

SAF ZİRKONYUMUN MİKROARK OKSİDASYON YÖNTEMİYLE OKSİT ESASLI SERAMİK KAPLANMASI

Yücel GENÇER, Mehmet TARAKÇI, Sezgin CENGİZ

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

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

ÖZET

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

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

OXIDE BASED CERAMIC COATING ON PURE ZIRCONIUM BY MICROARC OXIDATION METHOD

ABSTRACT

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

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

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

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

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

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

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

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

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

2. DENEYSEL ÇALIŞMA (EXPERIMENTAL STUDY)

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

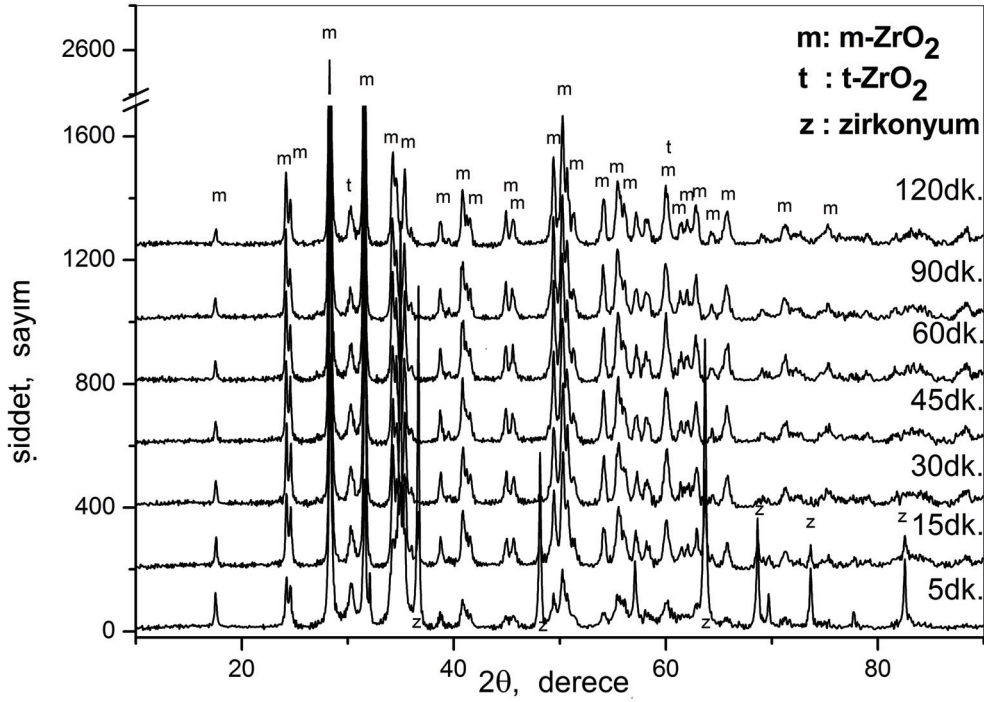
Parlatılan yüzeylerin kaplama öncesi yüzey pürüzlülük (Ra) değerleri Veeco Dektak 8 profilometre cihazıyla 5 mm x 5 mm alan taranılarak ölçülmüştür. MAO işlemini gerçekleştirmek için elektrolit 16 g/l Na₂SiO₃ ve 2 g/l KOH, 50 l saf su içerisinde çözdürülmek suretiyle elde edilmiştir. Daha sonra Zr numuneler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

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

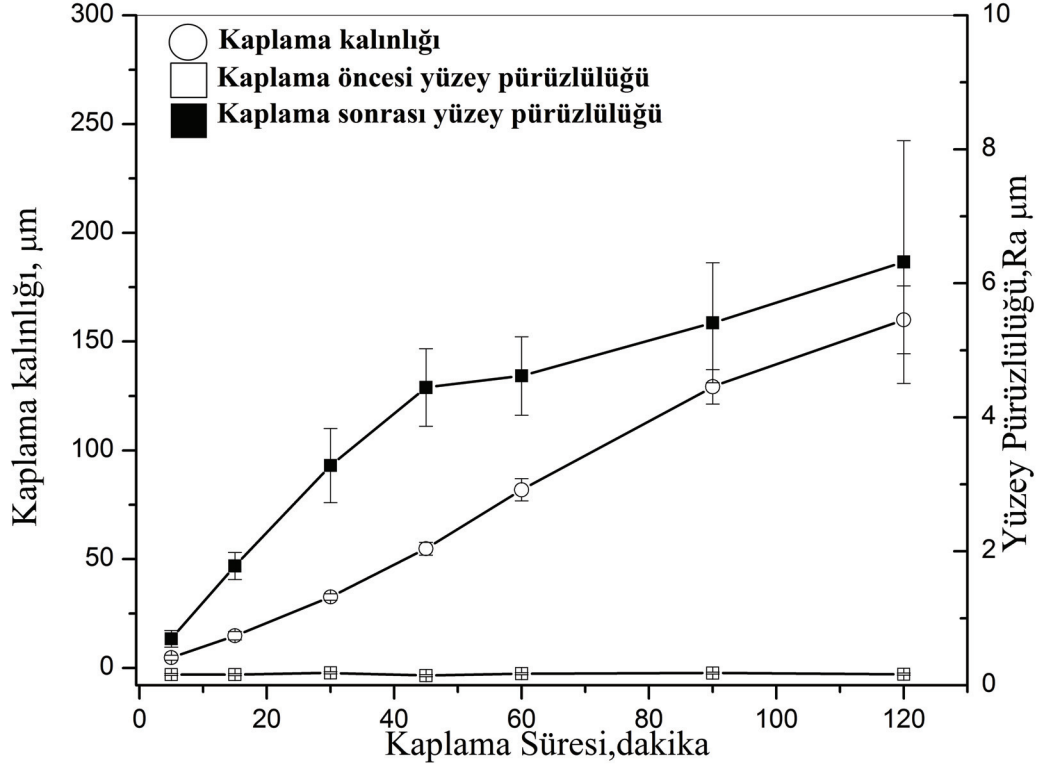
3. DENEYSEL SONUÇLAR (EXPERIMENTAL RESULTS)

3.1. XRD Analizi (XRD Analysis)

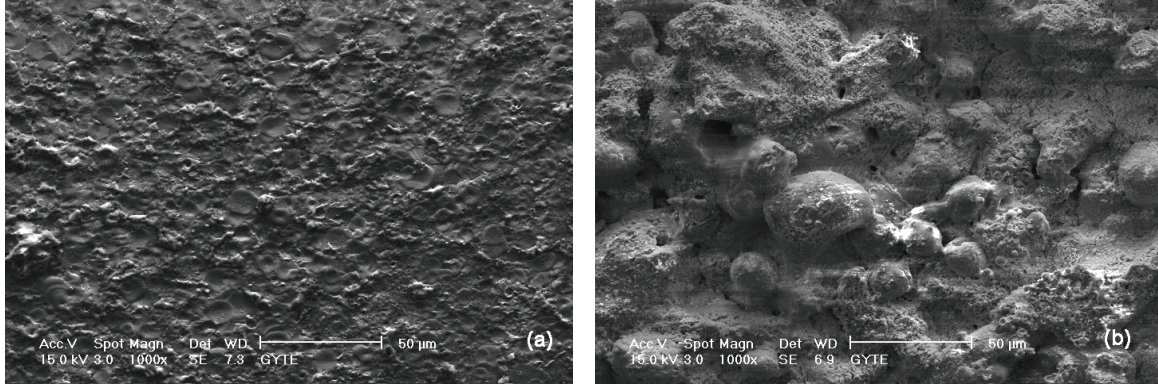
Şekil 1'de saf Zr yüzeyinin 5, 15, 30, 45, 60, 90 ve 120 dakika süreyle MAO ile kaplanan numunelerin yüzeylerinden alınan XRD sonuçları verilmiştir. 5 ve 15 dakika süreyle kaplanan numunelerden alınan XRD sonuçlarında Zr metaline ait XRD pikleri görülürken daha uzun süreyle kaplanan numunelerde görülmemektedir.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



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



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



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

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

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

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

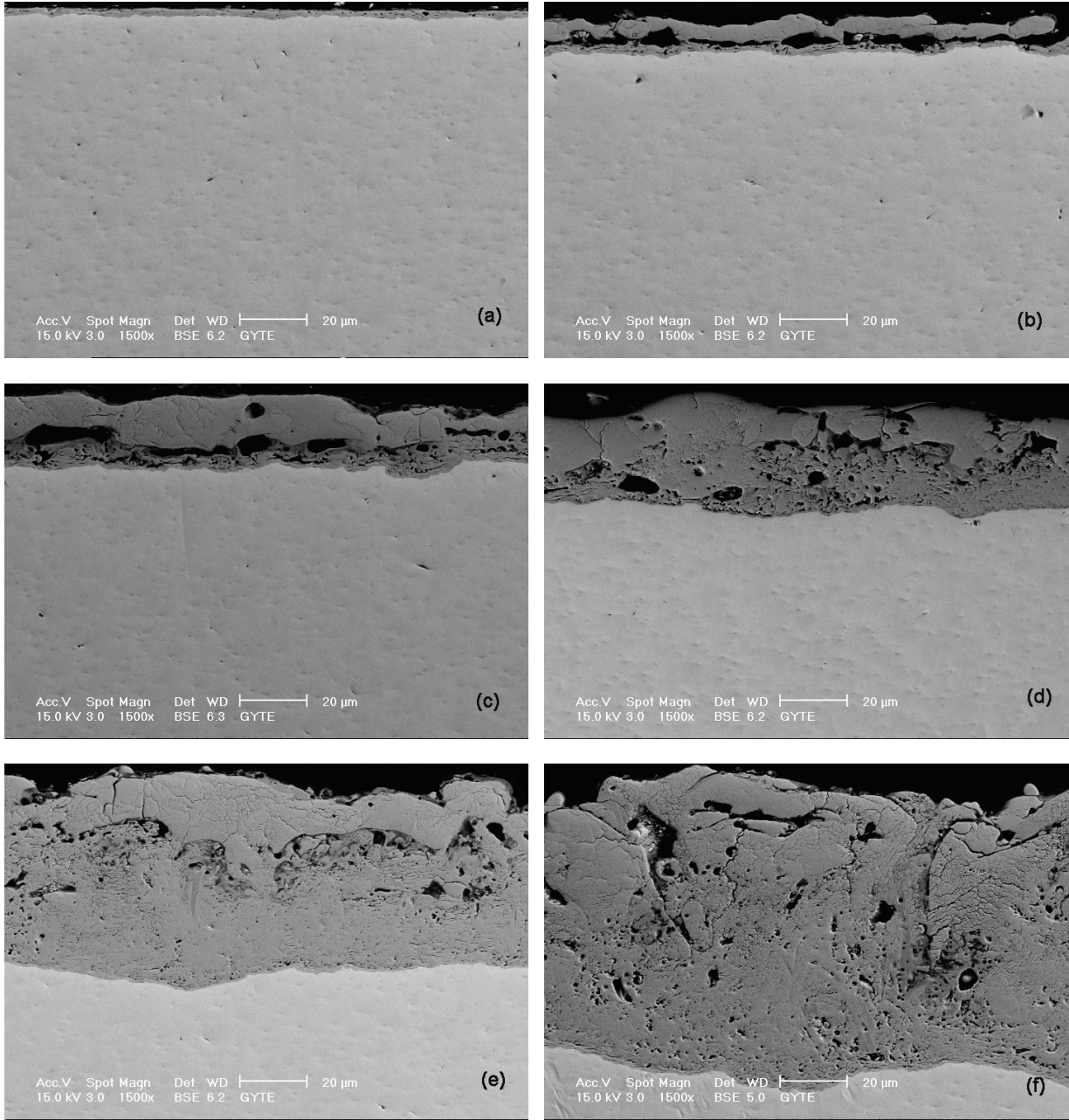
3.3. Kaplamaların Yüzey ve Kesit SEM İncelemesi (Surface and Cross Sectional SEM Analysis of The Coating)

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

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

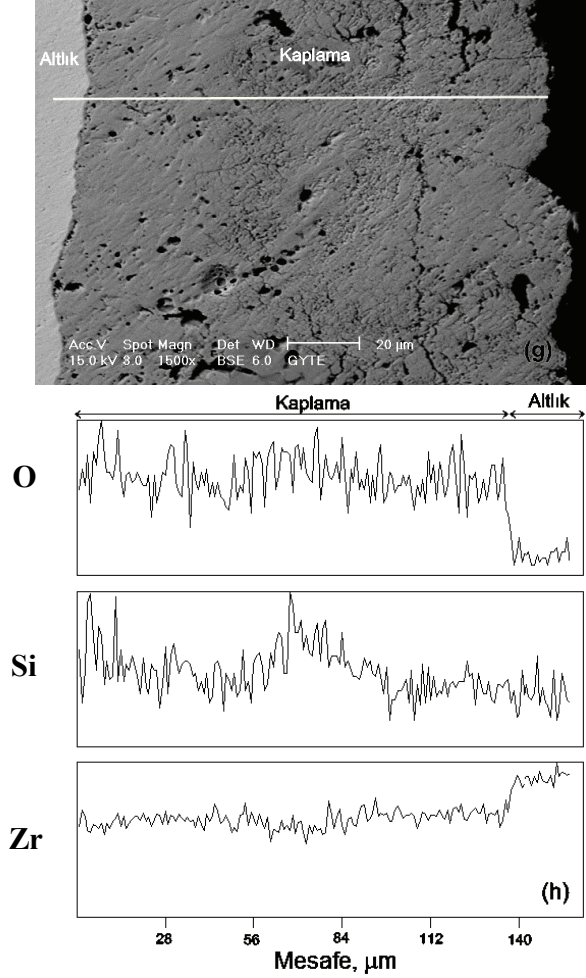
bulunmaktadır. 120 dakika süre ile kaplanan numune yüzey SEM görüntüsü (Şekil 3b) incelendiğinde yüzey pürüzlülüğünün arttığı ve bu pürüzlülüğün nedeni küresel veya yarı küresel, gözenekli şekillerden kaynaklandığı görülmektedir. Ayrıca yüzeyde çatlaklar da oluşmuştur.

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



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

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



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

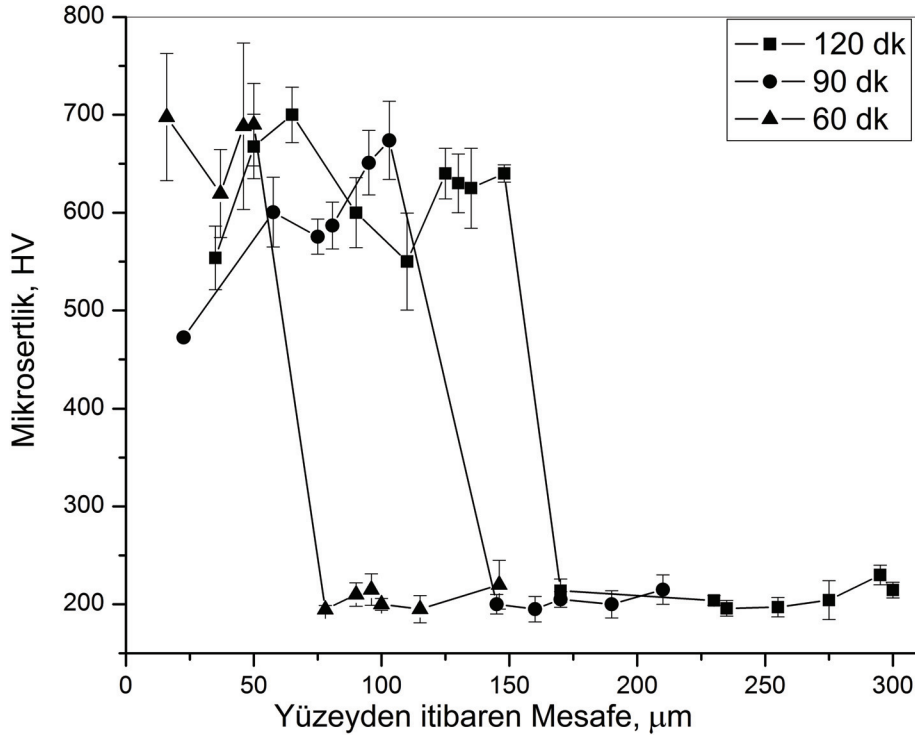
(The cross sectional SEM micrographs of the coatings formed on pure Zr by MAO method (a) 5 min, (b) 15 min, (c) 30 min, (d) 45 min, (e) 60 min, (f) 90 min, (g) 120 min and (h) SEM-EDS spectrum of the sample coated for 120 min.)

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

3.4. Mikrosertlik Ölçümleri (Microhardness Measurements)

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

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



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

4. TARTIŞMA (DISCUSSION)

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

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

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

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

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

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

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

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

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

5. SONUÇ (CONCLUSION)

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

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

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

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

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

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENTS)

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

KAYNAKLAR (REFERENCES)

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

- arc oxidation, **Appl Surf Sci**, 254, 4833-4839, 2008.
19. Good, V., Widding, K., Hunter, G., Heuer, D., Oxidized zirconium: a potentially longer lasting hip implant, **Mater Design**, 26, 618-622, 2005.
 20. Uchida, M., Kim, H.M., Miyaji, F., Kokubo, T., Nakamura, T., Apatite formation on zirconium metal treated with aqueous NaOH, **Biomaterials**, 23, 313-317, 2002.
 21. Xue, W.B., Zhu, Q.Z., Jin, Q., Hua, M., Characterization of ceramic coatings fabricated on zirconium alloy by plasma electrolytic oxidation in silicate electrolyte, **Mater Chem Phys**, 120, 656-660, 2010.
 22. Miyake, M., Uno, M., Yamanaka, S., On the zirconium-oxygen-hydrogen ternary system, **J Nucl Mater**, 270, 233-241, 1999.
 23. Setoyama, D., Yamanaka, S., Phase diagram of Zr-O-H ternary system, **J Alloy Compd**, 370, 144-148, 2004.
 24. Uchida, M., Kim, H.M., Kokubo, T., Tanaka, K., Nakamura, T., Structural dependence of apatite formation on zirconia gels in a simulated body fluid, **J Ceram Soc Jpn**, 110, 710-715, 2002.
 25. Kobayashi, A., Shanmugavelayutham, G., Yano, S., Microstructural characterization and properties of ZrO₂/Al₂O₃ thermal barrier coatings by gas tunnel-type plasma spraying, **Vacuum**, 80, 1336-1340, 2006.
 26. Chaim, R., Zhitomirsky, I., GalOr, L., Bestgen, H., Electrochemical Al₂O₃-ZrO₂ composite coatings on non-oxide ceramic substrates, **J Mater Sci**, 32, 389-400, 1997.
 27. Leushake, U., Krell, T., Schulz, U., Peters, M., Kaysser, W.A., Rabin, B.H., Microstructure and phase stability of EB-PVD alumina and alumina/zirconia for thermal barrier coating applications, **Surf Coat Tech**, 94-5, 131-136, 1997.
 28. Pauporte, T., Finne, J., Kahn-Harari, A., Lincot, D., Growth by plasma electrolysis of zirconium oxide films in the micrometer range, **Surf Coat Tech**, 199, 213-219, 2005.
 29. Ohki, M., Hwu, T.C., Mutoh, T., Thermal cycle damage of wear-resistant ceramic coatings, **T Indian I Metals**, 53, 135-140, 2000.
 30. Han, Y., Yan, Y.Y., Li, D.C., Huang, J.J., Lian, Q., Effect of NaAlO₂ concentrations on microstructure and corrosion resistance of Al₂O₃/ZrO₂ coatings formed on zirconium by micro-arc oxidation, **Appl Surf Sci**, 256, 6359-6366, 2010.
 31. Hobbs, L.W., Rosen, V.B., Mangin, S.P., Treska, M., Hunter, G., Oxidation microstructures and interfaces in the oxidized zirconium knee, **Int J Appl Ceram Tec**, 2, 221-246, 2005.
 32. Han, Y., Yan, Y.Y., Structure and bioactivity of micro-arc oxidized zirconia films, **Surf Coat Tech**, 201, 5692-5695, 2007.
 33. Han, Y., Yan, Y.Y., Lu, C.G., Zhang, Y.M., Xu, K.W., Bioactivity and osteoblast response of the micro-arc oxidized zirconia films, **J Biomed Mater Res A**, 88A, 117-127, 2009.
 34. Liu, L., Liu, Z., Chan, K.C., Luo, H.H., Cai, Q.Z., Zhang, S.M., Surface modification and biocompatibility of Ni-free Zr-based bulk metallic glass, **Scripta Mater**, 58, 231-234, 2008.
 35. Klapkiv, M.D., State of an electrolytic plasma in the process of synthesis of oxides based on aluminum, **Mater Sci+**, 31, 494-499, 1995.
 36. Wei, T.B., Yan, F.Y., Tian, J., Characterization and wear- and corrosion-resistance of microarc oxidation ceramic coatings on aluminum alloy, **J Alloy Compd**, 389, 169-176, 2005.
 37. Xue, W.B., Deng, Z.W., Lai, Y.C., Chen, R.Y., Analysis of phase distribution for ceramic coatings formed by microarc oxidation on aluminum alloy, **J Am Ceram Soc**, 81, 1365-1368, 1998.
 38. Yerokhin, A.L., Lyubimov, V.V., Ashitkov, R.V., Phase formation in ceramic coatings during plasma electrolytic oxidation of aluminium alloys, **Ceram Int**, 24, 1-6, 1998.
 39. Mcpherso, R., Formation of Metastable Phases in Flame-Prepared and Plasma-Prepared Alumina, **J Mater Sci**, 8, 851-858, 1973.
 40. Wu, H.H., Jin, Z.S., Long, B.Y., Yu, F.R., Lu, X.Y., Characterization of microarc oxidation process on aluminium alloy, **Chinese Phys Lett**, 20, 1815-1818, 2003.