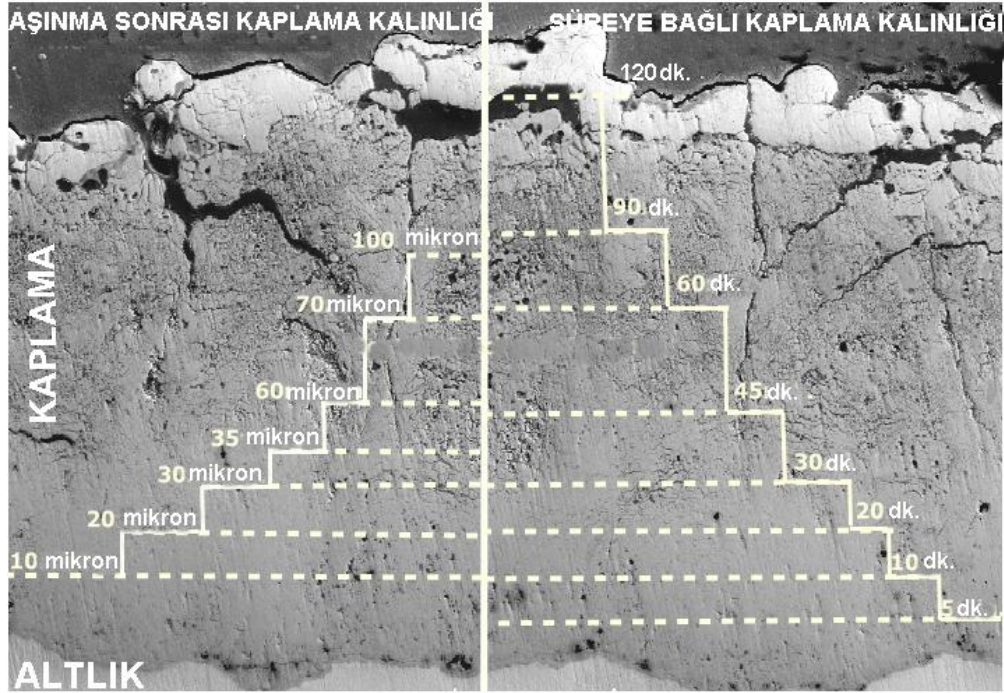


Şekil 20. Farklı elektrolitik solüsyon içerisinde oluşturulan kaplamaların yüzey XRD sonuçları.

E4 nolu elektrolitik çözeltide hazırlanan ve farklı kaplama sürelerine sahip olan kaplamaların yüzeyinden alınan XRD sonuçları Şekil 21’ de verildi. E4 nolu elektrolitik çözeltide farklı sürelerde hazırlanan kaplamaların yüzeylerinden alınan XRD sonuçlarına göre zirkonyum, m-ZrO₂ ve t-ZrO₂ fazlarına ait XRD pikleri tespit edildi. Zirkonyumuna ait piklerin altlık malzemeden kaynaklandığı düşünülmektedir. Kaplama kalınlığına bağlı olarak altlık malzemeden alınan sinyal zayıflamış ve 30 dakikalık kaplama süresinde altlık malzemeden alınan sinyal tamamen kaybolduğu tespit edildi. Artan kaplama süresine bağlı olarak t-ZrO₂ fazına ait olan XRD piklerine ait izlerin daha da şiddetlenirken bunun aksine; m-ZrO₂ fazına ait XRD piklerine ait izlerinde şiddetinin azaldığı görülmektedir.



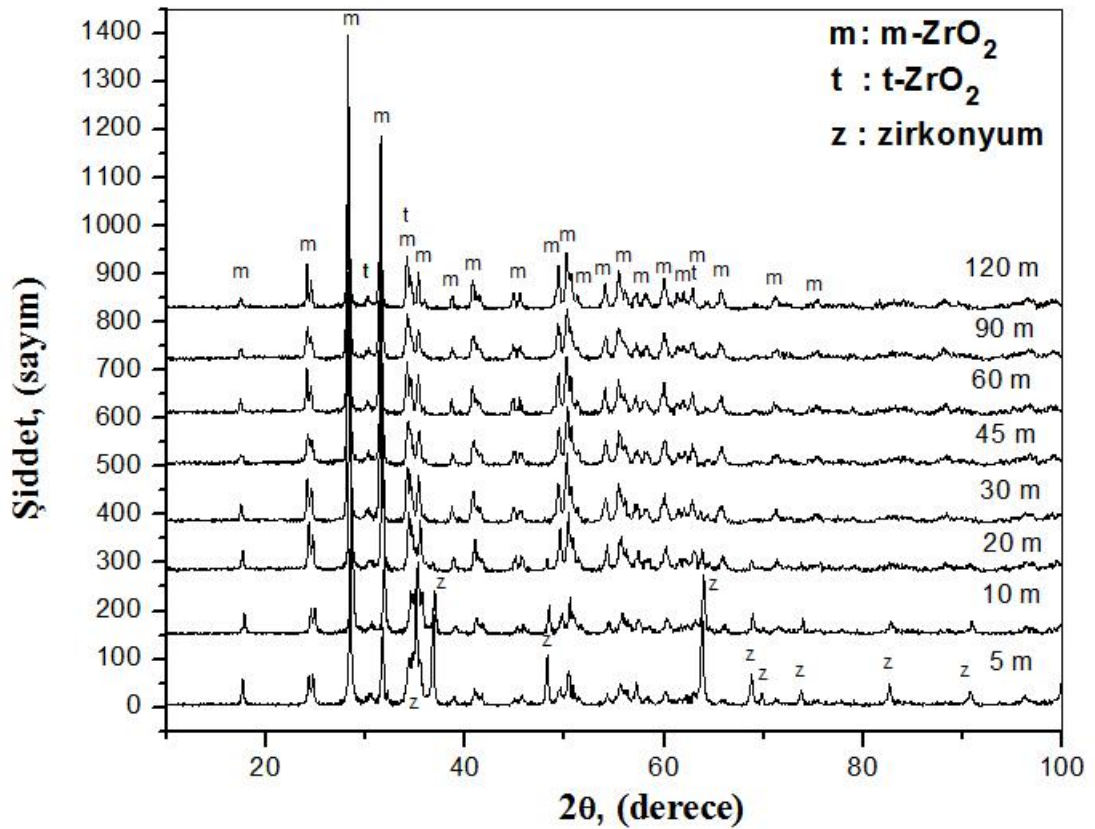
Şekil 21. E4 nolu elektrolitik çözelti içerisinde farklı proses sürelerinde elde edilen kaplamaların yüzeylerinden alınan XRD sonuçları.



Şekil 22. Süreye bağlı ve kazınarak XRD alınan numunenin kesit SEM profili.

Şekil 22' de E3 nolu elektrolitik solüsyon içerisinde 120 dakikalık proses süresinde hazırlanan kaplamanın kesit SEM görüntüsü verildi. Görüntü iki bölüme ayrıldı. Birinci kısım; kaplama süresine bağlı olarak kazanım kalınlığını, ikinci kısım ise;

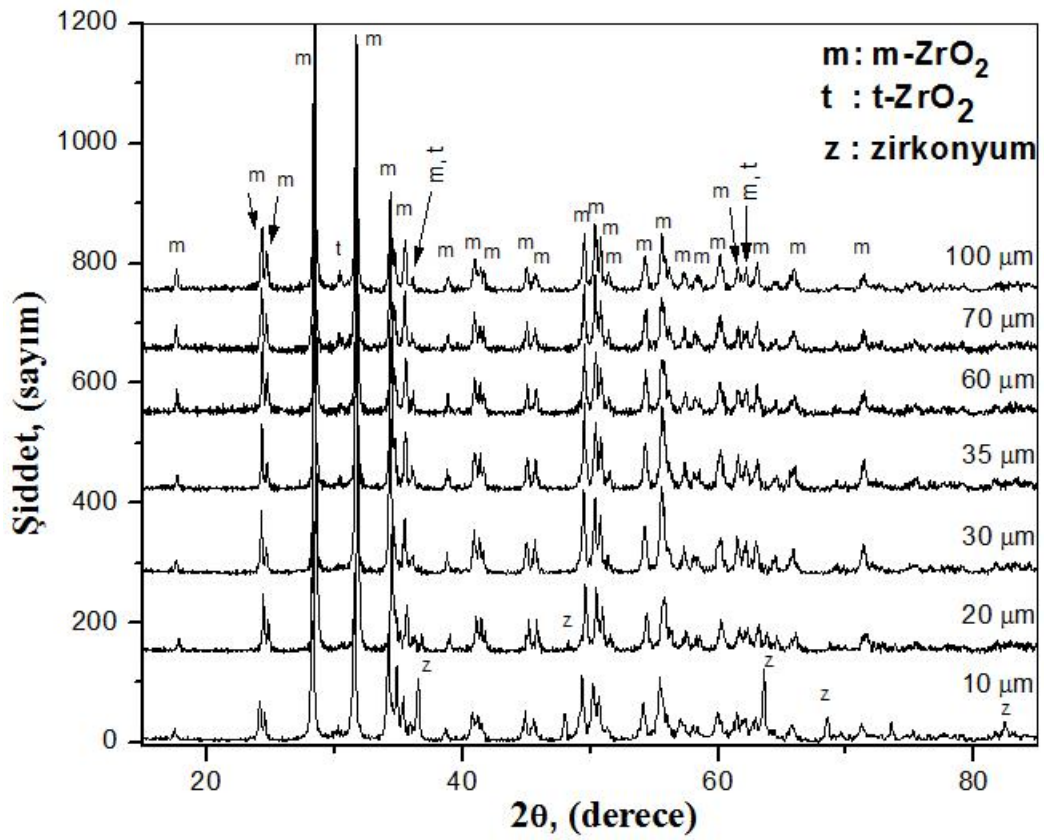
kademeli olarak kazınma sonunda kaplamanın hangi bölgesine gelindiğini gösterir. Kaplama süresine bağlı her adımda kaplama kazanımı Eddy girdap akımları cihazı ile ölçüldü ve Şekil 22’ de kaplama kazanımı kademeli olarak gösterilirken aynı zamanda her adımda yüzeyden XRD yapıldı. Son olarak 120 dakikalık MAO işlemi sonunda elde edilen oksit film uygun bulunan kaplama kalınlığı elde edilinceye kadar aşamalı kazındı ve bu Eddy girdap akımları cihazı yardımıyla ölçüldü. Her aşındırma sonunda elde edilen kaplama yüzeyinden XRD yapıldı.



Şekil 23. E3 nolu elektrolitik çözelti içerisinde farklı proses sürelerinde elde edilen kaplamaların yüzeylerinden alınan XRD sonuçları.

Şekil 23’ de E3 nolu elektrolitik solüsyon içerisinde farklı sürelerde hazırlanmış kaplamaların yüzey XRD sonuçları verildi. E3 nolu elektrolitik çözelti içerisinde farklı sürelerde hazırlanan kaplamanın yüzey XRD incelendiğinde; altlık malzeme olan zirkonyuma, m-ZrO₂ ve t-ZrO₂ fazlarına ait XRD pikleri tespit edilirken, kaplama süresindeki artışa bağlı olarak altlık zirkonyumdan alınan pik sinyalleri zayıflamış ve 30 dakikalık kaplama süresinden sonra altlıktan sinyal tespit edilemedi. m-ZrO₂ ve t-ZrO₂ fazlarına ait bazı piklerin şiddetlerinde azalma olurken bazılarında artma olduğu belirlendi.

Şekil 24’ de E3 nolu elektrolitik solüsyon içerisinde toplamda 120 dakika proses süresine tabi tutulmuş ve kademeli olarak kazınmış kaplamanın yüzeyinde alınan XRD sonuçları verildi. Kademeli kazıma işlemi sırasında kazıma mesafeleri süreye bağlı olarak elde edilen kaplamaların mesafeleri göz önünde tutularak yapıldı. Kademeli aşındırma sonrası tüm yüzeylerden m-ZrO₂ ve t-ZrO₂ fazlarına ait XRD pikleri tespit edilirken, kaplama kalınlığının azalması ile beraber ilk olarak 20 µm’ da altlık metalden gelen zirkonyuma ait pikler tespit edilmiştir. m-ZrO₂ fazına ait bazı açılardaki (17°, 24°) piklerinin sinyallerinin zayıfladığı belirlendi.

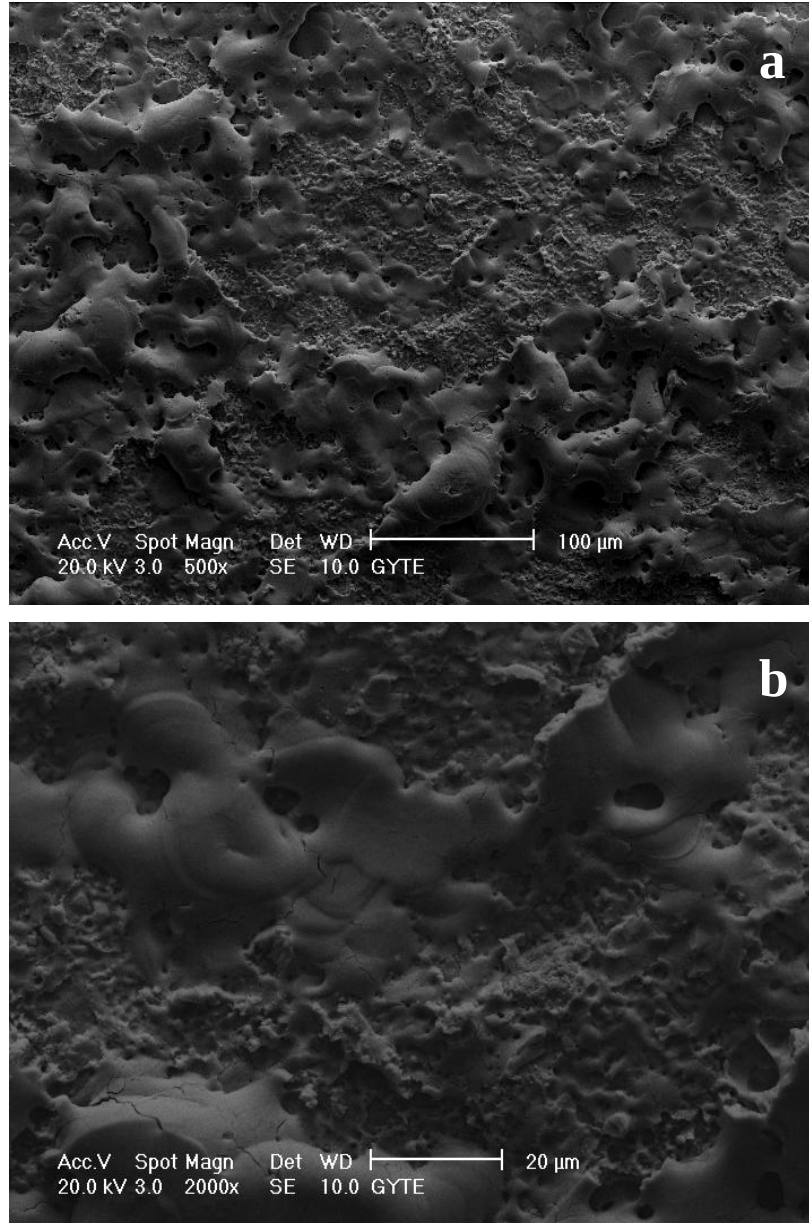


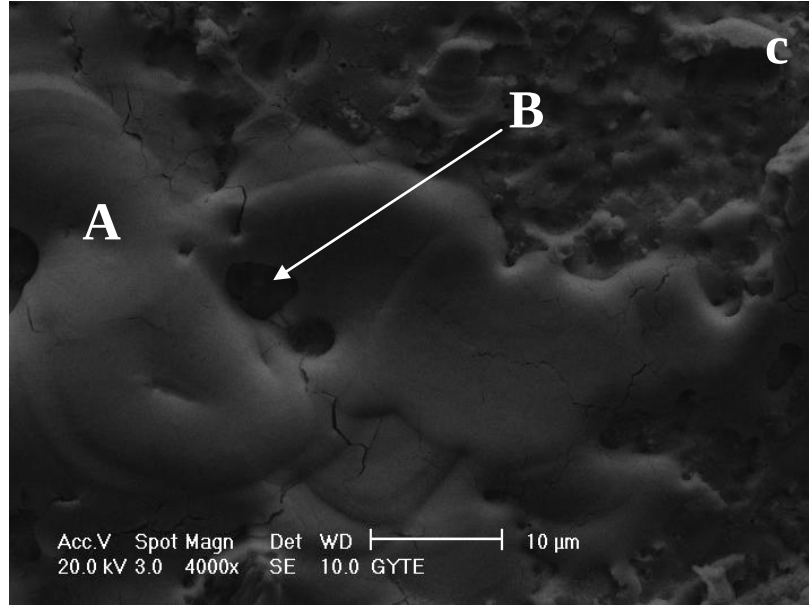
Şekil 24. E3 nolu elektrolitik çözelti içerisinde 120 dakika kaplama süresi sonunda hazırlanan numunenin kademeli olarak kazınarak alınan XRD sonuçları.

6.4 Yüzey SEM

Elektrolitik solüsyon içerisine katkılanırılan sodyum silikat miktarındaki değışimin ve proses süresi değışiminin kaplamanın yüzey morfolojisine etkisini incelemek için SEM kullanıldı.

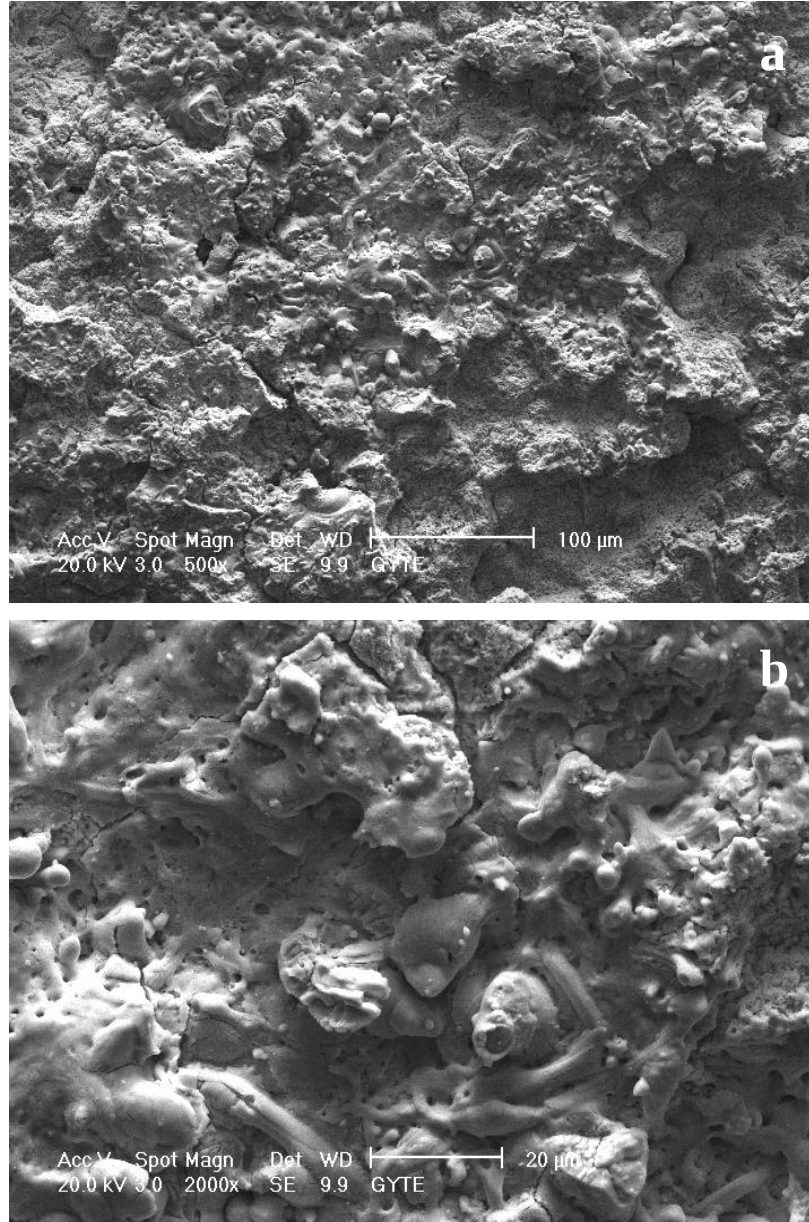
E1 nolu elektrolitik çözelti içerisinde hazırlanan kaplamaya ait yüzey SEM görüntüsü Şekil 25’ de, elektrolitik solüsyona artan miktarda katkılanırılan sodyum silikat miktarına bağılı olarak hazırlanan kaplamaların yüzey SEM görüntüleri Şekil 25-31’ de verildi.





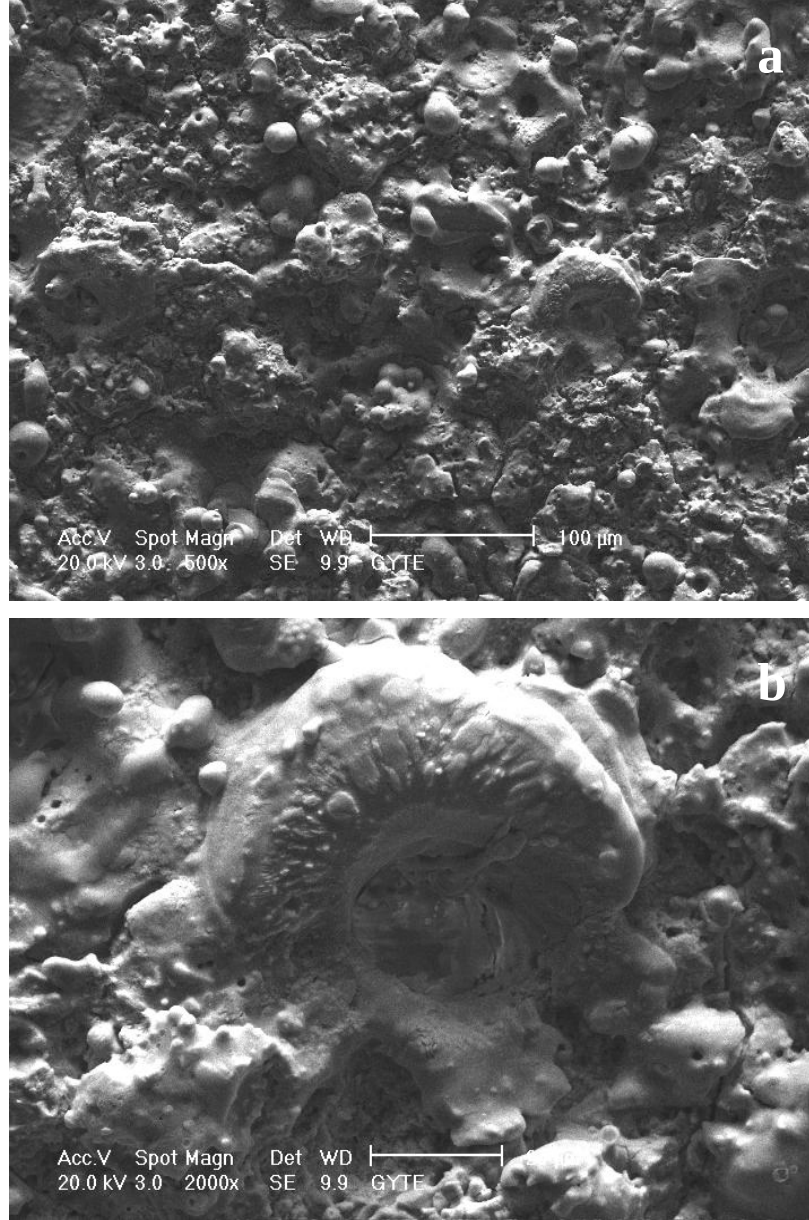
Şekil 25. E1 elektrolitik solüsyonundahazırlanan kaplamaya ait yüzey SEM görüntüleri a) 500X, b) 2000X ve c) 4000X büyütmelerde.

Şekil 25’de E1 elektrolitik solüsyonunda hazırlanan kaplamaya ait 500X, 2000X ve 4000X büyütmelerde yüzey SEM görüntüleri verildi. Şekil 25(c) ‘A’; yüzeyi göreceli olarak pürüzsüz ve ergimiş malzemenin hızlı katılaşarak yüzeye sıvanması şeklinde görülmektedir. ‘B’ kaplama yüzeyinde gelişi güzel şekilde dağılmış, irili ufaklık noktacık şeklinde ve etrafı pürüzsüz ve yüzeye sıvanmış şekilde malzeme ile çevrilmiş kanallar göstermektedir. G. Sundarajan ve arkadaşlarının yaptığı çalışmalarda bu yapıya deşarj kanalı adı vermişlerdir [10]. Deşarj kanallarının ve bunların çevresinde oluşan yapının yüzeye homojen şekilde dağılmadığı ve yer yer sürekliliğini kaybettiği görülmektedir. Dikkat çeken diğer bir ayrıntı ise; deşarj kanalları ve bunların çevresindeki ergimiş ve hızlı katılaşmış malzemenin yüzeyinde mevcut çatlaklardır.



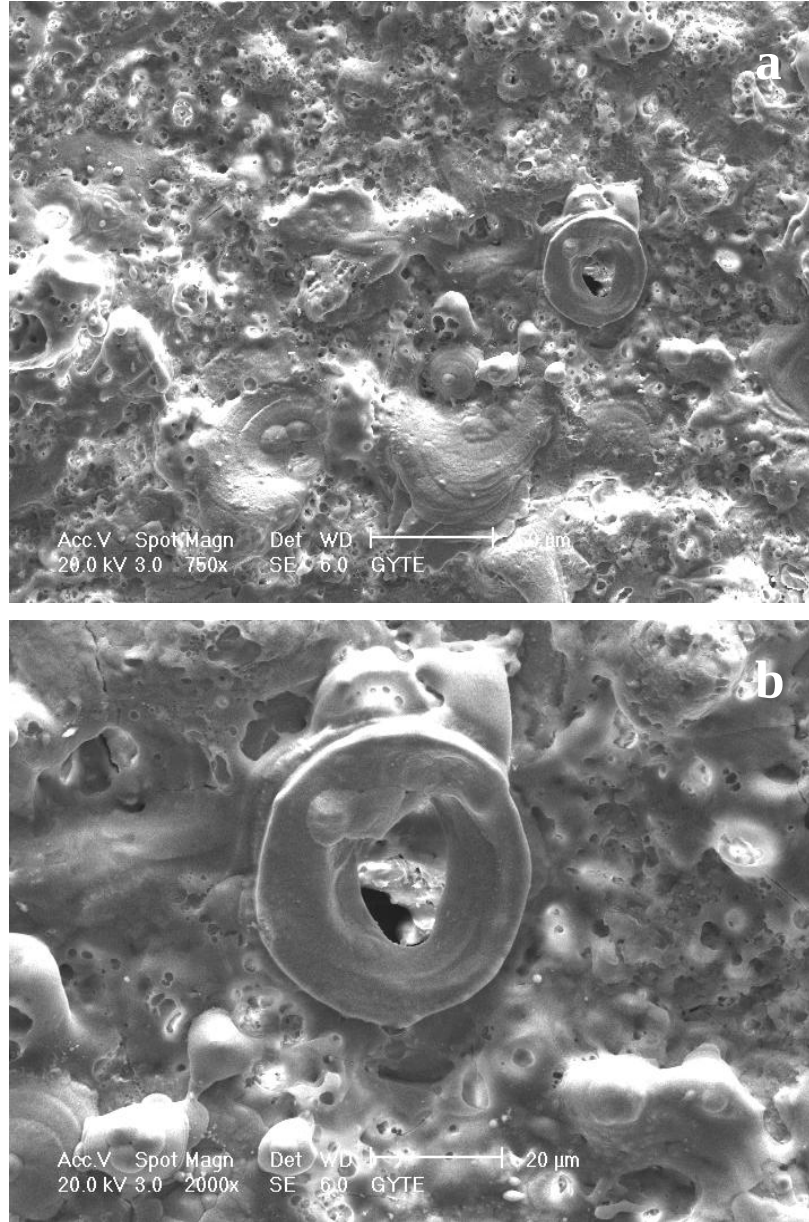
Şekil 26. E2 elektrolitik solüsyonunda yapılan kaplamaya ait yüzey SEM görüntüleri
a) 500X ve b) 2000X büyütmelede.

E2 elektrolitik solüsyonunda yapılan kaplamaya ait 500X ve 2000X büyütmelede yüzey SEM görüntüleri Şekil 26’da verildi. Şekil 25’de verilen yüzey SEM görüntüleri E1 elektrolitik solüsyonunda hazırlanan kaplamaya göre oldukça farklı bir yüzey morfolojisi sergilemektedir. Yüzey kabalaştığı süngerimsi bir yapının oluştuğu görülmekte ve dolayısıyla yüzey pürüzlülüğünün arttığı anlaşılmaktadır. Ayrıca kaplama yüzeyinde mikro çatlaklıkların bulunduğu ve yer yer makro çatlaklıklarda görülmektedir. Kısım de olsa dökülmelerin olduğu ve bu da kaba görümlü bir yüzey olmasına neden olmaktadır.



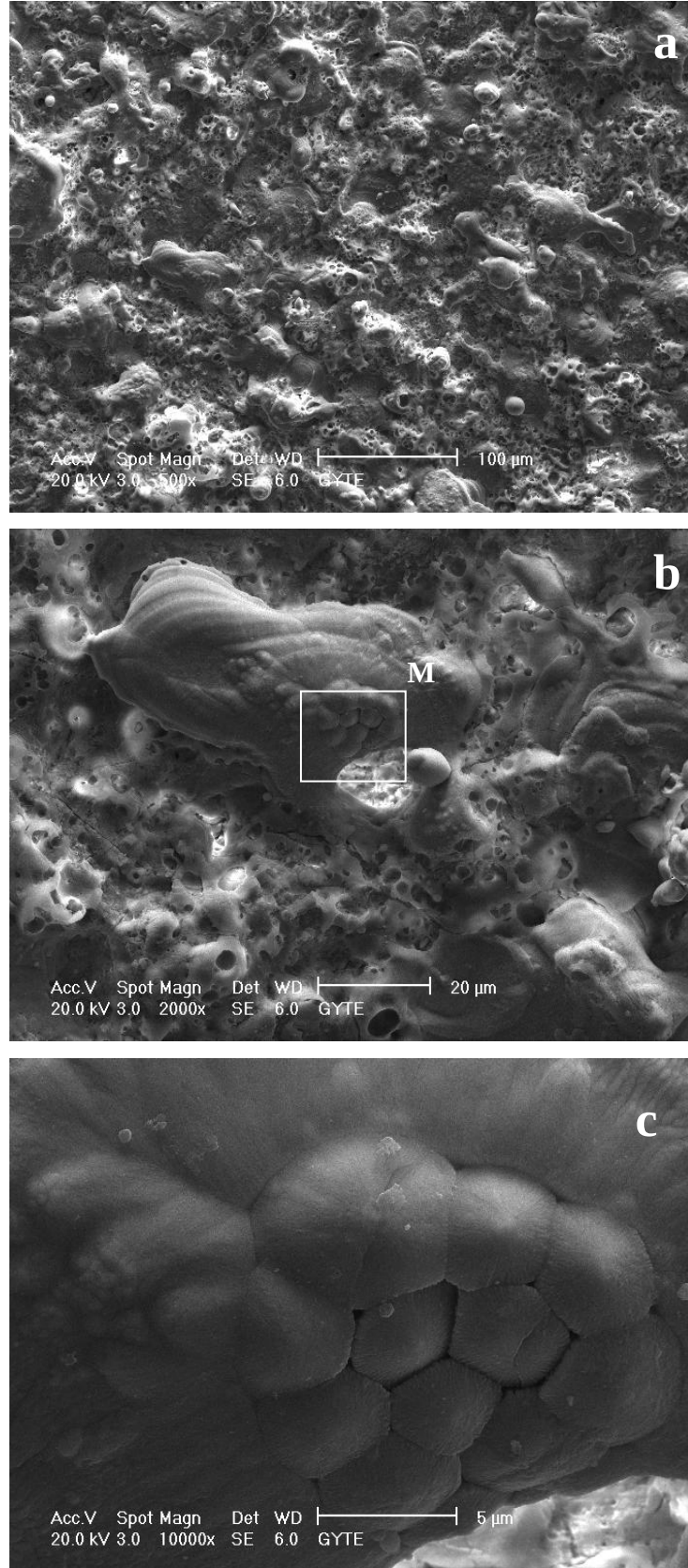
Şekil 27. E3 elektrolitik solüsyonunda hazırlanan kaplamaya ait yüzey SEM görüntüleri a) 500X ve b) 2000X büyütmelede.

Şekil 27’de E3 elektrolitik solüsyonunda hazırlanan kaplamaya ait 500X ve 2000X büyütmelede yüzey SEM görüntüleri verildi. Literatürdeki çalışmalarda sıkça bahsedilen; deşarj kanalları çevresinde kratere benzer yapılar oluşmuş. Bu yapıların çevresinde; yüzeyi göreceli olarak pürüzsüz ve ergimiş malzemenin hızlı katılaşarak yüzeye sıvanması şeklinde büyük kaba yapılar oluşurken, yapıda mikro çatlaklar ile beraber yer yer makro çatlaklar görülmektedir.



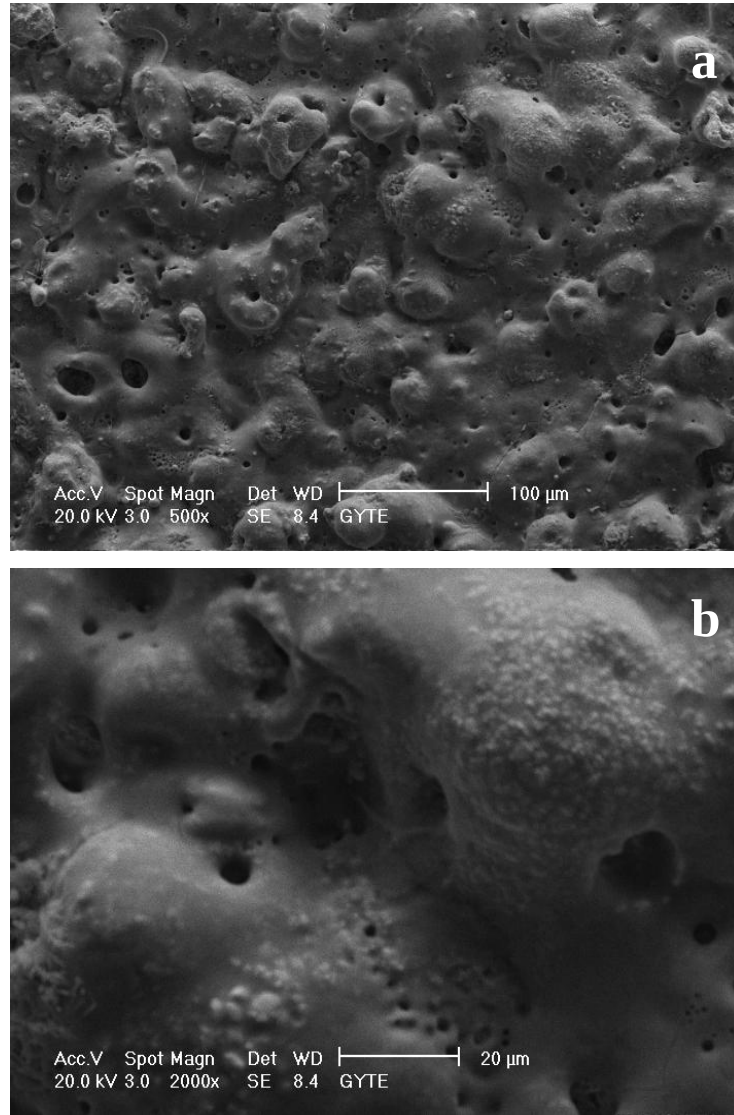
Şekil 28. E4 elektrolitik solüsyonunda hazırlanan kaplamaya ait yüzey SEM görüntüleri a) 500X ve b) 2000X büyütmelede.

E4 elektrolitik solüsyonunda hazırlanan kaplamaya ait 500X ve 2000X büyütmelede yüzey SEM görüntüleri Şekil 28’de verildi. Yüzeydeki kabalığın göreceli olarak kısmen düştüğü görülürken, deşarj kanalları çevresinde krater yapısı oluşumları daha da artmış yüzeye daha çok sıvanarak yüzeydeki kaba yapıyı düşürmüşlerdir. Deşarj kanallarının homojen bir dağılım sergilediği söylenememektedir. Bununla beraber deşarj kanallarının ve bu kanalların çevreleyen krater yapının olmadığı kısımlarda çok sayıda ince poroziteye sahip süngerimsi yapılar görülmektedir.



Şekil 29. E5 elektrolitik solüsyonunda hazırlanan kaplamaya ait yüzey SEM görüntüleri a) 500X, b) 2000X ve c) 10000X büyütmelerde.

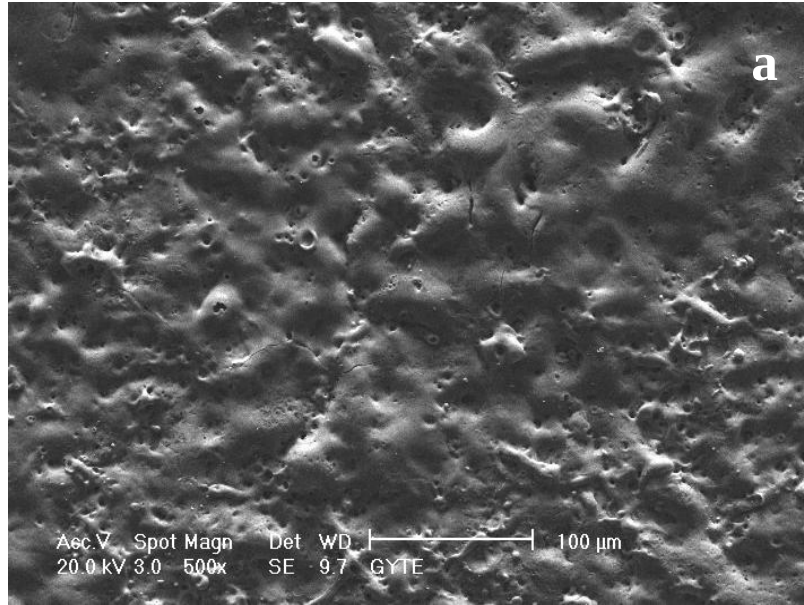
E5 elektrolitik solüsyonunda hazırlanan kaplamaya ait 500X, 2000X ve 1000X büyütmelerdeki yüzey SEM görüntüleri Şekil 29'da verildi. Deşarj kanalları çevresinde oluşan hızlı katılaşmış ve sıvanmış malzemenin oluşturduğu krater yapıların sayısı daha da artmış ve yüzeye daha iyi yayılmışlardır. Bu ergimiş yapıya benzer bölgelerin dışında mevcut olan porozlu süngerimsi yapıdaki porozitelerin çaplarının daha arttığı görülürken, kraterlerin çevresindeki yüzeyi göreceli olarak pürüzsüz ve ergimiş malzemenin bulunduğu bölgelerin artması yüzey kabalığını düşürmüş ve bu bölge dışında oluşan porozlu süngerimsi yapının yüzeyi kabalaştırdığı düşünülmektedir. Tüm numune yüzeyinde çatlaklar mevcuttur. Şekil 29b' 'M' ile gösterilen bölgenin daha yüksek büyütmelerde görüntüsü Şekil 29c' de verildi. Şekil 29c' de; deşarj kanalı ağzında bir görüntüdür ve burada eş eksenli şekilde kümeleşmiş rastgele yönlenmiş taneler tespit edildi.

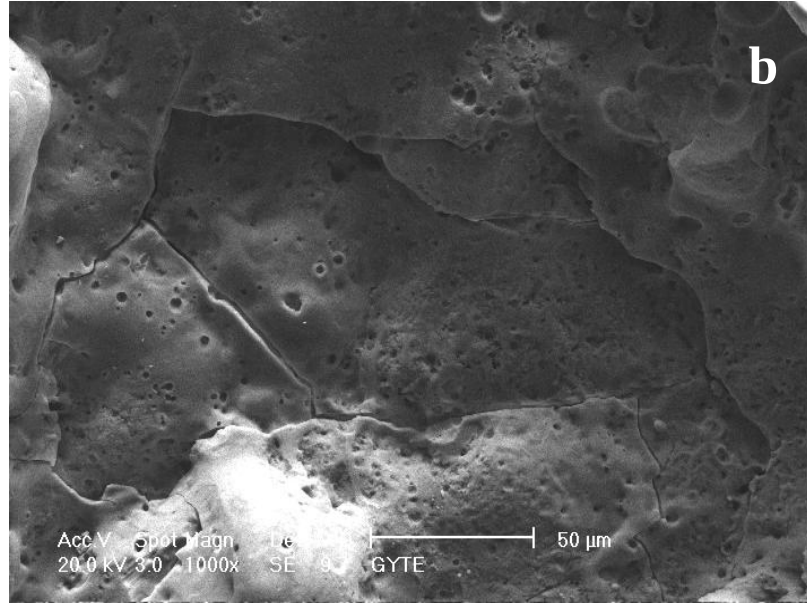


Şekil 30. E6 elektrolitik solüsyonunda hazırlanan kaplamaya ait yüzey SEM görüntüleri a) 500X ve b) 2000X büyütmelerde.

E6 elektrolitik solüsyonunda hazırlanan kaplamaya ait 500X ve 2000X büyütmelerdeki yüzey SEM görüntüleri Şekil 30'da verildi. Yapının tümüne irili ufaklı şekilde homojen dağılan gözenekli küresel veya yarı küresele benzer yapılar görülmekte olup bu yapıların deşarj kanallarına ait olduğu literatür çalışmalarında da sıklıkla belirtilmektedir [10, 12, 51, 76-77]. Çözelti içerisine katkılanırılan sodyum silikat miktarındaki artış ile beraber yüzeyin büyük bir kısmının yüzeye sıvanmış bir yapının olduğu görülmüş fakat bu sıvanmış yapının kaplama ait bazı bölgelerinde dökülmesi de dikkate değer bir gelişmedir. Kaplama yüzeyine hakim olan iyi sıvanmış yapının yüzey kabalığını düşürür etkisi olmasına rağmen kısmı dökülmeler yüzey kabalığını arttırıcı etken olduğu düşünülmektedir.

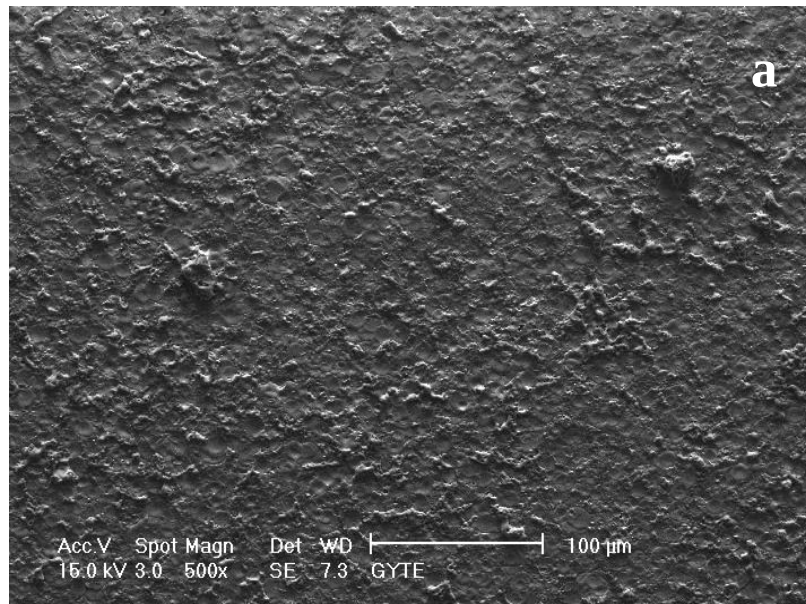
Şekil 31'de E7 elektrolitik solüsyonda hazırlana kaplamaya ait 500X ve 1000X büyütmelerde yüzey SEM görüntüleri verildi. Elektrolitik solüsyon içerisine katkılanırılan sodyum silikat miktarındaki artış ile beraber camsı benzeri yapı yüzeye daha iyi sıvanmış ve tüm yüzeyi kaplarken, yüzeyde bulunan deşarj kanallarının çapı oldukça küçülmüş ve yüzeye homojen şekilde dağıldı. Bu sıvanmış yapı yüzeyinde makro çatlaklar bulunmaktadır. Sıvanmış yapının olduğu veya iyi sıvanamadığı kısımlarda mevcuttur. Bu kısımlarda dökülmeler gerçekleşmiş ve yapının büyük bir kısmında bu dökülmeler etkili olurken, elektrolitik çözelti içerisine katkılanırılan sodyum silikat miktarındaki artış ile beraber yüzeyin dalgalı bir hal aldığı ve yüzeyin kabalaştığı tespit edildi.

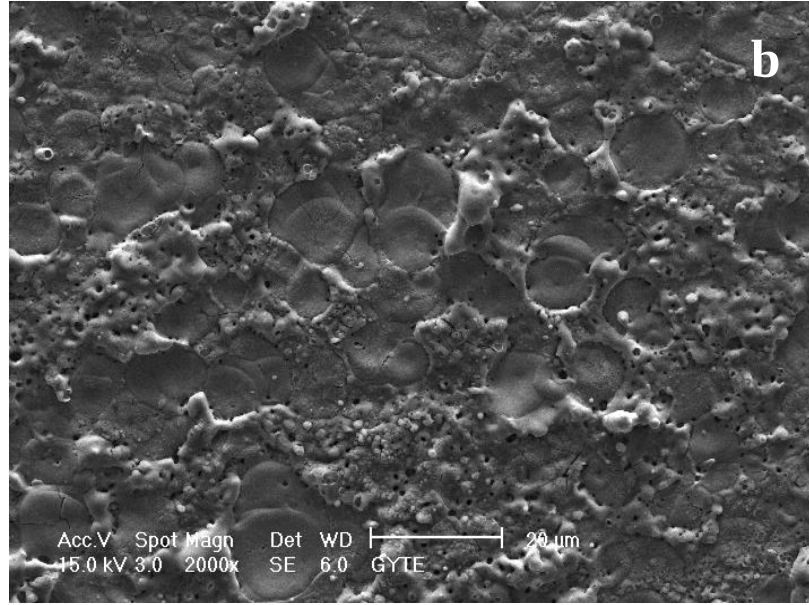




Şekil 31. E7 elektrolitik solüsyonda yapılan kaplamaya ait yüzey SEM görüntüleri a) 500X ve b) 1000X büyütmelerde.

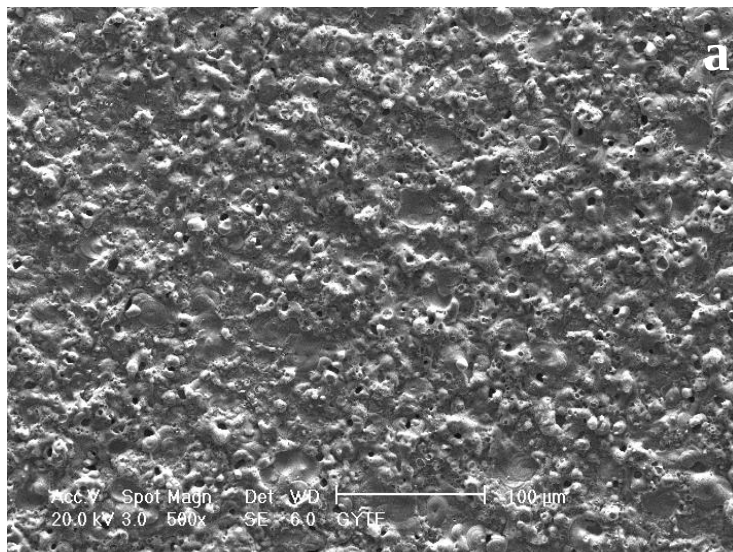
E4 elektrolitik solüsyonunda 5 dakika kaplama prosesi sonunda elde edilen kaplamaya ait 500X ve 2000X büyütmelerde yüzey SEM görüntüleri Şekil 32’de verildi. 5 dakika süre ile kaplanan numunenin yüzeyi göreceli olarak pürüzsüz ve ergimiş malzemenin yüzeye sıvanması şeklinde görülmektedir. Deşarj kanallarının sahip olduğu yüzeye açılan gözenekler yüzeye homojen ve baskın şekilde dağılmıştır. Deşarj kanalları çevresinde yüzeye sıvanmış bir yapı mevcut iken bu sıvanmış yapının dışında daha çok gözenekli bir yapı mevcuttur ve kaplama yüzeyine makro çatlaklar dağınık durumdadır.

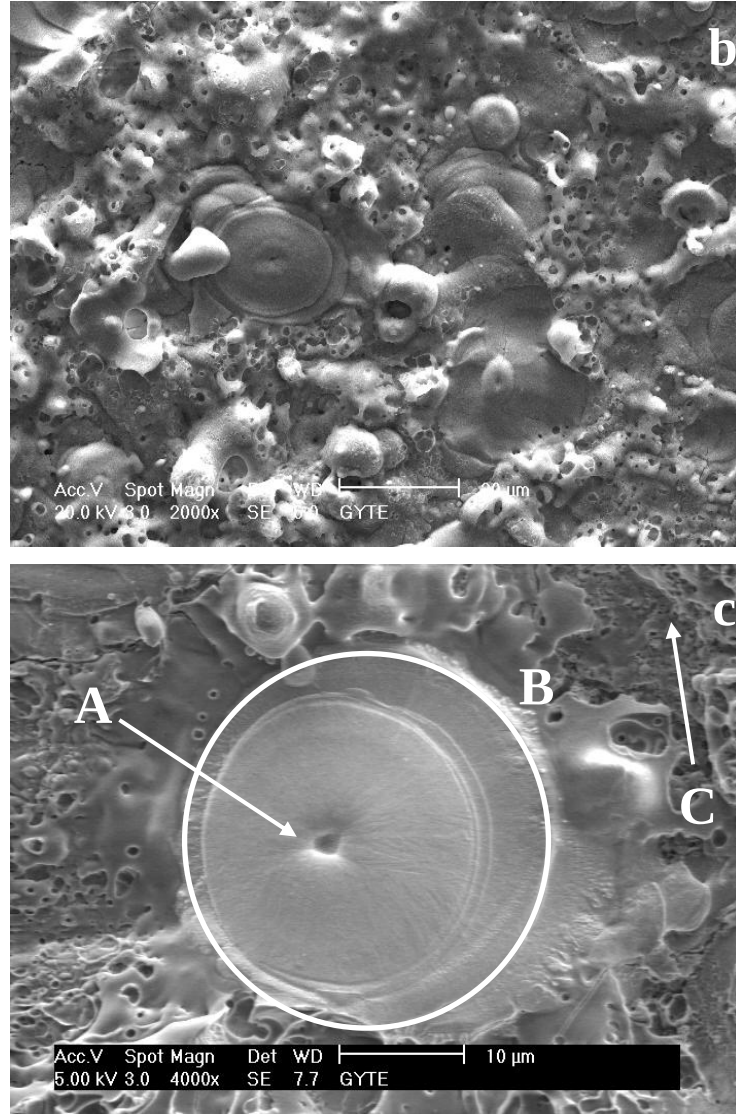




Şekil 32. E4 elektrolitik solüsyonunda 5 dakika kaplama prosesi sonunda elde edilen kaplamaya ait yüzey SEM görüntüleri a) 500X ve b) 2000X büyütme ölçeklerinde.

Şekil 33’de E4 elektrolitik solüsyonunda 15 dakika kaplama prosesi sonunda elde edilen kaplamaya ait 500X, 2000X ve 4000X büyütme ölçeklerinde yüzey SEM görüntüleri verildi. Yapıda bulunan deşarj kanallarından kaynaklandığı düşünülen küresel yapıların boyutlarında önemli artış olur iken sayılarında azalma olduğu ve bu deşarj kanalları yüzeye homojen bir şekilde dağıldığı tespit edildi. Diğer önemli bir tespit ise; deşarj kanalları çevresinde oluşan sıvanmış yapının azaldığı ve yerini bol gözenekli süngerimsi yapıya bıraktığıdır. Yapıya hakim olmaya başlayan gözenekli süngerimsi yapı yüzey kabalığını arttırmaya eğilim sergilemeye sebep olmaktadır.

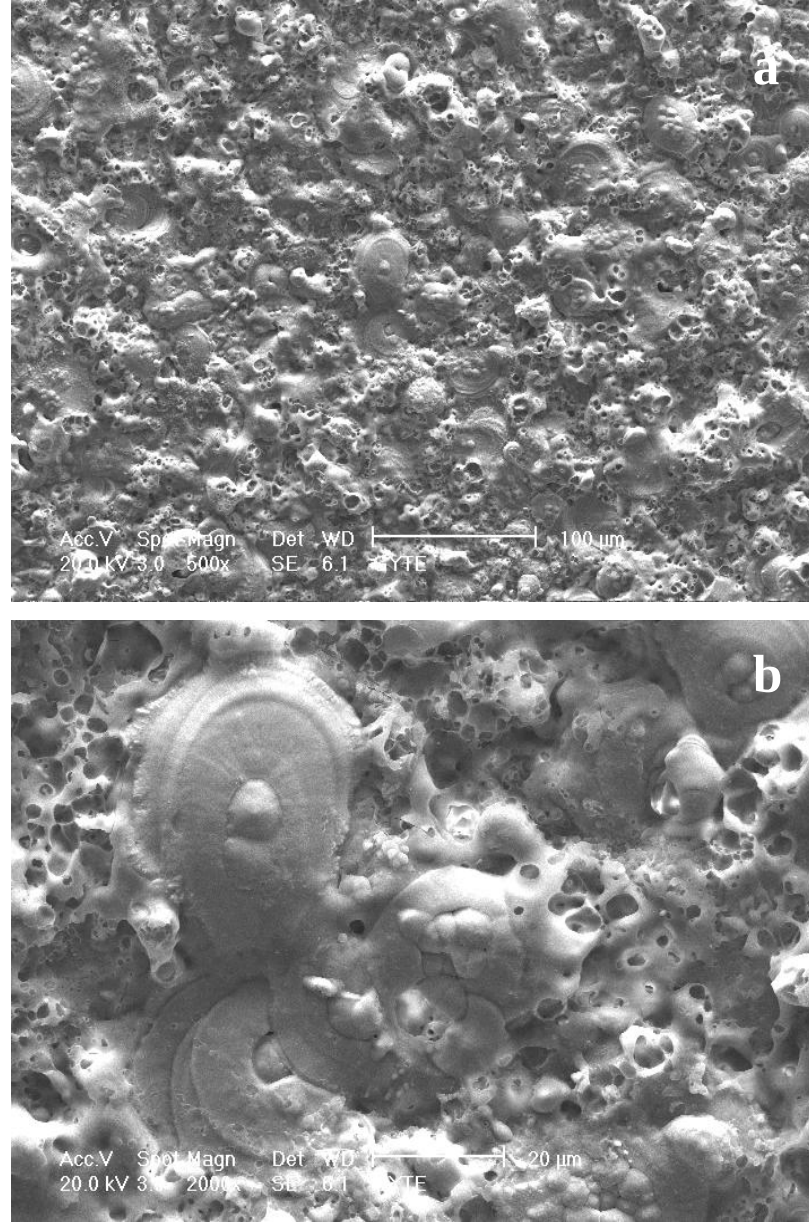




Şekil 33. E4 elektrolitik solüsyonunda 15 dakika kaplama prosesi sonunda elde edilen kaplamaya ait yüzey SEM görüntüleri a) 500X, b) 2000X ve c) 4000X büyütmelerde.

Şekil 33c’ de deşarj kanalı üzerinden alınmış bir görüntü verildi. ‘A’ deşarj kanalı ağzını, ‘B’ krateri, ‘C’ süngerimsi yapıyı göstermektedir. ‘A’ ve ‘B’ ile gösterilen yapının tümü pancake (pancake) olarak isimlendirilmiş ve benzer yapılar literatürde de rapor edilmiştir [10, 51].

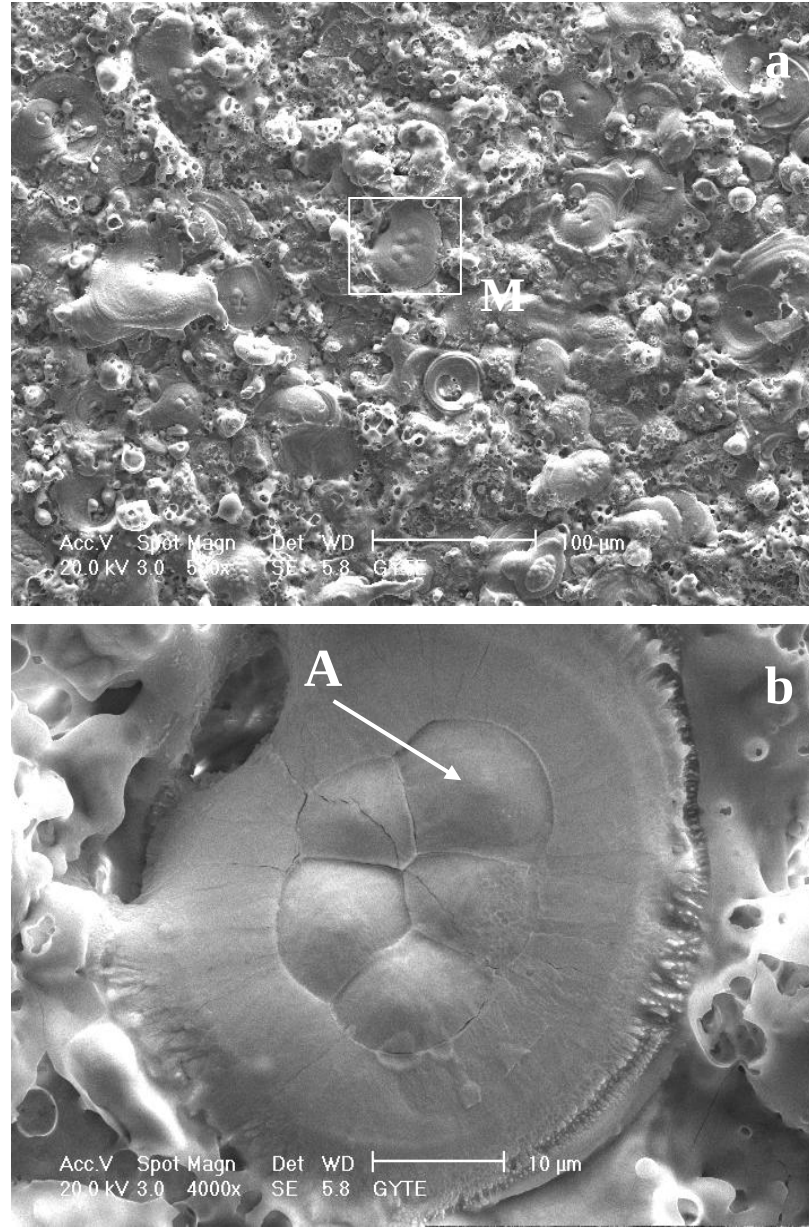
Şekil 34’de E4 elektrolitik solüsyonunda 30 dakika kaplama prosesi sonunda elde edilen kaplamaya ait 500X ve 2000X büyütmelerde yüzey SEM görüntüleri verildi. Artan kaplama süresine bağlı olarak gözenekli süngerimsi yapının kaplama yüzeyine dağılımı artmış ve bu yapı giderek artan yüzeydeki yapının çoğunu oluşturur. Bu gözeneklerin çaplarında da göreceli olarak artış görüldü.



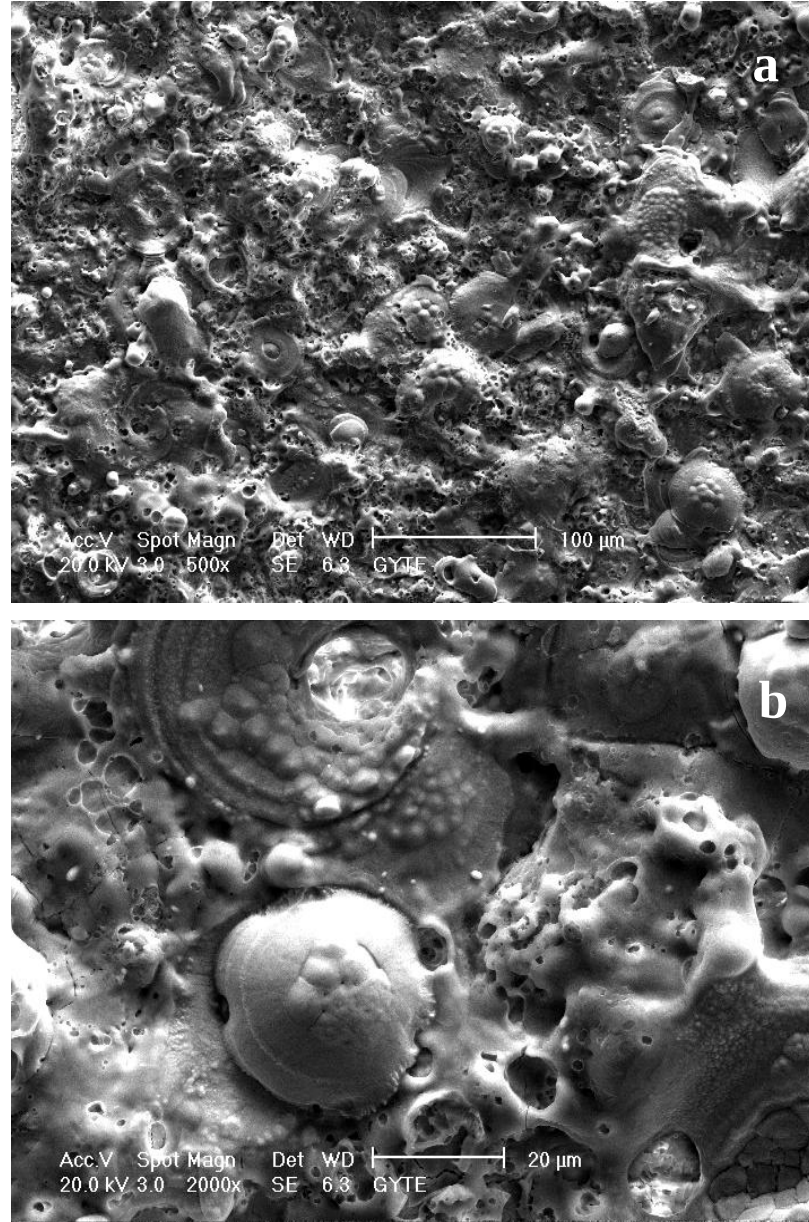
Şekil 34. E4 elektrolitik solüsyonunda 30 dakika kaplama prosesi sonunda elde edilen kaplamaya ait yüzey SEM görüntüleri a) 500X ve b) 2000X büyütmelerde.

Şekil 35’de E4 elektrolitik solüsyonunda 45 dakika kaplama prosesi sonunda elde edilen kaplamaya ait 500X ve 2000X büyütmelerde yüzey SEM görüntüleri verildi. Gözenekli süngerimsi yapının yüzeydeki dağılım ve hakimiyeti artmıştır. Süngerimsi yapının gözenekli yapısı biraz daha artmış ve yüzey daha kaba bir görünümüne sahip olduğu tespit edildi. Şekil 35a’da ‘M’ ile gösterilen yapı büyütülmüş olarak Şekil 35b’ de gösterildi. MAO prosesi esnasında yüzeyde oluşan ‘pankek’ benzeri yapılar dışında daha kompleks yapılarda görülmektedir. Şekil 35b’ de ‘A’ ; pankek yapısının

merkezinde eş eksenli taneler toplandığı ve bu yapıların yüzeyleri oldukça pürüzsüz olmasına rağmen iri çatlaklara sahip olduğu görüldü.



Şekil 35. E4 elektrolitik solüsyonunda 45 dakika kaplama prosesi sonunda elde edilen kaplamaya ait yüzey SEM görüntüleri a) 500X ve b) 2000X büyütmelemlerde.

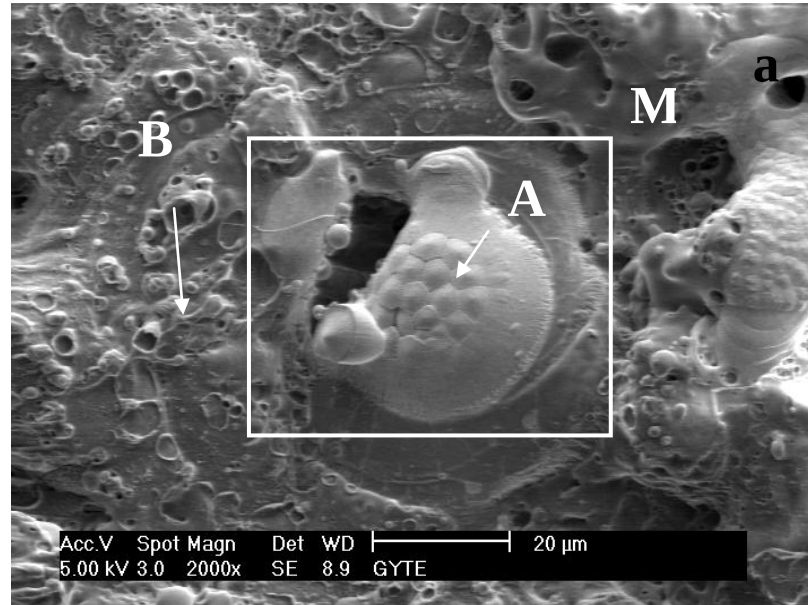


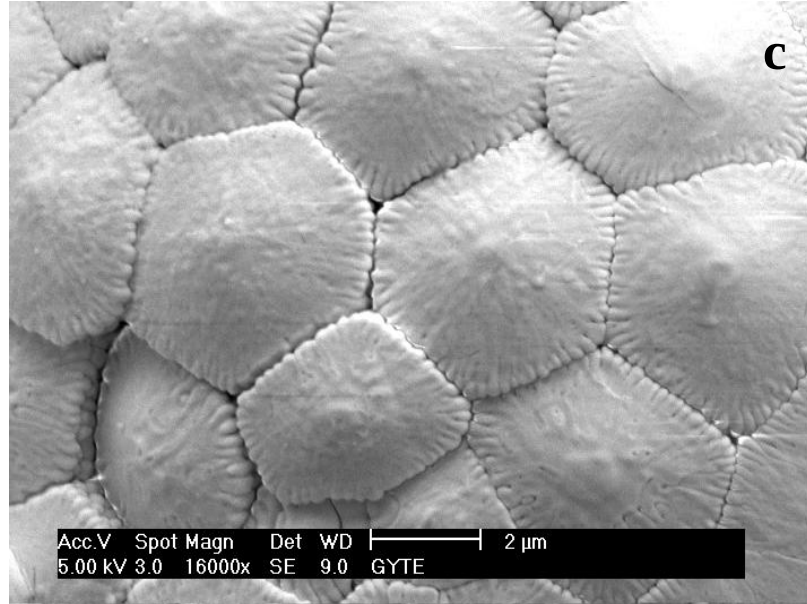
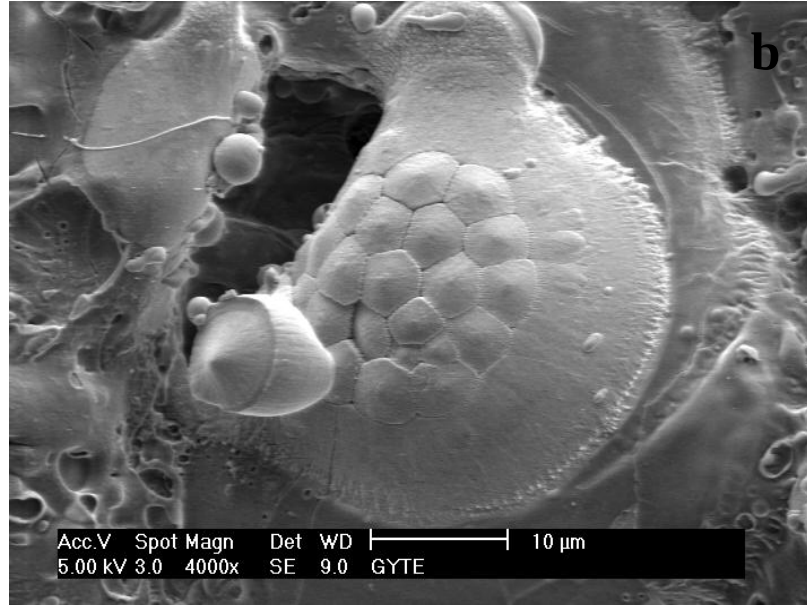
Şekil 36. E4 elektrolitik solüsyonunda 60 dakika kaplama prosesi sonunda elde edilen kaplamaya ait yüzey SEM görüntüleri a) 500X ve b) 2000X büyütme ölçeklerinde.

E4 elektrolitik solüsyonunda 60 dakika kaplama prosesi sonunda elde edilen kaplamaya ait 500X ve 2000X büyütme ölçeklerinde yüzey SEM görüntüleri Şekil 36’da verildi. 60 dakika kaplama prosesi sonunda elde edilen kaplamaların yüzey morfolojisi 45 dakika kaplama süresi sonunda elde edilen yüzey morfolojisine benzeyen bir yapı sahiptir. Yüzeyde baskın olan gözenekli süngerimsi yapı 60 dakika proses süresinde yüzeyde mevcudiyetini devam ettirmektedir. 45 dakika ile 60 dakika proses sürelerinde elde edilen kaplamaların yüzey kalınlıkları arasında çok büyük değişiklikler görülmemektedir. Yüzey gözenekli ve pürüzlü bir yapıya sahip

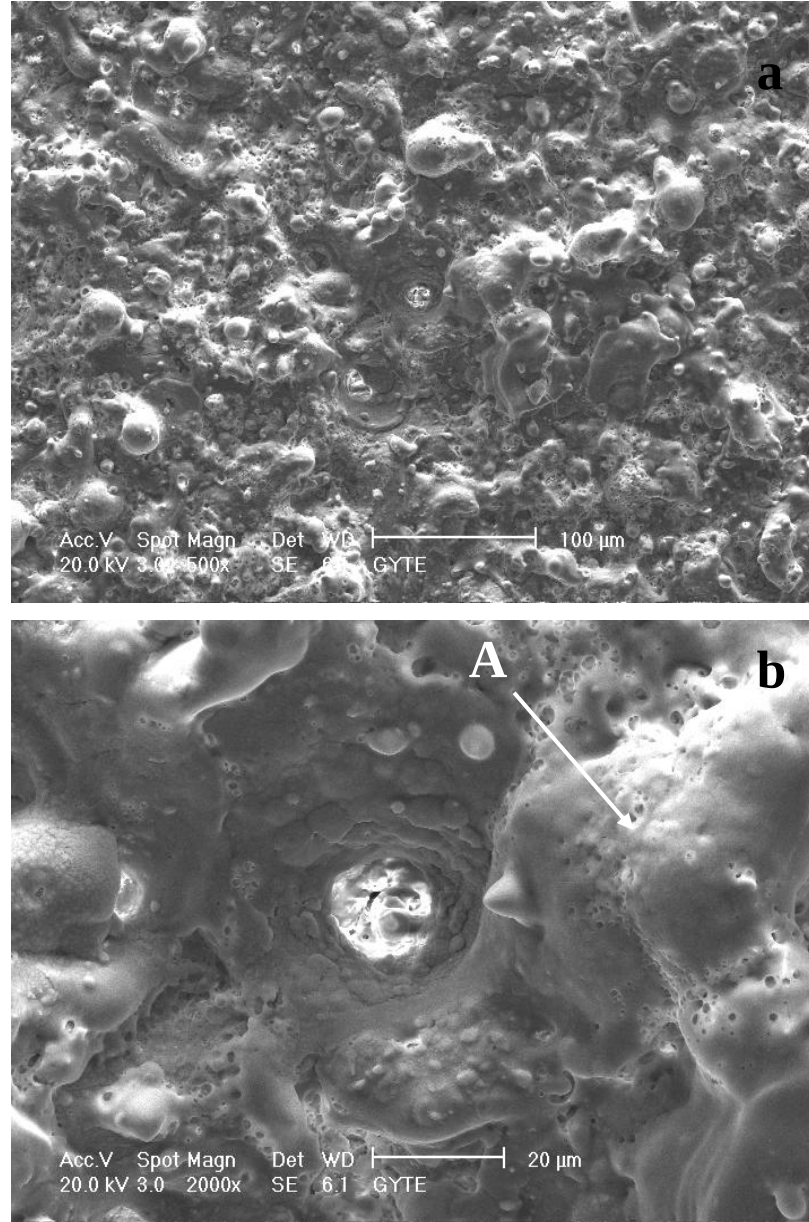
olup yüzeydeki çatlaklıkların varlığı 60 dakika proses süresi sonunda elde edilen kaplamalarda devamlılık göstermektedir.

Şekil 37' de E4 nolu elektrolitik solüsyon içerisinde 60 dakika proses süresinde hazırlanan kaplamaya ait görüntüler verildi. Şekil 37a' da gösterilen 'M' bölgesine ait yapının 4000X büyütmesi Şekil37b' de, 16000X büyütmesi Şekil37c' de verildi. Şekil 37a' da 'A' ile gösterilen bölge; deşarj kanalı ağzında eş eksenli şekilde kümeleşmiş rastgele yönlenmiş tanelerden oluşmakta ve bu yapıların yüzeyleri oldukça pürüzsüz bir görünüme sahiptirler. Şekil 37a'da 'B' ile gösterilen deşarj kanalı çevresinde süngerimsi görünümlü porozlu, gözenekli ve kaba bir yapı görülmektedir.



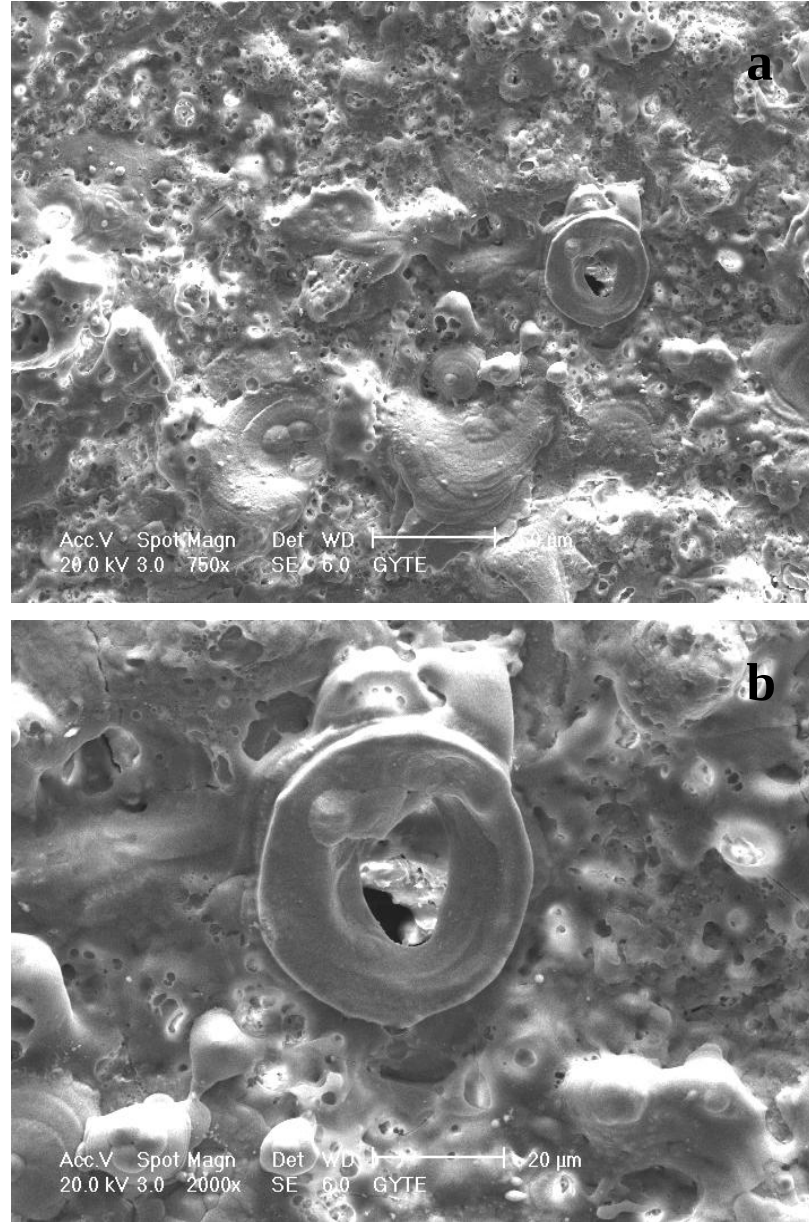


Şekil 37. E4 elektrolitik solüsyonunda 60 dakika kaplama prosesi sonunda elde edilen kaplamaya ait yüzey SEM görüntüleri a) 2000X, b) 4000X ve c) 16000X büyütmelerde.



Şekil 38. E4 elektrolitik solüsyonunda 90 dakika kaplama prosesi sonunda elde edilen kaplamaya ait yüzey SEM görüntüleri a) 500X ve b) 2000X büyütmelerde.

Şekil 38’de E4 elektrolitik solüsyonunda 90 dakika kaplama prosesi sonunda elde edilen kaplamaya ait 500X ve 2000X büyütmelerde alınan yüzey SEM görüntüleri verildi. Kaplama prosesi sonunda elde edilen kaplamaların yüzeyindeki deşarj kanalları sayısında azalma olduğu ve bu sayısal azalmanın yanında deşarj kanallarının çaplarında artış olduğu tespit edildi. Yüzey morfolojisinin gözenekli süngerimsi yapı, deşarj kanalları ve kanallar çevresinde bulunan küresel veya yarı küresel gözenekli şekiller oluşturmaktadır. Şekil 38b’de ‘A’ ile gösterilen bölge süngerimsi yapıyı temsil etmektedir ve oldukça gözenekli kaba bir yüzeye sahiptir. Bunların yanında kaplama yüzeyinde makro çatlaklıkların olduğu görülmektedir.

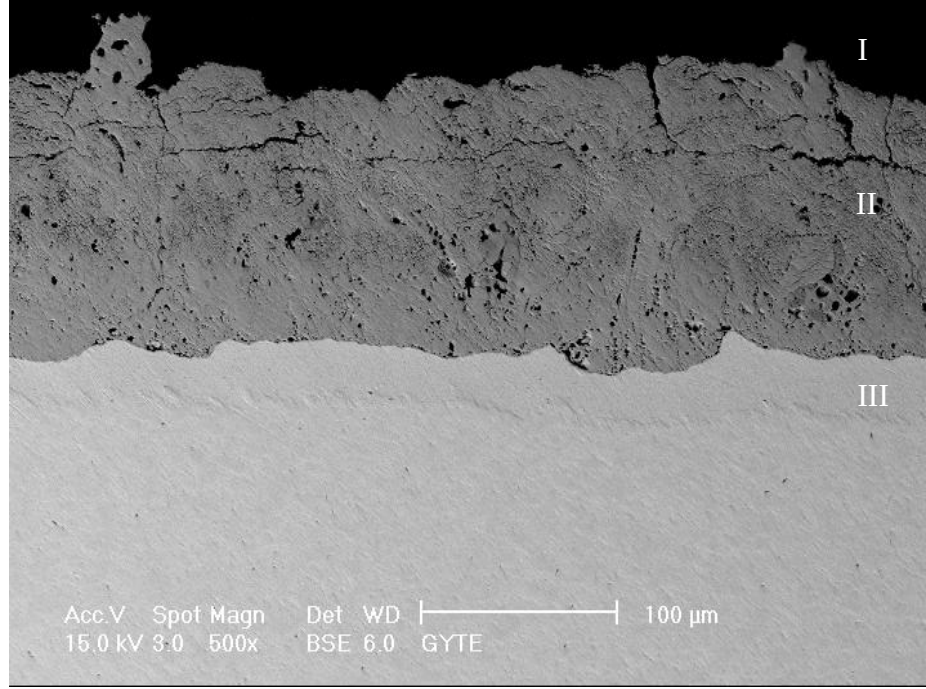


Şekil 39. E4 elektrolitik solüsyonunda 120 dakika kaplama prosesi sonunda elde edilen kaplamaya ait yüzey SEM görüntüleri a) 750X ve b) 2000X büyütmelerde.

E4 elektrolitik solüsyonunda 120 dakika kaplama prosesi sonunda elde edilen kaplamaya ait 750X ve 2000X büyütmelerde alınan yüzey SEM görüntüleri Şekil 39’da verildi. 120 dakika süre ile kaplanan numunenin yüzey SEM görüntüleri incelendiğinde küresel ve yarı küresel gözenekler yüzeyi kabalaştırdığı ve kaba görünümlü süngerimsi yapının yüzeye baskın olduğu görüntülerden anlaşılmaktadır. Artan kaplama süresi ile birlikte genel olarak yüzeyin kabalaştığı tespit edildi.

6.5 Kesit SEM

Proses esnasında oluşan deşarj kanallarının varlığının kaplama kesit mikroyapı görüntüsüyle teyidi, prosesin anlaşılması açısından önemlidir. Kaplamanın kesit mikroyapı görüntüleri ayrıca kaplamanın yüzey pürüzlülüğü, kaplama oluşum kinetiği, altlık-kaplama arayüzeyi, mikroyapısı ve gözeneklilik durumu hakkında bazı tespitler yapmamıza yardımcı olur.

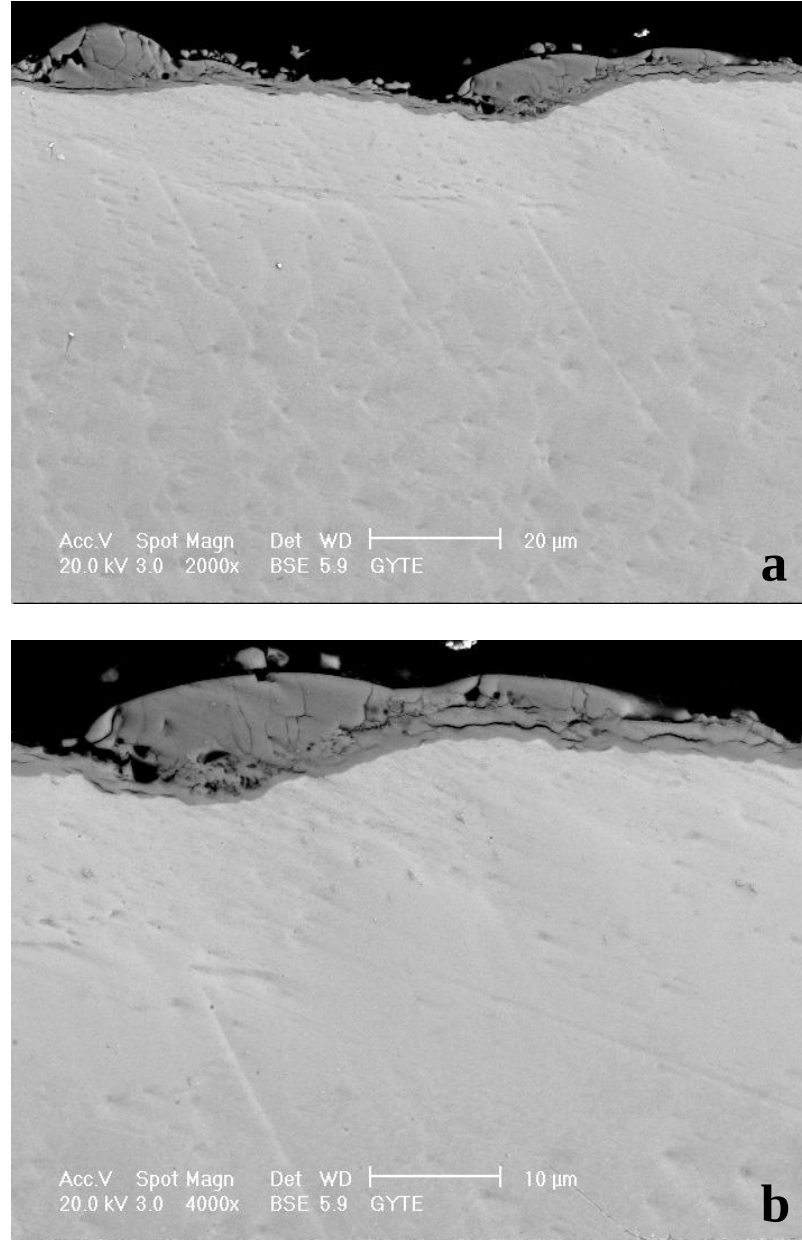


Şekil 40. Tipik kesit SEM görüntüsü (E4 elektrolitik solüsyonunda 120 dakika süre ile hazırlanmış kaplama).

Elektrolitik solüsyon içerisine katkılanırılan sodyum silikat miktarındaki değişimin ve proses süresi değişiminin kaplamanın oluşum kinetiğine ve kaplama mikroyapısına etkisinin incelenmesi için kaplanmış numunelerin SEM kullanılarak kesitten mikroyapı görüntüleri alındı. Şekil 40’ da ‘I’ bölgesi numunenin kalıba alındığı ortam olan reçineyi göstermekte iken, ‘II’ bölgesi; MAO prosesi sonucu oluşan oksit esaslı seramik kaplama ve ‘III’ bölgesi ise; altlık malzeme olan saf zirkonyumu temsil etmektedir.

Şekil 41’de E1 elektrolitik solüsyonunda hazırlanan kaplamaya ait 2000X ve 4000X büyütmelerde alınan kesit SEM görüntüleri verildi. Kaplama kalınlığı yaklaşık olarak 4 ile 10 µm’ dur. Altlık-kaplama arasındaki ara yüzey dalgalı şekilde ve yer yer

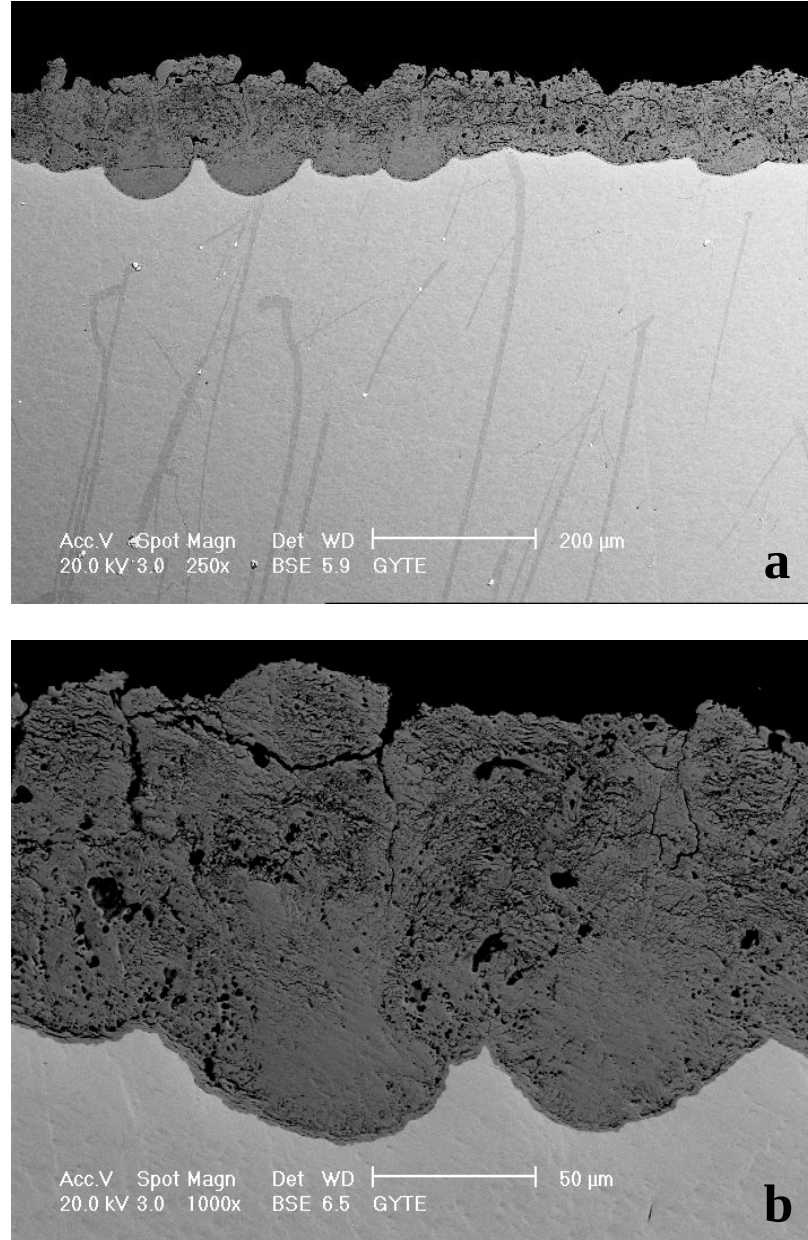
kaplama kalınlığının çok azaldığı bölgeler mevcuttur ancak kaplama yer yer yoğun ancak gevşek ve çatlak bir karaktere sahiptir.



Şekil 41. E1 elektrolitik solüsyonunda hazırlanan kaplamaya ait kesit SEM görüntüleri a) 2000X ve b) 4000X büyütmelerde.

E2 elektrolitik solüsyonunda hazırlanan kaplamaya ait 250X ve 1000X büyütmelerde alınan kesit SEM görüntüleri Şekil 42’de verildi. Elektrolitik solüsyon içerisine katkılandırılan sodyum silikat ile kaplama kalınlığının 10-15 kat kadar arttığı görülmektedir. Altlık-kaplama arasındaki ara yüzey dalgali ve altlığa mükemmel şekilde yapışmış olduğu ancak kaplama yüzeyinin oldukça pürüzlü olduğu görülmektedir. Kaplamalarda dış kısımlarda çatlaklar ve yaklaşık yuvarlak kesitli

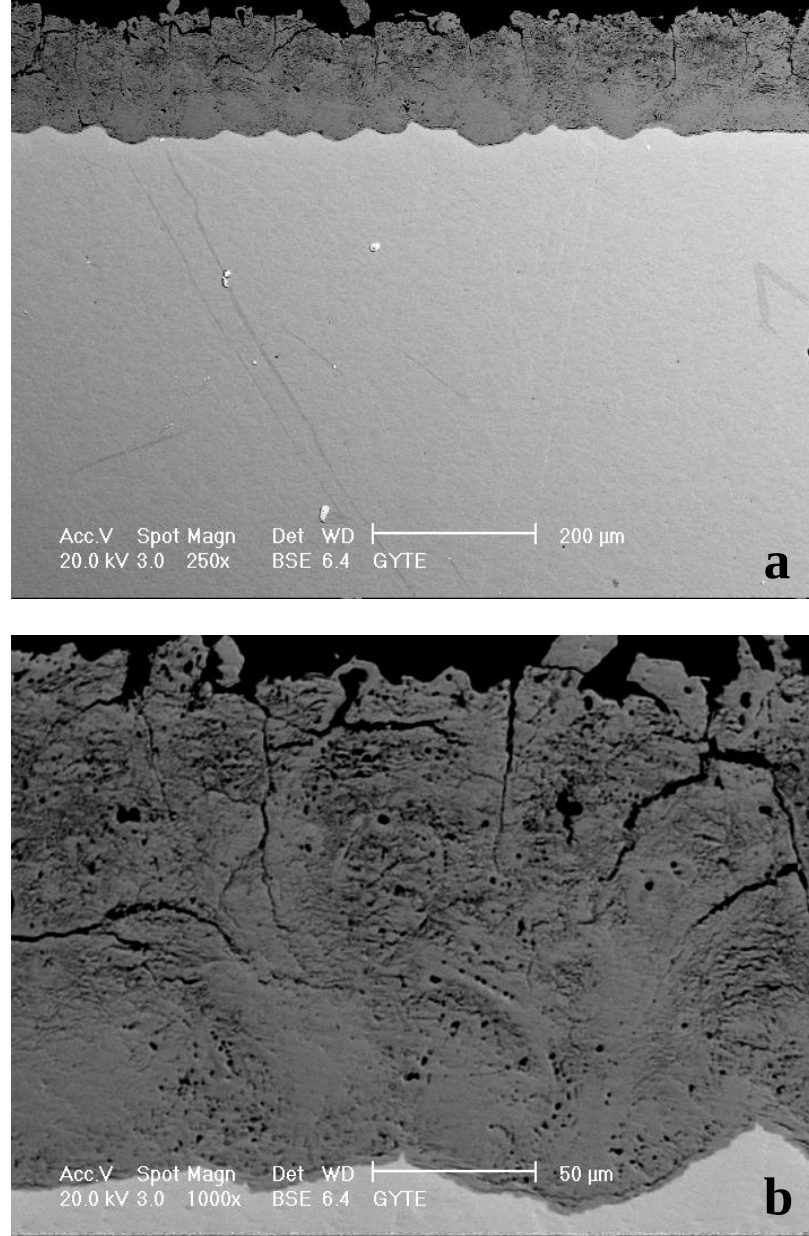
büyük gözenekler kaplamanın dış kısmında bulunurken, kaplamanın iç kısmında daha çok küçük boyutluk gözenekler bulunmaktadır.



Şekil 42. E2 elektrolitik solüsyonunda hazırlanan kaplamaya ait kesit SEM görüntüleri a) 250X ve b) 1000X büyötmelerde.

Şekil 43’de E3 elektrolitik solüsyonunda hazırlanan kaplamaya ait 250X ve 1000X büyötmelerde alınan kesit SEM görüntüleri verildi. Altlık-kaplama ara yüzeyi elektrolitik solüsyon içerisine katkılandırılan sodyum silikat miktarındaki artış ile beraber dalgalı arayüzey göreceli olarak düz bir arayüzeye dönüşmüştür. Kaplama kalınlığı yaklaşık olarak 150 µm’ dur. Kaplamalarda dış kısımlarda makro çatlaklıklar ve irili ufaklı gözenekler kaplamanın dış kısmında bulunurken,

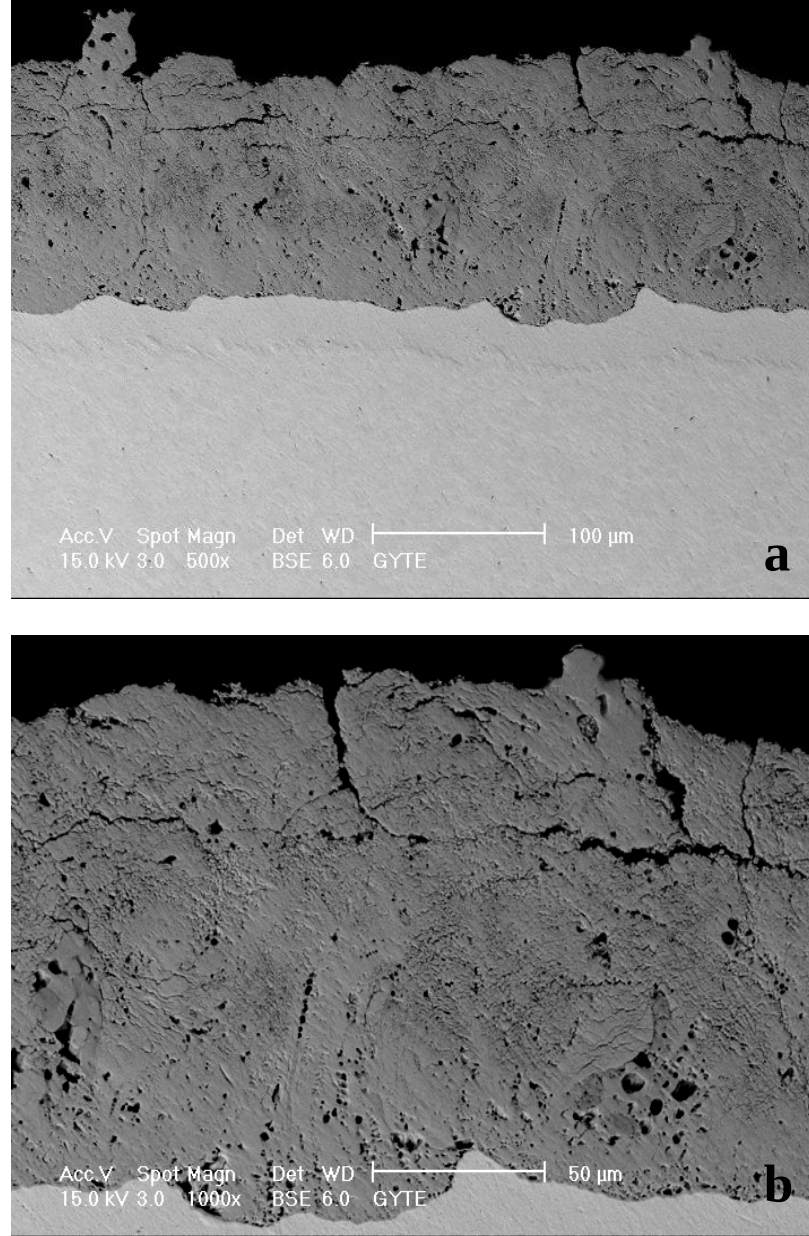
kaplamanın iç kısmında daha çok küçük boyutlu gözenekler görülmektedir. Yüzeydeki kaba yapı elektrolitik çözelti içerine katkılanırılan sodyum silikat miktarındaki artış ile beraber göreceli olarak azalmış.



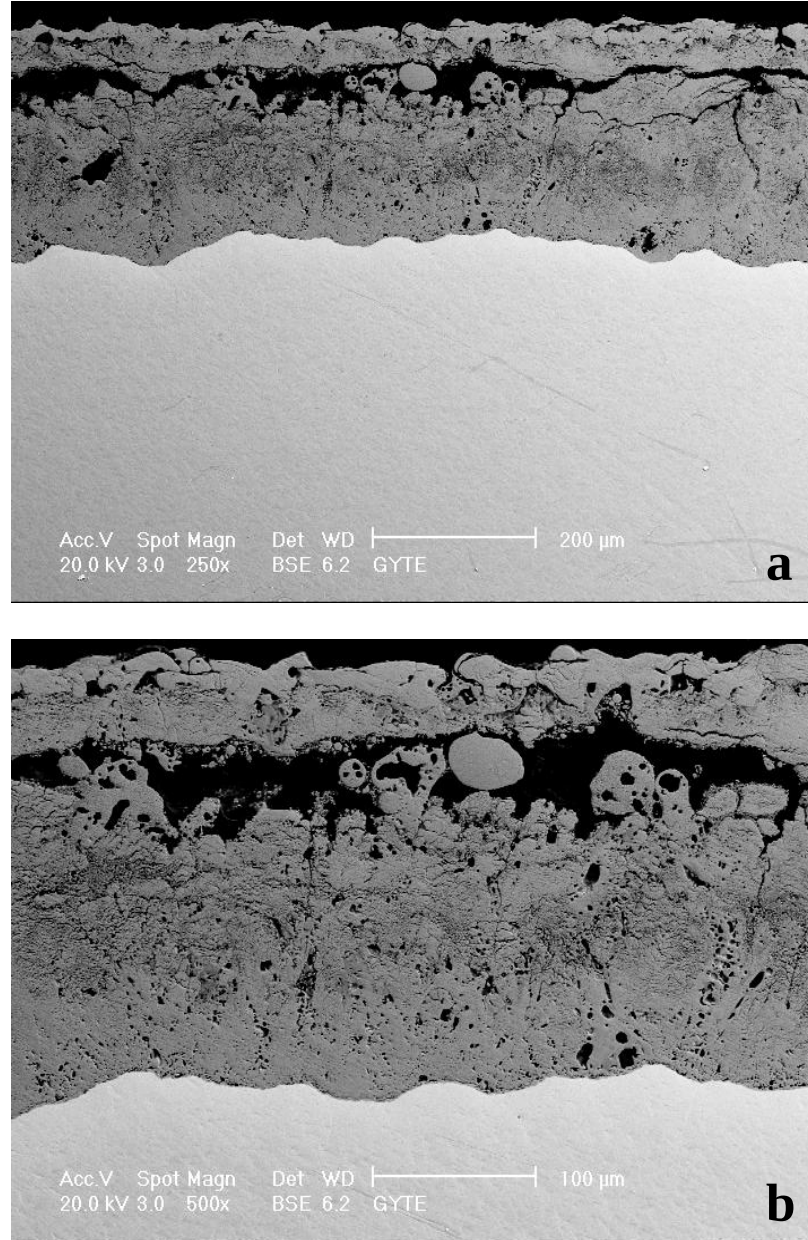
Şekil 43. E3 elektrolitik solüsyonunda hazırlanan kaplamaya ait kesit SEM görüntüleri a) 250X ve b) 1000X büyütmelerde.

E4 elektrolitik solüsyonunda hazırlanan kaplamaya ait 500X ve 1000X büyütmelerde alınan kesit SEM görüntüleri Şekil 44’de verildi. Artan sodyum silikat miktarı ile beraber kaplama kalınlığındaki artış devam etmekte ve altlık-kaplama ara yüzeyi de

daha düz olmuştur. Kaplama yüzeyinde hala makro çatlaklıklar mevcudiyetini sürdürmektedir. Bununla beraber kaplamanın dış kısmında daha çok görülen irili ufaklı gözenekler kaplama iç bölgesinde de varlığını göstermeye başlamışlardır.

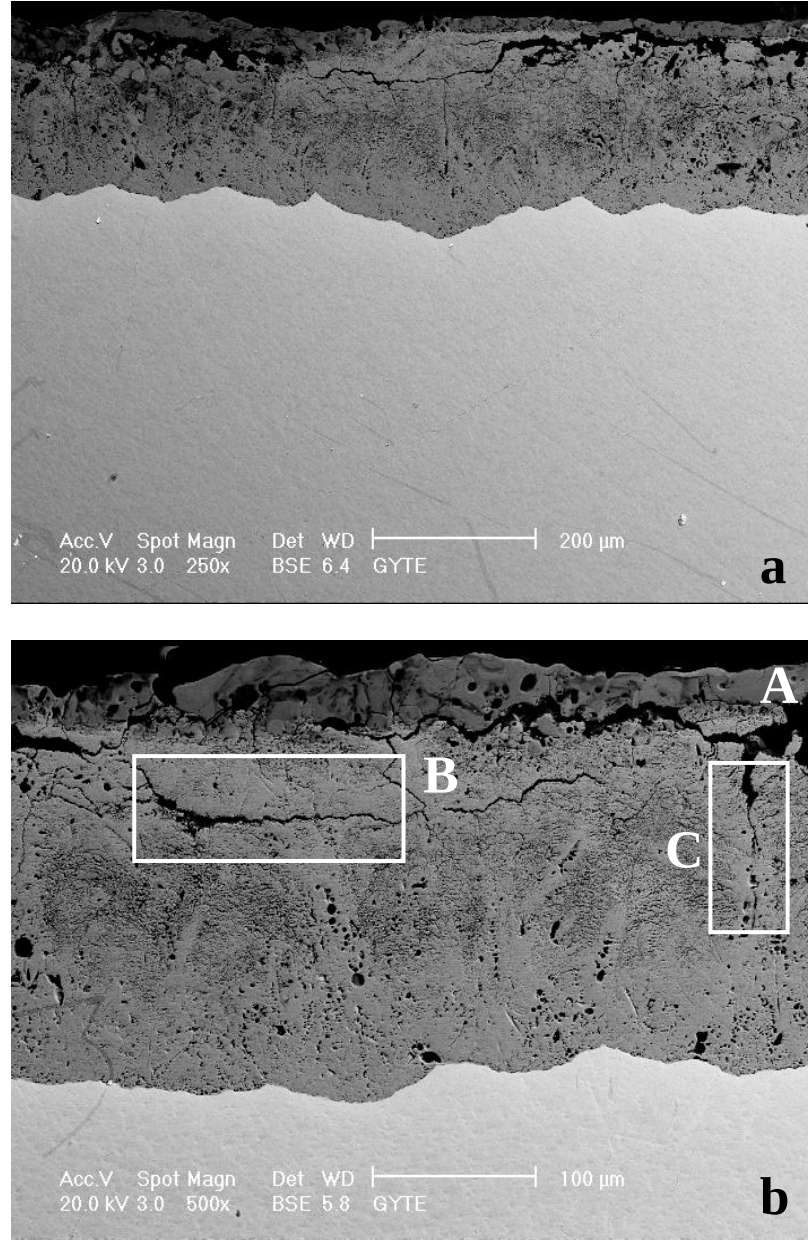


Şekil 44. E4 elektrolitik solüsyonunda hazırlanan kaplamaya ait kesit SEM görüntüleri a) 500X ve b) 1000X büyütmelede.



Şekil 45. E5 elektrolitik solüsyonunda hazırlanan kaplamaya ait kesit SEM görüntüleri a) 250X ve b) 500X büyütmelerde.

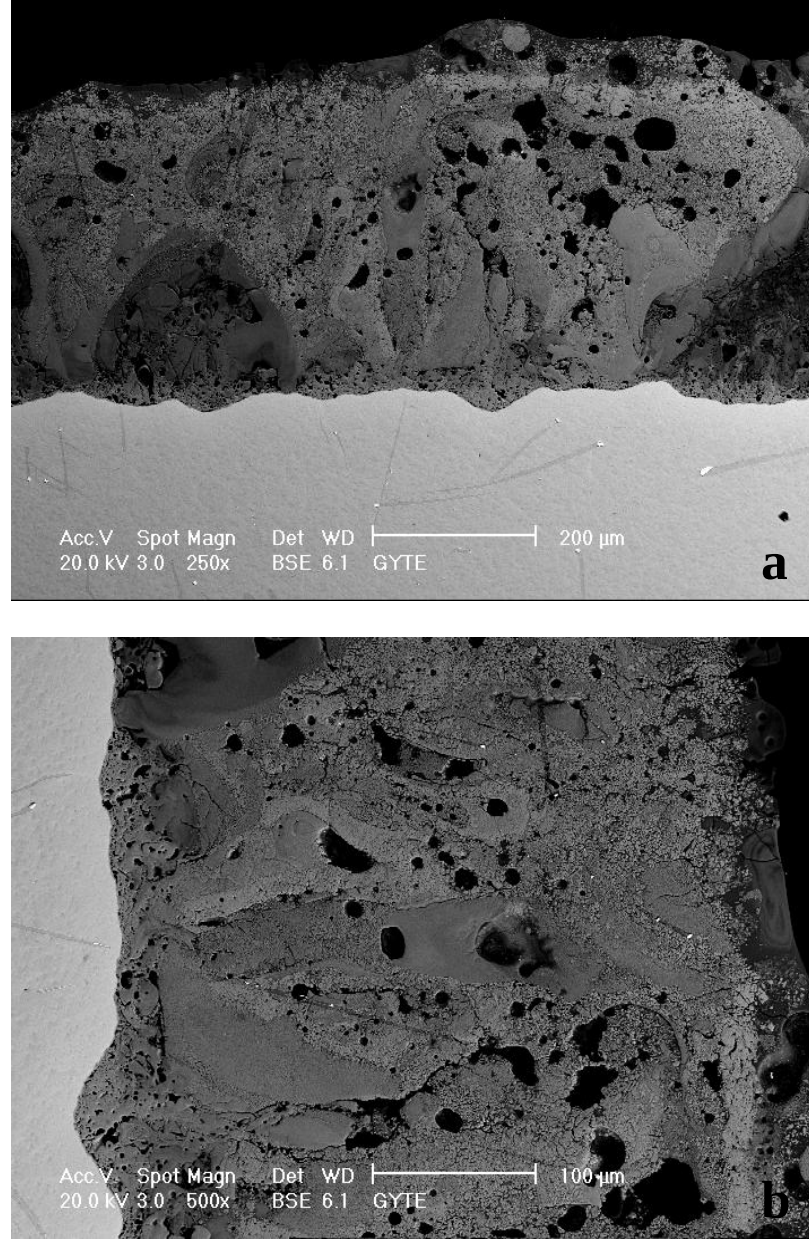
Şekil 45’de E5 elektrolitik solüsyonun dahazırlanan kaplamaya ait 250X ve 500X büyütmelerde alınan kesit SEM görüntüleri verildi. Kaplama yüzeyindeki kaba yapı göreceli olarak pürüzsüz bir yapıya dönüştüğü anlaşılmaktadır. Kaplama kalınlığı artmasına rağmen kalınlık değişimi E4 solüsyonu ile karşılaştırıldığında çok fazla değildir. Kaplamanın dış kısımlarından itibaren ayrılmalara ve büyük çatlaklar oluşmaktadır. Kaplama iç bölgesinde yaklaşık yuvarlak kesitli büyük gözenekler bulunmaktadır. Kaplamanın en dış kısmın yüzey ile temas eden bölümünde 10-15 µm kalınlığında yoğun ancak camsı benzeri bir yapı mevcuttur.



Şekil 46. E6 elektrolitik solüsyonunda hazırlanan kaplamaya ait kesit SEM görüntüleri a) 250X ve b) 500X büyütmelede.

E6 elektrolitik solüsyonunda hazırlanan kaplamaya ait 250X ve 500X büyütmelede alınan kesit SEM görüntüleri Şekil 46’da verildi. Şekil 46a’ da 500X büyütmede verilen kesit SEM görüntüsünde ‘A’ ile gösterilen ve kaplamanın en dış kısmını temsil eden camsı benzeri yoğun bölgenin kaplamaya tutunduğu noktaların gevşek olmasından dolayı kaplama dış kısmında dökülmeler görülmektedir. Camsı benzeri bölgenin döküldüğü kısımlarda yüzey oldukça kaba bir hal aldığı belirlenmiştir. Kaplama kalınlığı çok fazla değişmemektedir. Kaplamanın dış kısımlarından itibaren

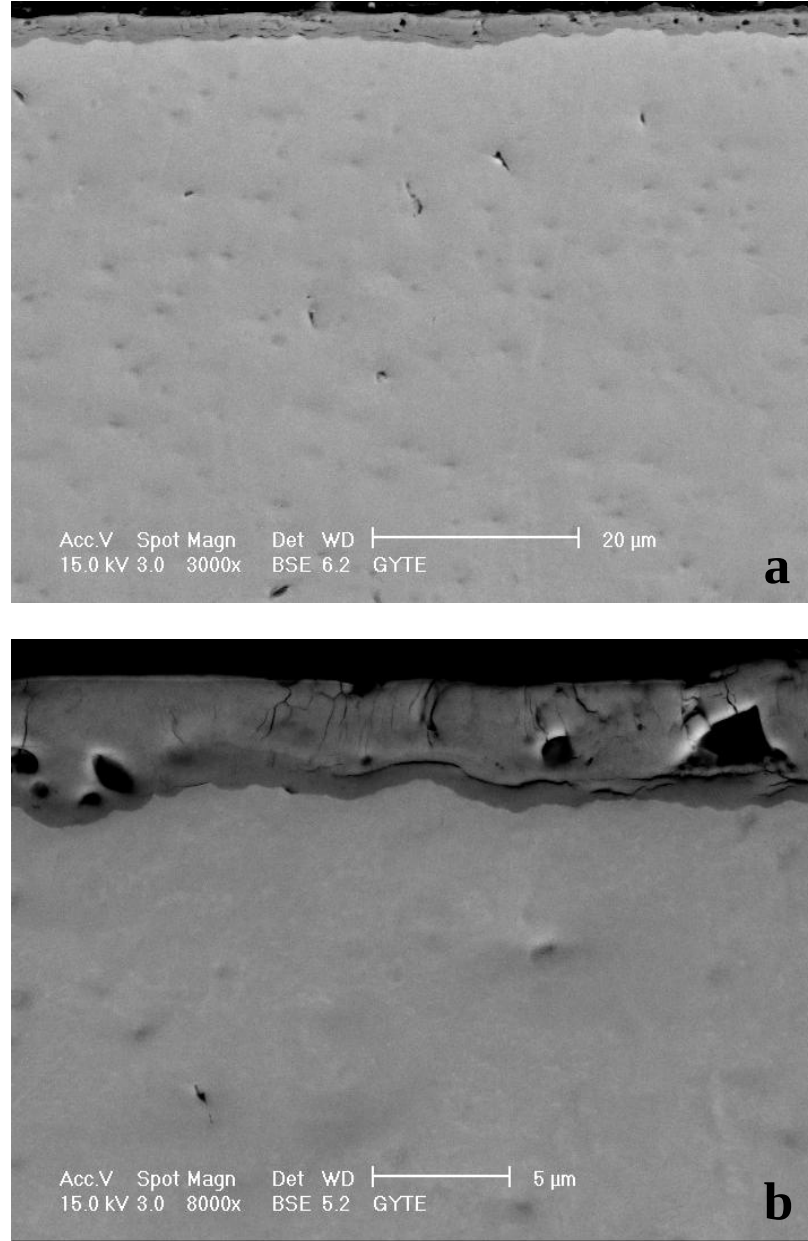
ayrılmalara gerçekleşmekte ve çatlaklıkların büyüklüğü artmıştır. Kaplama iç bölgesinde yaklaşık yuvarlak kesitli büyük gözenekler bulunmaktadır. Şekil 45’ de ‘B’ ile gösterilen yatak çatlak ile ‘C’ ile gösterilen dikey çatlaklar mevcuttur. Altlık-kaplama arayüzeyi hafif dalgalı bir görünüme sahiptir.



Şekil 47. E7 elektrolitik solüsyonunda hazırlanan kaplamaya ait kesit SEM görüntüleri a) 250X ve b) 500X büyütmelede.

Şekil 47’de E7 elektrolitik solüsyonunda hazırlanan kaplamaya ait 250X ve 500X büyütmelede kesit SEM görüntüleri verildi. E6 solüsyonunda hazırlanan kaplamalar ile karşılaştırıldığında kaplama kalınlığı bazı bölgelerde artış gösterirken bazı bölgelerde azaldığı görüldü. Kaplama mikro yapısı diğer elektrolitik solüsyonlar ile

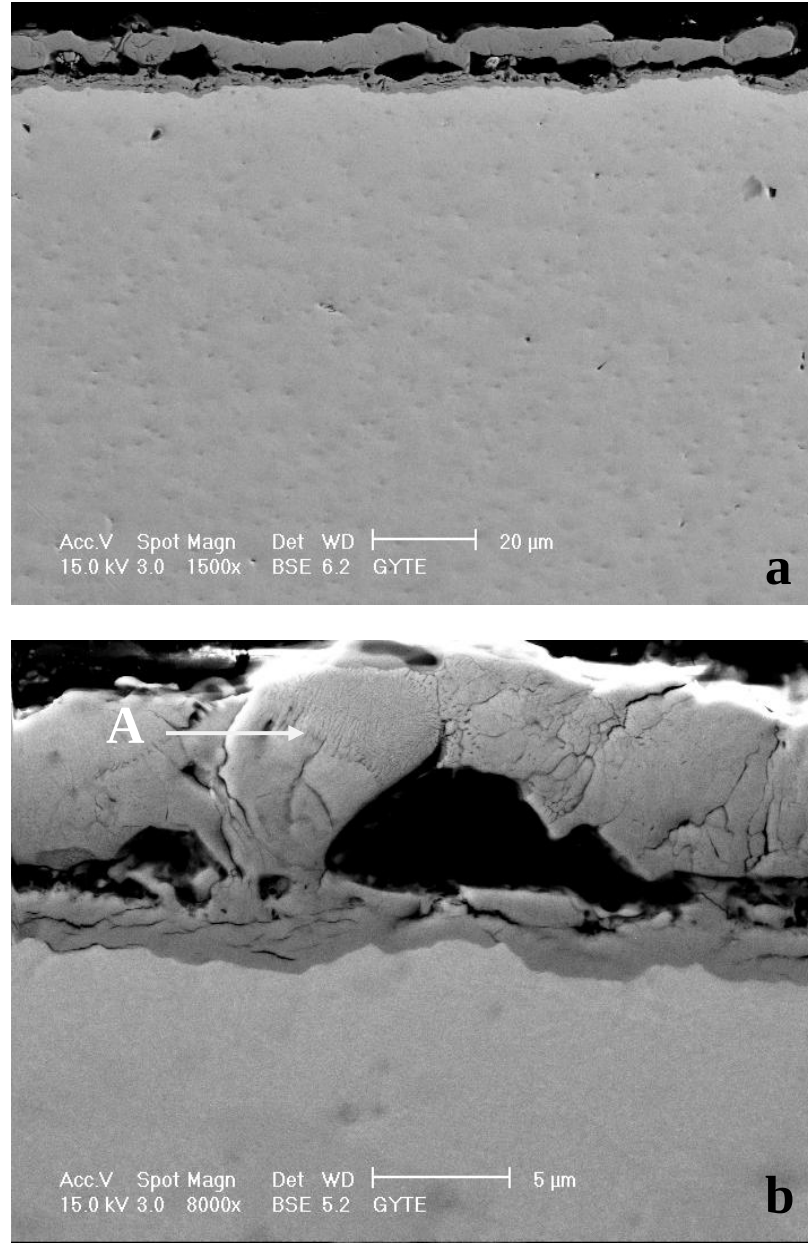
kaplanmış numunelerden farklıdır. Kaplamanın dış kısmında camsı benzeri yapı hala mevcuttur fakat tüm bölgelerde görülmemektedir. Kaplama yüzeyinin oldukça fazla bozulduğu ve yüzey kabalığının arttığı anlaşılmaktadır. Kaplamadan ve özellikle orta bölümünde rastgele dağılmış irili-ufaklı gözenekler bulunmaktadır. Altlık-kaplama arayüzeyi gevşek bir görünüme sahiptir. Kaplama boyunca dikey olacak şekilde oluşan çatlaklar daha iri bir görünüme sahiptirler.



Şekil 48. E4 elektrolitik solüsyonunda 5 dakika kaplama prosesine tabi tutulmuş numuneye ait kesit SEM görüntüleri a) 3000X ve b) 8000X büyütme ölçeklerinde.

Şekil 48’de E4 elektrolitik solüsyonunda 5 dakika kaplama prosesine tabi tutulmuş numuneye ait 3000X ve 8000X büyütme ölçeklerinde kesit SEM görüntüleri verildi.

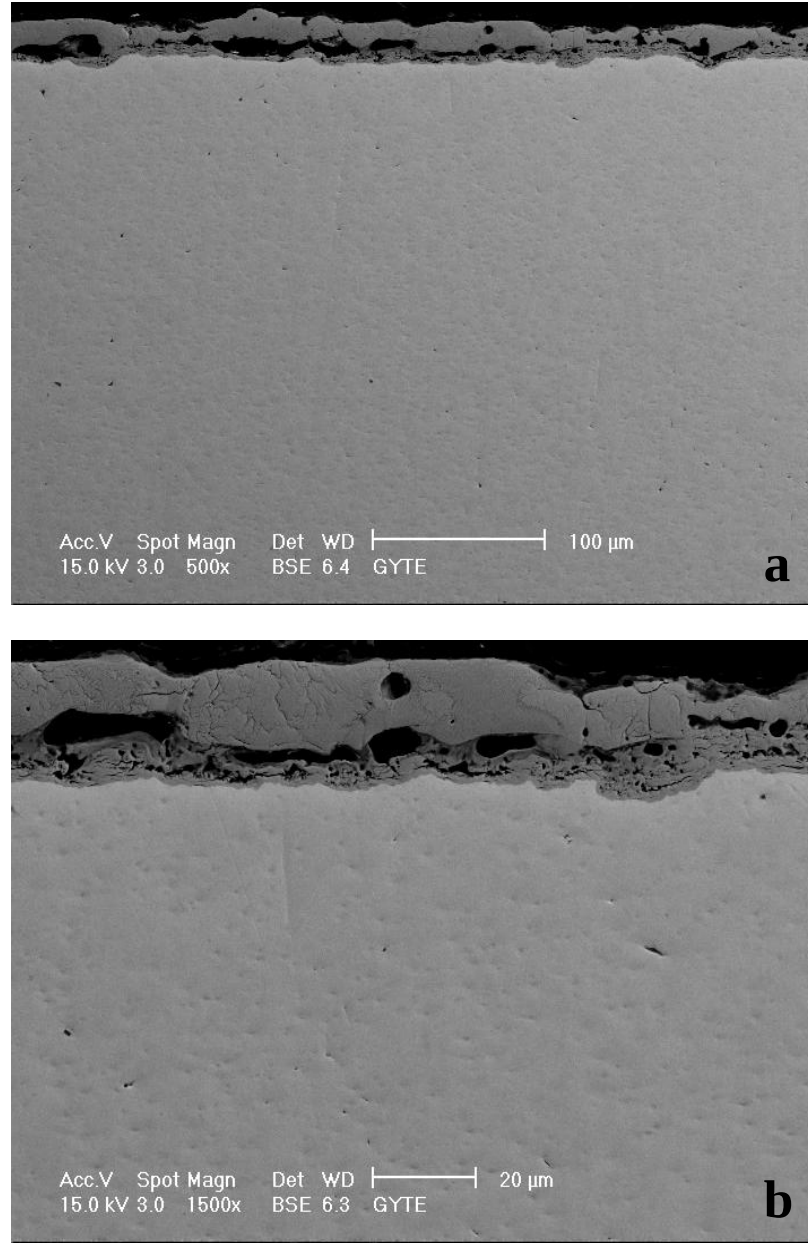
Kaplama kalınlığı yaklaşık olarak 4-5 μm ' dur. Altlık-kaplama arasındaki ara yüzey dalgalı şekilde ve kaplama kalınlığı tüm yüzey boyunca hemen hemen aynıdır. Kaplama içinde iri ve yuvarlak şekilde gözenekler ve yüzeye yakın yerlerde ve yüzeyde çatlaklı mevcuttur. Kaplama içindeki iri gözeneklere rağmen yoğun bir yapı görülmektedir.



Şekil 49. E4 elektrolitik solüsyonunda 15 dakika kaplama prosesine tabi tutulmuş numuneye ait kesit SEM görüntüleri a) 1500X ve b) 8000X büyütmelerde.

Şekil 49'da E4 elektrolitik solüsyonunda 15 dakika kaplama prosesine tabi tutulmuş numuneye ait 1500X ve 8000X büyütmelerde kesit SEM görüntüleri verildi.

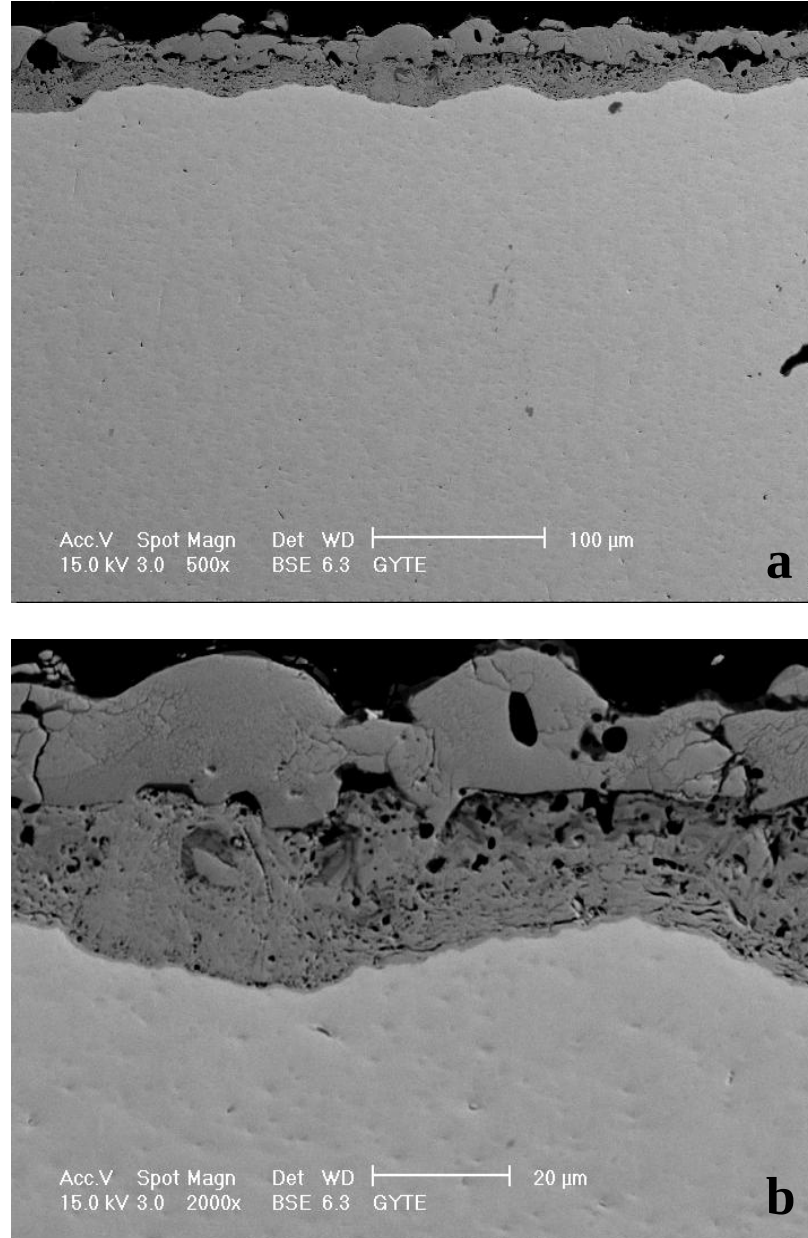
Kaplama kalınlığı yaklaşık olarak 10-12 μm ' dur. Kaplamanın iç kısımlarında büyük gözenekler mevcut ve bu gözenekler yer yer süreklilik göstererek birleşmiş durumdadır. Kaplamanın dış kısmı oldukça yoğun bir yapıya sahip ve Şekil 49'da 'A' ile gösterilen dentritik yapılar mevcuttur. Kaplamanın tümü oldukça çatlaklı bir görünüme sahiptir. Altlık-kaplama ara yüzeyinde yer yer çatlaklıklar görülmektedir.



Şekil 50. E4 elektrolitik solüsyonunda 30 dakika kaplama prosesine tabi tutulmuş numuneye ait kesit SEM görüntüleri a) 500X ve b) 1500X büyütmelerde.

Şekil 50'de E4 elektrolitik solüsyonunda 30 dakika kaplama prosesine tabi tutulmuş numuneye ait 500X ve 1500X büyütmelerde kesit SEM görüntüleri verildi. Kaplama kalınlığı yaklaşık olarak 30-35 μm ' dur. Kaplama iç bölgesinde mevcut olan

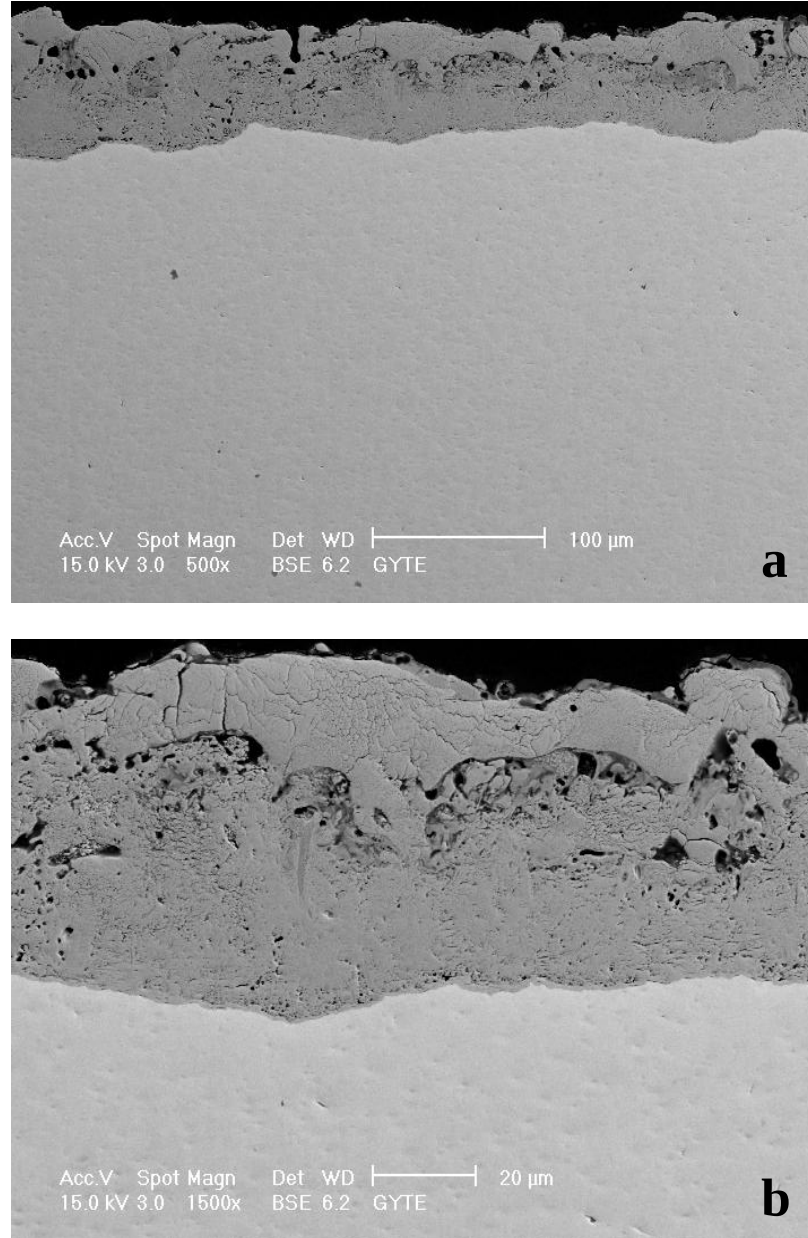
gözeneklerin büyüklükleri azalmıştır fakat hala dış bölgeye nazaran gözenekli yapıya sahiptir. Kaplamanın iç kısmı oldukça gözenekli ve kaplamanın tümünde çatlaklıklar mevcuttur. Kaplamanın dış bölgesi oldukça yoğun bir görünüme sahiptir ancak kaba çatlaklar mevcuttur.



Şekil 51. E4 elektrolitik solüsyonunda 45 dakika kaplama prosesine tabi tutulmuş numuneye ait kesit SEM görüntüleri a) 500X ve b) 2000X büyütmelerde.

Şekil 51’de E4 elektrolitik solüsyonunda 45 dakika kaplama prosesine tabi tutulmuş numuneye ait 500X ve 2000X büyütmelerde alınan kesit SEM görüntüleri verildi. Kaplama kalınlığı yaklaşık olarak 50-55 µm’ dur. Kaplamanın iç bölgesindeki iri

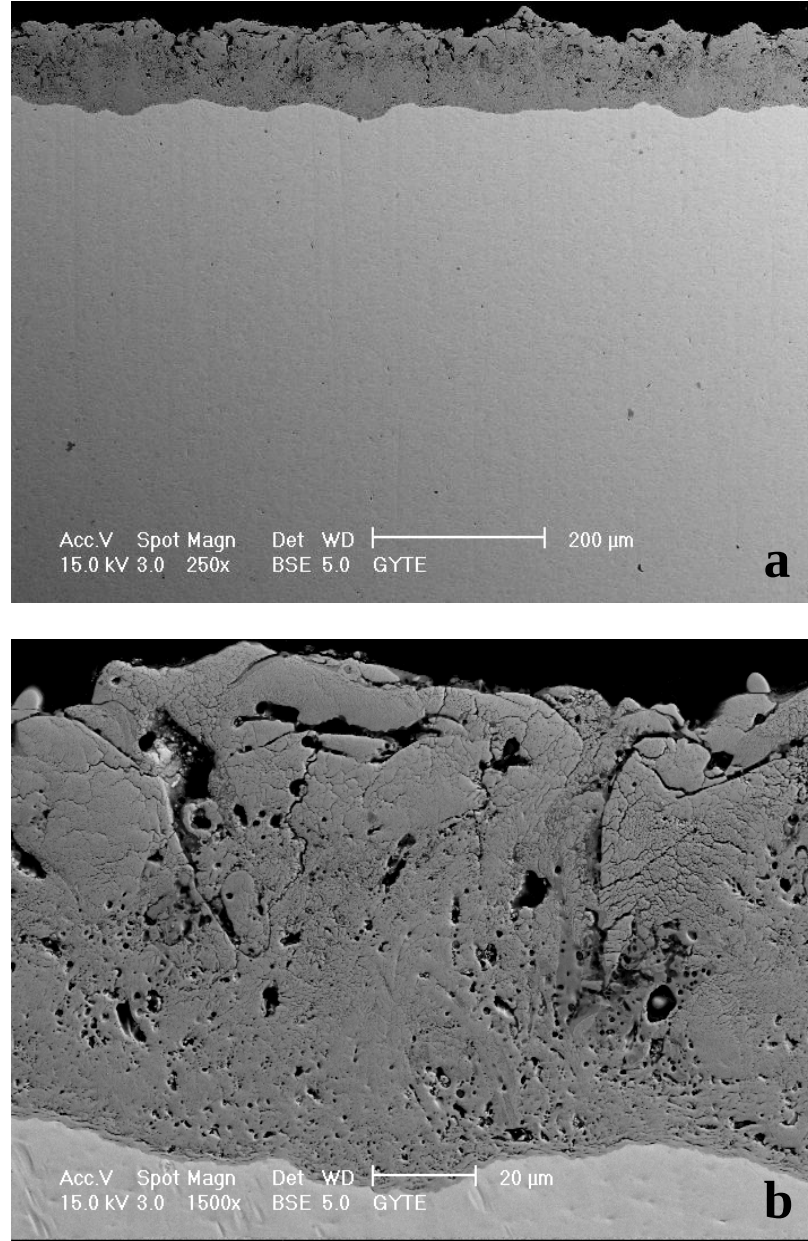
gözenekler yerine kısmen daha küçük gözenekler görülmektedir. Kaplama prosesi süresinin artması ile beraber kaplamanın iç bölgesinin giderek daha da yoğunlaştığını ve kaplama yüzeyinin morfolojisinin değişerek kabalaştığı kesit SEM resimlerinden anlaşılmaktadır. Kaplama orta bölgesinde irili-ufaklı rastgele dağılmış gözenekler bulunmaktadır.



Şekil 52. E4 elektrolitik solüsyonunda 60 dakika kaplama prosesine tabi tutulmuş numuneye ait kesit SEM görüntüleri a) 500X ve b) 1500X büyütmelerde.

E4 elektrolitik solüsyonunda 60 dakika kaplama prosesine tabi tutulmuş numuneye ait 500X ve 1500X büyütmelerde alınan kesit SEM görüntüleri Şekil 52’de verildi. Kaplama kalınlığı yaklaşık olarak 70-75 µm kadardır. Kaplama iç kısmında yoğun görülmekle birlikte çok küçük boyutta gözenekler vardır. Kaplama orta bölgesinde

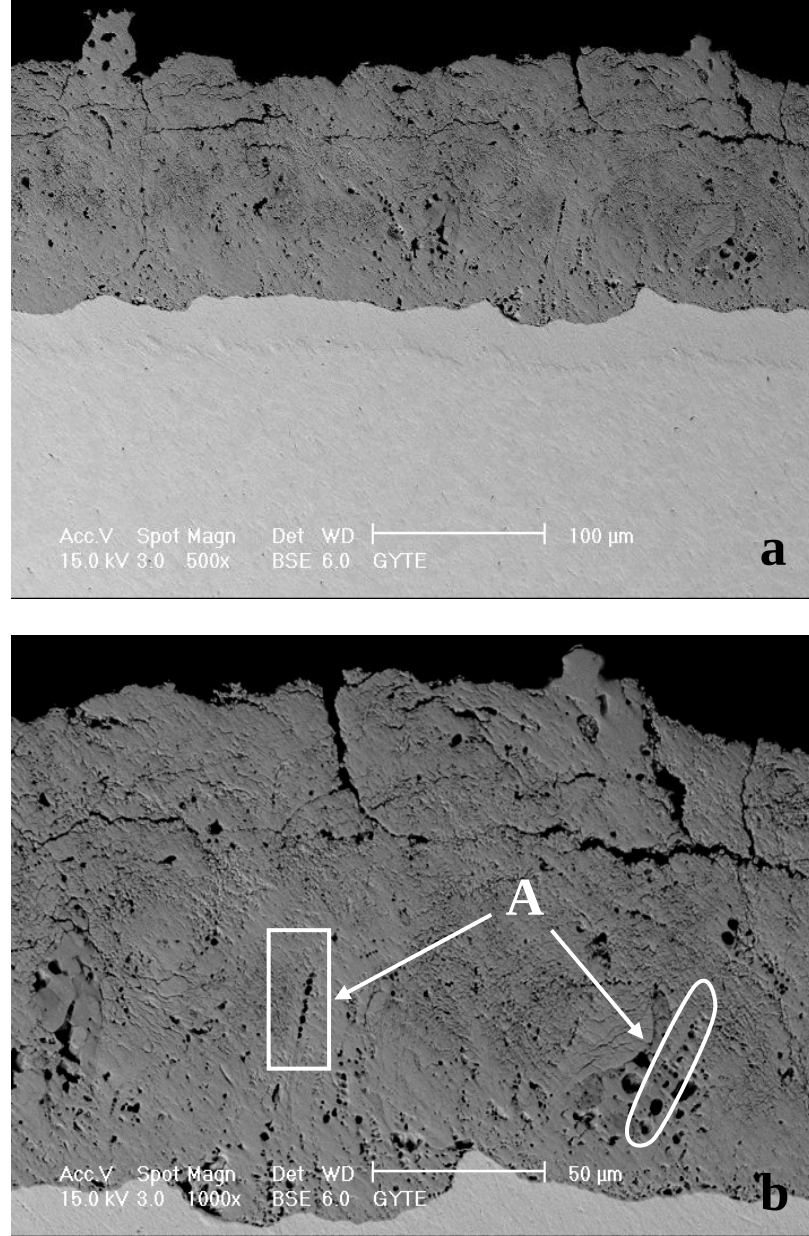
ise irili ufaklı gözeneklerin çok sayıda olduğu görüldü.. Bunun yanında kaplama dış kısmı oldukça yoğun fakat bol çatlaklı bir görünüme sahiptir. 45 dakikalık kaplama süresi ile karşılaştırıldığında 60 dakikalık kaplama prosesi sonunda elde edilen kaplamada iyileşmeler oldu; büyük iri gözenekler kaybolurken yerlerini nispeten daha küçük gözeneklere bıraktı.



Şekil 53. E4 elektrolitik solüsyonunda 90 dakika kaplama prosesine tabi tutulmuş numuneye ait kesit SEM görüntüleri a) 250X ve b) 1500X büyütme ölçeklerinde.

Şekil 53’de E4 elektrolitik solüsyonunda 90 dakika kaplama prosesine tabi tutulmuş numuneye ait 250X ve 1500X büyütme ölçeklerinde alınan kesit SEM görüntüleri verildi. Kaplama kalınlığı yaklaşık olarak 110-120 µm kadardır. Kaplama iç kısmı oldukça yoğun kaplama iç kısmına yakın olan orta bölgede mevcut olan gözeneklerin kısmen

yok olduğu ve bunun aksine yüzeye yakın iç kısımda ise gözeneklilik miktarında artış olduğu görülmektedir. Kaplama dış yüzeyi oldukça pürüzlü durumda ve dış kısımdaki yoğun bölgenin kalınlığı azalmış ve daha gözenekli hale gelmiştir.



Şekil 54. E4 elektrolitik solüsyonunda 120 dakika kaplama prosesine tabi tutulmuş numuneye ait kesit SEM görüntüleri a) 250X ve b) 1000X büyütmelemlerde.

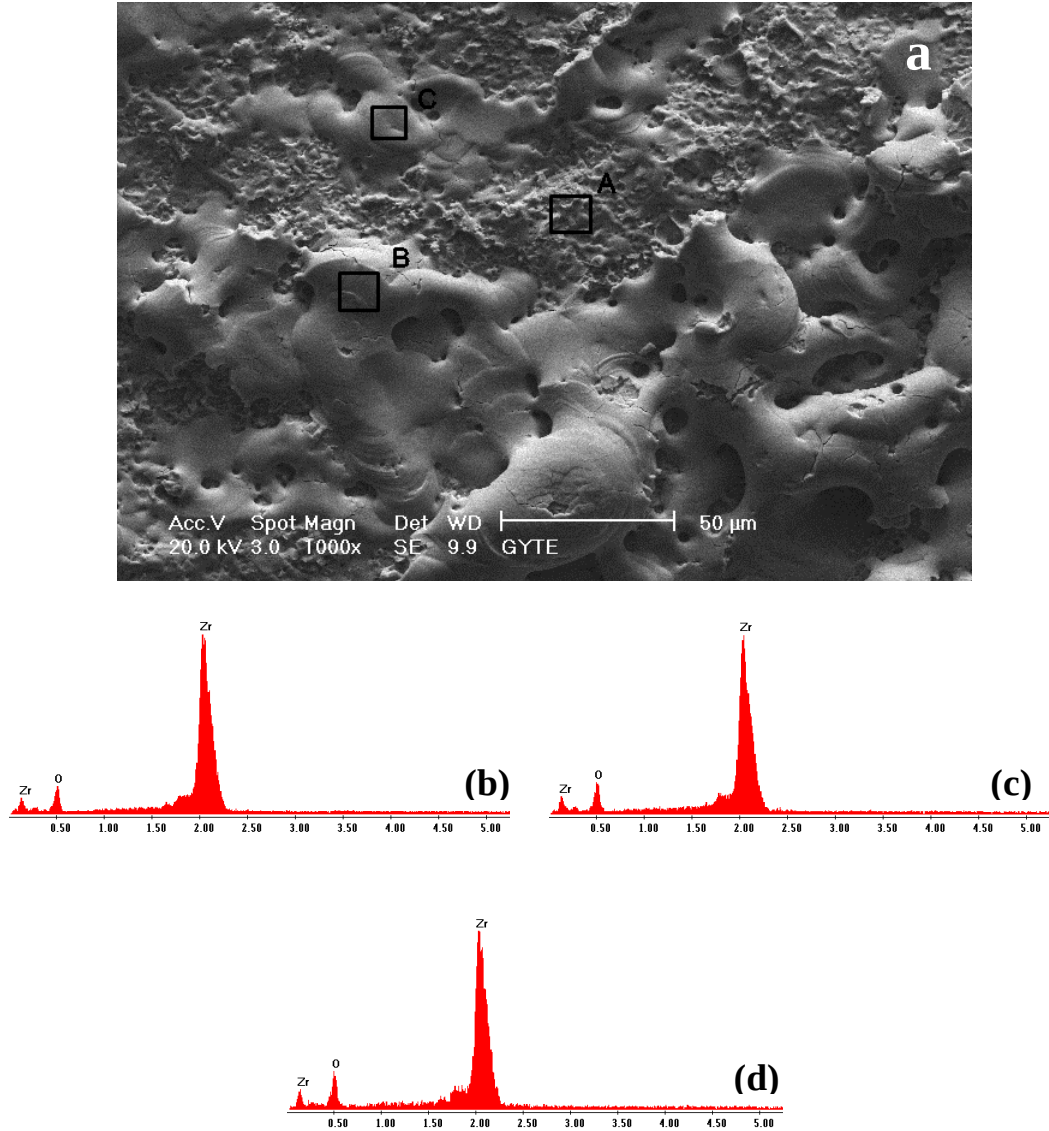
E4 elektrolitik solüsyonunda 120 dakika kaplama prosesine tabi tutulmuş numuneye ait 250X ve 1000X büyütmelemlerde alınan kesit SEM görüntüleri Şekil 54’de verildi. Artan kaplama proses süresi ile beraber kaplama kalınlığındaki artış devam etmiş ve yaklaşık olarak $175\mu\text{m}$ ’ dur. Kaplama yüzeyi oldukça pürüzlüdür ve özellikle kaplama dış kısmında yoğunlaşmış şekilde makro çatlaklıklar bulunmaktadır.

Kaplama içinde mevcut olan kaba gözenekler tamamen ortadan kalkmış ve yerini nispeten daha küçük gözeneklere bırakmıştır. Kaplama iç kısmı oldukça yoğun bir yapıya sahiptir. Kaplamanın dış kısmında dökülmelerin olduğu anlaşılmaktadır. Yapıda yatay ve dikey çatlaklar mevcuttur. Şekil 54' de 'A' ile gösterilen kısımlarda kaplama içinde rastgele yönlenmiş gözeneklerden farklı olarak sıralı ve kaplamaya dik yönde uzanmış gözeneklerin olduğu görülmektedir. Ayrıca altlık kaplama arayüzeyinde ince bir bölgede gözenekli bir yapıya sahip olduğu görülmektedir.

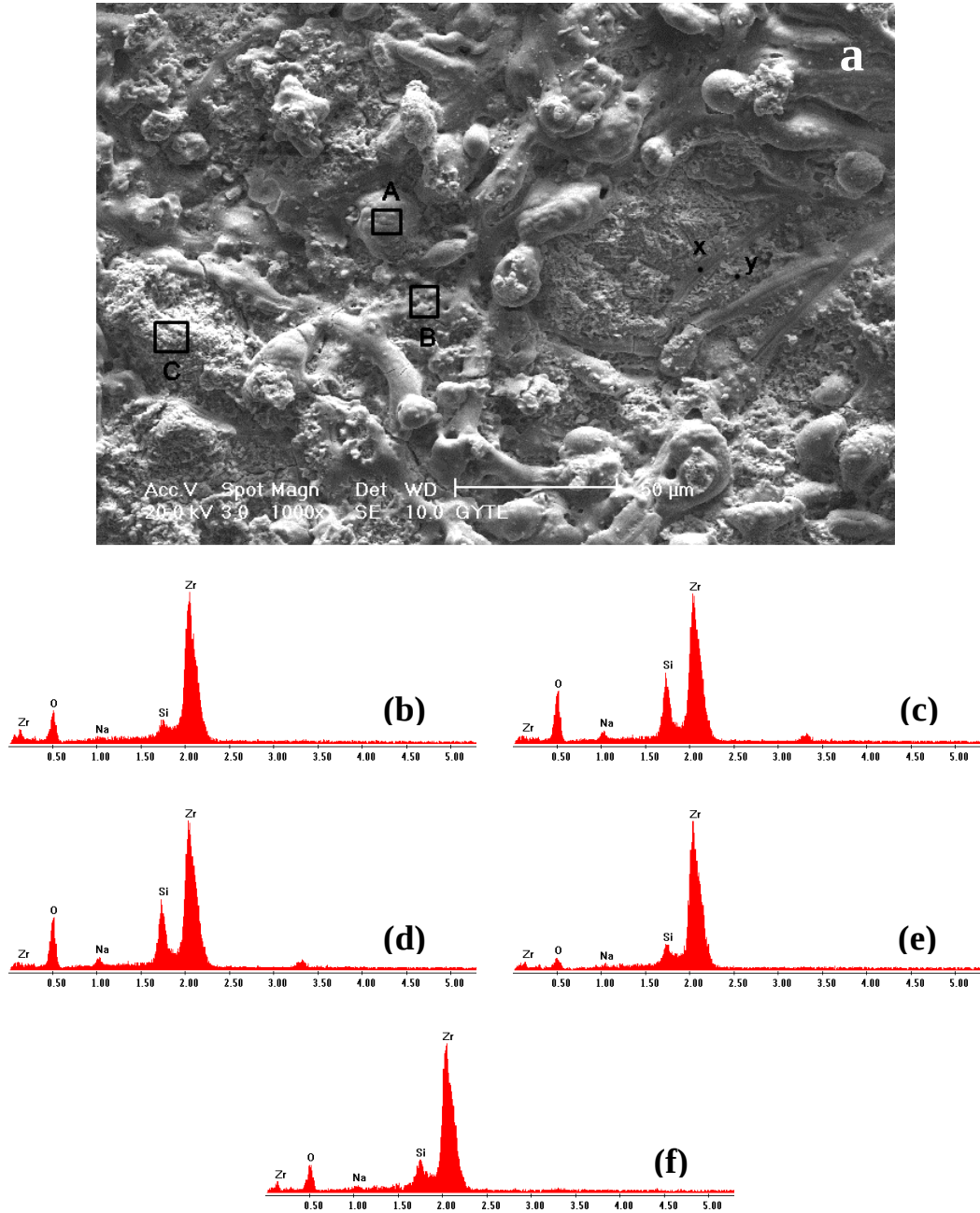
6.6 Yüzey SEM-EDS Analizi

Farklı elektrolitik solüsyonlarında ve farklı proses sürelerinde hazırlanan kaplamaların yüzey yapıları farklılık gösterirken, elektrolitik solüsyon ve altlık malzemeye bağlı olarak kaplama yüzeyinde biriken kimyasal elementler sadece yüzey morfolojisini etkilemekle kalmaz yüzeyin kimyasal kompozisyonunu da etkiler. MAO' nun doğası gereği oluşan yapıların yanında farklı morfolojilere sahip yapılarında oluşumları hakkında bilgi edinebilmek için bu yapıların elementel analizlerinin yapılması gereklidir. Yüzeyden yapılan elementel analizin sağlam temeller üzerine oturabilmek için; gerek altlık malzeme gerekse kaplamaların oluşturulduğu elektrolitik çözelti içeriği göz önünde bulundurulmuştur. Elementel analizleri SEM'e bağlı enerji saçılımlı spektrometresi kullanıldı. Yapılan bu SEM-EDS analizlerinde karesel bir bölge yada belirli bir noktadan elementel analiz yapıldı ve yapıda mevcut olarak bulunan elementler tespit edildi.

Şekil 55a'de sadece KOH içeren solüsyonu (E1) içerisinde hazırlanmış kaplamaya ait yüzey SEM görüntüsü verildi. Üç farklı bölgeden SEM-EDS ile elementel analizi yapıldı. Şekil 55a' da 'A' ile işaretlenen bölgenin SEM-EDS spektrumu Şekil 55b' de, Şekil 55a' da 'B' ile işaretlenen bölgenin SEM-EDS spektrumu Şekil 55c' de, Şekil 55a' da 'C' ile işaretlenen bölgenin SEM-EDS spektrumu Şekil 55d' de verildi. SEM-EDS sonuçları incelendiğinde tüm sonuçların tipik olduğu ve bölgelerde Zr ve O' den oluştuğu görülmektedir.



Şekil 55. E1 elektrolitik çözeltide ile hazırlanmış kaplamaya ait yüzey SEM ve SEM-EDS spektrumları; (a) yüzeyden genel SEM görüntüsü, (b) Şekil 55a' da 'A' ile işaretlenen bölgenin SEM-EDS spektrumu, (c) Şekil 55a' da 'B' ile işaretlenen bölgenin SEM-EDS spektrumu, (d) Şekil 55a' da 'C' ile işaretlenen bölgenin SEM-EDS spektrumu.

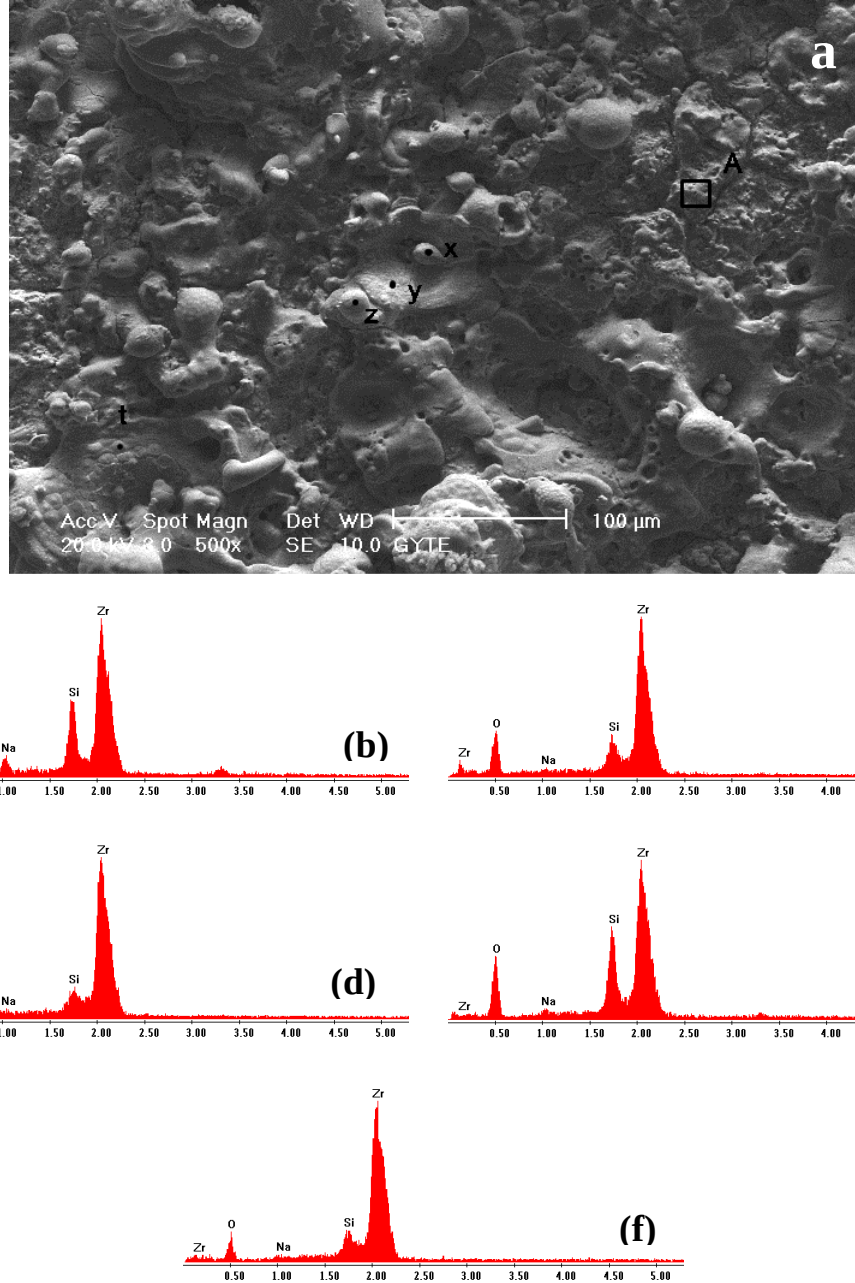


Şekil 56. E2 elektrolitik çözeltide ile nazırlanmış kaplamaya ait yüzey SEM ve SEM-EDS spektrumları; (a) yüzeyden genel SEM görüntüsü, (b) Şekil 56a' da 'A' ile işaretlenen bölgenin SEM-EDS spektrumu, (c) Şekil 56a' da 'B' ile işaretlenen bölgenin SEM-EDS spektrumu, (d) Şekil 56a' da 'C' ile işaretlenen bölgenin SEM-EDS spektrumu, (e) Şekil 56a' da 'x' ile işaretlenen noktanın SEM-EDS spektrumu, (f) Şekil 56a' da 'y' ile işaretlenen noktanın SEM-EDS spektrumu.

Şekil 56a'da E2 elektrolitik solüsyon ile hazırlanan kaplamaya ait yüzey SEM görüntüsü verildi. Üç farklı bölgeden ve iki farklı noktadan EDS alındı ve SEM-EDS spektrumu sonuçları Şekil 56a-f' da verildi. A noktasındaki Zr elementi yoğunluğu Si ve O göre daha fazladır. "A" noktasının hemen yanından alınan alan 'B' de ise Si

elementine ait piklerde artış görüldü. Yüzey SEM görüntüleri sonuçlarında da bahsettiğimiz süngerimsi yapıdan alınan EDS sonucunda ise yüksek miktarda Si elementi bulunduğu tespit edildi. Kanal içinden alınan noktasal EDS' ye 'x' ve kanal dışındaki herhangi bir noktadan alınan noktasal EDS' ye 'y' ile gösterilmiştir. 'x' noktasındaki EDS sonucunda göre zirkonyum, oksijen, silisyum ve sodyum tespit edildi. 'y' noktasında alınan EDS sonuçlarına göre aynı şekilde zirkonyum, oksijen, silisyum ve sodyum tespit edilmiş fakat silisyum ve oksijenden alınan sinyalin daha da kuvvetlendiği bununda silisyum miktarının daha arttığına işarettir.

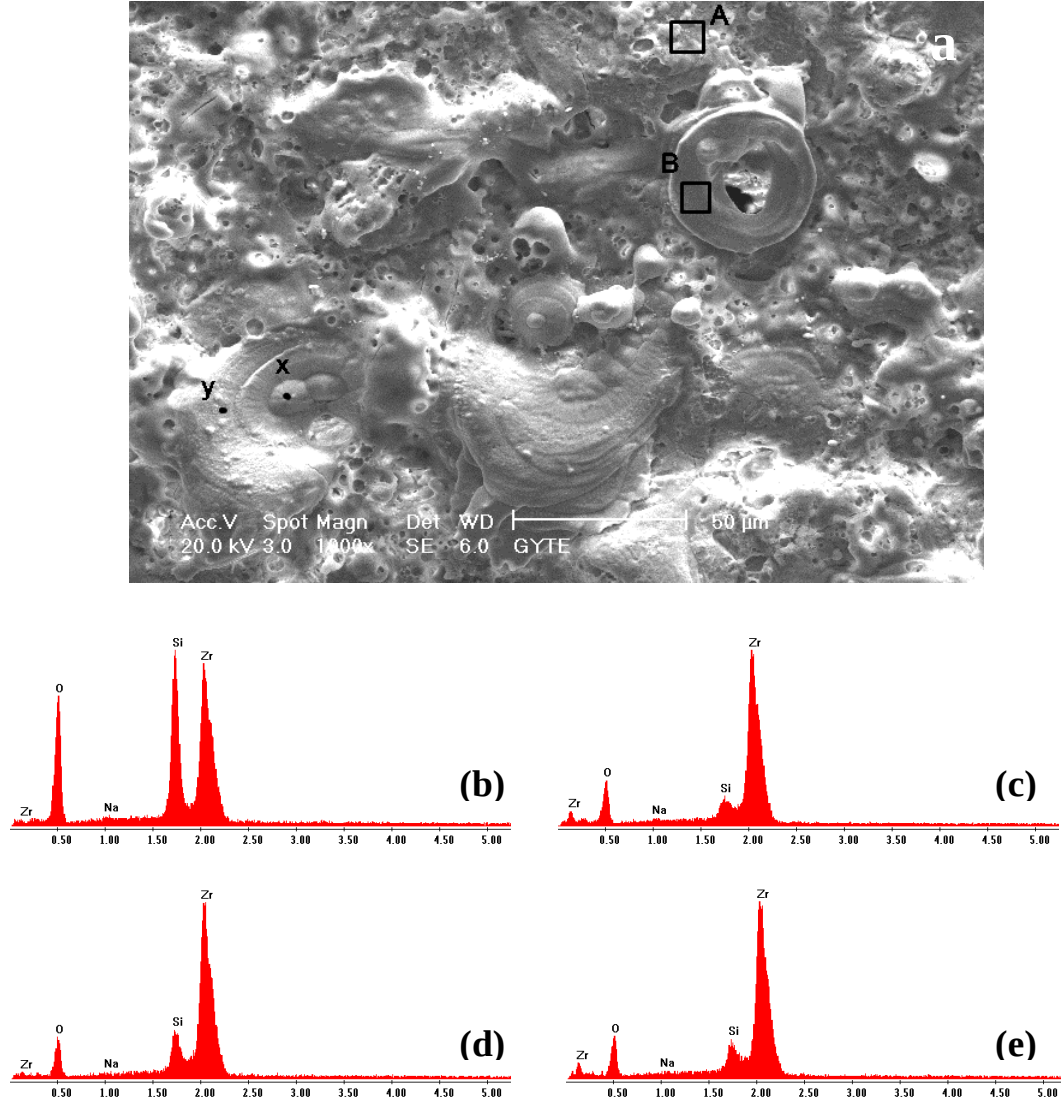
E3 elektrolitik solüsyon ile hazırlanan kaplamaya ait yüzey SEM görüntüsü Şekil 57a'da verildi. Dört farklı noktadan ve bir bölgeden de alan SEM-EDS alındı. Şekil 57a' işaretlenen bölgelerden alınan SEM-EDS sonuçları Şekil 57b-f' de verildi. Tüm SEM-EDS sonuçlarında zirkonyum, oksijen, silisyum ve sodyum elementlerine ait sinyaller tespit edilirken, 'A' noktasından Zr, O, Si ve bu elementlerden alınan sinyallerinin daha şiddetli olması bunların daha yoğun olarak bulunduğunu göstermektedir. 'x', 'y' ve 't' noktalarında Si ve O elementlerine ait sinyallerin zayıfladığı tespit edildi. 'z' noktasından alınan elementel analiz sonuçları; . 'x', 'y' ve 't' noktalarında noktalarından yapılan analiz sonuçlarına göre Si ve O elementlerinin sinyallerinin güçlendiği tespit edildi.



Şekil 57. E3 elektrolitik çözeltide ile hazırlanmış kaplamaya ait yüzey SEM ve SEM-EDS spektrumları; (a) yüzeyden genel SEM görüntüsü, (b) Şekil 57a' da 'A' ile işaretlenen bölgenin SEM-EDS spektrumu, (c) Şekil 57a' da 'x' ile işaretlenen noktanın SEM-EDS spektrumu, (d) Şekil 57a' da 'y' ile işaretlenen noktanın SEM-EDS spektrumu, (e) Şekil 57a' da 'z' ile işaretlenen noktanın SEM-EDS spektrumu, (f) Şekil 57a' da 't' ile işaretlenen noktanın SEM-EDS spektrumu.

Şekil 58a'da E4 elektrolitik solüsyon içerisinde hazırlanmış kaplamaya ait alınan yüzey SEM görüntüsü verildi. Şekil 58a'da 'A' ve 'B' ile işaretlenen bölgelerden alınan SEM-EDS sonucu Şekil 58b-c' de verilirken, aynı şekilde 'x' ve 'y' ile işaretlenen noktalardan alınan SEM-EDS sonuçları sırası ile Şekil 58d-e' de verildi.

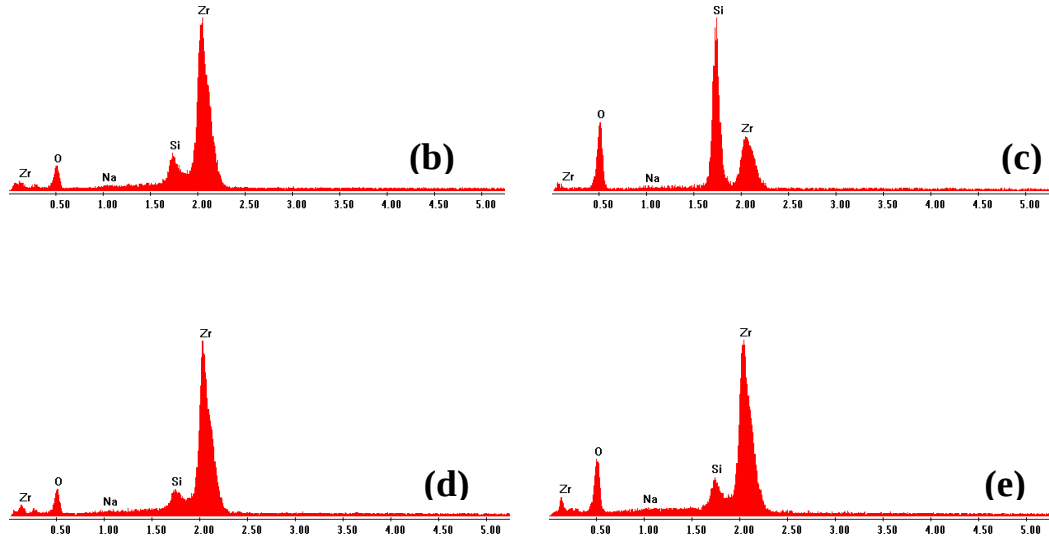
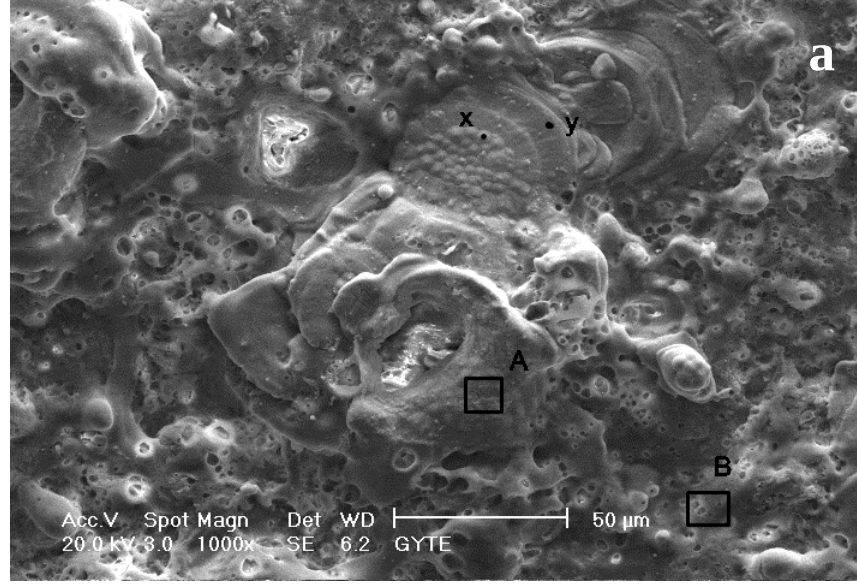
Tüm SEM-EDS sonuçlarında Zr, O, Si ve Na elementlerine rastlandı. “B”, “x” ve “y” noktalarından alınan EDS sonuçları birbirlerine çok benzemekte iken “A” noktasından alınan EDS’ de Si ve O elementlerine ait sinyallerin şiddetleri daha da güçlendi.



Şekil 58. E4 elektrolitik çözeltide ile hazırlanmış kaplamaya ait yüzey SEM ve SEM-EDS spektrumları; (a) yüzeyden genel SEM görüntüsü, (b) Şekil 58a’ da ‘A’ ile işaretlenen bölgenin SEM-EDS spektrumu, (c) Şekil 58a’ da ‘B’ ile işaretlenen bölgenin SEM-EDS spektrumu, (d) Şekil 58a’ da ‘x’ ile işaretlenen noktanın SEM-EDS spektrumu, (e) Şekil 58a’ da ‘y’ ile işaretlenen noktanın SEM-EDS spektrumu.

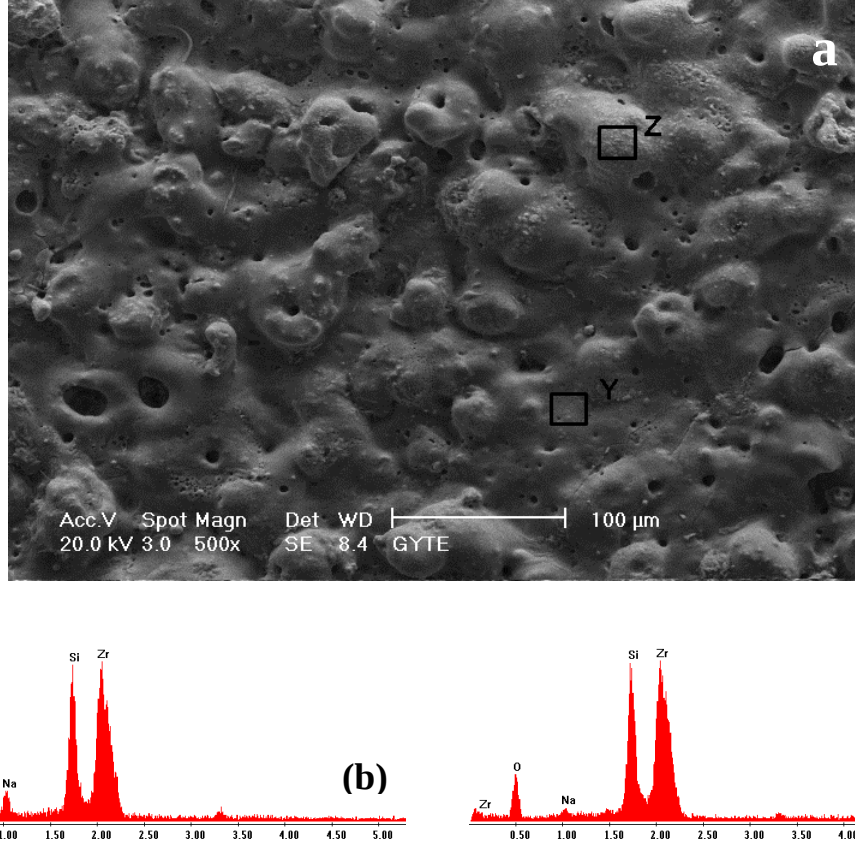
Şekil 59a’da E5 elektrolitik solüsyon içerisinde hazırlanan kaplamaya ait yüzey SEM görüntüsü verildi. Dört farklı bölgeden alınan EDS sonuçlarının tümünde Zr, O, Si ve

Na elementlerine rastlandı. Süngerimsi yapıya benzer ve bol gözenekli bölgenin 'B' ile işaretlenmiş kısmından alınana SEM-EDS sonucu Şekil 59c'de verildi ve spektrum sonucuna göre Si ve O elementlerine ait pik şiddetlerinin güçlendiği belirlendi.



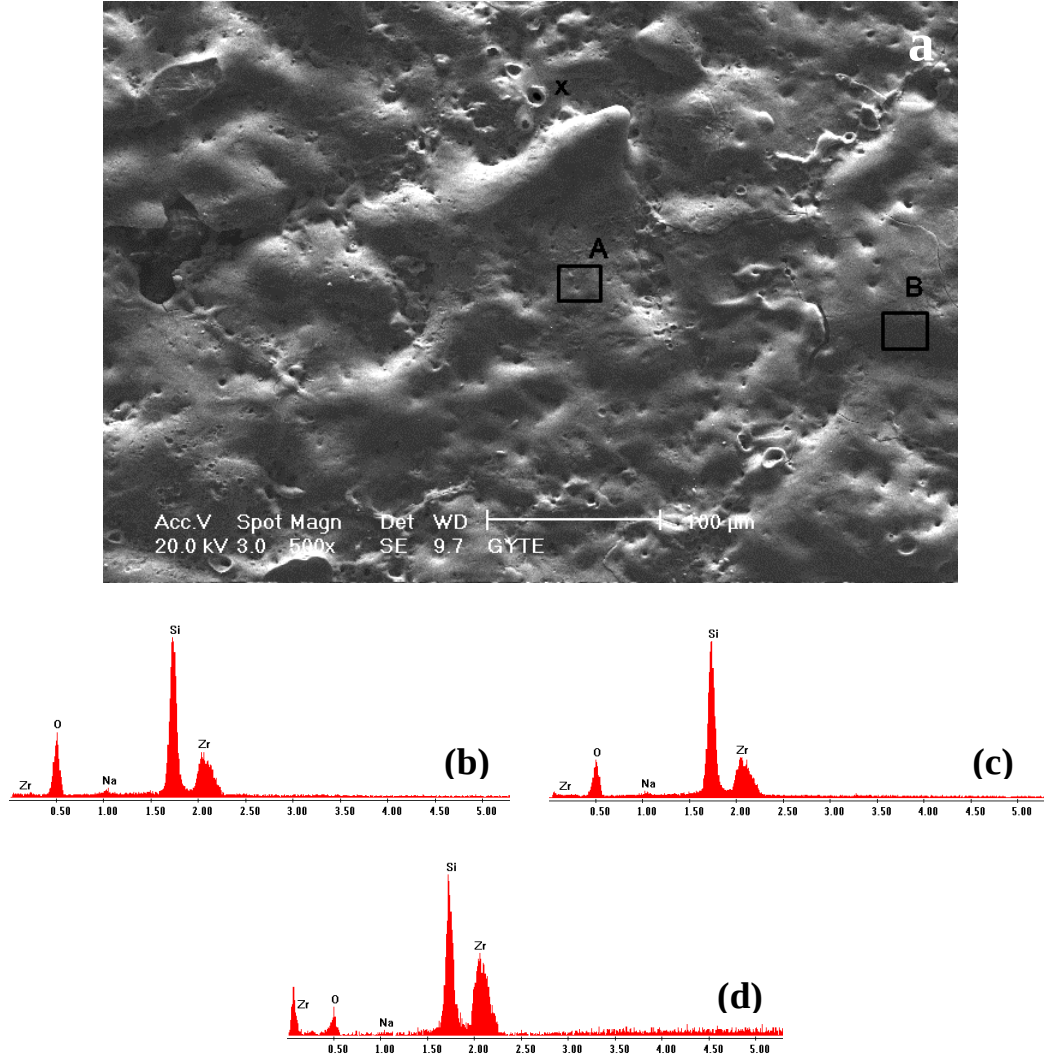
Şekil 59. E5 elektrolitik çözeltide ile hazırlanmış kaplamaya ait yüzey SEM ve SEM-EDS spektrumları; (a) yüzeyden genel SEM görüntüsü, (b) Şekil 59a' da 'A' ile işaretlenen bölgenin SEM-EDS spektrumu, (c) Şekil 59a' da 'B' ile işaretlenen bölgenin SEM-EDS spektrumu, (d) Şekil 59a' da 'x' ile işaretlenen noktanın SEM-EDS spektrumu, (e) Şekil 59a' da 'y' ile işaretlenen noktanın SEM-EDS spektrumu.

Şekil 60'da E6 elektrolitik solüsyon içerisinde hazırlanan kaplamaya ait SEM görüntüsü ve iki farklı bölgeden alınan SEM-EDS spektrum sonuçları verildi. Şekil 60a' da 'Y' ve 'Z' ile işaretlenen bölgelerden alınan SEM-EDS spektrum sonuçları Şekil 60b-c' de verildi. Her iki bölgeden alınan SEM-EDS spektrumu sonuçlarına göre Zr, O ve Si elementlerine ait piklerin sinyalleri benzer iken Na elementine ait pik sinyalleri 'Z' bölgesinden alınan EDS sonucuna göre zayıflamıştır.



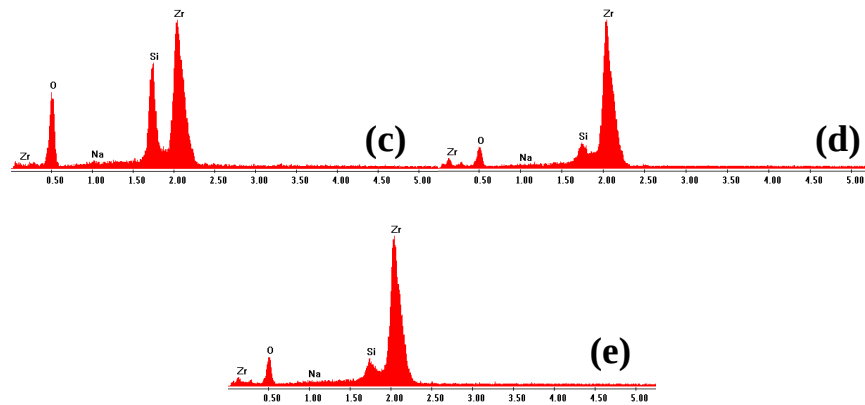
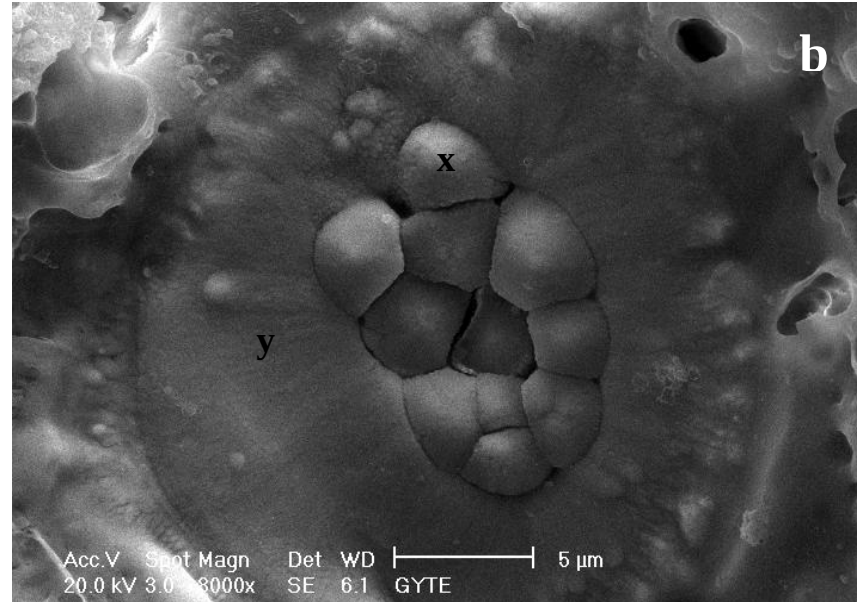
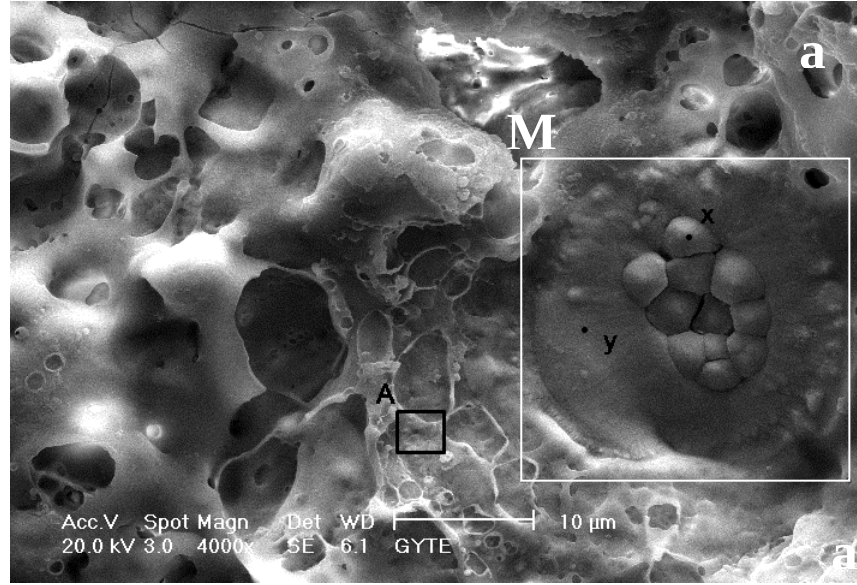
Şekil 60. E6 elektrolitik çözeltide ile hazırlanmış kaplamaya ait yüzey SEM ve SEM-EDS spektrumları; (a) yüzeyden genel SEM görüntüsü, (b) Şekil 60a' da 'Y' ile işaretlenen bölgenin SEM-EDS spektrumu, (c) Şekil 60a' da 'Z' ile işaretlenen bölgenin SEM-EDS spektrumu.

E7 elektrolitik solüsyon içerisinde hazırlanan kaplamaya ait yüzey SEM görüntüsü Şekil 61a'da verildi. Şekil 61a' da 'A' ve 'B' ile gösterilen bölgelerinden ve 'x' noktasından alınan SEM-EDS sonuçları sırası ile Şekil 61b-d' de sırası ile verildi. Tüm SEM-EDS spektrumu sonuçlarında Si elementine ait sinyaller oldukça güçlü iken Şekil 61c-d görüldüğü gibi Zr ve O elementlerine ait pik sinyalleri göreceli olarak değişiklik gösterdiği söylenebilir.



Şekil 61. E7 elektrolitik çözeltide ile hazırlanmış kaplamaya ait yüzey SEM ve SEM-EDS spektrumları; (a) yüzeyden genel SEM görüntüsü, (b) Şekil 61a' da 'A' ile işaretlenen bölgenin SEM-EDS spektrumu, (c) Şekil 61a' da 'B' ile işaretlenen bölgenin SEM-EDS spektrumu, (d) Şekil 61a' da 'x' ile işaretlenen noktanın SEM-EDS spektrumu.

Yapılan tez çalışmasında değişkenlerden biride kaplama süresinin kaplama özelliklerine etkisinin incelenmesidir. Artan süreye bağlı olarak yapılan kaplamaların yüzey yapıları elementel olarak incelendiğinde tüm sürelerde benzer sonuçlar bulundu. Elementel analiz sonuçlarında zirkonyum, oksijen, silisyum ve sodyum elementlerine rastlandı. Şekil 62a'de E4 elektrolitik çözeltisinden 30 dakikalık proses süresi sonunda hazırlanmış numuneye ait yüzey SEM görüntüsü, Şekil 62a' da 'M' ile işaretlenen bölgenin 8000X büyütmesi Şekil 62b' de verildi.



Şekil 62. E4 elektrolitik çözeltide 30 dakika süre ile kaplanmış numuneye ait kesit SEM ve SEM-EDS spektrumları; (a) yüzeyden genel SEM görüntüsü, (b) Şekil 62a’ da ‘M’ ile işaretlenen bölgenin 8000X büyütülmüş görüntüsü, (c) Şekil 62a’ da ‘A’ ile işaretlenen bölgenin SEM-EDS spektrumu, (d) Şekil 62b’ de ‘x’ ile işaretlenen noktanın SEM-EDS spektrumu, (e) Şekil 62b’ de ‘y’ ile işaretlenen noktanın SEM-EDS spektrumu.

Şekil 62a' da 'M' ile işaretlenen ve Şekil 62b' de yüksek büyütmede gösterilen yapının literatürde çokça bahsedilen ve MAO esnasında malzeme taşınımı sağlayan deşarj kanalının ağzı olduğu düşünülmektedir. Bu yapının hemen merkezinden eş eksenli şekilde katılmış yapılar bulunduğu tespit edildi. Bu yapının iç kısmından ve çevresinden element analiz yapmak için 3 farklı bölgeden ölçül yapıldı. Şekil 62a' da 'A' ile gösterilen gözenekli ve süngerimsi yapıyı oluşturan kısımdan alınan SEM-EDS spektrumu sonucu Şekil 62c' de verildi. Şekil 62a-b' de 'x' ve 'y' ile işaretlenen bölgelerden alınan SEM-EDS spektrumu sonuçları Şekil 62d-e' de verildi.

Deşarj kanalı ağzında oluşan eşeksenli ('x') yapılardan alınan SEM-EDS analizi sonuçlarına göre; zirkonyumca zengin bir yapının olduğu, deşarj kanalının hemen dışından krater bölgesinden ('y') yapılan analizde ise benzer sonuçlar tespit edildi. Ancak kraterin dışında bol gözenekli süngerimsi yapıdan alınan SEM-EDS (Şekil 62a' da 'A' ile işaretlenen bölge) sonucuna göre; Zr elementine ait piklerin sinyallerinin şiddetini koruduğu bunu ek olarak Si ve O elementlerine ait sinyalleri de güçlendiği tespit edildi.

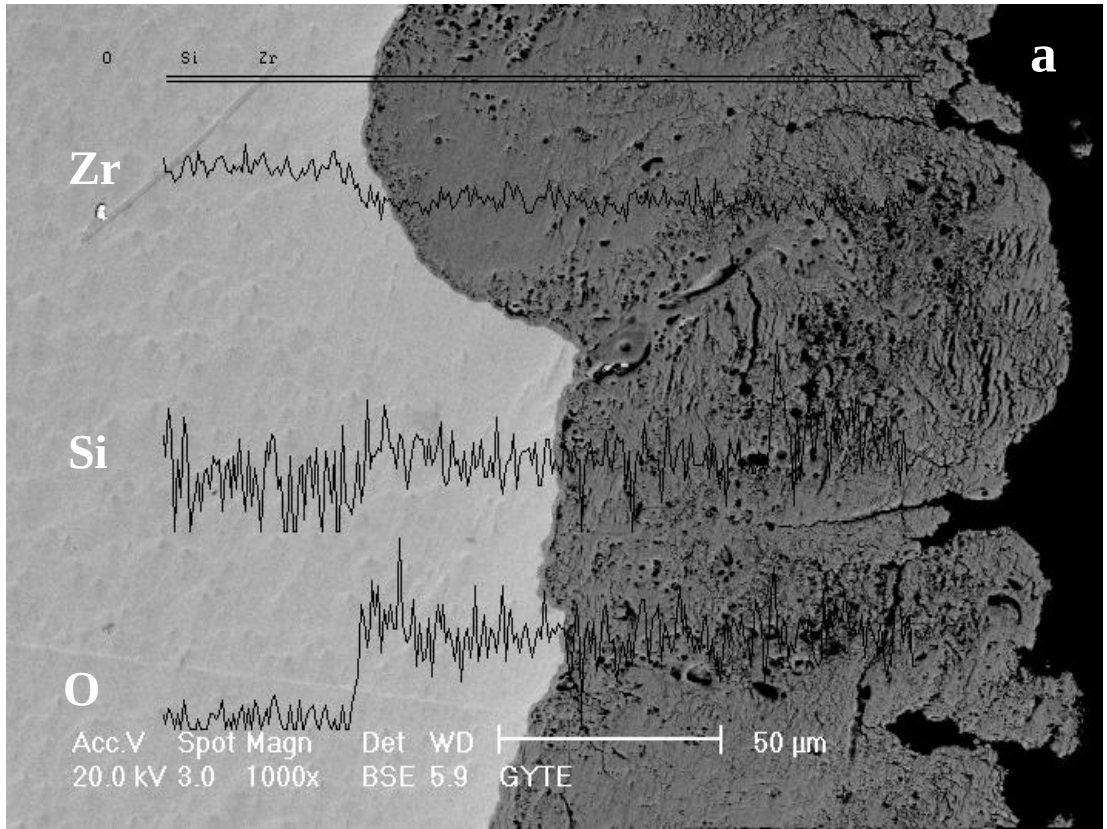
6.7 Kesit SEM-EDS Analizi

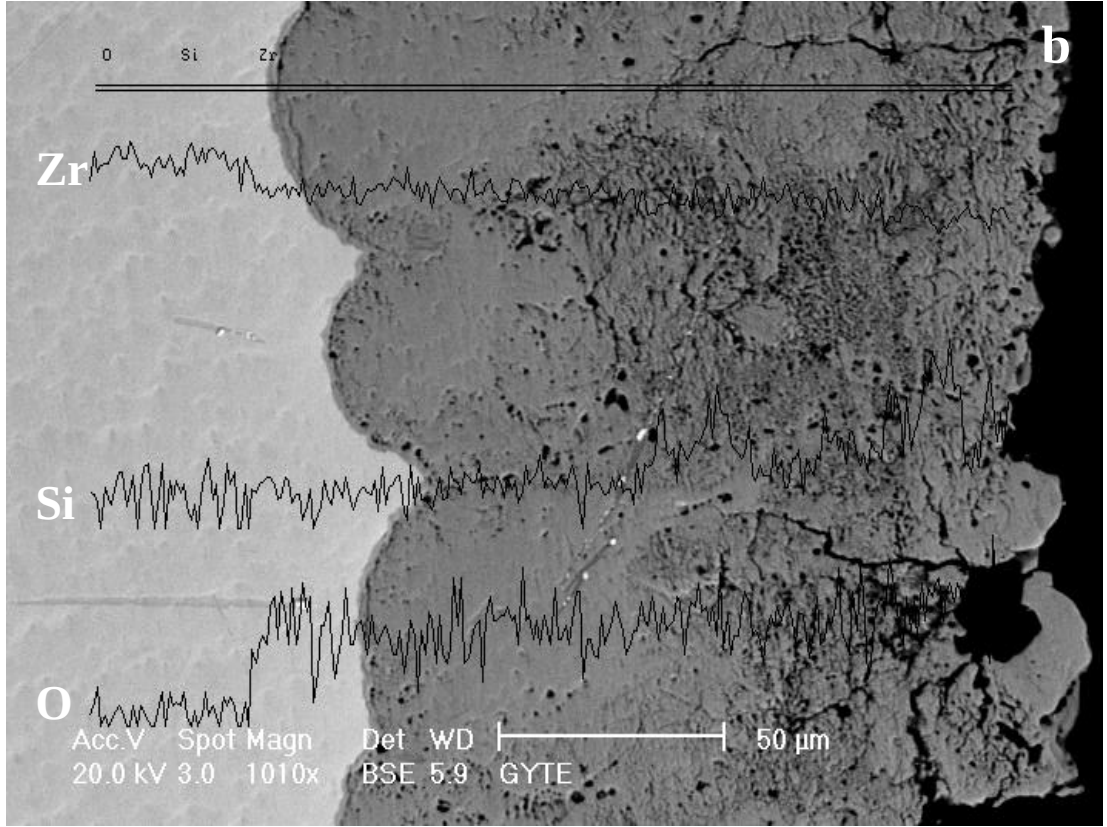
Kesit mikroyapının elementel açıdan incelenmesi proses sonunda oluşan kaplamanın elementel profilini çıkarmak açısından önem arz etmektedir. Kaplama boyunca kaplamayı oluşturan; altlıktan gelen elementler ile elektrolitik solüsyonu oluşturan elementlerin davranışını anlamamız açısından kritiktir. MAO prosesi sırasında altlık malzemeden yüzeye kadar uzanan ve kaplama kazanımını sağlayan deşarj kanallarının içinde ve dışında kaplamayı oluşturan elementlerin nasıl değiştiğini tespit için çizgisel ve kritik bazı durumlarda noktasal SEM-EDS yapıldı.

Farklı elektrolitik solüsyonlarında ve farklı proses sürelerinde hazırlanan kaplamaların tümünün kesit mikroyapılarından çizgi boyunca elementel profil haritaları çıkarıldı.

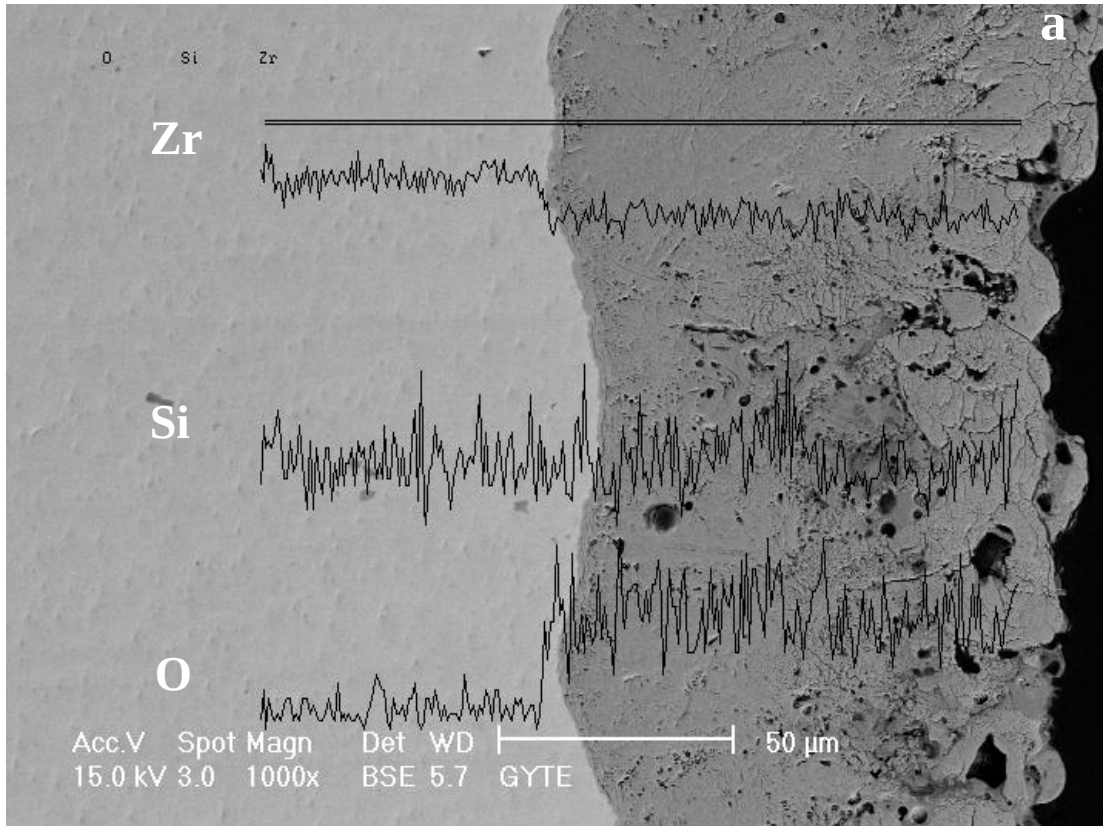
Şekil 63'de E2 ve E3 nolu elektrolitik solüsyonlarda hazırlanmış kaplamaların kesitten çizgisel SEM-EDS spektrumu sonuçları yanında, Şekil 64'de E4-90dakika ve E6 nolu elektrolitik solüsyonlarda hazırlanmış kaplamaların kesitten çizgisel

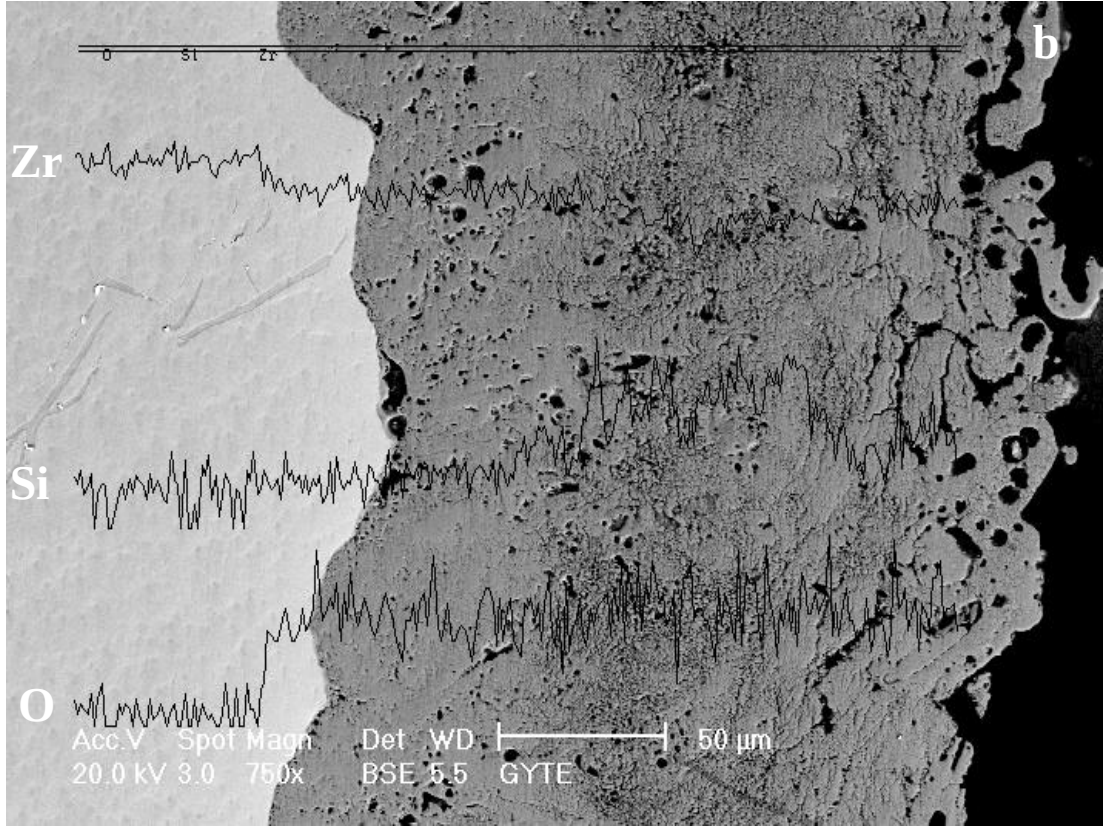
SEM-EDS spektrumu sonuçları verildi. Kaplamanın elementel içeriğinde bulunan zirkonyum, oksijen ve silisyum elementlerinin kaplama kalınlığı boyunca değişimi profilleri Şekil 63 ve 64’ de kesitten alınan mikroyapı görüntüleri ile birlikte verildi. Tüm kaplamaların kesitlerinden yapılan elementel analiz sonucunda; kaplama boyunca Zr ve O elementleri miktarında çok fazla bir değişim olmamış iken Si elementi miktarının ise kaplamanın dış ve orta bölgesinde yüksek olduğu ve saçılıma uğradı tespit edilmiş, kaplamanın iç bölgesine doğru ise miktarında gözle görülebilecek bir azalma olduğu bulunmuştur.





Şekil 63. (a) E2 ve (b) E3 nolu elektrolitik solüsyonlar içerisinde hazırlanmış kaplamalara ait kesti SEM-EDS spektrumları.





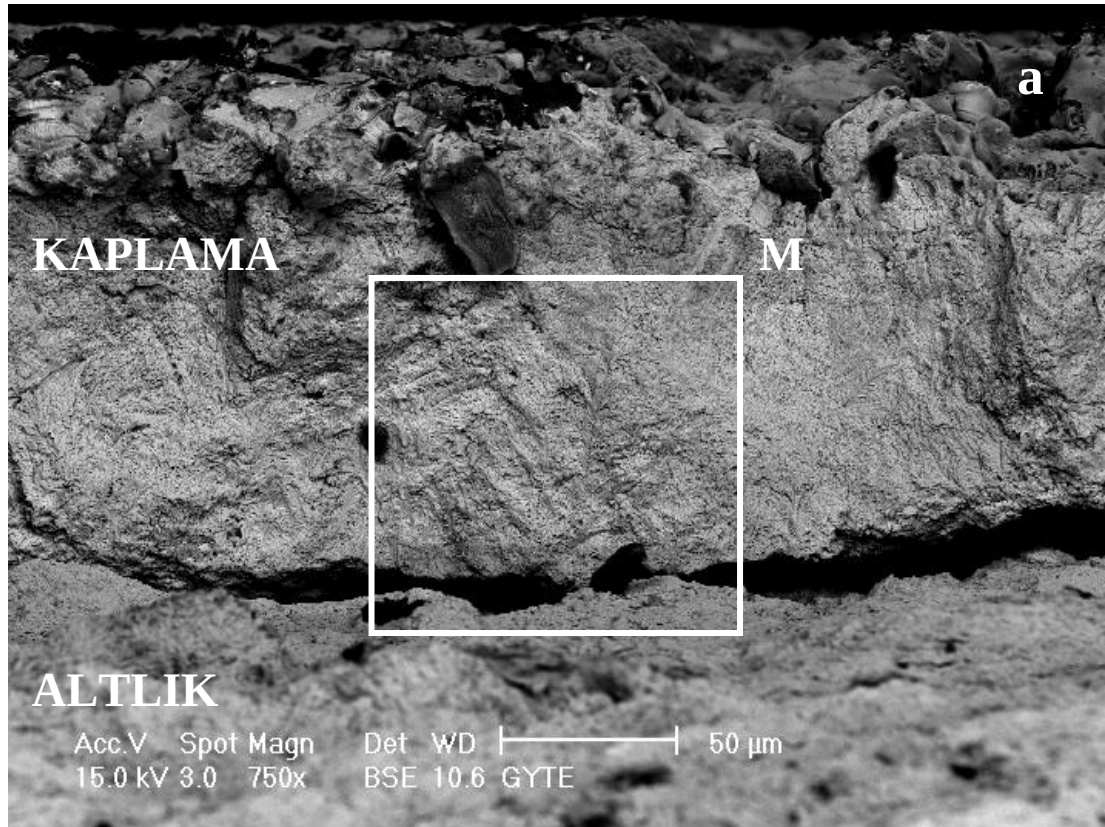
Şekil 64. (a) E4-90 dakika ve (b) E6 nolu elektrolitik solüsyonlar içerisinde hazırlanmış kaplamalara ait kesti SEM-EDS spektrumları.

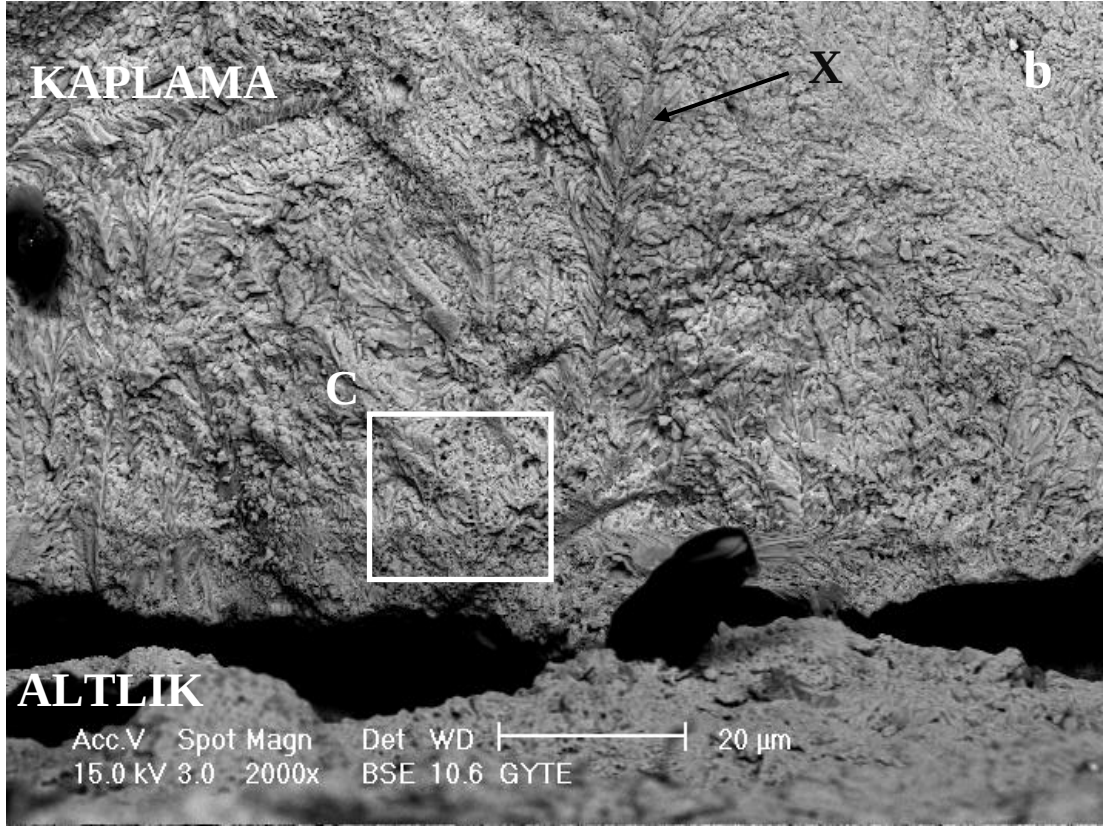
Kaplamaların kesitten elementel analizlerinin yapılmasının yanında kaplamaların kesitten kırık numuneleri de incelendi. Kesitten kırılmış numuneler şöyle hazırlandı; üzerinde kaplama büyütülen herhangi bir numune altlık metal kısmı mekanik olarak iyice aşındırıldıktan sonra mengene yardımı ile bükülerek kırıldı. Kırık parçalar dik olacak şekilde metal bir bloğa tutturuldu, mikroyapı ve elementel analiz için SEM ve SEM-EDS ile karakterize edildi.

E3 elektrolitik solüsyonunda 120 dakika proses süresi sonunda elde edilen kaplamanın kesitten kırık görüntüsü Şekil 65a' da verildi. MAO prosesinin doğasında bulunan ve birçok çalışmada da altlıktan malzeme taşınımı sağladı ifade edilen deşarj kanallarının bulunduğu bölgeden Şekil 65a' da "M" ile işaretlenen bölgenin daha yüksek büyütmelerdeki görünümü Şekil 65b' de verildi. Şekil 65b' de 'X' ile işaretlenen kaplama yüzeyine 90 °'ye yakın bir açı ile çıkan, ortasında bir kanal ve bu kanal etrafından dallanmış bir yapı gösterildi. Bu yapı az önce yukarıda bahsettiğimiz deşarj kanalıdır.

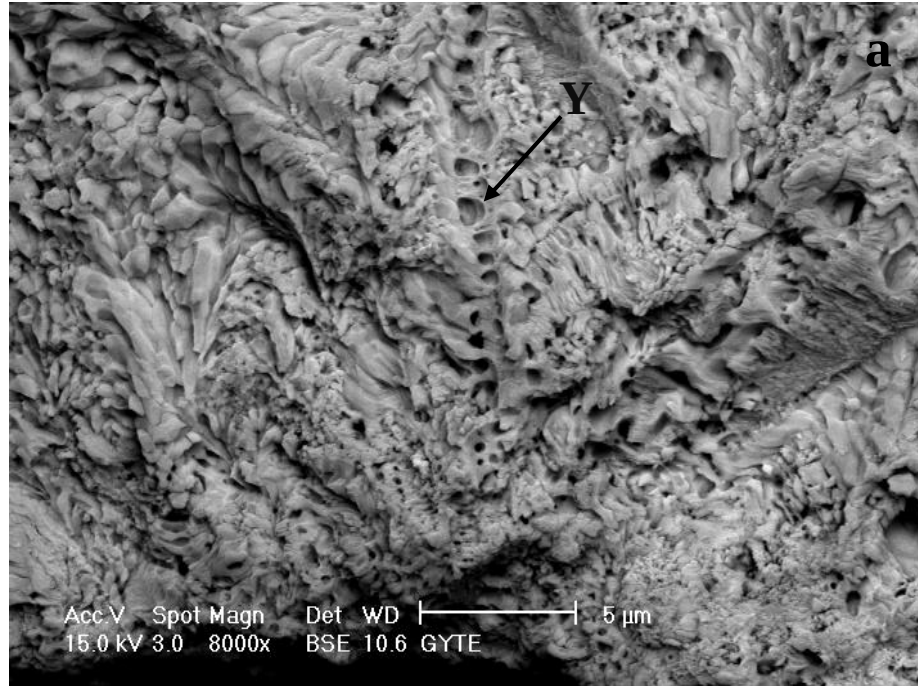
Şekil 65b' de 'C' ile işaretlenen bölgenin 8000X büyütülmüş görüntüsü Şekil 66a' da verildi. Şekil 66a' da verilen görüntüde 'Y' ile gösterilen yapı; deşarj kanalları içinde bulunan irili-ufaklı sıralı gözenekleri göstermektedir.

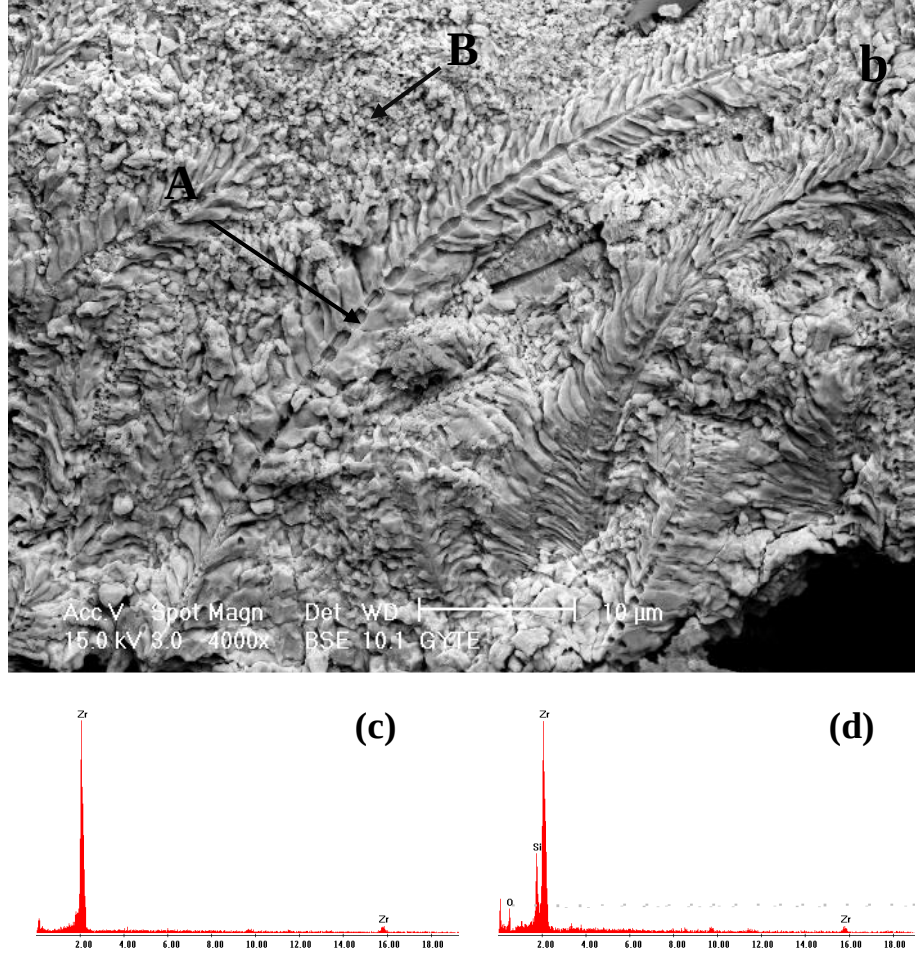
E3 nolu elektrolitik solüsyon içerisinde 120 dakika proses süresi sonunda hazırlanan kaplamanın kırık kesitinden alınan görüntü Şekil 66b' de verildi. Şekil 66b' de verilen görüntüde 'A' deşarj kanalı içerisini, 'B' deşarj kanalı çevresini göstermektedir. Belirtilen bu noktaların elementel dağılımlarının belirlenmesi için noktasal SEM-EDS yapıldı. Şekil 66b' de 'A' ile gösterilen noktadan yapılan SEM-EDS spektrumu sonucu Şekil 66c' de verilirken, 'B' ile gösterilen noktadan alınan SEM-EDS spektrumu sonucu ise Şekil 66d' de verildi. Deşarj kanalı içinden yapılan ('A') SEM-EDS spektrumu sonuçları incelendiğinde Zr ve O elementlerine rastlanmışken (Şekil 66c), deşarj kanalının hemen dışından ('B') yapılan ölçümde ise bu elementlere ek olarak Si elementine rastlandı (Şekil 66d). Bunlara ek olarak 'B' noktasından elde edilen spektrum sonuçlarına göre O elementi sinyalleri 'A' noktasından elde edilen spektrumu sonuçlarına göre güçlendi.





Şekil 65. E3 nolu elektrolitik solüsyon içerisinde 120 dakika proses süresi sonunda oluşturulan kaplamaların ; (a) kesitten kırılmış görünümü, (b) Şekil65a’ da “M” ile işaretlenen bölgenin 2000X büyütülmüş görüntüsü.



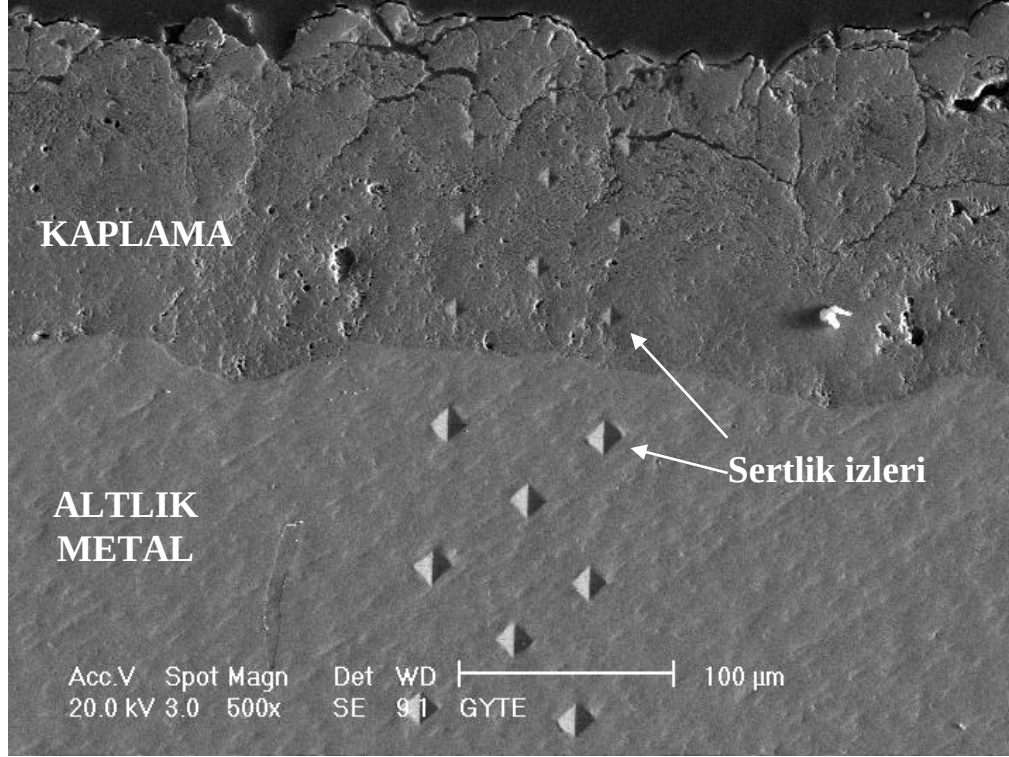


Şekil 66. E3 elektrolitik solüsyon içerisinde 120 dakika proses süresi sonunda oluşturulan kaplamaların ; (a) Şekil 65b' de 'C' ile işaretlenen bölgenin 8000X büyütülmüş görüntüsü, (b) E3 nolu elektrolitik solüsyon içerisinde 120 dakika proses süresi sonunda oluşturulan kaplamadan alınan bir görüntü, (c) Şekil 66b' de 'A' ile işaretlenen noktanın SEM-EDS spektrumu, (d) Şekil 66b' de 'B' ile işaretlenen noktanın SEM-EDS spektrumu.

6.8 Kaplama Sertliği Tayini

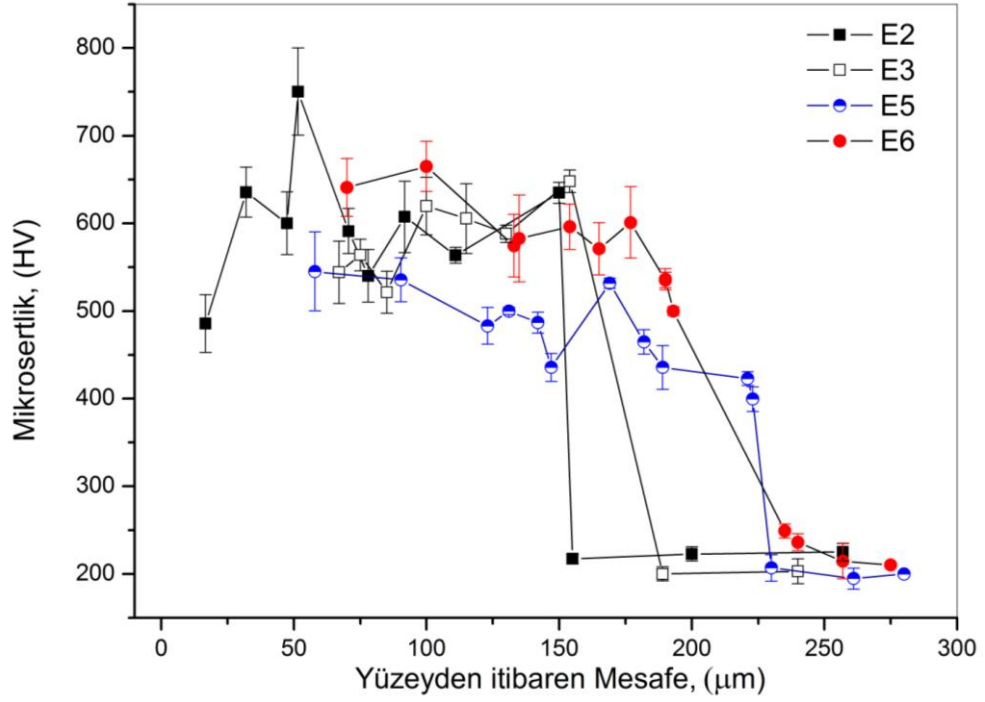
Farklı elektrolitik solüsyon içerisinde ve farklı proses sürelerinde elde edilen kaplamaların mekanik özelliklerine etkisinin anlaşılabilmesi için kaplamadan mesafeye bağlı sertliği değişimi alındı. Şekil 67'de mesafeye bağlı sertlik alınmış ve tipik bir örnek olarakta E4 elektrolitik solüsyonundahazırlanan numuneden kesit SEM görüntüsü verildi. Sertlik izlerinden de anlaşılacağı gibi mümkün olduğunca sık adımlar ile kaplamayı taramak için birbirine çapraz izler alınmaya çalışıldı. Kaplama ile atlık arasındaki sertlik izlerinin büyüklüğünden de atlık-kaplama arasındaki sertlik

farkı ortaya çıkmaktadır. Bazı kaplamaların çok ince olması veya bazı kaplamaların ise çok gözenekli ve kırılgan yapısından dolayı kaplamalardan mikrosertlik ölçümü yapılamadı.



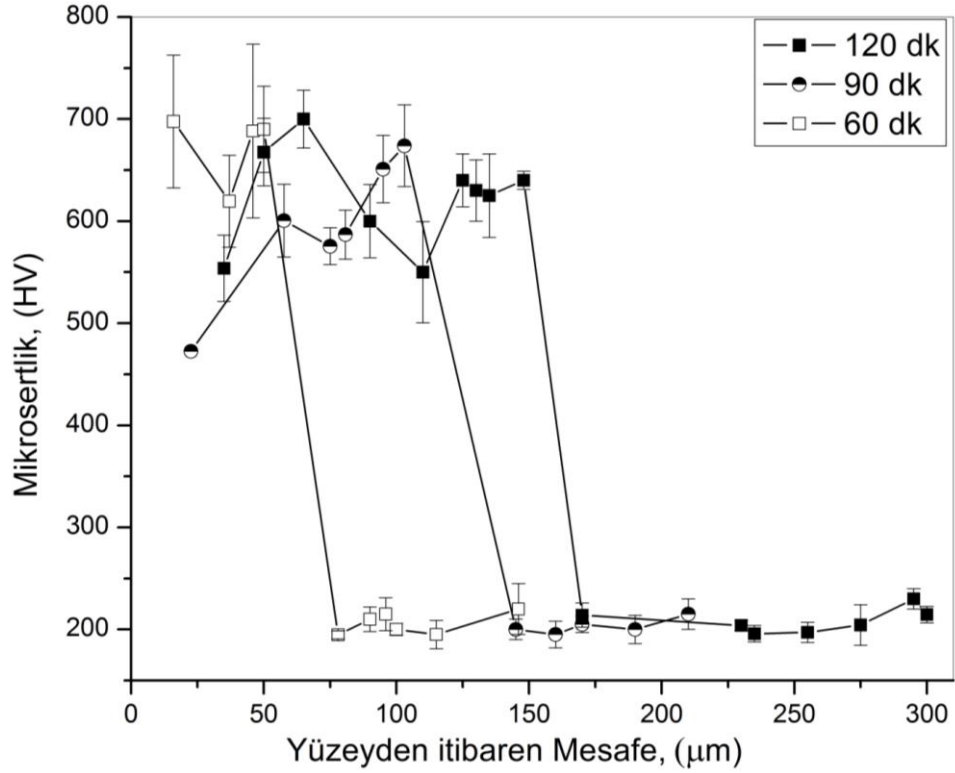
Şekil 67. E4 nolu elektrolitik solüsyon içerisinde 120 dakika süre ile kaplanmış numuneye ait sertlik izlerinin kesitten görünümü.

Şekil 68’de E2, E3, E5, E6 nolu elektrolitik solüsyonlar içinde hazırlanmış kaplamalara ait mikrosertlik değişiminin yüzeyden itibaren mesafe bağlı grafiği verildi. Kaplamadan alınan en yüksek sertlik değeri 750 HV iken en düşük sertlik değeri 400 HV’ dır.



Şekil 68. E2, E3, E5, E6 elektrolitik solüsyonları içinde hazırlanmış kaplamalara ait mikrosertlik değerleri

E4 elektrolitik solüsyon içerisinde farklı sürelerde hazırlanmış kaplamaların mikrosertlik değişimi, kaplama kalınlığına bağlı olarak Şekil 69’ da verildi. Bazı kaplamaların çok ince olmasından dolayı kaplamalardan mikrosertlik ölçümü yapılamadı. Şekil 69 incelendiğinde, kaplama sertlik değişimlerinin 475 HV ile 700 HV arasında değiştiği görülmektedir ve ortalama mikrosertlik değeri 600 HV civarındadır.



Şekil 69. E4 elektrolitik solüsyon içerisinde farklı sürelerde hazırlanan kaplamaların mesafeye bağlı sertlik değerleri

Şekil 69’da görüldüğü gibi mikrosertlik değerlerinde dikkate değer bir saçılma vardır. Ayrıca kaplama ile altlık arasında bir geçiş bölgesi olmayıp, kaplama mikrosertlik değeri çok keskin bir şekilde Zr altlık metalinin sertlik değeri olarak ölçülen 200 HV’ ye düşmektedir. MAO yöntemiyle 90 dakika ile 120 dakika süreyle kaplanılarak oluşturulan oksit tabakalarının sertlik değeri filmin dış yüzeyinden metal altlığa doğru gidildikçe önce artmakta, sonra düşmekte ve tekrar yükselmektedir. Daha kısa sürelerde (60 dakika) elde edilen kaplama filmlerin mikrosertlik değerlerin ise yaklaşık olarak sabit olduğu görülmektedir.

7. SONUÇLARIN İRDELENMESİ

7.1 Kaplama Büyüme Kinetiği

Sadece KOH ve KOH ile birlikte 20 g/l' ye kadar farklı oranlarda sodyum silikat içeren elektrolitik solüsyonda hazırlanan kaplamaların kaplama kazanımı sodyum silikat miktarının artması ile doğrusal şekilde artarken, 20-40 g/l sodyum silikat içeren elektrolitik solüsyonda hazırlanan kaplamaların kaplama kalınlığının hemen hemen değişmediği görüldü. 40 g/l sodyum silikat içeren solüsyonda hazırlanan kaplamaların kaplama kalınlığı değerlerinde çok fazla saçılım olmuştur. Literatürdeki araştırmalar da göz önüne alındığında kaplama kalınlığındaki bu artışı şöyle yorumlamak mümkündür: Düşük iletkenlik bölgesindeki dielektrik kararlılığın kaybedilmesi neticesinde oksit tabakasının içerisinde deşarj kanalları oluşur. Kanal içerisinde sıcaklık 10^3 - 10^4 K kadar yükselir[10, 16, 28, 30, 78]. Güçlü elektrik alanından dolayı elektrolit içerisindeki anyonik bileşimler kanal içerisine çekilir. Bununla birlikte lokal yüksek sıcaklıktan dolayı arkların oluştuğu çok küçük alanlarda metal altlık eriyerek kanal içerisine nüfus ederken aynı zamanda oksitlenir. Oksitlenen metal deşarj kanallarından kaplama yüzeyine elektrolitik ile temas eder. Temasa geçilen bu bölgede kaplama kazanımı gerçekleşir [5, 10, 31]. Lokal olarak çok farklı noktalarda tekrarlanan bu durum kaplama kalınlığının artmasına sebep olmaktadır. Aynı proses sürelerinde elektrolitik solüsyon içerisine artan miktarda sodyum silikat katkılanırılması sonucunda kaplama kazanımı artışı; elektrolitik solüsyon içerisindeki değişen miktarlarda katkılanırılan sodyum silikat bileşimine bağlamak mümkündür. Kaplamanın üretilmesi esnasında elektrolit içerisinde bulunan ve proses esnasında anyonik halde bulunan bileşikler ve bunların miktarı kaplama kinetiğini önemli bir şekilde etkilemekte ve sodyum silikat içerisindeki silikatın kaplama kalınlığı artışına direk etkisi olduğu yüzeyden ve kesitten yapılan elementel analiz sonuçlarında da ortaya çıkarmaktadır. Elektrolit solüsyona sodyum silikat katkısının olduğu E6 (2 g/l KOH ve 30 g/l Na_2SiO_3) ve E7 (2 g/l KOH ve 40 g/l Na_2SiO_3) elektrolitik çözeltilerde kaplama kalınlığının sabit kaldığı görülmüştür (Şekil 16). Elektrolitik solüsyon içerisine yüksek oranda katkılanırılan ve artan miktarlarda sodyum silikat, yüzeyde camsı benzeri bir yapı oluşmasına neden olmuş, zayıf olan bu yapı MAO prosesi devam ederken sürekli dökülmekte ve dökülen

yapının yerine yeni yüzey oluşmuştur. Bunun yanında en yüksek miktarda sodyum silikat içeren E7 (2 g/l KOH ve 40 g/l Na_2SiO_3) solüsyonunda hazırlanan kaplamanın kaplama kalınlığı değerlerinde saçılmalar olduğu görülmektedir. Dolayısıyla bu saçılmaların camsı gevşek tabakanın oluşan ardışık mikroarklardan kaynaklandığı söylemek mümkündür.

MAO proses süresinin değişimine bağlı olarak artan kaplama süresinde kaplama kazanımı hızı arttığı ve bu artışın doğrusal bir şekilde oluşmuştur (Şekil 17). Bu davranış, birim zamandaki kaplama oluşumunun metal-oksit tabaka ara yüzeyinin ilerleme hızına bağlı olduğunu göstermektedir. Ancak MAO ile yapılan kaplamalarda kalınlık kazanım mekanizması oluşan oksit miktarının, altlık malzeme yüzeyinde tutunarak birikmesiyle doğrudan ilişkilidir. Çünkü MAO işlemi sırasında yüzeyde ve plazma kanallarında oluşan reaksiyon ürünlerinin bir kısmının spark oluşumu sırasında saçılması ve/veya spark oluşumu sırasında, sert ve kırılabilir olan oksit tabakanın kırılarak dökülmesi söz konusudur. Fakat bu kayıplar çok fazla olmadığından dolayı, kaplama kalınlığı MAO proses süresiyle doğrusal bir şekilde artmaktadır.

E3 (2 g/l KOH ve 12 g/l Na_2SiO_3) ve E4 (2 g/l KOH ve 16 g/l Na_2SiO_3) nolu elektrolitik solüsyonlarda hazırlanan kaplamaların kaplama kalınlıkları aynı proses sürelerinde farklılıklar göstermesi her iki kaplama prosesinin iki değişken yol izlenerek yapılmasında kaynaklanmamaktadır. Şöyle ki; E3 elektrolitik solüsyonunda tek bir numune üzerinde kaplama kademeli olarak elde edilirken, E4 elektrolitik solüsyonunda ise her bir farklı süre için ayrı numune kullanılarak kaplama elde edilmiştir. E3 ve E4 nolu elektrolitik solüsyonlarında hazırlanan kaplamaların kaplama kalınlıklarının farklı olması izlenilen kaplama prosesinin farklı olması değil bu elektrolitik solüsyonların içerisinde bulunan farklı miktarlardaki sodyum silikata bağlı olduğu görülmüştür. Kaplama solüsyonu içerisinde bulunan anyonik bileşiklerden olan silikatın kaplama kalınlığı kazanım hızını etkilediği ve bu yüzden E4 nolu solüsyonda içerisinde daha fazla anyonik bileşiğin bulunması E3 nolu solüsyonda hazırlanan kaplamaların kaplama kalınlıklarında daha fazla olmasına sebep olduğu tespit edildi (Şekil 17).

7.2 Yüzey Pürüzlülüğü

MAO prosesinin doğası gereği kaplama sonrası yüzey pürüzlülüğü kaplama öncesine göre artma eğilimi gösterdiği yüzey pürüzlülüğü-sodyum silikat miktarı (Şekil 18) ve yüzey pürüzlülüğü-kaplama süresi (Şekil 19) grafiklerinde de görülmektedir. Prosesin tabiatı gereği yüzeyde küçük kıvrımlar oluşmakta ve elektriksel boşalmalar sırasında mikro boyutlarda kanallar oluşmaktadır. Bu kanallar aracılığı ile yüzeye ve solüsyondan kaplama içerisine malzeme taşınımı gerçekleşmektedir. Bu kanallarda 10^3 - 10^4 K ve 10^2 - 10^3 MPa' a kadar çıkan sıcaklık ve basınçtan kaynaklanan altlık malzemenin yüzeyindeki bölgesel olarak ergimiş metal ve oksit karışımı malzeme deşarj kanalları ile film yüzeyine kadar çıkmaktadır [8, 31, 51, 59, 77-79]. Dolayısıyla yüzeye taşınan bu malzemeler oluşan kaplamanın yüzey pürüzlülüğünü arttırmaktadırlar.

Elektrolitik solüsyon içerisine katkılanırılan sodyum silikat miktarına bağılı olarak kaplama yüzey pürüzlülüğü değerin saçımlar gösterdiği ve değışiminin doğrusallıktan uzak olduğu görülmüştür (Şekil 18). Elektrolitik çözelti içerisine katkılanırılan sodyum silikat miktarı (0-20 g/l Na_2SiO_3) artışı ile beraber yüzeyde biriken silikatlı malzeme miktarı artmış ve artan bu silikatlı malzeme yüzeyde aşırı birikmesi sonucunda camsı benzeri bir yapı oluşmuş Şekil 18'de gösterilen; 12g/l, 16g/l ve 20g/l sodyum silikat içeren çözelti içerisinde hazırlanan kaplamaların yüzey pürüzlülüğü düşüş eğilim göstermiştir. Pürüzlülük değeriindeki saçılmayı deşarj kanalları çevresinde oluşan sıvanmış bölgenin dışındaki bölgelerde oluşan bol gözenekli süngerimsi yapı ve kaplamadaki dökülmelere mal etmek mümkündür. Elektrolitik solüsyon içerisine 20 g/l Na_2SiO_3 ' da daha fazla sodyum silikat katkılanırılarak hazırlanan çözeltilerde oluşturulan kaplamaların yüzeylerinde oluşan bu camsı benzeri yapı yer yer dökülmeye başladığından dolayı (Şekil 25-31 ve Şekil 41-47) oluşan kaplamanın yüzey pürüzlülüğü değeri arttırmakta ve yüzey pürüzlülüğü değeri daha da fazla saçımasına sebep olmaktadır.

Aynı bileşime sahip elektrolitik solüsyonda farklı sürelerde hazırlanan kaplamalarda, 45 dakikalık kaplama süresine kadar kaplama yüzey pürüzlülüğü değeri proses süresiyle doğrusal artış gösterirken, 45 dakikadan 120 dakikaya kadar, yüzey pürüzlülüğü değeri artış hızı yavaşladığı tespit edilmiştir (Şekil 19). Kaplama

süresine bağlı olarak yüzey pürüzlülüğündeki bu artışın temel nedeni, kaplama işleminin tabiatı gereği yüzeyde küçük kıvrımların oluşması ve kıvrımların olduğu noktalardaki plazma kanalları vasıtasıyla yüzeye taşınan malzemelerin birikintilerinin yüzey pürüzlülüğünü arttırmasıdır(Şekil 32-39 ve Şekil 48-54). Kaplama sırasında yüzeyde meydana gelen küçük kıvrımların şiddeti yüzeyde oluşan dielektrik oksit filmin kalınlığının artmasıyla artmakta ve yüzey pürüzlülüğünün artan kaplama kalınlığı ile daha da artmasına neden olmaktadır. Bunun sebebini şöyle açıklamak mümkündür: Kaplama süresinin artmasıyla yüzeye taşınan malzeme miktarı artmakta ve yüzeyde kaba küresel ve yarı küresel şekilli porozite içeren yapıların sayısı çoğalmaktadır. Kaplama süresinin artması ile beraber yüzeyde oluşan daha az sayıda ama daha kuvvetli kıvrımlar oluşması, bu kıvrımların malzemeyi kısmen buharlaştırması yüzeyde küresel yapıda yapıların oluşmasına sebep olmaktadır. Oluşan küresel yapılar çok ince et kalınlığına sahip olmaları nedeniyle soğuk elektrolitik çözelti ile karşılaştığında kırılarak yarım küre şeklini almaktadır. Bu olaylar yüzey pürüzlülüğü değerini arttırıcı şekilde eğilim göstermektedir. Bunun yanında yüzeye taşınan ve hızlı katılan küresel kaba parçacıklar malzeme yüzeyinden dökülerek yüzey pürüzlülüğü değerinin artışını yavaşlatmaktadır.

7.3 Kaplama Faz Analizi

Farklı elektrolitik solüsyonlar içerisinde ve farklı proses sürelerinde oluşturulan kaplamaların yüzeylerinden alınan XRD sonuçları değerlendirildiğinde, kaplamanın rastgele yönelmiş t-ZrO₂ ve m-ZrO₂ fazlarından oluştuğu tespit edilmiştir.

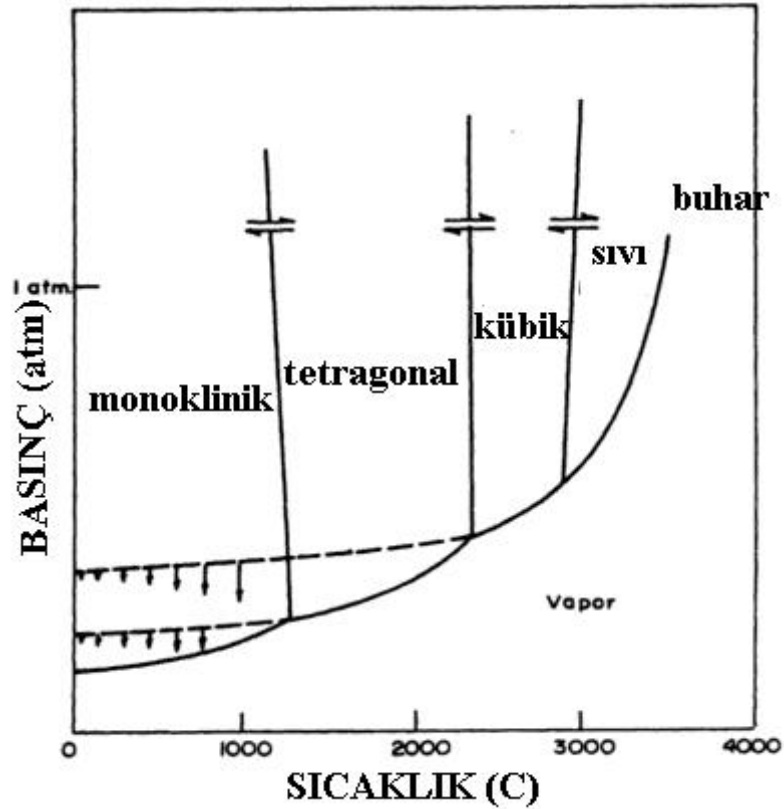
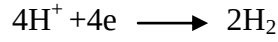
Sadece 2 g/l KOH içeren çözelti içerisinde elde edilen kaplamalarda altlık metalden alınan Zr ve ilk oluşan oksit faz olan m-ZrO₂ fazına ait pikler tespit edilirken, ilk elektrolitik solüsyon içerisine katkılanırılan sodyum silikat ile beraber t-ZrO₂ fazı oluşmuştur. Çözelti içerisine katkılanırılan sodyum silikat miktarındaki artış ile beraber t-ZrO₂ fazına ait XRD pik şiddetinin arttığı ve diğer fazlar olan m-ZrO₂ ve metal altlıktan alınan Zr piklerinin şiddetleri azalmıştır (Şekil 20). Altlık malzemeyi oluşturan zirkonyumdan alınan sinyallerin azalması sodyum silikat içerisine katkılanırılan sodyum silikat miktarı ile artan kaplama kalınlığının bir sonucudur. Çünkü artan kaplama kalınlığı X-ışınlarının kaplama içerisine nüfuziyetini azaltırken

altlık malzemeye erişmesini engellediği şeklinde değerlendirilmiştir. Bunu destekleyen başka bir durum da şudur ki: Artan kaplama sürelerine tabi tutulan altlık malzemenin yüzeyinden alınan XRD sonuçlarında da zirkonyumu metaline ait piklerin kaplama süresindeki artış ile beraber zayıfladığı ve yaklaşık olarak 30 dakikalık kaplama süresinden sonra Zr altlık metaline ait pikler görülmemiştir. XRD spektrumunda altlık zirkonyuma ait piklerin oluşmaması kaplama kalınlığının hem solüsyon içerisine katkılanırılan sodyum silikat miktarı ile hem de artan kaplama süresi ile artışına bağlanmıştır.

Zirkonyum oksit fazına ait faz dönüşümlerini gösteren kararlı P-T diyagram Şekil 70’de verilmiştir. 1170 °C sıcaklığına kadar m-ZrO₂ fazı oluşmakta iken 1170 °C - 2300 °C arasındaki sıcaklık değerinde ise m-ZrO₂ fazı t-ZrO₂ fazına dönüşmektedir. 2300 °C sıcaklığın üzerinde ise c-ZrO₂ (kübik ZrO₂) kristalin fazının oluştuğu görülmektedir [7, 13, 59, 80]. MAO prosesinin oda sıcaklığında yapıldığı ve bu kadar yüksek sıcaklıklara nasıl erişildiği düşünülebilir. MAO kaplamanın ilk aşamasında yüzeyde önce anodik dielektrik bir oksit film meydana gelmekte ve daha sonra bu oksit tabakanın zayıf notalarında altlık malzemeden başlayarak kaplama yüzeyindeki elektrolite kadar uzanan küçük kıvılcımlar oluşmaktadır. Bu mikroarkların olduğu bölgelerde, altlık malzeme plazma kanalları vasıtasıyla yüzeye kadar taşınmaktadır. Bu kanalcıklar içerisinde, elektrolit, kaplanmış tabaka bileşikleri ve altlık malzemenin kendisi, sıvı-gaz-iyon (plazma) olarak kısa süreliğine bölgesel yüksek basınç ve sıcaklıklarda bir arada bulunabilmektedir[13, 55, 59, 68]. Altlık malzemeden çıkan ergimiş metal deşarj kanalları içerisinde gerçekleşen kompleks reaksiyonlar sonucunda oksitlenme oluşurken, yüksek basınç ve yüksek sıcaklıktan dolayı zirkonyum oksit fazları arasında faz dönüşümlerinin daha kolay gerçekleştiği düşünülmektedir.

Sadece potasyum hidroksit çözeltisi içerisinde hazırlanan çözeltilerde sadece m-ZrO₂ fazının oluştuğu ve çözelti içerisine katkılanırılan sodyum silikat ile beraber t-ZrO₂ fazının da oluştuğu görülmüştür. Çözelti içerisine katkılanırılan sodyum silikatın t-ZrO₂ fazının oluşması gereken 1170 °C oluşum sıcaklığını daha düşük sıcaklıklara düşürdüğü veya bu fazın oda sıcaklığında kararlı olmasını sağladığı düşünülmektedir.

Altlık malzeme ile elektrolitik ara yüzeyinde ve daha sonra deşarj kanallarında aşağıdaki gösterilen reaksiyonlar gerçekleşmekte.



Şekil 70. Zirkonyanın P-T grafiği [80].

Çözelti içerisine katkılanırılan sodyum silikat miktarı artışı ile beraber m-ZrO₂ fazının pik şiddetlerindeki azalmanın sebebini Şekil 70'deki faz diyagramı ile ilişkilendirmek mümkündür. Esasen lokal olarak çok kısa sürelerde sıcaklık ve basınç artışı bu dengeli dönüşüm grafiğindeki faz dönüşümlerini beklemek doğru olmayabilir. Ancak bir fikir vermesi açısından anlamlı olabilmektedir. m-ZrO₂ fazı yavaş soğuması sonucunda oluşan kararlı bir fazdır. Altlık-kaplama ara yüzeyinde başlayan ve yüzeye kadar ulaşan deşarj kanalları kaplamada yüksek sıcaklıklara çıkılmasını sağladığını önceden bahsetmiştik. Numunenin bulunduğu çözelti ortamı ise oda sıcaklığında ve kaplamayı soğutma eğilimi göstermesi sebebiyle kaplamanın dış ve ortaya yakın kısımları çok hızlı şekilde soğumaktadır. m-ZrO₂ fazı yüksek

sıcaklıklarda t-ZrO₂ fazına dönüştükten sonra çok hızlı soğuma hızlarından dolayı bu faz oda sıcaklığında bile görülebilmektedir. t-ZrO₂ fazı yüksek sıcaklık fazıdır ve bu fazın oda sıcaklığında bile karalı olabilmesi bu fazın oda sıcaklığında kararlı kalmasını sağlayan diğer elementlere bağlıdır. t-ZrO₂ fazı içeren kütle seramik üretiminde bu fazın oda sıcaklığında kararlı kalmasını sağlayacak Ca, Y, Mg ve bunların oksitleri kullanılır [13, 69, 81]. Elektrolitik solüsyon içerisine katkılanırılan sodyum silikat içinde bulunan silisyumun t-ZrO₂ fazının kararlı hale getirdiği düşünülebilir. Elektrolitik içerisine katkılanırılan ve artan miktarda sodyum silikata bağlı olarak t-ZrO₂ fazına ait piklerin şiddetinin artması bu fikri desteklemektedir (Şekil 20). Bu faza ait piklerin şiddetinin artması bu fazın miktarının arttığı şeklinde yorumlamak mümkündür.

Farklı elektrolitik solüsyonlarda ve farklı kaplama sürelerinde hazırlanan kaplamaların yüzeylerinden alınan XRD sonuçlarına göre m-ZrO₂ fazına ait pikleri şiddetlerinin azaldığı görülmüştür (Şekil 20, 21, 23). Bunun sebebi artan kaplama kalınlığı ile beraber metal Zr altlık piklerinin sinyallerindeki azalmaya bağlı olarak m-ZrO₂ fazına ait piklerin azaldığı şeklinde açıklanabilmektedir. Şekil 70’ de verilen P-T diyagramı da göz önüne alındığında Al ve alaşımlarında olduğu gibi yavaş soğuyan kaplama iç bölgesinde m-ZrO₂ fazının yoğunluk kazanıldığı düşünülmektedir. Al ve alaşımlarının MAO prosesi sonunda belirli bir kaplama kalınlığına ulaşmış (yaklaşık 90 µm) kaplama iç kısmında (30-40 µm) α-Al₂O₃ fazı tespit edilmektedir [29-30]. Bu fazın oluşumu şu şekildedir; γ-Al₂O₃ faz yüksek sıcaklıklarda oluşan bir fazdır. Kaplamanın altlığa yakın kısmında bu faz yavaş soğuma sonucunda α-Al₂O₃ fazına dönüşmektedir [10, 28-29, 82-83]. Alüminyumun MAO sonunda iç kısımda α-Al₂O₃ baskın olduğu gibi Zr ‘un MAO sırasında m-ZrO₂ fazı kaplama iç bölgesinde baskın değildir. Deneysel çalışma ve deneysel sonuçları kısmında bunu ortaya çıkarmak için aynı elektrolitik solüsyon içerisinde farklı sürelerde hazırlanan kaplamanın yüzeyinden belirli sürelerde XRD yapıldı (Şekil 21) ve daha sonra kaplama yüzeyi kazınarak belirli kaplama kalınlıklarında kaplama yüzeyinden XRD alınmıştır (Şekil 22 ve Şekil 23). Aynı elektrolitik solüsyon içerisinde süreye bağlı olarak yapılan kaplama işleminde süre artışı ile beraber t-ZrO₂ fazına ait piklerin şiddeti artmıştır. Buna karşın m-ZrO₂ fazına ait sinyallerin zayıfladığı görülmüştür. Şekil 23’de verilen kazınarak yapılan XRD sonuçlarında ise t-ZrO₂ fazına ait pik sinyalleri çok fazla değişmemiştir. m-ZrO₂ fazına ait pik

şiddetlerinin bazılarında (Şekil 23) azalma olmasına rağmen genel itibari ile pik şiddetlerinde değişmemiştir. Bunun sebebi ise kaplamada gerçekleşen yönelmelerden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Bu çalışmada elektrolitik solüsyon içerisinde bulunan potasyum, sodyum ve silikata ait veya bunların oksitli bileşiklerine ait herhangi bir faz tespit edilmemiştir. Ancak yaygın olarak çalışılan Al, Mg ve bunların alaşımlarının MAO prosesi esnasında oluşturulan seramik esaslı kaplamalarda silikatlı bir faza rastlandığı sıklıkla rapor edilmektedir [9, 12, 15, 18, 20, 22, 47, 76].

Bununla beraber yüzeyden ve kesitten yapılan noktasal ve çizgisel SEM-EDS analiz sonuçlarında kaplama da silisyum, az da olsa potasyum ve sodyumun varlığı söz konusudur. XRD sonuçları ışığında silikatın kristalin bir faz olarak yapıda bulunmamasına rağmen yüzey ve kesit SEM görüntülerinin de desteklediği şekilde silikatın camsı benzeri bir yapıda olduğu düşünülmektedir.

7.4 Yüzey SEM

Daha önceden belirtildiği ve literatürde de rapor edildiği üzere MAO prosesi esnasında, dielektrik kararlılığın kaybedilmesi sonucunda deşarj kanalları oluşmaya başlar ve altlık malzemeden başlayan ve yüzeye kadar uzanan deşarj kanalları ergimiş metali yüzeye taşıırken elektrolitik solüsyon içerisindeki anyonik bileşikler kanal içerisinde oluşan türbülansın dolayısı ile içeri çekmeye çalışmaktadır. Gerek kanal içinde gerekse kanalın dışında ergimiş metalin bu anyonik bileşikler ile reaksiyona girmesi sonucu kaplama kalınlığında artış gerçekleşmektedir. Artan kaplama kalınlığı ile beraber yüzeyde meydana gelen küçük kıvılcımların şiddeti yüzeyde oluşan dielektrik oksit filmin kalınlığının artmasıyla artmakta ve yüzey pürüzlülüğünün artmasına sebep olmaktadır. Sadece KOH içeren elektrolitik solüsyon içerisinde elde edilen kaplamanın kalınlık kazanamaması sodyum silikat içerisindeki silikata bağlamak mümkündür. Bu çözelti içerisinde sodyum silikatın olmaması kaplama kalınlığı kazanımını olumsuz şekilde etkilemekteyken elektrolitik solüsyon içerisine katkılan sodyum silikat ile beraber kaplama kalınlığı kazanımı artmaktadır. MAO prosesi sırasında kaplama kalınlığındaki artış ile beraber

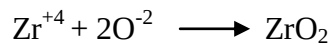
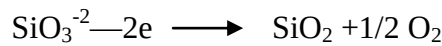
oluşan kıvılcımların şiddetinin artması sonucunda yüzeye taşınan madde miktarındaki artış ve bu taşınan bu maddenin yüzeye birikmesidir. Elektrolitik solüsyon içerisine 12-20 g/l sodyum silikat katkısı ile beraber sırası ile artan sodyum silikat miktarı yüzey pürüzlülüğünde azalma görülmesine sebep olmaktadır. Bunun sebebi de, kaplamanın dış kısmında birikerek artan sodyum silikat miktarına bağlı olarak yüzden biriken camsı benzeri yapının miktarının artması ve bu yapının da yüzey pürüzlülüğü değerini düşürmesidir (Şekil 18 ve Şekil 24-38). Bu yapının oluşması şöyle izah edilebilir. Elektrolitik solüsyon içerisinde mevcut olan SiO_3^{2-} anyonlarıdeşarj kanallarının çok küçük olması sebebiyle kaplamanın iç kısımlarına kadar ilerleyemediği vedeşarj kanalları vasıtasıyla yüzeye gelen ergimiş metal veya metal oksitle beraber yüzeyde temas ederek amorf bir yapı oluşumu sağladığı düşünülmektedir. Başka bir sebebi ise: Zr^{+4} iyonlarıdeşarj kanalları vasıtasıyla yüzeye kadar çıkmakta iken yüzeye taşınan bu iyonlar proses sırasında film yüzeyinde ve yüzeye yakın bölgelerde pH azalmasına sebep olmaktadır. pH düşmesi de film yüzeyinde silikatın birikmesine sebep olmaktadır [20]. Elektrolitik solüsyon içerisine katkılanırılan 30 g/l ve 40 g/l sodyum silikat ile birlikte yüzey pürüzlülüğü daha da arttığı görüldü. Elektrolitik solüsyon içerisinde bulunan silikat miktarındaki artış ile beraber oluşan camsı benzeri yapının yüzeye daha baskın şekilde yayıldığı, bu yapının kaplamaya daha zayıf tutunmasından dolayı daha sonra dökülmeler gerçekleşerek yüzey morfolojisini değıştirdiğı anlaşılmaktadır (Şekil 25-31).

MAO proses süresindeki artışa bağılı olarak kaplama yüzeyi daha kaba bir yapıya dönüştüğü Şekil 32-39 verilen görüntülerde anlaşılmakta ve Şekil 17’ de verilen kaplama pürüzlülüğü sonuçları da bunu desteklemektedir.

Yüzeyden yapılan incelemelerde 5 dakika süreyle kaplanan numunenin yüzeyinde çok sayıda, küçük, kaba olmayan dairesel ve merkezinde gözenek bulunan yapılardan oluştuğı tespit edildi (Şekil 31). Bu dairesel yapıların literatürde de raporlanmış ve ‘pankek yapısı’ olarak adlandırılmıştır. Bu yapıların MAO ile oluşturulan kaplamaların oluşum mekanizması hakkında önemli ipuçları vermektedir. Küçük çapta dairesel yapıdaki budeşarj kanallarının yüzeyde bulunması küçük şiddette kıvılcımların oluştuğı anlamına gelir. Budeşarj kanallarının etrafında, ergimiş metal veya ergimiş metal oksidin basınç ve

türbülansın dolayısı kanalı dışına çıkması sonucu oda sıcaklığındaki elektrolit ile teması sonucu bu kanalların çevresinde sıvanmış şekilde oksit havuzları olup literatürde kraterlere benzetilmiştir [51, 76-77, 79]. Artan proses süresiyle MAO işlemine tabi tutulmuş altlık üzerinde, kaplama kalınlığındaki artış nedeniyle oluşan sparkların şiddeti artmaktadır. Kapsama süresinin artmasıyla yüzeye taşınan malzeme miktarı artmakta ve yüzeyde kaba küresel ve yarı küresel şekilli porozite içeren yapıların sayısı çoğalmaktadır. Böylece kaplama yüzeyi çok kaba bir yapıya dönüşmektedir. Yapılan yüzey pürüzlülük ölçümlerinde de kaplama süresine bağlı olarak, MAO ile numune yüzeyinde oluşturulan oksit kaplamanın yüzey pürüzlülük (R_a) değerlerinin artması bu sonucu doğrulamaktadır. 45 dakika proses süresine kadar kaplama pürüzlülüğü değeri hızlı artış seyretmekte iken 45 dakika' dan sonra yüzey pürüzlülüğü değeri artışında yavaşlama görülmüştür. 60 dakika ve üzerindeki proses sürelerinde yüzeye taşınan ve hızlı katılan malzeme yüzeyden dökülerek yüzey pürüzlülüğü değerinin hızlı artışı yavaşlatmaktadır.

MAO kaplamanın ilk aşamasında yüzeyde önce anodik dielektrik bir oksit film meydana gelmekte ve daha sonra bu oksit tabakanın zayıf notalarında altlık malzemedan başlayarak kaplama yüzeyindeki elektrolite kadar uzanan küçük kıvılcımlar oluşmaktadır [1, 16, 79, 82]. Bu mikroarkların olduğu bölgelerde, altlık malzeme plazma kanalları vasıtasıyla yüzeye kadar taşınmaktadır. Bu kanalcıklar içerisinde, elektrolit, tabaka bileşikleri ve altlık malzemenin kendisi, sıvı-gaz-ion (plazma) olarak kısa süreliğine yüksek basınç ve sıcaklıklarda bir arada bulunabilmektedir [1, 3-4, 10, 16, 78-79, 84]. Bu kanal içerisinde malzemenin yüzeye doğru ilerlemesi esnasında kompleks reaksiyonlarla malzeme oksitlenmekte ve kısmen ergiyerek yüzeye doğru taşınmakta ve yüzeyde ergimiş ve sıvanmış bir şekilde birirmektedir. Altlık ile elektrolitik ara yüzeyinde ve deşarj kanalları içerisinde gerçekleşen muhtemel reaksiyonlar verildi.



Gerek elektrolitik solüsyon içerisinde değişen sodyum silikat miktarına bağlı gerekse değişen proses süreleri sonunda elde edilen kaplamaların yüzey SEM görüntülerinde çatlaklar görüldü (Şekil 25-39). Deşarj kanalları vasıtasıyla 10^3 - 10^4 K sıcaklık seviyelerindeki sıvı-gaz-ion (plazma) yüzeye kadar ilerleyerek burada elektrolitik banyo ile temas ederek aniden soğur[1, 3-4, 10, 16, 78-79, 84]. Ani soğuma veya kıvılcım patlamasından dolayı oluşan yüksek basınç sırasında meydana gelen gerilmelerden dolayı çatlaklar oluştuğu şeklinde açıklamak mümkündür.

Kaplama süresinin daha da arttığı (Şekil 16-17) durumda yüzeyde daha şiddetli oluşan kıvılcımların, sıvı malzemeyi kısmen buharlaştırıp yüzeye bu deşarj kanallarından taşıyarak küresel baloncuklar oluşturmaktadır. Oluşan baloncukların et kalınlığı çok ince olduğu için soğuk elektrolit ile temas ettiğinde kırılarak yarım küreyi andıran bir yapı oluşturmaktadır. Bu yapının merkezindeki kanalın ağzında devam eden reaksiyonlar sonucu oluştuğu düşünülen çok gözenekli reaksiyon ürünleri vardır. Ayrıca, bu şiddetli kıvılcımlar nedeniyle daha kısa sürelerdeki MAO' da ergiyip yüzeye saçılarak katılaşmış şekilde oluşan yapı, yüzeyden dökülerek daha ince gözeneklerden oluşan kaba bir yüzey ortaya çıkmaktadır. Bu olaylar sonucunda yüzey pürüzlülüğü artmaktadır.

7.5 Kesit SEM

Elektrolitik solüsyon içerisine katkılanırılan sodyum silikat miktarı artışı ile beraber kaplama dış yüzeyinde amorf yoğun bir görüntüye sahip bir yapının oluştuğu görülmüştür. Bu yapının içeriği yüzeyden ve kesitten yapılan EDS sonuçları ile tespit edilmeye çalışılmıştır. Öncelikle bu yapının yüzey pürüzlülüğünü etkilemekte, bu yapının yüzeye iyi tutunduğu durumlarda yüzey pürüzlülüğü düşmeye başlamaktadır. Çözelti içerisinde daha da artan sodyum silikat miktarı artışı ile beraber bu amorf yapı yüzeyde daha çok birikmiş olmasına rağmen yüzey kaplamasında kitlesel dökülmelerinin olması sebebiyle yüzey pürüzlülüğün artışı da bir gerçektir. Kesit SEM görüntülerinin de yüzey pürüzlülüğü sonuçları paralellğinde olması bu yorumu desteklemektedir. Solüsyon içerisine katkılanırılan sodyum silikat miktarındaki artışla beraber kaplama dış yüzeyinde silisyumca zengin camsı benzeri yapının: yapılan EDS sonuçlarında silisyumca zengin olduğu ancak XRD sonuçlarında tespit edilemeyişi bu yapının kristalin olmadığını amorf olduğunu belirlememize sebep olmuştur (Şekil 46b). Solüsyon içerisine katkılanırılan sodyum silikat miktarı artışı

ile beraber altlık ile kaplama ara yüzeyi daha az dalgalı bir görünüm aldığı kesit SEM görüntüleri ile tespit edilen bir başka bulgudur.

Değişen kaplama süresine bağlı kaplama kesit SEM fotoğrafları incelendiğinde artan kaplama süresi ile beraber kaplama kalınlığının doğrusala yakın arttığı görüldü. Birim zamandaki kaplama oluşumunun metal ile oksit tabaka ara yüzeyinin ilerleme hızına bağlı olduğunu tespit edildi. Aynı zamanda MAO ile yapılan kaplamalarda kalınlık kazanım mekanizması oluşan oksit miktarının, altlık malzeme yüzeyinde tutunarak birikmesiyle doğrudan ilişkilidir. Kısa süreli MAO prosesi sonucunda elde edilen kaplamaların kaplama orta bölgelerinde gözenekler görülürken artan süre ile kaplamadaki bu yapıların ortadan kalktığı ve yapının gözeneklilik açısından iyileştiği görülmüştür. Kaplama yüzeyinde çatlaklar ve dentritiğe benzer yapıların oluştuğu görülmüştür. Bu yapıların; ani olarak ısınmış kaplamanın soğuk elektrolitik solüsyon ile temas etmesi sonucunda oluştuğu literatür çalışmalarında da bahsedilmektedir [7, 13, 69]. Şekil 54b’ de ‘A’ ile gösterilen kısımlarda kaplama içinde rastgele yönlenmiş gözeneklerden farklı olarak sıralı ve kaplamaya dik yönde uzanmış gözenekler tespit edildi. Bu gözenekler deşarj kanalları içinde oluşan gözeneklerdir. Düşük iletkenlik bölgesindeki dielektrik kararlılığın kaybedilmesi neticesinde oksit tabakasının içerisinde deşarj kanalları oluşmakta ve bu kanalcıklar içerisinde, elektrolit, tabaka bileşikleri ve altlık malzeme bir arada bulunabilmektedir [1, 3-4, 10, 16, 78-79, 84]. Soğuk elektrolitik solüsyon ile karşılaşıldığında hızlı soğumadan dolayı buhar fazındaki metal veya metal oksit hızlıca soğumaktadır. Buhar fazındaki ürünlerin hızlı soğuması hava kabarcıkları boşlukları oluşmasına sebep olmaktadır.

Kaplama süresine bağlı olarak artan proses süresi ile beraber kaplama ara yüzeyi daha düz bir hale gelmiştir. Bu da kaplama büyüme kinetiğinin ara yüzey kontrollü olduğuna dair bir fikir vermektedir.

Kaplama kesiti boyunca çatlakların deşarj kanallarının oluşumu sırasında altlık malzemeyi yüzeye kadar taşıyan kanallardır. Bu plazma kanalları daha sonra oluşan kıvılcımlar esnasında ya tamir edilmekte ya da kanal içerisinde meydana gelen yüksek basınçtan dolayı daha da büyük çatlaklar oluşturmaktadır. Bu kanallar dışında Tüm kesit SEM görüntülerinde var olan yatay çatlaklar (Şekil 46b’de ‘B’) ise; oksit kaplamanın oluşan kıvılcımlar sonucunda ani ısınması ve soğuk elektrolitik sıvı ile

teması sonunda ani soğumasından dolayı oluşan ısı gerilmelerden kaynaklanmaktadır.

7.6 Yüzey SEM-EDS Analizi

Yüzeyden yapılan SEM-EDS spektrumu sonuçlarına göre kaplamada Zr, Si, O ve Na elementlerin varlığı söz konusudur. Zirkonyumun altlık malzemeden geldiği, oksijenin, silisyumun ve sodyumun ise solüsyon içerisine katkılanırılan sodyum silikattan kaynaklandığı düşünülmektedir.

Deşarj kanallarının ve deşarj kanallarından çıkan ürünlerin yüzeyde ani soğuması sonunda oluşan kraterlerin çevresinde Zr, O ve Si elementleri vardır (Şekil 57 ve 62). EDS spektrumu sonuçlarında Zr elementine ait piklerin şiddetinin kuvvetli, O ve özellikle Si elementine ait piklerin şiddetlerinin oldukça zayıf olduğu görülmüştür. Kraterlerin çevresinde oluşan gözenekli süngerimsi yapılardan alınan EDS spektrumu sonuçlarında ise Zr, O, Si ve Na elementlerinin varlığı söz konusudur. Krater bölgesinden alınan EDS spektrumu sonuçlarından farklı olarak bu süngerimsi yapıların EDS sonuçlarında Na, O ve özellikle Si elementine ait pik şiddetlerinin daha da arttığı görülmüştür. Deşarj kanalları içinde yüzeye kadar ilerleyen metal-metal oksit karışımı malzeme yüzeye çok yüksek sıcaklıkta ulaşmakta ve soğuk elektrolitik solüsyon ile temas halinde çok hızlı şekilde katılaşmaktadır. Deşarj kanalları içinde meydana gelen yüksek basınç ve türbülansdan dolayı solüsyon içerisindeki anyonik bileşikler kanal içerisine giremediğinden dolayı kanal içinde silikat anyonları ile reaksiyon gerçekleşmemektedir. Bu yüzden deşarj kanallarının oluşturduğu kraterlerin çevresinde silisyum miktarı oldukça düşük olmaktadır. Gözenekli süngerimsi yapıda silisyum ve oksijenin daha fazla şekilde olması ise; deşarj kanallarına nüfuz edemeyen silikat iyonları deşarj kanallarından çıkan Zr^{+} iyonlarının yüzeye ulaşması yüzeyde pH düşmesi yüzeyde silikatın birikmesine sebep olmaktadır [20].

Pankek benzeri yapılardan ve bu şekillerin olmadığı yerlerden alınan EDS sonuçları, pankek şekillerinin olduğu yerler zirkonyumca ve oksijence zengin, pankek çevresinde ise silisyum ve oksijence zengin kısımların olduğu tespit edildi. Artan

kaplama süreleriyle silisyumca zengin bölgenin daha da büyüdüğü ve daha kompleks bir yapı aldığı görülmüştür.

7.7 Kesit SEM-EDS Analizi

Kaplama kesitlerinde çizgi boyunca yapılan elementel analiz sonuçlarına göre zirkonyum ve oksijen miktarı tüm kaplama kalınlığı boyunca fazla değişmemiş ve bu çalışmadaki farklı şartlarda benzer davranış sergilemiştir. Ancak silisyum miktarı kaplamanın dış ve orta bölgesinden saçılmalar göstermiş ve kaplama iç bölgesinde diğer kısımlara göre daha yüksek miktarda olduğu tespit edilmiştir.

Kaplamanın kesitinden alınan kırılma SEM görüntülerinde dentritik benzeri yapılar tespit edilmiştir (Şekil 65-66). Bu yapılar düşük iletkenlik bölgesindeki dielektrik kararlılığın kaybedilmesi neticesinde oksit tabakasının içerisinde deşarj kanallarının oluşmasına bağlamak mümkündür. Bu yapılar literatürde çokça bahsedilen deşarj kanalları adı verilen çoğu zaman altlıktan yüzeye kadar uzanan içerisinde elektrolit, kaplamayı oluşturan bileşikler ve altlık malzemenin kendisi, plazma olarak kısa süreliğine yüksek basınç ve sıcaklıklarda bir arada bulunduran yapılardır [3, 6, 8, 16, 51, 60, 67, 77, 82]. Bu yapılar altlık malzemenin yüzeye taşınarak kaplama kinetiğini etkilemenin yanında, yukarıda da bahsettiğimiz gibi yüksek sıcaklık ve basınçtan dolayı faz oluşumların ve dağılımlarını etkilemektedir. MAO prosesi sırasında deşarj kanallarının içerisinde sıvı ve gaz olarak bulunan metal-metal oksit soğuk elektrolitik solüsyon ile karşılaştığında hızlıca soğumaktadır. Gaz fazındaki ürünlerin hızlı soğuması hava kabarcıkları boşlukları oluşmasına sebep olmaktadır.

Noktasal EDS sonuçlarına göre (Şekil 66), deşarj kanalının Zr ve O' ce zengin olduğu, deşarj kanalı dışında ise; Zr, O ve Si elementlerinin varlığı tespit edilmiştir. Deşarj kanalları içinde meydana gelen yüksek basınç ve türbülansın dolayı solüsyon içerisindeki anyonik bileşikler kanal içerisine giremediğinden dolayı kanal içinde silikat anyonları ile reaksiyon gerçekleşmemektedir ve dolayısıyla deşarj kanalları içinde silisyum bulunmamaktadır.

7.8 Kaplama Sertliğinin Tayini

Farklı elektrolitik solüsyonlarda ve farklı proses sürelerinde elde edilen kaplamaların mesafeye bağlı sertlik değerlerinin sistematik olarak değişmediği ancak sertlik değerlerinde saçılmaların olduğu görülmektedir (Şekil 68-69). Bunu kaplama içerisindeki faz dağılımına ve kaplamanın yoğunluk durumuna bağlamak mümkündür. Sertlik değerlerindeki saçılımı sertlik izinin kaplama içindeki çatlaklıklara ve gözenekli yapıdan kaynaklandığı anlaşılmaktadır. Dolayısıyla kaplama içinde oluşan fazların yoğun kristalin yapıdaki sertlik değerlerine ulaşılması imkansızdır. Yukarıda bahsedildiği gibi yapı içindeki gözenekler ve çatlaklar sertlik değerini düşürürken, kaplamanın ani soğumasının sebep olduğu ince taneler ise sertlik değerini arttırıcı etkenler olduğu düşünülmektedir .

8. GENEL SONUÇLAR

1. Elektrolitik solüsyon içerisindeki sodyum silikat miktarındaki artış belli orana kadar (20 g/l) kaplama kalınlığını arttırdığını ve daha sonra daha da artan sodyum silikat miktarı (30 ve 40 g/l) kaplama kalınlığını çok fazla değiştirmedeği tespit edilmiştir.
2. Farklı iki bileşime (2 g/l KOH + 12 g/l Na₂SiO₃ ve 2 g/l KOH + 16 g/l Na₂SiO₃) sahip elektrolitik solüsyonlarda farklı proses sürelerinde (5-120 dakika) hazırlanan kaplamaların kaplama kalınlıkları sırası ile 4-160 µm ve 5-200 µm olarak tespit edilmiştir.
3. Farklı elektrolitik solüsyon içerisinde hazırlanan kaplamaların yüzey pürüzlülük değerlerinde sistematik bir değişimin olmadığı tespit edilmiştir.
4. Kaplama süresinin artışı ile beraber kaplama kalınlığındaki artışa bağlı olarak yüzey pürüzlülüğünün 45 dakikaya kadar doğrusal artış gösterdiği, 45 dakika sonraki proses sürelerinde ise pürüzlülük değerlerindeki artışın azaldığı görülmüştür.
5. Sadece KOH içeren elektrolitik çözeltide hazırlanan kaplamada m-ZrO₂ fazı tespit edilirken, elektrolitik solüsyon içerisine katkılanırlan sodyum silika

ile beraber t-ZrO₂ fazı ortaya çıkmış ve çözelti içerisinde sodyum silikat katkısı artışı ile beraber bu fazın miktarı artmıştır.

6. Kaplamalarda m-ZrO₂ ve t-ZrO₂ fazlarının oluşumuna değişen proses sürelerinin etkisinin olmadığı tespit edilmiştir. Kademeli olarak aşındırılarak yapılan XRD spektrumları sonuçlarına göre m-ZrO₂ ve t-ZrO₂ fazlarının kaplama profili boyunca tabaka tabaka değil de rastgele dağıldıkları tespit edilmiştir.
7. Elektrolitik solüsyon içerisinde katkılanırılan sodyum silikat miktarındaki artışla beraber ilk aşamada kaplamada iyileşmeler olduğu daha sonra artan sodyum silikat miktarının kaplamanın dış kısmında zayıf bir yapı oluşturduğu ve bu yapıda dökülmeler görüldüğü tespit edilmiştir.
8. Kesitten yapılan mikroyapı incelemesinde kaplama tabakasının gözenekli bir yapıda olduğu, önemli miktarda mikro çatlaklıklara sahip olduğu görülmüştür.
9. Kaplama süresindeki artış ile beraber kaplamada iyileşme gerçekleşmiş ve uzun proses sürelerinde kaplamalar daha yoğun bir hal almıştır.
10. Kaplama boyunca alınan çizgisel EDS sonuçlarına göre zirkonyum ve oksijenin kaplama boyunca elementel profilleri değişmediği, silisyumun ise dış ve orta bölgede altlığa yakın bölgeye göre daha yüksek miktarda olduğu tespit edilmiştir.
11. Altlık malzeme zirkonyumun sertliği yaklaşık olarak 200 HV iken, elde edilen oksit kaplamanın tabaka sertliği ortalama 600 HV olarak ölçülmüştür. Mesafeye bağlı olarak sertlik değerlerinde saçılmalar olsa da bu değerin çok fazla değişmediği tespit edilmiştir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

1. Hussein, R.O., X. Nie, and D.O. Northwood, *Influence of process parameters on electrolytic plasma discharging behaviour and aluminum oxide coating microstructure*. Surface & Coatings Technology, 2010. **205**(6): p. 1659-1667.
2. Brown, S.D., K.J. Kuna, and Tranbaov., *Anodic Spark Deposition from Aqueous Solutions of NaAlO₂ and Na₂SiO₃*. Journal of the American Ceramic Society, 1971. **54**(8): p. 384-&.
3. Krishna, L.R., et al., *Kinetics and properties of micro arc oxidation coatings deposited on commercial Al alloys*. Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science, 2007. **38A**(2): p. 370-378.
4. Krysmann, W., et al., *Process Characteristics and Parameters of Anodic-Oxidation by Spark Discharge (Anof)*. Crystal Research and Technology, 1984. **19**(7): p. 973-979.
5. Lv, G.H., et al., *Characteristic of ceramic coatings on aluminum by plasma electrolytic oxidation in silicate and phosphate electrolyte*. Applied Surface Science, 2006. **253**(5): p. 2947-2952.
6. Matykina, E., et al., *Investigation of the growth processes of coatings formed by AC plasma electrolytic oxidation of aluminium*. Electrochimica Acta, 2009. **54**(27): p. 6767-6778.
7. Matykina, E., et al., *Plasma electrolytic oxidation of a zirconium alloy under AC conditions*. Surface & Coatings Technology, 2010. **204**(14): p. 2142-2151.
8. Nie, X., et al., *Thickness effects on the mechanical properties of micro-arc discharge oxide coatings on aluminium alloys*. Surface & Coatings Technology, 1999. **116**: p. 1055-1060.
9. Nie, X., et al., *Abrasive wear/corrosion properties and TEM analysis of Al₂O₃ coatings fabricated using plasma electrolysis*. Surface & Coatings Technology, 2002. **149**(2-3): p. 245-251.
10. Sundararajan, G. and L.R. Krishna, *Mechanisms underlying the formation of thick alumina coatings through the MAO coating technology*. Surface & Coatings Technology, 2003. **167**(2-3): p. 269-277.
11. Wu, H.H., et al., *Characterization of microarc oxidation process on aluminium alloy*. Chinese Physics Letters, 2003. **20**(10): p. 1815-1818.
12. Xue, W.B., et al., *Effect of microarc discharge surface treatment on the tensile properties of Al-Cu-Mg alloy*. Materials Letters, 2002. **56**(5): p. 737-743.
13. Xue, W.B., et al., *Characterization of ceramic coatings fabricated on zirconium alloy by plasma electrolytic oxidation in silicate electrolyte*. Materials Chemistry and Physics, 2010. **120**(2-3): p. 656-660.
14. Zhang, P., X. Nie, and D.O. Northwood, *Influence of coating thickness on the galvanic corrosion properties of Mg oxide in an engine coolant*. Surface & Coatings Technology, 2009. **203**(20-21): p. 3271-3277.
15. Zhang, R.F. and S.F. Zhang, *Formation of micro-arc oxidation coatings on AZ91HP magnesium alloys*. Corrosion Science, 2009. **51**(12): p. 2820-2825.
16. Yerokhin, A.L., et al., *Plasma electrolysis for surface engineering*. Surface & Coatings Technology, 1999. **122**(2-3): p. 73-93.

17. Khan, R.H.U., A.L. Yerokhin, and A. Matthews, *Structural characteristics and residual stresses in oxide films produced on Ti by pulsed unipolar plasma electrolytic oxidation*. Philosophical Magazine, 2008. **88**(6): p. 795-807.
18. Chang, L.M., *Growth regularity of ceramic coating on magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation*. Journal of Alloys and Compounds, 2009. **468**(1-2): p. 462-465.
19. Zhang, Y., et al., *Calcium and titanium release in simulated body fluid from plasma electrolytically oxidized titanium*. Journal of Materials Science-Materials in Medicine, 2010. **21**(1): p. 81-88.
20. Monfort, F., et al., *Development of anodic coatings on aluminium under sparking conditions in silicate electrolyte*. Corrosion Science, 2007. **49**(2): p. 672-693.
21. Tarakci, M., *Plasma electrolytic oxidation coating of synthetic Al-Mg binary alloys*. Materials Characterization, 2011. **62**(12): p. 1214-1221.
22. Wu, X.H., et al., *Influences of Current Density on Tribological Characteristics of Ceramic Coatings on ZK60 Mg Alloy by Plasma Electrolytic Oxidation*. Acs Applied Materials & Interfaces, 2010. **2**(3): p. 808-812.
23. Wang, L., et al., *Effect of potassium fluoride on structure and corrosion resistance of plasma electrolytic oxidation films formed on AZ31 magnesium alloy*. Journal of Alloys and Compounds, 2009. **480**(2): p. 469-474.
24. Ni, J.H., et al., *Preparation of hydroxyapatite-containing titania coating on titanium substrate by micro-arc oxidation*. Materials Research Bulletin, 2008. **43**(1): p. 45-53.
25. Huang, P., et al., *Mechanical properties of titania prepared by plasma electrolytic oxidation at different voltages*. Surface & Coatings Technology, 2007. **201**(9-11): p. 5168-5171.
26. Xue, W.B., et al., *Analysis of phase distribution for ceramic coatings formed by microarc oxidation on aluminum alloy*. Journal of the American Ceramic Society, 1998. **81**(5): p. 1365-1368.
27. Hussein, R., D.O. Northwood, and X. Nie, *Coating growth behavior during the plasma electrolytic oxidation process*. Journal of Vacuum Science & Technology A, 2010. **28**(4): p. 766-773.
28. Yerokhin, L., et al., *Discharge characterization in plasma electrolytic oxidation of aluminium*. Journal of Physics D-Applied Physics, 2003. **36**(17): p. 2110-2120.
29. Oh, Y.J., J.I. Mun, and J.H. Kim, *Effects of alloying elements on microstructure and protective properties of Al₂O₃ coatings formed on aluminum alloy substrates by plasma electrolysis*. Surface & Coatings Technology, 2009. **204**(1-2): p. 141-148.
30. Yerokhin, A.L., et al., *Oxide ceramic coatings on aluminium alloys produced by a pulsed bipolar plasma electrolytic oxidation process*. Surface & Coatings Technology, 2005. **199**(2-3): p. 150-157.
31. Krishna, L.R., K.R.C. Somaraju, and G. Sundararajan, *The tribological performance of ultra-hard ceramic composite coatings obtained through microarc oxidation*. Surface & Coatings Technology, 2003. **163**: p. 484-490.
32. Sluginov, N.P., J. Russ. Phys. Chem. Soc., 1880. **12**(1-2): p. 193.
33. Gunterschultze, A. and H. Betz, in *Electrolytkondensatoren*. 1937.

34. Rakoch, A.G. and I.V. Bardin, *Microarc Oxidation of Light Alloys*. Metallurgist, 2010. **54**(5-6): p. 378-383.
35. Gruss, L.I. and W. McNeil, *Anodic spark reaction products in aluminate, tungstate and silicate solutions*. Electrochem. Technol., 1963. **1**: p. 283-287.
36. McNeil, W. and L.I. Gruss, *Anodic film growth by anion deposition in aluminate, tungstate and phosphate solutions* J. Electrochem. Soc., 1963. **110**: p. 853-855.
37. McNeil, W. and G.F. Nordbloom, *Method of making cadmium niobate*, in *US Patent*. 1958: U.S.A.
38. McNeil, W., G.A. Markov, and B.N. Pishchevitskii, *New phenomenon in electrolysis*. Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk. SSSR. Ser. Khim. Nauk, 1977. **5**: p. 32-33.
39. Snezhko, L.A., et al., *Zashch. Met*, 1980. **16**(3): p. 365.
40. Snezhko, L.A., G.B. Rozenboim, and V.I. Chernenko, *Corrosion-Resistance of Aluminum-Alloys with Silicate Coatings*. Protection of Metals, 1981. **17**(5): p. 501-503.
41. Snezhko, L.A., et al., *Pulsed Conditions for Production of Silicate Coatings in a Spark Discharge*. Protection of Metals, 1980. **16**(3): p. 287-289.
42. Markov, G.A., et al., *Structure of Anodic Films Formed by the Microarc Oxidation of Aluminum*. Inorganic Materials, 1983. **19**(7): p. 1000-1004.
43. Markov, G.A., V.V. Tatarchuk, and M.K. Mironova, *Microarc Oxidation of Aluminum in the Concentrated Sulfuric-Acid*. Izvestiya Sibirskogo Otdeleniya Akademii Nauk Sssr Seriya Khimicheskikh Nauk, 1983(3): p. 34-37.
44. Fyedorov, A.F., et al., *Fiz. Khim. Obrab. Materialov*, 1988. **4**: p. 92.
45. Rudnev, V.S. and P.S. Gordienko, *Inst. Khimii DVO AN SSSR*, 1987.
46. Gordienko, P.S., P.M. Nedorozov, and L.M. Volkova, *T.P. Zashch. Met.*, 1989. **25**(1): p. 125.
47. Krysmann, W., P. Kurze, and G. Marx, *Anode Oxidation of Aluminum under Spark Discharge in Aqueous-Electrolytes*. Zeitschrift Fur Chemie, 1982. **22**(9): p. 354-354.
48. Dittrich, K.H., et al., *Structure and Properties of Anof Layers*. Crystal Research and Technology, 1984. **19**(1): p. 93-99.
49. Kurze, P., W. Krysmann, and H.G. Schneider, *Application Fields of Anof Layers and Composites*. Crystal Research and Technology, 1986. **21**(12): p. 1603-1609.
50. Baovan, T., S.D. Brown, and G.P. Wirtz, *Mechanism of Anodic Spark Deposition*. American Ceramic Society Bulletin, 1977. **56**(6): p. 563-566.
51. Curran, J.A. and T.W. Clyne, *Porosity in plasma electrolytic oxide coatings*. Acta Materialia, 2006. **54**(7): p. 1985-1993.
52. Duradzhy, N.V. and A.S. Parsadanyan, *Metal Heating in Electrolytic Plasma*. Shtiintsa, Kishinev, 1988.
53. Duradzhy, N.V. and N.A. Polotebnova, *Elektron. Obrab. Mater*, 1984. **83**.
54. Tchernenko, V.I., A. Snezhko, and I.I. Papanova, *Coatings by Anodic Spark Electrolysis*. Khimiya, Leningrad, 1991.
55. Ikonopisov, S., *Theory of Electrical Breakdown during Formation of Barrier Anodic Films*. Electrochimica Acta, 1977. **22**(10): p. 1077-1082.
56. Monterro, J., M. Fernandez, and J.M. Albella, *Electrochim. Acta*, 1987. **32**(1): p. 171.

57. Albella, J.M., I. Montero, and J.M. Martinezduart, *A Theory of Avalanche Breakdown during Anodic-Oxidation*. Electrochimica Acta, 1987. **32**(2): p. 255-258.
58. Hussein, R.O., et al., *Spectroscopic study of electrolytic plasma and discharging behaviour during the plasma electrolytic oxidation (PEO) process*. Journal of Physics D-Applied Physics, 2010. **43**(10): p. -.
59. Dunleavy, C.S., et al., *Characterisation of discharge events during plasma electrolytic oxidation*. Surface & Coatings Technology, 2009. **203**(22): p. 3410-3419.
60. Slonova, A.I., et al., *Aspects of the Formation of Microarc Coatings*. Soviet Electrochemistry, 1992. **28**(9): p. 1045-1049.
61. Rudnev, V.S. and P.S. Gordienko, *Relationship of Coating Thickness to Microarc Oxide Coating Potential*. Protection of Metals, 1993. **29**(2): p. 244-247.
62. Timoshenko, A.V., et al., *The Effect of Silicates in Sodium-Hydroxide Solution on the Structure of Oxide Coatings Deposited on a D16t Alloy by Microarc Oxidation*. Protection of Metals, 1994. **30**(2): p. 149-153.
63. Malyshev, V.N., A.A. Petrosyants, and I.M. Gubkin, in *MINKh&GP Collection of Works 1985: MINKh&GP, Moscow, in Russian*. p. 39.
64. Wang, S., et al., *Microstructure and Wear Resistance of Micro-Arc Oxidized Ceramic Coatings on Zr-4 Alloy in Different Electrolyte Systems*. Rare Metal Materials and Engineering, 2010. **39**(4): p. 739-742.
65. Zhang, D.L., et al., *Microarc oxidation of zircalloy-4*. Rare Metal Materials and Engineering, 2003. **32**(8): p. 658-661.
66. Yan, Y.Y., et al., *Effect of NaAlO₂ concentrations on microstructure and corrosion resistance of Al₂O₃/ZrO₂ coatings formed on zirconium by micro-arc oxidation*. Applied Surface Science, 2010. **256**(21): p. 6359-6366.
67. Yan, Y.Y., Y. Han, and J.J. Huang, *Formation of Al₂O₃-ZrO₂ composite coating on zirconium by micro-arc oxidation*. Scripta Materialia, 2008. **59**(2): p. 203-206.
68. Yan, Y.Y. and Y. Han, *Structure and bioactivity of micro-arc oxidized zirconia films*. Surface & Coatings Technology, 2007. **201**(9-11): p. 5692-5695.
69. Cheng, Y., et al., *Characterization of plasma electrolytic oxidation coatings on Zircaloy-4 formed in AC electrolytes with AC current regime*. Electrochimica Acta, 2011. **56**: p. 8467-8476.
70. Stachowick, G.W. and A.W. Batchelor, *Engineering Tribology*. 2005.
71. Holmberg, K. and A. Matthews, *COATINGS TRIBOLOGY, Properties, Techniques and Applications in Surface Engineering*, ed. D. Dowson. 2000: 1994.
72. Cengiz, S., *Yük ve Enerji Yöntemleri Kullanılarak Farklı Malzemelerin Sertliklerinin Belirlenmesi*, in *Malzeme Bilimi ve Mühendisliği*. 2008, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü: Kocaeli. p. 9.
73. Anthony, C.-F., *Introduction to Contact Mechanics*. Springer. 2007.
74. Atar, E., H. Cimenoglu, and E.S. Kayali, *Hardness characterisation of thin Zr(Hf,N) coatings*. Surface & Coatings Technology, 2003. **162**(2-3): p. 167-173.
75. Norman, D., *Mechanical Behavior of Materials*. 2007: Pretince Hall. 140-142.
76. Gu, W.C., et al., *Characterisation of ceramic coatings produced by plasma electrolytic oxidation of aluminum alloy*. Materials Science and Engineering

- a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 2007. **447**(1-2): p. 158-162.
77. Rakoch, A.G., et al., *Model concepts on the mechanism of microarc oxidation of metal materials and the control over this process*. Protection of Metals, 2006. **42**(2): p. 158-169.
 78. Yerokhin, A.L., et al., *Spatial characteristics of discharge phenomena in plasma electrolytic oxidation of aluminium alloy*. Surface & Coatings Technology, 2004. **177**: p. 779-783.
 79. Hussein, R.O., et al., *Spectroscopic study of electrolytic plasma and discharging behaviour during the plasma electrolytic oxidation (PEO) process*. Journal of Physics D-Applied Physics, 2010. **43**(10).
 80. Qin, W., et al., *Tetragonal phase stability in ZrO₂ film formed on zirconium alloys and its effects on corrosion resistance*. Acta Materialia, 2007. **55**(5): p. 1695-1701.
 81. Han, Y., et al., *Bioactivity and osteoblast response of the micro-arc oxidized zirconia films*. Journal of Biomedical Materials Research Part A, 2009. **88A**(1): p. 117-127.
 82. Yerokhin, A.L., V.V. Lyubimov, and R.V. Ashitkov, *Phase formation in ceramic coatings during plasma electrolytic oxidation of aluminium alloys*. Ceramics International, 1998. **24**(1): p. 1-6.
 83. Tian, J., et al., *Structure and antiwear behavior of micro-arc oxidized coatings on aluminum alloy*. Surface & Coatings Technology, 2002. **154**(1): p. 1-7.
 84. Snezhko, L.A., G.B. Rozenboim, and V.I. Chernenko, *Pulsed Conditions for Production of Silicate Coatings in a Spark Discharge*. Protection of Metals, 1980. **16**(3): p. 287-289.

ÖZGEÇMİŞ

1984 yılında Kocaeli’ de doğdu. Orta öğretimini İzmit Gazi Lisesinde tamamladı. Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü’nden 2008 yılında lisans derecesini aldıktan sonra aynı yıl yüksek lisans çalışmalarına Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü’nde aynı anabilim dalında başladı.

Yüksek lisans tez çalışması kapsamında uluslararası hakemli dergilerde ve konferanslarda yapılan yayınlar.

Uluslararası Makaleler:

Y. Gencer, M. Tarakci, **S. Cengiz**, K. O. Gunduz, ‘The Effect Of Sodium Silicate Concentration On The Properties Of The Coating Formed On Pure Zirconium By Microarc Oxidation Coating Technique’ **Advanced Materials Research** Vol. 445 (2012) pp 637-642.

Y. Gencer, M. Tarakci, **S. Cengiz**, ‘Oxide Based Ceramic Coating On Pure Zirconium By Microarc Oxidation Method’ **J. Fac. Eng. Arch. Gazi Univ**, Vol. 26, (2011) pp 851-860.

Uluslararası Bildiriler:

Y. Gencer, M. Tarakci, **S. Cengiz**, K. O. Gündüz, The Effect of Sodium Silicate Concentration on the Properties of the Coating Formed on Pure Zirconium by Microarc Oxidation Technique, **14th International Conference on Advances in Materials and Processing Technologies,(AMPT 2011)**, 13-16 July 2011 in Istanbul, Turkey.

The Effect of Sodium Silicate Concentration on The Properties of the Coating Formed on Pure Zirconium by Microarc Oxidation Coating Technique

Y. Gencer^a, M. Tarakci^b, S. Cengiz^c, K. O. Gunduz^d

The Department of Materials Science and Engineering, Gebze Institute of Technology, 41400
Gebze-Kocaeli-TURKEY

^agencer@gyte.edu.tr, ^bmtarakci@gyte.edu.tr, ^cscengiz@gyte.edu.tr, ^dk.o.gunduz@gmail.com

Keywords: Pure zirconium, Microarc oxidation, Plasma electrolytic oxidation, Zirconium oxide, Ceramic coating, Electrolyte composition

Abstract

In this study, zirconium oxide coatings were formed on pure zirconium by microarc oxidation technique with the electrolytes containing KOH and different amounts of sodium silicate (0-40 gr/l) for the same coating duration of 2 hours. The microstructure, surface roughness, phase content and chemical composition of the coatings were characterized by using scanning electron microscopy, profilometry and X-ray diffractometry. It was found that the coatings on surface of zirconium consist of monoclinic ZrO₂ (m-ZrO₂) and tetragonal ZrO₂ (t-ZrO₂) phases and the addition and increasing sodium silicate concentration in the electrolyte increases amount of t-ZrO₂ phase. The coatings were well adhered to Zr substrate with some cracks and porosities in the coating for all concentrations of sodium silicate. The coating thickness and surface roughness increased with sodium silicate concentration in the electrolyte. A glaze like Si rich structure and its increase with Si rate was evident in the outermost region of the coating.

Introduction

Microarc Oxidation (MAO) coating technique which is also known plasma electrolytic oxidation has been proven to be eco-friendly and alternative to conventional anodizing process to obtain relatively compact, dense and thick oxide based ceramic coatings on light metals and their alloys at room temperature [1-4]. These coatings have high hardness, high corrosion, wear and scratch resistances and excellent adhesion to the substrates [2, 4-5]. Although the application of MAO is also a promising coating technique for zirconium and its alloys to enhance their surface properties, the study on MAO of Zr and its alloys is very limitedly compared to extensive studies on Al, Ti, Mg and their alloys [2-4, 6-9]. The enhancing surface properties of Zr and its alloys without changing the bulk properties is very important as these materials has been used extensively in biomedical science and nuclear industry due to their unique properties [10-11].

The properties of MAO coatings are influenced by electrolyte composition, duration of coating, electrolyte temperature and electrical parameters [1, 4]. The earlier works with zirconium and its alloys have often been studied with basic electrolytes containing phosphate, calcium, silicate and aluminates compounds with a single concentration [8, 11]. The only systematical study with different aluminates containing electrolyte to reveal the effect of electrolyte was carried out by Yan et al [9]. This study showed that the coating properties was affected considerably by aluminate concentration and the relative amount of t-ZrO₂ phase compared to m-ZrO₂ increased with increasing sodium aluminate in the electrolyte and this resulted in increase of microhardness values of coating. However, the effect of different concentration of the widely used MAO electrolyte of sodium silicate (Na₂SiO₃) on the coating of Zr and its alloys has not been studied systematically.

Therefore, this study was aimed to investigate the effect of sodium silicate concentration in the MAO electrolyte on coating of pure Zr by characterizing the microstructure, surface morphology, chemical composition and phase content of the coatings obtained by varying sodium silicate concentration in electrolyte.

Experimental

Zirconium plate with the purity of 99.9% obtained from Alfa Easer was sliced to obtain the substrates with the dimensions of 50 mm x 25 mm x 5 mm. The samples were ground using 240–1200 grit SiC paper and then polished with 3-1 μm diamond paste. Then the substrate samples were cleaned in an ultrasonic bath of ethanol for 5 min. The surface roughness of the polished Zr samples was determined by means of the Veeco Dektak 8 Profilometer by scanning of area of 5 mm x 5 mm (20 scan) on the surface. The electrolytes with four different compositions were prepared by dissolving a certain amount of Na_2SiO_3 and KOH in distilled water as shown in Table 1.

Table 1. The chemical compositions the electrolyte used for MAO coating of pure zirconium.

Electrolyte compositions	I	II	III	IV
KOH (g/l)	2	2	2	2
Na_2SiO_3 (g/l)	0	12	20	40

The MAO coating was carried out by means of a homemade MAO unit with an asymmetric AC power supply with the maximum capacity of 100 kVA in a water cooled double walled stainless steel container containing the electrolytes at 20 ± 2 °C. The current density was approximately 0.25 A/cm^2 and coating duration was 120 min for the MAO coating process of each sample. The coated samples were rinsed successively in distilled water and methanol upon completion of the process. The phase constituents was investigated by X-ray diffractometer (Rigaku D-MAX 2200), with a Cu K_α radiation over a 2θ range from 10° to 90° . The surface roughness of the coated samples was carried out using the same conditions of the bare substrates. The surfaces of the MAO coated surfaces was gold coated for Scanning Electron Microscopy (SEM) examination. The samples were cut and mounted into resin to expose the cross sections of the coatings. Then the samples were ground and polished and gold coated for cross sectional SEM examination. The surface and cross sectional SEM examinations were carried out in Philips XL30 SEM equipped with Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS). The coating thickness was determined using SEM images at low magnification by measuring from 10 different regions.

Results and Discussion

Pure zirconium samples were coated by MAO under the same conditions using four different electrolytes (Table 1). Fig.1 shows the XRD patterns obtained from the coating surfaces produced on pure zirconium in these electrolytes. The patterns show that the coating was composed of the m- ZrO_2 and t- ZrO_2 phases for the electrolyte containing sodium silicate and KOH. Also the relative intensity of the peaks belongs to m- ZrO_2 decreases while t- ZrO_2 phase increases with the increase of sodium silicate concentration in the electrolyte. This may be attributed to the existence of the silica in the coating from electrolyte which stabilizes the t- ZrO_2 in the coating at room temperature. It should be noted that as the XRD analysis was carried out from the surface of the coated samples it is not easy to claim the existence of t- ZrO_2 through the thickness of the coating, as well. Because the MAO coating process occurs under non equilibrium conditions as very high temperature and pressure was attained locally in very short times and subsequently the samples were rapidly cooled by the cold electrolyte. In addition to these zirconium oxides, the presence of zirconium peak was seen on the XRD pattern for the electrolyte containing only KOH (Electrolyte I).

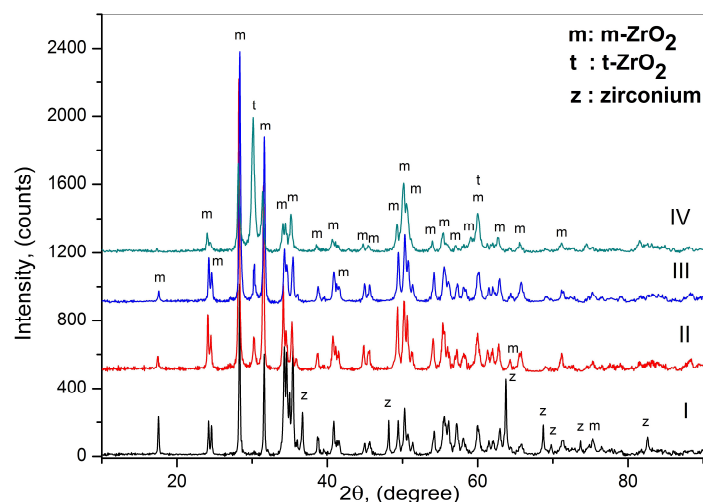


Fig. 1 The surface XRD patterns of the MAO coating of pure Zr with different electrolyte contents (Table 1).

Figure 2 illustrates the surface and cross sectional SEM images of the coatings with cross sectional line EDS results. Figure 2b shows that the coating on the surface of Zr with electrolyte I is very thin (2-5 μm) which resulted in the Zr peak on the XRD pattern. It should also be noted that the coating was not continuous on this sample and the evident coating was very porous (Fig 2a,b). There are two distinct regions on the surface with smooth and rough features (Fig 2a). The region with rough features is a typical oxide formed area whereas the other region is most probably the result of the oxide layer flake off from the surface due to thermal shock. Oxide layer flake off might also be attributed to loose adhesion of the oxide coating to the substrate as the electrolyte contains only KOH. The coating on the surface of the other samples (electrolyte II-IV) has only the region with rough features and continuous layer all over the surface of the samples though some porosities and cracks are evident. The rough region contains spherical like features which are most probably formed by rapid solidification of the discharged molten material through discharge plasma channels (Fig 2c). Those spherical features are more porous and the discharging materials come out of plasma channels cover the surface with increase of sodium silicate concentration (Fig 2e). This results in relatively smoother morphology on the surface. The further increase of the sodium silicate in the electrolyte causes the full coverage of the surface by molten discharged material transferring out of plasma channels (Fig. 2g). This is most probably due to the decrease of the melting temperature of discharged material (Zr+O) coming out of the plasma channels by mixing of silica which originated from electrolyte. The resulted glaze like appearance with some porosity is clear in the SEM micrograph (Fig. 2g). It should be noted that flaking off of these glaze like covering and crack formation is clearly evident for this sample. This may be attributed to thermal shock effect and localized high pressure building up underneath of the outer glaze like surface of the coating during microarc formation. This crack formation which is parallel to the coating surface is obviously seen in the cross-sectional SEM image (Fig. 2h). The other cross-sectional SEM micrographs reveal that this type of crack formation decreases with decrease of sodium silicate in the electrolyte (Fig 2d, f). However, the presence of randomly oriented microcracks, which are most probably formed due to the localized thermal stresses, are not depend on the sodium silicate concentration and consequently silica amount in the coating (Fig 2d,f,h).

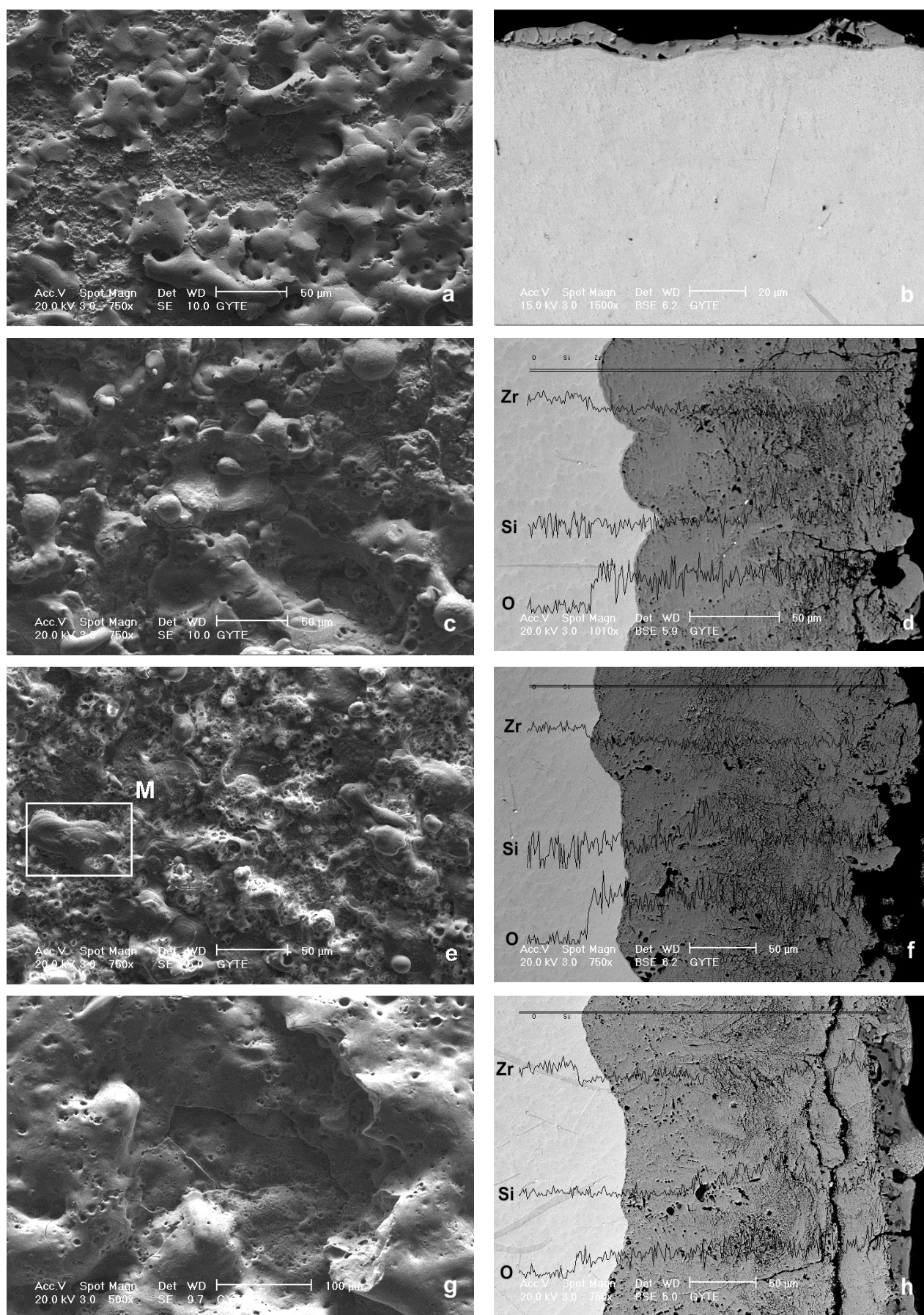


Fig. 2. The surface and cross-sectional SEM micrographs with line EDS results of MAO coated Zr with different electrolyte a,b) I, c-d) II, e-f) III, g-h) IV (Table 1).

The cross-sectional SEM results show also that the coatings were well adhered to the substrate independent to sodium silicate concentration in the electrolytes (Fig 2d,f,h). The existence of silica in the coating was confirmed by SEM-EDS analysis (Fig. 2d,f,h) in addition to Zr and O in the coatings (Fig. 2d,f,h). The relative amount of Si is higher in the outer most regions of the coatings. Actually the presence of Si in the inner region of the coatings is neither evident nor very significant (Fig. 2d,f,h). The transfer and distribution of Si in the coating was clarified by SEM-EDS analysis of crater like discharge channel region. For the purpose the magnified SEM image of the related region ("M" in Fig. 2e) and its SEM-EDS spectra are given in Fig. 3a,b. Points (Fig. 3a); "A" is the center of crater of plasma channel, "B" is the material spreads from the plasma channel and "C" is the outmost edges of the material spread from plasma channel.

The SEM-EDS results clarify that the relative amount of Si in discharge channel ("A" in Fig. 3b) and its surrounding region ("B" in Fig. 3b) is much less than the other region ("C" in Fig. 3b). This means that the contact process with electrolyte increases the relative amount of Si in the coating after discharging period. This confirms the formation of Si rich glaze like structure on the surface of coating with higher Si content of electrolyte. Fig. 3a also illustrates that the crystalline formation of zirconium oxide in the discharge channel ("A" in Fig. 3a).

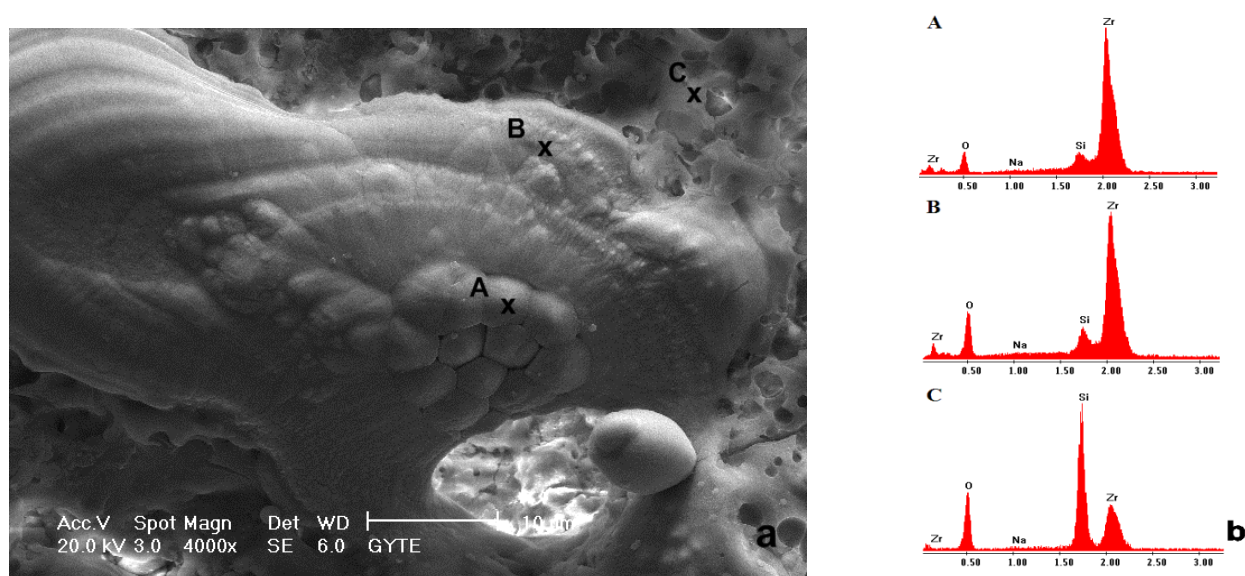


Fig. 3. SEM micrograph and SEM-EDS spectra a) SEM image of the plasma channel (the region "M" in Fig. 2e) and b) its spot SEM-EDS spectra.

As nature of MAO during the process, some of the reaction products during the microarc creation transferred to the solution and a certain amount of these products accumulates on the surface of substrate and result in oxide based coating on the surface. The results show that the accumulated amount increases compared to the material transferred to the electrolyte with increasing sodium silicate in the solution. Fig. 4 shows the thickness increases with the concentration of sodium silicate in the electrolyte. It is noted that the increase rate slows down after 20 g/l concentration of sodium silicate which can be attributed to the flaking off of the glaze like structure from the surface (Fig. 2b). Fig. 4 also shows that surface roughness increases sharply by increasing amount of sodium silicate more than 20 g/l.

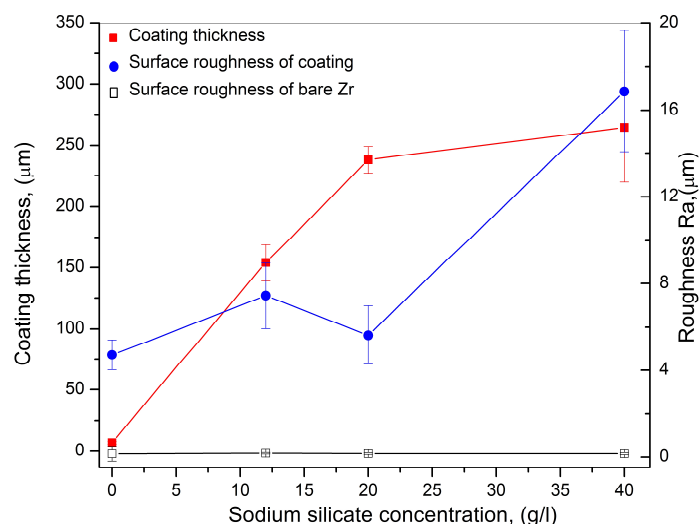


Fig. 4 The change in coating thickness and surface roughness (Ra) with sodium silicate concentration in the MAO electrolyte.

Conclusions

The electrolyte with only KOH resulted in a very thin and loose coating on the surface of Zr while the addition sodium silicate to the electrolyte increased coating thickness sharply for MAO coating of pure Zr. Furthermore the coating thickness increases with increasing sodium silicate concentration in the electrolyte. Sodium silicate addition and its increase favors the formation of t-ZrO₂ instead of m-ZrO₂ in the coating. The surface roughness increases with the increase of sodium silicate in the electrolyte. The sodium silicate increase result in the glaze like structure on the outermost surface of the coating.

References

- [1] H.H. Wu, Z.S. Jin, B.Y. Long, F.R. Yu and X.Y. Lu: Chinese Phys. Lett. Vol. 20 (2003), p. 1815-1818.
- [2] L.R. Krishna, A.S. Purnima, N.P. Wasekar and G. Sundararajan: Metall. Mater. Trans. A. Vol. 38A (2007), p. 370-378.
- [3] X. Nie, A. Leyland, H.W. Song, A.L. Yerokhin, S.J. Dowey and A. Matthews: Surf. Coat. Tech. Vol. 119 (1999), p. 1055-1060.
- [4] A.L. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland, A. Matthews and S.J. Dowey: Surf. Coat. Tech. Vol. 122 (1999), p. 73-93.
- [5] G.L. Yang, X.Y. Lu, Y.Z. Bai and Z.S. Jin: Chinese Phys. Lett. Vol. 18 (2001), p. 1141-1143.
- [6] H.F. Guo, M.Z. An, S. Xu, and H.B. Huo: Thin Solid Films. Vol. 485 (2005), p. 53-58.
- [7] F. Liu, F.P. Wang, T. Shimizu, K. Igarashi and L.C. Zhao: Surf. Coat. Tech. Vol. 199 (2005), p. 220-224.
- [8] W.B. Xue, Q.Z. Zhu, Q. Jin and M. Hua: Mater. Chem. Phys. Vol. 120 (2010), p. 656-660.
- [9] Y.Y. Yan, Y. Han, D.C. Li, J.J. Huang and Q. Lian: Appl. Surf. Sci. Vol. 256 (2010), p. 6359-6366.
- [10] G. Chatainier, J.A. Petit and F. Dabosi: Corros. Sci. (1978), p. 961.
- [11] Y.Y. Yan and Y. Han: Surf. Coat. Tech. Vol. 201 (2007), p. 5692-5695.

SAF ZİRKONYUMUN MİKROARK OKSİDASYON YÖNTEMİYLE OKSİT ESASLI SERAMİK KAPLANMASI

Yücel GENÇER, Mehmet TARAKÇI, Sezgin CENGİZ

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, 41400, Gebze, Kocaeli, Türkiye
gencer@gyte.edu.tr, mtarakci@gyte.edu.tr, scengiz@gyte.edu.tr

(Geliş/Received: 31.03.2011; Kabul/Accepted: 10.10.2011)

ÖZET

Bu çalışmada, saf zirkonyumun yüzeyi mikroark oksidasyon yöntemi ile sabit elektriksel şartlarda ve aynı elektrolit kompozisyonunda 5, 15, 30, 45, 60, 90 ve 120 dakika süreyle kaplanmıştır. Zr üzerinde oluşturulan kaplamanın faz kompozisyonu, mikroyapısı, yüzey morfolojisi ve mikrosertliği; X-ray kırınımı, taramalı elektron mikroskobu, profilometre ve mikrosertlik ölçümü ile karakterize edilmiştir. Kaplama tabakası gözenekli yapıda olup, önemli miktarda mikro çatlaklar içermektedir. Kaplamanın kristal yapıdaki monoklinik (m-ZrO₂) ve tetragonal (t-ZrO₂) zirkonyum oksit fazlarından oluştuğu ve kaplama süresinin oluşan faz içeriğini etkilemediği tespit edilmiştir. Kaplama içerisinde zirkonyum ve oksijenin yanında silisyumun varlığı da tespit edilmiştir. Kaplama süresindeki artışla beraber kaplama kalınlığı doğrusal şekilde 5 µm'den 135 µm'ye yükselmiştir. Yüzey pürüzlülüğü kaplama süresi ile artarak, 0,5 µm'den 6,4 µm'ye yükselmiştir. Altlık malzeme zirkonyumun 200 HV sertliğine karşılık, oksit kaplama tabakası sertliği yaklaşık 600 HV olarak ölçülmüştür ve mikrosertlik değerinde kaplama süresine bağlı sistematik bir değişim görülmemiştir.

Anahtar Kelimeler: Mikroark oksidasyon, zirkonyum, zirkonyum oksit, seramik kaplama

OXIDE BASED CERAMIC COATING ON PURE ZIRCONIUM BY MICROARC OXIDATION METHOD

ABSTRACT

In this study, the surface of pure zirconium was coated by microarc oxidation method under constant electrical parameters and the same electrolytic composition for the duration of 5, 15, 30, 45, 60, 90, 120 minutes. The phase content, surface morphology and microhardness of the formed coatings were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, profilometry and microhardness measurements. The coating was porous in nature and contains significant amount of microcracks. The coating is formed by the crystalline phases of monoclinic (m- ZrO₂) and tetragonal (t-ZrO₂) zirconium oxide and duration of the process did not affect the phase content. The existence of the silicon in addition to zirconium and oxygen in the coatings was evident. The thickness of the coating increased linearly from 5 µm to 135 µm with the increase of the coating duration. The surface roughness was raised from 0.5 µm to 6.4 µm with the coating duration. The average coating microhardness was measured as 600 HV compared to the pure zirconium substrate's microhardness of 200 HV and there was no systematical change with the coating duration.

Keywords: Microarc oxidation, zirconium, zirconium oxide, ceramic coating

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Mikroark Oksidasyon (MAO) kaplama prosesi son yıllarda Al, Mg, Ti gibi hafif metaller ile alaşımlarının yüzeylerinde göreceli olarak kalın ve yoğun, yüksek sertlikte ve altlık malzemeye mükemmel yapışan oksit esaslı seramik kaplama oluşturan ve altlık malzemenin

yüzey özelliklerinin geliştirilmesinde yaygın bir şekilde araştırılan elektrokimyasal bir kaplama tekniğidir [1-9]. MAO kaplama prosesi ile elde edilen kaplamaların kaplama kalınlığı, sertliği, aşınma ve korozyon direnci gibi özellikleri; elektrolit bileşimi, elektrolit sıcaklığı, kaplama süresi ve elektriksel parametrelere bağlıdır. Bu

değişkenlerin yanında, altlık malzemenin türü ve kimyasal içeriği çok daha önemli bir parametre olduğu yapılan araştırma sonuçlarında da görülmektedir [2, 9-13]. MAO ile Al ve alaşımları üzerine yapılan oksit esaslı seramik kaplama, Mg ve alaşımları üzerine yapılan kaplamaya göre çok daha sert ve aşınma dirençleri çok farklı olmasının yanında, farklı ticari Al alaşımlarına yapılan kaplamaların farklı karakteristikte olduğu da rapor edilmiştir [13-16].

MAO'nun Al, Mg, Ti ve alaşımlarına uygulanmasının yanında yaygın olarak kullanılan Zr ve alaşımlarına da uygulanabileceği literatürde belirtilmiştir [17-21]. Zr ve alaşımlarının önemli uygulamalarından olan nükleer yakıt plakalarında ve bunların buhar ekipmanlarında sıvı akışkanlar ile temas halinde olması sebebiyle mekanik ve kimyasal aşınmalara maruz kalmaktadırlar [22-23]. Dolayısıyla bu malzemelerin kullanım ömürlerini arttırmak için malzeme yüzeyine yapılacak kaplama ile malzeme özelliklerini iyileştirmek önem arz etmektedir. Zirkonyum oksidin refrakter ve korozyon direnci özelliklerinden dolayı, Zr ve alaşımları yüzeyinde bir oksit tabaka oluşturmak başvurulacak yöntemlerden birisidir. Bu zirkonyum oksit tabakayı oluşturmak için; fiziksel ve kimyasal çöktürme, daldırma kaplama, spreyci kaplama ve sol-gel teknikleri kullanılabilir [17, 24-28]. Ancak bu teknikler ile elde edilen kaplamaların amorf bir yapıda, sınırlı bir kalınlıkta, altlık ile kaplama arasındaki yapışma mukavemetinin yetersiz olması gibi bir takım dezavantajları vardır [17, 25-27, 29].

Zr alaşımlarının MAO tekniği ile oda sıcaklığında yeterince kalın, altlığa iyi yapışan ve kristalin oksit bir tabaka ile kaplanması mümkün olabileceği yapılan araştırma sonuçlarından anlaşılmaktadır [18, 21, 30]. Bu araştırmaların büyük çoğunluğunda ticari Zr alaşımlarının üzerine zirkonyum oksit kaplanarak, oluşan kaplamanın biyouyumluluk ve biyoaktivite, korozyon, aşınma, yapışma mukavemeti gibi davranışları incelenmiştir [19-20, 31-33]. Ancak diğer hafif metaller ile karşılaştırıldığında, Zr ve alaşımları üzerine MAO ile kaplama yapılmasına dair araştırmalar çok sınırlı sayıdadır ve proses mekanizması tam olarak anlaşılamamıştır [30, 34].

Bu çalışmada, saf Zr yüzeyine farklı sürelerde (5, 15, 30, 45, 60, 90, 120 dakika) MAO yöntemiyle kaplama yapılmış, oluşturulan kaplamanın, faz kompozisyonu, mikroyapısı, yüzey morfolojisi ve mikrosertliği, X-ray kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), profilometre ve mikrosertlik ölçümü ile karakterize edilmiştir.

2. DENEYSEL ÇALIŞMA (EXPERIMENTAL STUDY)

Deneylerde saflığı % 99,6 Zr plakadan, boyutları 50 mm x 25 mm x 1 mm olan numuneler hazırlanmıştır. Zr numunelerin yüzeyleri kaplama öncesi zımparalanmış (600-1200) ve 1 µm parçacık boyutuna sahip elmasla parlatılmıştır. Numune yüzeyleri ultrasonik banyo içerisinde su ve etil alkol kullanılarak temizlenmiştir.

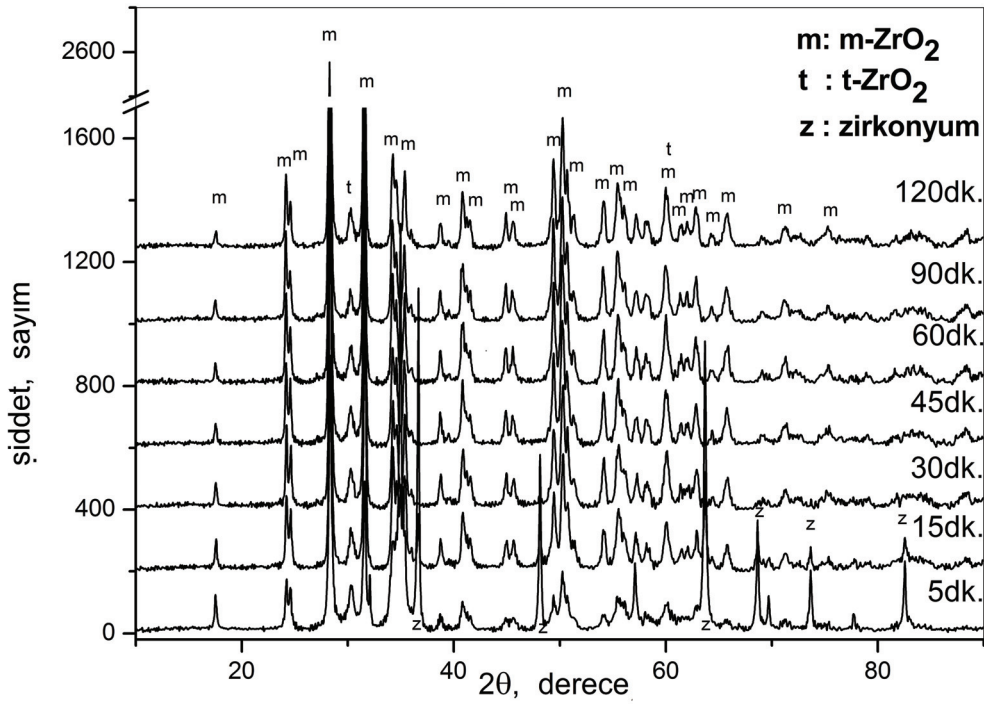
Parlatılan yüzeylerin kaplama öncesi yüzey pürüzlülük (Ra) değerleri Veeco Dektak 8 profilometre cihazıyla 5 mm x 5 mm alan taranılarak ölçülmüştür. MAO işlemini gerçekleştirmek için elektrolit 16 g/l Na₂SiO₃ ve 2 g/l KOH, 50 l saf su içerisinde çözündürülmek suretiyle elde edilmiştir. Daha sonra Zr numuneler su soğutmalı, aynı zamanda karşı elektrot olan paslanmaz çelik kap içerisindeki hazırlanan elektrolit banyoya daldırılarak 5 dakika süre ile 0,20 A/cm² akım yoğunluğu uygulanarak kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Diğer numuneler de aynı işlem şartlarında sırasıyla 15, 30, 45, 60, 90, 120 dakika süre ile MAO prosesiyle kaplanmıştır. Kaplama için 100 kVA'lık asimetrik AC güç kaynağı kullanılmış ve kaplama işlemi boyunca elektrolit banyo sıcaklığı 23±3°C olacak şekilde sabitlenmiştir. Kaplanan numuneler ultrasonik banyoda saf su ve etil alkol ile temizlendikten sonra sıcak hava akımında kurutulmuştur.

MAO işlemine tabi tutulmuş Zr numunelerin yüzey pürüzlülükleri kaplanmamış numuneler ile aynı şekilde ölçülmüştür. Kaplama kalınlıkları girdap akımı (Eddy current) yöntemi kullanılarak ölçülmüştür. Numunelerin faz analizi Bruker D8 XRD cihazında Cu-Kα ışını ile tarama açısı 20° ile 90° arasında seçilerek yapılmıştır. Kaplamaların yüzey morfolojileri SEM (Philips XL-30) ile incelenmiş olup, numuneler SEM incelemesinden önce altın ile kaplanmıştır. Daha sonra, numuneler kesilerek, epoksi kalıba alınmış ve metalografik parlatma yöntemleri kullanılarak kesitten mikroyapıları ortaya çıkarılmıştır. Kesitten, kaplama kalınlığı boyunca Zeiss optik mikroskoba bağlı Anton Paar mikrosertlik cihazıyla 30 g yük uygulanıp Vickers izleri oluşturulmuş ve mikrosertlikleri ölçülmüştür. Parlatılmış numuneler yüzeyi altın ile kaplanarak kesitlerinden SEM mikroyapı incelemeleri ve kimyasal analizleri (SEM-EDS) yapılmıştır.

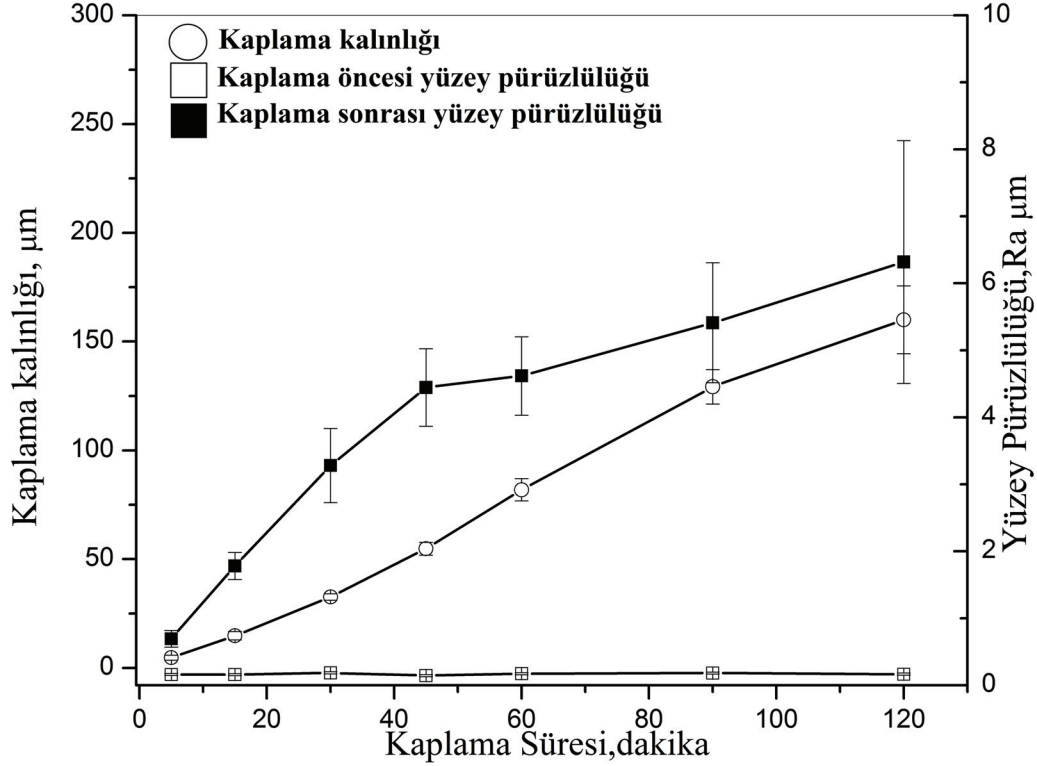
3. DENEYSEL SONUÇLAR (EXPERIMENTAL RESULTS)

3.1. XRD Analizi (XRD Analysis)

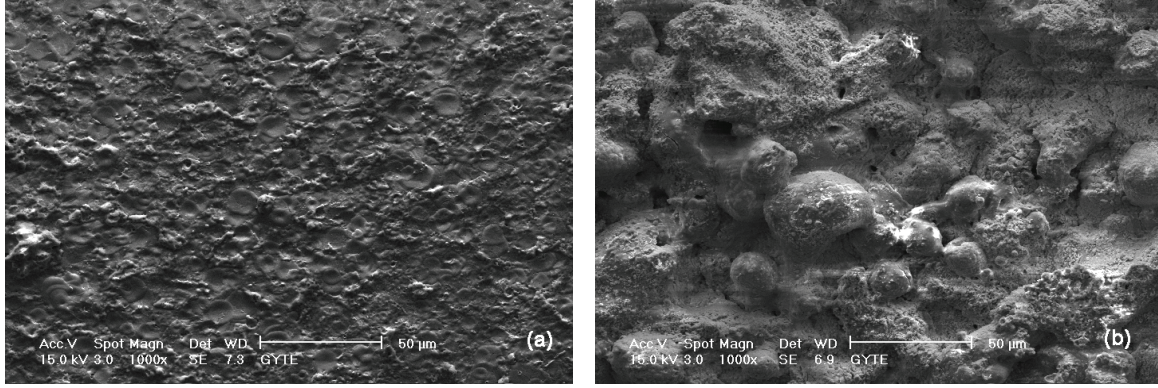
Şekil 1'de saf Zr yüzeyinin 5, 15, 30, 45, 60, 90 ve 120 dakika süreyle MAO ile kaplanan numunelerin yüzeylerinden alınan XRD sonuçları verilmiştir. 5 ve 15 dakika süreyle kaplanan numunelerden alınan XRD sonuçlarında Zr metaline ait XRD pikleri görülürken daha uzun süreyle kaplanan numunelerde görülmemektedir. Farklı sürelerde MAO işlemine tabi tutulan numunelerin hepsinde yüzeyde sadece t-ZrO₂ ve m-ZrO₂ fazları mevcuttur. Ayrıca kaplama süresine bağlı olarak, bu oksit fazlarına ait XRD pikleri daha da şiddetlenmektedir. Şekil 3'ten de görüleceği üzere, Zr metali yüzeyindeki oksit fazlarının hemen hemen tüm kırınım düzlemlerinden XRD sinyali alınmıştır.



Şekil 1. Saf Zr üzerine farklı kaplama sürelerinde MAO yöntemiyle oluşturulan oksit kaplamalara XRD spektrumu. (XRD spectrum of the oxide coating formed on pure Zr by MAO for different coating times)



Şekil 2. Kaplama süresine bağlı olarak kaplama kalınlığı ve yüzey pürüzlülüğünün değişimi. (The change of the coating thickness and surface roughness with the coating duration)



Şekil 3. Saf Zr üzerine MAO yöntemiyle oluşturulan kaplamaların yüzey SEM görüntüsü; (a) 5 dakika, (b) 120 dakika. (The surface SEM micrograph of coatings formed on pure Zr by MAO method (a) 5 min, (b) 120 min.)

3.2. Kaplama Kalınlığı ve Yüzey Pürüzlülüğü (Coating Thickness and Surface Roughness)

Saf Zr üzerine MAO yöntemiyle oluşturulan kaplamaların kalınlıklarının kaplama süresine bağlı olarak değişimi Şekil 2’de verilmiştir. Kaplama kalınlığı, 5 dakika süreyle MAO işlemine tabi tutulan Zr yüzeyinde yaklaşık 5 µm civarındayken, kaplama süresi 120 dakika’ya kadar çıkarıldığında ise yaklaşık 135 µm’ye kadar çıkmaktadır. Dolayısıyla kaplama kalınlığı, kaplama süresine bağlı olarak doğrusal bir şekilde artmaktadır.

Şekil 2’de ayrıca kaplama süresine bağlı olarak kaplama yüzeyi pürüzlülüğü değişimi verilmiştir. Parlatılmış numunelerin MAO işlemi öncesinde ölçülen yüzey pürüzlülük değerleri (Ra) yaklaşık 0,16 µm’dir. Ancak kaplama sonrasında bu yüzey pürüzlülük değerleri kaplama süresine bağlı olarak artmış ve 120 dakika için 6,4 µm olarak ölçülmüştür. 5 dakika ile 45 dakika arasında kaplama işlemine tabi tutulan numunelerin yüzey pürüzlülüğü hızlı şekilde artarken, bu artış hızı, 45 dakika’dan daha uzun sürelerde azalmaktadır. Ayrıca artan işlem süresiyle beraber yüzey pürüzlülük değerlerindeki saçılma miktarı da arttığı Şekil 2’den görülmektedir.

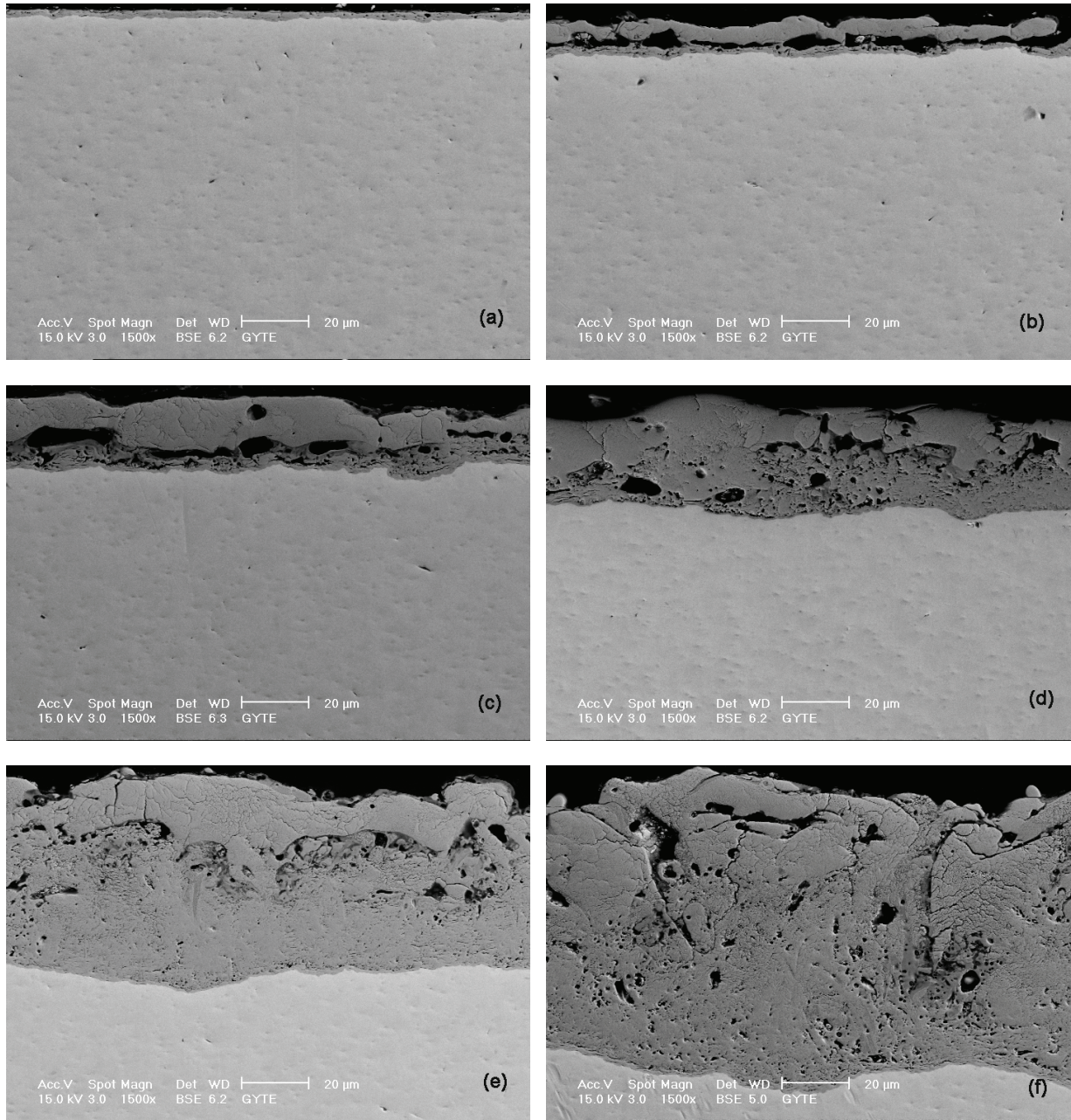
3.3. Kaplamaların Yüzey ve Kesit SEM İncelemesi (Surface and Cross Sectional SEM Analysis of The Coating)

5 dakika ve 120 dakika süre ile kaplanan Zr numunelerinin tipik kaplama yüzey SEM görüntüleri Şekil 3’te verilmiştir. 5 dakika süre ile kaplanan numunenin yüzeyi (Şekil 3a) nispeten pürüzsüz ve ergimiş malzemenin

yüzeye sıvanması şeklinde görülmektedir. Özellikle ortasında gözenek olan nispeten pürüzsüz küçük dairesel şekiller yüzeyde baskın bir şekilde

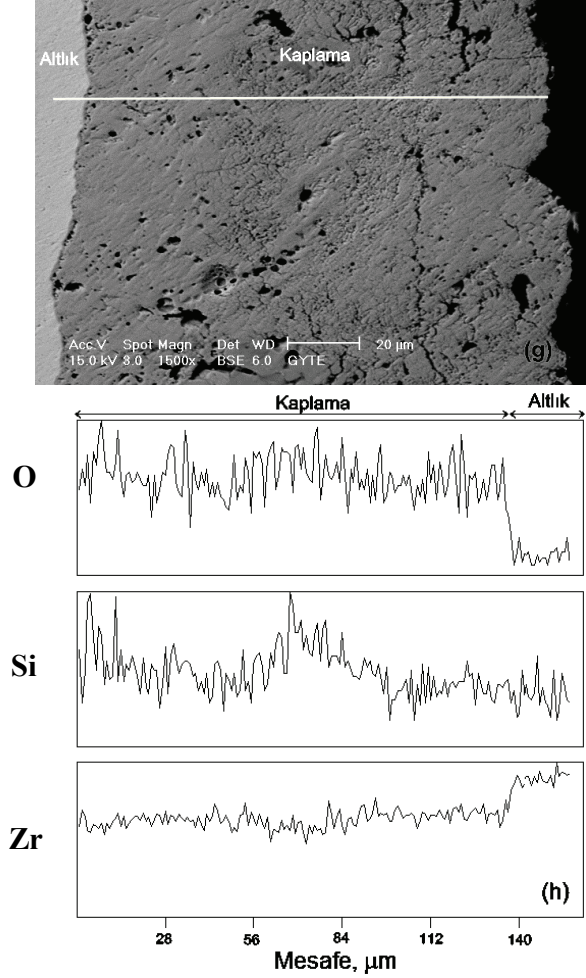
bulunmaktadır. 120 dakika süre ile kaplanan numune yüzey SEM görüntüsü (Şekil 3b) incelendiğinde yüzey pürüzlülüğünün arttığı ve bu pürüzlülüğün nedeni küresel veya yarı küresel, gözenekli şekillerden kaynaklandığı görülmektedir. Ayrıca yüzeyde çatlaklar da oluşmuştur.

Şekil 4a-g’de Zr üzerine MAO yöntemiyle 5, 15, 30, 45, 60, 90 ve 120 dakika süreyle oluşturulmuş kaplamaların kesitten alınmış SEM görüntüleri verilmiştir. Ayrıca Şekil 4h’de ise 120 dakika süreyle kaplanan numunenin SEM-EDS spektrumu verilmiştir. Genel olarak kaplama, altlık malzemesi olan Zr üzerine çok iyi bir şekilde yapışmıştır. Ara yüzey dalgalı bir yapıya sahip olup ve bu dalgalı yapı kaplama süresine bağlı olarak artmaktadır. Şekil incelendiğinde 5 dakika sürede oluşturulan kaplamanın kalınlığı çok düşük ve kaplama süresiyle kaplama kalınlığının arttığı görülmektedir. Zr üzerinde elde edilen oksit kaplamalar genel olarak üç bölge olarak değerlendirilebilir: Dış yüzeydeki yoğun bölge, metal altlığa yakın daha az yoğun bölge ve bu iki bölge arasındaki gözenekli bölge. Ancak bu üç bölge 60 ve 90 dakika süreyle kaplanan numunelerde daha net bir şekilde görülmektedir (Şekil 4e-f). Şekil 4’te görüldüğü gibi genel olarak kaplamalar içerisinde yüksek oranda belirli şekilde olmayan ve çok sayıda, çeşitli boyutlarda gözenekler vardır. Özellikle 15 ve 30 dakika süre ile kaplanan numunelerde bu gözenekler birleşerek sürekli bir hal almaktadır. 45 dakika ve daha fazla süre ile kaplanan numunelerde bu gözenekler süreklilik oluşturmamakla birlikte gözenek miktarı kaplama süresiyle azalmaktadır. 120 dakika süreyle kaplanan numune üzerinde nispeten gözenek miktarı az yoğun bir kaplama oluşmuştur. Ayrıca kaplama dış yüzeylerinin dalgalı ve pürüzlü olduğu ve bu yapının kaplama süresiyle arttığı görülmektedir.



Şekil 4. Saf Zr üzerine MAO yöntemiyle oluşturulan kaplamaların kesit SEM görüntüsü; (a) 5 dakika, (b) 15 dakika, (c) 30 dakika, (d) 45 dakika, (e) 60 dakika, (f) 90 dakika, (g) 120 dakika ve (h) 120 dakika süreyle kaplanan numunenin SEM-EDS spektrumu.

(The cross sectional SEM micrographs of the coatings formed on pure Zr by MAO method (a) 5 min, (b) 15 min, (c) 30 min, (d) 45 min, (e) 60 min, (f) 90 min, (g) 120 min and (h) SEM-EDS spectrum of the sample coated for 120 min.)



Şekil 4 (Devam). Saf Zr üzerine MAO yöntemiyle oluşturulan kaplamaların kesit SEM görüntüleri; (a) 5 dakika, (b) 15 dakika, (c) 30 dakika, (d) 45 dakika, (e) 60 dakika, (f) 90 dakika, (g) 120 dakika ve (h) 120 dakika kaplanan numunenin SEM-EDS spektrumu.

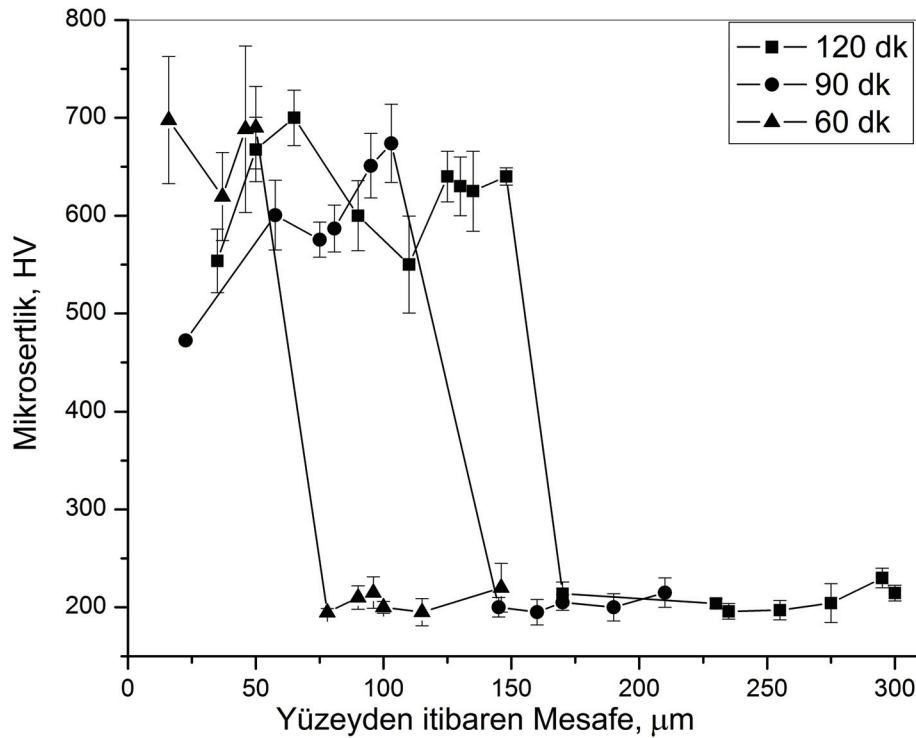
(The cross sectional SEM micrographs of the coatings formed on pure Zr by MAO method (a) 5 min, (b) 15 min, (c) 30 min, (d) 45 min, (e) 60 min, (f) 90 min, (g) 120 min and (h) SEM-EDS spectrum of the sample coated for 120 min.)

Şekil 4h’de 120 dakika süreyle Zr üzerinde oluşturulan oksit kaplamanın, kaplama kalınlığı boyunca (Şekil 4g) SEM-EDS kimyasal analiz sonucu verilmiştir. Kaplamanın kimyasal içeriğinde bulunan Zr, oksijen ve silisyum elementlerinin dağılımı görülmektedir. Zr miktarı tüm kaplama kalınlığı boyunca fazla değişmemiştir. Aynı şekilde oksijen miktarının da kaplama kalınlığı boyunca fazla değişmediği, ancak bir miktar saçılmanın olduğu görülmektedir. Silisyum miktarı ise, kaplamanın en dış bölgesinde ve orta bölgede göreceli olarak daha yüksektir.

3.4. Mikrosertlik Ölçümleri (Microhardness Measurements)

MAO yöntemiyle Zr yüzeyinde farklı sürelerde oluşturulmuş oksit tabakaların mikrosertlik değişimi, kaplama kalınlığına bağlı olarak Şekil 5’te verilmiştir.

Şekil 5 incelendiğinde, kaplama sertlik değişimlerinin 450 HV ile 700 HV arasında değiştiği görülmektedir ve ortalama mikrosertlik değeri 600 HV civarındadır. Şekilden de görüldüğü gibi mikrosertlik değerlerinde dikkate değer bir saçılma vardır. Ayrıca kaplama ile altlık arasında bir geçiş bölgesi olmayıp, kaplama mikrosertlik değeri çok keskin bir şekilde Zr altlık metalinin sertlik değeri olarak ölçülen 200 HV’ye düşmektedir. MAO yöntemiyle 90 dakika ile 120 dakika süreyle kaplanarak oluşturulan oksit tabakalarının sertlik değeri filmin dış yüzeyinden metal altlığa doğru gidildikçe önce artmakta, sonra düşmekte ve tekrar yükselmektedir. Daha kısa sürelerde (60 dakika) elde edilen kaplama filmlerin mikrosertlik değerlerin ise yaklaşık olarak sabit olduğu görülmektedir (Şekil 5).



Şekil 5. Saf Zr yüzeyinde farklı sürelerde MAO yöntemiyle kaplanmış oksit filmlerin dış yüzeyden itibaren kalınlığı boyunca sertlik değişimi. (The change in microhardness of the oxide film formed on pure Zr by MAO technique from the coating surface to the substrate for different coating times.)

4. TARTIŞMA (DISCUSSION)

MAO ile farklı sürelerde saf Zr yüzeyine kaplama yapılmış ve bu kaplama karakterize edilerek Zr üzerinde oluşan oksit esaslı seramik kaplamanın oluşum mekanizması değerlendirilmiştir. Genel olarak elde edilen sonuçlar göz önünde bulundurulduğunda, Zr üzerinde elde edilen oksit esaslı seramik tabakanın oluşum mekanizması, çok daha yaygın bir şekilde araştırılan Al, Mg, Ti ve bu metallerin alaşımları üzerine yapılan MAO mekanizması ile benzerlikleri olduğu görülmüştür [1,7-9].

Yüzeyden yapılan incelemelerde 5 dakika süreyle kaplanan numunelerin yüzeyi, çok sayıda, küçük, kaba olamayan dairesel ve merkezinde gözenek bulunan yapılardan oluştuğu gözlemlenmiştir. Bu dairesel yapıdaki alanlar, plazma kanalları olarak adlandırılan mikroarkların oluşturduğu bölgelerdir. Al alaşımları üzerine yapılan kısa süreli MAO kaplamada da benzer karakteristikte alanlar rapor edilmiştir [2-3]. Diğer malzemelerde olduğu gibi MAO kaplamanın ilk aşamasında yüzeyde önce anodik dielektrik bir oksit film meydana gelmekte ve daha sonra bu oksit tabakanın zayıf notalarında altlık malzemeden başlayarak kaplama yüzeyindeki elektrolite kadar uzanan küçük sparklar oluşmaktadır. Bu mikroarkların olduğu bölgelerde, altlık

malzeme plazma kanalları vasıtasıyla yüzeye kadar taşınmaktadır. Bu kanalcıklar içerisinde, elektrolit, kaplanmış tabaka bileşikleri ve altlık malzemenin kendisi, sıvı-gaz-ion (plazma) olarak kısa süreliğine yüksek basınç (103-104 MPa) ve sıcaklıklarda (103-104 K) bir arada bulunabilmektedir [35-36]. Bu kanal içerisinde ve malzemenin yüzeye doğru ilerlemesi sırasında kompleks reaksiyonlarla malzeme oksitlenmekte ve kısmen ergiyerek yüzeye doğru taşınmakta ve yüzeyde ergimiş ve sıvanmış bir şekilde birirmektedir [2, 36].

120 dakika süreyle MAO işlemine tabi tutulmuş Zr üzerinde, kaplama kalınlığındaki artış nedeniyle oluşan sparkların şiddeti artmaktadır. Kaplama süresinin artmasıyla yüzeye taşınan malzeme miktarı artmakta ve yüzeyde kaba küresel ve yarı küresel şekilli porozite içeren yapıların sayısı çoğalmaktadır. Böylece kaplama yüzeyi çok kaba bir yapıya dönüşmektedir. Yapılan yüzey pürüzlülük ölçümlerinde de kaplama süresine bağlı olarak, MAO ile saf Zr üzerine oluşturulan oksit kaplamanın yüzey pürüzlülük (Ra) değerlerinin artması bu sonucu doğrulamaktadır. Ancak doğrusala yakın bu artış 45 dakika kaplama süresine kadar hızlı seyretmekte ve daha sonra artış hızı düşmektedir. Kesitten yapılan SEM görüntüleri değerlendirildiğinde, yüzeyde soğuk elektrolitle temas eden sıvı-gaz-ion

(plazma) karışım anı olarak katılaşmakta, özellikle 15 dakika'dan daha uzun süre kaplanan numunelerde çatlamlara ve hatta 60 dakika ve üzeri sürelerde ise kaplamaların dış yüzeylerinde bölgesel olarak dökülmelere neden olmaktadır. Dolayısıyla yüzey pürüzlülüğündeki artış hızının düşmesinin bu dökülmelerden kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca mikroarkların oluştuğu noktalarda bu oksit tabakalar gerek ani ısınmadan ve gerekse plazma kanallarının içerisinde oluşan yüksek basınç nedeniyle, daha ziyade kaplamaların yoğun dış bölgelerinde bol miktarda rastgele yönelmiş çatlaklar meydana getirmektedir. Bu çatlakların bazıları daha sonra oluşan sparklar sırasında tamir edilirken, diğer bir kısmı ise ya hiç değişikliğe uğramamakta ya da sonraki oluşan sparkların etkisiyle daha büyük çatlaklar oluşturmaktadır. Ancak SEM görüntülerindeki çatlakların bir kısmı numunelerin metalografik hazırlanması sırasında meydana gelebileceği de göz ardı edilmemelidir.

Spark oluştuğunda sıvı-gaz-ion karışımının ani olarak soğuması ayrıca bir miktar gaz kabarcığının kaplamanın içerisinde hapsolmasına ve sonuçta 15 dakika ile 120 dakika arasında yapılan tüm kaplamalarda fazla miktarda gözenekli yapının meydana gelmesine neden olmaktadır. MAO işlemi sırasında, kaplamanın içersinde her ne kadar bölgesel olarak çok yüksek sıcaklıklara çıkılsa da, kaplama esnasında Zr altlığın sıcaklığı oda sıcaklığında olduğundan altlık Zr ile oksit kaplama arasında termal genleşme farklılıklarından kaynaklanan sürekli bir çatlak bulunmamaktadır. Ancak, 15 dakika ve 30 dakika süreyle MAO işlemine tabi tutulan numunelerde görülen, yüzeye paralel boşlukların oluşumu, spark oluşması sonrasında altlık malzemeden dış yüzeye doğru ilerleyen yüksek basınç ve sıcaklıktaki malzemenin bir önceki evrede oluşup hızlıca katılaşarak oluşan kaplamanın yer yer kopması şeklinde açıklamak mümkündür.

XRD sonuçları değerlendirildiğinde, saf Zr üzerine MAO yöntemiyle yapılan kaplamanın rastgele yönelmiş t-ZrO₂ ve m-ZrO₂ kristal fazlarından oluştuğu anlaşılmıştır. Ancak kaplama kalınlığı boyunca kesitten yapılan SEM-EDS analiz sonucunda kaplamanın zirkonyum ve silisyum oksitten oluştuğu anlaşılmaktadır. Bu durum, Zr üzerindeki oksit kaplamanın ZrO₂ kristal fazları yanında çok az miktarda amorf (muhtemelen ZrSiO₄) oksit karışımının varlığını göstermektedir. Bu sonuçlar, kaplamadaki Si'nin, elektrolit içerisinde bulunan Na₂SiO₃ bileşiğinden kaynaklandığı ve MAO işlemi sırasında reaksiyona girdiğini açıkça göstermektedir.

Zr yüzeyinde MAO ile oluşturulan bu kaplamaların kalınlıkları, kaplama süresine bağlı olarak doğrusal bir şekilde artmaktadır. Bu davranış, birim zamandaki

kaplama oluşumunun metal-oksit tabaka ara yüzeyinin ilerleme hızına bağlı olduğunu göstermektedir. Ancak, MAO ile yapılan kaplamalarda kalınlık kazanım mekanizması oluşan oksit miktarının, altlık malzeme yüzeyinde tutunarak birikmesiyle doğrudan ilişkilidir. Çünkü MAO işlemi sırasında yüzeyde ve plazma kanallarında oluşan reaksiyon ürünlerinin bir kısmının spark oluşumu sırasında saçılması ve/veya spark oluşumu sırasında, sert ve kırılğan olan oksit tabakanın kırılarak dökülmesi söz konusudur. Fakat bu kayıplar çok fazla olmadığından dolayı, kaplama kalınlığı MAO proses süresiyle doğrusal bir şekilde artmaktadır. Ayrıca, belirtmek gerekir ki; kaplama kalınlığındaki artış ile birlikte saf Zr altlıktan alınan XRD sinyali azalmakta ve 30 dakika'dan uzun proses sürelerinde kaybolmaktadır. Yüzeyde MAO yöntemiyle oluşturulan kaplamaların sertliği kaplama kalınlığı boyunca incelendiğinde süreye bağlı olarak ortalama sertlik değişiminde önemli bir fark görülmemektedir. Ancak kaplama kalınlığı boyunca kaplamaların dış yoğun ve metal altlığa yakın daha az yoğun bölgenin sertliklerinin ortada yer alan çok gözenekli bölgeye nazaran daha yüksek mikrosertlik değerlerine sahiptir. Ayrıca sertlik değerlerindeki saçılmalar kaplamaların mikroyapısının gözenekli olmasından kaynaklandığı da göz ardı edilmemelidir. Çünkü XRD ile yapılan faz analizlerinde süreye bağlı olarak saf Zr üzerinde MAO yöntemiyle oluşturulan kaplamaların faz analizlerinde dikkate değer farklılıklar bulunmamaktadır. Ancak, bu durum yaygın olarak araştırılan Al ve alaşımlarına yapılan MAO kaplamalarda kaplama oluşum mekanizması ile ilgili önemli bir farkın olduğunu göstermektedir. Çünkü Al ve alaşımlarının MAO ile kaplanmasında kaplama süresi dolayısıyla kaplama kalınlığı arttıkça kaplamayı oluşturan fazlar değişmektedir. Kısa kaplama sürelerinde, müllit, κ -Al₂O₃ ve γ -Al₂O₃ oluşmasına rağmen, daha uzun kaplama sürelerinde altık malzemeye yakın bölgelerde bu fazlara ilaveten yavaş soğumadan kaynaklanan faz dönüşümü sonucu daha kararlı ve sert faz olan α -Al₂O₃ oluşmaktadır [36-40].

5. SONUÇ (CONCLUSION)

Bu çalışmada, saf Zr yüzeyi MAO yöntemi ile sabit elektriksel şartlarda ve aynı elektrolit kompozisyonunda 5-120 dakika sürelerde kaplanmış ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir;

1. Kesitten mikroyapı analizi sonucunda Zr üzerinde oluşturulan kaplama tabakası gözenekli bir yapıda olup, önemli miktarda mikro çatlaklar içermektedir. Bu gözenek sayısı kaplama süresiyle azalmakta ve uzun kaplama süreleri için kaplamayı; yoğun dış bölge, daha az yoğun iç bölge ve gözenekli orta bölge olmak üzere olarak tanımlamak mümkün olmuştur.

2. Kaplamanın kristal yapıdaki monoklinik (m-ZrO₂) ve tetragonal (t-ZrO₂) zirkonyum oksit fazlarından oluştuğu, kaplama süresinin oluşan fazları etkilemediği ve kaplama içerisinde zirkonyum ve oksijenin yanında silisyumun varlığı da tespit edilmiştir.

3. Kaplama süresindeki artışla beraber kaplama kalınlığı ve yüzey pürüzlülüğü (Ra) artmıştır. Kaplama kalınlığındaki artış doğrusal olmuş ve 5 µm'den 135 µm'ye yükselmiştir. Yüzey pürüzlülüğü iki kademeli olarak artış göstermiş ve 0,5 µm'den 6,4 µm'ye yükselmiştir.

4. Altlık malzeme Zr'nin sertliği 200 HV olarak ölçülmüş. Elde edilen oksit kaplama tabakasının sertliği ise yaklaşık 600 HV olarak ölçülmüştür ve mikrosertlik değerinde kaplama süresine bağlı sistematik bir değişim görülmemiştir. Ancak kaplamanın altlığa yakın bölgesinin sertliğin iç bölgelere göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENTS)

XRD ve SEM çalışmaları sırasındaki yardımlarından dolayı Adem Şen ve Ahmet Nazım'a teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. Xue, W., Deng, Z., H. Chen, Ma., Zhang R. T., Microstructure and phase composition of microarc oxidation coatings formed on Ti-6Al-4V alloy in aluminate solution, **Surface Eng**, 17, 323-326, 2001.
2. Yerokhin, A.L., Nie, X., Leyland, A. Matthews, A., Dowey, S.J., Plasma electrolysis for surface engineering, **Surf Coat Tech**, 122, 73-93, 1999.
3. G.L. Yang, X.Y. Lu, Y.Z. Bai, Z.S. Jin, Characterization of microarc oxidation discharge process for depositing ceramic coating, **Chinese Phys Lett**, 18, 1141-1143, 2001.
4. Yerokhin, A.L., Snizhko, L.O., Gurevina, N.L., Leyland, A., Pilkington, A., Matthews, A., Spatial characteristics of discharge phenomena in plasma electrolytic oxidation of aluminium alloy, **Surf Coat Tech**, 177, 779-783, 2004.
5. Wu, X.H., Qin, W., Guo, Y., Xie, Z.Y., Self-lubricative coating grown by micro-plasma oxidation on aluminum alloys in the solution of aluminate-graphite, **Appl Surf Sci**, 254, 6395-6399, 2008.
6. Sundararajan, G., Krishna, L.R., Mechanisms underlying the formation of thick alumina coatings through the MAO coating technology, **Surf Coat Tech**, 167, 269-277, 2003.
7. Krishna, L.R., Purnima, A.S., N.P. Wasekar, G. Sundararajan, Kinetics and properties of micro arc oxidation coatings deposited on commercial Al alloys, **Metall Mater Trans A**, 38A, 370-378, 2007.
8. Verdier, S., Boinet, M., Maximovitch, S., Dalard, F., Formation, structure and composition of anodic films on AM60 magnesium alloy obtained by DC plasma anodising, **Corros Sci**, 47, 1429-1444, 2005.
9. Liang, J., Guo, B.G., Tian, J., Liu, H.W., Zhou, J.F., Liu, W.M., Xu, T., Effects of NaAlO₂ on structure and corrosion resistance of microarc oxidation coatings formed on AM60B magnesium alloy in phosphate-KOH electrolyte, **Surf Coat Tech**, 199, 121-126, 2005.
10. Sun, X.T., Jiang, Z.H., Yao, Z.P., Zhang, X.L., The effects of anodic and cathodic processes on the characteristics of ceramic coatings formed on titanium alloy through the MAO coating technology, **Appl Surf Sci**, 252, 441-447, 2005.
11. Krishna, L.R., Somaraju, K.R.C., Sundararajan, G., The tribological performance of ultra-hard ceramic composite coatings obtained through microarc oxidation, **Surf Coat Tech**, 163, 484-490, 2003.
12. Yerokhin, A.L., Shatrov, A., Samsonov, V., Shashkov, P., Pilkington, A., Leyland, A., Matthews, A., Oxide ceramic coatings on aluminium alloys produced by a pulsed bipolar plasma electrolytic oxidation process, **Surf Coat Tech**, 199, 150-157, 2005.
13. Liang, J., Guo, B.G., Tian, J., Liu, H.W., Zhou, J.F., Xu, T., Effect of potassium fluoride in electrolytic solution on the structure and properties of microarc oxidation coatings on magnesium alloy, **Appl Surf Sci**, 252, 345-351, 2005.
14. Martini, C., Sabatini, G., Ceschini, L., Williams, J.A., Hutchings, I.M., Improving sliding and abrasive wear behaviour of cast A356 and wrought AA7075 aluminium alloys by plasma electrolytic oxidation, **Mater Design**, 31, 816-828, 2010.
15. Nie, X., Meletis, E.I., Jiang, J.C., Leyland, A., Yerokhin, A.L., Matthews, A., Abrasive wear/corrosion properties and TEM analysis of Al₂O₃ coatings fabricated using plasma electrolysis, **Surf Coat Tech**, 149, 245-251, 2002.
16. Chen, F., Zhou, H., Zhang, Q.F., Lv, F.X., Friction and Wear of the Ceramic Coating Formed on Magnesium Alloy, **Advanced Tribology**, 467-470, 2009.
17. Li, J., Bai, X.D., Zhang, D.L., Li, H.Y., Characterization and structure study of the anodic oxide film on Zircaloy-4 synthesized using NaOH electrolytes at room temperature, **Appl Surf Sci**, 252, 7436-7441, 2006.
18. Han, Y., Yan, Y.Y., Lu, C.G., The effect of chemical treatment on apatite-forming ability of the macroporous zirconia films formed by micro-

- arc oxidation, **Appl Surf Sci**, 254, 4833-4839, 2008.
19. Good, V., Widding, K., Hunter, G., Heuer, D., Oxidized zirconium: a potentially longer lasting hip implant, **Mater Design**, 26, 618-622, 2005.
 20. Uchida, M., Kim, H.M., Miyaji, F., Kokubo, T., Nakamura, T., Apatite formation on zirconium metal treated with aqueous NaOH, **Biomaterials**, 23, 313-317, 2002.
 21. Xue, W.B., Zhu, Q.Z., Jin, Q., Hua, M., Characterization of ceramic coatings fabricated on zirconium alloy by plasma electrolytic oxidation in silicate electrolyte, **Mater Chem Phys**, 120, 656-660, 2010.
 22. Miyake, M., Uno, M., Yamanaka, S., On the zirconium-oxygen-hydrogen ternary system, **J Nucl Mater**, 270, 233-241, 1999.
 23. Setoyama, D., Yamanaka, S., Phase diagram of Zr-O-H ternary system, **J Alloy Compd**, 370, 144-148, 2004.
 24. Uchida, M., Kim, H.M., Kokubo, T., Tanaka, K., Nakamura, T., Structural dependence of apatite formation on zirconia gels in a simulated body fluid, **J Ceram Soc Jpn**, 110, 710-715, 2002.
 25. Kobayashi, A., Shanmugavelayutham, G., Yano, S., Microstructural characterization and properties of ZrO_2/Al_2O_3 thermal barrier coatings by gas tunnel-type plasma spraying, **Vacuum**, 80, 1336-1340, 2006.
 26. Chaim, R., Zhitomirsky, I., GalOr, L., Bestgen, H., Electrochemical $Al_2O_3-ZrO_2$ composite coatings on non-oxide ceramic substrates, **J Mater Sci**, 32, 389-400, 1997.
 27. Leushake, U., Krell, T., Schulz, U., Peters, M., Kaysser, W.A., Rabin, B.H., Microstructure and phase stability of EB-PVD alumina and alumina/zirconia for thermal barrier coating applications, **Surf Coat Tech**, 94-5, 131-136, 1997.
 28. Pauporte, T., Finne, J., Kahn-Harari, A., Lincot, D., Growth by plasma electrolysis of zirconium oxide films in the micrometer range, **Surf Coat Tech**, 199, 213-219, 2005.
 29. Ohki, M., Hwu, T.C., Mutoh, T., Thermal cycle damage of wear-resistant ceramic coatings, **T Indian I Metals**, 53, 135-140, 2000.
 30. Han, Y., Yan, Y.Y., Li, D.C., Huang, J.J., Lian, Q., Effect of $NaAlO_2$ concentrations on microstructure and corrosion resistance of Al_2O_3/ZrO_2 coatings formed on zirconium by micro-arc oxidation, **Appl Surf Sci**, 256, 6359-6366, 2010.
 31. Hobbs, L.W., Rosen, V.B., Mangin, S.P., Treska, M., Hunter, G., Oxidation microstructures and interfaces in the oxidized zirconium knee, **Int J Appl Ceram Tec**, 2, 221-246, 2005.
 32. Han, Y., Yan, Y.Y., Structure and bioactivity of micro-arc oxidized zirconia films, **Surf Coat Tech**, 201, 5692-5695, 2007.
 33. Han, Y., Yan, Y.Y., Lu, C.G., Zhang, Y.M., Xu, K.W., Bioactivity and osteoblast response of the micro-arc oxidized zirconia films, **J Biomed Mater Res A**, 88A, 117-127, 2009.
 34. Liu, L., Liu, Z., Chan, K.C., Luo, H.H., Cai, Q.Z., Zhang, S.M., Surface modification and biocompatibility of Ni-free Zr-based bulk metallic glass, **Scripta Mater**, 58, 231-234, 2008.
 35. Klapkiv, M.D., State of an electrolytic plasma in the process of synthesis of oxides based on aluminum, **Mater Sci+**, 31, 494-499, 1995.
 36. Wei, T.B., Yan, F.Y., Tian, J., Characterization and wear- and corrosion-resistance of microarc oxidation ceramic coatings on aluminum alloy, **J Alloy Compd**, 389, 169-176, 2005.
 37. Xue, W.B., Deng, Z.W., Lai, Y.C., Chen, R.Y., Analysis of phase distribution for ceramic coatings formed by microarc oxidation on aluminum alloy, **J Am Ceram Soc**, 81, 1365-1368, 1998.
 38. Yerokhin, A.L., Lyubimov, V.V., Ashitkov, R.V., Phase formation in ceramic coatings during plasma electrolytic oxidation of aluminium alloys, **Ceram Int**, 24, 1-6, 1998.
 39. Mcpherso, R., Formation of Metastable Phases in Flame-Prepared and Plasma-Prepared Alumina, **J Mater Sci**, 8, 851-858, 1973.
 40. Wu, H.H., Jin, Z.S., Long, B.Y., Yu, F.R., Lu, X.Y., Characterization of microarc oxidation process on aluminium alloy, **Chinese Phys Lett**, 20, 1815-1818, 2003.