DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ZİRKONYUM ALAŞIMLARININ SERT SERAMİK KAPLAMA İLE YÜZEY MODİFİKASYONU VE ELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

Anıl AYGÜN

Ocak, 2015
İZMİR

ZİRKONYUM ALAŞIMLARININ SERT SERAMİK KAPLAMA İLE YÜZEY MODİFİKASYONU VE ELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞININ İNCELENMESİ

Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Yüksek Lisans Tezi

Metalurji-Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Anıl AYGÜN

Ocak, 2015

İZMİR

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

ANIL AYGÜN tarafından **DOÇ. DR. UĞUR MALAYOĞLU** yönetiminde hazırlanan **"ZİRKONYUM ALAŞIMLARININ SERT SERAMİK KAPLAMA İLE YÜZEY MODİFİKASYONU VE ELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞININ İNCELENMESİ"** başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak Kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Uğur MALAYOĞLU

Yönetici

Prof. Dr. Mustafa TOPARLI

Jüri Üyesi

Yrd. Doç. Dr. Melih BELEVİ

Jüri Üyesi

Prof. Dr. Ayşe OKUR

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

TEŞEKKÜR

Danışmanım Doç. Dr. Uğur MALAYOĞLU'na tez boyunca yaptığı katkılardan dolayı teşekkür ederim.

Çalışma boyunca bilgi ve deneyimleri ile yol gösteren Arş. Gör. Kadir Cihan Tekin'e teşekkürü bir borç bilirim.

Laboratuvar çalışmalarımdaki yardımlarından dolayı arkadaşım ve Makina Mühendisliği Bölümü yüksek lisans öğrencisi Alican YAPAREL'e ve tez yazımındaki katkılarından dolayı Murat ŞAVUR'a teşekkür ederim.

Her konuda sabırla yardımcı olan aileme desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Bu tez Dokuz Eylül Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından 2014. KB. FEN. 017 kodlu proje ile desteklenmiştir.

Anıl AYGÜN

ZİRKONYUM ALAŞIMLARININ SERT SERAMİK KAPLAMA İLE YÜZEY MODİFİKASYONU VE ELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞININ İNCELENMESİ

ÖZ

Bu çalışmada saf zirkonyumun (Zirkonyum702) plazma elektrolitik oksidasyon tekniği ile kaplanmasına sürenin etkisi araştırılmıştır. Yapılan optimizasyon çalışmaları sonucunda sodyum silikat, borik asit ve potasyum hidroksitten oluşan bir elektrolitte karar kılınmıştır. Yapılan deney çalışmalarında 3,5 dakika, 60 dakika ve 90 dakika seçilmiştir. Saf zirkonyum üzerinde oluşturulan ince ve kalın kaplamaların faz kompozisyonu, yüzey morfolojisi XRD, SEM ve EDS ile karakterize edildi, sertlik ölçümü, yüzey pürüzlülüğü ölçümü ve elektrokimyasal davranışını incelemek için DC korozyon testleri yapılmıştır. Elde edilen kaplamalarda 3,5 dakika için yaklaşık 4 mikron kalınlık elde edilirken, 60 dakikada 120 mikron, 90 dakika için yaklaşık 190 mikron kalınlık elde edilmiştir. Kaplamaların sertlik değerleri ise 266HV ile 414HV arası değişim göstermektedir. Yüzey pürüzlülük değerleri ise süre ile beraber artış eğilimindedir. Elektrokimyasal davranışı incelemek için ise yüzde 3,5'lik sodyum klorür çözeltisinde en kalın ve en ince kaplama için 25, 40 ve 80 santigrad derecede korozyon testleri yapılmıştır. Korozyon test sonuçlarına bakıldığında sıcaklık arttıkça çekilen akımın arttığı, korozyon hızının arttığı, kırılma potansiyellerinin düştüğü görülmektedir. Sonuç olarak kaplamalı ve kaplamasız numunelerin sonuçları karşılaştırıldığında korozyon hızının 50 ile 200 kat arasında azalma olduğu görülmekte ve korozyona karşı direnç kazandığı saptanılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Zirkonyum, plazma elektrolitik oksidasyon, korozyon, PEO, yüzey modifikasyon.

SURFACE MODIFICATION OF ZIRCONIUM ALLOYS BY HARD CERAMIC COATING AND INVESTIGATION OF THEIR ELECTROCHEMICAL BEHAVIOUR

ABSTRACT

In this study, the effect of time on coating pure zirconium (zirconium 702) with plasma electrolitic oxidation technique has been investigated. Tests were performed in an electrolyte containing sodium silicate, boric acid and potassium hydroxide. Coating procedure were conducted in three different coating time as 3.5, 60 and 90 minutes. Phase composition, surface morphology were characterized by XRD and SEM coupled with EDS. Electrochemical behavior DC corrosion tests were performed. While nearly 4 microns thickness has been obtained in 3.5 minutes. Thickness is 120 microns for 60 minutes and about 190 microns thickness for 90 minutes. The hardness of coatings changes between 266HV and 414HV. Surface roughness values have a tendency of rising on time. To observe electrochemical activities, corrosion tests have been applied on 25, 40, and 80 centigrade degree for the thinnest and the thickest coatings in percentage 3.5 sodium chloride solution. According to the results, current and corrosion speed increase as long as the temperature increases. And breakdown potentials decrease. In conclusion, when the results of coated and uncoated materials were compared, corrosion speed decreases between 50 and 200 times and it has been verified that the corrosion resistance was improved.

Keywords: Zirconium, plasma electrolytic oxidation, corrosion resistance, PEO, surface modification.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU ii
TEŞEKKÜR iii
ÖZ iv
ABSTRACT v
ŞEKİLLER LİSTESİ ix
TABLOLAR LİSTESİ xi

BÖLÜM BİR - GİRİŞ 1

1.1 Giriş 1
1.2 Zirkonyum ve Alaşımları 2
1.3 Zirkonyumun Oksidasyon Kinetiği 3

BÖLÜM İKİ - YÜZEY MODİFİKASYON YÖNTEMLERİ 6

2.1.Anotlama 6
2.2 Termal Oksidasyon 7
2.3 Sol – Gel Metodu 7
2.4 İyon İmplantasyon 9
2.5 Termal Sprey Kaplama Metodu 10
2.6 Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD) 11
2.7 Plazma Elektrolitik Oksidasyon 13

BÖLÜM ÜÇ - PLAZMA ELEKTROLİTİK OKSİDASYON 15

3.1 Plazma Elektrolitik Oksidasyon Tekniğinin Tarihçesi ve Gelişimi 15
3.2 Plazma Elektrolitik Oksidasyon Ekipmanları 16
3.3 Plazma Elektrolitik Oksidasyon Sisteminde Kullanılan Güç Kaynakları 18
3.3.1 Doğru Akım (DC) 18

3.3.2 Darbeli Tek Kutuplu Akım (PUC) 18
3.3.3 Alternatif Akım (AC) 19
3.3.4 Darbeli Çift Kutuplu Akım (PBC) 20
3.4 Plazma Elektrolitik Oksidasyon Kaplama Öncesi İşlemler 20
3.5 Plazma Elektrolitik Oksidasyon Sürecinin Oluşumu 21
3.6 Malzeme Üzerinde Oksit Filmin Oluşumu 22
3.7 Zirkonyum Üzerindeki PEO Kaplamaların Yapısı 23
3.8 Plazma Elektrolitik Oksidasyon İşleminin Avantaj ve Dezavantajı 24
3.9 Plazma Elektrolitik Oksidasyon İşleminin Uygulama Alanları 25
3.10 Endüstriyel Yöntemler 26
3.10.1 Magoxid Kaplama Prosesi 26
3.10.2 Tagnite Kaplama Prosesi 27
3.10.3 Keronite Kaplama Prosesi 27
3.11 Literatür Özeti 27

BÖLÜM DÖRT - DENEYSEL ÇALIŞMALAR 31

4.1 Amaç 31
4.2 Malzeme 31
4.3 PEO Prosesi 32
4.3.1 Numunelerin Hazırlanması 32
4.3.2 Elektrolitin Belirlenmesi 33
4.3.3 Kaplama Prosesinin Uygulanması 35
4.4 Kaplamaların Karakterizasyonu 36
4.4.1 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) 36
4.4.2 X-Işını Difraktometresi (XRD) 37
4.4.3 Kaplama Yüzeyinin Elementel Analizi 37
4.4.4 Optik Mikroskop Analizi 37
4.5 Yüzey Pürüzlülüğü Testi 38
4.6 Elektrokimyasal Korozyon Testi 38

BÖLÜM BEŞ - BULGULAR VE TARTIŞMALAR 41

5.1 Saf Zirkonyumun Karakteristiği 41
5.2 PEO Proses Karakteristiği 42
5.3 Kaplanmış ve Kaplanmamış Numunelerin Faz Analizi 44
5.4 Kaplamaların Yüzey SEM Analizi 46
5.5 Kaplanmış Numunelerin Kesit SEM Analizi 55
5.6 Numunelerin Yüzey Pürüzlülüğün Ölçülmesi 58
5.7 Kaplama Sertlik Tayini 60
5.8 Elektrokimyasal Testler 60

BÖLÜM ALTI - SONUÇLAR 72

KAYNAKLAR 74

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 Oksijen tabakasının dönüşüm modeli 7
Şekil 2.2 Sol-Jel yönteminin şekilsel gösterimi 8
Şekil 2.3 İyon implantasyon mekanizmasının şematik şekli 10
Şekil 2.4 Termal Sprey kaplamanın şematik görüntüsü 10
Şekil 2.5 Termal sprey kaplama teknikleri 11
Şekil 2.6 Kimyasal buhar biriktirme yönteminin akış şeması 12
Şekil 2.7 Kimyasal buhar biriktirme yöntemleri 12
Şekil 3.1 Plazma elektrolitik işlem ünitesi .(1:Gözlem penceresi, 2:Karıştırıcı, 3:Bağlantı teli 4:Gaz çıkışı penceresi, 5:Topraklanmış kap, 6:Güç ünitesi, 7:Numune, 8:Soğutucu sistem, 9:Banyo, 10:İzole edilmş taban. 16
Şekil 3.2 Kaplama banyosu 17
Şekil 3.3 Proseste kullanılan akım çeşitleri. 18
Şekil 3.4 Plazma Elektrolitik Oksidasyon sırasında akım dağılımı. 19
Şekil 3.5 Plazma elektrolitik oksidasyon sırasında akım dağılımı detayı.. 20
Şekil 3.6 Plazma Elektrolitik Oksidasyon Prosesinde Akım-Voltaj Eğrileri 22
Şekil 3.7 Oksit yapının oluşması. 22
Şekil 3.8 Zr-2.5Nb alaşımı üzerindeki PEO kaplamanın nanosertlik değerleri. 24
Şekil 4.1 Zımparalanmamış numune örneği. 33
Şekil 4.2 Zımparalanmış numune örneği. 33
Şekil 4.3 Başarılı ve başarısız örnek resimleri. 34
Şekil 4.4 Keronite G2 sistemi. 35
Şekil 4.5 Banyo iç görüntüsü. 36
Şekil 4.6 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM). 36
Şekil 4.7 X-Işını Difraktometresi (XRD). 37
Şekil 4.8 Yüzey pürüzlülüğü test cihazı. 38
Şekil 4.9 Korozyon hücresi. 39
Şekil 4.10 Tafel eğrisi. 40
Şekil 5.1 Zirkonyumun mikroyapı görüntüleri 42
Şekil 5.2 PEO Voltaj-Zaman Grafiği 43

Şekil 5.3 PEO Voltaj-Zaman detaylı görünüm 44
Şekil 5.4 Saf Zirkonyum XRD analizi grafiği 45
Şekil 5.5 #15, #17 ve #23 numaralı PEO kaplamaların XRD analizleri 46
Şekil 5.6 Numune 15 kaplamaya ait yüzey SEM görüntüleri a)500X b)500XBEC c)2000X d) EDS oran görüntüsü 48
Şekil 5.7 Numune 17 kaplamaya ait yüzey SEM görüntüleri a)30X b)90X c)90XBEC d)500X e)1500X f)1500XBEC g)9000X 48
Şekil 5.8 Numune 23 kaplamaya ait yüzey SEM görüntüleri a)30X b)100X c)100XBEC d)500X e)1500X 54
Şekil 5.9 Numune 15 kaplamaya ait kesit SEM görüntüleri a)1500X b)1500XBEC 56
Şekil 5.10 Numune 17 kaplamaya ait kesit SEM görüntüleri a) 250X c) 250XBEC557
Şekil 5.11 Numune 23 e ait kesit SEM görüntüleri a)100X b)250X c)500X 58
Şekil 5.12 Yüzey pürüzlülüğünün zamanla değişimi 59
Şekil 5.13 Yüzey pürüzlülüğü detay grafiği 59
Şekil 5.14 Korozyon hücresi numune gösterimi 60
Şekil 5.15 Korozyon eğrilerinin karşılaştırılması 62
Şekil 5.16 25^{o}C ‘de ki kaplanmamış ve PEO işlemi uygulanmış numunelerin korozyon hızları 63
Şekil 5.17 Kaplamalı ve kaplamasız numunelerin çektiği akım değerleri 64
Şekil 5.18 Kaplamalı ve kaplamasız numunelerin ulaştığı Ekor değerleri 64
Şekil 5.19 Kaplanmamış numunenin sıcaklık artışı ile Ekor deeğerinin değişimi 65
Şekil 5.20 Kaplanmamış numunenin sıcaklık artışı ile çekilen akım değeri 65
Şekil 5.21 Kaplanmamış numunenin kırılma potansiyeli değişimi 66
Şekil 5.22 #15 (3,5dk) kaplanmış numunenin Ekor değerleri 67
Şekil 5.23 #15 (3,5 dk) kaplamanın sıcaklık ile akım değişimi 67
Şekil 5.24 #15 (3,5dk) kaplamaların kırılma potansiyelleri 68
Şekil 5.25 #23 (90dk) kaplamanın E_{kor} değerleri 68
Şekil 5.26 #23 (90 dk) kaplamanın sıcaklık ile akım değişimi 69
Şekil 5.27 #23 (90 dk) kaplamanın kırılma potansiyeli değerleri 69
Şekil 5.28 Sıcaklık-Akım değişim grafiği 70
Şekil 5.29 Kırılma Potansiyeli –Sıcaklık grafiği 70

TABLOLAR LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1 Zirkonyumun çeşitli yöntemler ile kaplama çalışmaları..... 14
Tablo 3.1 Zirkonyumun PEO yöntemi ile kaplanması literatür çalışmaları. 30
Tablo 4.1 Malzeme detay tablosu 31
Tablo 4.2 İşlem akış şeması 32
Tablo 4.3 Elektrolit tablosu..... 34
Tablo 5.1 Elektrolit tablosu..... 42
Tablo 5.2 Faz detay tablosu 46
Tablo 5.3 Korozyon deney sonuçları 62

BÖLÜM BİR
GİRİŞ

1.1 Giriş

Teknolojinin gelişmesi ile beraber kullanılan malzemelerin fiziksel veya kimyasal özelliklerinin geliştirilmesi ihtiyacı ortaya çıkmıştır. Mühendislik uygulamaları düşünülecek olursa bunun temelinde aşınma ve korozyon yatmaktadır. Bu sorunları aşabilmek için yüksek aşınma veya korozyon direncine sahip malzemeler kullanılabilir. Fakat bu yöntem maliyetleri arttırır. Bu da üreticiye ekonomik anlamda zarar vereceği için en son çareler arasında kalmasına sebep olmuştur. Dolayısı ile malzemeyi tamamen değiştirmek yerine malzemenin sadece yüzey özelliklerini modifiye ederek istediğimiz özellikte yani korozyon ve aşınma direnci arttırılmış malzeme elde edilebilmektedir. Korozyon ve aşınmanın neden olduğu malzeme kayıplarını önlemek için birçok yüzey modifikasyon yöntemi kullanılmıştır. Anotlama (Padmaja, 2013), termal oksidasyon (Hong, 2004), sol-jel (Rezaee, 2013), iyon implantasyon (Peng, 2006), termal sprey (Dobbins 2001), cvd (Yu, 2003) bu tekniklerden bazılarıdır. Son yıllarda ise en çok başvurulan yüzey modifikasyon yöntemi yüzeyin seramik kaplanmasıdır. Bu yöntemlerin en yenisi ise Plazma elektrolitik oksidasyon (PEO) dur. Plazma elektrolitik oksidasyon ile kaplanan yüzeyin aşınma ve korozyon direnci artar, sertlik değeri yükselir. Bu özelliklerin aynı anda arttırılması yöntemin elektrokimyasal bir proses olmasına bağlanılır. Elektrokimyasal bir proses olması kaplama kalitesini etkileyen birçok parametrenin olduğunu gösterir. Elektrolit kompozisyonu, proses süresi, sıcaklık, voltaj ve akım yoğunluğu prosesi etkileyen başlıca parametrelerdir. Yapılan bu çalışmada homojen bir kaplama elde etmek için elektrolit araştırması yapıldı. Süre ve akım değerleri değiştirilerek, bu değerlerin yüzey morfolojisine, yüzey pürüzlülüğüne, oluşan kaplama kalınlığına, faz dağılımına, elementel dağılıma, malzeme sertliğine, aşınma dayanımına ve korozyon dayanımı üzerindeki etkisi araştırılmıştır.

Bölüm 2'de zirkonyumun kullanıldığı yüzey modifikasyon yöntemleri hakkında kısa bilgiler verilmektedir. Bölüm sonunda ise verilen yöntemlerin hangi özelliklere

nasıl etki ettiğini özetleyen bir tablo verilmiştir. Bölüm 3'te Plazma Elektrolitik Oksidasyon hakkında geniş bilgi verilmiştir. Bölüm 4 yaptığımız deneysel çalışmaları içermektedir. Bölüm 5'te ise deneysel çalışmalar sonunda elde ettiğimiz numunelerin XRD sonuçları, SEM sonuçları ve yapılan korozyon testi sonuçları karşılaştırıldı. Bölüm 6'da ise sonuçlar ve tartışmalar kısmı oluşturulmuştur.

1.2 Zirkonyum ve Alaşımları

Zirkonyum ve alaşımları nükleer kullanımlar dahil pek çok endüstri dalında seramikten döküm kalıplarına, diş macunundan uzay güç sistemlerine, tekstilden çelik endüstrisine, reaktör uygulamalarından eczacılığa kadar kullanım alanı her geçen gün artmaktadır.

Zirkonyum yüksek sıcaklık derecelerine tabi tutulan ve ısı değişikliklerine sık maruz kalan tuğlalar, potalar ve fırın içi astarlarında, laboratuvar kaplarında, yağlı boyalarda, X-Ray' de soğutucu olarak vs. kullanılır. Zirkonyum potaları 2300^{o}C 'a dayanabilmekte ve platini 1755^{o}C de ergitmede rahatlıkla kullanılabilmektedir.

Aşınmaya dayanıklı yüksek ergime noktası ve ağır nötronları absorbe etmeye az da olsa yatkınlığından dolayı zirkonyum nükleer reaktör tasarımlarında en çok aranılan malzeme durumundadır. Bir diğer kullanım alanı ise kaplama malzemesi olarak kullanıldığı su soğutmalı reaktörlerdir.

Zirkonyum hemen hemen bütün metaller ile alaşım yapmaktadır. Alüminyum ve magnezyumun tane yapısını incelttiğinden bu metallere ve alaşımlara ilave edilmektedir. %12'den daha az zirkonyum ilavesi magnezyum alaşımlarda dayanım ve şekil verilebilme özelliğini arttırmaktadır. Kalambium bazlı alaşımlara %1'den daha fazla zirkonyum ilavesi yüksek sıcaklıklarda metallerin korozyon direncini sağlamak için büyük önem taşımaktadır.

Küçük miktarlardaki zirkonyum çelikte kullanıldığında çeliğe deoksidant, denitrifikatör ve şekil verilebilirlik özelliği vermektedir. Az miktarda zirkonyum

içeren çelikler ince taneli iyi derecede şok ve yorulma direncine sahiptir.

Zirkonyum grubu alaşımlar A.B.D.' de su soğutmalı nükleer reaktörlerin çekirdeğinde kullanım için geliştirilmiştir. Bu alaşımlar saf zirkonyuma göre daha yüksek dayanıma, su veya buhar korozyonuna karşı daha iyi dirence sahiptirler (İpekoğlu, bt).

Satışı yapılan ticari zirkonyum alaşımları ise zirkonyum702, zirkonyum704, zirkonyum705, zircaloy2 ve zircaloy4'tür. Zirkonyum702 saf zirkonyum olarak adlandırılıyor. Zirkonyum704 titanyum katkılı, zirkonyum705 ise niobyum katkılıdır. Zircaloy2'nin üretim amacı ise malzemenin korozyon direncini arttırıp, nükleer santrallerde kullanılmasını sağlamaktır. Zircaloy4 ise zircaloy2'nin niobyum katkılısıdır.

1.3 Zirkonyumun Oksidasyon Kinetiği

Zirkonyumun oksidasyon başlangıcı sırasında metal yüzeyi yapışkanlığı iyi ince siyah koruyucu film tarafından kaplanılır. Bu period sırasında oksidasyon oranı parabolik, kübik veya logaritmik eğri tarafından gösterilebilir. Oksit filmin kalınlığı belli bir limite ulaştığı zaman korozyon dayanımında ani değişim olur. Nispeten kısa zamanda oksit filmin rengi gri ya da beyaza dönüşür. Gevrek ve pullanma oluşumu görülür. Oksidasyon oranı artar.

Korozif ortamdaki zirkonyum alaşımının basit reaksiyonu aşağıdaki gibi gösterilebilir (Northwood ve Kosasih, 1982; Cox 1961).

$$Zr + 2H_2O \rightarrow ZrO_2 + 2H_2 \qquad (1.1)$$

Fakat bu basit mekanizma çok daha karmaşıktır ve üç bölgede kabul edilir. Metal, oksit ve korozif ortam.

H_2O

_____ Arayüzey II

Oksit (ZrO_2)

___ _____ Arayüzey I

Metal (Zr)

Oksit katmanının büyümesi oksijen iyonları ve anodik değerlikler ile ilgilidir. Korozif ortam ve oksit arasında olan reaksiyon şu şekilde temsil edilebilir. Latisten çıkan oksijen iyonları 2^+ yükünü taşımaktadır ve $\blacksquare^{2+}$ ile temsil edilmektedir.

$$\blacksquare^{2+} + 2e^- + H_2O \rightarrow O_2 + 2H_2 \qquad (1.2)$$

Bu reaksiyon hidrojen iyonlarının ve oksijen iyonlarının oluşmasına yol açar. Oksijen iyonları Zr ile tepkimeye girer ve aşağıdaki eşitlik meydana gelir

$$Zr + 2O^{-2} \rightarrow ZrO_2 + 2\blacksquare^{2+} + 8e^- \qquad (1.3)$$

Zirkonyum oksidin büyümesi oksit ince film boyunca içe doğru oksijen difüzyonu tarafından kontrol edilir. Daha kalın oksit filmde oksijen difüzyonu daha zordur. Oksit katman kalınlığı oksidasyon kinetiğinin kontrolü üzerinde önemli rol oynar dahası oksit içindeki kusurların varlığı da oksidasyon kinetiği ile ilişkilidir.

Zirkonyum ile su veya buharın reaksiyon kinetiği iki periyod ile karakterize edilir (Parfeno, Gerasimov ve Venediktova, 1969). Birinci periyod sırasında yapışkan oksit film oluşur. Bu filmin rengi siyah veya renk değiştiren (yanar döner).Bir zaman sonra ikinci periyod başlar ve korozyon oranı yükselir ve siyah koruyucu film gevrek, kepeklenen bir yapıya, rengi ise beyaz veya açık griye dönmeye başlar. İkinci bölümde ise zirkonyumun korozyon oranı iyice yükselir metalin hızla yıkımı gerçekleşir. Oksidasyon oranındaki bu değişim kırılma transition olarak adlandırılır. Bu olay sıcaklık basınç ve zamandan etkilenir.

Pretransition period iki bölüme bölünür. Nispeten kısa bir zamanda zirkonyum yüzeyi koruyucu oksit film ile sarılır. Filmin kalınlaşması ile koruyucu özelliği artar ve oksidasyon yavaşlamaya başlar ve sabit bir değere ulaşır. Metali korumak için minimum kalınlıktaki koruyucu oksit film gereklidir.

Daha önce belirtildiği gibi zirkonyum ve alaşımlarının korozyonu oksidasyonun ilk periyodunda yüksek korozyon dayanımlı olarak karakterize edilir. Bunu korozyon oranının artması takip eder. Transition periyoduna geçiş değişik faktörlerin etkilerine bağlıdır. En önemlileri sıcaklık ve alaşım elementleridir.

Sıcaklık: Yüksek sıcaklıklarda erken ve net bir geçiş noktası olur.
Alaşım: Alaşımlama önemli ölçüde korozyon dayanımını modifiye edebilir. Alaşımlamanın asıl amacı oksit filmin koruyuculuğunu arttırmak ve dönüşüm zamanını arttırmaktır.

Post transition period yüzeyde gri veya beyaz kepeklenme (parçalanma) olduğunda başlar. Bu periodda hızlı oksidasyon ve metal hasarlanması ile karakterize edilir. Bu periottaki oksidasyon oranı sadece metal yüzeyine oksijen giriş oranı tarafından belirlenilir. Transition periyodundan sonra malzeme yararsızdır. Porozlu oksit filmin oluşumu devamlı korozyona yol açar bu da metal parçaların hasarına neden olur.

BÖLÜM İKİ
YÜZEY MODİFİKASYON YÖNTEMLERİ

Bu bölümde plazma elektrolitik oksidasyon dışında zirkonyumu hangi yöntemlerde kullanabileceğimiz açıklandı. Bölüm sonunda ise verilen yöntemler ile ilgili bir tablo verildi. Bu tabloda ise yöntemler kendi aralarında karşılaştırıldı. Amacımız bu çalışma sonunda elde ettiğimiz verileri diğer yöntemler ile karşılaştırmak ve Plazma Elektrolitik Oksidasyon metodunun diğer yöntemlere göre daha kullanılabilir ve üstün olduğunu göstermektir.

2.1 Anotlama

Anodizasyon yöntemi ticari kaplama teknolojisi olarak yaygın bir şekilde kullanılır. Bu proses elektroplating veya konversiyon kaplama teknolojisinden daha karmaşık bir teknolojidir. Bu yöntemde yüksek güçte elektrik tüketimine ve soğutma sistemlerine ihtiyaç olduğundan dolayı daha fazla sermaye gerektirmektedir. Anodizasyon elektrolitik bir prosestir. Amacı ise metaller üzerinde kalın ve kararlı bir oksit film oluşturmaktır. Bu filmler metale boya yapışma özelliğinin gelişmesinde kullanılabilir. Anodizasyon yöntemi belirli aşamalardan oluşmaktadır. Bunlar sırasıyla mekanik ön işlem, yağdan arındırma, temizleme, parlaklaştırma, anodizasyon için AC veya DC akım, kurulama ve son işlem olarak da mühürlemedir (Gray ve Luan, 2002).

Oluşan oksit filmler gözenekli yapılardan meydana gelmektedir. Elektrolit çeşidi, elektrolit konsantrasyonu, akım yoğunluğu, uygulanan voltaj ve sıcaklık gözenek boyutlarına etki etmektedir. Ayrıca gözenekler mühürleme işleminin kalitesini de etkilemektedir (Mittal, 1995).

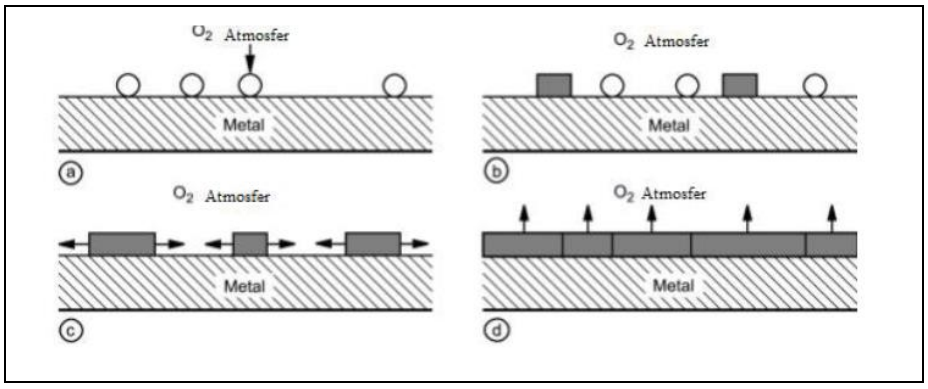
Anodize filmin mühürleme işleminin amacı aşınma ve korozyona daha fazla dayanımlı oksit filmler elde etmektir. Bu işlem kaynayan suda, buharda, dikromat kullanılarak veya vernikleme işlemi yapılarak gerçekleştirilebilir (Gray ve Luan, 2002).

2.2 Termal Oksidasyon

Oksijene karşı ilgisi olan metallerin yüzeyleri hava ile etkileşime girer. Etkileşim belirli bir sürede meydana gelir ve bu sürenin sonunda metal yüzeyinde oksit tabakası oluşur. Oksit tabakası oluşumu Şekil 2.1'de gösterildiği gibi 4 basamakta meydana gelir (Leyens ve Peters, 2003).

- Yüzeye oksijenin absorbsiyonu
- Oksijenin çekirdeklenmesi
- Çekirdeğin yanal büyümesi
- Kompakt oksijen tabakasının oluşumu

Çekirdeğin yanal büyümesi tamamlandığında metalin yüzeyi ince bir oksit film ile tamamen kaplanmış olur. Termal oksidasyon işleminin yapılmasının amacı oksit tabakasının kalınlığını arttırmak ve istenilen oksit fazlarını meydana getirmektir. Ayrıca oksidasyon işlemi oda sıcaklığından yüksek bi sıcaklıkta yapılmaktadır.



Şekil 2.1 Oksijen tabakasının dönüşüm modeli verilmiştir. a: Oksijen absorbsiyonu b: Çekirdek oluşumu c: Çekirdeğin yanal büyümesi d: Kompakt oksijen tabakasının oluşumu (Leyens ve Peters, 2003).

2.3 Sol – Jel Metodu

Sol – jel teknolojisi farklı uygulama alanlarına yönelik olarak seramik, cam ve kompozit malzemeler üretim yöntemine verilen genel bir isimdir.

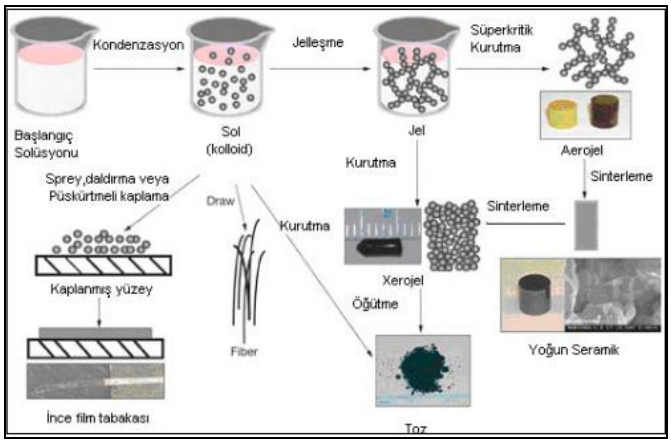
Sol jel yapılmasının amacı oda sıcaklığında oksit malzemelerin hazırlanmasıdır. Alümina, titanya, zirkonya (metal alkoksit) gibi başlangıç tozlarının hidroliz ve polimerizasyonunu içerir.

Metal alkoksitler veya metal tozları inorganik bileşikler ile belirli oranda su ve asitin birleşmesi sonucu solüsyon meydana gelir. Solüsyonun karıştırılması sonucu kimyasal reaksiyonlar meydana gelir. Solüsyonda bulunan taneciklerin elektrokimyasal etkileşimi sonucu bir ağ oluşur. Bu ağın git gide büyümesi sonucu ise jel meydana gelir (Klein, 1996).

Sol: Sıvı içinde bulunan kalloidal katı taneciklerin kararlı haldeki süspansiyonudur. Kalloid tanecikler ise gözle görülmeyecek boyuttadır. Boyutları 500 nm (1 nm = 10^{-9} m) ve daha altındadır. Şekil 2.2'de sol-jel yönteminin şekilsel gösterimi verilmiştir.

Sol – Jel yönteminin basamakları aşağıda verildiği gibidir.

- Alkoksit hidrolizi
- Polimerizasyon
- Jel eldesi
- Sinterleme



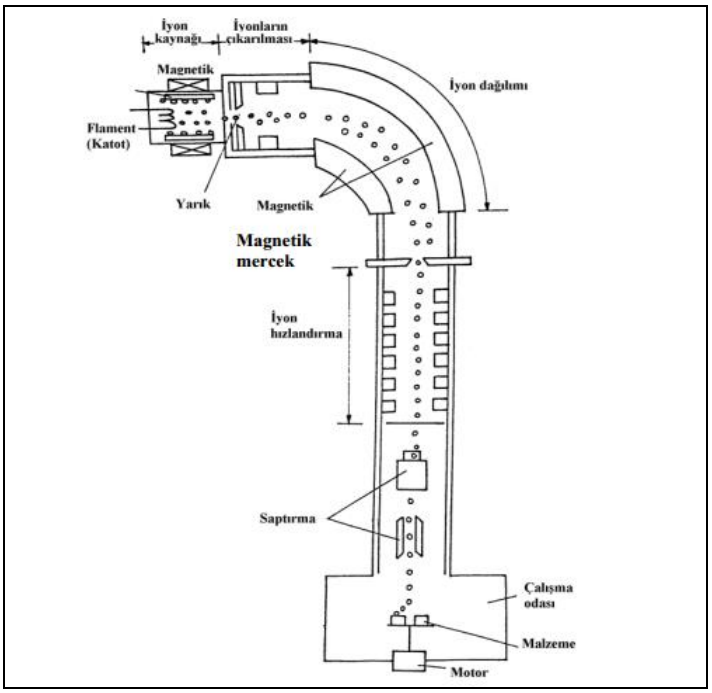
Şekil 2.2 Sol-Jel yönteminin şekilsel gösterimi (Clein ve Edward, 1996).

2.4 İyon İmplantasyon

İyon implantasyon, elementlerin iyonize edilmiş atomlarının, diğer bir malzemenin yüzeyinin içine sokulması olup, malzemelerin dış tabakalarının bileşiminin ve özelliklerinin değiştirilmesi amacıyla uygulanan bir yöntemdir. Esas olarak atomların iyonize olmuş partiküllerin yüzey tabakasına girmesi ve yüzeye yakın bölgelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin değiştirilmesidir (Gençer, 2010).

Malzemelerin özelliklerinin iyileştirilmesinde güçlü bir metot olarak tanımlanan bu yöntemde, bir veya birden fazla elementin atomları iyon şeklinde (pozitif yüklü atom) havası alınmış ve çok düşük basınçlı ortamlarda, yüksek gerilim (10.000-150.000 volt) altında ivme kazandırılarak malzeme yüzeyine büyük bir kinetik enerjiyle bombardıman yapılarak yüzeyden içeriye doğru (1-3 mikron) derinliğe nüfüz ettirilmektedir (Gençer, 2010). Şekil 2.3'de mekanizma şematik görüntüsü verilmiştir.

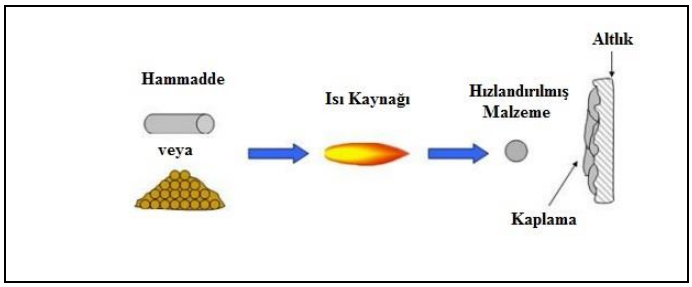
Çeşitli iyon implantasyon yöntemleri mevcut olmakla beraber iyonizasyon işlemi çoğunlukla plazma ortamında ve bunun enerjisi ile gerçekleşmektedir. İyon implantasyon işlemi kaplama işleminden biraz farkı vardır. Oluşturulan tabaka malzemenin iç kısımlarında difizyon ile tabaka oluşturulma esasına dayanmaktadır (Gençer, 2010).



Şekil 2.3 İyon implantasyon mekanizmasının şematik şekli (Gençer, 2010).

2.5 Termal Sprey Kaplama Metodu

Termal sprey metodunun yaratıcısı M. Ulrich Schoop'tur. Bu kaplama yöntemi metalik veya metalik dışı kaplamaların uygulandığı, bir grup kaplama teknolojisinin genel adıdır. Kaplama malzemesi (toz/tel) enerji kaynağı vasıtası ile ısıtılır. Yarı eriyik veya eriyik forma getirilir. Ardından ısı verilen partiküller atomizasyon veya gaz jetiyle hızlandırılır (Davis, 2004). Isıtılan ve hızlandırılan partiküller daha önceden hazır hale getirilmiş altlık üzerine çarptırılır ve yassı tanecik şeklini alarak birbirine bağlanması sağlanılır (Bhatia, 1999). Şekil 2.4'te termal sprey kaplamanın şematik görüntüsü verilmiştir.

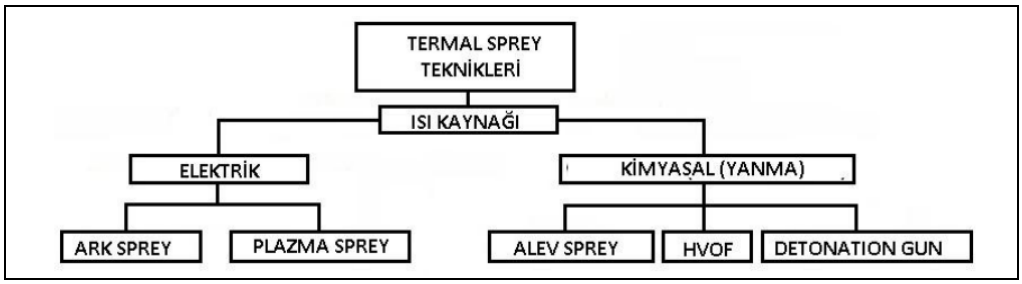


Şekil 2.4Termal Sprey kaplamanın şematik görüntüsü (Bhatia, 1999).

Termal sprey kaplamalar yapılmasının amacı aşınma olaylarını (abrazif, erozif, korozif, kazıma) engellemek, oksidasyonu ve sıcak korozyonu önlemek veya yalıtım sağlamaktır(Dorfman, 2012).

Plazma elektrolitik oksidasyon metoduna göre dezavantajı ise görüş açısının dar olmasıdır.(Kaplama sadece torc veya tabancanın görüldüğü yerlere yapılır) Boyut kısıtlılığı vardır.(Tabancanın giremeyeceği küçük ve derin boşluklar bu limitleri belirler)

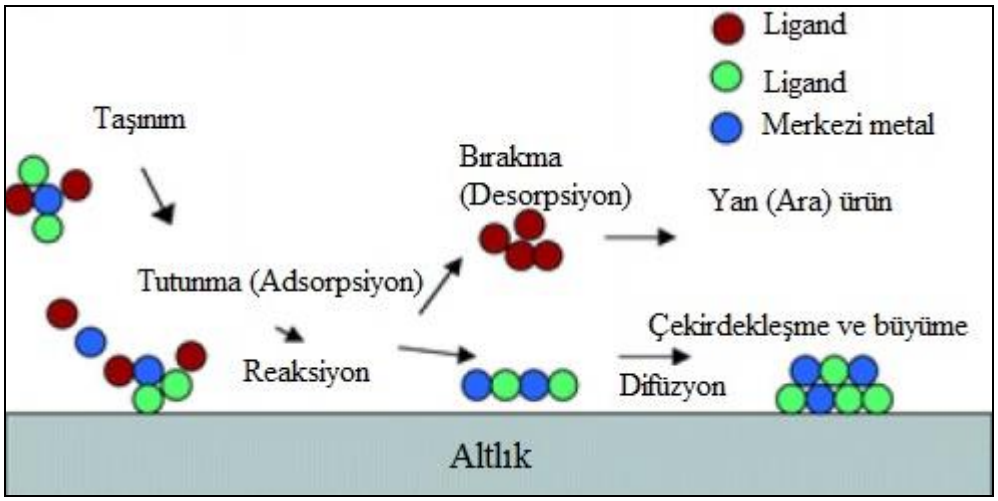
Ticari amaçla kullanılan temel olarak 5 farklı termal sprey kaplama yöntemi bulunmaktadır.



Şekil 2.5 Termal sprey kaplama teknikleri (Bergman ve Vicenzi, 2012).

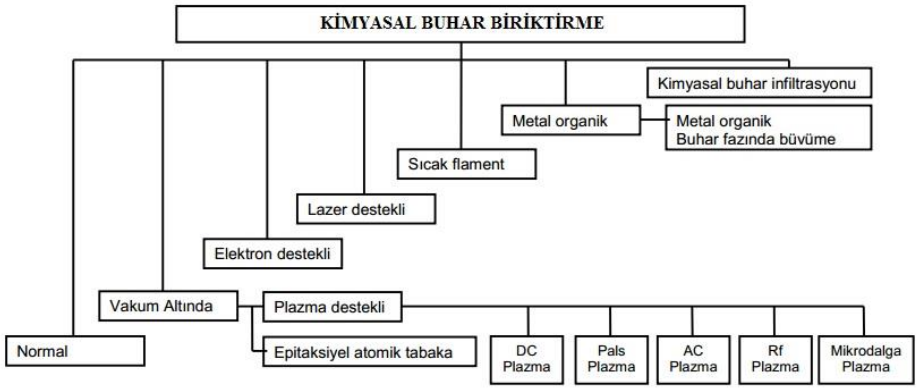
2.6 Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD)

Kimyasal buhar biriktirme yönteminin prensibi Şekil 2.6' da gösterildiği gibi kaplanmak istenilen metale, buharlaşabilen bir bileşiğin taşıyıcı bir gaz arayıcılığı ile gönderilmesi ve daha önceden ısıtılan ana malzeme yüzeyinde kimyasal reaksiyonlar sonucu kaplanmasıdır.



Şekil 2.6 Kimyasal buhar biriktirme yönteminin akış şeması (Strem, 2013).

Titanyum nitrür, Hidrojen, Nitrojen, Titanyum Klorür ve Metan gibi gazlar kullanılır. Kimyasal buhar biriktirme yönteminde kaplama genellikle 600 ile 1100 ^{o}C arasındaki sıcaklıklarda işlem yapılmaktadır. Şekil 2.7' de kimyasal buhar biriktirme yöntemleri verilmiştir.



Şekil 2.7 Kimyasal buhar biriktirme yöntemleri.

Kimyasal buhar biriktirmenin dezavantajlarına değinilecek olursa yüksek sıcaklıklarda çalışması, yüksek buhar basıncı ve atık madde olarak genellikle toksit vermesi önemli dezavantajlarındandır (Sandvik, 2008).

2.7 Plazma Elektrolitik Oksidasyon

Yukarıda bahsedildiği gibi aşınma ve korozyon dayanımını geliştirmek için birçok teknik vardır. Fakat bu tekniklerin dezavantajları, avantajlarından daha ağır basmaktadır. Bu yüzden yüzey mühendisliği endüstrisi çevre dostu, gelişmiş yeni bir prosese ihtiyaç duymaktadır.

Plazma Elektrolitik Oksidasyon (PEO) gelecekte kendinden söz ettirecek bir tekniktir. Bu teknik mikro ark oksidasyon (MAO), anodik spark depozisyon (ADS), anodik plazma oksidasyon (ANOF) gibi isimler ile anılmaktadır. Bunun nedeni ise aynı senelerde dünyanın farklı bölgelerinde çalışılmış olmasıdır. Plazma Elektrolitik Oksidasyon alüminyum, titanyum, zirkonyum gibi hafif metallerin aşınma ve korozyon dayanımını arttırmakta kullanılır. Bu teknikte çalışma parçası anot olarak alkali elektrolite daldırılır ve yüzeyinde deşarj oluşturmak için yüksek voltaj kullanılır. Deşarjlar altlık metali eritir ve yüzeyde seramik oksit kaplama oluşmasını sağlar. Oluşan bu yapı aşınma ve korozyon dayanımını arttırır.

Bu bölüm sonunda Tablo 2.1' de yukarıdaki yöntemler ile yapılan bazı deneylerin sonuçları verilmiştir. Bir sonraki bölümde ise Plazma Elektrolitik Oksidasyonun tarihçesi, gelişimi, uygulamaları hakkında geniş bilgi verilmiştir.

Tablo 2.1 Zirkonyumun çeşitli yöntemler ile kaplama çalışmaları

ANOTLAMA MAKALESİ (Padmaja ve Anjaneyulu, 2013)	MALZEME	ELEKTROLİT	SICAKLIK		ANOTLAMA VOLTAJI		Ra (nm)	
	Saf Zr-4	-	-		-		2	
	Zr-4	0.1 M Amonyum Oksalat	273 K		79		3,9	
	Zr-4	0.1 M Amonyum Oksalat	288 K		74		8,8	
	Zr-4	0.1 M Amonyum Oksalat	303 K		72		-	
	Zr-4	0.1 M Amonyum Oksalat	218 K		65		5,5	
	Zr-4	0.1 M Amonyum Oksalat	333 K		60		2,3	
TERMAL OKSİDASYON (Hong, Yun, ve Lee, 2004)	MALZEME	SICAKLIK	ÖLÇÜLMÜŞ OKSİT KALINLIĞI um		SÜRE (s)			
	Zr-4	700	0,5		10			
	Zr-4	700	1±0,1		20			
	Zr-4	700	1,3±0,1		30			
	Zr-4	700	2,3±0,1		60			
	Zr-4	700	2,5±0,05		120			
	Zr-4	1100	3,7±0,1		20			
	Zr-4	1100	6,7±0,1		60			
	Zr-4	1100	7,5±0,1		120			
	Zr-4	1100	13±0,1		600			
SOL-JEL MAKALESİ (Rezaee, Rashed ve Golozar, 2013)	MALZEME	SICAKLIK	i_{kor} (A.cm^2)	E_{kor}(V)	βa(V/dec)	β_k(V/dec)	R_p(ohm.cm^2)	Kor.Oranı(mm/yıl)
	Zr-4	Bare	9.80E-07	−0.41	0.035	0.05	1.60E+3	7.35E-3
	Zr-4	200	2.47E-07	−0.44	0.070	0.03	2.62E+3	2.91E-3
	Zr-4	400	1.21E-10	−0.05	0.050	0.04	7.49E+3	7.20E-8
	Zr-4	700	9.76E-11	0.21	0.035	0.05	9.33E+3	6.68E-8
İYON İMP. (Peng, Bai, Pan , Sun ve Chen, 2005)	MALZEME	PLAKA	Plazma Akım Yoğ.	SICAKLIK	DARBE(iyon/cm^2)	PAS.AKIM.YOĞ.(A/cm^2)	$E_{i=0}$	
	Zr-4	-	-	-	-	1,21x10^{-6}	0,09425	
	Zr-4	Titanyum	8,85	100	1x10^{16}	8,54x10^{-7}	0,8134	
	Zr-4	Titanyum	17,7	220	5x10^{16}	2,39x10^{-7}	0,9694	
	Zr-4	Titanyum	26,60	250	1x10^{17}	1,62x10^{-7}	0,6894	
TERMAL SPREY (Dobbins, Knight, ve Mayo, 2001)	MALZEME	Eşdeğerlik Oranı	Yanma Basıncı (Bar)	Gaz Akış Oranı(kg/s)	Sprey Mesafesi(mm)	SOĞUTULAN SU SICAKLIĞI	YÜZEY PÜRÜZLÜLÜĞÜ(µm)	
	ZrO_2	1,29	4,1	0,005944	100	-	10,13±1,40	
	ZrO2	1,29	4,1	0,005944	100	25		
	ZrO2	1,29	4,1	0,005944	75	-		
	ZrO2	1,29	4,1	0,005944	125	-		
	ZrO2	1,18	3,97	0,005874	100	-		
	ZrO2	1,18	3,97	0,005874	100	25		
	ZrO2	1,18	3,97	0,005874	75	-		
	ZrO2	1,07	3,81	0,005804	100	-		
MOCVD (Yu ve Boyd, 2003)	MALZEME	TAŞIYICI GAZ AKIŞI(sccm)	OKSİJEN AKIŞI(sccm)	ARGON ÜFLEME HIZI(sccm)	ÇÖKÜNTÜ SICAKLIĞI	ORT.FİLM KALINLIĞI (nm)		
	Silikon Plaka Üzerine ZrO2	(Ar) 200	1000	1500	350	50		
	Silikon Plaka Üzerine ZrO2	(Ar) 200	1000	1500	450	275		
	Silikon Plaka Üzerine ZrO2	(Ar) 200	1000	1500	500	140		
	Silikon Plaka Üzerine ZrO2	(Ar) 200	1000	1500	550	75		

BÖLÜM ÜÇ
PLAZMA ELEKTROLİTİK OKSİDASYON

3.1 Plazma Elektrolitik Oksidasyon Tekniğinin Tarihçesi ve Gelişimi

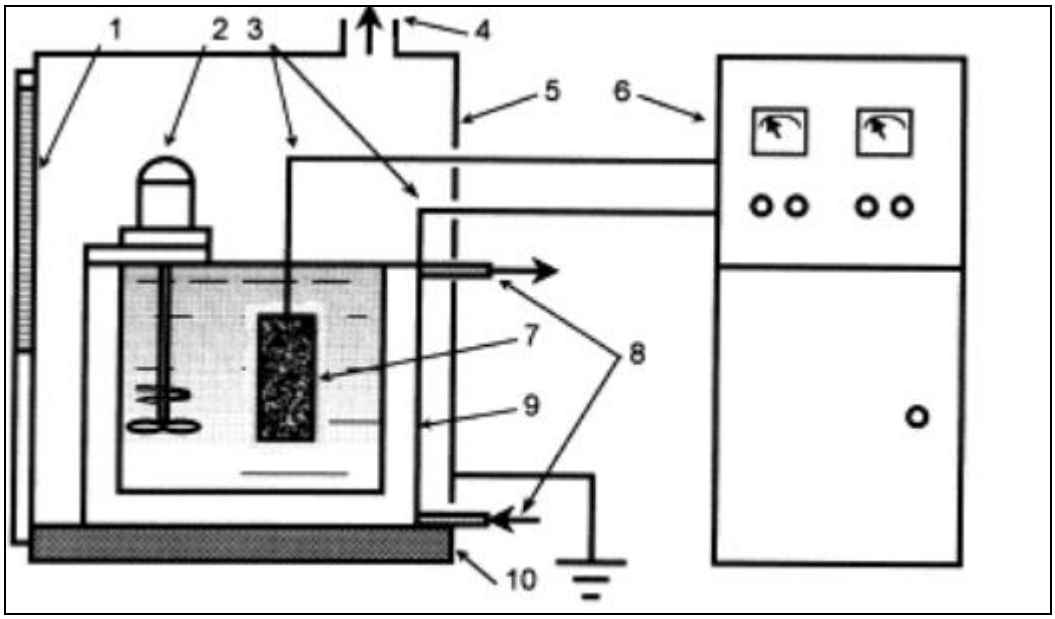
Plazma elektrolitik oksidasyon, plazma-kimyasal ve elektrokimyasal proseslerin bileşimidir. Bu bileşim elektrokimyasal oksidasyon ile elektrolit içinde yüksek voltajda kıvılcım işleminin bir prosesidir. Plazma elektrolitik oksidasyon aşınma ve korozyon dayanımını arttırır ve bileşenlerin kullanım süresini uzatmayı sağlar. Bu yöntem özellikle alüminyum, titanyum, niobyum, zirkonyum, magnezyum ve alaşımlarının yüzey oksidasyonu için en uygun yöntemlerden biridir. İşlem görmüş parçalar yapı, mekanik, ulaşım ve enerji sektörlerinde geniş bir kullanım alanına sahiptir. Bu teknoloji basit, enerji tasarruflu, yüksek verimli, düşük ücretli, yüksek kaliteli, geniş renk aralığında ve çevre dostudur.

1970'lerde Markov, Markova ve çalışanları tarafında alüminyum anot üzerinde ileri anodizasyon tekniği geliştirildi (Markov ve diğerleri 1983). Hafif metaller üzerindeki kaplamanın aşınma dayanımı özelliği araştırıldı. Daha sonra bu teknik geliştirildi ve plazma elektrolitik oksidasyon olarak isimlendirildi. Snezhko, Markov, Fyedorov, Gardienko ve çalışanları tarafından 1980'lerde Rusya'da çeşitli metaller üzerinde çalışıldı (Snezhko, 1980; Snezhko, 1981; Snezhko, 1983). Aynı zamanda Almanya'da da tanıtılmaya başlandı. Amerika, İngiltere ve Çinde ki araştırmacılarda bu alanda katkı sağladı (Petrosyants, 1984; Malysyev, 1985; Fyderov, 1988). Proses aynı zamanlarda çeşitli bölgelerde birbirlerinden bağımsız olarak çalışıldığı için "mikro plazma oksidasyon", "anot kıvılcım elektroliz", "plazma elektrolit anot işlem", "mikro ark oksidasyon", "plazma elektrolitik oksidasyon" gibi değişik isimlerle adlandırıldı (Khrisanfova, 1987; Gordienko, 1989; Rudnev, 1987).

Amerika'da yapılan çalışmalara ek olarak Avrupa Keronite, Kepla-Coat, Tagnite, Anomag, EC² isimlerinde, İsrail ise Almag-Al adı ile kendi plazma elektrolitik oksidasyon teknolojilerini geliştirmiştir (Gündüz, 2007; Hibbard, 2007).

3.2 Plazma Elektrolitik Oksidasyon Ekipmanları

Plazma elektrolitik oksidasyon veya mikro ark oksidasyon geleneksel anodizasyon proseslerinden geliştirilmiştir. Bundan dolayı anodizasyon ve plazma elektrolitik oksidasyon ekipmanları aşırı benzerlik göstermektedir. Tek farkı ise plazma elektrolitik oksidasyon için daha yüksek gerilime ihtiyaç vardır (Yerokhin, Nie, Leyland, Matthews ve Dowey, 1999).



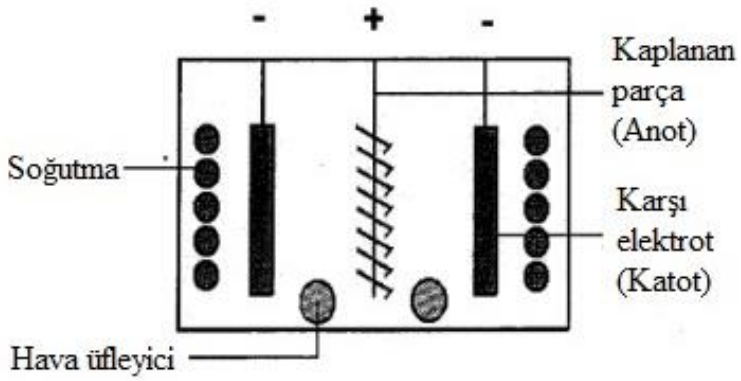
Şekil 3.1 Plazma elektrolitik işlem ünitesi .(1:Gözlem penceresi, 2:Karıştırıcı, 3:Bağlantı teli 4:Gaz çıkışı penceresi, 5:Topraklanmış kap, 6:Güç ünitesi, 7:Numune, 8:Soğutucu sistem, 9:Banyo, 10:İzole edilmiş taban (Chen, 2010).

Plazma elektrolitik işlem ünitesini bir bütün olarak düşünecek olursak iki ana parçadan oluşmaktadır. Birinci olarak kaplama işleminin yapıldığı banyo, diğeri ise istenilen akım veya voltaja ulaşılmasını sağlayan güç kaynağıdır.

İşlem banyosu ayrıntılı olarak ele alındığında, topraklanmış çelik çerçeve ile sınırlandırılmıştır. Kaplama işleminin hangi aşamada olduğunu gözlemleyebilmek için gözlem penceresi bulunmaktadır. Ana malzememiz yani kaplamak istediğimiz malzeme anot, paslanma çelik ise katot görevi görmektedir (Şekil 3.2). Bazı durumlarda işlem sırasında kaplamada homojen bir yapı oluşturabilmek için

karıştırıcıya ihtiyaç duyulmaktadır. İçeriye hava basılmasını sağlayan aparatlara sahiptir. Ayrıca tepkime sonrası oluşan gazların atılması için havalandırma bölmesine de sahiptir. Bütün bu sistem dielektrik taban üzerine oturtulmuştur.

Kaplama işlemleri yapılırken devirdaim yapılarak suyun eşanjörlerden geçirilmesi sağlanılıyor. Bu işlem suyun sıcaklığını kontrol altında tutmamıza yarıyor. Çünkü kaplama işlemi belirli bir dereceden sonra alarm vererek kaplamayı durduruyor ve gücü kesiyor.



Şekil 3.2 Kaplama banyosu (Chen, 2010).

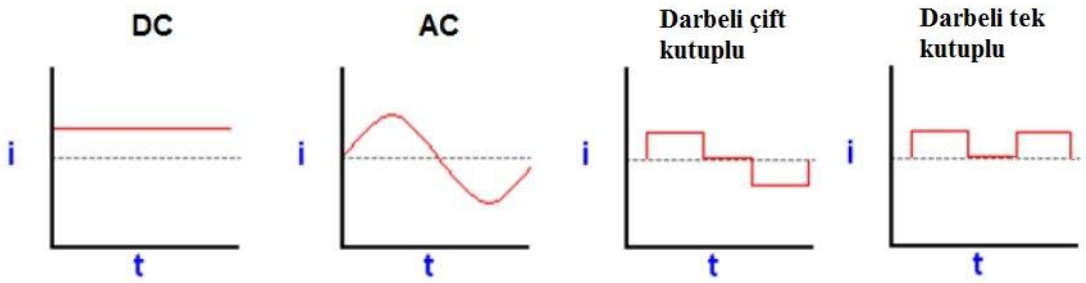
Katot: Karşı elektrot (Paslanmaz Çelik)
Anot: Kaplamak istediğimiz malzeme
Soğutucular: İşlemin belirli sıcaklık aralığında olmasını sağlarlar.
Hava girişini sağlayan aparatlar: Oksitli bir yapı oluşturmak istediğimiz için içeriye hava basılır.

Plazma elektrolitik oksidasyon prosesleri için farklı güç kaynakları kullanılabilir. Uyguladığımız elektriksel rejime bağlı olarak değişmektedir. DC kaynağı, darbeli DC kaynağı, dengesiz AC kaynağı, heterepolar darbeli akım kaynağı kullanılabilir. Yüzey deşarj karakteristiklerinin düzenlemesindeki zorluklar nedeniyle DC kaynağı sadece basit şekillerde ve ince kaplamalarda kullanılmaktadır. Örnek verecek olursak DC kaynağının nükleer endüstrilerde kullanımı fazladır. Çünkü nükleer endüstride

kalın kaplamalar kullanım süresini azalttığından ve etkili çeperi azalttığından dolayı zararlıdır (Snizhko ve Matthews, 2004 ; Yerokhin ve Matthews, 2001, 2002).

3.3 Plazma Elektrolitik Oksidasyon Sisteminde Kullanılan Güç Kaynakları

Plazma elektrolitik oksidasyon kaplamalar üretebilmek için 4 farklı akım kaynağı kullanılabilmektedir. Bunlar sırasıyla doğru akım (DC), alternatif akım (AC), darbeli tek kutuplu akım (PUC), darbeli çift kutuplu akım (PBC) dir. Plazma elektrolitik oksidasyonun ilk kullanıldığı yıllarda güç kaynağı olarak doğru akım (DC) mod kullanılıyordu. Fakat plazma elektrolitik oksidasyon prosesi üzerinde daha iyi bir kontrol sağlamak amacıyla alternatif akım (AC) ve darbeli çift kutuplu akım (PBC), kullanılmaya başlanmıştır.



Şekil 3.3 Proseste kullanılan akım çeşitleri (Liang, 2013).

3.3.1 Doğru Akım (DC)

Doğru akımda, plazma elektrolitik oksidasyon kaplamalar üretmek için basit bir güç kaynağı kullanılır. Bu yöntemde proses kontrolü sınırlı ve ince kaplamalar üretmek için kullanılıyor. Kaplama kalınlığı büyüme oranı dakikada 1-2 mikrondur ve kaplama morfolojisi kaba ve gözenekli bir yapıdır.

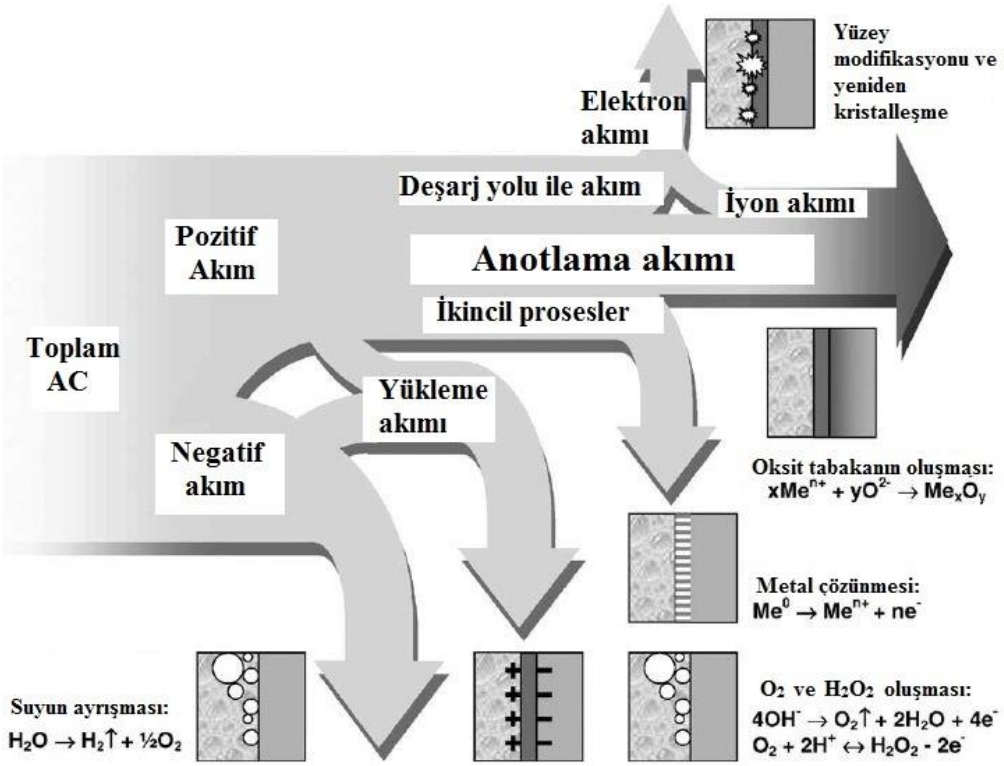
3.3.2 Darbeli Tek Kutuplu Akım (PUC)

Bu yöntem deşarj süresinin kontrolünü sağlıyor. Doğru akım (DC) ile karşılaştırıldığında üretilen kaplamanın kompozisyonu ve yapısı farklılık göstermektedir. Fakat arzu edilen akım yoğunluğuna ulaşmak için daha yüksek

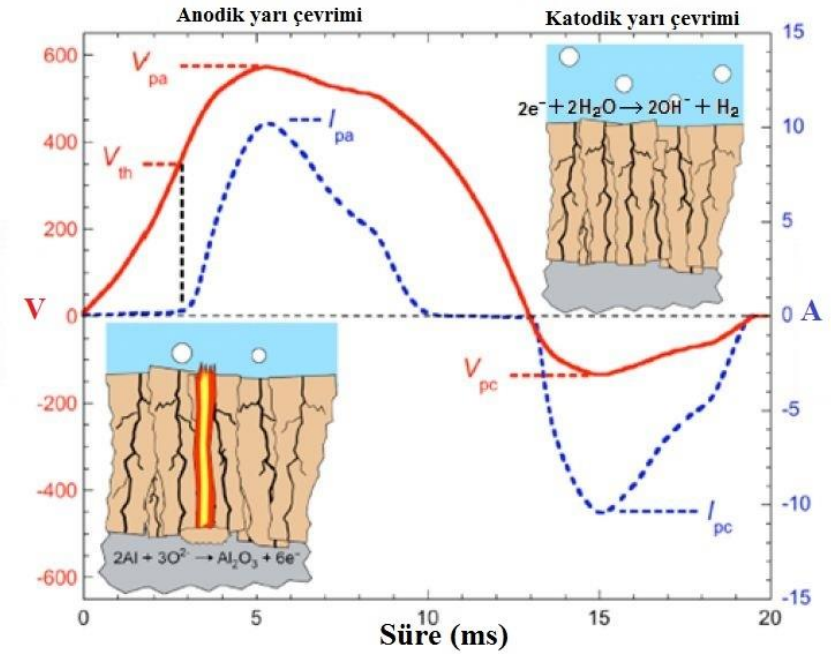
voltaja ihtiyaç olabilir. Bu da yapıda termal çatlaklar gibi yapıda yıkıcı etkilere neden olmaktadır.

3.3.3 Alternatif Akım (AC)

Yerokhin, Nie, Leyland ve Matthews (2000), çalışmasında yüzey üzerinde daha yoğun ve uniform kıvılcımlanmalar gözlemlenmiştir. AC yi değerlendirecek olursak kalın kaplama oluşturma, yüksek sertlik elde etme, altlığa güçlü yapışma özelliklerine sahiptir (Wu ve Lu, 2002). DC mod ile karşılaştıracak olursa alternatif akımda üretilen kaplamanın korozyon dayanımının DC ye göre daha iyi olduğu görülmüştür.



Şekil 3.4 Plazma Elektrolitik Oksidasyon sırasında akım dağılımı. (Yerokhin, Leyland ve Matthews, 2002).



Şekil 3.5 Plazma elektrolitik oksidasyon sırasında akım dağılımı detayı. (Yerokhin, Leyland ve Matthews, 2002).

3.3.4 Darbeli Çift Kutuplu Akım (PBC)

Alternatif akımın düşük kaplama gelişme oranı, yüzey gözenekliliği gibi dezavantajlarını aşmak amacıyla bu yöntem Yerokhin ve diğer. (2005) tarafından önerilmiştir. Alternatif akım ve doğru akım da dakikada bir veya iki mikron kaplama yapılırken bu yöntemde dakikada 10 mikrona kadar kaplama yapılabilmektedir (Yerokhin, Nie, Leyland, Matthews ve Dowey 1999). Bu yöntem ile kaplama yapıldığında, toplam kalınlığın %5 veya %10 arasında gözeneklilik vardır. Bu da diğer yöntemlere göre daha az gözenekli yapı oluşturduğunu kanıtlamaktadır.

3.4 Plazma Elektrolitik Oksidasyon Kaplama Öncesi İşlemler

Kaplama işlemi yapılmadan önce numuneler uygun boyutlarda kesilir, temizlenilir ve kirden arındırılır. Temizleme işlemi alkol veya aseton kullanılarak yapılabilir. Bu işlemden sonra numune kurutulur. Numune kaplama işleminin yapılacağı banyoya anot olacak şekilde bağlanır ve kaplama yapılacak çözeltinin içine daldırılır. Güç kaynağının katotu olarak paslanmaz çelilk kullanılır.

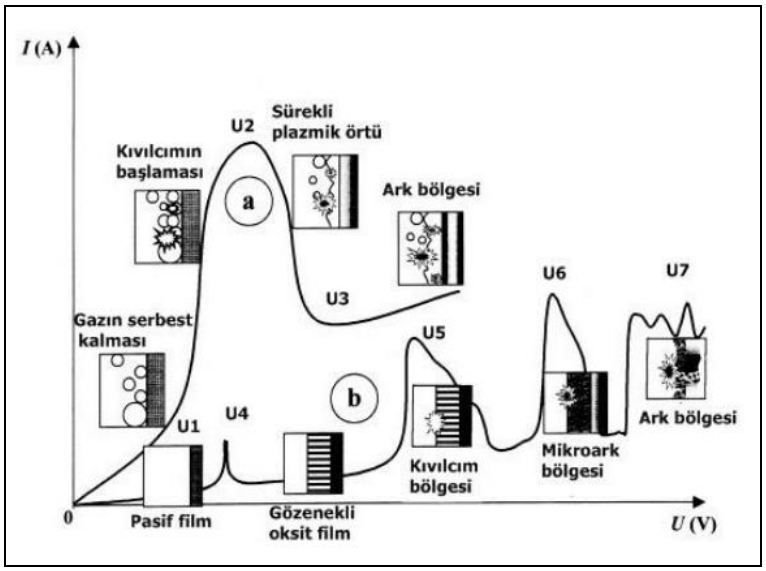
3.5 Plazma Elektrolitik Oksidasyon Sürecinin Oluşumu

Yerokhin ve diğer. (1999) plazma elektrolitik oksidasyon çalışmaları sırasında akım voltaj karakteristiğini tip-A ve tip-B olarak adlandırmıştır (Şekil 3.6).

Tip-A da 0-U1 bölgesinde, Tip-B de ise 0-U4 bölgesinde voltajın artması akımında orantılı bir şekilde artmasına neden oluyor. Ancak U1 ve U4 kritik voltajından sonra akım voltaj davranışı büyük bir şekilde değişiyor.

Tip-A sistemi için U1 ve U2 bölgesindeki potansiyel artışı akım salınımı ile parlaklığa neden olur. Voltaj değeri U2 yi aştığı zaman elektrod düşük elektrik iletkenliğe sahip gaz ile kaplanıyor. Elektrik alan şiddeti bu bölgelerde 10^6 ve 10^8 (V/m) arasına ulaşmaktadır. Bu değerler iyonlaşmanın başlaması için yeterlidir. Bu iyonlaşma dağınık gaz baloncukları içinde kıvılcım olarak başlar. U3 ten sonra ise yoğun arklara dönüşür.

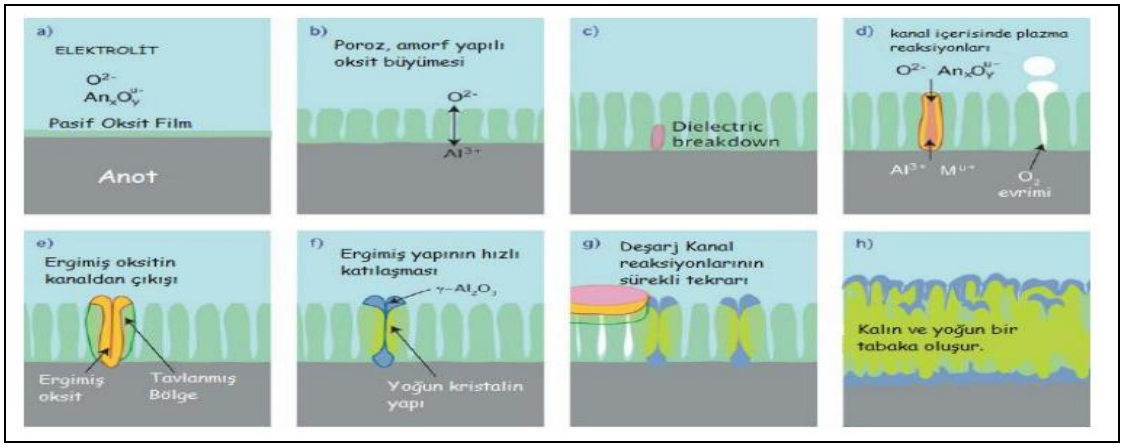
Tip-B daha karışık bir sistemdir. Tip-B başladığında önceden oluşan pasif film U4 noktasında çözünüyor. Sonra gözenekli oksit film U4 ve U5 repazivazisyon bölgesinde büyür ve voltaj büyük bir şekilde düşer. U5 noktasında elektrik alan şiddeti kritik değere ulaşır ve kıvılcımlar meydana gelmeye başlar. Bunun nedeni de darbe ve tunnelling iyonlaşmasıdır. U6 dan sonra darbe iyonlaşmasının mekanizmaları termal iyonlaşma tarafından desteklenir ve büyük ark deşarjları görülür. U6 ve U7 bölgesinde termal iyonlaşma kalınlaşan oksit filmde negatif yük tarafından bloke edilir. U7 den sonra filmde termal kırılmalara yol açan güçlü arklara dönüşür.



Şekil 3.6 Plazma elektrolitik oksidasyon prosesinde akım-voltaj eğrileri (Cengiz, 2014).

3.6 Malzeme Üzerinde Oksit Filmin Oluşumu

Plazma elektrolit oksidasyon işlemi Şekil 3.7 deki gibi gelişmektedir. İlk olarak yüksek voltaj nedeni ile dielektrik stabilite bozulur ve deşarj kanalları oluşumuna sebebiyet verir. Deşarj kanallarındaki sıcaklık 10^4 K e kadar çıkabilir. Bu bölgede oluşan elektrik alandan dolayı elektrolitten gelen iyonlar deşarj kanallarına girer. Yüksek sıcaklık nedeni ile altlık malzemeden gelen zirkonyum deşarj kanallarında oksitlenir. Elektrolitten gelen iyonlar ise oksit yapının içine girer ve bu yapıyı modifiye eder. İkinci olarak soğuk elektrolit ile temas eden oksit yapı katılaşır. Süreç bu şekilde devam eder ve kalınlık artar (Fanya ve Honghui, 2006).

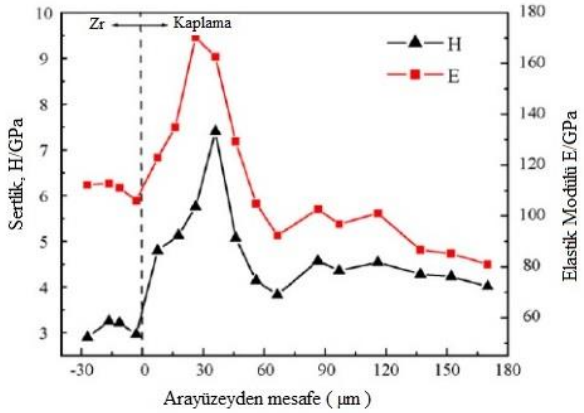


Şekil 3.7 Oksit yapının oluşması (Curran, 2005).

3.7 Zirkonyum Üzerindeki Plazma Elektrolitik Oksidasyon Kaplamaların Yapısı

Xue, Deng, Lai, ve Chen (1998), yaptığı çalışmaya bakılacak olursa α-Al_2O_3 ve γ-Al_2O_3 oluşum mekanizmaları görülmek istenmiştir. Hem α-Al_2O_3 hem de γ-Al_2O_3 fazları daşarj kanallarındaki eriyiğin hızlı katılaşması sonucu meydana gelmiştir. Farklı derinliklerdeki kaplama hızının değişmesinden dolayı dış ve iç katmanlarda dönüşüm farklılıkları görülür. Farklı zirkonyum oksitin oluşumu benzer mekanizma tarafından açıklanabilir. Zirkonyum oksit farklı sıcaklıklarda üç denge fazına sahiptir. Bunlar c-ZrO_2 (kübik), t-ZrO_2 (tetragonal), m-ZrO_2 (monoklinik) dir.

M-ZrO_2 1170 °C'nin üstüne çıktığında t-ZrO_2'ye dönüşür. T-ZrO_2 2300 °C üstüne çıktığında c-ZrO_2 ye dönüşür. Bir deşarj kıvılcımı söndüğünde, daşarj içindeki eriyik c-ZrO_2 fazını oluşturmak için hızlıca katılaşır. Sıcaklık 2300 °C altına düştüğü zaman faz t-ZrO_2'ye dönüşür. Sıcaklık 1170 °C altına düştüğü zaman ise faz m-ZrO_2'ye dönüşmektedir. İşlem sıcaklığı bu sıcaklığın çok daha aşağılarında olduğundan dolayı m-ZrO_2 fazı ana faz olmaktadır. Diğer bir taraftan ise sıvı çözelti ile bağlantılı olan kaplama yüzeyindeki soğuma hızı kaplamanın iç kısmından daha yüksektir. Bu yüzden t-ZrO_2'nin m-ZrO_2 fazına dönüşüm sırasında t-ZO_2 artık faz olarak kalıyor. T-ZrO2 farklı soğuma hızından dolayı dış katmanda daha çoktur. Xue, Zhu, Jin ve Hua (2010), çalışmasında plazma elektrolitik oksidasyon ile kaplanmış Zr-2.5Nb'nin nanosertlik sonuçları verilmiştir (Şekil 3.8). Bu grafikte belli kalınlık aralığında sertlik değerinin yüksek olduğu görülmüştür. Grafikteki bu dalgalanmanın nedeni ise artık faz olarak bulunan t-ZrO_2 ve ana faz olarak bulunan m-ZrO_2'nin heterojen bir şekilde dağılmasıdır.



Şekil 3.8 Zr-2.5Nb alaşımı üzerindeki PEO kaplamanın nanosertlik değerleri (Xue, Deng, Lai ve Chen, 1998).

Ding ve Northwood (1992), 'çalışmasına göre basma gerilmeleri sadece oksit/metal ara yüzeyinin küçük bir mesafesi yüzeyinde meydana gelebilir. Basma gerilmesi bir kere kritik değerin altına düştüğünde küçük tane boyutu veya tetragonal değişmeye yardımcı kimyasal bir etmen yoksa t-ZrO_2 fazı m-ZrO_2 fazına dönüşür. Fakat t-ZrO_2'nin m-ZrO_2'ye dönüşmesi ile metale oksijen ve hidrojen difüzyonu sonucu mikro çatlaklar meydana gelir. Metal yüzeyinde oksit filmin oluşumu ve büyümesi mikro deşarjlardan dolayı termal etkiler ve faz dönüşümleri iç gerilmelere neden olmaktadır. Çünkü oksitin hacmi metal formun hacminden büyüktür. Oksit ile ana metal kristallografik tutarlılığı korursa oksit basma, metal çekme gerilmesine maruz kalmaktadır. Genellikle basma gerilmesi, çekme gerilmesine göre daha olumlu karşılanır. Çünkü basma gerilmesi yorulma hasarı dayanımını arttırır. Ancak çok yüksek basma gerilmesi dağılmaya, ufalanmaya ve çatlak oluşumuna sebebiyet vermektedir.

3.8 Plazma Elektrolitik Oksidasyon İşleminin Avantaj ve Dezavantajı

Plazma elektrolitik oksidasyon teknolojisi hala gelişmekte olan bir teknoloji olduğundan, seramik filmin oluşumunu, gelişimini ve seramik filmin özelliklerini anlayabilmek için pek çok çalışmanın yapılması gerekmektedir. Ancak bugüne kadar yapılan çalışmaları göz önünde bulunduracak olursak, bu teknolojinin pek çok avantajının bulunduğunu fakat dezavantajının da olduğu gözlemlenmiştir.

Plazma elektrolitik oksidasyon teknolojisinde işlem öncesinde numune hazırlama işlemi diğer teknolojilere göre daha az önemlidir. Bu durum ise üretim sürecine hız kazandırmaktadır. Kaplama malzemesi olarak alüminyum, titanyum, zirkonyum, magnezyum ve alaşımları gibi geniş bir malzeme yelpazesine sahiptir.

Plazma elektrolitik oksidasyon işlemi sırasında kullanılan solüsyon çevreye zarar vermeyen, korozif olmayan, hazırlanması kolay ve diğer teknolojilere göre ucuz bir karışımdır.

Dezavantajları ise uygulanmak istenen volt değerine göre (1 MW a kadar kullanılabilir) güç kaynağına ihtiyaç vardır. Ayrıca işlem sırasında kullanılan çözeltinin soğutulması için endüstriyel tip soğutucuya ihtiyaç duyulur.

3.9 Plazma Elektrolitik Oksidasyon İşleminin Uygulama Alanları

Plazma elektrolitik oksidasyon işleminden sonra malzemenin aşınma ve korozyon dayanımı artmış, ısıya dayanıklı ve mükemmel dielektrik özellik gösteren bir kaplanmış malzeme üretilir. Bütün bu özelliklerden ve avantajlardan dolayı otomotiv endüstrisinde, uzay endüstrisinde ve askeri alanda kullanılabilmektedir. Yüksek sıcaklık dayanımından dolayı uzay araçlarında ve roketlerde koruyucu olarak (Günyüz M., 2007), mükemmel dielektrik özellik göstermesinden dolayı ise füze ve uzay mekiklerinde kullanılabilir (Gnedenkov ve Khrisanfovaa, 2001). Bunların dışında kullanım alanları 4 gruba ayrılır.

1. Kimyasal Uygulamalar: Orta düzey sıcaklıklarda, asit ve bazlara karşı dirençlidir. Bu yüzden kimya ve gıda endüstrilerinde kullanılabilir.

2. Mekanik Uygulamalar: Oksit tabakasının sertliği 1300 kg/mm^2 civarlarındadır. Bu yüksek sertlik, kayma, abrazif ve erozif aşınma direncini arttıran faktördür.

3. Termal uygulamalar: Oksit tabakasının ısıl iletkenliği, diğer metallere göre daha düşük seviyededir. Bu nedenle, sıcaklığın eşit dağılımını sağlamak ve termal şok direncini arttırmak için kullanılabilir.

4. Elektrik ve Elektronik Uygulamalar: Oksit tabakası yalıtkan özellik gösterdiğinden dolayı yalıtkan film olarak elektrik ve elektronik bileşenler üzerinde kullanılırlar. Plazma elektronik oksidasyon işlemi, iç yüzeylerin sert kaplanması (oyuk, silindirik ve konik bölgeler) için uygundur (Xin ve Song, 2006).

3.10 Endüstriyel Yöntemler

DC ve AC akım kullanılarak anotlama işlemi yapılabilir. Fakat sadece birkaç yöntem endüstriyel öneme sahiptir. En popüleri aşağıdaki yöntemlerdir.

3.10.1 Magoxid Kaplama Prosesi

Magoxid kaplama prosesi Almanya daki AHC-GMBH tarından geliştirilen Rusya merkezli bir projedir. Çalışma parçasına yakın yerde, alkalin elektrolit içinde dış enerji kaynağı ile gerçekleştirilir. Kullanılan elektrolit borat ve sülfat anyonları, fosfat, florit veya klorit iyonları içerir. Ph değeri 5-11 arasında olabilir, fakat genel kullanım için 8-9 arasında tercih edilir. Doğru akım kullanılır. Voltaj olarak 400 volt tercih edilir. Akım yoğunluğu ise 1-2 A/dm^2 değerlerindedir. ABD, Avrupa ve Japonya da patente sahiptir.

Dakikada 1.5 mikron büyüme hızı ile 15-20 mikron kalınlığında tabakalar üretilir. 15 mikron kalınlığa kadar kalınlık ve işlem süresi lineerlik gösterir. 15 mikrondan sonra ise eğilimde azalma olur. Renk beyaz ve açık gri tonlarındadır (Blawert, Dietzel, Ghali ve Song, 2006).

3.10.2 Tagnite Kaplama Prosesi

Tagnite kaplama prosesi 1990 yılında ABD'de Teknoloji Uygulamaları grubu tarafından geliştirilmiştir. Kromit içermeyen anodik yüzey işlemidir. Bu yöntem ile üretilen kaplamalar daha fazla korozif ve abrazif dirence sahiptir. Numune anot, tank ise katot olarak elektroliti tutar.

İşlem oda sıcaklığı altında gerçekleşmektedir (40-70 °F). Hidrooksit, florid, silikat içeren sulu çözeltiler içerir. Amaç maksimum korozyon direnci ve yüksek dielektrik direnci sağlamaktır. Bundan dolayı Tagnite kaplama 300 volt DC voltajın üzerinde uygulanır. Kaplamalar beyaz renktedir. Kalınlık ise 2.5 mikrondan 22.5 mikrona kadar elde edilebilir.(Blavert ve diğer., 2006)

3.10.3 Keronite Kaplama Prosesi

Keronite prosesi Rusya da tasarlanmış ve UK' da bulunan Isle Coat şirketi tarından geliştirilmesi sağlanmıştır. Prosesin amacı sert, aşınma ve korozyon direncine sahip ve iyi termal bariyer özelliği gösteren kaplamalar elde etmektir. Aluminyum, titanyum, magnezyum, zirkonyum gibi malzemeler bu proses ile kaplanır (Blawert ve diğer. 2006).

Kaplama üç ana bölgeden oluşur. İnce intermetalik tabaka, yoğun ara fonksiyonel tabaka ve poroz tabaka. Toplam kalınlık ise 80 mikron civarındadır (Hard face for soft alloy, 2009).

3.11 Literatür Özeti

Son yıllarda zirkonyum ve alaşımlarının plazma elektrolitik oksidasyon (PEO) yöntemi ile kaplanılmasında önemli gelişmeler olması ile beraber literatür de kaplamaların mikroyapısı, mekanik özellikleri aşınma ve korozyon dirençleri araştırılmıştır. Yapılan çalışmalar Tablo 3.1 'de verilmiş olup, bazılarını şöyle özetlemek mümkündür.

Sandhyarani, Rameshbabu, Venkateswarlu, Sreekanthe ve Subrahmanyam (2013), yaptığı bir çalışmada ticari saf zirkonyum kullanılarak fosfat elektrolitte sırası ile 2, 4, 6, 8 dakila işleme tabi tutulmuştur. Bütün oksit filmlerde baskın fazın m-ZrO_2 olduğu görülmüştür. 2, 4, 6 dakika işlem görmüş numunelerde pitting korozyonu gözlemlenmemişken, 8 dakika işlem görmüş numunelerde pitting korozyonu gözlemlenmiş ve korozyon dayanımının düştüğü gözlemlenmiştir.

Yan, Han ve Huang (2008), yaptığı bir çalışmada ise saf Zr metalini 0,3 M $NaAlO_2$ çözeltisi içerisinde 30 dakika süre ile kaplanmıştır. Kaplama kalınlığının yaklaşık olarak 90 μm kadar olduğu saptanmıştır. Kaplamanın t- ZrO_2, m- ZrO_2 ve α-Al_2O_3 fazlarına rastlanırken, en yüksek kaplama sertlik değeri olan 1630 HV görülmüştür. Kaplama içerisindeki yüksek sertlikteki α- Al_2O_3 fazının kaplamanın tribolojik özelliklerin geliştirdiği sonucuna ulaşılmıştır .

Cheng ve Fan (2012), yaptığı bir çalışmada Zirkaloy4 ticari zirkonyum alaşımını 30g/l Na_2SiO_3 + 4.88g/l KOH elektroliti içerisinde sırası ile 30 saniye, 1 dakika, 5 dakika, 30 dakika ve 60 dakika işleme tabi tutulmuştur. Elde edilen kaplamaların yüzey morfolojisini inceleyip 6M nitrik asit içinde 100^oC'de korozyona tabi tutulmuştur. Korozyondan korunmak için 0,2-0,5 μm kalınlığındaki kaplamanın ana görevi yaptığı gözlemlenmiştir.

Wang (2010), yaptığı çalışmada ise; fosfat ve silikat içerikli farklı elektrolitik solüsyonunda Zircaloy-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 edilmiş, 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 bir değerde olduğu belirtilmiştir. Her iki kaplamada da t-ZrO_2, m-ZrO_2 fazlarının olduğu görülmüştür.

Cheng, Matykına, Skeldon ve Thompson (2011), zirkolay-4 alaşımını silikatlı (Na_2SiO_3) ve pirofosfatlı (Na_4P2O_7) 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 ve kaplamaların t-ZrO_2 ve m-ZrO_2 fazlarından oluştuğu 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-ZrO_2 fazından oluştuğu görülmüştür. Pirofosfatlı çözelti içerisinde katkılandırılan silikat ile beraber kaplama içerisinde görülen çatlaklıklar azalmıştır ve m-ZrO_2 fazına ilaveten t-ZrO_2 fazının da oluştuğu tespit edilmiştir.

Tablo 3.1 Zirkonyumun PEO yöntemi ile kaplanması literatür çalışmaları.

MALZEME	PROSES PARAMETRELERİ					YAPILAN TEST
		NEGATİF POZİTİF	VOLTAJ(V)			
	TİP	AKIM YOĞUNLUĞU(A/cm^2)	NEGATİF	POZİTİF	SÜRE(dk)	ÇÖZELTİ	
ZIRCALOY-2	DC	0,3 0,4	249	649	30	8gr/l $Na_2SiO_3.9H_20$ + 1gr/l KOH	KOROZYON
ZIRCALOY-2	Pulsed Bipolar	1,5 1	600		30	8gr/l $Na_2SiO_3.9H_20$ + 1gr/l KOH 6gr/l $NaAlO_2$ + 8gr/l $Na_4P_2O_7.10H_20$ + 5gr/lt KOH	AŞINMA
ZIRCALOY-4	AC	0,3	- - -	268 232 223	30	10 gr/l $Na_4P_2O_7.10H_2O$ 10 gr/l $Na_4P_2O_7.10H_2O$+10gr/l $Na_2SiO_3.5H_2O$ 30gr/l $Na_2SiO_3.5H_2O$+4,88gr/l KOH	NANOINDENTATION
ZIRCALOY-2	Pulsed Bipolar	1,5 1		608 500	30	8gr/l $NaAlO_2$ + 1gr/l KOH 32gr/l $NaAlO_2$ + 5gr/lt KOH 8 gr/l Na_3PO_4 + 1 gr/l KOH	AŞINMA
ZIRLO	AC	10 A/dm^2	270		30	30gr/l $Na_2SiO_3.9H_20$ 2,8gr/l KOH	FAZ ANALİZİ
SAF ZİRKONYUM	DC	188 A/m^2	-		10	0,1 M Kalsiyum gliserofosfat 0,15 M Magnezyum asetat	FAZ ANALİZİ
SAF ZİRKONYUM	DC	-	400		30	0,2-0,35 M $NaAlO_2$	KOROZYON MİKRO SERTLİK
SAF ZİRKONYUM	AC	-	120	480	5,10,30,45,90,120	12gr/l Na_2SiO_3 + 2gr/l KOH	KALINLIK-Ra-MİKROSERTLİK
ZIRCALOY-4	DC	0,2	-		10	30gr/l $Na_2SiO_3.9H_20$ + 4gr/l KOH 30gr/l $Na_2SiO_3.9H_20$ + 30gr/l Na_3PO_4 + 4gr/l KOH 10gr/l $Na_2SiO_3.9H_20$ + 30gr/l $Na_{+O1}P_2O_7.10H2O$ 30gr/l $Na_4P_2O_7.10H_2O$ + 2gr/l KOH	SERTLİK KOROZYON FAZ ANALİZİ
SAF ZİRKONYUM	DC	0,15	553,571,576,577		2,4,6,8	5gr/$Na_3PO_4.12H_2O$	KALINLIK-KOROZYON

BÖLÜM DÖRT
DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1 Amaç

Bu çalışmanın amacı PEO yöntemini kullanarak saf zirkonyum (Zirkonyum 702) üzerine koruyucu kaplamalar üretmek ve elektrokimyasal davranışlarını incelemektir. Burada proses süresinin korozyon dayanımı üzerindeki etkileri araştırılmış ve farklı yöntemler ile karşılaştırılmıştır. PEO işlemini gerçekleştirmek için Keronite G2 sistemi kullanılmıştır. Yüzey morfolojisi ve elementel kompozisyona karar vermek için EDS ve SEM kullanıldı. Faz analizi için XRD, yüzey pürüzlülüğü için mitutoyo marka yüzey pürüzlülüğü test cihazı kullanıldı. Oda sıcaklığında %3,5'lik NaCl çözeltisinde korozyon testleri ihtiva edildi ve aralarında karşılaştırıldı. Tablo 4.2 de deneysel akış diyagramı verilmiştir.

4.2 Malzeme

Bu projede kullanılan saf zirkonyum (Zirkonyum 702) BAP desteği ile alınmış olup, elementel kompozisyonu Tablo 4.1'de verilmiştir.

Tablo 4.1 Malzeme detay tablosu

MALZEME İSİM: Zirkonyum Bar			
ÜRETİCİ: Mosten Alloy Co. Ltd.		Ürün Kodu: MA-Zr-020	
STANDART: ASTM-B-550-R60702			
GRUP NO: MA-BN-14060653		BOYUT: 30 mm x 2 m (ÇAP X UZUNLUK)	
KİMYASAL ANALİZ			
ELEMENT	%	ELEMENT	%
Zr + Hf	95	Hf	1,8
H	0,002	N	0,005
C	0,02	O	0,03
Fe + Cr	0,1		

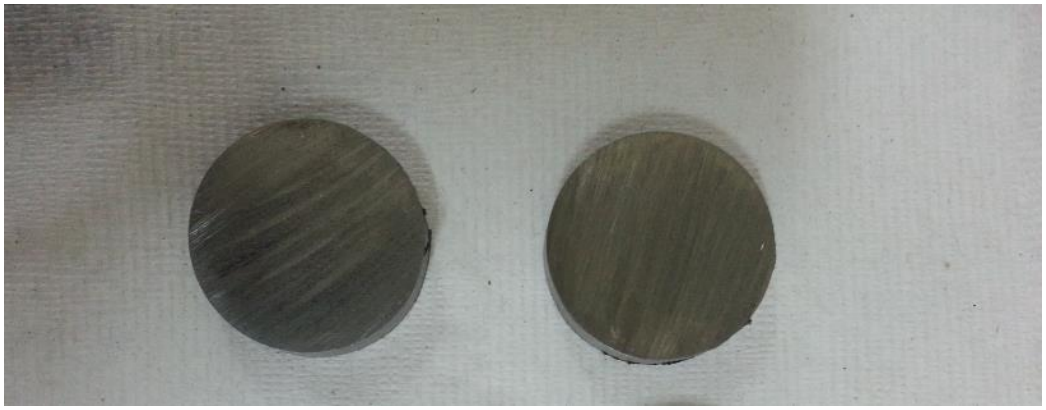
Tablo 4.2 İşlem akış şeması

Altlık Hazırlama	Altlık Malzemenin Seçilmesi
	Altlık Malzemenin Boyutlandırılması
	Altlık Malzemenin Yüzey İşlemleri
Ön Karakterizasyon	Altlık Malzemeye XRD Analizi
	Altlık Malzemeye Yüzey Pürüzlülüğü Ölç.
PEO Kaplama	Elektrolit Kompozisyonun Belirlenmesi
	PEO Kaplama İşleminin Yapılması
Kaplanmış Numunenin Karakterizasyonu	Kaplama Kalınlığının Ölçülmesi
	Yüzey Pürüzlülüğünün Ölçülmesi
	Sertliğin Belirlenmesi ve Mikroyapı Analizi
Kaplanmış Numunenin Karakterizasyonu ve Test	SEM,XRD,EDS
	Korozyon Testi

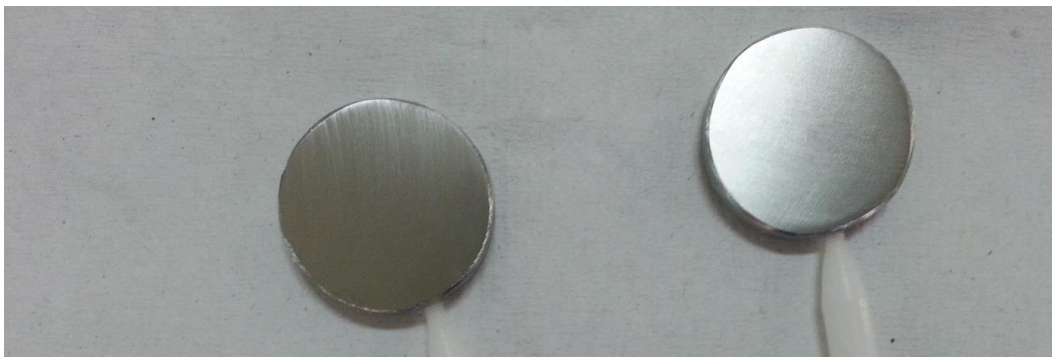
4.3 PEO Prosesi

4.3.1 Numunelerin Hazırlanması

Kaplama işleminden önce zirkonyum altlıklar istenilen boyutlarda kesildi. Bu çalışma için numune genişliği 6.5 mm olarak belirlenmiştir. Kaplama banyosunda bağlantıyı sağlayabilmek için metrik 2,5 açıldı. Sırası ile 80, 240, 400, 800, 1000, 1200, 2000 grid zımpara kağıtları ile zımparalama işlemi gerçekleştirildi. Ultrasonik banyodan geçirilerek PEO işlemine hazır hale getirildi. Zımparalanmış ve zımparalama işlemi görmemiş numuneler Şekil 4.1 ve Şekil 4.2'de verilmiştir. Zımparalama işleminden sonra ultranik banyoda temizleme işleminden sonra saf su ile yıkanarak işleme hazır hale getirilmiştir.



Şekil 4.1 Zımparalanmamış numune örneği.

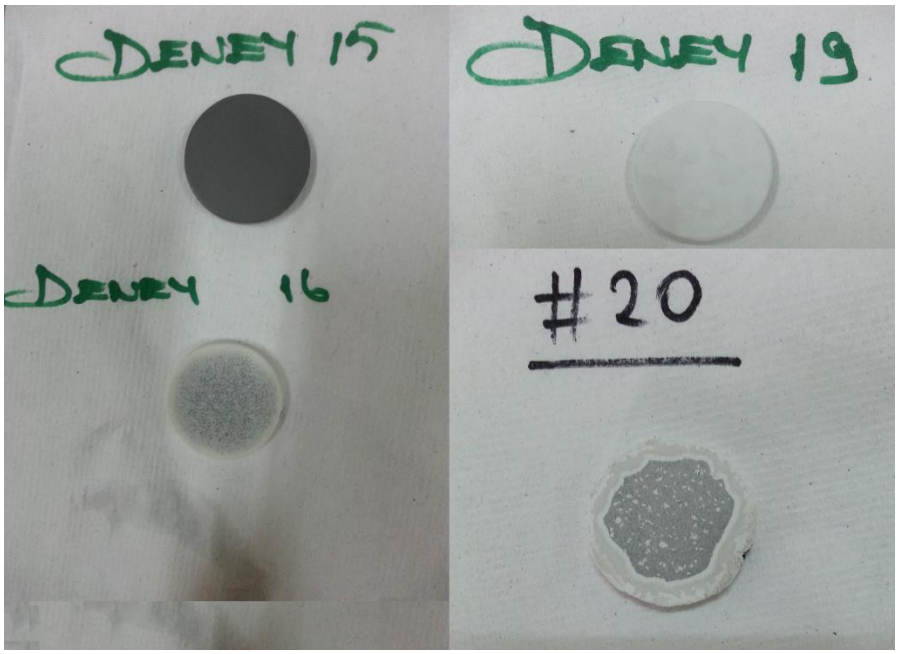


Şekil 4.2 Zımparalanmış numune örneği.

4.3.2 Elektrolitin Belirlenmesi

Elektrolitin belirlenmesi aşamasında ilk olarak daha önce yapılan makaleler ve tezler araştırıldı. Bu çalışmalardaki kompozisyonlar baz alınarak kaplama işlemlerine başlanıldı. Yapılan çalışmaların silikat ve aluminat üzerine yoğunlaştığını gözlemledik ve sodium silikat ile deneylere başladık. Sodyum silikat ve potasyum hidroksit karışımı bir elektrolit hazırladık. 30 dakika PEO işlemine tabi tuttuk. Sonuçta yüzeyinde beyaz taneciklerin bulunduğu ve hemen dağılabilen bir kaplama elde ettik. İkinci deneyimiz ise ilk deneydeki silikatı çıkartıp, yerine aluminat koyarak yaptığımız deneydi. Bu deneyin sonucunda ilk deneyden de kötü bir kaplama elde ettik. Numune yüzeyinde homojen olmayan bir dağılma ve numune kenarlarından ortaya doğru tebeşir gibi dağılan kaplama elde edildi. Daha sonra ise silikat ve aluminat miktarları ile oynama yaparak homojen bir kaplama elde etmeye çalıştık. Bunların yanında homojenliği sağlamak için elektrolite fosfat ekledik, fakat denemelerimiz başarısızlık ile sonuçlandı. Yapılan işlemler sonucunda birçok başarılı

ve başarısız deneyler elde edildi. Şekil 4.3'de başarılı ve başarısız örnekleri verilmiştir. Deney 16 silikatlı, deney 20 aluminatlı örneklerdendir. Deney 15'de süre ile oynanılmış, deney 19 'da ise elektrolite kalsiyum asetat katılmıştır. Elde edilen bu çalışmaların sonuçlarını harmanlayarak asıl solüsyonumuzu elde ettik. Bunu yaparken ise pürüzlülük, homojenlik, sertlik, kalınlık gibi değerler göz önünde tutuldu. Tablo 4.3 de kullanılan solüsyonun ayrıntıları verilmiştir.



Şekil 4.3 Başarılı ve başarısız örnek resimleri.

Tablo 4.3 Elektrolit tablosu

Alt.	Elekt. P.		İşlem Süresi (dk)			Elektrolit P.			Kim.	Miktar
Zr 702	Güç K.	Akım Yoğ.	#15	#17	#23	Ph	Sıc. (°C)	İlet. mS/cm	$NaSiO_2$	12gr/lt
	AC	25 A/dm^2	3,5	60	90	12,79	11-22	19,26	KOH	2 gr/lt
									H_3BO_3	1 gr/lt

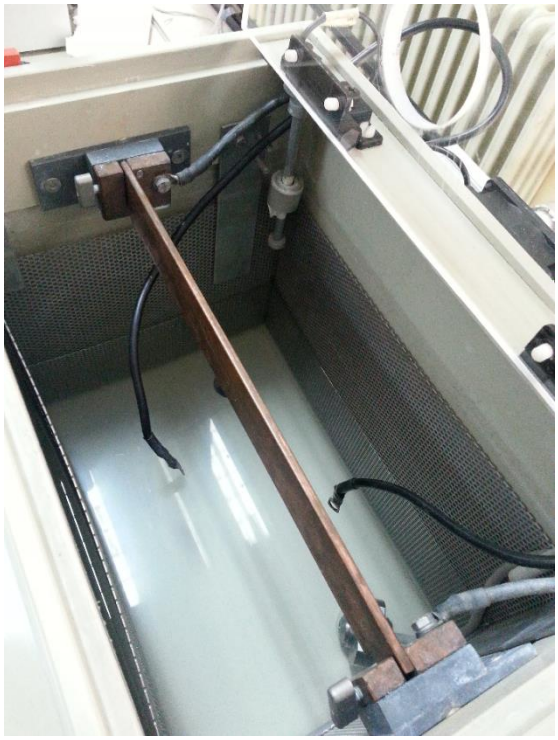
4.3.3 Kaplama Prosesinin Uygulanması

PEO prosesini gerçekleştirmek amacı ile AC güç kaynağına sahip Keronite G2 sistemi kullanıldı. Şekil 4.4'de sistemin resmi verilmiştir.

Çapı 30 mm ve genişliği 6.5 mm olan numuneler bağlantı aparatları kullanarak banyonun tam ortasına gelecek şekilde yerleştirilir. Bunun nedeni ise her yerden katota aynı mesafede olmaktır. Böyle olmadığı taktirde istenilmeyen sonuçlar elde edilir. Bölüm 3' de anlatıldığı gibi numune anot, paslanmaz çelik kafes ise katot görevi görmektedir. Şekil 4.5' de işlemin gerçekleştirildiği banyonun resmi verilmiştir.



Şekil 4.4 Keronite G2 sistemi.



Şekil 4.5 Banyo iç görüntüsü.

4.4 Kaplamaların Karakterizasyonu

4.4.1 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Kaplamaların morfolojik özellikleri Jeol marka JSM-6060 model taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiştir. Kullanılan cihaz Şekil 4.6'da görülmektedir.



Şekil 4.6 Taramalı elektron mikroskobu (SEM).

4.4.2 X-Işını Difraktometresi (XRD)

Kaplamaların kimyasal yapılarının belirlenmesi ve faz analizleri Rigaku marka D/max-2200/PC model X-ışınları difraktometresi ile yapılmıştır. CuKα radyasyonunda 40 kV gerilim ve 36 mA akım uygulanarak, 2 derece/dakikalık tarama hızı ölçümler gerçekleştirilmiştir. Kullanılan cihaz Şekil 4.7 de görülmektedir.



Şekil 4.7 X-Işını difraktometresi (XRD).

4.4.3 Kaplama Yüzeyinin Elementel Analizi

Taramalı electron mikroskobuna bağlı bulunan enerji dağılımlı spektrometresi (EDS) kullanılarak Zirkonyum702 üzerinde PEO ile elde edilen kaplamaların yüzeyinden elementel analiz yapıldı.

4.4.4 Optik Mikroskop Analizi

Saf zirkonyumun mikro yapılarını gözlemlemek için NİKON ECLİPSE ME600D dijital video kamera sistemi kullanılmıştır.

4.5 Yüzey Pürüzlülüğü ve Sertlik Testi

Saf zirkonyumun ve kaplanmış numunelerin yüzey pürüzlülüğü testi Şekil 4.8'de verilen Mititoyo marka test cihazi ile JIS 1994 GAUSS metodu kullanılarak yapılmıştır. Yüzey pürüzlülüğü ölçüm aralığı 0.8 x 5 =4 mm olarak belirlenmiştir. Altlık malzemelerin ve kaplanmış numunelerin sertlik testi ise Shimadzu HMV-1 mikro sertlik ölçüm cihazı ile ölçüldü. Sertlik ölçümü sırasında Vickers uç kullanılmaktadır. Altlık malzemenin sertlik değerini ölçerken yüzeyden 1 N uygulanmaktadır. Kaplanmış numunelerde ise sertlik ölçümü kesitten gerçekleştirilmiştir. Uygulanacak kuvvet olarak 0,025 N seçilmiş olup 10 saniye boyunca uygulanmaktadır.



Şekil 4.8 Yüzey pürüzlülüğü test cihazı.

4.6 Elektrokimyasal Korozyon Testi

Saf zirkonyumun ve kaplanmış numunelerin elektrokimyasal korozyon testleri oda sıcaklığında (298K) ağırlıkça %3.5 NaCl çözeltisi içinde çevrimsel polarizasyon modülü kullanılarak yapıldı. Korozyon hücresi Şekil 4.9' da verilmiştir. Şekil 4.9' da verilen korozyon hücresi 300 ml'lik hacime sahiptir ve çalışma alanı olarak 1 cm^2 alan kullanıldı.

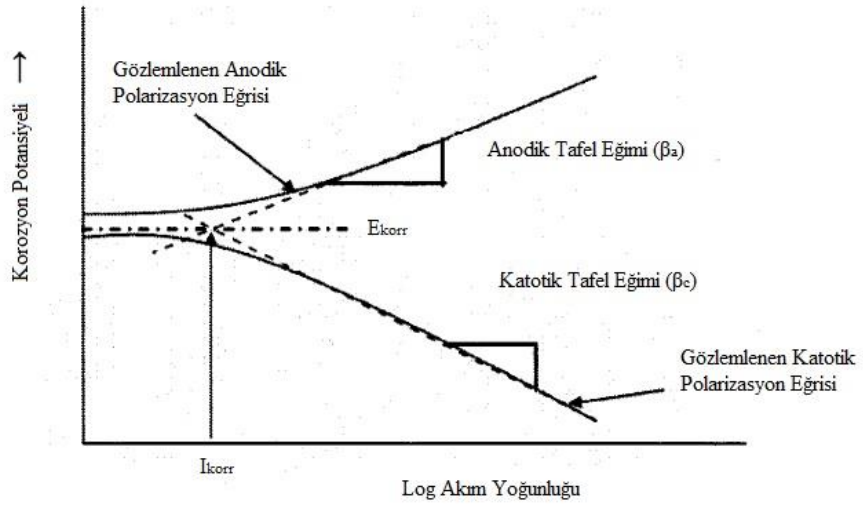


Şekil 4.9 Korozyon hücresi.

Çevrimsel polarizasyona başlamadan önce açık devre potansiyellerini (OCP) saptamak adına stabilize olması için 30 dakika boyunca işlem sürdürüldü. Bu süre sonunda OCP'nin sabit değere geldiği görüldü. Çevrimsel polarizasyon OCP'nin 100 mV altından başlatıldı ve tarama hızı olarak 0,2 mV/sn seçilmiştir.

Çevrimsel polarizasyonunun takiben polarizasyon eğrilerinin lineer tafel ekstrapolarizasyon yöntemi ile koroyon akım yoğunlukları, anodik ve katotik tafel sabitleri yaklaşık olarak belirlendi. Karşılaştırmak maksatı ile numunelerin polarizasyon dayanımları hesaplanmıştır. Daha sonra ise elde edilen sonuçlar Gamry İnstrument'in sağladığı Echem Analyst yazılımı ile incelendi.

Şekil 4.10’ da gösterildiği üzere I_{korr} ve E_{korr} belirlenmiştir. Bu bölge tafel bölgesi olarak adlandırılır. Kesişme noktası E_{korr} ve I_{korr} değerlerini verir.



Şekil 4.10 Tafel eğrisi (Tait, 1997)

Korozyon oranı hesaplamalarında ise şu formül kullanılmıştır. Burada n, F a sırası ile elektron sayısı, Faraday sabiti ve atomik ağırlıktır.

$$\text{Korozyon. Oranı} = a\, I_{korr} / n.F \qquad (4.1)$$

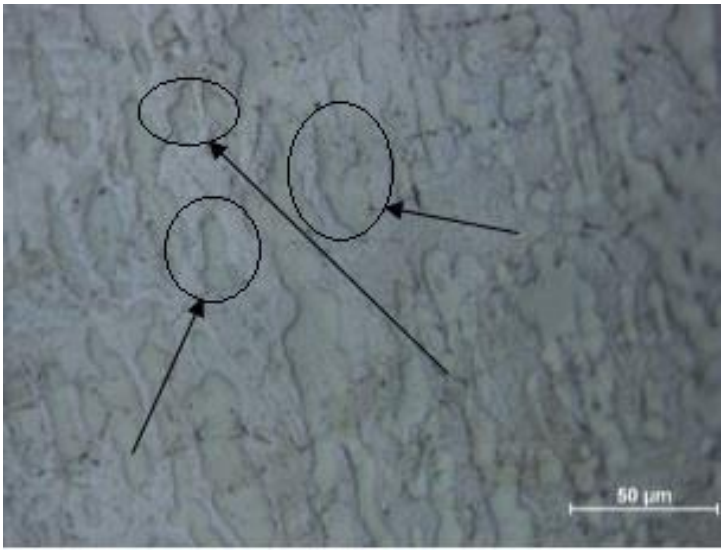
Fakat pratik olarak korozyon dayanımı hakkında bilgi sahibi olmak için bu eşitlikteki bazı parametreler değiştirilir ve aşağıdaki formül elde edilir.

$$\text{Korozyon Oranı} = K.I_{korr}.EW \qquad (4.2)$$

BÖLÜM BEŞ
BULGULAR VE TARTIŞMALAR

5.1 Saf Zirkonyumun Karakteristiği

Saf Zirkonyum (Zirkonyum702) sırası ile 80, 240, 400, 800, 1000, 1200, 2000 grid zımparadan geçirildi. Ardından hidroflorik asit, nitrik asit ve alümina oksit karışımı solüsyonda 1 saat boyunca parlatma işlemine tabi tutuldu. Daha sonra ise hidrojen peroksit, hidroflorik asit ve nitrik asit karışımı ile 10 saniye boyunca dağlama gerçekleştirildi. NİKON ECLİPSE ME600D dijital video kamera sistemi ile mikro yapı incelemesi yapıldı. Şekil 5.1' de mikroyapı görüntüleri verilmiştir. Bu görüntüler α-Zr (açık renk) içermektedir.



Şekil 5.1 Zirkonyumun mikroyapı görüntüleri



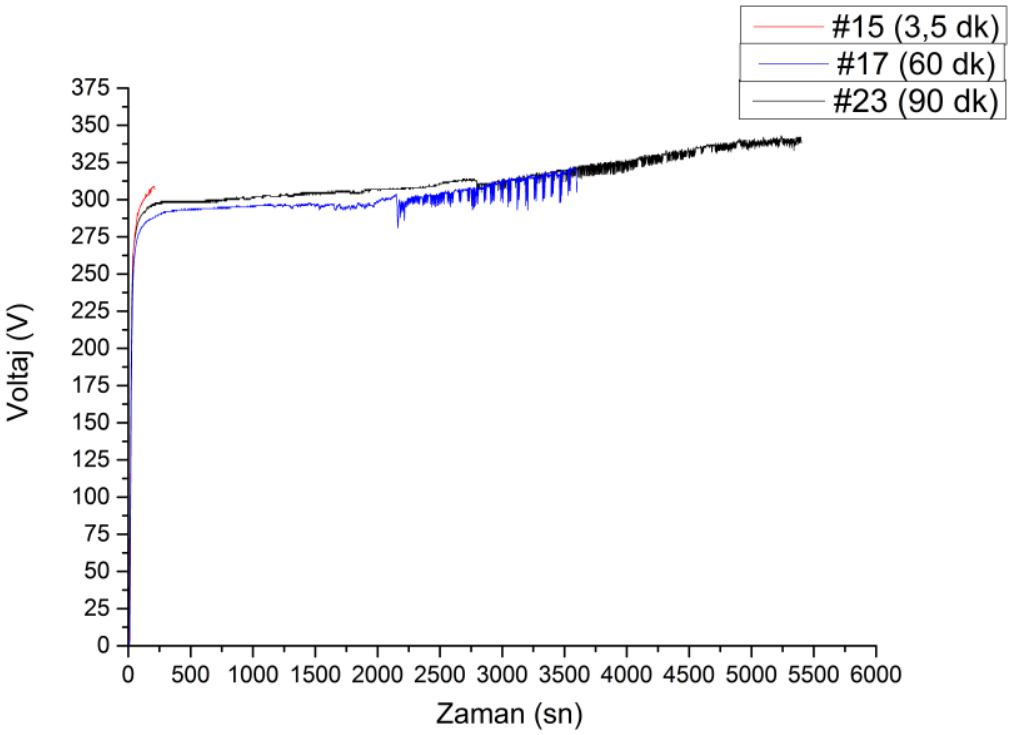
Şekil 5.1 Zirkonyumun mikroyapı görüntüleri (devamı)

5.2 PEO Proses Karakteristiği

Bu çalışmada Zirkonyum702 numunelere AC güç kaynağı ile 25 A/dm^2 akım yoğunluğu uygulanarak Na_2SiO_3:KOH:H_3BO_3 12 g/lt, 2g/lt, 1g/lt elektrolit içerisinde PEO kaplama prosesi gerçekleştirildi (Tablo 5.1). PEO işlemi sırasında voltaj değerleri DASYLab programı ile kaydedildi.

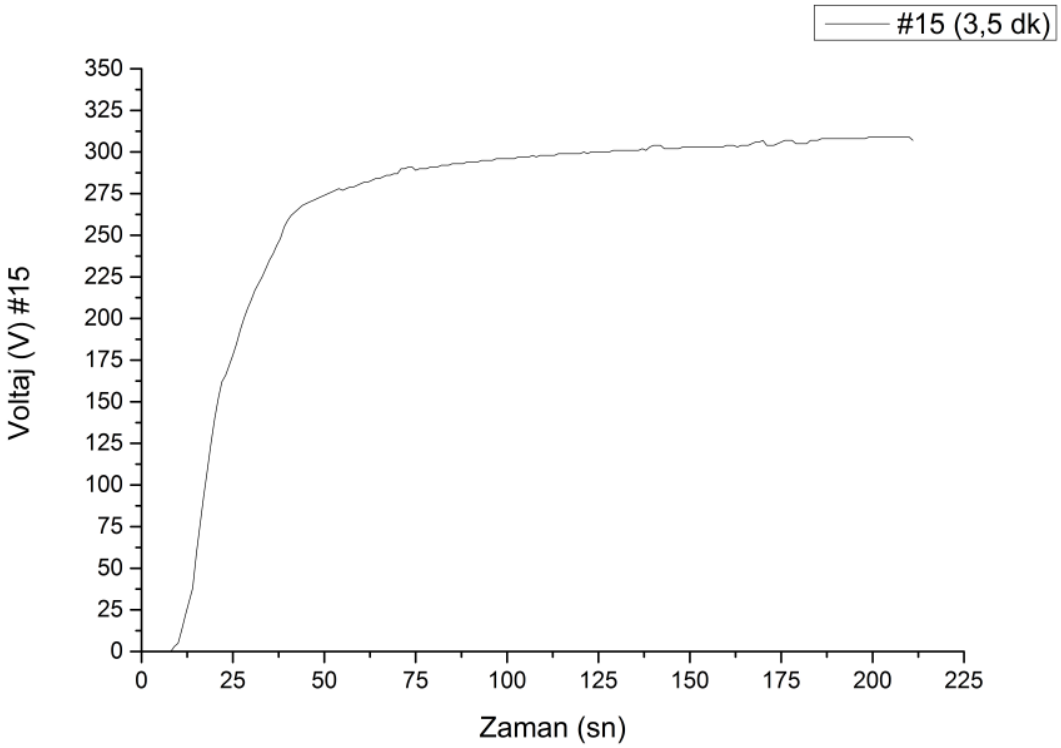
Tablo 5.1 Elektrolit tablosu

Alt.	Elekt. P.		İşlem Süresi (dk)			Elektrolit P.			Kim.	Miktar
Zr 702	Güç K.	Akım Yoğ.	#15	#17	#23	Ph	Sıc. (°C)	İlet. ms/cm	$NaSiO_2$	12gr/lt
	AC	25 A/dm^2	3,5	60	90	12,79	11-22	19,26	KOH	2 gr/lt
									H_3BO_3	1 gr/lt



Şekil 5.2 PEO voltaj-zaman grafiği

Şekil 5.2 ve 5.3'te DASYLab programı ile kaydedilen voltaj-zaman grafiği verildi. Voltaj-Zaman grafiği incelendiğinde 4 bölgeye ayrıldığı görülmektedir. İlk üç bölge lineere yakın eğime sahip eğrilerdir. İlk bölgede voltaj keskin bir şekilde artmaktadır. İkinci bölgede artış devam etmekte fakat artış eğimi azalmıştır. Üçüncü bölgede ise dengeye geldiği görülmektedir. Bu bölgeden sonra doğrusal olmayan, dalgalı bir grafik çizen voltaj eğrisi maksimum değerine ulaşmıştır. Bu dalgalanma PEO kaplamanın altlık boyunca penetre olduğunu göstermektedir. Chen (2010), tezi bu tezdeki proses karakteristiğini desteklemektedir.



Şekil 5.3 PEO voltaj-zaman detaylı görünüm.

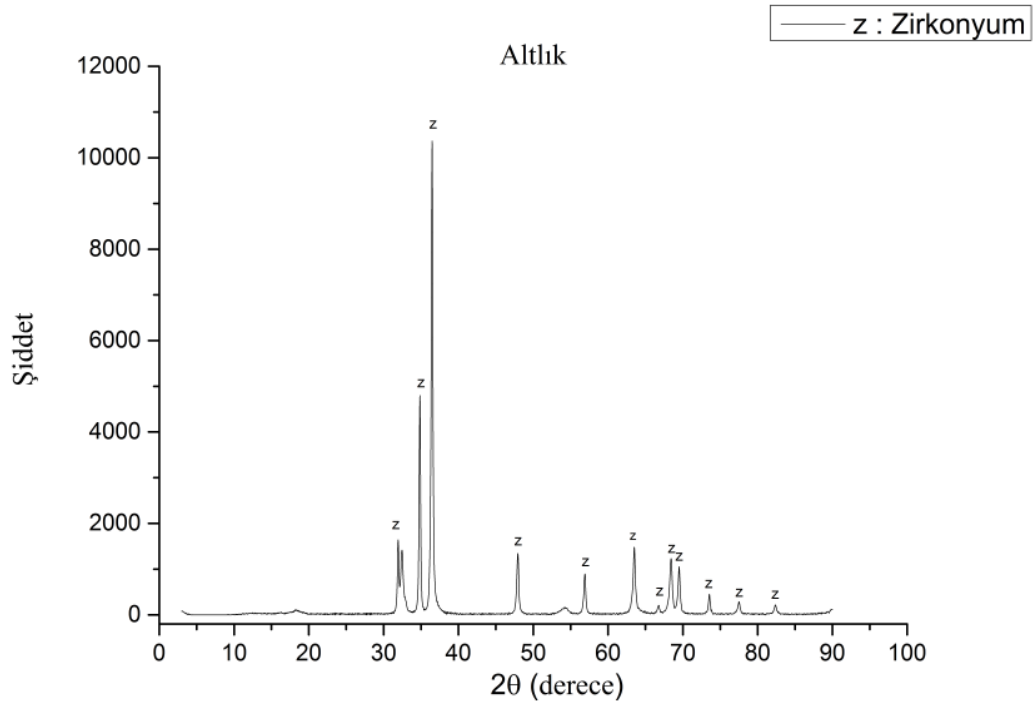
PEO kaplama işlemi başladığında numune yüzeyinde gaz çıkışı ve ark oluşumu gözlemlenmektedir. Ark oluşumunun doğası gereği kaplama kalınlığını eşit yapmaya çalışmaktadır. Başlangıçta tüm numune yüzeyinde küçük ve çok sayıda ark oluşum görülmektedir. Belli bir kalınlığa ulaştıktan sonra daha kolay kalınlık elde edilebilecek yerlerde ark toplanması görülmektedir. Süre ile beraber ark sayısında azalma olduğu ve boyutunun arttığı görülmektedir. Ark renkleri zamanla beyazdan turuncuya dönmektedir.

5.3 Kaplanmış ve Kaplanmamış Numunelerin Faz Analizi

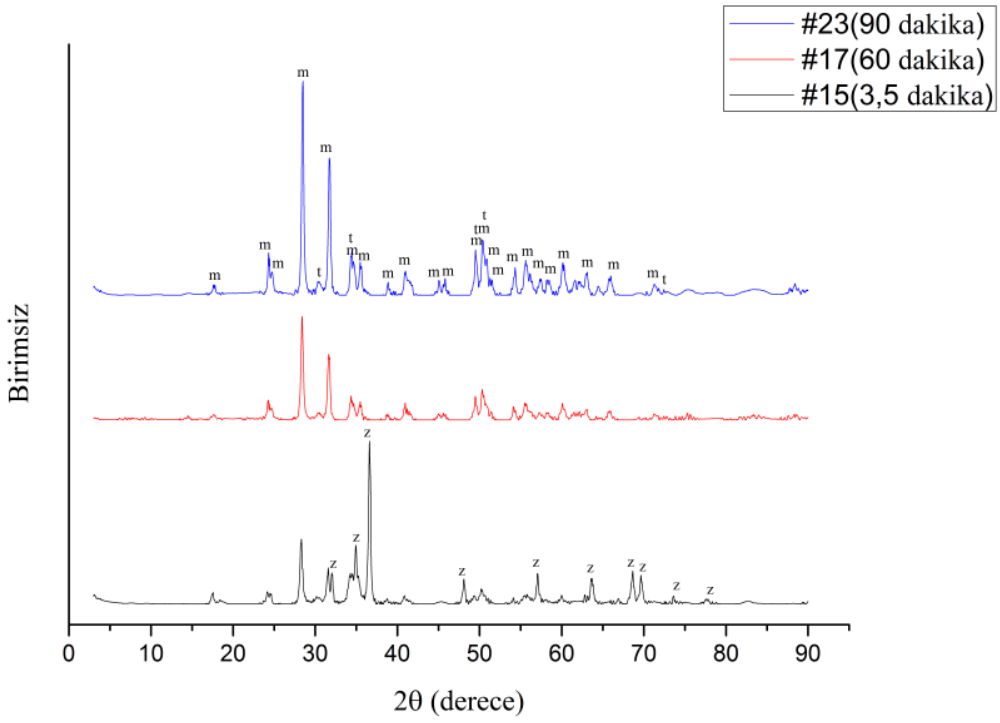
Altlık metalin yüzeyinde oluşturulan faz kompozisyonu, kaplamanın özelliklerini belirlemede en önemli etkenlerden biridir. X ışını kırınımı (XRD) cihazı ile sürenin faz analizi üzerindeki etkisi araştırıldı.

Şekil 5.4'de kaplanmamış numune yüzeyinden ve Şekil 5.5'de ise Plazma Elektrolitik Oksidasyon işlemi görmüş numunelerin yüzeyinden alınan XRD

sonuçları verilmiştir. Şekil 5.5 ‘e bakıldığında kaplanmış numunelerde m-ZrO_2 , t-ZrO_2 fazlarına rastlanıldığı görülüyor. Bunun yanında ise altlık piklerinede rastlandığı görüldü. Fakat sürenin artması ile beraber t-ZrO_2 faz miktarı artmış, altlıktan alınan sinyalin azaldığı görülmektedir. Tablo 5.2’de ise faz oranları detaylı bir şekilde verilmiştir.



Şekil 5.4 Saf zirkonyum XRD analizi grafiği.



Şekil 5.5 #15, #17 ve #23 numaralı PEO kaplamaların XRD analizleri.

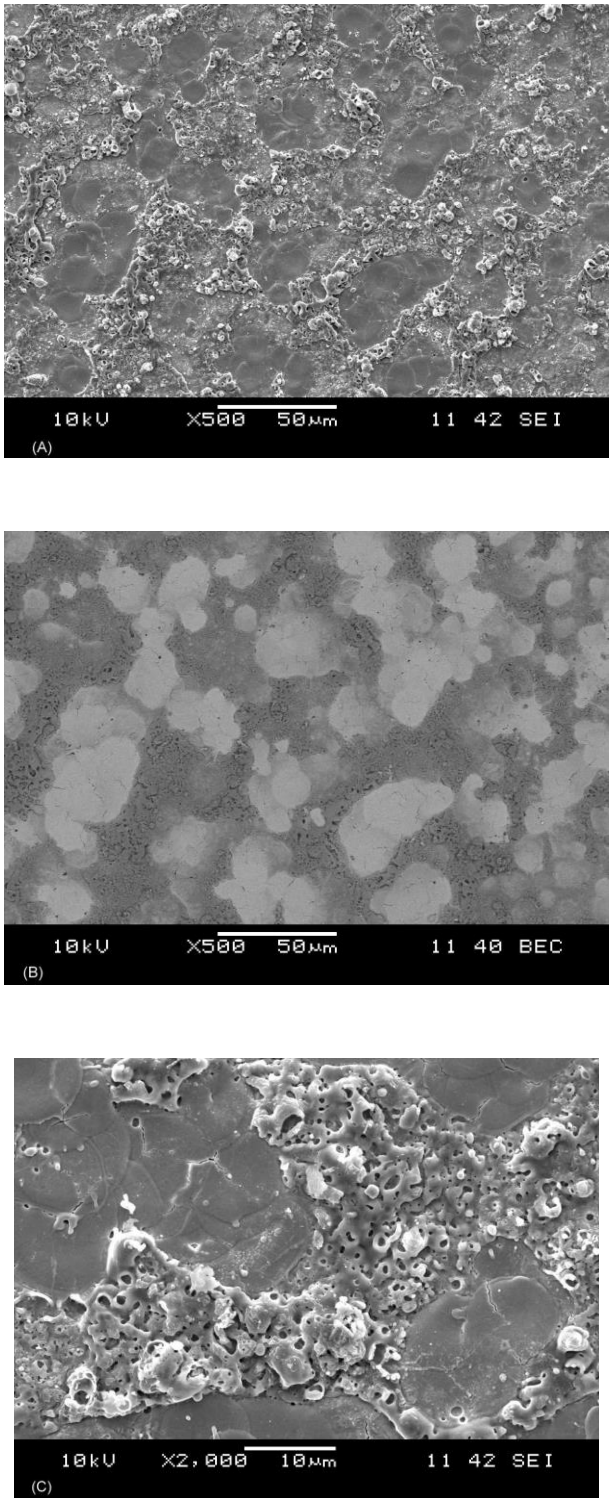
Tablo 5.2 Faz detay tablosu

		#15(3,5 dk)	#17(60 dk)	#23(90 dk)
PDF Kart No	Faz	% Oranı		
371484	m-ZrO_2	14,8	84,6	80,0
421164	t-ZrO_2	4,1	10,3	20,0
50665	Saf Zirkonyum(Hex.)	81,1	5,1	-

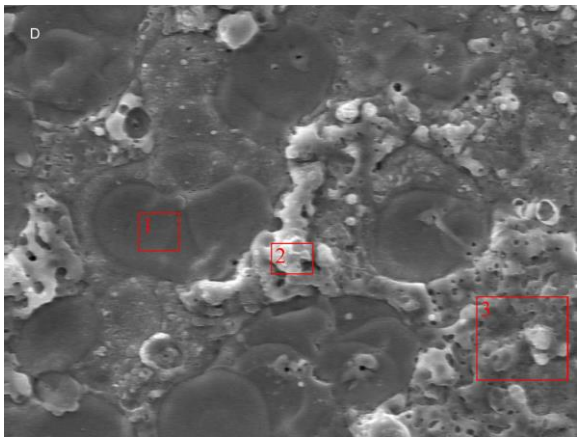
5.4 Kaplamaların Yüzey SEM Analizi

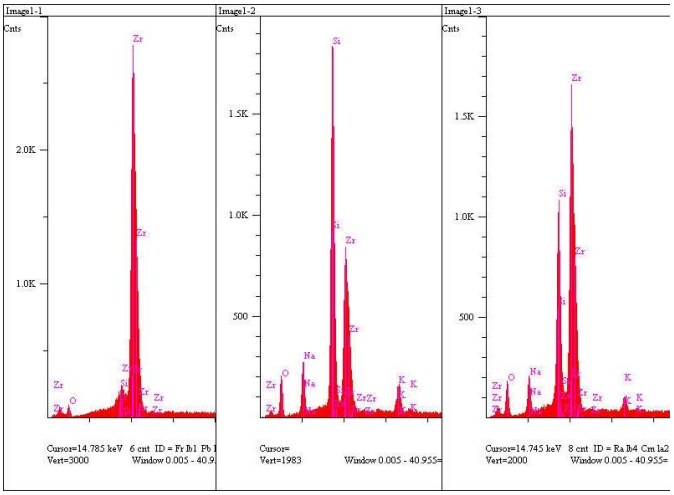
Proses süresinin değişiminin, yüzey morfolojisine etkisini incelemek için taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanıldı.

3.5 dakika işlem görmüş numunenin yüzey SEM görüntüleri Şekil 5.6'da A-D'de verilmiştir.



Şekil 5.6 Numune 15 kaplamaya ait yüzey SEM görüntüleri a)500X b)500XBEC c)2000X d) EDS oran görüntüsü



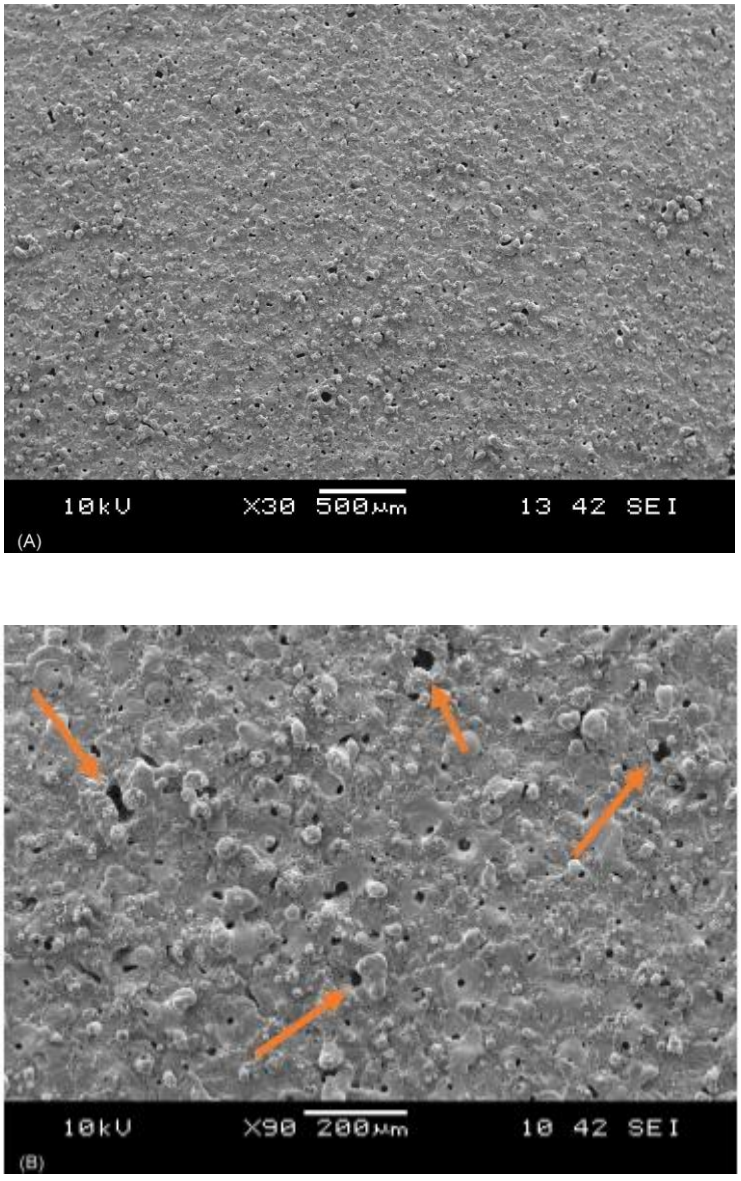


Şekil 5.6 Numune 15 kaplamaya ait yüzey SEM görüntüleri a)500X b)500XBEC c)2000X d) EDS oran görüntüsü (devamı)

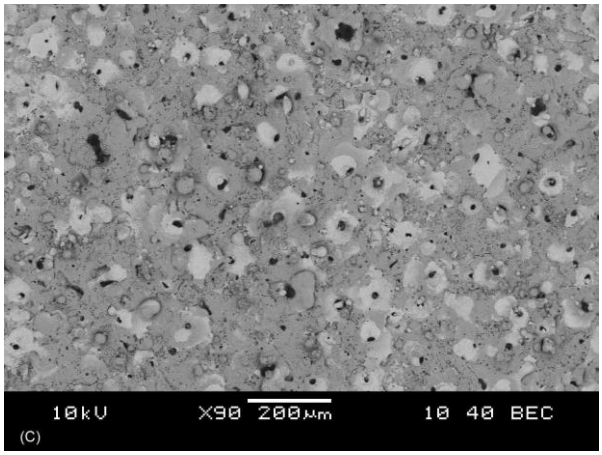
Şekil 5.6'de A' ya bakıldığında yüzeydeki kompozisyon farkı açıkça belli olmaktadır. Süngerimsi yapı ve tepeli sade bir yapının oluştuğu görüldü. Sade yapı sinterlenmiş seramik bir yapıya benzer ve gözeneksizdir. Süngerimsi yapı ise mikro ark kanallarının oluştuğu gözenekli bir yapıdır. Aynı yapıya Y.Cheng (2012) makalesinde de rastlanmaktadır. B'de ise A'nın BEC görüntüsü verilmiştir. BEC'de beyaz olan yerler atom ağırlığı daha yüksek olan elementi, koyu olan yerler ise atom ağırlığı daha düşük olan elementi gösterir. Beyaz olan yerler zirkonyumca fazla, koyu olan yerler ise silikatça fazladır. C'ye bakıldığında gözenek boyutlarının küçük olduğu ve diğer yapının etrafını sardığı görülmektedir.

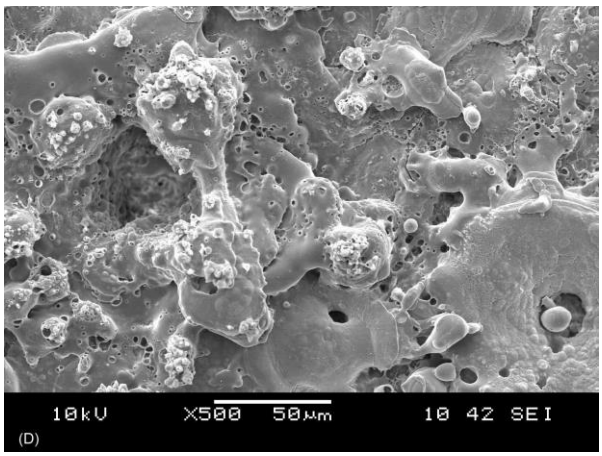
Şekil 5.6 D'de ise SEM sonuçlarını desteklemek amacıyla EDS analizlerinin sonuçları verildi. EDS sonucunda da görüleceği gibi 1 nolu yerde zirkonyum, 2 nolu yerde silikat fazlalığı göze çarpmaktadır. 3 nolu yerde ise zirkonyum ve silikat değerleri birbirine yakın olduğu görülmektedir.

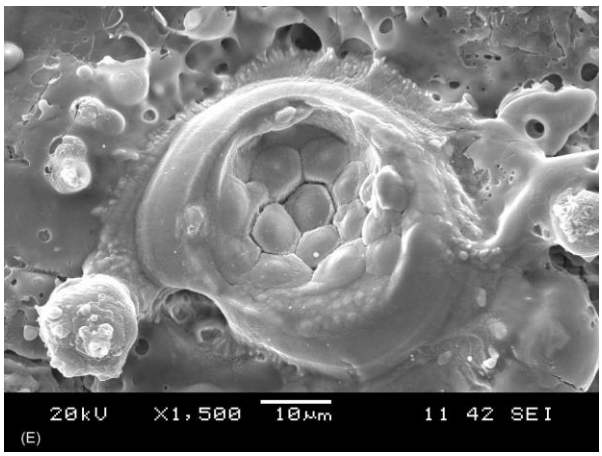
60 dakika işlem görmüş numunenin yüzey SEM görüntüleri Şekil 5.7'de A-G'de verilmişti.



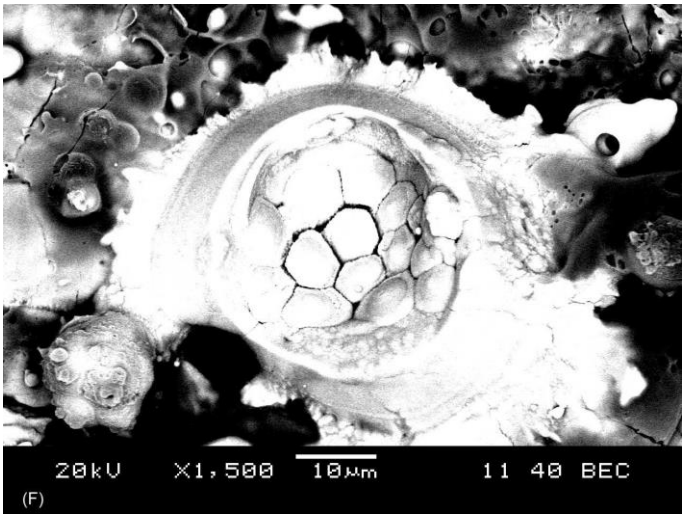
Şekil 5.7 Numune 17 kaplamaya ait yüzey SEM görüntüleri a)30X b)90X c)90XBEC d)500X e)1500X f)1500XBEC g)9000X h) EDS oran görüntüsü

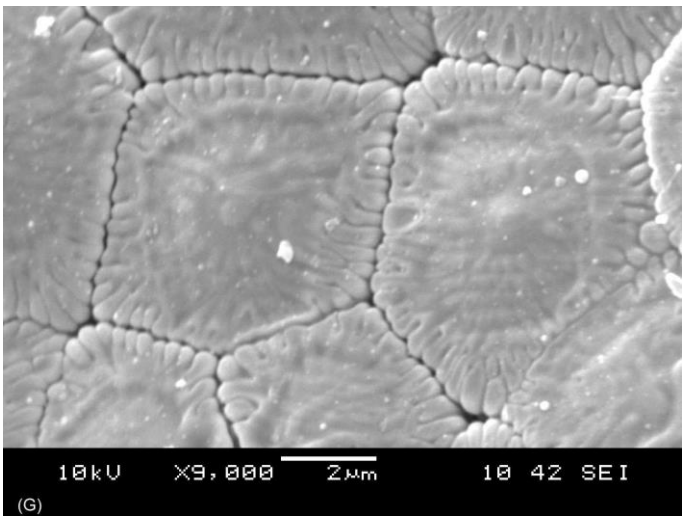


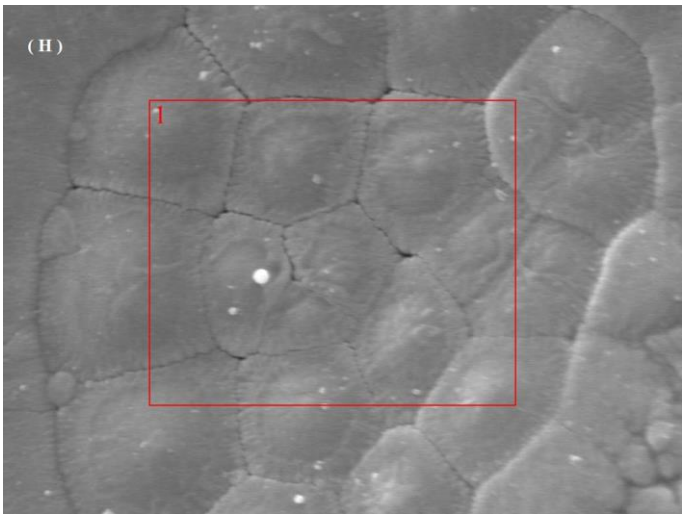




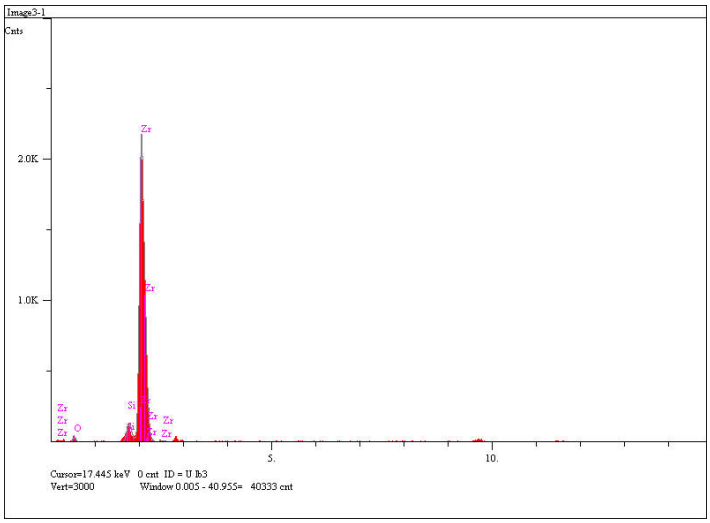
Şekil 5.7 Numune 17 kaplamaya ait yüzey SEM görüntüleri a)30X b)90X c)90XBEC d)500X e)1500X f)1500XBEC g)9000X h) EDS oran görüntüsü (devamı)







Şekil 5.7 Numune 17 kaplamaya ait yüzey SEM görüntüleri a)30X b)90X c)90XBEC d)500X e)1500X f)1500XBEC g)9000X h) EDS oran görüntüsü (devamı)



Şekil 5.7 Numune 17 kaplamaya ait yüzey SEM görüntüleri a)30X b)90X c)90XBEC d)500X e)1500X f)1500XBEC g)9000X h) EDS oran görüntüsü (devamı)

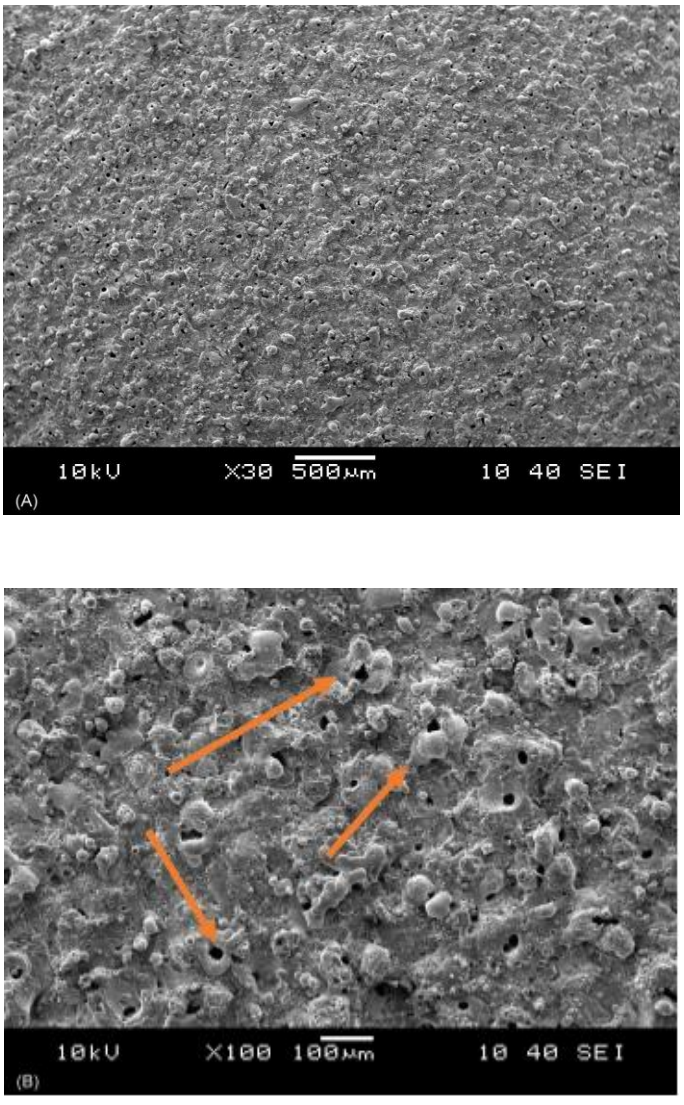
Şekil 5.7 A'da 30X büyütmede gözenekler rahatça görülmektedir. Gözenekler yüzeye homojen bir şekilde dağılmaktadır. Şekil 5.7 B'de 90X büyütmede gözeneklerinin büyüklüğünün artmaya başladığı ve gözenek kenarlarında küresel yapıların oluştuğu görülmektedir. Şekil 5.7 C'de 90X BEC' e bakıldığında kaplamada elektrolit miktarının arttığı görülmektedir. Sıcaklık ve basıncın etkisi ile gözenekleerde meydana gelen patlama ile gözenek etraflarına zirkonyumun dağıldığı görülmüştür. Şekil 5.7 D'de 500X büyütmede 3.5 dakika kaplama süresi ile karşılaştırıldığında gözenek boyutlarının arttığı görülmektedir. Şekil5.7E'de 1500X büyütmede zirkonyuma has kabuk şeklinin oluşmaya başladığı görülmektedir. Bu şekil tepeden kenarlara doğru tane yönelmesinden dolayı oluşmaktadır (Gencer, 2014). Şekil5.7 F'de 1500X BEC'e bakıldığında bu bölgenin zirkonyumca fazla olduğu görülmektedir.

Şekil 5.7 F ise zirkonyumca zengin bölgenin daha detaylı bir görüntüsüdür ve EDS analizi ile desteklenmiştir.

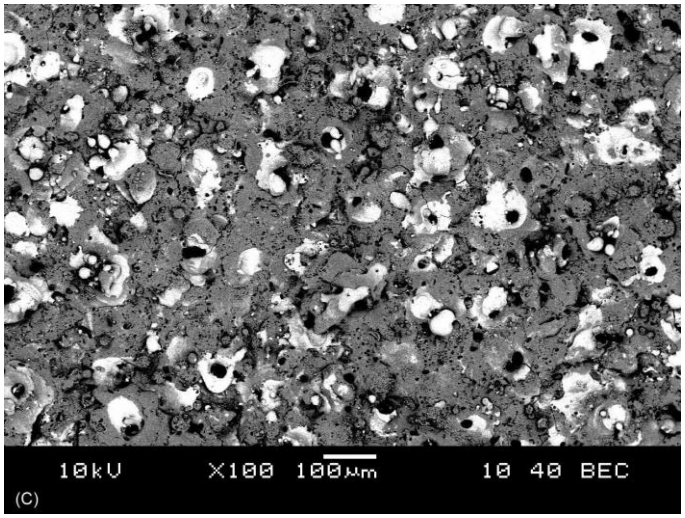
Şekil 5.7 F'de verilen yapı β'nın α'ya dönüşümü her zaman martenzitik yada beynitik bir yapıdır. Her β çekirdeği en fazla 12 α'ya dönüşebilir. Çekirdekleşme oranı, soğutma oranının (θ) fonksiyonudur. Yavaş soğutma oranları için (θ=15 s^{-1})

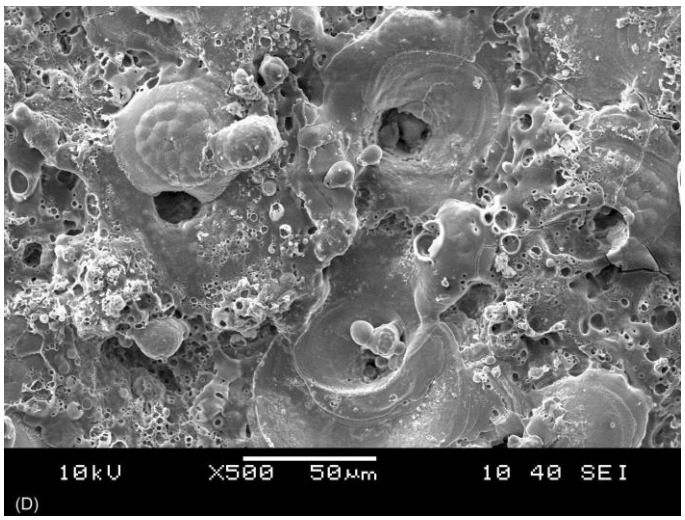
mikroyapı kristallografik oryantasyon ile aynı olan paralel çubukların birleşiminden ortaya çıkan koloniler tarafından karakterize edilmektedir.Her çubuk β çekirdiklerinin çevrelerinde görülen çekirdekleşmeden meydana gelir. Çubuğun genişliği β çekirdeğinin merkezine doğru genişler (Crepin, Bretheau ve Caldemaison, 1997).

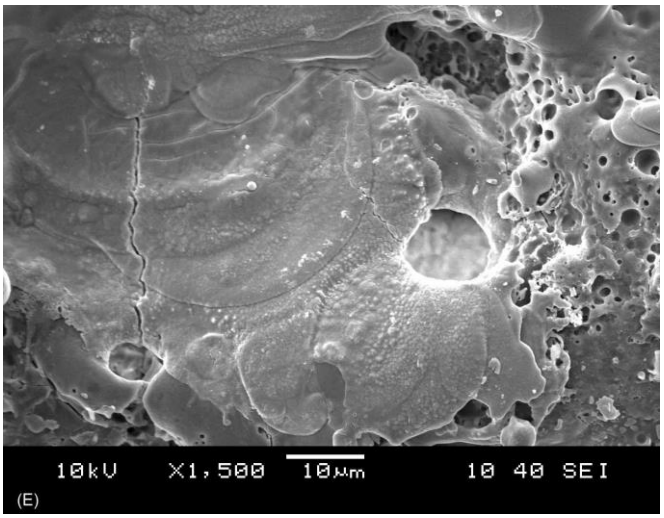
90 dakika işlem görmüş numunenin yüzey SEM görüntüleri Şekil 5.8'de A-E'de verilmiştir.



Şekil 5.8 Numune 23 kaplamaya ait yüzey SEM görüntüleri a)30X b)100X c)100XBEC d)500X e)1500X





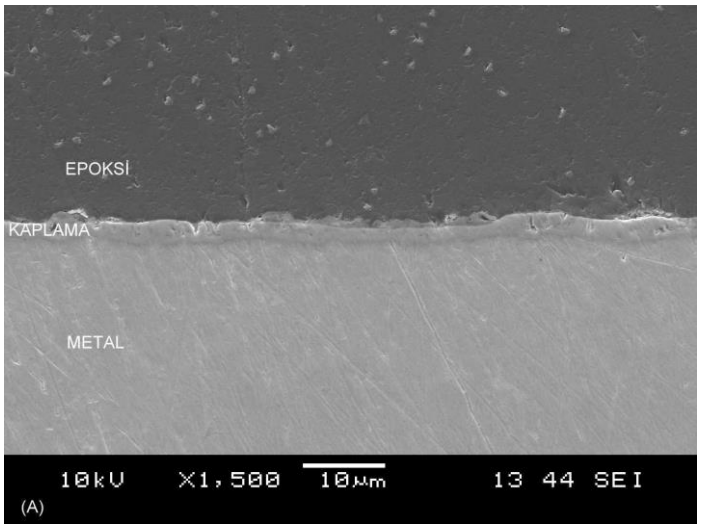


Şekil 5.8 Numune 23 kaplamaya ait yüzey SEM görüntüleri a)30X b)100X c)100XBEC d)500X e)1500X (devamı)

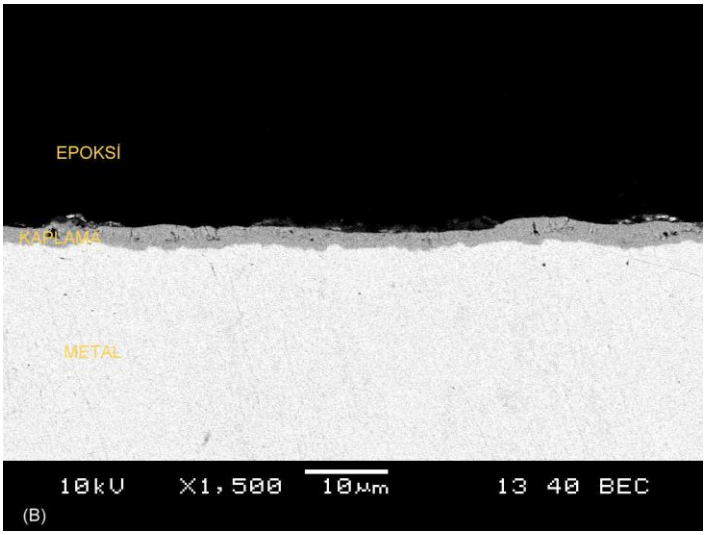
Şekil 5.8 A'da 30X büyütmede gözeneklerin arttığı rahatça görülmektedir. Süngerimsi yüzeyin daha da ortaya çıktığı görüldü. Şekil5.8 B'de 100X büyütmede gözeneklerinin etraflarındaki küresel yapının daha da arttığı görüldmektedir. Şekil 5.8 C'de 100X BEC' e bakıldığında kaplamada elektrolit miktarının arttığı görülmektedir. Şekil 5.8 D'de 500X büyütmede gözenek kenarlarında basınç ve sıcaklığın etkisi ile birikme gerçekleşmiş ve zirkonyuma has kalkan yapısının olduğu görülmektedir. Şekil 5.8 E' de 1500X büyütmede çatlakların oluşmaya başladığı görülmektedir.

5.5 Kaplanmış Numunelerin Kesit SEM Analizi

Kaplamanın kesit mikro yapı görüntüleri, altlık-kaplama ara yüzeyi, gözeneklilik, yüzey pürüzlülüğü hakkında bilgi verir.

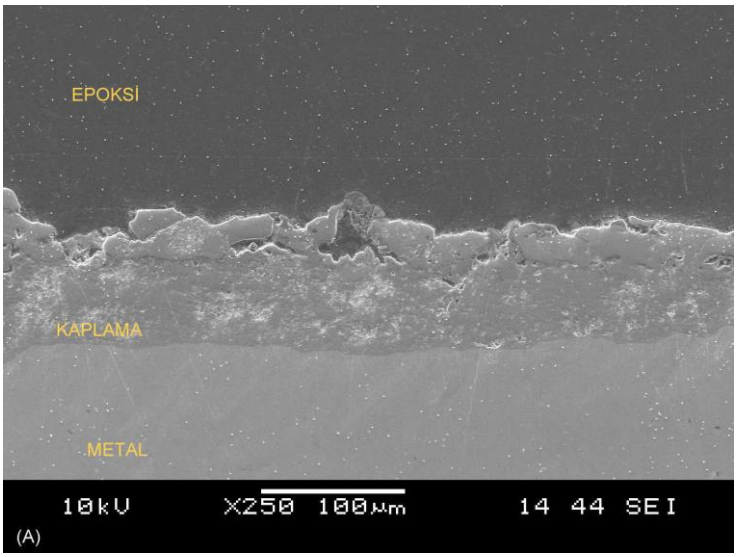


Şekil 5.9 Numune 15 kaplamaya ait kesit SEM görüntüleri a)1500X b)1500XBEC

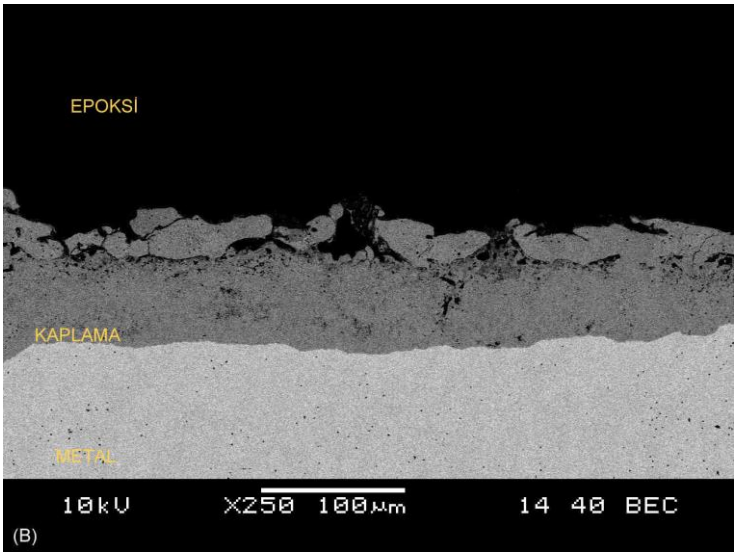


Şekil 5.9 Numune 15 kaplamaya ait kesit SEM görüntüleri a)1500X b)1500XBEC (devamı)

Numune 15'in kesit SEM görüntüleri Şekil5.9'da verilmiştir. Kaplama kalınlığı 3-4 µm arası değişmektedir. Altlık kaplama arasındaki ara yüzeyde çoğunlukla düz fakat yer yer dalgalanmalar olduğu, bunun yanında kaplamanın yoğun olduğu görülmektedir.

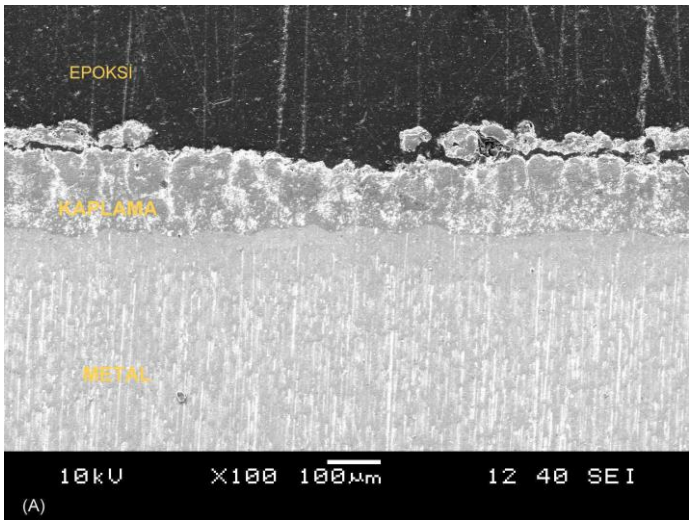


Şekil 5.10 Numune 17 kaplamaya ait kesit SEM görüntüleri a) 250X b) 250XBEC

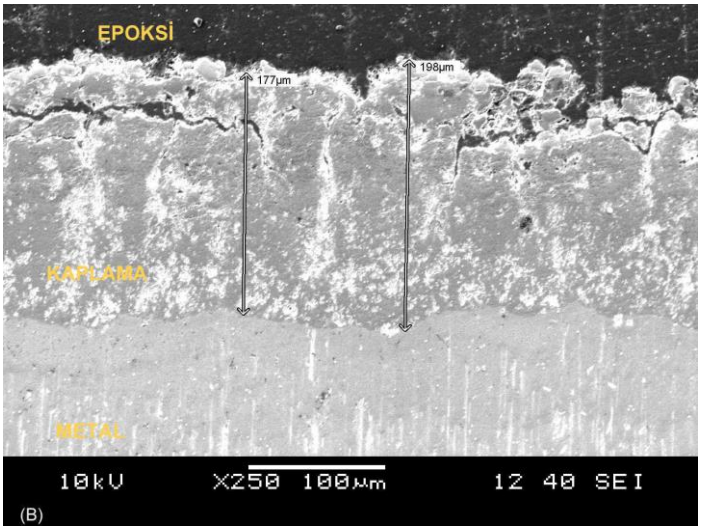


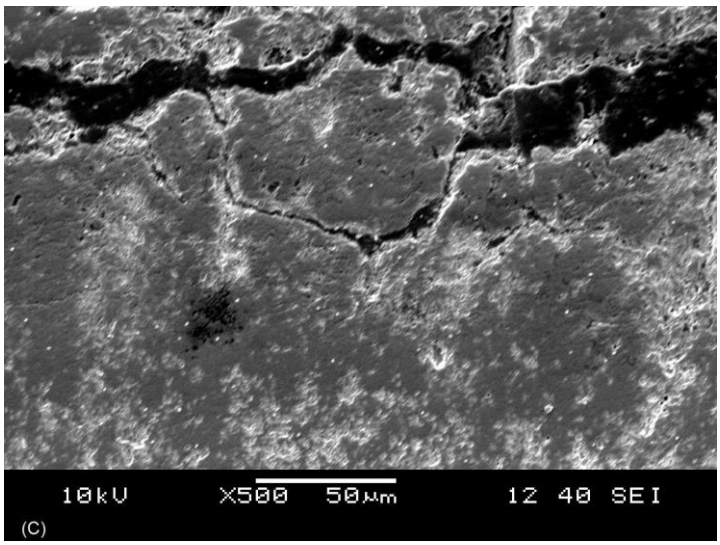
Şekil 5.10 Numune 17 kaplamaya ait kesit SEM görüntüleri a) 250X b) 250XBEC (devamı)

Numune 17'in kesit SEM görüntüleri Şekil5.10'da verilmiştir. Kaplama kalınlığı 100-120 µm arası değişmektedir. Altlık kaplama arasındaki ara yüzeyi iki bölgeye ayırılabilir. Birinci bölge yoğun alt bölge, ikinci bölge ise gözenekliliği fazla çatlaklar olan üst bölge. Alt bölgenin 0,2-0,5 µm 'luk kaplama bölgesi korozyondan korumak için ana görevi üstlenmiştir (Yan, 2010). Numune 15 ile karşılaştırıldığında üst bölgenin gevşek ve gözenekli olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 5.11 Numune 23 e ait kesit SEM görüntüleri a) 100X b) 250X c) 500X





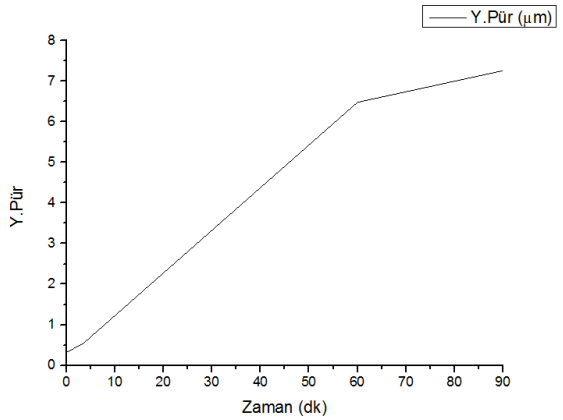
Şekil 5.11 Numune 23 e ait kesit SEM görüntüleri a) 100X b) 250X c) 500X (devamı)

Numune 23'ün kesit SEM görüntüleri Şekil 5.11'de verilmiştir. Numune 17 ile karşılaştırıldığında üst bölgenin daha ayrık bir durumda olduğu görülmektedir. Numune kalınlığı 177 µm ile 198 µm arasında değişmektedir. Gözenekliliğin artması ve çatlak oluşumunun ilerlemesi korozyon dayanımının düşeceğinin göstergesidir.

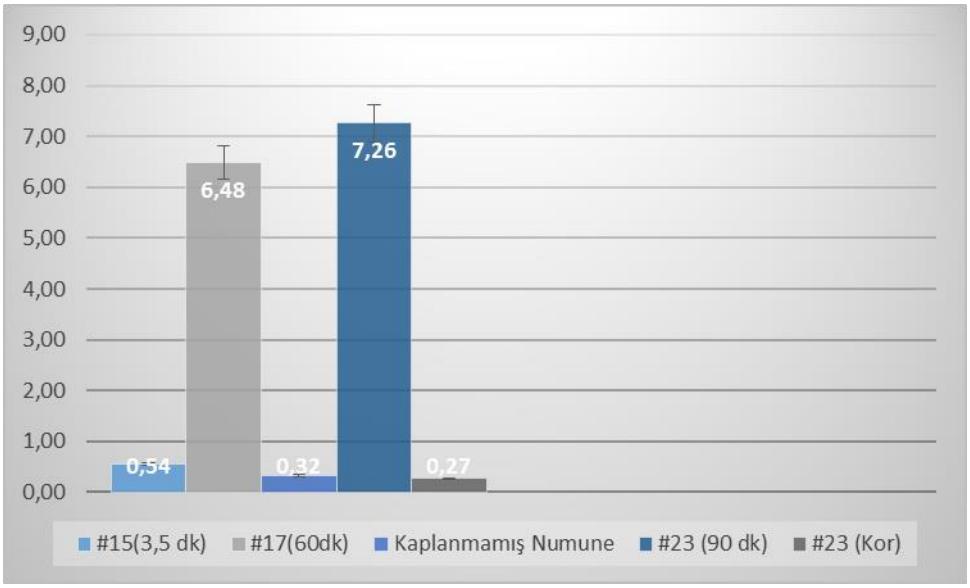
5.6 Numunelerin Yüzey Pürüzlülüğün Ölçülmesi

Şekil 5.12'de sürenin değişimine bağlı olarak kaplama öncesi ve kaplama sonrası yüzey pürüzlülüğü değişimi verildi. 1200 zımpara yapılmış PEO işlemi öncesi

ölçülen yüzey pürüzlülüğü 0,26 – 0,38 arası değişmektedir. Ancak kaplama sonrasında ise sürenin artması ile beraber yüzey pürüzlülüğünün arttığı görüldü. 3.5 dakika işleme tabi tutulduğunda 0.54 µm değerlerinde, 60 dakika işleme tabi tutulduğunda 6.48 µm değerlerinde, 90 dakika işleme tabi tutulduğunda ise 7.26 µm civarında yüzey pürüzlülüğüne sahip olduğu görüldü. Yüzey pürüzlülüğü değerleri ayrıntılı olarak Şekil 5.13' de verilmiştir. Şekil 5.12'de de görüleceği gibi 3.5 dakika ile 60 dakika arasında kaplamaların yüzey pürüzlülüğü değeri hızlı doğrusal bir şekilde artarken, 60 dakikadan sonra ise yüzey pürüzlülüğü değeri artım hızı yavaşlayarak doğrusal artmakta olduğu görülmektedir.



Şekil 5.12 Yüzey pürüzlülüğünün zamanla değişimi.



Şekil 5.13 Yüzey pürüzlülüğü detay grafiği.

5.7 Kaplama Sertlik Tayini

Farklı proses sürelerinde yapılan kaplamaların mekanik özelliklerine etkisini anlamak için kaplama kesitlerinde sertlik ölçümleri alındı. Sertlik, kaplama yoğunluğuna, gözenekliliğine bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Saf numunenin sertlik değeri yaklaşık 140 HV iken 60 dakika yapılan kaplamalarda ölçülen sertlik değerleri 341 ± 54,8 HV, 90 dakika yapılan kaplamalarda ölçülen sertlik değerleri 312,8 ± 40,313 HV arasında değişmektedir.

5.8 Elektrokimyasal Testler

Kaplamasız ve PEO kaplamalı numunelerin elektrokimyasal davranışları, üç elektrotlu korozyon sistemi kullanılarak 300 ml hacme sahip özel tasarım korozyon hücresinde (Şekil 5.14) oda sıcaklığında %3.5 NaCl çözeltisi içerisinde çevrimsel polarizasyon tekniği kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Referans elektrot olarak doymuş kalomel elektrot, karşı elektrot olarak platin çubuk kullanılmıştır. Korozyon deneyleri, Gamry Referance 600 marka potentiostat kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deneyler 2'şer kez tekrarlanarak doğrulaması yapılmıştır.



Şekil 5.14 Korozyon hücresi numune gösterimi.

Bu deney düzeneğinin tercih edilmesinin sebebi kaplama gerektirmeden, malzemelerin korozyon deneylerinin kolayca yapılabilmesidir. Bu sayede kalıplamadan doğabilecek sıkıntıların önüne geçilmiştir.

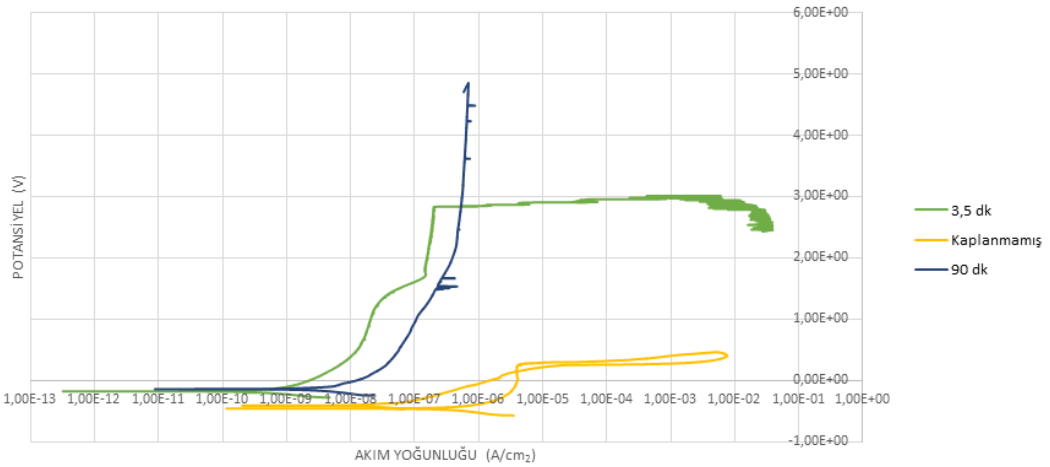
Çevrimsel polarizasyondan önce her çalışma elektrotu, açık devre potansiyelinin kararlı hale gelmesi için 30 dakika boyunca çözelti içerisinde bekletilmiştir. Potansiyel taraması, açık devre potansiyelinin -100 mV altından başlamak kaydıyla katodik yönden anodik yöne doğru 0,2 mV/sn hız ile gerçekleştirildi. Elde edilen eğrilerden Echem Analyst yazılımı yardımıyla ASTM G102 standartlarına uygun olarak yapılan tafel ekstrapolarizasyonu ile zirkonyum alaşımlarının kaplamasız ve PEO kaplamalı korozyon akım yoğunlukları(i_{korr}), potansiyel değeri(E_{korr}) değerleri hesaplanmıştır.

Çevrimsel polarizasyon eğrilerinde, anodik ve katotik kolların eğimlerinin doğrusal olduğu bölgeler belirlenmiş, yazılım sayesinde anodik(β_a) ve katotik(β_c) tafel sabiti ve korozyon akım yoğunluğu(i_{corr}) bulunmuştur. Korozyon akım yoğunluğu ve tafel sabitleri bilinen zirkonyumun polarizasyon direnci (R_p) Stern-Geary bağıntısı ile hesaplanmıştır.

Korozyon hızları ise ASTM G102 standardından alınan formül ile hesaplanmıştır. Burada K kullanılan birim sistemine göre farklı değerler alabilen sabit bir katsayıdır. Korozyon hızının hesaplanabilmesi için malzemenin eşdeğer ağırlığı da bilinmelidir. Zirkonyum için bu değer 22,86'dır.

$$\text{Korozyon Hızı} = K \times \dot{I}_{korr} \times EW \qquad (5.1)$$

Şekil 5.15' de zirkonyum numuneler ile yapılan deneylerden elde edilen çevrimsel polarizasyon eğrileri görülmektedir. Elektrokimyasal deney sonuçları verileri ise Tablo 5.3' de verilmiştir.

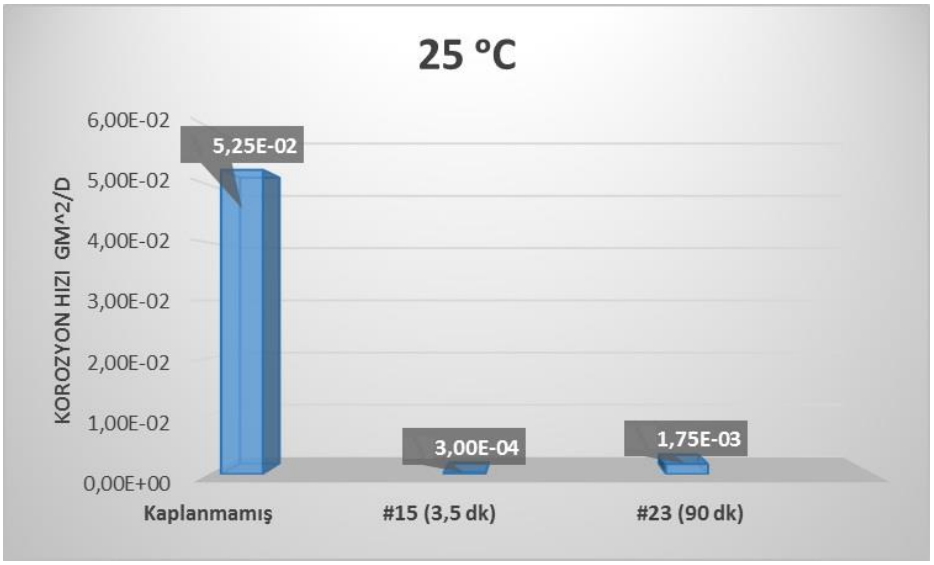


Şekil 5.15 Korozyon eğrilerinin karşılaştırılması

Tablo 5.3 Korozyon deney sonuçları

VERİLER	Zirkonyum		
	S.Zirkonyum	#15 (3,5 dk)	#23 (90 dk)
βa	0,1759	0,359	0,5955
Bc	0,2398	0,153	0,2597
E_{korr}(mV)	-461,00	-153,00	-144,00
I_{korr}(µa)	6,83E-01	1,47E-03	8,57E-03
Rp	0,00761	0,01221	0,05743
K.Hızı (gm^2/d)	5,25E-02	3,00E-04	1,75E-03

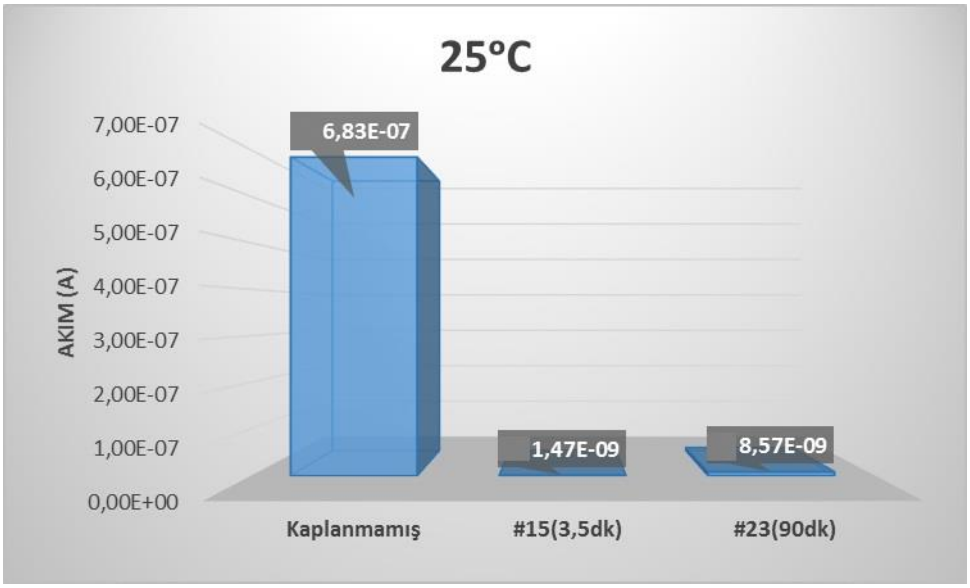
Çevrimsel polarizasyon eğrilerinden elde edilen PEO kaplamalı zirkonyum702'nin korozyon akım yoğunlukları kaplamasız numunelere göre 50-200 kat arasında azalma göstermektedir. Korozyon akım yoğunluğunun düşüşüyle, kaplamanın koruyucu özellik sağlayarak altlık malzemenin korozyona uğramasını önlediği gözlemlenmiştir. Kaplamalı zirkonyumun kaplamasız zirkonyuma göre, polarizasyon dirençlerinin daha yüksek ve korozyon hızlarının daha düşük olması, PEO tekniği ile elde edilen zirkonyum üzerindeki kaplamaların etkin bir koruma sağladığını kanıtlamıştır. Şekil 5.16 'da oda sıcaklığındaki korozyon hızları karşılaştırılması verilmiştir.



Şekil 5.16 25^{o}C 'de ki kaplanmamış ve PEO işlemi uygulanmış numunelerin korozyon hızları.

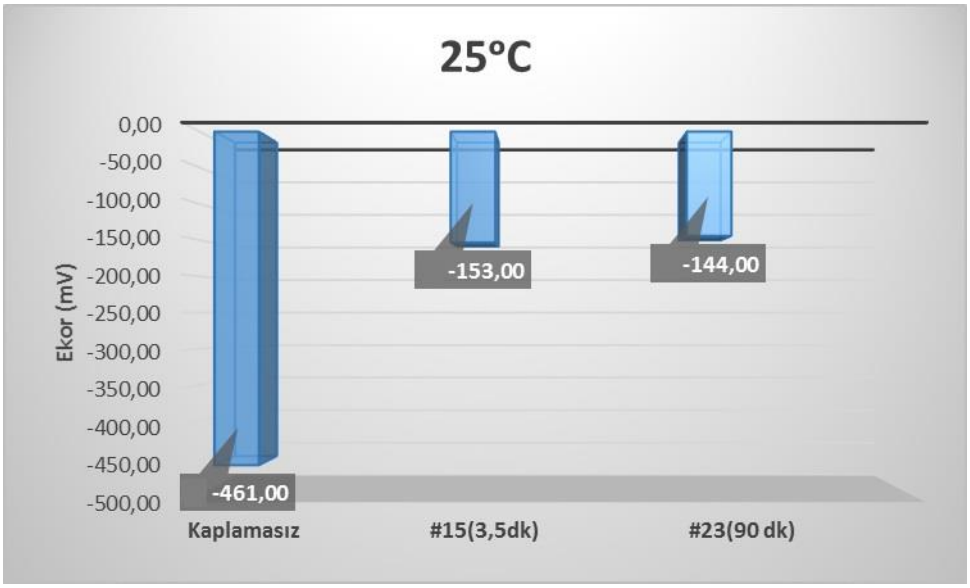
Kaplanmış zirkonyumun tafel eğrilerindeki anodik kolunun eğimindeki artış pasifleşme kabiliyetinin kaplamasız zirkonyuma göre daha iyi olduğunu göstermektedir.

Kaplamaların korozyon davranışları, kaplamanın üniform oluşuna, bileşimine, gözenekliliğine ve bunların boyutuna bağlı olarak değişiklik göstermektedir. SEM görüntülerinden elde dilen bilgilere göre 23 numaralı deney numunesinde süre ile beraber kalınlığın arttığı fakat kaplamanın üst bölgelerinde yoğunluğun azaldığı, gözenekliliğin arttığı gözlemlenmiş olup, bu durum korozyon hızlarına yansımıştır. Yüzey pürüzlülüğü daha fazla olan kaplamanın çözelti ile temas alanı arttığından korozyona uğrayan bölge sayısı artmıştır. Yüzey pürüzlülüğü yüksek malzemelerde yüzeyde görünen derin yarık ve yapısal süreksizler Cl^- iyonlarının kaplama içine nüfuz etmesini kolaylaştırmış ve korozyon direncini düşürmektedir. Şekil 5.17 'de kaplamasız ve kaplamalı numunelerin çektiği akım değerleri verilmiştir.



Şekil 5.17 Kaplamalı ve kaplamasız numunelerin çektiği akım değerleri.

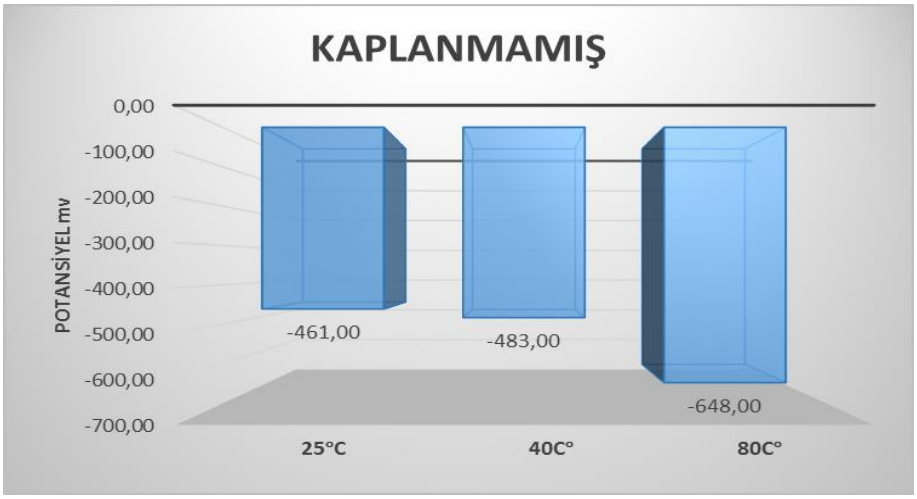
PEO kaplamaların ve kaplamasız numunelerin ulaştığı açık devre potansiyel değerleri ise Şekil 5.18'de verilmiştir.



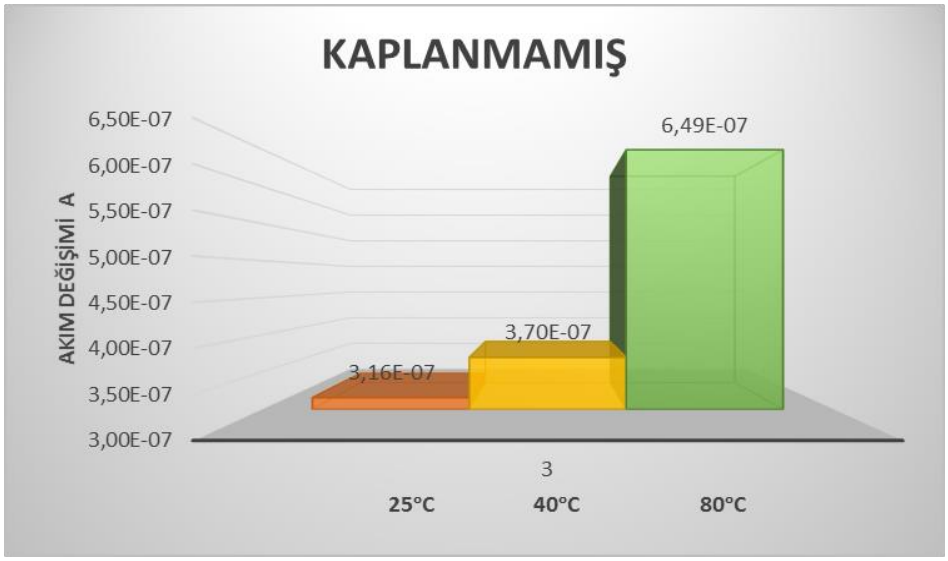
Şekil 5.18 Kaplamalı ve kaplamasız numunelerin ulaştığı Ekor değerleri.

Kaplanmış numunelerde sıcaklığın arttırılması ile çekilen akım değerlerinin ve potansiyel değerlerinin nasıl değiştiğini görmek için korozyon deneyleri 25°C, 40°C ve 80°C'de 2 şer kez tekrarlanılmıştır.

Saf zirkonyumun 25°C, 40°C ve 80°C'de Şekil5.19'de potansiyel değerleri giderek azalmıştır. Bu da Şekil 5.20 'da sıcaklık artışı ile çekilen akım değerinin artması ile malzemenin aktifleştiğini göstermektedir

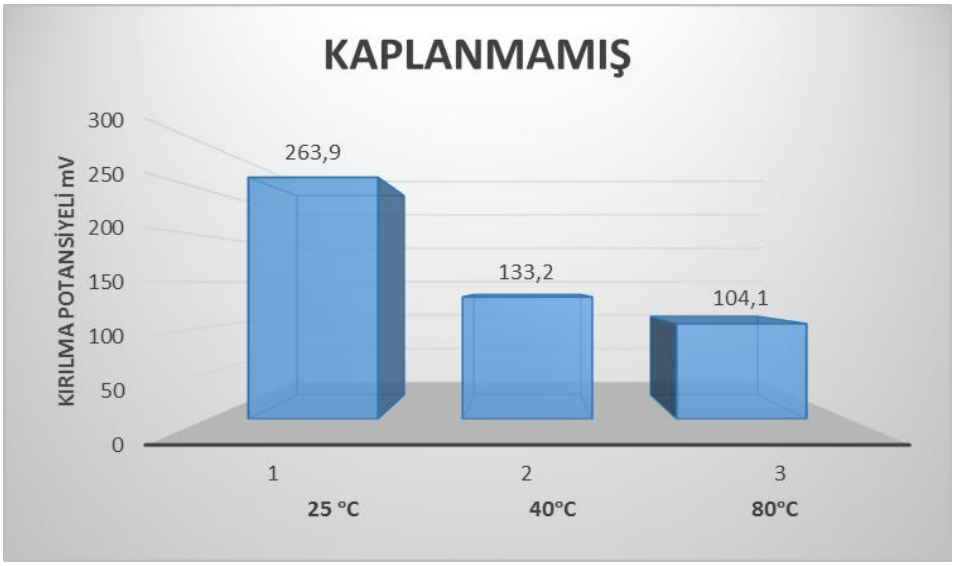


Şekil 5.19 Kaplanmamış numunenin sıcaklık artışı ile Ekor deeğerinin değişimi.



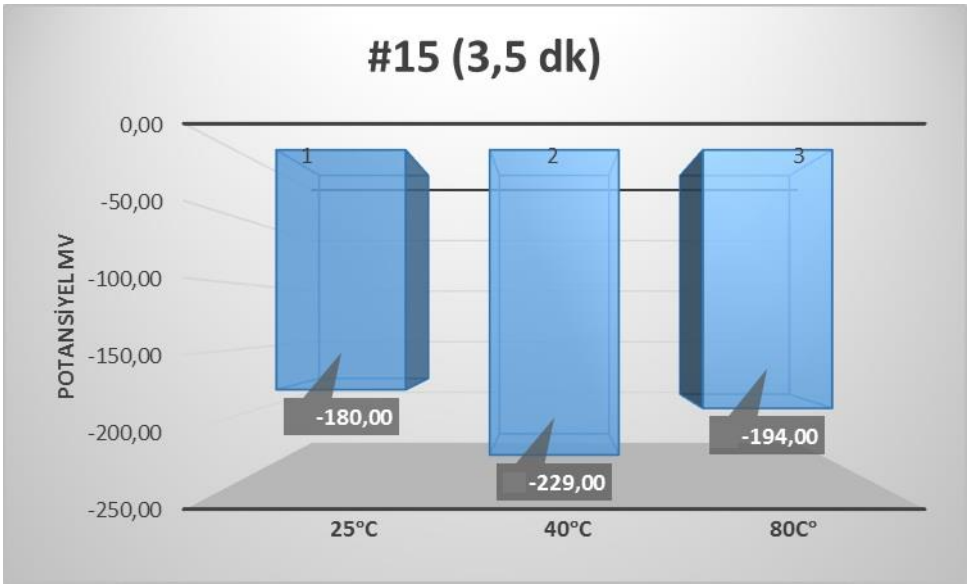
Şekil 5.20 Kaplanmamış numunenin sıcaklık artışı ile çekilen akım değeri.

Şekil 5.21'de ise sıcaklık artışı ile kırılma potansiyelin düştüğü görülmektedir.Bu noktanın önemi ise pasifleşme çizgisinin aktifleşmeye başladığı noktadır. Ne kadar geç aktifleşir ise malzeme o kadar dayanıklıdır.

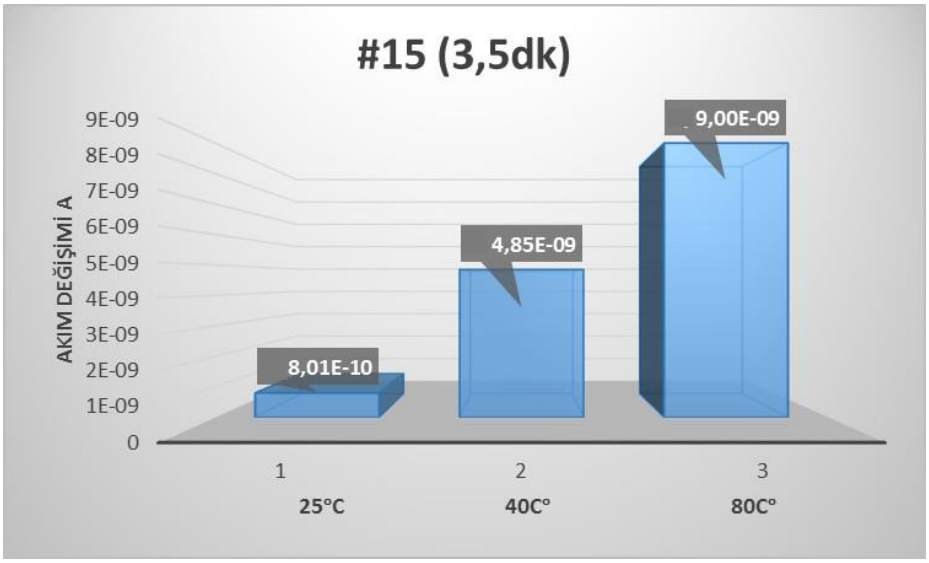


Şekil 5.21 Kaplanmamış numunenin kırılma potansiyeli değişimi.

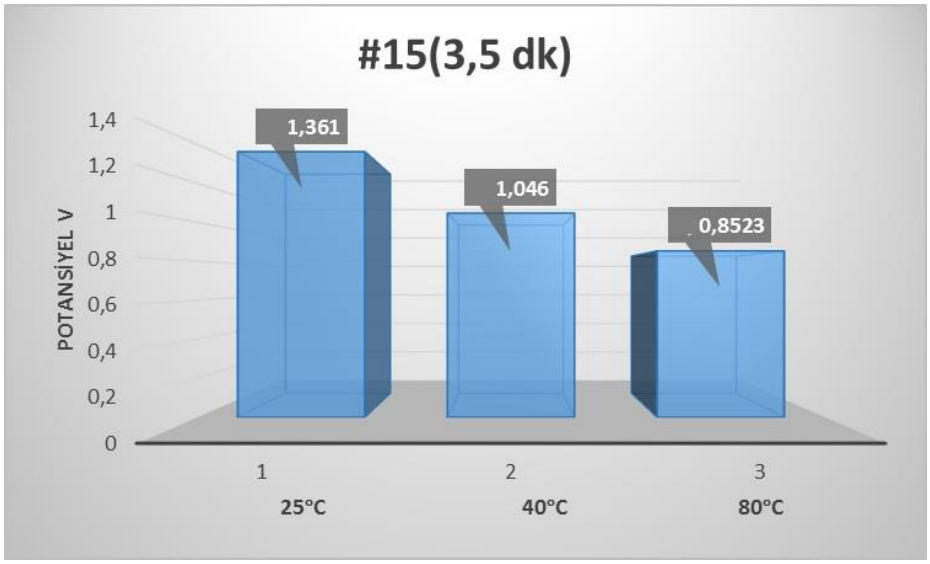
Şekil 5.22'de ise 3,5 dk PEO işlemine tabi tutulmuş saf zirkonyumun sıcaklık değişimi ile değişen açık devre potansiyel değerleri verilmiştir. Şekil 5.23'te ise 25°C, 40°C ve 80°C'de yapılan korozyon deneylerinin ne kadar akım çektiği verilmiştir. Çekilen akım değerlerinin giderek arttığı görülmektedir. Akım değerlerinin artması korozyon dayanınmının sıcaklık değerlerinin artması ile azaldığının göstermektedir. Bunun yanında ise Şekil 5.24'te sıcaklık artışı ile beraber kırılma potansiyellerinin değişimi verilmiştir. Kırılma potansiyelinin giderek azalması pasiflikten aktifliğe o kadar çabuk geçtiğinin göstergesidir.



Şekil 5.22 #15 (3,5dk) kaplanmış numunenin Ekor değerleri.

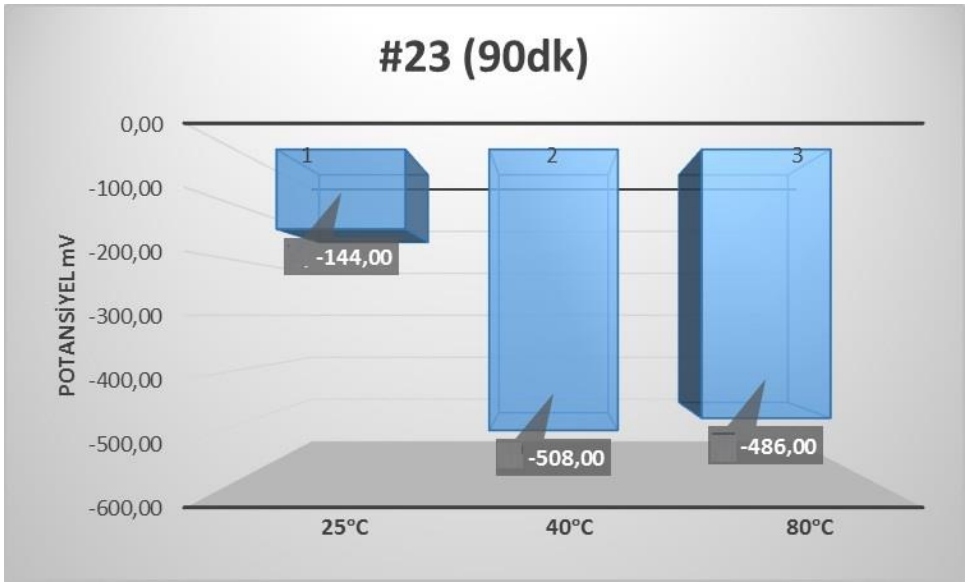


Şekil 5.23 #15 (3,5 dk) kaplamanın sıcaklık ile akım değişimi.

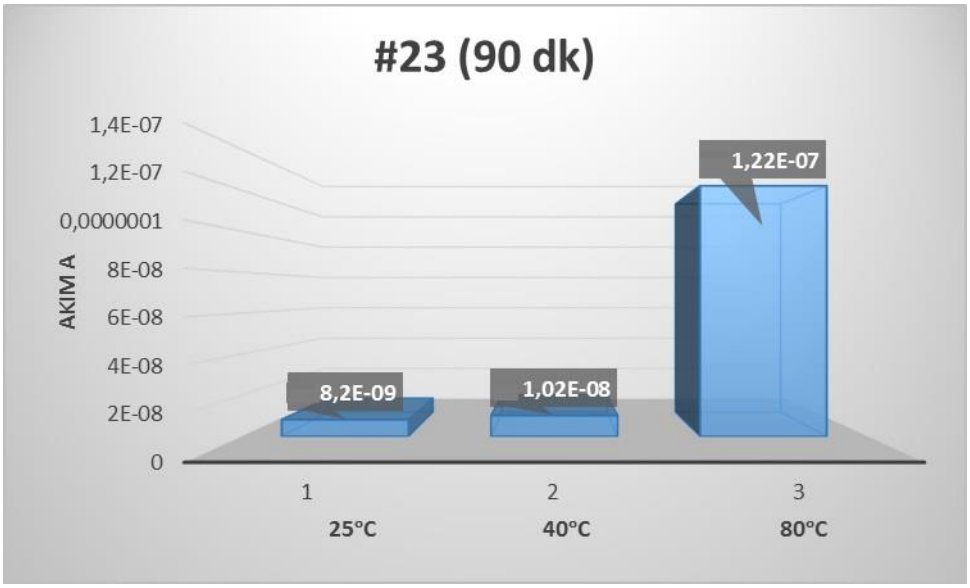


Şekil 5.24 #15 (3,5dk) kaplamaların kırılma potansiyelleri.

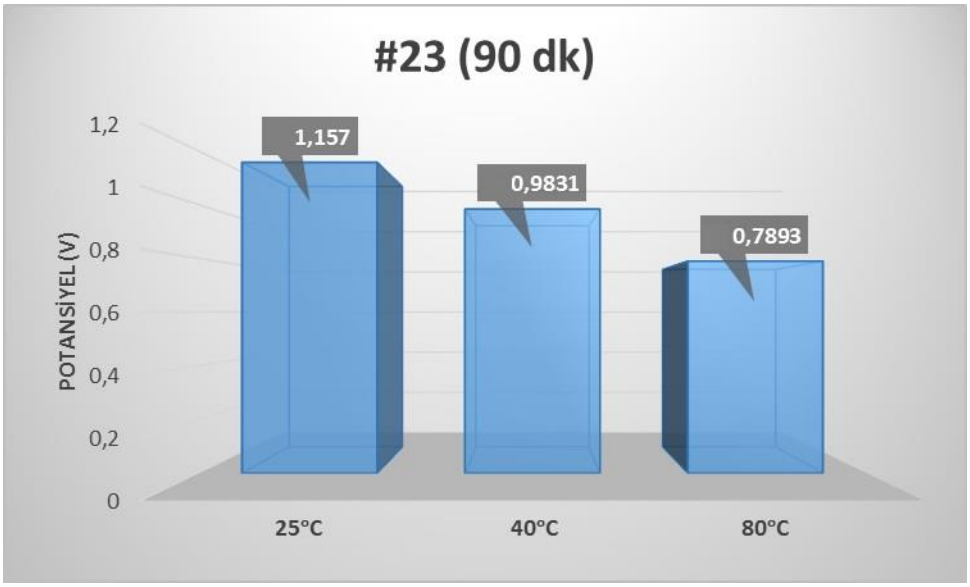
Şekil 5.25'de ise 90 dk PEO işlemine tabi tutulmuş saf zirkonyumun sıcaklık değişimi ile değişen açık devre potansiyel değerleri verilmiştir. Şekil 5.26' te ise 25°C, 40°C ve 80°C'de yapılan korozyon deneylerinin ne kadar akım çektiği verilmiştir. Çekilen akım değerlerinin giderek arttığı görülmektedir. Akım değerlerinin artması korozyon dayanınmının sıcaklık değerlerinin artması ile azaldığının göstermektedir.



Şekil 5.25 #23 (90dk) kaplamanın E_{kor} değerleri.

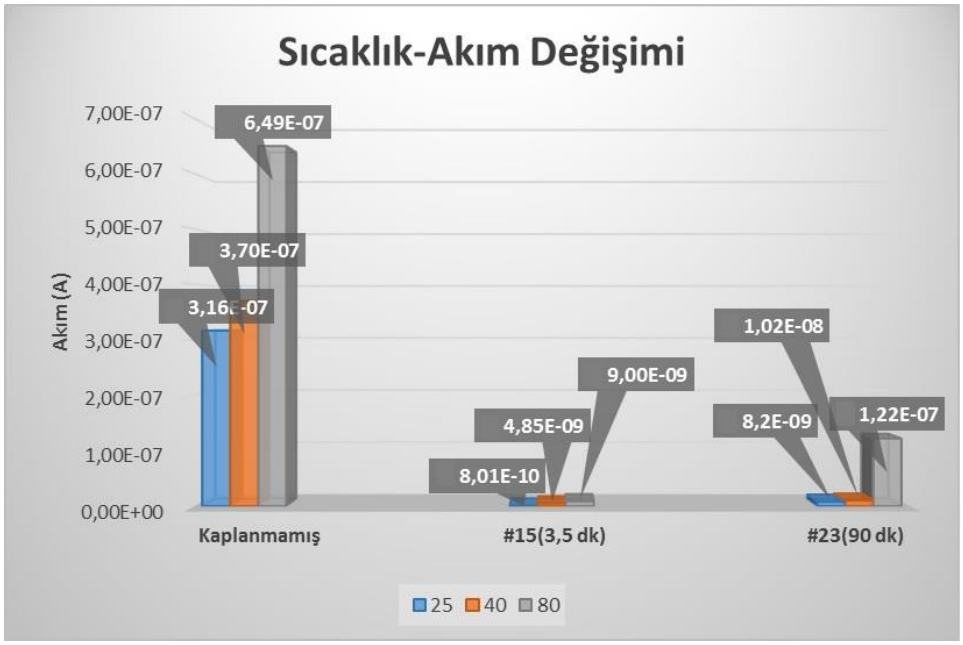


Şekil 5.26 #23 (90 dk) kaplamanın sıcaklık ile akım değişimi.

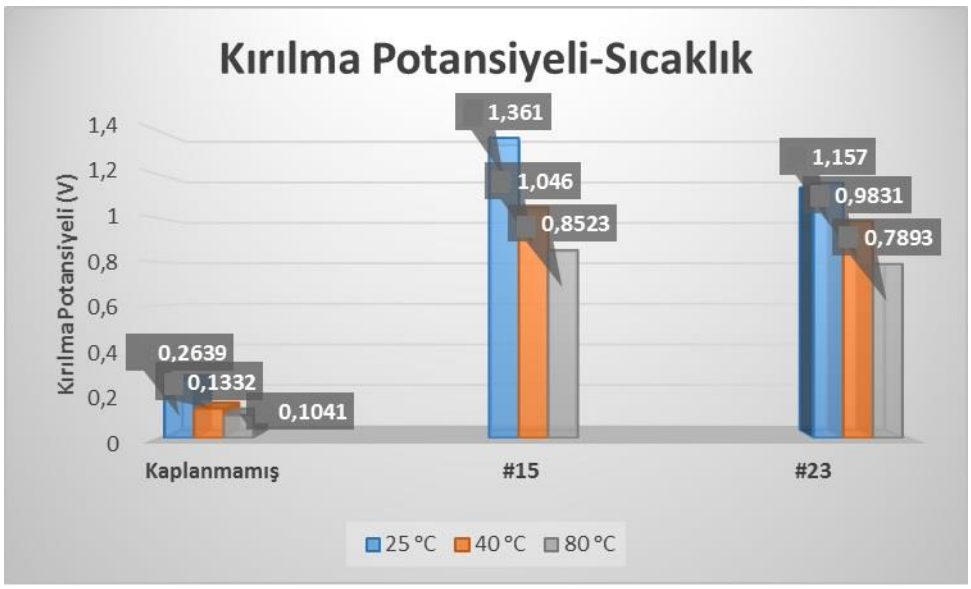


Şekil 5.27 #23 (90 dk) kaplamanın kırılma potansiyeli değerleri

Şekil 5.27'de sıcaklık değişimi ile kırılma potansiyeli değerlerinin giderek azaldığı görülmektedir. Şekil 5.28'de ise tüm numuneler için sıcaklık artışı ile çekilen akımın nasıl değiştiği verilmiştir. En az akımı #15 (3.5 dk) PEO kaplama işlemi görmüş olan numunenin çektiği anlaşılmaktadır.



Şekil 5.28 Sıcaklık-akım değişim grafiği.



Şekil 5.29 Kırılma potansiyeli –sıcaklık grafiği.

Şekil 5.28'de yapılan tüm deneyleri içeren akım – sıcaklık grafiği verilmiştir. En fazla akımı kaplanmamış numunenin çektiği görülmektedir. En az akımı ise 3,5 dk kaplanan numune çekmektedir. Sıcaklık artışı ile beraber giderek çekilen akım değerleri artmaktadır. 25°C'de çekilen en yüksek akım değeri kaplanmamış zirkonyum tarafından $3{,}16*10^{-07}$ A'dır. Kaplanmamış zirkonyum için 80°C'de çekilen akım 2 kat artmıştır.25°C'de çekilen en küçük akım değeri ise 3,5 dk

kaplama işlemi görmüş numune ve çektiği akım ise $8,01*10^{-10}$ A'dır. Sıcaklığın 80°C ye ulaşması ile beraber çekilen akım değeri $9,00*10^{-09}$ değerine ulaşmıştır. 90 dk kaplama işlemi görmüş numunede ise çekilen akım değerleri $8,2*10^{-09}$ ile $1,22*10^{-07}$ arasında değişmektedir. Kaplama kalınlığındaki artış çekilen akım değerini arttırdığı görülmektedir.

Şekil 5.29'da ise yapılan bütün deneylerin bir arada buluduğu kırılma potansiyeli – sıcaklık grafiği verilmiştir. Beklenildiği gibi kaplanmamış numunenin kırılma potansiyeli en düşüktür(0,2636 V). Sıcaklık artışı ile beraber daha da düşmektedir (0,1041 V). 3,5 dk kaplanmış numunede ise en yüksek ve en düşük kırılma potansiyeli değerleri ise sırasıyla 1,361V ve 0,8523V'tur.

BÖLÜM ALTI
SONUÇLAR

Çalışmanın genel sonuçlarını maddeler halinde şu şekilde ortaya koymak mümkündür.

3,5 dk kaplama yapılıp, kalınlık 5µm, 90 dk kaplama yapılıp, kalınlık yaklaşık 200 µm elde edilmiştir.

Kaplama süresinin artışı ile beraber kaplama kalınlığındaki artışa bağlı olarak yüzey pürüzlülüğünün 60 dakikaya kadar doğrusal artış gösterdiği, 60 dakika sonraki proses sürelerinde ise pürüzlülük değerlerindeki artışın azaldığı görülmektedir.

60 dakikaya kadar m-ZrO_2 oranı artmış. 60 dakikadan sonra ise m-ZrO_2 oranı azalmış ve t-ZrO_2 oranı artmıştır.

Kesitten yapılan incelemelerde 3,5 dakika işleme tabi tutulan numunenin kaplaması hafif dalgalı olmakla beraber gözeneksiz ve yoğun olduğu görülmektedir.

Kesitten yapılan incelemelerde 90 dakika işleme tabi tutulan numunenin kaplamasının üst kısmı gözenekli ve yer yer süreksiz olduğu görülmektedir.

Korozyon deneyi sonucunda 3,5 dakika işleme tabi tutulan numunenin daha iyi olduğu görülmektedir.

Tablo 2.1'deki makaleler göz önünde bulunarak anotlama makalesinde çıkılan voltaj değerinin yaklaşık 4.5 katına çıkılmıştır. Kalın kaplamalar elde edilmiştir ve yüzey pürüzlülüğü değeri artmıştır.

Termal oksidasyon makalesi ile karşılaştırıldığında işlem sonucunda yaklaşık 14 µm kalınlık elde edilmiş iken bu çalışmada yaklaşık 200 µm kalınlık elde edilmiştir.

Sol-jel işlemi PEO kadar kısa sürede yapılabilecek bir işlem değildir. Ön hazırlık aşaması işlem süresinde büyük bir yer kaplamaktadır. Oysaki PEO'da banyonun hazırlanması sadece birkaç dakika ile sınırlıdır. Tablo 2.1 'de verilen değerler ile bu çalışmadaki değerler karşılaştırıldığında 700°C ve 400°C'de yapılan işlem sonuçlarında i_{kor} değerleri daha iyidir. Daha az akım çekmiştir. Fakat 200°C'de yapılan çalışma daha fazla akım çekmiştir ve daha dayanıksızdır.

İyon implantasyon işlemi ön hazırlık işlemi PEO'ya göre çok uzundur ve pahalı bir teknolijidir. Yapılan çalışmada bütün sıcaklıklarda (100°C, 220°C ve 250°C) çok daha fazla akım çekmektedir.

CVD ile karılaştırıldığında PEO teknoloji ile yaklaşık 20 kat daha fazla kalınlık elde edilmiştir.

KAYNAKLAR

Bergmann, C.P. ve Vicenzi, J. (2011). Protection against erosive wear using thermal sprayed cermet. *A review, protection against erosive wear using thermal sprayed cermet.* Berlin: Springer.

Bhatia, A. (1999). *Thermal spraying technology and applications*. Washington: U.S. Army Corps of Engineers.

Blawert, C., Dietzel, W., Ghali, E. ve Song, G. (2006). Anodizing treatments for magnesium alloys and their effect on corrosion resistance. *Advanced Engineering Materials, 8,* 511-533.

Chen, Y. (2010). *Plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings on a zirconium alloy for ımproved wear and corrosion resistance*. Doktora Tezi, Windsor Üniversitesi Canada.

Cheng, Y. ve Fan, W.U. (2012). Plasma electrolytic oxidation of zircaloy-4 alloy with DC regime and properties of coatings. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 22,* 1638-1646.

Cheng, Y., Matykına, E., Skeldon, P. ve Thompson, G. (2011). Characterization of plasma electrolytic oxidation coatings on zircaloy-4 formed in different electrolytes with AC current regime. *Electrochimica Acta, 56,* 8467-8476.

Cox, B. (1961). The oxidation and corrosion of zirconium and its alloy. *Journal. Electrochemical Society, 108,* 24-30.

Crepin, J., Bretheau, T. ve Caldemaison, D. (1997), Microstructural study of β treated grade 702 zirconium. Scanning electron microscopy and transmission electron microscopy, complementarity of two observational scales. *Journal of Materials Science, 32,* 4841-4846.

Curran, J.A. (2005). *Thermal and mechanical properties of plasma electrolytic oxide coatings.* Doktora Tezi, Cambridge Üniversitesi, Peterhouse.

Davis, J. R. (2004). Introduction to thermal spray processing. *Handbook of thermal spray technology,* Ohio, USA.

Ding, Y. ve Northwood, D.O. (1992*).* SEM examination of the oxide-metal interface formed during the aqueous corrosion ofa Zr-2,5 wt% Nb alloy. *Journal of Materials Science*, *27,* 1045-1052.

Dobbins, T.A., Knight, R. ve Mayo, M.J. (2001). HVOF thermal spray deposited Y_2O_3-stabilized ZrO_2 coatings for thermal barrier applications. *Journal of Thermal Spray Technology*, *12* (2), 214-225.

Dorfman, M.R. (2012). 19 - Thermal spray coatings, *in handbook of environmental degradation of materials (2nd Edition)*. Oxford: William Andrew Publishing.

Fanya, J. ve Honghui, T. (2006). Structure and microwave-absorbing properties of Fe-particle containing alumina prepared by micro-arc oxidation. *Surface and Coating Technology*, *201*, 292-295.

Gençer G.M. (2010). *Plazma daldırma iyon implantasyon yöntemi ile demir dışı metallerin nitrürlenmesi*. Yüksek Lisans Tezi Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir.

Gencer, Y., Tarakci, M., Cengiz, S. ve Gunduz, K.O. (2012). The effect of sodium silicate concentration on the properties of the coating formed on pure zirconium by microarc oxidation coating technique. *Advanced Materials Research 445* 637-642.

Gnedenkov, S.V. ve Khrisanfovaa, O.A. (2001). Composition and adhesion of protective coatings on aluminum. *Surface and Coatings Technology*, *145*, 146-151.

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

Günyüz, M. (2007). *Titanyum ve alaşımlarının mikro ark yöntemiyle kaplanması*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.

Harasek, S., Wazenboeck, H.D., Basnar, B., Smoliner, J., Brenner, J., Stoeri, H. ve diğer. (2002), Metal-organic chemical vapor deposition and nanoscale characterization of zirconium oxide thin films. *Thin Solid Films, 414* (2002), 199–204.

Hard face for soft alloys, (2009). 2 Nisan 2009, http://machinedesign.com/article/hard face-for-soft-alloys-0111.

Hibbard, J., (2007). Government mandates force rethinking of automotive parts finishing processes:Micro-arc oxidation technology figures prominently in future applications. *Metal Finishing, 105*, 50-54.

Hong, H.S., Yun, Y. ve Lee, K.S. (2005), Corrosion characteristics of zirconium alloy with a high temperature pre-formed oxide film. *Journal of Alloys and Compounds, 388*, 279–283.

İpekoğlu, B. (1988). Production of zirkon silicate concentrates from Turkish beach sands. *Aufberertungs-Technic, 7/*88 (29). 403-407.

Klein, C.L. (1996). *Handbook of nanophase materials.* Marcel Dekker.

Leyens, C. ve Peters, M. (2003). *Titanium and titanium alloys*. Germany: Wiley-Vch.

Mittal, C.K. (1995). Transactions of the metal finishers association. *Metal Finishing, 91* (4), 227.

Northwood, D.O. ve Kosasih, U. (1982). Corrosion and hydriding behavior of Zr-2.5Nb wt. pct Nb alloy nuclear reactor pressure tubing. *Journal Materials for Energy Systems, 4* (1), 3-15.

Padmaja, J. ve Anjaneyulu, C. (2013). Anodic oxide films of Zr-4 in 0.1M ammonium oxalateby AFM studies. *Archives of Applied Science Research, 5* (5), 1-7.

Parfeno, B.G., Gerasimov, V.V. ve Venediktova G.I. (1969). *Corrosion of zirconium and zirconium alloys*. IPST Press Wiener Bindery Ltd., Jerusalem.

Peng, D.Q., Bai, X.D., Pan, F., Sun, H. ve Chen, B.S. (2006). Influence of titanium ions implantation on corrosion behavior of zirconium in 1 M H_2SO_4. *Applied Surface Science*, *252*, 2196–2203.

Petrosyants, A.A., Malyshev, V.N., Fyedorov, V.A. ve Markov, G.A. (1984). Wear kinetics of coatings made by microarcing oxidation. *Journal of Friction and Wear, 5* (2), 350

Rezaee, S., Rashed, R. ve Golozar, M.A. (2013). Electrochemical and oxidation behavior of yttria stabilized zirconia coating on zircaloy-4 synthesized via sol-gel process. *International Journal of Corrosion, 2013*, 1-8.

Sandhyarani, M., Rameshbabu, N., Venkateswarlu, K., Sreekanth, D. ve Subrahmanyam, C. (2013). Surface morphology, corrosion resistance andin vitro bioactivity of P containing ZrO_2 films formed on Zr by plasma electrolytic oxidation. *Journal of Alloys and Compounds, 553*, 324-332.

Sandvik, C. (2008). *Metal cutting techcinal guide*, Milling, 5-65, 154-178, Sweden,.

Snizhko, L.O. ve Matthews, A. (2004). Anodic processes in plasma electrolytic oxidation of aluminium in alkaline solutions. *Electrochimica Acta, 49*, 2085-2095.

Wang, S. (2010). Microstructure and wear resistance of micro-arc oxidized ceramic coatings on Zr-4 alloy in different electrolyte systems. *Rare Metal Materials and Engineering, 39* (4), 739-742.

Wu, C.T. ve Lu, F.H. (2002). Corrosion resistance of $BaTiO_3$ films prepared by plasma electrolytic oxidation. *Surface & Coatings Technology, 166,* 31–36.

Xin, S. ve Song, L. (2006). Composition and mechanical properties of hard ceramiccoating containing α-Al_2O_3 produced by microarc oxidation on Ti–6Al–4V alloy. *Materials Chemistry and Physics*, *97*,132–136.

Xue, W., Deng, Z., Lai, Y. ve Chen R. (1998). Analysis of phase distribution for ceramic coatings formed by microarc oxidation on aluminum alloy. *Journal of American Ceramic Society, 81,* 1365–1368.

Xue, W., Zhu, Q., Jin, Q. ve Hua, M. (2010). Characterization of ceramic coatings fabricated on zirconium alloy by plasma electrolytic oxidation in silicate electrolyte. *Material Chemistry and Physics, 120,* 656-660.

Yan, Y.Y. (2010). Effect of $NaAlO_2$ concentrations on microstructure and corrosion resistance of Al_2O_3/ZrO_2 coatings formed on zirconium by micro-arc oxidation. *Applied Surface Science*, *256* (21), 6359-6366.

Yan, Y., Han, Y. ve Huang, J. (2008). Formation of Al2O3–ZrO_2 composite coating on zirconium by micro-arc oxidation. *Scripta Materialia 59*, 203-206.

Yerokhin, A.L., Nie, X., Leyland, A., Matthews, A. ve Dowey, S.J. (1999*).* Plasma electrolysis for surface engineering. *Surface and Coating Technology*, *122*, 73-93.

Yerokhin, A.L., Shatrov, A., Samsonov V., Shaskov P., Pilkington, A., Leyland, A. ve diğer. (2005). Oxide ceramic coatings on aluminium alloys produced by a

pulsed bipolar plasma electrolytic oxidation process. *Surface & Coatings Technol*ogy, *199,* 150-157.

Yerokhin, A.L. ve Matthews, A. (2001). Duplex surface treatments combining plasma electrolytic nitrocarburising and plasma-immersion ion-assisted deposition. *Surface and Coating Technology,* 142-144, 1129-1136.

Yerokhin, A.L. ve Matthews, A. (2002). An investigation of voltage and current fluctuations during plasma electrolytic diffusion treatment of metals. *Abstracts of International Conference PSE*, Almanya.

Yerokhin, A.L., Nie, X., Leyland A. ve Matthews A. (2000). Characterisation of oxide films produced by plasma electrolytic oxidation of a Ti−6Al−4V alloy. *Surface and Coatings Technology*, *130*, 195−206.

Yerokhin, A.L., Nie, X., Leyland, A., Matthews, A. ve Dowey, S.J. (1999*).* Plasma electrolysis for surface engineering. *Surface & Coatings Technology*, *122,* 73-93.