

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**PLAZMA ELEKTROLİTİK OKSİDASYON
TEKNOLOJİSİ UYGULANAN 6082 ALUMİNYUM
ALAŞIMININ ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

DOKTORA TEZİ

Yük. Müh. Nesibe Hande KALKANCI BAŞAK

Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME MÜH.

Tez Danışmanı : Doç. Dr. S. Can KURNAZ

Eylül 2008

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

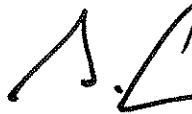
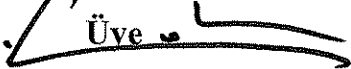
PLAZMA ELEKTROLİTİK OKSİDASYON TEKNOLOJİSİ
UYGULANAN 6082 ALUMİNYUM ALAŞIMININ
ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

DOKTORA TEZİ


Yük. Müh. Nesibe Hande KALKANCI BAŞAK

Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME MÜH.
Tez Danışmanı : Doç. Dr. S. Can KURNAZ

Bu tez 26/09/2008 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği/Oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı  Üye  Üye
Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN Doç. Dr. S. Can KURNAZ Doç. Dr. Gültekin GÖLLER

 Üye
Prof. Dr. Hatem AKBULUT

 Üye
Doç. Dr. Şaduman ŞEN

TEŞEKKÜR

Öncelikle doktora tez danışmanım Sayın Doç. Dr. Can KURNAZ'a teşekkür ederim. Mevcut doktora tez çalışma konusunu belirleyen Sayın Rektörüm Prof. Dr. Mehmet Durman hocama doktora tezime yön verip, bizleri aydınlatmasından ötürü teşekkürü bir borç bilirim. Doktora tez jürime teşekkür ederim.

Mevcut doktora tez çalışmasında Cambridge Üniversitesi, İngiltere'de bulunduğum sürece ortak danışmanlığımı yapan, Prof. Dr. Clyne'a teşekkürlerimi bir borç bilirim. Doktora tezimin özellikle ilk set kaplama üretim ve değerlendirme bölümündeki bilimsel katkılarından dolayı Sayın Dr. James Curan'a teşekkür ederim. Sınıf arkadaşlarım ve sevgili hocalarım başta Dr. Akaterina Plati'ye, Dr. Athina Markaki, Dr. James Dean, Dr. Igor Golosnoy, Dr. Shileditya Paul, Dr. Jamie Wood, Dr. Martin Landert ve Dr. Amaia Cipitria'a çok teşekkür ederim. Tezimin her aşamasında bilimsel tecrübelerinden faydalandığım Sayın Dr. Côté'ye çok teşekkür ederim.

Yetiştirilmem ve bu aşamaya gelmem hususunda haklarımı hiçbir zaman ödeyemeyeceğim aileme binlerce teşekkür ederim.

Son birkaç cümlede şu anda aramızda olmayan, emektar öğretmenim Sayın Ayşe Tatar için; doktora çalışmamda çok zorluklar çekmeme rağmen öğretilerinle ve değerli öğütlerinle hep kalbimdeydin. Ciciannem sana milyonlarca teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ	vii
TABLolar LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xiv
SUMMARY	xv

BÖLÜM 1.

GİRİŞ	1
-------------	---

BÖLÜM 2.

PLAZMA ELEKTROLİTİK OKSİDASYON PROSESİ.....	6
2.1. Plazma Elektrolitik Oksidasyon Prosesin Tarihsel Gelişimi.....	6
2.2. Plazma Elektrolitik Oksidasyon Proses Cihazı.....	7
2.3. Kaplama Oluşum Mekanizması.....	11

BÖLÜM 3.

PEO KAPLAMA ÖZELLİKLERİ	16
3.1. Mikro Yapı ve Morfoloji	17
3.2. Kaplama Kompozisyonu	19
3.3. PEO Kaplamaların Ara Yüzey Adhezyonu	20
3.4. Sertlik.....	22

BÖLÜM 4.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR	27
4.1. Çalışmanın Amacı.....	27

4.2. Deney Programı	29
4.3. Numune Hazırlama	32
4.4. Karakterizasyon Çalışmaları	35
4.4.1. Mikro yapısal karakterizasyon	37
4.4.1.1. Elektron mikroskobu (SEM, FEGSEM) incelemesi	38
4.4.1.2. Yüzey morfolojisi ve pürüzlüğü ölçümleri	39
4.4.1.3. Yoğunluk ve porozite tayini	41
4.4.1.4. X-ışını difraksiyon analizi	45
4.4.2. Mekanik karakterizasyon	48
4.4.2.1. Sertlik ölçümleri	48
4.4.2.2. Dört nokta eğme testi	52
4.4.3. Termal karakterizasyon	54
4.4.3.1. Termal denge	54
4.4.3.2. Termal genleşme	55
4.4.3.3. Termal iletkenlik	57

BÖLÜM 5.

DENEYSEL SONUÇLAR	65
5.1. PEO-Alumina Karakterizasyonu	65
5.1.1. Mikro yapı ve morfoloji	65
5.1.1.1. Mikro yapı	65
5.1.1.2. Kaplama kompozisyonu	77
5.1.1.3. Kaplama yoğunluk ve porozite tespiti	91
5.1.2. Mekanik özellikler	93
5.1.2.1. Sertlik	93
5.1.2.2. Direngenlik	96
5.1.3. Termal karakteristik	98
5.1.3.1. Termal direnç	98
5.1.3.2. Termal genleşme	100
5.1.3.3. Termal iletkenlik	101
5.2. PEO-Müllit Karakterizasyonu	104
5.2.1. Mikro yapı ve morfoloji	105
5.2.1.1. Kaplama kompozisyonu	114

5.2.1.2. Kaplama yoğunluk ve porozite tespiti	120
5.2.2. Mekanik özellikler.....	124
5.2.2.1. Sertlik.....	124
5.2.2.2. Direngenlik	133
5.2.3. Termal karakteristik	136
5.2.3.1. Termal genişleme	136
5.2.3.2. Termal iletkenlik.....	138
5.3. PEO-Müllitçe Zengin Karakterizasyonu	140
5.3.1. Mikro yapı ve morfoloji	141
5.3.1.1. Kaplama kompozisyonu	144
5.3.1.2. Kaplama yoğunluk ve porozite tespiti	148
5.3.2. Mekanik özellikler.....	149

BÖLÜM 6.

SONUÇLAR VE ÖNERİLER	153
6.1. Sonuçlar	153
6.2. Öneriler	157
KAYNAKLAR	158
EKLER.....	165
ÖZGEÇMİŞ	195

SİMGELER VE KISALTMALAR

CVD	:	Kimyasal buhar çöktürme
α	:	Ferrit, katı faz
$^{\circ}\text{K}$:	Sıcaklık birimi, Kelvin
T	:	Sıcaklık
t	:	Zaman
L	:	Uzunluk
R	:	Direnç
V	:	Gerilim
I	:	Akım
j	:	Akım yoğunluğu
DC	:	Doğru akım
AC	:	Alternatif akım
β	:	Pik genliği
E	:	Elastik modül
K	:	Termal iletkenlik
ν	:	Poisson oranı
σ	:	Gerilim
Bkz	:	Bakınız
PEO	:	Plazma Elektrolit Oksidasyon
MAO	:	Mikro Ark Oksidasyon
SEM	:	Taramalı elektron mikroskobu
FEGSEM	:	Alan emisyon tabancalı taramalı elektron mikroskobu
SE	:	İkincil elektron görüntüsü
BSE	:	Geri saçılan elektron görüntüsü
EDX	:	Enerji dağıtıcı X-ışını spektrometresi
XRD	:	X-ışını difraksiyonu
TG	:	Termogravimetrik analiz

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Plazma elektrolitik oksidasyon Keranator cihazı	7
Şekil 2.2.	Plazma elektrolitik oksidasyon teçhizatı şematiği	8
Şekil 2.3.	Üçlü faz akım-zaman eğrisi	8
Şekil 2.4.	Ti-6Al-4V alaşımının PEO işlemi süresince anodik (U ₊) ve katodik (U ₋) pulsların voltaj amplitüd ve ortalama akım yoğunluğundaki (j) tipik değişimleri	10
Şekil 2.5.	Akımın zamana karşı osiloskop izleri	12
Şekil 2.6.	PEO kaplama oluşum ve büyüme mekanizması	13
Şekil 3.1.	Al altlık kullanılarak üretilen alümina bazlı PEO kaplamada görülen tipik SEM mikro yapısı	17
Şekil 3.2.	200µm kaplama kalınlığına sahip müllit bazlı PEO kaplamada görülen tipik SEM mikro yapısı	18
Şekil 3.3.	PEO kaplama yüzey morfolojisi	19
Şekil 3.4.	PEO kaplamaların yüzey morfoloji görüntüleri	22
Şekil 3.5.	Nanoindentasyon cihazı	23
Şekil 3.6.	Ara kesitten ve yüzeyden ölçüm teknikleri	23
Şekil 3.7.	Oksit kaplama boyunca mikro sertlik profilleri	24
Şekil 3.8.	Al-Si-O kaplamaların yüzeylerinde, iki tipik yükleme-boşaltma davranışı	25
Şekil 3.9.	PEO kaplamaların yüzeylerinde, iki tipik yükleme-boşaltma davranışı ...	25
Şekil 3.10.	Alüminyum üzerinde üretilen müllitin kesitsel mikro fotoğrafları	26
Şekil 4.1.	PEO kaplama işlemi öncesi hazırlanan tipik bir numune	33
Şekil 4.2.	Altık metalden ayrılan PEO kaplama	36
Şekil 4.3.	Optik profilometrenin şematik görüntüsü	41
Şekil 4.4.	Bragg Kanunu	46
Şekil 4.5.	Nanoindentasyonun şematik gösterimi	50

Şekil 4.6.	PEO kaplama ara yüzeyden alınan nanoindentasyon sonucu elde edilen tipik bir derinlik- yük eğrisi	51
Şekil 4.7.a.	Dört noktalı eğme aparatı fotoğrafı	53
Şekil 4.7.b.	Dört noktalı eğme aparatı şematik gösterimi	53
Şekil 4.8.	Dilatometre cihazının şematik gösterimi	56
Şekil 4.9.	Kararlı-hal termal gradyan donanımı	57
Şekil 4.10.	6082 Al altlık kullanılan PEO kaplamaların kararlı-hal termal gradyanı belirleme donanımı	59
Şekil 4.11.	PEO kaplamanın sırt-sırta olduğu durumlarda, altlığa, kaplamalara ve ara yüzeyler/boşluk-doldurucu boyunca ısı düşümünün şematik gösterimi	63
Şekil 5.1.	10kW güce sahip MAO cihazı kullanılarak üretilen kaplama mikro yapı fotoğrafı	66
Şekil 5.2.	10kW güce sahip MAO cihazı kullanılarak üretilen kaplamaların mikro yapı fotoğrafları ve nokta EDS analiz görüntüleri	67
Şekil 5.3.	6082 Al (~100µm) alümina PEO kaplamanın parlatılmış ara kesitten ikincil elektron (SE) SEM görüntüsü	68
Şekil 5.4.	6082 Al üzerindeki (~60µm) Al ₂ O ₃ -bazlı PEO kaplamanın parlatılmış ara kesitten geri saçılan elektron (BSE) SEM görüntüsü	69
Şekil 5.5.	Al ₂ O ₃ -bazlı (~50µm) kalınlıkta kaplamanın SE SEM mikrografisi	70
Şekil 5.6.	6082 Al altlık üzerinde artan kaplama kalınlığına bağlı olarak (a) 10 µm, b)40µm, c)80µm ve d)100µm Al ₂ O ₃ - bazlı PEO kaplamaların yüzey morfolojilerini gösteren ikincil elektron SEM mikrografileri	72
Şekil 5.7.	Gözlemlenen kraterlerin yoğunluklarının kaplama kalınlığının bir fonksiyonu olarak ifadesi	73
Şekil 5.8.	Ortalama krater çapının ilgili olduğu kaplama kalınlığına bağlı olarak değişimi	74
Şekil 5.9.	a)100 dakika proses süresi b) 150 dakika proses süresi sonucu elde edilen Al ₂ O ₃ -bazlı PEO kaplamaların yüzey pürüzlülüğü 3-D profilometre görüntüleri	75
Şekil 5.10.	Yüzey pürüzlülüğü (Ra) Kaplama kalınlığı arasındaki bağıntının grafiksel ifadesi	76

Şekil 5.11.	150 dakika proses süresinde ~110µm kaplama kalınlığına sahip Al ₂ O ₃ -bazlı PEO kaplamanın yüksek büyütme (35000x) FEGSEM mikrografisi	77
Şekil 5.12	~110µm kaplama kalınlığına sahip Al ₂ O ₃ -bazlı PEO kaplamanın 190x büyütmede noktasal EDS SEM analizi görüntüsü	78
Şekil 5.13.	~80µm kaplama kalınlığına sahip Al ₂ O ₃ -PEO kaplamanın kalınlığı boyunca EDS analizi sonucu grafiksel ifadesi	79
Şekil 5.14.	~80µm kaplama kalınlığına sahip Al ₂ O ₃ -bazlı PEO kaplamanın parlatma öncesi ve sonrası XRD analizi	81
Şekil 5.15.	Üçlü pik karakteristiğinin farklı derinliklerde mukayesesi	84
Şekil 5.16.	47 µm kalınlığa sahip Al ₂ O ₃ PEO kaplamanın X-Işını difraksiyon paterni	85
Şekil 5.17.	Tarama sonucu altlık yakınında belirlenen düşük açıdaki düşük şiddetli pikler	85
Şekil 5.18.	Amorf malzemenin oranına karşı derinlik	86
Şekil 5.19.	Toplam kristalin malzemenin oranına bağlı olarak α ve γ faz - derinlik oranı	87
Şekil 5.20.	~110µm kalınlıktaki Al ₂ O ₃ -bazlı PEO kaplamanın dereceli zımparalama sonucu farklı derinliklerden XRD sonucu	89
Şekil 5.21.	~100µm kalınlıktaki Al ₂ O ₃ -bazlı PEO kaplamada kalınlık boyu α ve γ-Al ₂ O ₃ faz analizi	90
Şekil 5.22.	Isıtma ve soğutmanın PEO kaplamanın faz profiline etki mekanizması ..	90
Şekil 5.23.	XRD datasında Scherrer denkleminde göre alümina PEO kaplamada kristalit boyut belirlenmesi	91
Şekil 5.24.	$H = H_0 \exp(-bf_p)$ denkleminde göre sertliğin poroziteye bağımlılığı	95
Şekil 5.25.	Dört noktalı eğme testi çalışma prensibi	97
Şekil 5.26.	Altlıktan ayrılmış ~110 µm kalınlıktaki PEO kaplamaya uygulanan dört noktalı eğme testi sonucu Global Modül değeri	97
Şekil 5.27.	TGA ve DSC analizleri	99
Şekil 5.28.	Altlıktan ayrılmış kaplamaların farklı sıcaklık derecelerinde 5 saat ısıtma işlem sonrası 4 noktalı eğme aparatı ile ölçülen Young modülü	100

Şekil 5.29.	25 cN yük kullanılarak, 20–800°C arasında, 3K/ dakikada ısıtma ve soğutma oranında ölçülen 20 mm uzunluktaki PEO kaplamada, genişlemenin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak analizi sonucu	101
Şekil 5.30.	Alümina bazlı PEO kaplamada amorf malzeme oranı-termal iletkenlik eğrisi tahmini	102
Şekil 5.31.	Farklı kalınlıklara sahip alümina bazlı PEO kaplamaların karalı hal tekniği kullanılması sonucu termal iletkenlik datası	103
Şekil 5.32.	a)100 dak., b)250 dak., c)300 dak., d)350 dak. Müllit PEO kaplama mikro yapı fotoğrafları ve e)Müllit bazlı PEO kaplama kalınlığının proses süresinin fonksiyonu olarak ifadesi	106
Şekil 5.33.	a) ~150 µm (330x büyütme, 21 Kasım 2005-Cambridge Üniversitesi Elektron Mikroskobu Laboratuvarı) b) ~200 µm kaplama kalınlığına sahip Müllit bazlı PEO kaplamada sergilenen 3 ana tabaka mikro yapı fotoğrafı	107
Şekil 5.34.	Müllit bazlı PEO kaplamalarda uygulanan akım yoğunluğunun kaplama kalınlığının bir fonksiyonu olarak ifadesi	108
Şekil 5.35.	a)150 b) 200 c) 250 d) 300 ve e) 350 dakika proses süresi sonucu elde edilen müllit bazlı PEO kaplamaların yüzey pürüzlüğü 3-D profilometre görüntüleri	110
Şekil 5.36.	Müllit bazlı PEO kaplamalarda yüzey pürüzlülüğünün proses süresinin bir fonksiyonu olarak ifadesi	111
Şekil 5.37.	~150µm kalınlıktaki müllit bazlı PEO kaplamanın ara kesit SE SEM görüntüsü	112
Şekil 5.38.	~150µm kalınlıktaki müllit bazlı PEO kaplamanın ara kesit BS SEM görüntüsü	112
Şekil 5.39.	6082 Al altlık üzerinde artan kaplama kalınlığına bağlı olarak (a) ~95 µm, b) ~110 µm ve c) ~200µm kalınlıkta Müllit bazlı PEO kaplamaların yüzey morfolojilerini gösteren ikincil elektron FEGSEM mikrografileri	113
Şekil 5.40.	6082 Al altlık üzerinde (a) 250 ve (b) 300 dakika proses süresi sonucu üretilen müllit bazlı PEO kaplamaların EDS alan analizi SEM sonuçları.	115

Şekil 5.41.	6082 Al altlık üzerinde (a) 250 dakika proses süresi sonucu üretilen müllit-bazlı PEO kaplamanın SEM görüntüsü ve (b) nokta EDS analizi sonucu	116
Şekil 5.42.	6082 Al altlık üzerinde (a) 100 dakika ve (b) 250 dakika proses süresi sonucu üretilen müllit bazlı PEO kaplamaların kaplama kalınlığı boyunca nokta EDS analiz sonucu	118
Şekil 5.43.	300 dakika proses süresine sahip Müllit bazlı PEO kaplamanın X-ışını difraksiyon paterni	119
Şekil 5.44.	a)350 ve b)300 dakika proses süresi sonucu üretilen müllit bazlı PEO kaplamaların FEGSEM görüntüleri	121
Şekil 5.45.	200 dakika proses süresi sonucu üretilen müllit bazlı PEO kaplamaya uygulanan Berkovitch uçlu referans indentin a)6000x b) 7500x büyütmede SEM görüntüsü	126
Şekil 5.46.	200 dakika proses süresi sonucu üretilen müllit bazlı PEO kaplamaya uygulanan Berkovitch uçlu referans indentin a)2200x ve b)8500x büyütmede SEM görüntüleri	127
Şekil 5.47.	350 dakika proses süresi sonucu üretilen müllit-bazlı PEO kaplamaya uygulanan Berkovitch uçlu indentin a) 300x ve b)23000x büyütmede SEM görüntüleri	128
Şekil 5.48.	a) Kaplamadaki ve b) 6082 Al altlıktaki 100mN Berkovitch nanoindentin yük-derinlik eğrileri	129
Şekil 5.49.	6082 Al altlıkta 300 dakika proses süresinde üretilen müllit bazlı PEO kaplamanın kalınlık boyunca sertlik ve Young modül profili	132
Şekil 5.50.	Müllit bazlı PEO kaplamanın Gerilme-Genleme (σ - ϵ) Eğrisi	135
Şekil 5.51.	Müllit bazlı PEO kaplamanın Yer Değiştirme/mm- Ağırlık Eğrisi	135
Şekil 5.52.	Müllit bazlı PEO kaplamanın Gerilme-Genleme Eğri	136
Şekil 5.53.	Müllit bazlı PEO kaplamanın Dilatometre analizi sonucu %Uzama - Sıcaklık Eğrisi	137
Şekil 5.54.	Farklı kalınlıktaki Müllit bazlı PEO kaplamanın parlatma öncesi ve sonrası termal iletkenlik eğrisi	139
Şekil 5.55.	Müllit bazlı PEO kaplamalarda kaplama kalınlığının proses süresinin bir fonksiyonu olarak ifadesi	142

Şekil 5.56.	6082 Al altlığı üzerinde Elektrolit B içerisinde 200 dakika üretilen müllitçe zengin PEO kaplamanın x330 büyütmede SEM mikrografisi ...	143
Şekil 5.57.	6082 Al altlığı üzerinde Elektrolit B içerisinde 250 dakika üretilen müllitçe zengin PEO kaplamanın x330 büyütmede SEM mikrografisi ...	143
Şekil 5.58.	Müllit bazlı PEO kaplamanın X-ışını difraksiyon paterni	144
Şekil 5.59.	6082 Al altlığı üzerinde Elektrolit B içerisinde 300 dakika üretilen Müllitçe zengin PEO kaplamanın SEM EDX alan görüntüsü	145
Şekil 5.60.	6082 Al altlığı üzerinde Elektrolit B içerisinde 350 dakika üretilen Müllitçe zengin PEO kaplamanın SEM EDX alan görüntüsü	145
Şekil 5.61.	Şekil 5.55'deki Nokta EDX SEM sonucu elementlerin dağılım grafiği ...	147
Şekil 5.62.	6082 Al altlık üzerinde 250 dakika proses süresi sonucu üretilen Müllitçe zengin PEO kaplamanın nokta EDX analizi sonucu kaplama kalınlığı boyunca dağılımı	147
Şekil 5.63.	300 dakika proses süresine sahip Müllitçe zengin PEO kaplamaların tipik bir FEGSEM görüntüsü	148
Şekil 5.64.	Müllitçe zengin PEO kaplamaların tipik bir Nanoindentasyon Eğrisi	150
Şekil 5.65.	6082 Al altlıkta 300 dakika proses süresinde üretilen Müllitçe zengin PEO kaplamanın kalınlık boyunca sertlik ve Young modül profili	151

TABLolar LİSTESİ

Tablo 4.1.	Deneysel çalışmalarda takip edilen işlem sırası	29
Tablo 4.2.	Elektrolit konsantrasyonuna bağlı olarak 3 farklı PEO kaplama üretimi .	31
Tablo 4.3.	PEO kaplama türüne ait uygulanan proses zamanları	32
Tablo 4.4.	PEO kaplama türüne ait uygulanan akım yoğunlukları	32
Tablo 5.1.	EDS analizi sonucu 6082 Al altlık üzerinde 100 dakika proses süresinde büyüyen Al_2O_3 -bazlı kaplamanın ortalama elemental kompozisyon tablosu	79
Tablo 5.2.	Rietveld rafine analizi sonuçları	82
Tablo 5.3.	XRD datasından ölçülen profil uygunluğu ve Rietveld analizleri sonucu ortalama faz oranları	82
Tablo 5.4.	Alümina PEO kaplamanın teorik yoğunluk değerleri	92
Tablo 5.5.	Ara kesitten ve yüzeyden yapılan bir seri Berkovitch deneyi sonucu bölgesel sertlik ve Young Modül değerleri	94
Tablo 5.6.	EDS nokta ve alan analizleri sonucu 6082 Al altlık üzerinde 300 ve 350 dakika proses süresinde büyüyen Müllit-bazlı kaplamaların ortalama elemental kompozisyon tablosu	114
Tablo 5.7.	200 dakika proses süresi sonucu depozitlenen müllit kaplamanın yoğunluk analizi sonucu	122
Tablo 5.8.	350 dakika proses süresi sonucu depozitlenen müllit kaplamanın yoğunluk analizi sonucu	123
Tablo 5.9.	Lokal' sertlik ve Young Modülün Ara kesitten ve yüzeyden bir seri Berkovitch deneyi sonuçları	130
Tablo 5.10.	Müllit PEO kaplamanın proses süresine bağlı sertlik değerleri	133
Tablo 5.11.	Müllit PEO kaplamanın Global Modül değerinin hesaplanması	134
Tablo 5.12.	Müllitçe zengin PEO Kaplamaların ortalama elemental kompozisyonu ..	146
Tablo 5.13.	Müllitçe zengin PEO Kaplamaların proses süresine bağlı sertlik profili .	151

ÖZET

Anahtar Kelimeler: Plazma elektrolit oksidasyon, 6082 Al, müllit, termal ve mekanik özellikler

Mevcut doktora çalışmasında, bazik karaktere sahip elektrolitik bir sıvı içerisinde 6082 alüminyum metal altlıklara Plazma Elektrolitik Oksidasyon Proses (PEO) teknolojisi uygulanarak termal bariyer kaplama elde edilmesi amaçlanmıştır. Kaplamaların mikro yapısal, morfolojik, termal ve mekanik özelliklerinin geliştirilmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla kaplamaların optimizasyonu hedef alınmış ve farklı proses parametreleri kullanılmıştır. Kullanılan parametreler; farklı konsantrasyonlarda fakat kimyasal bileşenleri aynı elektrolitlerin kullanılması, farklı akım yoğunlukları ve farklı proses süreleridir. Farklı parametreler sonucu, alümina ve müllit kaplamalar üretilmiştir. Kaplamalara çeşitli karakterizasyon çalışmaları uygulanarak, PEO kaplamaların termal bariyer amaçlı kullanıma uygun olup olmadığı araştırılmıştır. Mikro yapısal ve morfolojik incelemelerde optik mikroskop, taramalı elektron mikroskobu (SEM), alan emisyon tabancalı taramalı elektron mikroskobu (FEGSEM), enerji dağıtıcı X-ışını spektrometresi (EDX) ve X-ışını difraksiyonu (XRD) analiz cihazlarından faydalanılmıştır. Yoğunluk ve porozite tayini için, flutec (C₁₁F₂₀) organik sıvısı içerisinde Arşimet prensibi kullanılmıştır. Kaplama kalınlığı tahribatsız bir yöntem olan burgaçlı akım kalınlık mastarı ile ölçülmüş, SEM ve FEGEM kullanılarak ölçümlerin doğruluğu tespit edilmiştir. Kaplamaların yüzey pürüzlülükleri interferans profilometre kullanılarak ölçülmüştür. Diferansiyel termal analiz teknikleri (DTA), dilatometre ve kararlı hal termal iletkenlik teknikleri kullanılarak kaplamaların termal özellikleri belirlenmiştir. Mekanik özellikler nanoindentasyon ve dört noktalı eğme cihazları yardımı ile belirlenmiştir. Sonuçta termal bariyer kaplama için hedeflenen; ince porozite, yoğun amorf oranı, düşük termal iletkenlik katsayısı, uygun termal genleşme katsayısı ve düşük Global modül gibi özelliklerin, kaplamalarda mevcut olduğu belirtilerek PEO kaplamalar optimize edilmiştir.

THE INVESTIGATION OF PLASMA ELECTROLYTIC OXIDE COATING PROPERTIES ON 6082 ALUMINUM ALLOY

SUMMARY

Keywords: Plasma electrolytic oxidation, 6082 Al, mullite, thermal and mechanical properties

In the present study, an alkaline electrolyte is used on 6082 aluminium alloy substrates in order to achieve thermal barrier coatings by using Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) technology. It is achieved to develop the coatings microstructural, morphological, thermal and mechanical properties by optimising the coatings. Various process parameters are used such as current density, electrolyte and processing times to optimise the coating properties. Depends on the parameters used, alumina and mullite based PEO coatings are formed. Various characterization techniques are applied in order to confirm the suitability of the coatings as thermal barrier applications. Based on the geometry of produced coatings, standard analyses techniques are employed in the mean of microstructural, morphological, thermal and mechanical properties. Coatings structure and morphology are studied quantitatively by using scanning electron microscopy (SEM), Field emission gun scanning electron microscopy (FEGSEM), energy dispersive X-ray spectrometer (EDX) and X-ray diffraction (XRD) techniques. The density and porosity of PEO coatings are evaluated using an organic flutex ($C_{11}F_{20}$) liquid with Archimedian principal. The thickness is measured non-destructively using an eddy current thickness gauge. To verify the accuracy of the eddy current thickness gauge, coatings are examined by SEM and FEGEM. For roughness measurements of alumina and mullite based PEO coatings, an interferometric profilometer is used. Differential thermal analysis, together with dilatometer and steady-state method is used to quantify the thermal properties of PEO coatings. Mechanical properties are measured using nanoindentation and four point beam bending techniques. As a result of the measured properties, in this work provide the optimization of thermal barrier coatings to date; the combination of fine porosity with significant amorphous material content, low thermal conductivity value, suitable thermal coefficient expansion value and low global stiffness.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Günümüz teknolojisi, çeşitli endüstrilerde gittikçe daha kompleks hale gelen çalışma şartları için kullanılabilir ileri teknoloji malzemesi taleplerini karşılamak için uğraş vermektedir. Bunun için mevcut malzemelerin özelliklerini istenen şartlara bağlı olarak modifiye edilmesi üzerine çalışmalar yapılmaktadır. Plastik olarak şekillendirilebilir ve tok malzemeler olan metaller ile yüksek sıcaklık, aşınma ve korozyon direnci yüksek malzemeler olan seramiklerin, kombine edilerek optimum özelliklere sahip malzemelerin elde edilmesi, bu durum için iyi bir örnektir. Bahsedilen kombinasyonları sağlamanın değişik metotları mevcuttur. Bunlardan en önemlisi metalik malzemelerin yüzeylerinin seramikle kaplanmasıdır.

Malzemelerin yüzey özelliklerinin iyileştirilmesi veya özelliklerinin çevresel etkilere karşı korunabilmesi için yüzeylerinin bir tabaka ile kaplanması birçok mühendislik alanında yaygın olarak kullanılmaktadır. Seramik kaplamalar malzemelerin, korozyona, yüksek sıcaklığa ve aşınmaya karşı direncini arttırmak için uygulanmaktadır. Metallerde sertliği de daha yüksek olan bu ince seramik kaplamalar sayesinde istenen özellikler sağlanabilirken, tokluk ve kolay şekillendirilebilirlik gibi diğer özellikler de korunabilmektedir. Böylece seramik kaplamalar; metal ve seramik malzemelerin üstün özelliklerinin bir arada toplanmasına ve kullanılmasına imkân tanımaktadır.

Kaplama kompozisyonu, porozite miktarı, ana malzeme-kaplama arasındaki uyum, kaplamaların çalışma sıcaklıkları, kaplamanın servis durumu, malzeme kayıpları ve adhezyon, kaplama teknolojisini optimize etmek için gerekli temel faktörlerdir. Kaplama teknolojisinin avantajlı yönlerinden en belirginini ise kaplanmış bir sistemden beklenen uzun servis ömrünü sağlamasıdır.

Bu amaca yönelik olarak Plazma elektrolitik oksidasyon (PEO) teknolojisi 2000'li yılların başlangıcından bu yana Keronite Ltd. firması önderliğinde, birçok endüstriyel alanda, çeşitli hafif alaşımlar üzerine uygulanmaktadır. PEO proses literatürde mikro ark oksidasyon (MAO), mikro plazmik proses (MPP), pulse elektrolitik oksidasyon, pulse plazma anotlama, kıvılcım anotlama ve spark boşaltım anodizasyonu gibi terimler ile de adlandırılmaktadır. Geniş bir aralıkta elektrolitik ve plazma proseslerinin bir parçasıdır. Ticari olarak kullanımı yaygın ve birçok potansiyel uygulamalara açıktır.

Plazma elektrolitik oksidasyon prosesi; Al, Mg, Ti, Zr, Nb ve bunların alaşımları, hafif alaşımlar ve inter-metalik (örn; AlTi, AlNi) altlıklar üzerine uygulanması mümkün olan yeni bir kaplama teknolojisidir. Proses hafif alaşımlarının yüzeyleri üzerinde (alüminyum vb.) oksit kaplamanın biriktirilmesi prensibine dayanmaktadır. Bu yeni ve eşsiz teknoloji alkali elektrolitik içindeki ortalama voltajlı kıvılcım davranışını elektrokimyasal oksidasyon ile birleştirmekte ve metal bazlı alaşımların yüzeyleri üzerinde (alüminyum) oksit kaplama şeklinde sonuçlandırmaktadır.

Gerçekte Plazma Elektrolitik Oksidasyon, hem anodik hem de katodik seride, ilerleyen oksit için bozulma alanından daha büyük bir elektrik alan oluşturan voltajların konvansiyonel anotlama prosesine modifiye edilerek uygulanma şeklidir. Kaplama ve sonuç plazma arasındaki etkileşim ve boşaltımdan kaynaklanan sınır şartlar, oksit filmin yapısını kontrol etmektedir. Geçen 8 sene içerisinde, Plazma Elektrolitik Oksidasyon teknolojisi aşınma ve korozyon-dirençli kaplamaların üretiminde ticari çevreler için yoğun bir ilgi kaynağı olmuştur.

Plazma elektrolitik oksidasyon kaplamalar (PEO kaplamalar) son derece iyi sertlik değeri, aşınma direnci, korozyon direnci ve altlık malzeme ile olan güçlü adhezyonundan dolayı göze çarpmaktadır. Özellikle yüksek sertlik ve aşınma dirençlerinden dolayı plazma sprey ve EB-PVD (elektron demeti fiziksel buhar depozisyonu) kaplamalar ile yarışmaktadır. Korozyondan koruma ve adhezyon özelliği açısından ise anot kaplamalar ile yarışmaktadır. Plazma Elektrolitik Oksidasyon prosesi yukarıda tarif edildiği üzere valf metaller (Al, Mg, Ti, Zr, Hf, Ta

vb.) ve bunların geniş aralıktaki alaşımları üzerine gerçekleştirilir ve kaplama özelliğinin altlık malzemeye bağlı olduğu bilinmektedir.

Prosesin birçok parametresi dikkate değer her bir alaşım ve uygulamaları için optimize edilebilir. Bu uygulamalar, kaplama içerisine dâhil edilen modifiye bileşenlerin değiştirilmesiyle oluşturulan elektrolit kompozisyonu içerir. Bu etkiler kaplamanın büyüme oranını ve elde edilen kaplama özelliklerinin prosese verimliliğini etkilemektedir. Proses oldukça hızlı ve aynı zamanda çevre dostudur. Kaplama öncesi hazırlık işlemi oldukça zahmetsiz olup, gereklilik duyulan tek işlem altlık malzemenin temizlenmesi ve yağdan arındırılması işlemidir. Proses son derece emniyetli olup, seyreltik ve toksik olmayan elektrolite ihtiyaç duymaktadır. Ekonomik koşullar ele alındığında ise maliyeti düşük bir üretim yöntemi olmasına karşın, elektrolit bileşenlerinin tanzimi hesaba alındığında, ticari anotlama ile benzer maliyette olması nedeniyle, proses rekabete dayalıdır.

Başlangıçta Plazma Elektrolitik Oksidasyon teknolojisi aşınma dirençli alüminyum alaşımlı mutfak malzemeleri, hafif magnezyum esaslı moda aksesuarları (Oakley marka güneş gözlüğü çerçeveleri) ve elektronik ekipmanlarda sınırlı bir pazar imkanı bulmuştur. Son yıllarda ise tekstil, otomotiv sanayi ve petrokimya sanayisi gibi daha geniş çapta kabul gören endüstrilerde, yüksek sıcaklık ve aşınmaya karşı makine parçalarının korumasında kullanılmakta ve büyük ilgi görmektedir. Son yıllarda örneğin, bir Rus sanayici 1.300.000'den fazla sayıda parçayı bu işlemle kaplatmıştır. Bir kablo fabrikası yılda 40 alüminyum silindiri kaplatmakta, 2006–2007 itibarıyla 30,000 adet tekstil makine parçası Plazma Elektrolitik Oksidasyon teknolojisi uygulaması ile hayat bulmakta, petrol boru hattı için 2,000 adet pompa kaplanmakta ve 200 adet üroloji parçası yine Plazma Elektrolitik Oksidasyon teknolojisi ile işlem görmektedir [1].

Plazma Elektrolitik Oksit kaplamaların sürekli geliştirilen özellikleri sayesinde yukarıda ifade edildiği gibi otomotiv, uzay uygulamaları, biomedikal malzeme ve implantlarda yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. Biomalzemeler son yıllarda oldukça ilgi çeken bir alan olup, ince film kaplamalar bu alanda yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. İmplant malzemeler, insan vücuduna uyumu, korozif

etkisinin bulunmaması gerekliliği ve uzun yıllar kullanıma elverişli olması açısından incelenerek, Plazma elektrolitik kaplamaların bu amaca yönelik kullanımı günümüzde özellikle Çin’de uygulanmaktadır. Son zamanlarda ise dikkate değer ilgi PEO kaplamaların yüzeylerinin Teflon™ ve sol-jeller gibi polimerlerle doyurulması, emdirilmesi olasılığıdır [2]. Poröz titanya temelli bioaktif kaplamalar en son araştırmalarda odak noktası olmuştur [3–4]. Katalitik aktif kaplamaların üretimi için geniş aralıkta olası kaplama kompozisyonları kullanılmaktadır [1].

Otomotiv ve uzay uygulamalarında Plazma Elektrolitik Oksit kaplamalar termomekanik karakteristiklerinden dolayı son zamanlarda ilgi görmüşlerdir. Bu ortamlarda, kaplamalar yüksek sıcaklıklara veya tekrarlanan termal dönüşümlere maruz kalmaktadır. Bu iki durumda adhezyon problemine sebep olabilir. Bir değerlendirmeye göre bu kaplamalarda kalıntı gerilmeler mevcuttur ve kaplamaların tabaka halinde ayrılma, sıçrama davranışı konuyla ilgi oluşturmaktadır. Plazma Elektrolitik Oksit kaplamalar ayrıca yüksek termal özelliklerinden dolayı, mevcut doktora tezinin amacı olan termal bariyer kaplamaların üretimi için de son yıllarda geliştirilen en avantajlı teknolojilerden biridir.

Mevcut doktora tez çalışmasında Bölüm 2’de plazma elektrolitik oksidasyon prosesi ile ilgili bilgi verilmekte, prosesin tarihsel gelişimi anlatılmakta ve kullanılan proses ekipmanı tanıtılmaktadır. Kaplama büyüme mekanizması detaylı olarak anlatılmakta ve günümüz Plazma Elektrolitik Oksidasyon teknoloji uygulamalarından bahsedilmektedir. Bölüm 3’de Plazma Elektrolitik Oksit kaplama özelliklerinden bahsedilmekte, bu özelliklerin tespitinde kullanılan karakterizasyon metotları ve ilgili analiz teknikleri anlatılmaktadır. Bölüm 4’te mevcut çalışmada kullanılan deneysel teknikler tanıtılmaktadır. Bu bölümde kaplama numunesi hazırlanışı, mikroskobik yöntemler, X-ışını difraksiyon çalışmaları ve analizleri, porozite hesaplamaları, indentasyon, dört noktalı eğme testi ve termal iletkenlik ölçümleri detaylı olarak ifade edilmektedir. Bölüm 5’te yapılan deney çalışmaları detaylı olarak ifade edilmektedir. Kaplama yapı ve morfolojisi sonuçlarıyla birlikte yorumlanmaktadır. Yüzey morfolojilerinin ve kaplama büyümesinin kantitatif çalışmaları, büyüme mekanizmasının aydınlatılması amacıyla yapılmaktadır. Faz kompozisyonu araştırılmakta ve porozite ölçülüp, karakterize edilmektedir. Plazma Elektrolitik

Oksit kaplama yapısının içeriği, kaplama özelliklerine ve olası muhtemel mekanizma ile ilişkilendirilerek anlatılmaktadır. Bölüm 6'da ise Plazma Elektrolitik Oksit kaplamaların, sertlik, Young modülü ve global direngenlik gibi ölçülen mekanik özelliklerin sonuçları sunulmaktadır. Sonuçlar kıyaslanmakta ve ölçülen termal ve mekanik özellikler potansiyel uygulama alanları temel alınarak yorumlanıp, önemleri tartışılmaktadır.

BÖLÜM 2. PLAZMA ELEKTROLİTİK OKSİDASYON PROSESİ

2.1. Plazma Elektrolitik Oksidasyon Prosesin Tarihsel Gelişimi

Elektroliz prosesi esnasında gözlemlenen boşaltım olaylarının ilk kaydı Fizeau ve Foucault tarafından 1844'de gerçekleştirilmiştir. Fizeau ve Foucault, suyun elektrolizi esnasında elektrod yüzeylerde ışıltama not etmişlerdir. Bu olayın nedeni hidrojen baloncuklarındaki ark boşaltımlarından ileri gelmektedir. 1878'de Sluginov, benzer bir boşaltım olayını metallerin anotlanması esnasında gözlemleyip, not etmiştir [5]. Bununla birlikte bu olayı kontrol eden veya bu boşaltımların etkilerini araştırmaya yönelik herhangi bir çalışma yapılmamıştır. Alüminyum anotlanması sırasında "spark fenomeni" çalışması ilk olarak Gunterschultze ve Betz tarafından 1932'de yayınlanmıştır. Fakat bu yayında oluşan boşaltımların kaplama özelliklerine zararlı olduğu ve kaçınılması gereken bir durum olduğu belirtilmiştir.

Plazma elektrolitik oksidasyonun ilk başarılı uygulaması 1958 yılında McNiell ve Nordbloom'un kadmiyum anot yüzeyine, kadmiyum niobat ($Cd_2Nb_2O_7$) depozitlemesi ile gerçekleşmiştir [1]. Bu çalışma sonucu McNiell 1966 yılında, "Anodik Spark Reaksiyon Prosesleri ve Reaksiyonları" başlıklı çalışmasının patentini almıştır. Bu patent de sert alumina, silikat veya tungsten trioksit bazlı kaplamaların, aralarında demiri ve altını içeren geniş bir aralıkta metallere uygulanabilirliğinden bahsedilmektedir [6].

1974 yılında Gradovsky, anodik boşaltımlar kullanılarak metallerin kaplanması metodu için ilk USSR patentini almıştır. 1977 yılında ise University of Illinois'ten, Dr.Van'ın "Anodik Spark Depozisyonun Mekanizması" başlıklı ilk bilimsel yayını basılmıştır [7]. 1982 yılında ise Markov, "Alüminyum üzerinde sert oksit seramik kaplamaları üretmek için AC ve puls bipolar prosesleri uygulaması" başlığı altında patent almıştır. Bu olay Plazma Elektrolitik Oksidasyon prosesin gelişimi açısından

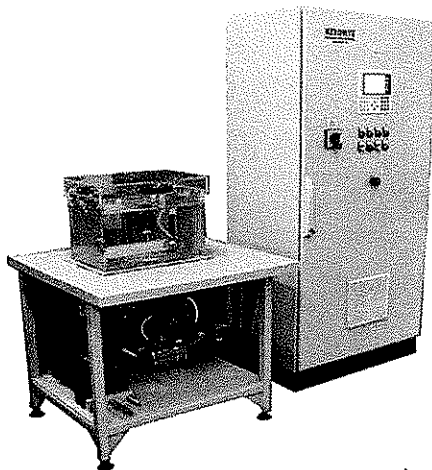
bir dönüm noktası olmuş ve bu tarihten itibaren PEO nihayetinde bilimsel çevrede tanınmış ve ticari açıdan da büyük bir ilgi odağı olmuştur.

Tchernenko ve Snezhko tarafından 1980 ve 1995 yılları arasında anodik spark deposizyonu teorik ve teknolojik olarak geliştirilmiştir [8].

1995 yılından itibaren ise ticari teçhizat Keronite Ltd. tarafından Amerika Birleşik Devletleri ve Birleşmiş Krallıkta (İngiltere), Carl Zeiss tarafından ise Almanya'da üretilmeye başlanmıştır. Bu firmalar başlangıçta maliyetle ilgili olan şüphelerin üstesinden gelmişler, ayrıca prosesin verimliliğini arttırıcı bir seri gelişimler yapmışlardır. PEO teknolojisi o yıllarda alüminyum ve titanyum üzerinde sert, aşınma-dirençli ve korozyon-dirençli kaplamalar üretiminde rekabetçi bir metot olarak pazarlanmaktadır. Son günlerde ise magnezyum koruma için PEO proses metodu büyük ilgi görek geliştirilmektedir. 2002 yılında Financial Times dergisi tarafından Keronite "Pioneers mak[ing] light of magnesium's weaknesses" başlığı altında büyük bir haber konusu olmuştur [9].

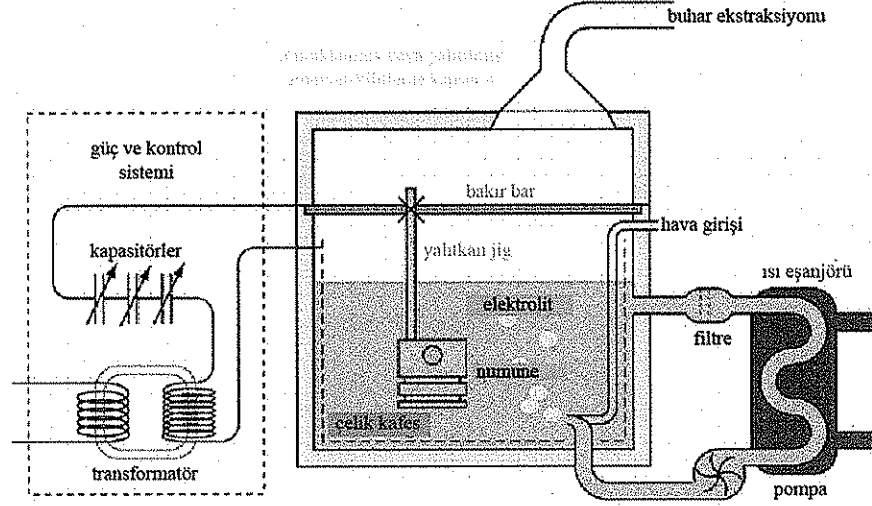
Vakum bazlı plazma prosesleriyle karşılaştırıldığında, PEO prosesi atmosferik çalışma ortamı ve gözle gözleme dayalı olmayan bir işlem oluşundan dolayı tercih edilmektedir.

2.2. Plazma Elektrolitik Oksidasyon Proses Cihazı



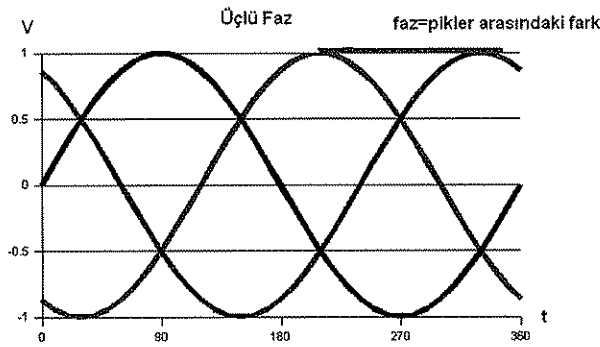
Şekil 2.1. Plazma elektrolitik oksidasyon Keranator cihazı

Şekil 2.1'de 30 kW ve 25lt sahip Keranator cihazının fotoğrafı verilmiştir. Mevcut doktora tez çalışmasında üretilen Plazma Elektrolitik Oksit (PEO) kaplamalar şekilde görülen cihaz kullanılarak üretilmiştir.



Şekil 2.2. Plazma elektrolitik oksidasyon teçhizatı şematigi

Şekil 2.2'de görülen PEO düzeneği, ilerleyen bir transformatör (dönüştürücü) ve bir kapasitor bankadan meydana gelmektedir. PEO teçhizatı konvansiyonel anotlamaya kıyasla daha karmaşık olup, yüksek potansiyele ve kontrollü akım pulslarına ihtiyaç duymaktadır. Cihaz bir seri kapasitörden oluşur. Bu kapasitörler Şekil 2.3'de görülen 3 faz akımından ve 50 Hz (rotasyon/ saniye) rotasyonundan şarj olmaktadır [10–11].



Şekil 2.3. Üçlü faz akım-zaman eğrisi

Kaplanacak parça PEO işlem öncesi temizlenmeli ve yağdan arındırılmalıdır. Daha sonra kaplanacak parça, PEO potası içerisinde, izole edilmiş alüminyum veya titanyum bir çubuk yardımıyla, bakır bir bara kalibre edilir. Bu şekilde parça elektrolitik banyoya daldırılır ve parça kendisi de elektrod görevini alır. Elektrolitik banyo geniş paslanmaz çelik bir elektrod sayacına sahiptir. Elektrotlar kaplamanın uniformluğunu arttıracak şekilde ayarlanır, fakat genellikle tankın duvarları yeterlidir. Elektrolitin kompozisyonu istenen kaplama özelliklerine ve altlık alaşıma uygun hale getirilmelidir. Alüminyum alaşımları için genellikle standart, "Kerolyte" elektroliti kullanılır. Bu elektrolit kaplama sertliği, büyüme oranı ve maksimum elektrolit ömrüne göre optimize edilmiştir. Elektrolit, tipik olarak düşük konsantreli (1-5 gr/lit) sodyum veya potasyum hidroksit alkalın solüsyonundan oluşmaktadır. Ayrıca içerisinde sodyum tetra silikat veya sodyum pirofosfat (2- 10 gr/lit) gibi modifiye bileşenleri de bulunmaktadır. Bu bazik elektrolit, sert anotlama prosesinde kullanılan kromat bazlı elektrotla oranla çevresel ve ekonomik olarak daha kazançlıdır. Fakat elektrolitin tanzimi ele alındığında, PEO proses sert anotlamaya ekonomik açıdan yakın bir maliyet sergilemektedir.

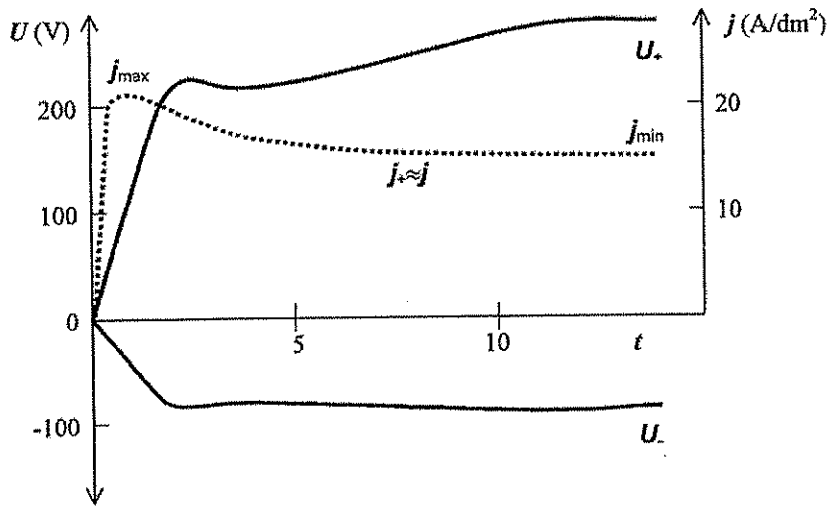
Elektrolitte mevcut KOH ve NaOH elektrolitik davranışı yeterli iletkenlik sağlayarak desteklemekte ve elektrolitin pH seviyesini ayarlamaktadır. Silikatlar depozisyon oranını arttırmakta, fakat poroziteye sebep olmaktadır. Bu durumda kaplama sertliğini düşürmektedir. Fosfatlar ise kaplama sertliğini ve yüzey düzgünlüğünü, pürüzsüzlüğünü sağlamaktadır.

Elektrolitin soğutulması uzun süreli kullanımı açısından önemlidir. Elektrolit sıcaklığının 30°C üzerinde tutulması, kaplama prosesini hızlandırmakta, fakat elektrolit aktif bileşenlerin daha hızlı etkisiyle kısa zamanda tükenip, elektrolitin ömrünü tüketmektedir. Keronite cihazında elektrolit, bir ısı dönüştürücü (ısı eşanjörü) ile devir daim edilen su ile soğutulmakta ve tanka hava ile birlikte bir pompa yardımıyla geri dönmektedir. Bu pompa aynı zamanda elektroliti ultrasonik olarak çalkalamaktadır. Banyo her zaman kapalıdır. Bu durum elektrolitin çalkalanmasına yardımcı olduğu gibi, sistem içinde yeterli çözünen oksijenin varlığını da muhafaza etmektedir. Mekanik bir mikser de kullanılabilir. Bu kontrollü kapatma işlemi, izole edilmiş tabandan bir levha ve topraklanmış çelik bir çerçeve ile

gerçekleştirilmiştir. Elektrikli otomatik kilit sistemi de kullanıcıların güvenliği açısından zorunludur.

Anodik ve katodik voltaj devirleri, uygulanan alaşımın türüne ve belirlenen uygulama için istenen optimum özelliklere uygun hale getirilmelidir. Tipik bir alüminyum alaşımı altlık kullanılan uygulamada, 50Hz bipolar alternatif akım (AC) pozitif (+) döngüde ~200–400V, negatif (-) döngüde ~ -100V ve akım yoğunluğu ~ 100mA/cm² şeklinde ayarlanmaktadır.

Şekil 2.4'de pozitif (+U), ve negatif (-U) pulsların voltaj genliklerinin, proses zamanı (t) ile birlikte ortalama akım yoğunluğunun (j) tipik bir profili görülmektedir.



Şekil 2.4. Ti-6Al-4V alaşımının PEO işlemi süresince anodik (U₊) ve katodik (U₋) pulsların voltaj amplitüd ve ortalama akım yoğunluğundaki (j) tipik değişimleri [12]

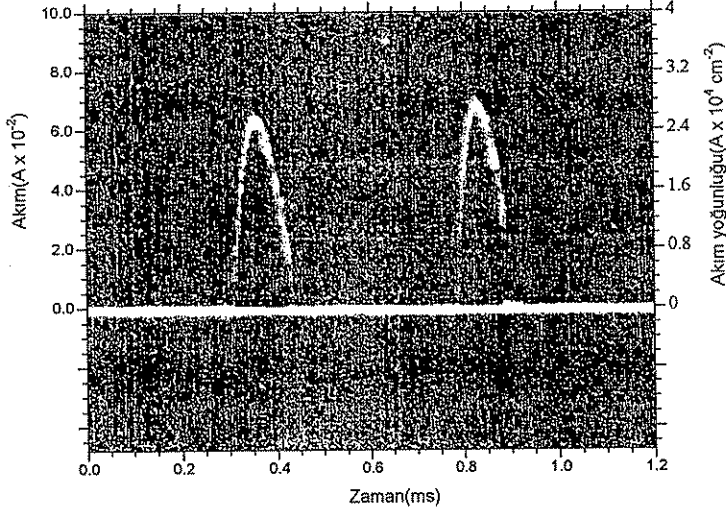
Şekil 2.4'de, anodik pulslar (numune pozitif potansiyele bağlı iken) 200 Volttan fazladır, katodik pulslar ise daha uzun sürelidir ama düşük potansiyele sahiptir. Kararlı bir kaplama büyümesi için sabit güç kullanılır. Kaplama büyümesi genellikle ~ 0,5 –1 µm/ dakikadır.

2.3. Kaplama Oluşum Mekanizması

“Anodik Spark Depozisyon Mekanizması” ilk olarak 1977’de Dr. Van tarafından (Illinois Üniversitesi) [7] tarafından yayınlanmıştır. Bu yayında, prosesin temel elektrokimyası çalışılmış, sistemdeki voltaj profilleri ölçülmüş ve her bir boşaltım olayı, proses 18 µm çapında toplu iğne formunda kısıtlanarak izole edilmiştir. Voltaj profilinden, uygulanan potansiyellerin, büyüyen oksit filmde hatalarda (çatlaklarda), dielektrik bozulma alanını aştığı sonucuna varılmıştır. Şekil 2.5’de tek bir spark’ın sürekliliğinin ve akımının ölçümünden, bu boşaltımların enerjisini ve gücünü hesaplamışlardır.

Her bir sparkın sürekliliği ve akımından, boşaltımların güç ve enerjisini ölçmüşlerdir. Enerji ~ 3MJ olarak hesaplanmıştır. Kaplamada Al₂O₃ oluşumu için en azından her molde 20 MJ enerji yoğunluğu olmalıdır. Böyle bir enerji yoğunluğu ergimiş alümina oluşumunu açıklamaktadır. Osiloskop ile ölçüm yapılmıştır. Osiloskop elektrik impulsunu ölçmektedir (voltaj gibi süratle değişen bir dalga şeklini). Elektriksel ölçü ve gözlem aracı olan Osiloskop ya da salınımölçer, gerilim, akım değerlerinin değişimlerini ve genliğini zamana bağlı olarak grafik halinde göstermektedir. Bu grafiklerden sinyalin darbe ve boşluk süreleri, genliği, frekansı ve periyodu elde edilebilir. Elektrik devrelerinden çok, elektronik devrelerdeki ölçümlerde kullanılır. Kare veya sinüzoidal girişli devrelerin çıkışlarını ve karakteristiklerini belirlemek üzere tasarlanmışlardır.

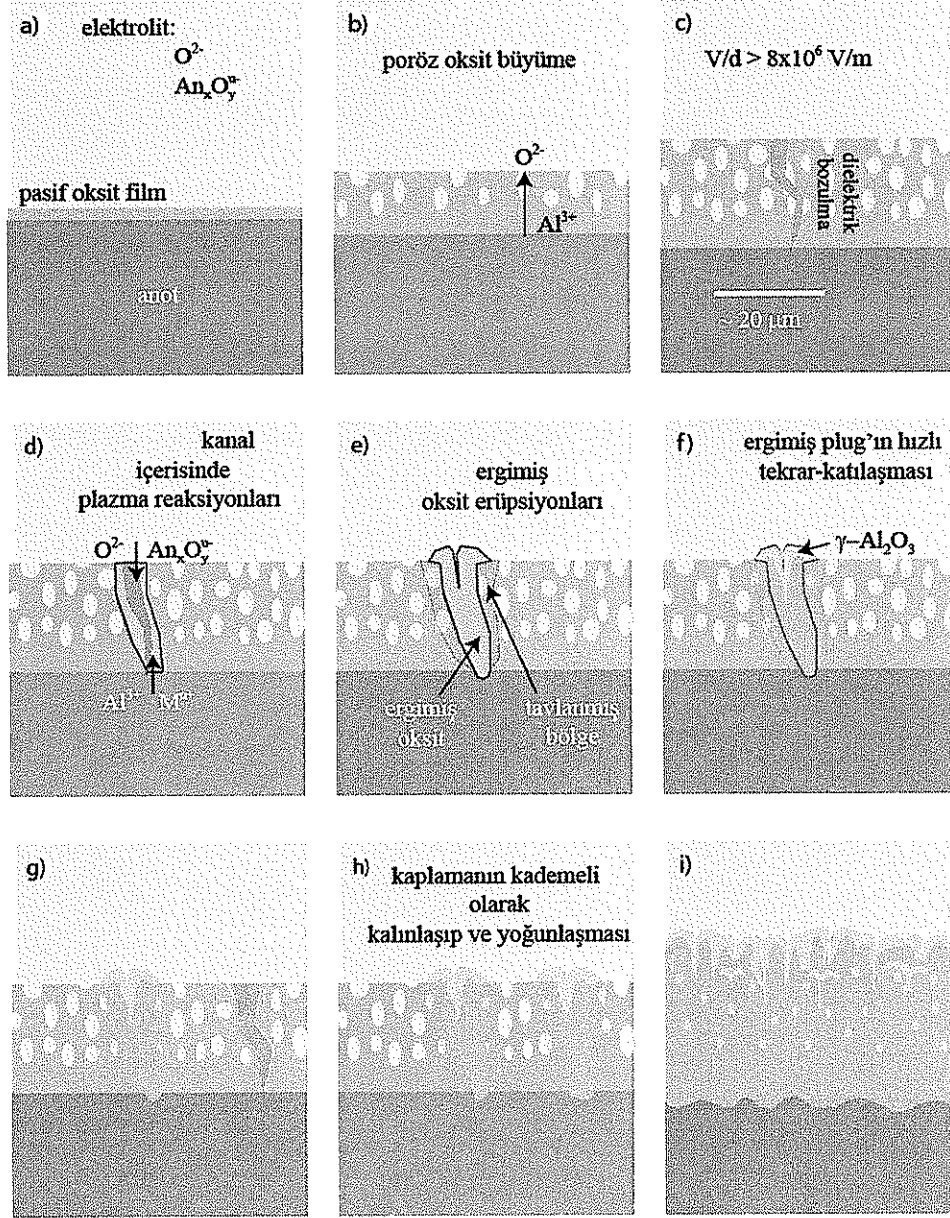
Kaplama büyüme oranı ve porozite elektrolitin bileşenlerine, sıcaklığa ve uygulanan akımın karakteristiğine bağlıdır. Bunlar Van’ın orijinal analizinde karmaşık faktörler olarak ifade edilmiştir ve bunların prosese etkisi yeterli derecede açıklanamamıştır. PEO kaplama büyüme mekanizması halen tam olarak anlaşmaya varılmamış bir konudur. Van, Xue, Curan, Yerokhin ve Sundararajan farklı yorumlar yapmaktadır.



Şekil 2.5. Akımın zamana karşı osiloskop izleri [*Van. T. B., 1977*]

Yüzey morfolojisi kantitatif çalışması, kalınlık boyunca meydana gelen fişkirmalar ve kaplama büyüme oranı arasında bir bağlantı kurmaktadır. Gerçekte, gözlemlenen yüzey fişkirmaları sonucu, fişkirmalardan daha fazla oranda optik boşaltımlar olduğuna işaret etmektedir.

Sonuçta ise önemli orandaki çok ince ve açık porozitenin varlığı, kaplama oluşumu tanımlanırken ele alınmalıdır. Bu durum hem kalınlık boyunca mevcut boşaltımların hem de gaz dolu gözeneklerin arasında mevcut boşaltımların olasılığını tekrardan doğrulamaktadır.



Şekil 2.6. PEO kaplama oluşum ve büyüme mekanizması

Şekil 2.6'da görülen şematik tasvir, PEO filmin fiziksel gelişim prosesini ifade etmektedir. Curran'a göre [13], başlangıçta (Şekil 2.6.a), nanometre ölçeğinde pasif oksit bir film, anodik bir potansiyel uygulanana kadar altlık metal alaşım üzerinde mevcuttur. Çok düşük oranda bir anodik potansiyel dahi metalin yüzeyinde bulunan pasif oksit filmin büyümesine sebep olur. Konvansiyonel anotlama rejiminde oksit tabaka, uygulanan voltaj ile orantılı olarak büyümektedir (Şekil 2.6.b&c). Oksit tabakanın büyümesi hem oksit-elektrolit ara yüzeyinde hem de oksit-metal ara

yüzeyinde, alüminyum katyonların ve oksijenin filme doğru karşılıklı transferi ile gerçekleşmektedir. Bununla beraber nihai kaplama oldukça amorf, (~ %40 açık porozite [14]) ve zayıf mekanik özellikler sergilemektedir [15]. Konvansiyonel anodik filmlerin sürekli büyümesi, genellikle hücreli gözenek yapısının merkezinde meydana gelen eşzamanlı oksit çözünmeler ile sağlanır [16].

Dielektrik alan, oksidin bozulma alanına ulaştığında (~200V), kırılma oluşup, filmin ince bölgeleri ve gözeneklerin alt taraflarında bölgeselleşir (Şekil 2.6.c). Sadece filmin bozulma alanı aşıldığında, kaplama boyunca boşaltımların oluşumu başlar ve kaplama gelişmiş mekanik özellikler kazanır.

Her bir boşaltım, dielektrik dengenin bölgesel kaybı sonucu meydana gelir [7]. Bozulma alan mukavemeti (~ 8 V/ μm) aşıldığında, okside doğru bir elektron avalansı [17] oluşur ve bu durum geride 1–10 μm çapında bir boşaltım kanalı oluşturur. Bu kanal içindeki malzeme $10^4 \text{ K}^{\circ}\text{e}$ [17] kadar 10^8 K s^{-1} [18] oranı ile, 100 MPa'a kadar [12] lokal basınçla ısıtılır. Bu şartlar altında iyonlar plazma formuna dönüşür ve plazma-kimyasal reaksiyonlar oluşur (Şekil 2.6.d). Kuvvetli elektrik alanı, anyonik bileşenleri elektrolit içerisinden kanala doğru taşıırken, Al ve diğer alaşım elementleri altlıktan kanal içerisine doğru oksitlenmek için taşınmaktadırlar. Bu kimyasal harekete ilaveten, bölgesel ısınma bazı önemli fiziksel sonuçlar oluşturmaktadır. Komşu oksitler ergir, yoğunlaşır, kısmen kristalleşir ve hatta sinterleme ve tavlama oluşur. Sinterleme ve tavlama ile poröz yapı oluşmakta ve ark, bölgesel yüklenmeleri dağıttığından dolayı, güçlendirilemez. Her bir arkın ani elektriksel akım etkisi 10^{-4} - 10^{-5} sn aralığındadır [8].

Ergimiş alumina ve diğer bileşenler, boşaltım kanalından elektrolite doğru kısmen enjekte edilirler. Bunun üzerine dışarı atılan malzeme soğuyarak, yüzeyin oksit tabakasında volkan görünümünde bir çıkıntı formunda katılaşır (Şekil 2.6.e). Boşaltım kanalın duvarlarında bazı malzemeler yoğunlaşarak kalır. Boşaltım kanalı ve volkanik çıkıntı, yoğun bir malzeme gibi oldukça poröz kaplama formunda yeniden katılaşır (Şekil 2.6.f). Yukarıda tarif edildiği üzere, kaplamanın komşu bitişik bölgesi yoğun sinterlenmiş ve boşaltımdan kaynaklanan ısı dağıtımını ile de tavlannmıştır. Neticede soğumaya bağlı olarak plazma kimyasal reaksiyon ürünleri

sıvı forma dönüşür ve nihayetinde geniş, yoğun kristalin oksit formuna katılır (Şekil 2.6.e ve Şekil 2.6.f). Bu tip boşaltımlar tüm yüzey boyunca tekli noktalarda oluşur, kademeli olarak tüm kaplamayı yoğun bir malzemeye dönüştürerek (Şekil 2.6.g, Şekil 2.6.h ve Şekil 2.6.i) kaplama kalınlığını artırır. Boşaltımlar tercihi olarak kaplamanın en ince bölgelerinde oluşur, böylece yeterli uniformluğa sahip kaplama oluşumunu garantiler. Yüksek soğuma oranları (10^8 K s^{-1}) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ gibi yarı-kararlı fazların oluşumuna sebep olur. Al_2O_3 oluşumu 10^7 K s^{-1} ihtiyaç duyar. Oluşan $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, yumuşak tavlama ile termodinamik olarak kararlı $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'e dönüşmektedir. Kaplama kalınlığı arttıkça oksidin bozulması için gerekli potansiyel de durmadan artmakta ve bu durum da her bir boşaltımın enerjisini arttırmaktadır. Sisteme sabit bir güç uygulandığından, boşaltımların enerjileri arttıkça frekansları da azalmaktadır. Her bir boşaltımın enerjisi zamanla o kadar fazla arttırmaktadır ki yoğunlaşıp, katılaşamaz bir forma dönüşürler. Kaplamayı kalınlaştırmak yerine aynı bölgelerde katılaşp, bölgesel hatalar haline gelirler ve uniform büyüme oranından saparlar. Bu durumda kaplama kalınlığı uniform olmayan bir yapı sergiler. Bu durum proses süresinde sınır oluşturur. Bu süre aşılsa kaplama altlıktan ayrılma eğilimi sergilemektedir. Mevcut doktora tezinde müllit bazlı PEO kaplamalar için kullanılan elektrolitte, bu süre deneyler sayesinde optimize edilerek, bu kaplamalar için maksimum olması gereken proses süresi olarak ifade edilmiştir (350 dak.). Proses süreleri gerek alümina bazlı gerek ise müllit bazlı kaplamalar için büyüme doğrusal eğrisinde herhangi bir sapma oluşmadığı aralıkta seçilmiştir.

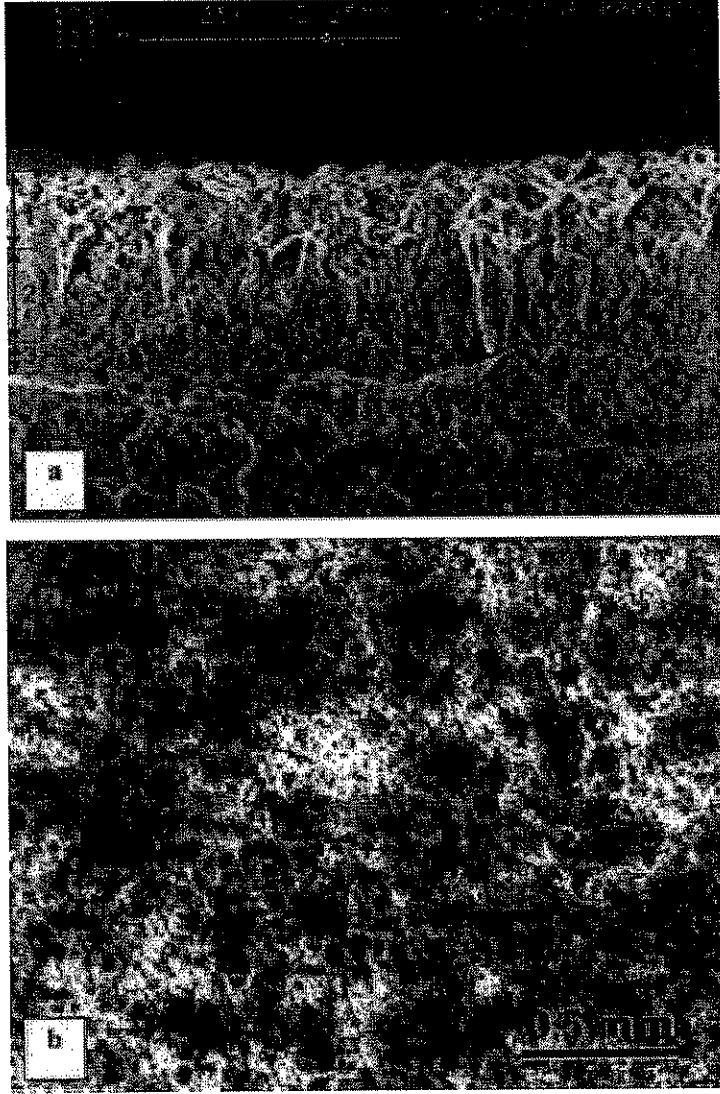
BÖLÜM 3. PEO KAPLAMA ÖZELLİKLERİ

Plazma elektrolitik oksit kaplamalar sertlik, aşınma direnci ve ara yüzey adhezyonu için çekici kombinasyonlar önermektedirler. Bu gibi karakteristikleri optimize etmek için farklı proses şartları ve mikro yapıları gösteren termal-fiziksel özellik datası gereklidir. Her geçen gün PEO kaplamalara olan ilgi artmaktadır. Bu ilginin artış sebebi, PEO kaplamaların kolay, hızlı, zaman tasarruflu, birçok şekil ve boyuta sahip farklı metallere uygulanabilirliği, dolayısıyla ekonomik bir şekilde üretilebilmeleri ve parça kalınlığında bir kısıtlama olmayışından ileri gelmektedir.

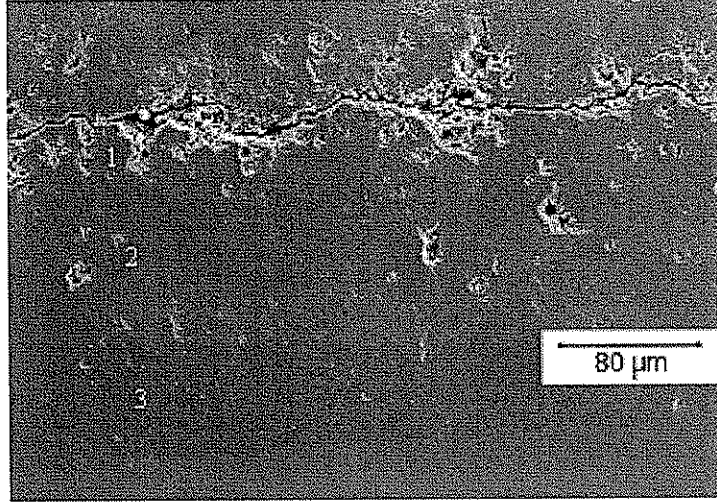
Ayrıca bu kaplamalar düşük oranda kapalı porozite ve iyi ara yüzey adhezyonu sergilemektedir. PEO kaplamalar aşınma direnci, korozyon direnci ve termal koruma istenen alanlarda ve daha birçok alanda kullanıma uygundur.

PEO kaplamaların termal-fiziksel özellikleri, kaplamaların mikro yapısı ve proses şartları ile ilgilidir, bu yüzden de araştırılması gereken önemli bir konudur. Örneğin; diferansiyel termal genişlemenin, gerilme-genleşme ile uyumsuzluğu bir endişe oluşturmuştur. Fakat elastik sabit, üretim esnasında oluşan kalıntı gerilmeler ve kaplamanın termal genişmesi göze alındığında, kaplamaların termal olarak indüklenen gerilmelere karşı dirençli olduğu görülmektedir. Mevcut doktora tez çalışmasında PEO kaplama mikro yapıları, X- ışını difraksiyonu, optik mikroskop, SEM, FEGSEM ve EDS teknikleri kullanılarak ölçülmüştür. Optik interferometre ve Nanoindentasyon tekniği, yüzey pürüzlülüğü, porozite, sertlik ve bölgesel rijitliği karakterize etmek için kullanılmıştır. Dilatometre cihazı kullanımı ve 4-noktalı eğme testleri ise sırasıyla termal genişmeyi ve elastik sabitleri belirlemek için kullanılmıştır. Sonuçta elde edilen özellikler ile mikro yapısal özellikler arasında bağlantılar kurulmuştur.

3.1. Mikro Yapı ve Morfoloji



Şekil 3.1. Al altlık kullanılarak üretilen alümina bazlı PEO kaplamada görülen tipik SEM mikro yapısı, a)1-Poröz dış tabaka, 2-Fonksiyonel ana tabaka, 3- İnce geçiş tabaka ve b) poröz dış tabaka zımparalandıktan sonra fonksiyonel ana tabakanın optik görüntüsü, yüksek sıcaklık sonucu oluşan alümina faz açık renk, alümina silikat faz ise koyu renk ile gösterilmiştir [18]

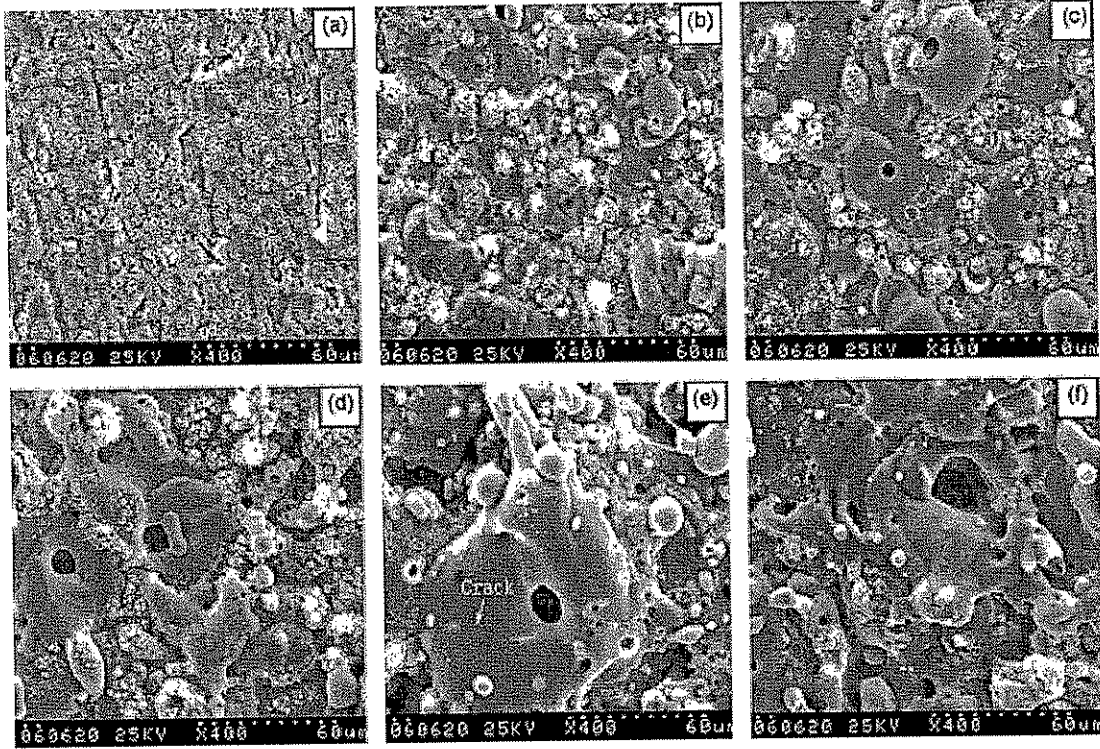


Şekil 3.2. 200µm kaplama kalınlığına sahip müllit bazlı PEO kaplamada görülen tipik SEM mikro yapısı. 1-Poröz dış tabaka, 2-Fonksiyonel ana tabaka, 3- İnce geçiş tabaka, [T.W.Clyne, 2007]

PEO kaplamalar başlıca üç ana tabakadan oluşmaktadır. Şekil 3.1 ve 3.2’de görüldüğü üzere, hem alümina bazlı kaplamalarda hem de müllit bazlı kaplamalarda, bu üç farklı tabakayı görmek olağan bir durumdur.

6082 Al alaşım altlık ile PEO kaplamanın başlangıcı olan ince tabaka “geçiş tabakası” olarak adlandırılmaktadır. Bu tabaka altlık metal boyunca dalgalı bir yapı sergilemekte, hatalardan arınmış ve yoğun bir tabaka özelliği göstermektedir. Geçiş tabakasının kalınlığı ~ 5–10 µm civarındadır. Bu tabaka yoğun olarak amorf yapı sergilemektedir. Geçiş tabakasındaki oksit, altlık alaşım elementlerinin karmaşık fazlarınca zengin bir yapıdadır. Bu tabakanın hemen üzerinde ise toplam kaplama kalınlığının % 65–85 bölümünü oluşturan yoğun “fonksiyonel tabaka” mevcuttur. Bu tabaka kaplamanın fonksiyonel özelliklerinin belirlendiği ana tabakadır. Sertliği son derece yüksek (~ 23 GPa Vickers sertliği) ve kapalı porozitenin minimum oranda görüldüğü bir tabakadır. Fonksiyonel tabakanın hemen üzerinde ise en dış tabaka bulunmaktadır. Bu tabaka oldukça gevrek ve poröz yapı sergilemekte, sertliği de fonksiyonel tabakaya kıyasla daha düşük değerler göstermektedir. Nihai boşaltımları da bünyesinde bulundurduğundan, bu tabaka oldukça pürüzlü bir yapıdadır. Bu tabaka “poröz tabaka” olarak ifade edilmektedir. Zımparalama hatta parlatma işlemleri ile kolayca ayrılabilen bir tabakadır.

Şekil 3.3’de farklı proses zamanlarında üretilen PEO kaplamaların morfolojileri görülmektedir. Wu’nun çalışmasına göre zamanla azalan boşaltım yoğunlukları Bölüm 2’de kaplama oluşum mekanizmasında detaylandırıldığı üzere paralellik göstermektedir. Proses süresi ile artan boşaltımların enerjileri, sisteme sabit bir yük uygulandığından frekans olarak azalma eğilimindedir.



Şekil 3.3. PEO kaplama yüzey morfolojisi, a)1 dak., b)30 dak., c)60 dak., d)105 dak. ve d)120 dak., [Zhenqiang Wu, 2007]

3.2. Kaplama Kompozisyonu

PEO kaplamaların kompozisyonu başlıca kullanılan altlık alaşımına ve elektrolitin kompozisyonuna bağlıdır. Diğer parametreler ise; uygulanan voltaj profili ve uygulanan akım yoğunludur. Plazma boşaltımları, karışımın hızlandırılmasını ve reaksiyon ürünlerinin mevcudiyetini kolaylaştırmaktadır. Bu sayede birçok faz mikro yapıda oluşmaktadır. Yüksek sıcaklıklar ($\sim 10^4$ K) ve oldukça hızlı soğuma oranları ($\sim 10^8$ Ksn $^{-1}$) dengede olmayan fazların kaplamada mevcudiyetiyle sonuçlanmaktadır.

Aşınma dirençli kaplamalar için optimize edilmiş proses sonucu genellikle α -Al $_2$ O $_3$ ve γ -Al $_2$ O $_3$ fazların kaplamalarda mevcut olduğu görülmektedir. α -Al $_2$ O $_3$ oranı \sim %60

[19] civarında bulunmakta ve alüminyum-bakır alaşımlı altlıkların kullanılması ve proses süresince oldukça yüksek akım yoğunluklarının uygulanması ile bu oran artırılmaktadır [18].

Fazların kaplamada dağılımları uniform değildir. Faz oranları ve profili, standart θ - 2θ X-ışını difraksiyonu [19] ve enerji dağıtıcı X-ışını spektroskopisi kullanılarak belirlenmektedir.

Bir seri analiz sonucu, yüzey kompozisyonunun γ - Al_2O_3 fazca zengin olduğu belirlenmiştir. Başlangıç ara geçişinden sonra, bu yüzey tabakasının kalınlığının kaplama büyüdükçe sabit kaldığı tespit edilmiştir. Bu durum, boşaltımlar elektrolitçe soğutulduğunda çok yüksek oranda soğuma oranlarına maruz kaldığını yansıtmaktadır [19–20]. Kaplama fonksiyonel tabakası ise α - Al_2O_3 fazınca zengindir. Burada, ilgili fazların oranlarını, kaplamanın farklı derinliklerine göre yansıtan bir kalınlık boyu faz oranı profili mevcuttur. Kaplama kompozisyonu kaplamaların mekanik özelliklerine [21–23] açıklama getirmekte, bununla beraber de kullanım sahalarını belirlemektedir. Mevcut doktora tez çalışmasında daha önceki araştırmacılarca ihmal edilen amorf malzeme varlığı ve X-ışını penetrasyon derinliği çalışması yapılmıştır.

Faz profili açıklaması önceki araştırmacılarca [21] yeterli derecede ifade edilmemiştir. Mevcut doktora tez çalışmasında faz dağılımının gözlemlenenden daha karmaşık bir yapıya sahip olduğu detaylı olarak ifade edilmeye çalışılmıştır.

3.3. PEO Kaplamaların Ara Yüzey Adhezyonu

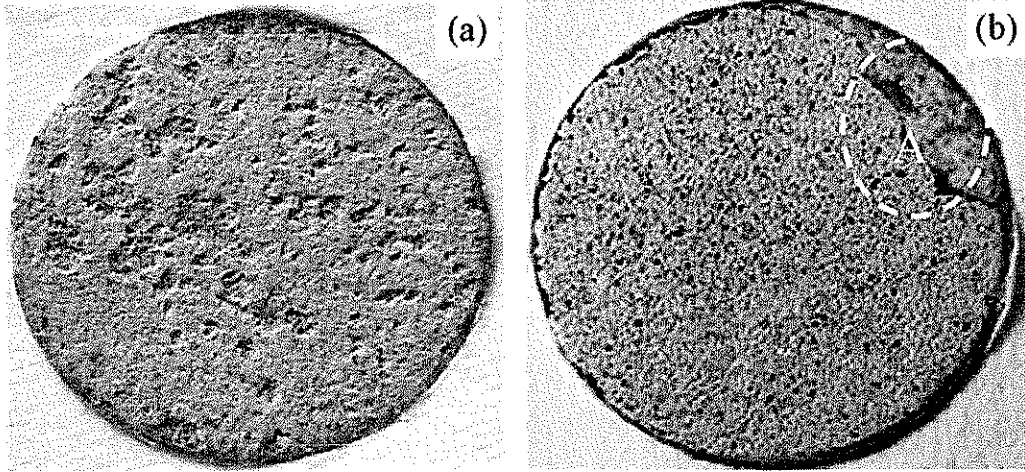
PEO kaplamaların adhezyon özelliklerinin oldukça yüksek olduğu bilinmektedir. PEO prosesi, kullanılan altık metalin dönüşümü prensibine dayalı olduğundan, altık metal ile PEO kaplama arasında adhezyon oldukça iyidir. Adhezyonun kaplamanın kohezyonundan daha yüksek olması beklenmektedir. Birçok araştırmacı bu kaplamaların ara yüzey adhezyonunu ölçmeye çalışmıştır. Adhesiv mukavemet ölçümleri önceki araştırmacıların yaptığı ara yüzey kırılma enerjisi hesapları ile araştırılmamalı, ara yüzey tokluk ölçümleri temel alınarak hesaplamalar yapılmalıdır.

Birçok araştırmacı kaplama adhezyonunu çekme testleri [22], çizik testleri, darbe testleri [24–25] ve soyulma testleri [26–27] kullanarak tespit etmişlerdir. Bu testler sonucu PEO kaplamaların adhezyon özelliklerinin oldukça iyi olduğu saptanmıştır. Tian [28] ve Nie [24] araştırmalarında kaplamaların kalınlıklarındaki artış ile adhezyonlarındaki azalmaları işaret etmişlerdir. Mevcut doktora tez çalışmasında genellikle kalın kaplamalar üretilmiş ve mevcut analiz sonuçları bu kaplamalardan elde edilmiştir. Yüksek kaplama kalınlığına sahip PEO kaplamalarda adhezyonun azalma eğiliminde olduğu, kaplamaların altlıktan ayrılması suretiyle gözlemlenmiştir. Aynı seri içerisinde daha düşük proses zamanlarında oluşan bir dizi PEO kaplamalarda ise böyle bir durum gözlenmemiştir. Curran'a göre bu gözlemler sonucu adhezyon özelliğini kaplama kalınlığı ile ilişkilendirmek yanlış sonuçlar doğurmaktadır [29]. Zira deneylerde kullanılan kaplamalar nicel olarak kesin bir ilişki kurulması açısından yeterli değildir. Ayrıca bu kaplamalar proses süresince dışardan bazı faktörlerin etkisi altında kalmış olabilir [30].

Gnedenkov [31] kaplamalardaki önemli oranda elastisiteye dikkat çekmiş ve kaplama ayrılmasının eğme testleri esnasında oluşmadığını belirtmiştir. PEO kaplama prosesi esnasında kaplama ve altlık ara yüzeyi yakınındaki yüksek bölgesel sıcaklıklar önemli ara karışımlara yol açmakta ve bunun sonucu oluşan ara yüzey difüzyon bağlanmalar, kaplamaların adhezyonunun yüksek olmasına sebebiyet vermektedir [24].

Yerokhin [18] daha niceleyici bir mikro indentasyon test çalışması yaparak kaplamaların ara yüzey adhezyonunu ölçmüştür. Bu deneyler sonucu ise adhezyonun, kaplama kalınlığı arttıkça, azaldığını belirtmiştir. Bu durum geçiş tabakasındaki yapısal değişimlerden kaynaklanmaktadır veya kalın kaplamalara daha büyük yük uygulamasının bir sonucudur [13]. Kaplamaların adhezyon direnci 350–380 GPa arasında ifade edilmiştir. Bu değer alüminyum altlığın çekme limitiyle kıyaslanmaktadır. Bu hata Curran'a göre GPa cinsi verilen değerlerin aslında MPa olması gerektiğinden ileri gelmektedir. Kaplamaların termal çevrim veya yüksek sıcaklıklarda ayrılma davranışı (sıcaklık değişimlerinde tabaka halinde dökülme) incelenmediğinden dolayı kaplama adhezyonunu kaplama kalınlığıyla ilişkilendirmek yeterli doğrulukta bir açıklama olmamaktadır. Shi Gang'a göre ise

çekip çıkarma testleri sonucu kaplamaların adhezyon dirençleri ortalama 20 MPa değer sergilemektedir.



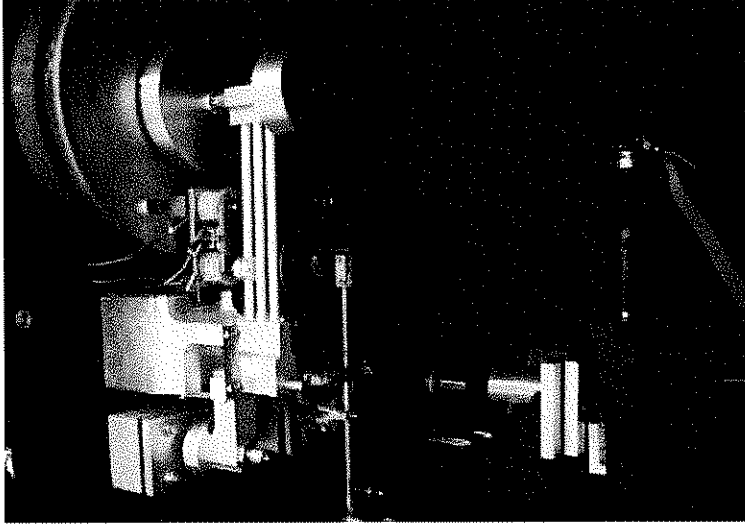
Şekil 3.4. PEO kaplamaların yüzey morfoloji görüntüleri (a) ilk çekme sonrası ve (b) ikinci çekme işlemi sonrası [26]

Şekil 3.4'te Shi-GangX'in çekip çıkarma test sonuçları görülmektedir. Çekme mukavemeti 18MPa olarak bulunmuş olup, Şekil 3.4.a ile gösterilmiştir. Yırtılma davranışının PEO kaplamanın iç kısımlarında olduğu ve çekme testi esnasında kaplamanın altlıktan kısmi olarak ayrıldığı görülmektedir. Burada ayrılan kaplamanın kalınlığı 30µm olup, kaplamanın en dış tabakasında görüldüğü işaret edilmektedir. Bilindiği üzere dış tabaka birçok gözenegin bulunduğu bir tabakadır. Bu tabakanın adhesiv mukavemeti fonksiyonel tabakadan daha düşüktür. Şekil 3.4.b ile gösterilen kaplama ise 20 MPa çekme mukavemeti göstermektedir. Bu çekme işlemi sonrası, yırtılma morfolojisi şekilden görülmektedir. Kaplama altlıktan oldukça geniş bir alandan ayrılmakta, ayrılma davranışının kaplama/altlık ara yüzeyinde gerçekleştiği görülmektedir. Bu durumda Shi GangX gerçek adhezyon direncininin PEO kaplamalarda 20MPa olduğunu vurgulamaktadır [26].

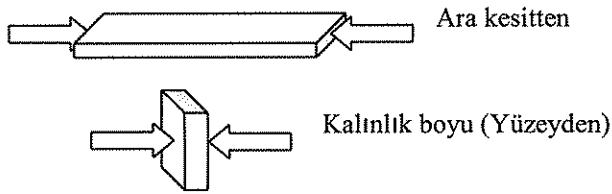
3.4. Sertlik

PEO kaplamaların sertlik davranışı proses şartlarına ve elektrolite bağlı olup Şekil 3.5'te görülen nanoindentasyon cihazı kullanılarak ölçülmüştür. Ölçümler ara

kesitten ve kalınlık boyunca (yüzeyden) olarak Şekil 3.6'da görüldüğü üzere gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.5. Nanoindentasyon cihazı

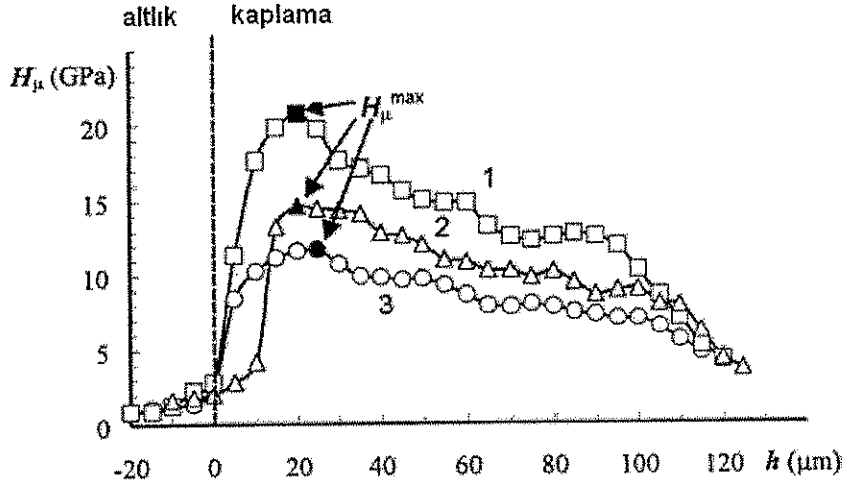


Şekil 3.6. Ara kesitten ve yüzeyden ölçüm teknikleri

Alüminyum altlık üzerinde büyüyen PEO kaplamalar kullanılan elektrolite bağlı olarak Şekil 3.7'de görüldüğü üzere başlıca α - Al_2O_3 , müllit ve γ - Al_2O_3 fazları içermektedir [18]. Bu nedenle yüksek sertlik özelliği gösterirler. Kaplamaların yüzey sertliği 18 GPa'a kadar çıkabilmekte ve fonksiyonel tabakanın kesitsel sertlik değeri 23 GPa olarak gözlenmiştir. Bu değer yoğun ve sinterlenmiş α - Al_2O_3 değeri olan 25 GPa'a çok yakın bir değerdir.

Birçok çalışma, ara yüzeyden 10 μm (bazı çalışmalarda ise 20–30 μm [23]) mesafede meydana gelen pik sertliği ile beraber, kaplama boyunca sertlik değişimini rapor etmiştir. Sertlik dış yüzeye doğru azalış göstermektedir [23]. Sertlik değişimi, γ - Al_2O_3 'dan ve dış yüzey yakınlarındaki diğer yarı kararlı fazlardan α - Al_2O_3 'e kadar,

faz kompozisyonundaki değişime bağlıdır. Ayrıca dış yüzey civarında porozitedeki artış, dıştaki bölgenin düşük sertlik göstermesine sebebiyet vermektedir.

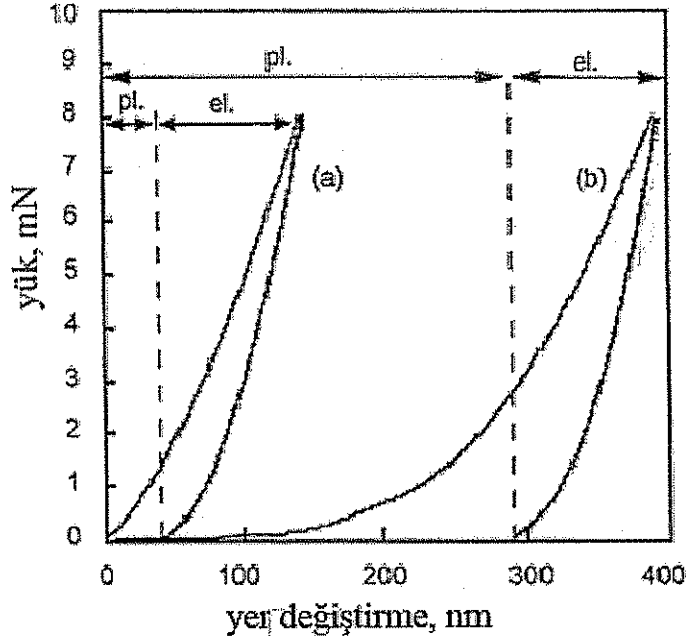


Şekil 3.7. Oksit kaplama boyunca mikro sertlik profilleri (1) α - Al_2O_3 , (2) γ - Al_2O_3 ve (3) müllit. PMT-3 Vickers test 0.1-1.0 N yük aralığında [32].

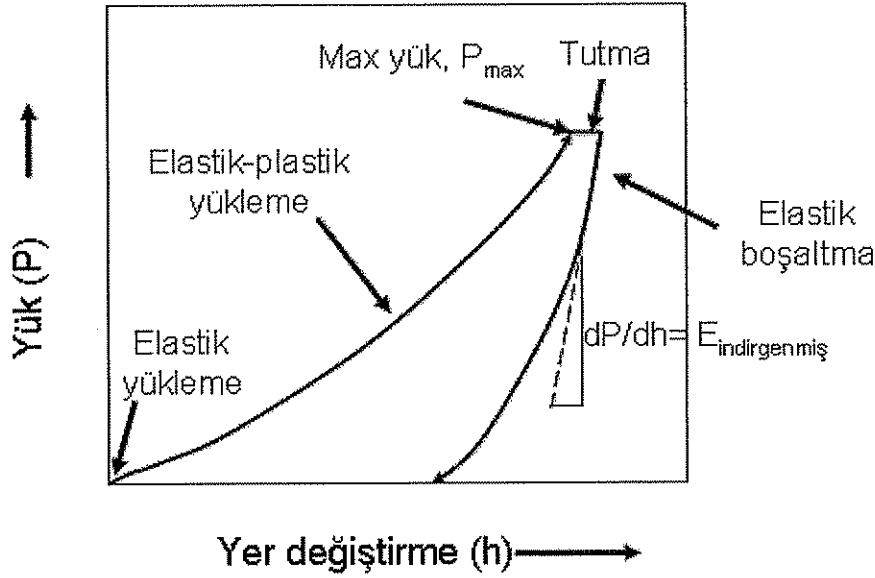
Voevodin [32] tarafından 1996'da yapılan bir deneyde oldukça yüksek oranda alümina silikatlar kaplamaya ihtiva edilmiştir. Rastgele bölgelerden 8 mN yük uygulanarak Berkovitch uç ile nanoindentasyon testleri yapılmış ve Şekil 3.8'de görüldüğü üzere kaplamanın iki ayrı faz yapısı sergilediği gözlenmiştir.

Gözlemlenen fazlardan ilki oldukça sert (18–25 GPa) ve dikkate değer bir oranda, %40–50 elastik toparlanma sergilemiştir. Diğer faz ise oldukça yumuşak (2–6 GPa) ve %20'den az, son derece düşük elastik toparlanma göstermiştir. İlk fazda gözlemlenen zellikler Al_2O_3 fazlarına bağlı, ikinci fazdaki özellikler ise alümina silikat fazına bağlıdır[13].

Ancak uygulanan yük, yüzey przliğ etkisini ortadan kaldırmak için yetersizdir. Alumina gibi seramiklerde her halükarda yüksek elastik toparlanma mevcuttur [33].



şekil 3.8. Al-Si-O kaplamaların yüzeylerinde, iki tipik yüklem-boşaltma davranışı herhangi bir nanoindentasyon alandan gözlemlenmiştir. Plastik bölge (pl.) ve elastik (el.) deformasyon gösterilmektedir. (a) Al_2O_3 'nın α ve γ fazlarına bağlı ve (b) yumuşak Al-Si-O faza bağlıdır [32].

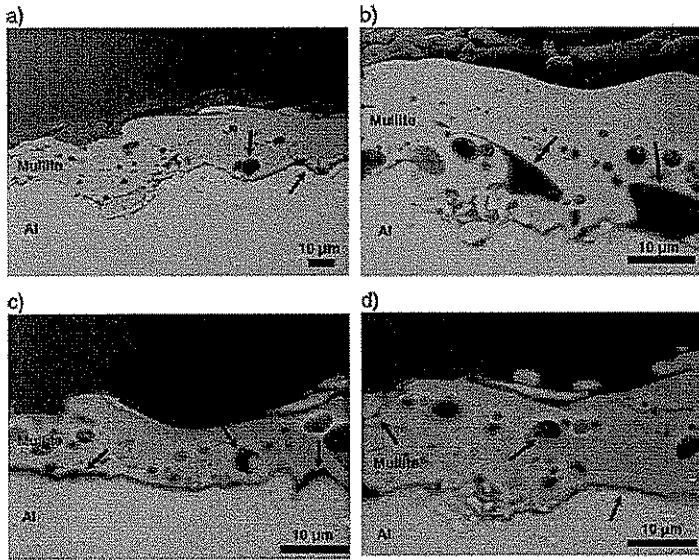


şekil 3.9. PEO kaplamaların yüzeylerinde, iki tipik yüklem-boşaltma davranışı herhangi bir nanoindentasyon alandan gözlemlenmiştir.

şekil 3.9 ile elastik ve plastik yüklem ile elastik boşaltma gösterilmektedir. Boşaltım eğrisinden İndirgenmiş Modül hesabı şekil üzerinde görölmektedir. Bölüm

4'te indirgenmiş modül değerinin belirlenmesi sonucu kaplamanın elastik modül hesabı detaylı olarak anlatılacaktır.

Aşağıda Şekil 3.10 ile plazma sprej yöntemiyle depozitlenmiş ince müllit kaplamalar görülmektedir. Mikro yapı fotoğraflarından da görüleceği üzere plazma sprejlenmiş müllit kaplamalar ince olmalarına rağmen PEO kaplamalara oranla daha fazla kapalı porozite davranışı gösterirler. Ayrıca bu kaplamaların uniformluğundan bahsetmek de mümkün değildir [34]. Alüminyum üzerinde büyüyen PEO kaplamalar ise ince ve yüzey bağlantılı porozite yapısı sergilemekte olup, minimum oranda kapalı porozite gösterirler.



Şekil 3.10. Alüminyum üzerinde üretilen müllitin kesitsel mikro fotoğrafları. Oklar kaplama ile altlık ara yüzeyi arasındaki mikro çatlakları, kapalı porları ve boşlukları göstermektedir. Kaplama 1 (a, b) kaba toz ile üretilmiştir (ortalama tane boyutu 50,6 μm), kaplama 2 (c, d) ince toz ile üretilmiştir (ortalama tane boyutu 23,4 μm) [34].

BÖLÜM 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Çalışmanın Amacı

Mevcut doktora çalışmasında, bazik karaktere sahip bir elektrolitik sıvı içerisinde 6082 alüminyum alaşımlı metal altlıklara Plazma Elektrolitik Oksidasyon Proses (PEO) teknolojisi uygulanarak termal bariyer kaplama elde edilmesi amaçlanmıştır. Kaplamaların mikro yapısal, morfolojik, termal ve mekaniksel özelliklerinin geliştirilmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla deneysel çalışmalarda PEO yöntem ile depozitlenen termal bariyer kaplamaların optimizasyonu hedef alınmış ve buna bağlı olarak da farklı kaplama parametreleri kullanılmıştır. Kullanılan parametreler; farklı konsantrasyonlarda fakat kimyasal bileşenleri aynı olan bazik elektrolitlerin ortamda kullanılması, farklı akım yoğunluklarının, ve farklı proses sürelerinin sistematik olarak çalıştırılmasıdır. Farklı parametrelerin uygulaması sonucu, alümina ve müllit karakterlere sahip termal bariyer kaplamalar üretilmeye çalışılmıştır. 6082 Al altlıklar üzerine PEO teknolojisi ile müllit kaplama üretimi literatürdeki boşluğu doldurmak amacıyla üretilmiştir. Bulk müllit oldukça düşük termal iletkenlik katsayı değerine ($6 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$) sahip olup, PEO teknolojisi ile üretilen müllit kaplamalar çok düşük termal iletkenlik katsayısı değerleri göstermektedir. Üretilen kaplamalara çeşitli karakterizasyon çalışmaları uygulanarak, PEO kaplamaların termal bariyer amaçlı kullanıma uygun olup olmadığı araştırılmıştır.

Kaplamaların mikro yapısal ve morfolojik, termal ve mekanik özelliklerin belirlenmesi aşamasında üretilen kaplamaların geometrisine ve hedeflenen özelliklere bağlı olarak standart analiz tekniklerinden faydalanılmıştır.

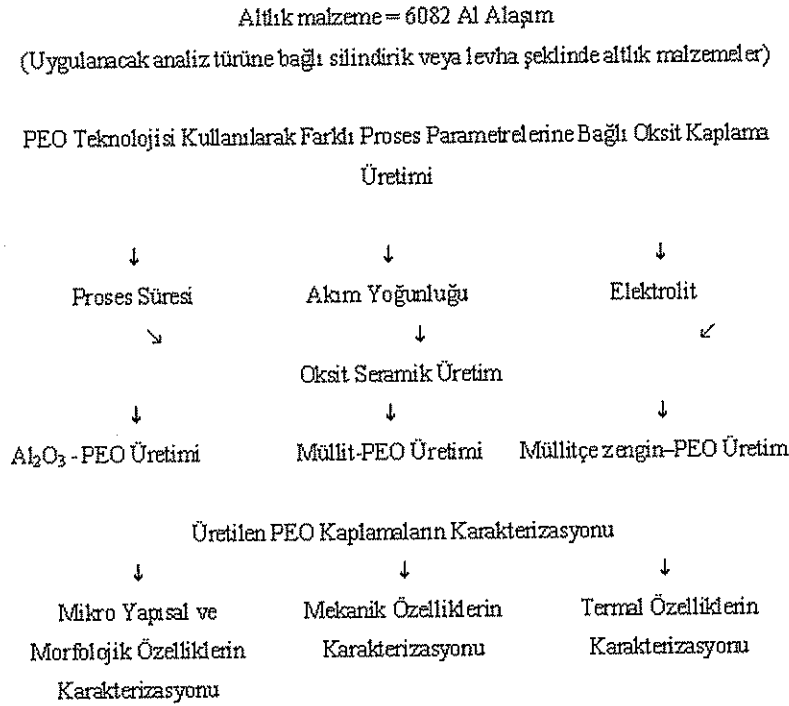
Mikro yapısal ve morfolojik incelemelerde optik mikroskop, taramalı elektron mikroskobu (SEM), alan emisyon tabancalı taramalı elektron mikroskobu (FEGSEM), enerji dağıtıcı X-ışını spektrometresi (EDS), X-ışını difraksiyonu ve

benzeri analiz cihazlarından faydalanılmıştır. Yoğunluk ve porozite tayini için, flutek ($C_{11}F_{20}$) organik sıvısı yardımıyla Arşimet prensibi kullanılmak suretiyle analizler PEO kaplamalara uygulanmıştır. Kaplama kalınlığı burgaçlı akım kalınlık mastarı ile ölçülmüş, SEM ve FEGEM kullanılarak ölçümler tekrarlanıp, metodun doğruluğu tespit edilmiştir. Alümina ve müllit bazlı PEO kaplamaların yüzey pürüzlülükleri ise optik interferans profilometre kullanılarak ölçülmüştür. Diferansiyel termal analiz teknikleri (DTA), dilatometre ve kararlı hal termal iletkenlik teknikleri kullanılarak üretilen PEO kaplamaların termal özellikleri belirlenmiştir. Kaplamaların mekaniksel özellikler ise nanoindentasyon ve dört noktalı eğme testleri kullanılarak belirlenmiştir.

Yapılan çalışmalar ve deneysel sonuçların analizi sonucu, termal bariyer kaplama için hedeflenen (ince porozite, yoğun amorf yapı oranı, düşük termal iletkenlik katsayısı, kullanılan altlık metalin $\sim 1/3$ oranına sahip termal genleşme katsayısı ve kaplama düşük Global modülü) özelliklere üretilen kaplamalarda ulaşıldığı görülmüştür.

4.2. Deney Programı

Tablo 4.1. Deneysel çalışmalarda takip edilen işlem sırası



Deneysel çalışmalarda takip edilen işlem sırası Tablo 4.1'de görülmektedir. Çalışmalarda kullanılan 6082 T6 alüminyum alaşımları, İngiltere'de METALFAST Limited firmasından temin edilmiştir. Sertifika numarası EN 10 204- 3.1B olup, kimyasal kompozisyonu ise; %0,85 Si, %0,27 Fe, %0,072 Cu, %0,42 Mn, %0,68 Mg, %0,031 Cr, %0,052 Zn ve % 0,014 Ti içermektedir.

6082 Al alaşımı yüksek yoğunluğundan dolayı iyi bir iletken, dolayısıyla iyi bir müilit ve alümina bazlı PEO termal bariyer için uygun bir altlıktır. Yüksek mukavemet, iyi süneklik, iyi korozyon direnci ve kaynak kabiliyeti gösterir. Isıl işlem ile sertleşebilen ve kolay şekil alan bir alaşımdır ve diğer alüminyum alaşımlara oranla daha ucuzdur. Ayrıca PEO gibi yüksek gerilme içeren uygulamalar için uygun bir altlık malzemedir.

Deneysel çalışmalara ilk olarak Sakarya Üniversitesi Malzeme Yüzey Teknolojileri Laboratuvarında (Paton Elektrik Kaynak Enstitüsü-Ukrayna işbirliği ile) farklı

elektrolitlerin hazırlanması ile alüminyum altlığa (N.Hande Kalkancı-Yüksek Lisans tasarımı) MAO (Mikro Ark Oksidasyon) cihazı kullanılarak uygulanması ile başlanmıştır.

Cihaz 10kW güçte ve DC (doğru akım) prensibi ile çalışmaktadır. Birçok farklı elektrolit (Al_2O_3 tozu, teflon tozu, grafit tozu, sodyum silikat gibi bileşenlerden oluşan) farklı proses süreleri (1, 3, 5, 10, 15, 25, 30, 35, 40 dakika) kullanılarak, DC rejiminde 0,01–0,24 A akım aralığında alüminyum altlığa uygulanmıştır. Deney sonuçları Bölüm 5'te detaylandırılmıştır. Deneyler sonucu üretilen kaplamalara çeşitli mikro yapısal, morfolojik ve sertlik analizleri uygulanmış ve kaplamaların başarılı bir termal bariyer kaplamadan oldukça uzak olduğu görülmüştür. PEO nihai kaplama kompozisyonu;

- a) Kullanılan altlık alaşımı,
- b) Elektrolitin kimyasal kompozisyonuna,
- c) Uygulanan rejime (AC veya DC),
- d) Akım yoğunluğuna,
- e) Uygulanan voltaja,
- f) Proses süresine,

bağlılık göstermektedir. Yukarıda belirtilen proses parametrelerinin herhangi birinden kaynaklı bir yanılma, mikro yapısal ve mekanik özelliklerde hatalara (düşük sertlik, ayrılma, kopma, uniformluğun bozulması vb.), dolayısıyla PEO kaplama üretilmemesine sebep olacaktır. Bu açıdan kaplama parametreleri uygulanan altlık alaşımına göre çok özenli olarak belirlenmelidir.

Tablo 4.2'de termal bariyer amaçlı PEO kaplama üretiminde, alümina ve müllit esaslı kaplama üretimine uygun olarak seçilen bazik elektrolitlerin konsantrasyon oranları görülmektedir. Elde edilen PEO kaplamanın karakteristiği seçilen elektrolite bağlılık göstermektedir.

Dolayısıyla doğru elektrolit seçimi en önemli parametredir. Mevcut doktora tez çalışmasında elde edilen alümina bazlı PEO kaplamalar standart kaplamalar olup, genellikle ~ 100 μm kalınlığa sahip kaplamalar analizlerde kullanılmaktadır.

Müllit bazlı PEO kaplamalarda ise kullanılan elektrolit solüsyonu; Keronite tarafından patenti alınmış, kaplamanın verimliliği, uniformluğu ve tribolojik özelliklerinin optimize edildiği alümina bazlı PEO üretiminde kullanılan seyreltik alkali elektrolitin, daha kalın müllit kaplamalar elde edilecek şekilde tarafımızdan sodyum silikat ile modifiye edilmesi suretiyle hazırlanmıştır ve birçok analizde örnek olarak ~ 250 μm kalınlığa sahip kaplamalardan gerçekleştirilen analiz sonuçları yer almaktadır.

Tablo 4.2. Elektrolit konsantrasyonuna bağlı olarak 3 farklı PEO kaplama üretimi

Elektrolit (gr/lt)	Elektrolit Kerolit (Al_2O_3 -PEO)	Elektrolit A (Müllit-PEO)	Elektrolit B (Müllitçe zengin-PEO)
Na_2SiO_3	~ 6	~ 14	~ 28
$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	~ 6	~ 14	~ 14
KOH	~ 2	~ 2	~ 2

Tablo 4.3’de elde PEO kaplama karakterine bağlı olarak kullanılan proses zamanları verilmektedir. Müllit faz ergimiş alümina ile sodyum silikat elektrolitindeki katyonlar arasındaki reaksiyon sonucunda, alümina kaplamalara kıyasla daha uzun anotlama proses zamanlarında oluştuğundan proses süreleri de daha uzun sürelerde seçilmektedir [35–36]. Proses sürelerinin Tablo 4.3’teki aralıklarda seçilme sebebi Bölüm 2’de tarif edildiği üzere müllit bazlı PEO kaplamaların doğrusal (lineer) kaplama büyüme oranını muhafazadan ileri gelmektedir.

Tablo 4.3. PEO kaplama türüne ait uygulanan proses zamanları

PEO Kaplama Türü	Proses Zamanı (dak)
(Elektrolit Kerolit) Al ₂ O ₃ – PEO	10–40 – 60 – 80 – 100 – 150
(Elektrolit A) Müllit - PEO	100–150 -200 – 250 – 300 – 350
(Elektrolit B) Müllitçe Zengin –PEO	100–150 -200 – 250 – 300 – 350

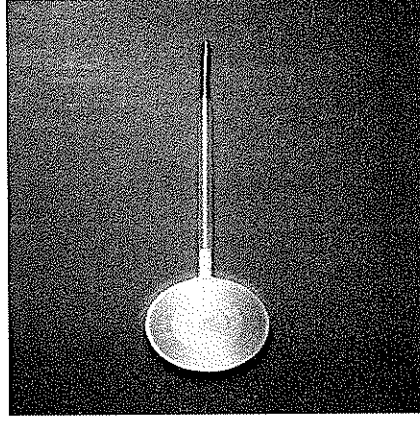
Tablo 4.4’te elde PEO kaplama karakterine bağlı olarak kullanılan akım yoğunlukları verilmektedir. Nihai kaplama kalınlığına uygulanan akım yoğunluğunun önemli bir rolü bulunmaktadır. Akım yoğunlukları belirlenirken 15A/ dm² altında birçok değer denenmiştir. Sonuç kaplamalar oldukça uzun proses sürelerinde oluşmuş ve mekaniksel olarak zayıf özellikler sergilemiştir. Mikro yapıda ise birçok kusur bulunmuştur. 27A/dm² üzerinde seçilen akım yoğunluklarında ise daha farklı problemler görülmüştür. İşlem süresinde kaplamalar altlıktan ayrılıp, bölgesel kopmalar ve elektrolit içerisine dağılma eğilimi göstermişlerdir. Ayrıca burada unutulmaması gereken en önemli konulardan biri de maliyetin yüksek akım yoğunluklarında artmasıdır.

Tablo 4.4. PEO kaplama türüne ait uygulanan akım yoğunlukları

PEO Kaplama Türü	Akım Yoğunlukları (A/ dm ²)
(Elektrolit Kerolit) Al ₂ O ₃ – PEO	15
(Elektrolit A) Müllit - PEO	15 -27
(Elektrolit B) Müllitçe Zengin –PEO	27

4.3. Numune Hazırlama

6082 alüminyum alaşımları PEO kaplama üretimi için silindirik veya levha formunda kesilmiştir. Levha numunelerin boyutu 100mm x 50mm ve ~3mm kalınlığa sahip olarak, silindirik numuneler ise ~30mm çapında ve ~20mm uzunluğa sahip olacak şekilde hazırlanmıştır. Numunelerden 2mm veya 3mm derinliğe sahip oyuklar açılmış, bu şekilde numunenin kaplama potasına modifiyesi ve elektriksel iletkenlik sağlanmaktadır (Şekil 4.1).



Şekil 4.1. PEO kaplama işlemi öncesi hazırlanan tipik bir numune

PEO işlem öncesi numuneler yüzey pürüzlülüğü (R_a) $\sim 0,5 \mu\text{m}$ değerine ulaşıncaya kadar parlatılmaktadır. Kaplanacak parça temizlenmeli ve yağdan arındırılmalıdır, bu amaçla numuneler etil alkol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) veya çoğunlukla IMS (endüstriyel denatüre alkol) kullanılarak ultrasonik banyoda temizlenmektedir.

Silindirik numuneler üst ve alt yüzey alanları serbest, yanıl alanı ise izole edilecek şekilde ayarlanmaktadır. Bu amaçla yanıl alan, yeşil balmumu malzemesini ince uçlu bir fırça ile tatbik edilmesi suretiyle yalıtma işlemine tabi tutulmaktadır. Hava yardımıyla balmumun ~ 1 saat kurutulması sonucu kaplanacak alüminyum numune, izole edilmiş alüminyum veya titanyum bir çubuk yardımıyla bakır bir bara kalibre edilmektedir. Bu şekilde parça elektrolitik banyoya daldırılmakta ve parça pota içinde elektrod görevini almaktadır.

Elektrolitik banyo alt ve yanıl yüzeylerinde bal peteği formunda geniş paslanmaz çelik bir elektrod sayaca sahiptir. Elektrotlar kaplamanın uniformluğunu arttıracak şekilde ayarlanmakta, fakat genellikle tankın duvarları yeterli olmaktadır. Elektrotlar arası mesafenin bağlanan numuneye her yönde eşit mesafede olması gerekmektedir. Bu sayede ön, arka yüzey ve yanıl alanlar uniform nihai kaplama kalınlığı sergiler. Elektrolitin kompozisyonu istenen kaplama özelliklerine ve altlık alaşıma uygun olarak seçilmiştir. Alüminyum alaşımları için genellikle standart bir elektrolit (Kerolit alüminyum) kullanılmaktadır. Bu elektrolit yüksek kaplama sertliği, yüksek büyüme oranı ve maksimum elektrolit ömrüne göre optimize edilmiştir. Müllit bazlı

PEO kaplama üretimi için ise kullanılan elektrolit solüsyonu, yukarıda da ifade edildiği üzere kaplamanın verimliliği, uniformluğu ve tribolojik özelliklerinin optimize edildiği alümina bazlı PEO üretiminde kullanılan seyreltik alkali elektrolitin, daha kalın müllit kaplamalar elde edilecek şekilde tarafımızdan sodyum silikat ile modifiye edilmesi suretiyle hazırlanmıştır.

Her bir bileşen spesifik bir sebepten dolayı elektrolite tanıtılmıştır. KOH bileşenleri elektrolitik davranışı, yeterli iletkenlik sağlayarak desteklemekte ve elektrolitin pH seviyesini ayarlamaktadır. Silikatlar depozisyon oranını arttırmakta fakat poroziteye sebep olmaktadır, bu durum ise kaplama sertliğini düşürmektedir. Fosfatlar ise kaplama sertliğini ve yüzey uniformluğunu, düzgünlüğünü sağlamaktadır [5,8].

Mevcut doktora tezinde alümina bazlı PEO kaplama üretimi için kullanılan elektrolit bazik bir elektrolit olup, pH derecesi ~ 10,5 olarak belirlenmiştir. Elektrolit tipik olarak düşük konsantreli potasyum hidroksit alkalın solüsyonundan oluşur. Ayrıca içerisinde tetra sodyum pirofosfat (~6 gr/lit) gibi modifiye bileşenleri bulunur. Bu yumuşak elektrolit, sert anotlama prosesinde kullanılan kromat bazlı elektrotla oranla çevresel ve ekonomik olarak da daha kazançlıdır.

PEO kaplama prosesi Keronite Ltd. firması tarafından üretilen 30 kW güce sahip “Keranator Generation 2” proses cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu cihaz manuel kontrol modunda kullanılmaktadır. Bu sayede, güç ünitesinin etkin kapasitesi sabit bir değere ayarlanmaktadır. Bu durum sabit bir güç çıkışını sağlamaktadır. Kapasitans başlangıç akım yoğunluğu 15 A/dm^2 olacak şekilde ayarlanmıştır. Başlangıç çıkışı olan 2 dakika aşıldıktan sonra 15 A/dm^2 akım yoğunluğuna ulaşılmaktadır. Bu 2 dakika süresince numunede boşaltımlar başlamaktadır. Anodik ve katodik voltaj devri, uygulanan alaşıma ve belirli uygulama için istenen optimum özelliklere uygun hale getirilmektedir.

Mevcut doktora tez çalışmasında, tipik bir uygulamada 50Hz bipolar AC akışı pozitif (+) döngüde 200- 400 V, negatif (-) döngüde -100 V ve akım yoğunluğu $15-27 \text{ A/dm}^2$ şeklinde ayarlanmıştır. Kaplama kalınlığının büyümesi sabit bir güçte

olduğundan, proses süresince uygulanan voltaj artış göstermekte, akım yoğunluğu ise azalma eğilimi sergilemektedir.

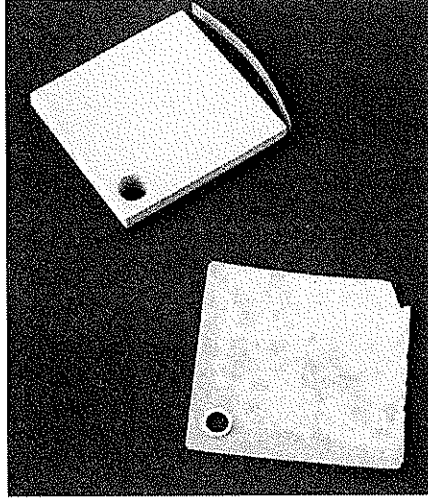
Elektrolitin soğutulması uzun süreli kullanımı açısından oldukça önemlidir. Elektrolitin 30°C üzerinde tutulması, kaplama prosesini hızlandırmakta fakat elektrolit aktif bileşenlerin daha hızlı etkisiyle kısa zamanda elektrolitin ömrünü tüketmektedir. Elektrolit solüsyon sıcaklığının 30°C altında kalması amacıyla, sürekli pompalanan su soğutmalı ısı eşanjörü yardımıyla kontroller yapılmaktadır. Bu sayede, elektrolitin sabit çalkalanması ve havalanması sağlanmakta ve bu şekilde sistem içinde yeterli çözünen oksijenin varlığı da muhafaza edilmektedir.

Kaplama prosesi sonrası PEO işlem görmüş numuneler, IMS ile ultrasonik banyoda yıkanıp, hava yardımıyla kurutulmaktadır.

4.4. Karakterizasyon Çalışmaları

Birçok analiz tekniği, kaplamalar altlık malzemeye bağlı iken gerçekleştirilmiştir. Fakat kaplamaların, yoğunluk ve dirençlilik gibi özelliklerinin belirlenmesinde kaplamalar altlık metalden ayrılarak analize tabi tutulmuştur. Dilatometre kullanılarak gerçekleştirilen ölçümlerde ise kaplamalar yine altlıktan ayrılmak suretiyle kullanılmıştır. Kaplama kenarı mekanik zımparalamaya tabi tutulduktan sonra konsantre NaOH çözeltisinde (deiyonize su ilavesi ile) belli bir süre bekletilerek (numune boyutuna göre, ~2-3 dakika), altlık metalden ayrılmıştır (Şekil 4.2). Belirtilen solüsyon PEO kaplamaların altlıktan ayrılması işlemlerinde literatürde oldukça sık kullanılan (United States Patent 4894130, WO/2003/086495) ve C.-E. Barchiche, E. Rocca, Curan, J. Hazan ve T.W.Clyne'in çalışmalarında kullandığı çözeltiye paralel doğrultuda hazırlanmıştır.

Altlıktan ayrılan PEO kaplamalar su ile dolu olan ultrasonik banyoda durularak, kurumaya bırakılmıştır. Bazı kaplamalara durulma ve kurutma öncesi Al(OH)₃ (altlık çözünürken oluşan) depozitinin çözünmesi için ~1 dakikalığına HCl (özgül ağırlık (S.G)- 1.16, %32) içerisine daldırılmıştır.



Şekil 4.2. Altlık metalden ayrılan PEO kaplama

Mikro yapısal ve morfolojik özelliklerin belirlenmesi için, birçok numune kesilerek, bakalite alınmış ve parlatılmıştır. Kesimler yüksek hızda SiC disk veya çoğunlukla düşük hızda elmas disk kullanılarak yapılmıştır. Kesme işlemi, kaplama dış yüzeyinden içeriye doğru olacak yönde gerçekleştirilmiş, bu sayede kaplama gereksiz çekme gerilimleri etkisine maruz kalmamıştır. Kesim işleminden sonra numune yağlayıcı ile temizlenmiş ve ultrasonik etil alkol veya aseton (CH_3COCH_3) dolu banyoda temizlenmiştir.

Bakalite alma işlemi, siyah iletken bakalit reçinenin, 20 MPa basınç ve 150°C 'de sıcak preslenmesi suretiyle kaplamalara gerçekleşmiştir. Bu sayede numune etrafındaki reçine sağlamlaştırılmıştır. SEM uygulamaları için numune iletkenliğe ihtiyaç duymaktadır, bu açıdan siyah bakalit reçine mevcut doktora çalışmasında kullanılmıştır. Metalografik prosedüre uygun olarak zımparalama işlemi, dereceli olarak, 4000-SiC zımparalama ile son bulacak şekilde gerçekleştirilmiştir. $1\ \mu\text{m}$ ve $6\ \mu\text{m}$ elmas sprej solüsyonlar, su bazlı mavi-yagliyıcı ile birlikte kullanılarak parlatma işlemi PEO numunelere uygulanmıştır.

4.4.1: Mikro yapısal karakterizasyon

PEO Kaplamaların kalınlığı genellikle işlem süresinin doğrusal bir fonksiyonudur. Mevcut doktora tez çalışmasında PEO kaplama kalınlığı, Oxford Instruments CMI 100 marka burgaçlı akım kalınlık mastarı ile ölçülmüştür. Bu tahribatsız bir teknik olup, kaplama yüzeyine bir uç tarafından, küçük bir elektro manyetik alan uygulanması prensibine dayanmaktadır.

Bu analiz metodu iletken altlıkta bir endüksiyon akımına neden olur. 0.5 μm çözünürlükte ve 0–1000 μm aralığında sözü edilen endüksiyon akımı ile yakınlık mesafesi ölçülür. Cihaz burgaçlı akımları (bir dalgalı yani değişen manyetik alan tarafından meydana getirilen elektrik akımıdır) altlıkta endüksiyon akımları yaratarak kaplama kalınlığını 1 μm doğrulukla ölçmektedir. Bu teknikteki tek hata yüksek yüzey pürüzlülüğünden ve altlık metaldeki poroziteden kaynaklanabilir. İletken altlıktaki porozite, önemli bir hata kaynağı olduğundan, kaplama kalınlığı 10 ayrı bölgeden alınarak hesaplanmış ve ortalama kalınlık rapor edilmiştir. Burgaçlı akım mastarından alınan kaplama kalınlık değerlerini doğrulamak için, bakalite alınmış kesitsel kaplamaya, SEM mikroskobu ile kalınlık tayini yapılmıştır. Bu şekilde, burgaçlı akım mastarından elde edilen kalınlık değerleri kıyaslanmış ve doğruluğu teyit edilmiştir. Birçok durumda kaplamanın yüzey pürüzlüğü ve kaplama/altlık ara yüzey dalgalanması, kalınlık ölçümlerinin doğruluğunda geniş bir sınır arz etmektedir.

Parlatılmamış yüzeylerin optik incelemesi, pürüzlü ve poröz dış yüzey tabakası ve altlık malzemenin yani alüminyum alaşımının optik saydamlığı sebeplerinden dolayı verimli sonuç vermemekte, görüntülerde ise netlik sağlanamamaktadır. Diğer tarafta ise parlatılmış numuneler, faz farklılıklarını yansıtan kontrast gösterirler. Görüntülerin ilgili indentasyon datasıyla, herhangi bir bağıntısının olup olmadığının mukayesesi sonradan yapılmıştır.

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) geniş alan derinliği ve yüksek çözünürlüğü ile daha net yüzey gözlemlerine izin verir. Kaplamanın düşük elektriksel iletkenliği sebebiyle, yüzeyin iletken altın veya platin film ile püskürtme işlemine (30 mA

akımda 3 dakika civarında Emitech 330 kaplayıcı kullanılarak) tabii tutulması, düşük hızlandırma gerilimi ve düşük vakum modu kullanılması gerekmektedir. Platin, FEGSEM incelemelerinde altına kıyasla, ince ölçekteki özelliklerin belirlenmesinde (porozite gibi), yüzeyi daha uniform depozitleme özelliğinden ötürü, tercih edilmiştir. SEM kullanımında ise, hem ikincil elektron (SE), hem de geri saçılmalı elektron (BSE) modları kullanılmıştır. SEM ayrıca EDS ile birlikte kullanılmıştır.

PEO kaplamalar elmas disk ile kesilip bakalite alınıp, burgaçlı akım kalınlık ölçümlerinin doğruluğunu onaylamak için SEM ile ölçümleri tekrarlandıktan sonra yüzey pürüzlülüğü kalitatif değerlendirilmesinde, porozite ve ara yüzey kalite analizlerinde kullanılabilir. Görüntü analizleri gerek duyulan diğer kalitatif değerlendirmelerde de kullanılmıştır.

4.4.1.1. Elektron mikroskobu (SEM, FEGSEM) incelemesi

Enerji dağıtıcı X-ışını spektrometresi (EDS) aparatı ile beraber JEOL JSM-5800 SEM kullanımı mikron ölçeğinde elemental kompozisyon kantitatif analizinde kullanılmıştır. Kaplamanın geniş aralıkta elementleri içermesi sebebiyle, analiz sırasında alaşım ve elektrolitte mevcut bulunduğu bilinen elementler ile kısıtlama yapılması gereklidir. Bir JEOL 6430F SEM model yüksek emisyon tabancası takılarak (FEGSEM), daha yüksek çözünürlükte görüntü elde edilmiştir.

Yukarıda belirtildiği gibi hem SE hem de BSE modlarda SEM kullanılmıştır. Kullanılan moda göre elektronların hareketleri farklılık göstermekte, bu da numune ile farklı etkileşime sebebiyet vermektedir. İkincil elektronlar (SE) yavaş seyahat ederler, bunun sebebi bu elektronların düşük enerjiye ($\sim <50\text{eV}$) sahip olmasından kaynaklanmaktadır. BSE elektronları ise yüksek enerjiye sahip olduklarından (8–12 keV) daha hızlı seyahat ederler.

İkincil elektronlar numune yüzeyinin 10 nm veya daha düşük derinlikten geldiği için numunenin yüksek çözünürlüğe sahip topografik görüntüsünün elde edilmesinde kullanılır [37].

Geri sıçramalı elektronlar (BSE) ise numunenin SE oranla daha derinliğinden oluşmaktadır. Hızlandırma gerilimine bağlı olan bu değer genellikle $\sim 1\mu\text{m}$ civarındadır. Dolayısıyla BSE etkileşim içerisindeki elementlerin kontrastını göstermekte, atomik numara kontrast prensibine göre çalışmaktadır. SE ise yukarıda anlatıldığı üzere yüzey detaylarını, topografiyi yansıtmaktadır. Mevcut doktora çalışmasında BSE kullanımı yüzey-altı özelliklerin (porozite gibi) belirlenmesinde daha net sonuçlar vermektedir.

Enerji dağıtıcı X-ışını spektrometresi analizinde kaplamada bulunduğu bilinen elementler (altlık metal ve elektrolitin kompozisyonuna bağlı olarak) ile kısıtlama yapılması gereklidir.

4.4.1.2. Yüzey morfolojisi ve pürüzlüğü ölçümleri

Optik interferans profilometre yüzey pürüzlüğü karakterizasyonu için hızlı, tahribatsız ve kesin bir metottur [38]. Mevcut doktora tez çalışmasında Şekil 4.3 ile şematik olarak tasvir edilen Wyko RS-2 cihazı yüzey pürüzlüğü analizinde kullanılmıştır. Bu cihaz yüzeyi boydan boya tek renkli, monokromatik optik ışınım ile tarayarak, yüzeyin topoğrafik haritasını üretir. Cihaz, eğimli yarı-gümüş ayna aracılığıyla interferometrik olarak üretilen "Tolansky fringe"lerinin analizini yapmaktadır. Sistemde Mirau merceği yüksek hassasiyetle dikey tarama yapmak amacıyla kullanılmaktadır [39]. Yanal çözünürlük $1\mu\text{m}$ ve derinlik çözünürlüğü de yaklaşık 5nm civarındadır.

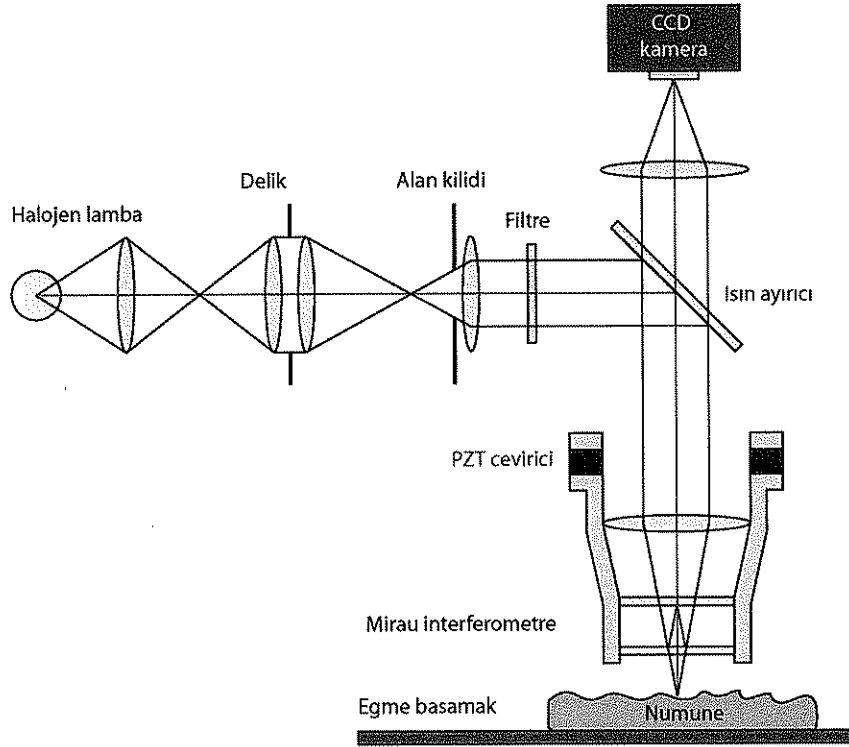
İnterferometre, kısaca girişim özelliğinden faydalanılarak kullanılan bir cihazdır. PEO kaplamaların araştırma sahalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. En yaygın kullanma sahası yüksek yüzey pürüzlüğü gibi alanlarda, küçük mesafelerin ölçülmesidir. Kırılma indislerinin ölçümünde, saydam cisimlerin yüzlerinin düzgünlüğünün kontrolünde kullanılmaktadır.

Profilometre kullanımı sırasında tek renkli bir ışık kaynağından çıkan ışınlar, paralel demet haline getirilerek kısmi geçirgen bir levha üzerine düşürülüp, ışık iki demete ayrılmaktadır. Birinci demeti geçirerek bir paralel kaydırıcı lama gönderir.

Kaydırıcıdan çıkan ışınlar, bir aynadan yansıtılarak tekrar kaydırıcıya düşürülür. Bu ışınlar kaydırıcıdan geçip tekrar kısmi yansıtıcı üzerine dönerler. Kısmi yansıtıcı bu sefer bu ışınları bir dürbüne gönderir. Kısmi geçirgen levhadan yansıtılan ikinci demet halindeki ışınlar ise, geçen ışınların yansydıkları aynaya dik olan başka bir aynadan yansyarak tekrar levhaya dönerler. Levhaya geçen ışınlar da dürbüne ulaşmaktadır. Aynaların levhaya uzaklıkları eşit alınarak, iki demet arasındaki yol farkı sıfır olacak şekilde ayarlanır. İkinci demetin yansydığı ayna, levhaya dalga boyunun yarısı kadar yaklaştırılırsa yol farkı yine dalga boyu kadar olur ve yine yapıcı girişim yani dürbünde ışık gözlenir. Ayna, levhaya dalga boyunun dörtte biri kadar yaklaştırılırsa yol farkı dalga boyunun yarısına eşit olduğundan yok edici girişim olur ve dürbün içi karanlık olmaktadır. Ayna sürekli yaklaştırılırsa karanlık ve aydınlık görünüm birbirini takip eder. Kararma sayısı, aynanın yaklaşma miktarını, dalga boyuna bağılı olarak verir. Bu durumda ayna, mikrometre olarak kullanılır. İnterferometrelerde lazer ışınları kullanılarak ölçümler daha da hassaslaştırılmıştır [40].

Yine belirteceğimiz üzere PEO kaplama yüzeyinin optik saydamlığı birçok analizde güçlüğe sebep olmaktadır. Bundan ötürü PEO kaplama yüzeyi, 30 mA akımda ~3 dakika civarında Emitech 330 marka kaplayıcı kullanılarak iletken altın veya platin film ile püskürtülmüştür.

Yüzey pürüzlüğü R_a ve R_z değerleri ile karakterize edilmektedir. R_a ortalama pürüzlülük anlamına gelmekte, yüzeydeki tümseklerin ortalama yüksekliğini mikrometre veya mikro inç cinsinden ölçmektedir. R_z , ortalama 5 en yüksek pik ile 5 en alçak çukur arasındaki ortalama yükseklik farkını yansıtmaktadır.



Şekil 4.3. PEO kaplama pürüzlülük analizinde kullanılan optik profilometrenin şematik görüntüsü

4.4.1.3. Yoğunluk ve porozite tayini

PEO kaplamaların bulk yoğunluğu, çatısal (iskelet) yoğunluğu, teorik yoğunluğu, porozite ve gözenek morfolojileri çeşitli teknikler kullanılarak ölçülmüştür.

4.4.1.3.1. Bulk yoğunluk ve porozite

Bulk yoğunluk, belli bir hacme sahip malzemenin, kaplamadaki porozitesini (açık ve/veya kapalı porozite) içeren yoğunluğu olarak tarif edilmektedir. Bu sebepten dolayı tüm porozite değeri (f_p), bulk yoğunluktan (ρ_b) (4.1) formül kullanılarak hesaplanmıştır.

$$f_p = \frac{p_c - p_b}{p_c}$$

Bu formülde (ρ_c) teorik yoğunluk değerini göstermektedir. Bulk yoğunluk malzemenin geometrisinden ve kütle hesaplamasından elde edilmektedir. Altlıktan ayrılmış PEO kaplamaların ebatlarından, $d=m/v$ denklemi kullanılarak basitçe hesaplanmıştır. Fakat PEO kaplamaların son derece kırılkan ve ince olmalarından dolayı hesaplamalar oldukça güçtür. Bu sebepten dolayı kaplamalar altlıktan ayrılmadan yoğunluk hesaplamaları da yapılmıştır.

İlk olarak kaplanacak numunelerin boyut ve kütleleri ölçülmüştür. Kaplamalar PEO işlem sonrasında yine boyut ve kütleleri hesaplanmış, bu şekilde bulk yoğunlukları ölçülmüştür. Fakat PEO kaplamaların (Kaplama kalınlığı arttıkça oksidin bozulması için gerekli potansiyel durmadan artmakta ve bu durum da her bir boşaltımın enerjisini arttırmaktadır. Sisteme sabit bir güç uygulandığından, boşaltımların enerjileri arttıkça frekansları da azalmaktadır. Her bir boşaltımın enerjisi zamanla o kadar fazla arttırmaktadır ki yoğunlaşp, katılaşamaz bir forma dönüşürler. Kaplamaya kalınlaştırmak yerine aynı bölgelerde katılaşp, bölgesel hatalar haline gelirler ve uniform büyüme oranından saparlar. Bu durumda kaplama kalınlığı uniform olmayan bir yapı sergiler) uniform olmayan kaplama kalınlığı ve kaplama kenarlarının kaplama yüzeyinin diğer bölgelerine nispeten daha kalın olmasından dolayı, bu ölçümler net sonuç vermemektedir. Bu açıdan ikinci set bulk yoğunluk ölçümleri kaplamalar altlıktan ayrılmak suretiyle gerçekleştirilmiştir.

4.4.1.3.2. $C_{11}F_{20}$ Sıvısı içerisinde yoğunluk tayini

PEO kaplamanın yoğunluğu altlıktan ayrılan kaplamalara Arşimet prensibi kullanılarak belirlenmiştir. PEO kaplamaların ağırlıkları havada "Sartorius" marka mikro terazi kullanılarak ölçülmüş ve organik çözücüye daldırılarak yeniden ağırlık ölçümü yapılmıştır. Bu analiz batmazlık tayini ve bundan kaynaklı hacimsel değişimi saptamak için uygulanmıştır [41].

Oda sıcaklığı (22–25°C), hava basıncı ve bağıl nem, oluşabilecek hataları minimuma indirmek için hesaba katılmıştır. Kapalı porozite hesabı ise, deneysel yoğunluğun mevcut kaplamanın ideal yoğunluğu ile mukayesesi ile değerlendirilmiştir.

Deneylerde kullanılan “Flutek” ($C_{11}F_{20}$) organik sıvı kokusuz, renksiz, tamamıyla florla birleşen ve uçucu olmayan oldukça pahalı bir sıvıdır. Kimyasal olarak inerttir. Islanma ve penetrasyon kabiliyeti yüksek, viskozitesi ise oldukça düşüktür. Tüm bu özelliklerin beraberinde, ultrasonik banyonun da kullanılmasıyla, PEO kaplamalar tümüyle sıvıyla çevrelenmiş ve yüzey bağlantılı porozite sıvı ile doldurulmuştur. Yüksek rölatif yoğunluğa (rölatif yoğunluk= numune yoğunluk/referans yoğunluk) sahip bu organik çözücünün kullanılması ile deneysel hatalar indirgenmiştir.

PEO kaplamalar gibi poröz bir malzeme, sıvıya daldırıldığında iskelet yoğunluğu aşağıda (4.2) formülü kullanılarak hesaplanmıştır:

$$\rho = \frac{m_a(pl - pa)}{(m_a - ml) \left(1 - 2 \frac{d^2}{D^2}\right)} + pa \quad (4.2)$$

Formülde m_a ve m_l sırasıyla, kaplamaların hava ve sıvı içerisindeki kütlelerini ifade etmektedir. pl ve pa ise sırasıyla, sıvı ve havanın yoğunluklarını göstermektedir. Yukarıda ifade edildiği gibi sıvının yoğunluğu sıcaklığa oldukça bağlılık göstermektedir. Havanın yoğunluğu ise nem oranına bağlılık sergilemektedir. d ve D kısaltmaları ile sırasıyla, daldırılan numuneyi destekleyen telin çapı ve sıvı dolu kabın çapı ifade edilmektedir. İdeal olarak bu yoğunluk ölçümü seramik kaplamanın, (yüzey bağlantılı porozite hariç) iskelet yoğunluğunu vermektedir. Hesaplanan teorik yoğunluk (ρ_c) ile mukayesesi kapalı porozite hacmini (f_{op}) ifade etmektedir[13].

$$f_{op} = \frac{\rho_c - p}{\rho_c - pa} \quad (4.3)$$

PEO kaplama yoğunluğu ölçümleri Arşimet ve kurutma prensiplerine göre her bir numune için defalarca yapılmıştır. Arşimet prensibine göre elde edilen sonuçlar, yukarıda tarif edildiği gibi katının rölatif yoğunluğuna göre hesaplanmış, kurutma prensibi uygulanarak elde edilen sonuçlar ise aşağıda (4.4), (4.5) ve (4.6) formülleri kullanılarak hesaplanmıştır:

$$m_{\text{flutek}} - m_{\text{tg}} = \Delta m \quad (4.4)$$

$$v = \frac{\Delta m}{\rho_{\text{flutek}}(T^{\circ}\text{C})} \quad v = \frac{m(\text{tg})}{\rho_{\text{kaplama}}} \quad (4.5)$$

$$\text{Her bir } m_{\text{se}} \text{ için } f_f \text{ (flutek hacmi)} = \left[\frac{\frac{m_{\text{se}} - m(\text{tg})}{\rho_{\text{flutek}}(T^{\circ}\text{C})}}{\frac{m_{\text{tg}}}{\rho_{\text{kaplama}}}} \right] \quad (4.6)$$

Burada m_{se} ile kaplamanın sıvı emdirilmiş ağırlığı ve m_{tg} ile kaplamanın tüm gece etüvde bekletildikten sonraki ağırlığı ifade edilmektedir.

PEO kaplamaların birinci yüzeyleri fırça yardımıyla pembe lake ile boyanmıştır. Lakenin çabuk katılması hesaba katılarak, boyama işlemi çok hızlı yapılmış, numuneler çift kat boyanarak, kaplama yüzeyinde baloncuk oluşumu engellenmiştir. Fırça yüzeyi IMS ile temizlenerek numune kurutulmaya bırakılmıştır. Yarım saat sonra (numunenin kuruma hızına bağlı olarak) numunenin ikinci yüzeyine aynı işlem uygulanmıştır. Numuneler pembe lake ile boyama işlemi sonrası kuru halde ölçüm alınmak üzere kurutma prensip metodu uygulaması başlanmıştır.

$$\rho_{\text{flutek}}(23,1^{\circ}\text{C}) = 1,95819 \text{ gr/cm}^3$$

$$\rho_{\text{flutek}}(23,4^{\circ}\text{C}) = 1,95754 \text{ gr/cm}^3$$

$$\rho_{\text{flutek}}(22,8^{\circ}\text{C}) = 1,95883 \text{ gr/cm}^3$$

PEO kaplamaların porozite ve gözenek karakteristiği ise FEGSEM kullanılarak belirlenmiştir. Bu belirleme parlatılmış kaplama yüzeylerinden zor olarak gözlenmekte, bulk ve iskelet yoğunluklarının, Arşimet yer değiştirme prensibi kullanılarak kıyaslanması ile ölçülmektedir. Kaplamanın iskelet yoğunluğu, yukarıda ifade edildiği üzere $\text{C}_{11}\text{F}_{20}$ penetrasyon sıvısının, Arşimet yoğunluk ölçüm prensibine uygun kullanılması ile ölçülmüştür. Belirtildiği üzere $\text{C}_{11}\text{F}_{20}$, ıslatabilirliği kuvvetli bir sıvı olup, nm ölçekli poroziteye, penetrasyon kabiliyeti çok yüksektir.

Ölçümler sonucu belirlenen porozitenin birçok özellik ve karakteristiği etkilemesi beklenmektedir. Örneğin, sıvı emdirmesi için gözlemlenen yüksek kapasiteye, düşük rijitlik, düşük termal iletkenlik, yağlayıcı şartları altında düşük sürtünme ve aşınma direncine katkıda bulunmaktadır. Bu özelliklerin birçoğu mevcut porozite miktarı ile faydalı yönde değişecektir. Örneğin indirgenmiş rijitlik, termal genleşme gerilimlerini sınırlamaktadır. Düşük iletkenlik ise, termal bariyer fonksiyonları için etkin bir destek olmaktadır. Karşıt bir etki ise, kaplama sertliğinde görülmektedir. Fakat bu geniş bir etki değildir ve kaplamalar oldukça sağlamdır. Ayrıca küçük tane boyutu Hall-Petch bağıntısına göre sertliği arttırmaktadır. Kaplamaların sertliğini karışımlar kuralı dahi olduğundan fazla tahmin etmektedir. Bu durumda ise porozitenin etkisi hesaba alınmalı ve bunun beklenen sertlik değerinden daha düşük olacağı göz önüne alınmalıdır. Seramiklerin sertliklerinin poroziteye bağlılığı (4.7) formül kullanılarak ifade edilir.

$$H = H_0 \exp(-bf_p) \quad (4.7)$$

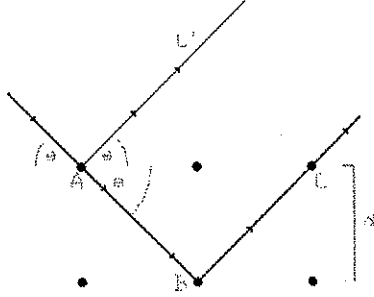
Yukarıdaki (4.7) formülünde b , sabittir. (~ 7 veya ~ 5). Bu bağıntı Bölüm 5'te detaylandırılacaktır.

4.4.1.4. X-ışını difraksiyon analizi

SEM EDS analizi sonucu belirlenen kaplamanın elemental kompozisyonu, kaplamada mevcut malzemelerin belirlenmesi için yeterli değildir. Net bir analiz için PEO kaplamada mevcut fazların belirlenmesi gerekmektedir. X-ışını toz difraksiyonu analiz tekniği (XRD) kullanılarak mevcut fazlar belirlenmiştir. XRD tekniği ayrıca kristalinlik derecesinin ve tane boyutlarının belirlenmesinde de kullanılmaktadır. Kristallerde kırınım olayı Bragg kanunu ile fiziksel bir model oluşturur [42–44]. Bir birine paralel olan atomik düzlemlere tek dalga boyulu X-ışınları gönderildiğinde ışınlar yansımaya uğrar. Gelen ışınla yansıyan ışın arasındaki yol farkı (4.8) formülü ile ifade edilmektedir;

$$n \lambda = 2d \sin\theta \quad (4.8)$$

Bu ilişkiye Bragg Kanunu denir. Bu formülde n bir tamsayı, λ dalga boyu, d kristal düzlemleri arasındaki uzaklık ve θ gelen ışınla düzlem arasındaki açıyı ifade etmektedir[42–44].



Şekil 4.4. Bragg Kanunu

Mevcut doktora tezinde standart bir θ - 2θ izi, $\text{CuK}\alpha$ radyasyon kaynağı, 40 kV hızlandırıcı voltaj ve 40 mA filaman akımı, 5° 'den 90° 'e kadar, Phillips PW 1710 marka bir X-ışını difraktometresi kullanılarak, faz belirlenmesi gerçekleştirilmiştir. Sinyal çok zayıf olduğundan $1/2^\circ$ ıraksaklık ve yayılmayan aralıklar (slitler), bir 0,2 mm alıcı slit ile birlikte kullanılmıştır. İstenen veri kalitesine bağlı olarak 4 saniyede ve 20 saniyede duraklamalar ile 0.05° aralıklar ile sinyal kaydedilmiştir. Difraksiyon izlerine pik uyması uygulanmış, piklerin açısal pozisyonundan, kristalin fazların varlığı Uluslararası Difraksiyon Veri Merkezinden elde edilen Toz Difraksiyon Dosyası (PDF) referans paternleri ile kıyaslanarak tespit edilmiştir. Daha sonra Hanawalt araştırma metodu uygulanmış, difraksiyon izleri tamamıyla indekslenmiştir. "PANalytical'dan X'Pert Graphics& Identify" yazılımı kullanılarak yaklaşık olarak üst üste binen pikler belirlenmiştir. Nihayetinde "X'Pert Highscore" kullanılarak fazların tanımlanması doğrulanmıştır.

Sonuçlar Bölüm 5'de detaylandırılmıştır ve kaplamadaki mevcut ana oksit fazlar (α - Al_2O_3 [45] ve γ - Al_2O_3 [46]) detaylı olarak anlatılmaktadır. Pik şiddetlerinin belirlenmesi için, arka planın aydınlatılması ve profil uygulama (fitleme) yapılmalıdır. "Phillips PROFIT" yazılımı bu amaçla kullanılmıştır.

Yapılan bir seri analiz sonucu, PEO kaplamada mevcut hem α hem de γ fazlarının dağılımının çoğunlukla anizotropik olduğu araştırılmıştır. Mevcut doktora çalışmasında “PANalytical” dan, X`Pert Plus” ve “X`Pert HighScore Plus” yazılımları kullanılarak “Rietveld rafine” analizleri yapılmış ve bu metot ile ölçülen şiddetlerin çakıştığı tüm paternler tespit edilmiştir.

Rietveld rafine metodu, nötron difraksiyon paternlerinden yapısal parametrelerin çıkartılması için geliştirilmiş, X-ışını difraksiyon çalışmasında kantitatif faz analizi için geliştirilmiş oldukça güvenilir bir analiz yöntemidir. Rietveld en küçük kareler yöntemi kullanılarak, XRD grafiğinin tüm noktalarındaki fazların şiddeti hesaplanmıştır.

Buraya kadar anlatılan metotlar kantitatif faz analizinin gerçekleştirilmesinde kullanılmıştır. θ - 2θ taramaları yeterli difraksiyon sinyal şiddetinin ölçülebilmesi için oldukça geniş yüzey alanından gerçekleştirilmelidir. Bu tekniğin çözünürlüğü kaplama kalınlığı boyunca faz profilinin belirlenmesine ancak yeterli bir yüzey alanı mevcut ise olanak vermektedir.

Her bir kaplama kalınlığından, net bir derinlik çözünürlüğü ile birlikte hatasız difraksiyon bilgisi elde etmek için, kaplama yüzeyinin dereceli olarak parlatılması gerekmektedir. Bu şekilde farklı derinliklerden faz analizi gerçekleştirilmektedir.

PEO kaplama yüzeylerine bir seri zımparalama işlemi uygulanarak, yüzey boyunca oksit film kalınlığındaki değişimler XRD analizleri ile tespit edilmiştir. ~110 μm kalınlığındaki PEO kaplamaya 15 dakika boyunca zımparalama işlemi uygulanmıştır.

İşlemden otomatik zımparalama kullanılmış, böylece yüzeyde her noktaya eşit ve sabit basınç uygulanmıştır. İşleme 400 SiC zımpara kâğıdı kullanılarak başlanmış ve 600 rpm dönme hızı ile uygulanmıştır. Her zımparalama aşamasından sonra yüzeyde belirli noktalardan kalınlık ölçümü alınmış, X-ışını difraksiyon taraması gerçekleştirilmiştir. Bu şekilde kaplama/altlık ara yüzey faz oranları X-ışını penetrasyon derinliğine bağlı olarak belirlenmiştir. X-ışını difraksiyonu metodu, XRD izinde arka plandaki geniş piklerin göze çarpmasına dayanan kristalinitik

derecesinin tahminini de mümkün kılmaktadır. Aşağıdaki (4.9) formülü kullanılarak, amorf malzemenin hacmi belirlenmektedir;

$$f_a = \frac{A_a}{A_a + A_c} \quad (4.9)$$

Bu formülde A_a ve A_c sırasıyla amorf ve kristalin malzemeye ait pik alanlarının toplamıdır. Pik alanları “X’Pert ProFit” yazılımı kullanılarak belirlenmiştir. Nihayetinde, ortalama kristalit boyutları, pik genliklerinin analizi ile belirlenmiştir.

Bu ölçüm için veri, yüksek açısal çözünürlükle toplanmalı, her bir pik en azından 10 veri noktasından oluşturulmalıdır. θ - 2θ taraması 42° ve 47° arasında, her bir fazdan bir tek pik gözlemlemek için gerçekleştirilmiştir. $0,005^\circ$ basamaklar kullanılmış, her bir basamakta 2 saniye duraklama işlemi yapılmıştır.

Pik genişliği (β) daha sonra maksimum yoğunluğun yarısı tüm genişlik “full width at half the maximum intensity (FWHM)” olacak şekilde ölçülmüştür. Numunenin pik genişliği (β_s), Scherrer formülüne (4.10) göre tane boyutu belirlenebilir;

$$t = \frac{0.9\lambda}{\beta_s \cos \theta} \quad (4.10)$$

Bu formülde t , kristalitin kalınlığı; θ , Bragg açısı; λ ise X-ışınları dalga boyudur (Cu $K\alpha_1$ için $1,5406 \text{ \AA}$ [13,47].)

4.4.2. Mekanik karakterizasyon

4.4.2.1. Sertlik ölçümleri

PEO kaplamaların bölgesel sertlik ve Young modül değerleri nanoindentasyon tekniği kullanılarak ölçülmüştür. Bu teknik piramit geometrisine sahip bir Berkovitch elmas indent ucun, kaplama yüzeyine karşı batırılması ve bu esnada eş zamanlı

penetrasyon derinliğinin kontrollü boşaltım eğrisinden ölçülmesi prensibine dayanmaktadır.

Analizler Oliver-Pharr metoduna [33] göre gerçekleştirilmiştir. Bu metoda göre, yükleme numunenin hem elastik hem de plastik deformasyonunu içerirken, yük boşaltımı sırasında numunenin toparlanması tamamıyla elastiktir.

Boşaltım sırasında elde edilen veriden indirgenmiş modül (E_r) hesaplanmaktadır. İndirgenmiş modül, indent uç ve numune kompozit sistemin modülüdür. Malzemenin indirgenmiş modülü (E_r) boşaltma eğrisinden başlangıç gradyanı (S) ile belirlenmiştir;

$$S = \frac{dP}{dh} = \sqrt{\frac{4A}{\pi}} E_r \quad (4.11)$$

Bu (4.10) formülünde A , indent uç ile temas alanını; P , yükü ve h ise kaplama kalınlığını ifade etmektedir.

Yükleme sırasında hem elastik hem de plastik deformasyon oluşmakta, boşaltma eğrisi ise özellikle elastik davranışa bağlı olduğundan indirgenmiş modül hesabında kullanılmaktadır. PEO kaplamanın Young Modülü (E_s) ise aşağıdaki (4.12) Hertz denklemi kullanılarak elde edilmiştir;

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1-\nu_s^2)}{E_s} + \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i} \quad (4.12)$$

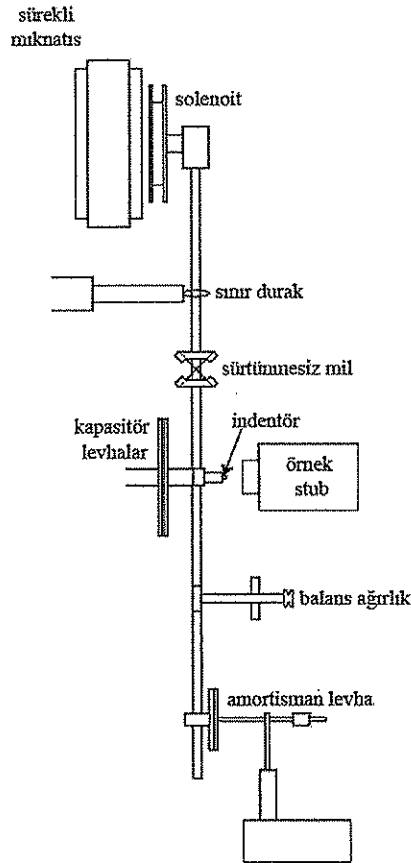
Bu formülde, ν_i ve ν_s sırasıyla, elmas indent ucun ve numunenin Poisson oranları, E_i ise elmasın Young modülüdür. $\nu_i = 0,07$ ve $E_i = 1147$ değerindedir [33].

PEO kaplamanın elastisite ölçümü, plastik (pl) ve elastik (el_1 veya el_2) deformasyonun (rölatif) ilgili miktarlarının kıyaslanması ile elde edilmektedir. Elastik toparlanma (R), boşaltmadaki elastik toparlanmanın maksimum indentasyon derinliğine bir yüzdeliği gibi değerlendirilmektedir;

$$R(\%) = 100 \frac{el_1}{el_1 + pl} \quad (4.13)$$

Şekil 4.5’de nanoindentasyon cihazı şematik olarak gösterilmekte, indentasyon tipik bir derinlik-yük modunda, bir Berkovitch elmas pikap iğnesi yükleme kontrolü altında yüzey içerisine doğru baskı yapılması suretiyle gerçekleştirilmiştir. Yük sürekli olarak arttırılan 100mN değerine kadar arttırılmaktadır. Eş zamanlı olarak yer değiştirme, paralel bir kapasitor yardımıyla ölçülür.

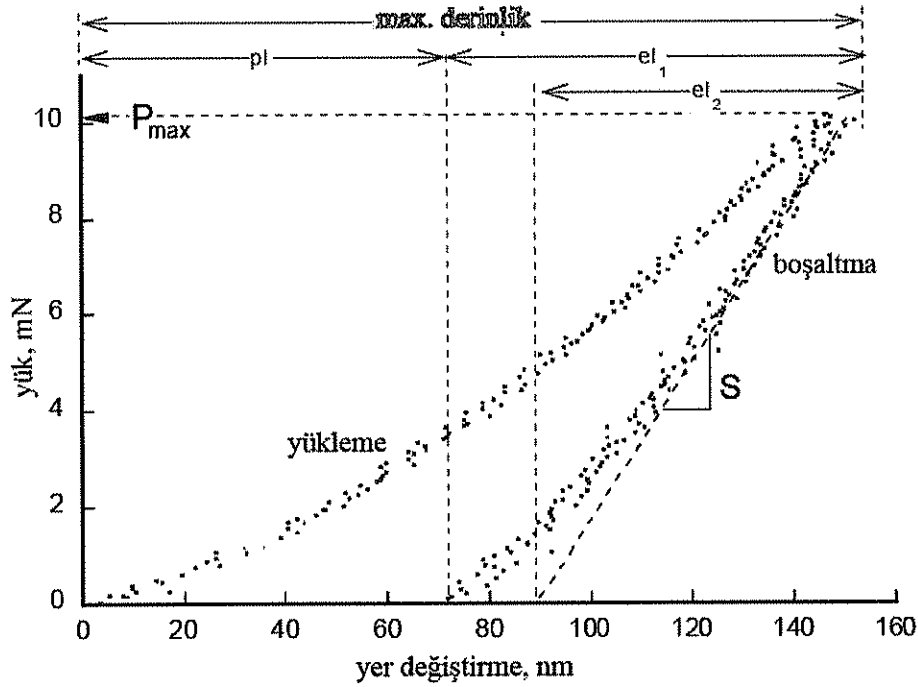
100mN yük uygulanması ile penetrasyon derinliği, kaplama kalınlığının yüzde %10’undan az olacak şekilde seçilmektedir. Sertlik ve Young modüle ilave olarak, indentasyon datasının analizi göreceli oranlarda plastik ve elastik deformasyonun ölçümünü de belirler, ayrıca bu durum indentasyonun geometrisine de yakından bağlıdır.



Şekil 4.5. PEO kaplamaların mekanik özelliklerin incelenmesinde kullanılan Nanoindentasyonun şematik gösterimi

Ara kesit özellikleri ölçmek için, kaplanmış malzemenin kesitleri bakalite alınmış, zımparalanmış ve yüzey pürüzlülüğü $R_a \sim 0,5$ mikron değerine parlatılmıştır. 100 mN yük numunelere uygulanmış, indentlerin yanal dağılımları yaklaşık 10 μm olacak şekilde ayarlanmıştır.

Numune yüzeyindeki indentleri belirlemek için optik mikroskop ve SEM kullanılmış, bu şekilde indentlerin bölgeleri tespit edilmiş ve herhangi bir hataya (porozite veya çatlak) denk gelip gelmediği gözlenmiştir. SEM mikroskobu ile ayrıca indentasyondan meydana gelen, indent çevresinde herhangi bir şişirme veya yığılma olup olmadığı da kontrol edilmiştir. Yığılma olarak bilinen bu şişme hatası sert malzemelerde oldukça sık rastlanan bir kusurdur. İndent ucun kaplama yüzeyinde geniş bir alana teması sonucu oluşan bu durum sertlik ve rijitlik değerlerinde suni olarak artışa sebep olmaktadır. Bu açıdan nanoindentasyon analizinde oldukça yüksek bir yük ile ($\sim 500\text{mN}$) tek bir referans indenterini yüzeye batırılır ve oldukça geniş bir alanda oluşan bu geniş indent izi etrafında, şişme etkisi SEM ile kontrol edilir.



Şekil 4.6. PEO kaplama ara yüzeyden alınan nanoindentasyon sonucu elde edilen tipik bir derinlik-yük eğrisi

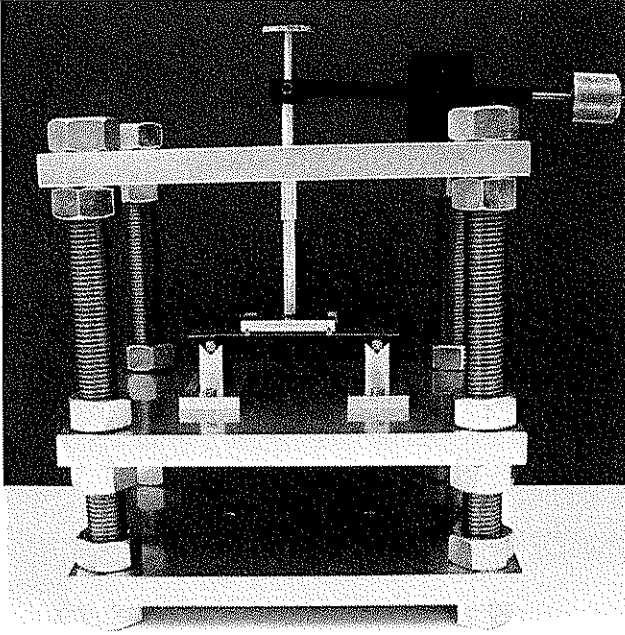
Şekil 4.6'daki tipik derinlik-yük eğrisinden sertlik, Young modülü ve elastik toparlanma parametreleri belirlenmektedir. Sertlik (H) maksimum yükten (P_{max}) ve ilgili temas alanından (A), bilinen elmas ucun alan fonksiyonu ile indentasyon derinliği ölçümüyle ilgili olarak belirlenmektedir:

$$H = \frac{P_{max}}{A} \quad (4.14)$$

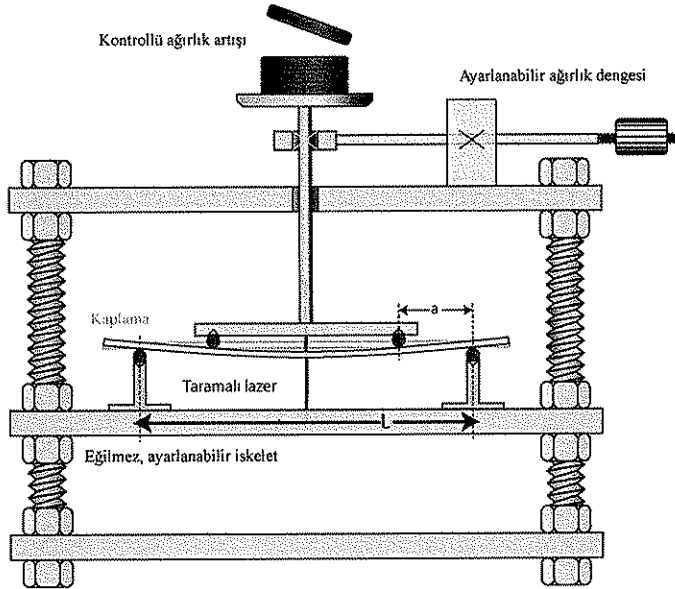
4.4.2.2. Dört nokta eğme testi

Yukarıdaki bölümde anlatılan nanoindentasyon metodu oldukça küçük ölçekte gerçekleştirilmektedir ve bundan dolayı kaplamanın Global modülünü yansıtamamaktadır. Ölçülen modül değerleri kaplamadaki her bir fazın Young modülüne yakın değerler sergilemekte, kaplamanın global direngenliği ise porozite ve çatlaklardan dolayı daha düşük değerler göstermektedir.

PEO kaplama Global modülünün belirlenmesi, mekanik ve termo-mekanik özelliklerin irdelenmesi açısından oldukça önemlidir. Örneğin termal olarak kaplamaya indüklenen gerilmelerin belirlenmesi dolayısıyla birçok sıcaklık değişimi altında tabakaların ayrılarak dökülmesi davranışı incelenmesi açısından önemlidir. Bu değer lokal modülden daha düşüktür. Bu düşük modül değeri termal olarak indüklenen gerilmeleri azaltmakta ve kaplamayı termal koruma işlemlerinde avantaj sağlamaktadır. Bu amaçla kaplamaların Global modülü, kaplamalar altlıktan ayrıldıktan sonra Şekil 4.7.a ve b ile gösterilen dört noktalı eğme cihazı kullanılarak ölçülmüştür. Dört noktalı eğme cihazı kaplamanın geniş bir alanına uniform eğme momenti uygulaması içerdiğinden, yüklemekten kaynaklı sistematik hataları minimize etmektedir.



Şekil 4.7.a. Dört noktalı eğme aparatı fotoğrafı



Şekil 4.7.b. Dört noktalı eğme aparatı şematik gösterimi

Daha önceden ağırlıkları belirlenen kütleler kullanılarak yükleme yapılmaktadır. Her bir yük ilavesinden sonra belli aralıklarla ışının düzenli konuma geri dönmesi için beklenmektedir. Sürünme etkisi minimuma indirilmektedir. Boşaltıma karşı tepkide ölçülmüş ve ışının halen elastik rejimde olması sağlanmıştır. Uygulanan yüklemeler altında yansımanın doğru ölçülebilmesi için bir taramalı lazer genişlemeölçer cihazı kullanılmıştır. Merkezden ölçülen yansıma (δ) ile belirlenen eğme modülü aşağıdaki (4.15) formül kullanılarak ölçülmüştür;

$$\delta = \frac{Pa[3L^2 - 4a^2]}{48EI} \quad (4.15)$$

Formülde a ve L Şekil 4.7.b’de gösterilen mesafelerdir. Kaplama kalınlığı sonuçlarda sınırlandırıcı bir faktördür. Dört noktalı eğme cihazı altlıktan ayrılmış kaplamalara 4 noktalı eğme uygulanması için oldukça hassas bir tekniktir. PEO kaplamaların kırılma dayanımı ve yansımaları sebebiyle, yöntem oldukça güç şartlar altında son derece özenli olarak gerçekleştirilmiştir.

4.4.3. Termal karakterizasyon

4.4.3.1. Termal denge

PEO kaplamalarda olabilecek faz değişimleri, kompozisyonda ayrışma veya potansiyel kullanım sıcaklık aralığında oluşan mikro yapısal değişimlerin mevcudiyetinin belirlenmesinde termogravimetrik analizler (TGA) ve diferansiyel taramalı kalorimetre analizi (DSC) analizleri kullanılmıştır.

Termogravimetrik analizde kontrollü atmosferdeki PEO kaplamanın kütlesi, sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak artan sıcaklığa (zamanla doğrusal olarak) karşı kaydedilmiştir. Diferansiyel taramalı kalorimetri ise, PEO kaplama ve referansa ısı akışı arasındaki farkı, kontrollü bir sıcaklık programı uygulayarak sıcaklığın fonksiyonu olarak incelemektedir. Bu yöntem termal yöntemler arasında günümüzde en yaygın kullanılan metottur [48].

Bir Netzsch Simultaneous Thermal Analysis STA 409 EP marka cihaz eş zamanlı olarak TGA ve DSC analizlerini gerçekleştirmek için kullanılmıştır. Mevcut doktora çalışmasında altlıktan ayrılmış ~ 12 mg ağırlıktaki PEO kaplama alümina bir deney tabağı içerisine yerleştirilerek 1500°C sıcaklığa dakikada 10°K ısıtma uygulanarak kontrollü bir fırın içerisinde bırakılmıştır. DSC ve TGA analiz yöntemleri kullanılarak sırasıyla termal ve kütleli değişimler sıcaklığın bir fonksiyonu olarak gözlenmiştir.

DSC tekniği camlı dönüşüm, yeniden kristalleşme ve sıcaklığının ölçülmesinde ve karakterize edilmesinde kullanılmıştır. Ayrıca spesifik ısı ve entalpi değişimlerinin kantitatif ölçülmesinde de kullanılmıştır.

4.4.3.2. Termal genleşme

Bir termomekanik analiz cihazı olan Netzsch 402 C model dilatometre PEO kaplamaların termal genleşmesinin lineer katsayısını belirlemek amacıyla kullanılmıştır. Dilatometre, örneğin sıcaklığın ya da zamanın bir fonksiyonu olarak boyut ölçülerindeki değişimi ölçer.

Teknik özellikler:

- a) Sıcaklık aralığı: Oda sıcaklığı -1200 °C
- b) Çözünürlük: 1,6 nm
- c) Ölçüm Aralığı: 20 veya 200 µm

PEO numune özellikleri:

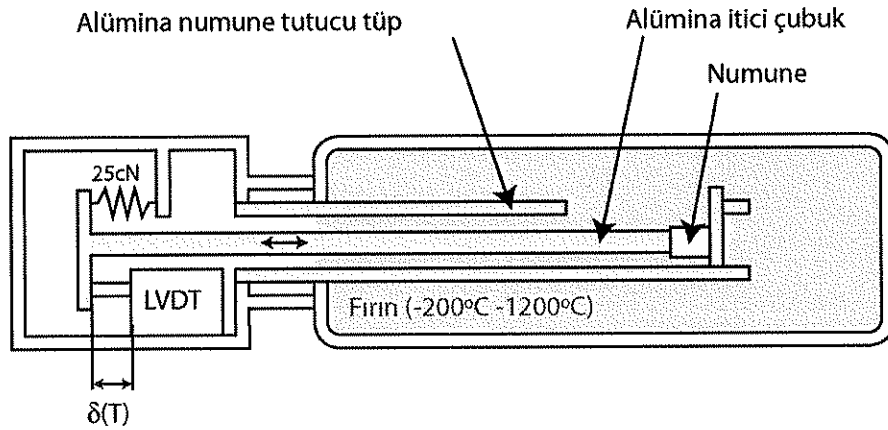
PEO kaplama numunelerin düz ve kesit alanları daire ya da kare olmalı ve maksimum çapı ≤ 10 mm olmalıdır. Kaplama kalınlığı ise 1mm-18mm olmalıdır.

Uygulamalar:

- a) Doğrusal termal genleşme katsayısı
- b) Cam geçiş sıcaklığı
- c) Genleşme / çekme / nüfuz etme davranışları
- d) Malzemelerin yumuşama davranışları

Bu cihaz bir alümina basamaktan ve PEO kaplamaya sabit bir yük uygulayan bir alümina itici çubuktan oluşmaktadır. Bu itekleyici alümina çubuk, PEO alümina bazlı kaplamalara 25 santiNewton (cN) değerinde bir sabit yük uygulamaktadır. Müllit bazlı PEO kaplamalarda ise dilatometre analizi için 15 cN sabit yük kullanılmıştır.

Numunenin bulunduğu bölme genellikle inert Ar gazı ile doldurulmaktadır. Mevcut doktora tez çalışmasında kullanılan PEO kaplama numuneleri metalik karaktere sahip olmadıklarından dolayı oksitlenme davranışı sergilemeyeceğinden dolayı deney Ar gazı doldurulmaksızın gerçekleşmiştir. Isıtma sistemi bileşenleri metalik olduğundan, oksitlenme riskine karşın sadece bu bölümler hava yerine Ar gazı ile doldurulmuştur. Bir doğrusal değişken diferansiyel güç çevirici bu alümina itici çubuğun yer değiştirmesini $0,1 \mu\text{m}$ çözünürlükte, hatasız olarak ölçmektedir. Bu düzenek, 1200°C kadar ısıtılabilen veya sıvı azotla kontrollü soğuma sağlanan kontrollü bir fırınla çevrelenmiştir. Bu numune odası oksitlenme tehlikesinden uzaklaştırılmış ve soy argon atmosferiyle doldurulmuştur.



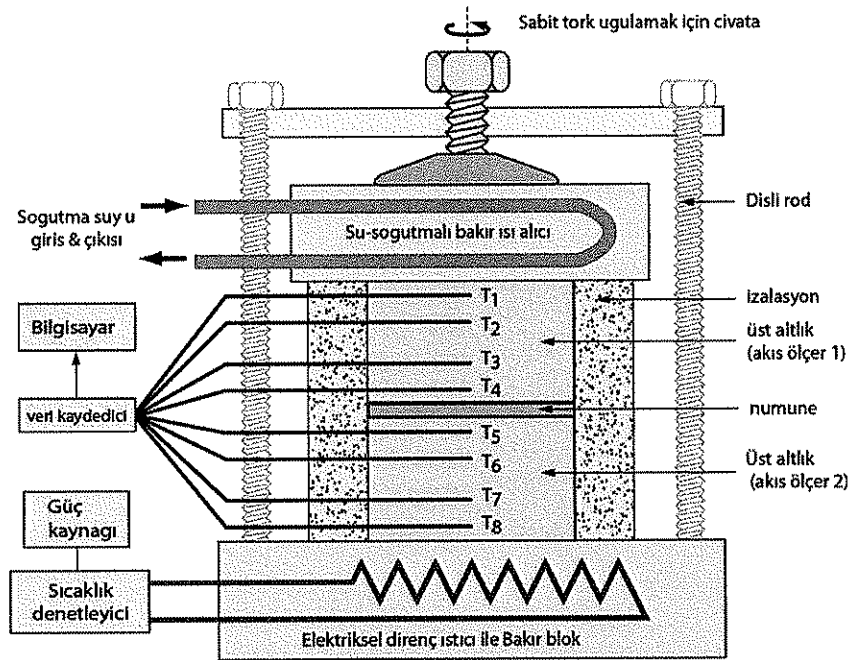
Şekil 4.8. Dilatometre cihazının şematik gösterimi

Altıktan ayrılmış alümina bazlı PEO kaplamaların termal genleşmeleri dakikada 3°C ısıtma ve soğutma ile $20-800^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında analize tabi tutulmuştur. Müllit

bazlı PEO kaplamalarda ise 0–600°C aralığında dakikada 3°C ısıtma ve soğutma oranında analize tabi tutulmuştur. Genişleme hem ısıtma ve hem de soğutma esnasında sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülmüştür. Bu analizlerde alümina disk 2,064 mm boyuta sahiptir ve 150 bar Ar gazı kullanılmıştır.

4.4.3.3. Termal iletkenlik

PEO kaplamaların termal iletkenlik ölçümleri, başlangıç setlerinde parlatma işlemi yapılmadan, sonraki setlerde ise deneysel hataları minimuma indirmek amacıyla yüzey pürüzlülükleri $R_a \sim 0,3 \mu\text{m}$ değerine kadar parlatılmış numunelere, kararlı hal tekniği uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Bu teknik kalınlığı bilinen kaplama boyunca ısı düşüşü ölçümüne ve beraberinde ısı akışının ölçülmesi prensibine dayanmaktadır.



Şekil 4.9. Kararlı-hal termal gradyan donanımı

Kaplamalar Şekil 4.9 [13] ve 4.10'da görüldüğü üzere sandviç formunda olacak şekilde ayarlanmakta ve iki metal altlık burada akış ölçer konumunda bulunmaktadır. Bu iki akış ölçerimiz 2 bakır (Cu) levha arasında bulunmaktadır. Altaki Cu levha elektrik dirençli ısıtıcı tarafından ısıya maruz kalmakta iken, üst Cu levha ise sürekli

soğutma suyu ile sirkülasyona maruz kalmaktadır. Yukarıdan bir vida yardımı ile numuneler yerlerinde sabit kalacak şekilde ayarlanmaktadır. Mevcut doktora tez çalışmasında PEO kaplama numunelerine uygun olarak vidaya 2Nm kuvvet uygulanmıştır.

6 veya 8 adet bir seri termokupl (mevcut doktora çalışmasında 6 adet uygulanmıştır), metal blok içerisine eşit aralıklar ile yerleştirilir ve ısı gradyanı bu şekilde kurulmuş olur.

Altlık olarak kullanılan metalin termal iletkenliğinin önceden doğru olarak bilinmesi şartıyla, ısı gradyanları ısı akışına dönüşmektedir. İdeal olan her bir metal bloktan aynı ısı akışının ölçülmesidir (Şekil 4.10), herhangi bir uyumsuzluk yanal ısı kayıplarından kaynaklanan hatayı belirtmektedir. Bu 2 ısı akışının ortalaması PEO kaplama boyunca elde edilen ısı akışını vermektedir. Kaplama boyunca olan ısı düşümü, ara yüzeydeki ısı gradyanının tahmininden belirlenmektedir. Bu katkının sabit olarak alınması şartıyla, farklı kalınlıktaki kaplamalardan alınan bir dizi ölçüm, bu 2 akının birbirinden ayırt edilmesini sağlamaktadır.

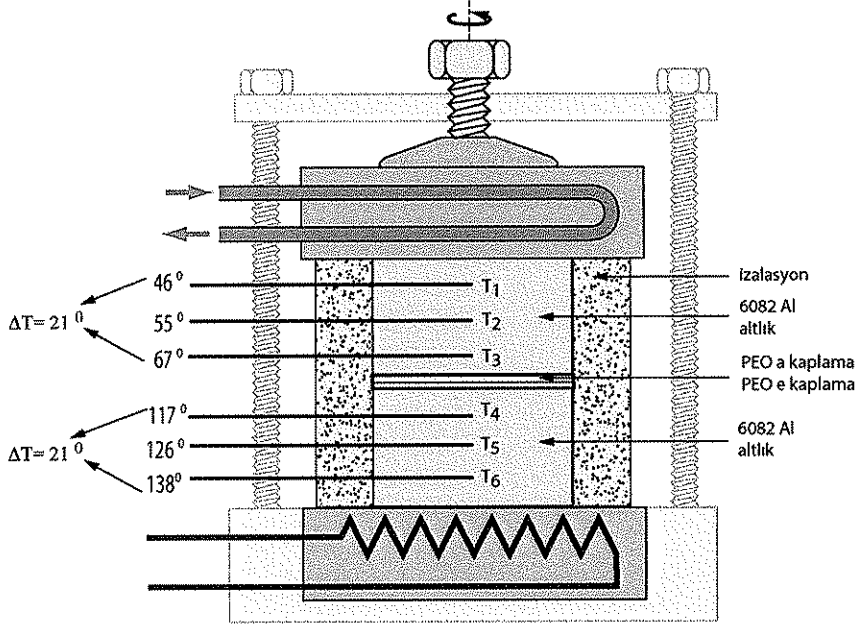
Ara yüzey direncinden kaynaklanan katkıyı minimize etmek için iletken bir boşluk-doldurucu sisteme ilave edilir. Sn ve Pb yüksek iletkenlikleri ve uygunluklarından dolayı iyi birer boşluk-doldurucudur. Mevcut doktora deneyinde başlangıç setlerde kalınlıkları; 0,264mm, 0,266mm, 0,261mm ve 0,262mm olan Sn plakalar kullanılmıştır.

Sn plakaların ergime noktası (231,93°C) yüksek olduğundan termal iletkenlik deneyinde kullanım açısından uygunluk sağlamaktadır. Deneyde altlık malzeme olarak kullanılan alüminyumun ise maksimum sıcaklığı ~180°C değerindedir. İlk set deneylerde kullanılan Sn plakaların 2 ısı akışkanı arasındaki boşlukları tam olarak doldurmadığı saptanmış ve bloklar arasında hava boşlukları bulunduğundan dolayı tüm deneyler bir termal iletken macunu kullanılarak tekrarlanmıştır. Ayrıca Sn plakaların termal iletkenlikleri ~63,2 W/mK değerindedir. Bu sebepten dolayı termal iletkenliği 0,9 W/mK ve viskozitesi düşük olan RS 494-124 Silikon Yağlayıcı

macun kullanılmıştır. Kullanılan macunun termal iletkenliği oldukça düşük olup, deney esnasında oluşabilecek hataları minimize etmektedir

Ara yüzey direncinin düşük, ara yüzey iletkenliğinin ise yüksek olması istenen kararlı-hal analizlerinde kullanılan macun ara yüzeye ~0,1ml miktarında sürülmüş ve sabit 2 Nm tork vidaya uygulanarak numuneler sabit kalacak şekilde ayarlanmıştır. Alüminyum bloklar akı- metre olarak kullanılmıştır.

$$\text{Direnç} = \frac{1}{\text{İletkenlik}} \quad (4.16)$$



Şekil 4.10. 6082 Al altlık kullanılan PEO kaplamaların kararlı-hal termal gradyanı belirleme donanımı

Isı transferi daima yüksek sıcaklıktan, düşük sıcaklığa doğrudur. 6082 alüminyum altlık malzeme yoğunluğundan dolayı iyi iletkendir. Fourier kanunu olarak bilinen ısı iletim kanunu, birim zamanda bir tabaka boyunca olan ısı akısı miktarının, sıcaklık farkının gradyanına olan oranıdır.

$$\frac{\Delta Q}{\Delta t} \approx kA \frac{\Delta T}{\Delta x} \quad (4.17)$$

Yukarıda (4.17) formülünde, A yüzey kesit alanı, Δx maddenin ısı geçiş bölgesi kalınlığı, k malzeme cinsi ve sıcaklığına bağlı olan ısı iletim katsayısı ve ΔT sıcaklık farkıdır. Bu kanun, ısı denkleminin temelini oluşturur. R değeri, iki taraf arasındaki ısı direncini belirtmektedir.

$$U = \frac{k}{\Delta x} \quad (4.18)$$

yazılıp, Fourier kanunu denkleminde yerine koyulursa;

$$Q = U A \Delta T \quad (4.19)$$

elde edilir. Burada U , ısı iletkenliğidir. Bir taraftan diğer tarafa olan iletkenlik, direnci verir.

$$\frac{A \Delta T}{Q} \quad (4.20)$$

Buradan her katmanda A ve Q değerleri aynı olacağından, çoklu katmanlar için (4.21) denklemi yazılır:

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{U_1} + \frac{1}{U_2} + \frac{1}{U_3} + \dots \quad (4.21)$$

Buna bağlı olarak çoklu katmanlar için (4.22) denklemi kullanılmaktadır.

$$Q = \frac{A \Delta T}{\frac{\Delta_1 x}{K_1} + \frac{\Delta_2 x}{K_2} + \frac{\Delta_3 x}{K_3} + \dots} \quad (4.22)$$

Isı bir akışkandan bir diğerine, bir duvar boyunca iletildiğinde, çoğu zaman akışkanın ince film tabakasının iletkenliğinin belirlenmesi önemlidir. Bu ince film tabakası, ölçülmesi zor olan karakteristikleri viskozite ve türbülansın karışık şartlarına bağlı

bir tabakadır. Newton'un soğuma kanunu, maddenin ısı kaybı miktarının, çevre ve madde sıcaklıkları arasındaki farka oranıdır. Bununla beraber, ısı kaybı prensibinin bu ifadesi, tam doğru bir ifade değildir. Daha doğru bir formülasyon için mevcut deney düzeneği gibi homojen olmayan ortamlarda, ısı akışının analizine ihtiyaç vardır. Bu ifadenin genel uygulanması, Biot sayısı ile karakterize edilmektedir. Bununla birlikte, bir maddenin sıcaklığının e üzeri ifadesi, bu prensipten türetilebilir. Eğer T , maddenin sıcaklığı ise;

$$\frac{dT(t)}{dt} = -r(T - T_{cev}) \quad (4.23)$$

Burada r pozitif bir sabittir.

$$T(t) = T_{cev} + (T(0) - T_{cev}) e^{-rt} \quad (4.24)$$

Isıl iletkenlik ya da termal iletkenlik, fizik'te malzemenin ısı iletim kabiliyetini anlatan bir özelliktir. k harfi ile ifade edilir. Isı miktarı Q ile tanımlandığında, PEO kaplama kalınlığı L ve birim zaman t , ısı geçişinin olduğu yüzey alanı A ve ısı geçişine sebep olan sıcaklık farkı ΔT ile ifade edilirse, sürekli rejim şartları altında ve ısı transferi sadece sıcaklık gradyanına bağlı olduğunda;

Isıl iletkenlik = ısı akış oranı \times mesafe / (alan \times sıcaklık farkı)

$$k = \frac{Q}{t} \times \frac{L}{Ax\Delta T} \quad (4.25)$$

olarak ifade edilmektedir.

Veri Analizi:

Düzenek boyunca tek yönlü ısı akışı olduğu kabul edilip, sıcaklığa bağlı olarak blokların termal iletkenliğinin değiştiği hesaba katıldığında, ortalama ısı akışı; Q ($J / (m^2 sn^2)$), aşağıda (4.26) ve (4.27) denklemleri kullanılarak hesaplanmıştır.

$$Q_{upper} = \frac{1}{6} \sum_{j=2}^4 \sum_{\substack{k=1 \\ j>k}}^3 \left(\frac{T_j - T_k}{x_j - x_k} \right) K_{sub} (T_{ave}^{jk}), \quad T_{ave}^{jk} = \frac{T_j + T_k}{2} \quad (4.26)$$

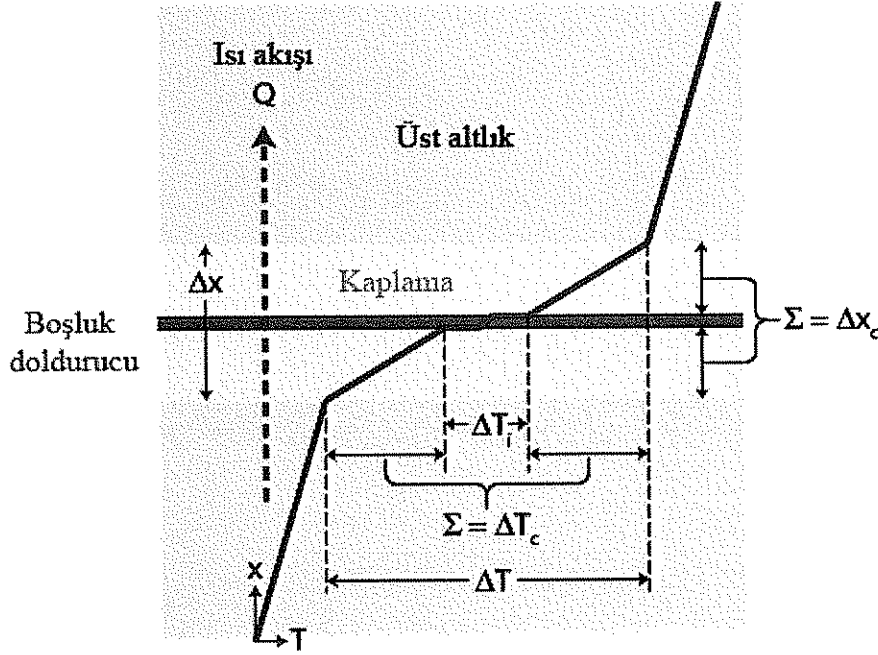
$$Q_{lower} = \frac{1}{6} \sum_{j=6}^8 \sum_{\substack{k=5 \\ j>k}}^7 \left(\frac{T_j - T_k}{x_j - x_k} \right) K_{sub} (T_{ave}^{jk}), \quad T_{ave}^{jk} = \frac{T_j + T_k}{2} \quad (4.27)$$

Burada j ve k termokupların bölgelerini göstermekte, $K_{sub} (T_{ave}^{jk})$ ise ortalama bir sıcaklıkta altlığın termal iletkenliğinin sıcaklığa olan bağımlılığını ifade etmektedir. Ortalama ısı akışı ise (4.28) denklemi ile ifade bulmaktadır;

$$Q = \frac{1}{2} (Q_{upper} + Q_{lower}) \quad (4.28)$$

Bu durum tek yönlü ısı akışı olduğu varsayılarak hesaplanmakta ve tek yönlü ısı akışı ise (4.29) ifadesi durumunda mümkün olmaktadır;

$$\frac{Q_{upper} - Q_{lower}}{Q} \leq \%10 \quad (4.29)$$



Şekil 4.11. PEO kaplamanın sırt-sırtta olduğu durumlarda, altlığa, kaplamalara ve ara yüzeyler/boşluk-doldurucu boyunca ısı düşümünün şematik gösterimi

Burada hiçbir yanıl ısı kaybı olmadığı düşünülerek, kaplama ve ara yüzey boyunca aynı ısı akışı aşağıdaki (4.30) ifadeleri şeklinde olmaktadır;

$$Q = K_{\text{eff}} (\Delta T / \Delta x)$$

$$Q = h_i \Delta T_i$$

$$Q = K_{\text{true}} (\Delta T_c / \Delta x_c) \quad (4.30)$$

Burada K_{eff} efektif termal iletkenlik, ΔT toplam ısı düşümü, Δx_c kaplamanın kalınlığı, h_i ara yüzey termal iletkenliği ve K_{true} ise kaplamanın gerçek termal iletkenliğidir. i ve c sırasıyla ara yüzey ve kaplamayı ifade etmektedir[13].

$$\Delta T = \Delta T_c + \Delta T_i \quad (4.31)$$

$$\frac{\Delta T}{Q} = \frac{\Delta x}{K_{\text{true}}} + \frac{1}{h_i} \quad (4.32)$$

$1/K_{\text{true}}$ ve $1/h_i$ sırasıyla, $(\Delta T/Q)$ nun $\Delta x'$ e karşı eğrisindeki eğimini ve kesişmesini vermektedir.

BÖLÜM 5. DENEYSEL SONUÇLAR

5.1. PEO-Alumina Karakterizasyonu

5.1.1. Mikro yapı ve morfoloji

Bölüm 4.'te ifade edilen karakterizasyon çalışmalarının sonuçları bu bölüm içerisinde detaylı olarak ifade edilmektedir.

Günümüzde PEO teknolojisi ile ilgilenen mevcut literatürde, PEO kaplama oluşum mekanizmasının açıklanmasıyla ilgili ortak ve kesin ifadeler bulunmamasından dolayı, kaplama mikro yapı ve morfolojisinin detaylı olarak incelenmesi, gerek kaplama özelliklerinin daha net anlaşılması ve gerekse kaplama büyüme mekanizmasının aydınlatılması amacıyla bu bölüm içerisinde incelenmiştir.

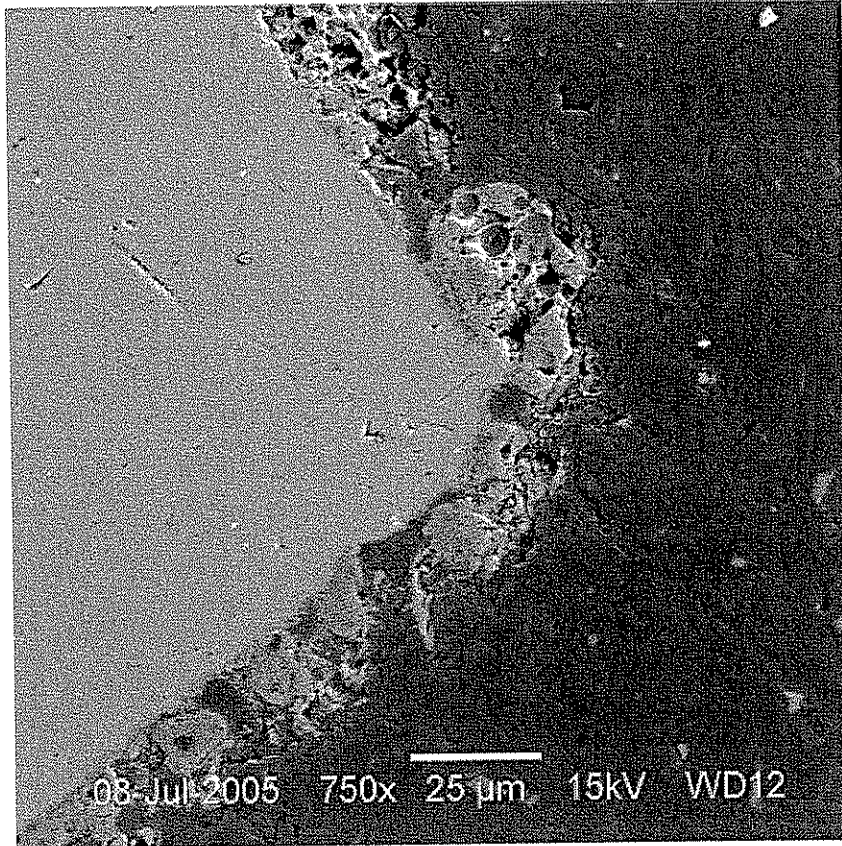
PEO kaplamaların mikro yapıları incelenmiş, taramalı elektron mikroskopları (SEM ve FEGSEM), enerji dağıtıcı X-ışını spektroskopisi, X-ışını difraksiyonu ve optik interferans profilometre kullanılarak kaplamaların karakterizasyonu yapılmıştır. Kaplamaların yoğunluk ölçümleri Arşimet prensibi kullanılarak kaplama porozitesinin kantitatif tespitinde kullanılmıştır.

5.1.1.1. Mikro yapı

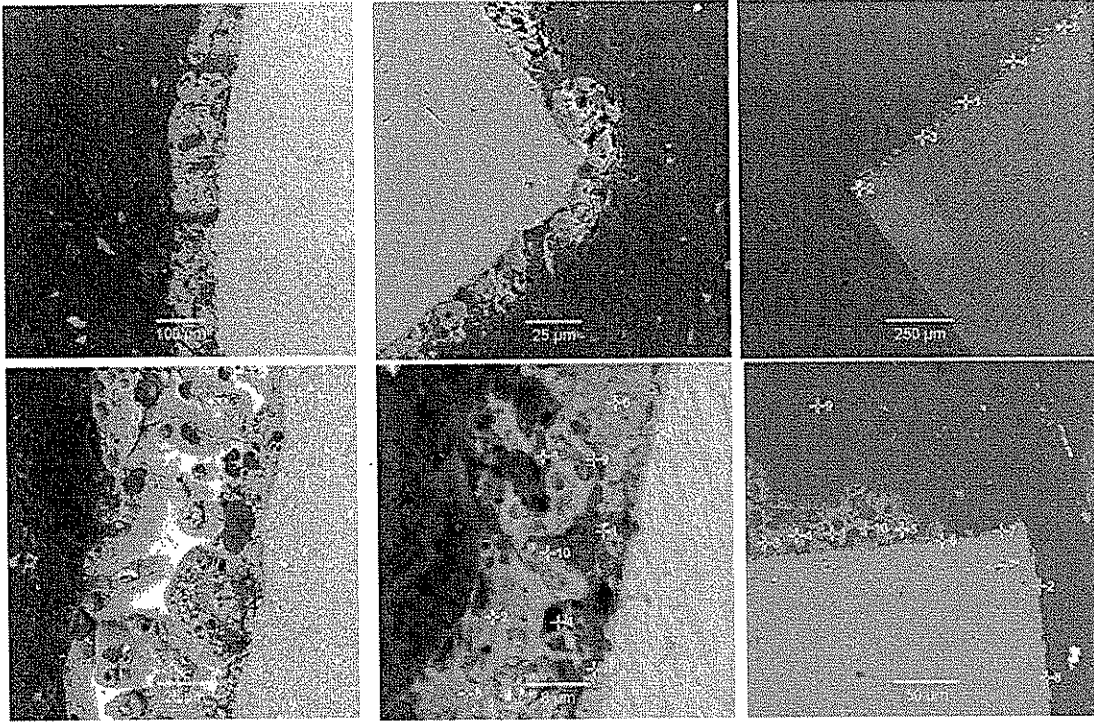
Kaplamalar 6082 Alüminyum alaşımı üzerine Bölüm 4.3.'de ifade edilen standart kaplama prosedürüne uygun olarak Al_2O_3 bazlı PEO kaplama elde edilmesi amacıyla hazırlanmıştır.

Şekil 5.1 ve 5.2 ile 10kW güce sahip MAO cihazı kullanılarak farklı elektrolit içerisinde ve farklı proses zamanlarında işlem gören kaplamaların mikro yapı

fotoğrafları verilmiştir. Üretilen kaplamalar uniform kalınlık sergilememekte, altlık alüminyum ile oldukça zayıf bağlanma göstermektedir. Noktasal EDS analizleri sonucu (kaplamaların 10 farklı noktasından alınan EDS sonuçları Ek-1 ile verilmiştir), hatalı proses parametreleri seçiminden kaynaklı kaplamaların PEO kaplama özelliklerinden uzak oldukları belirlenmiştir.



Şekil 5.1. 10kW güce sahip MAO cihazı kullanılarak üretilen kaplama mikro yapı fotoğrafı

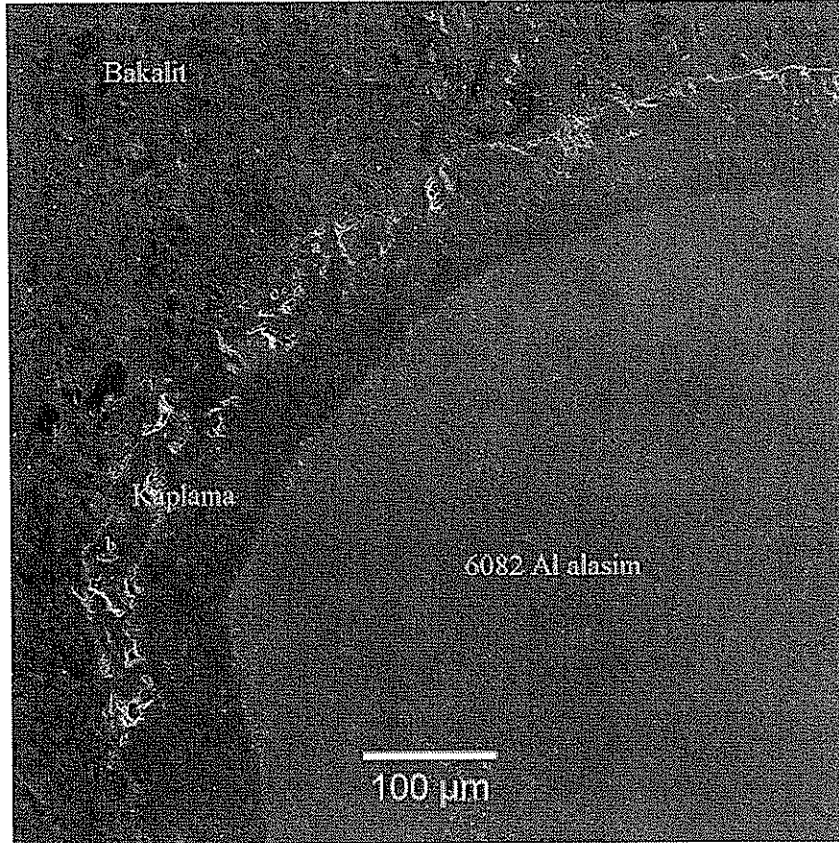


Şekil 5.2. 10kW güce sahip MAO cihazı kullanılarak üretilen kaplamaların mikro yapı fotoğrafları ve nokta EDS analiz görüntüleri

Mevcut doktora tez çalışmasında bu aşamadan sonra kaplama üretimi, optimum özelliklere sahip PEO kaplama elde edilmesi amacıyla “Keronite” cihazı kullanılarak yapılmıştır. Şekil 5.3’de $\sim 100\mu\text{m}$ kaplama kalınlığına sahip Al_2O_3 PEO kaplama yapısının parlatılmış ara kesitinin, ikincil elektron (SE) taramalı elektron mikroskopisi (SEM) görülmektedir. PEO kaplama literatürde (bknz: Bölüm 3.1) sıkça ifade edilen 3 ana bölümden oluşmaktadır. Aşağıda Şekil 5.3’te ifade edildiği üzere farklı kaplama kalınlıklarında dahi bahsi geçen 3 ana tabaka yapısı mevcuttur. PEO kaplama 3 ana tabakayı aynı bünyede muhafaza etmektedir. Ara geçiş tabakası olarak adlandırılan [30] ve altlık ile kaplamanın başladığı bölgede mevcut olan tabaka, hatalardan (porozite, boşluk) arınmış ve oldukça yoğun bir tabakadır. Kaplama kalınlığının $\sim \% 5-10$ ’una sahip olan ara geçiş tabakası [18, 23, 24], altlık ile dalgalı bir yapı sergilemektedir (dielektrik bozulmanın oksit tabakanın en alt kısımlarında bölgeselleşmesi sonucu).

Kaplama kalınlığının $\sim \% 20-30$ ’unu oluşturan en dış tabaka ise oldukça poröz ve gevrek bir yapıya sahiptir. Şekil 5.3’te görüldüğü üzere dış tabakadaki porozite uniform olmayan bir yapı sergilemektedir. Boşaltım kanallarının birbirine

bağlanması sonucu oluşan porozite, gözle görülebilen derin kanallar halinde dış tabakada bölgeselleşmiş durumdadır. Dış yüzeyden kaplama içerisine doğru nüfus eden boru-şeklindeki boşaltım kanalları a ve b ile Şekil 5.3 üzerinde gösterilmiştir. İnce yüzey çatlakları ise c ile gösterilmiştir. İnce yüzey çatlakları fonksiyonel tabakaya nüfus etmemektedir.

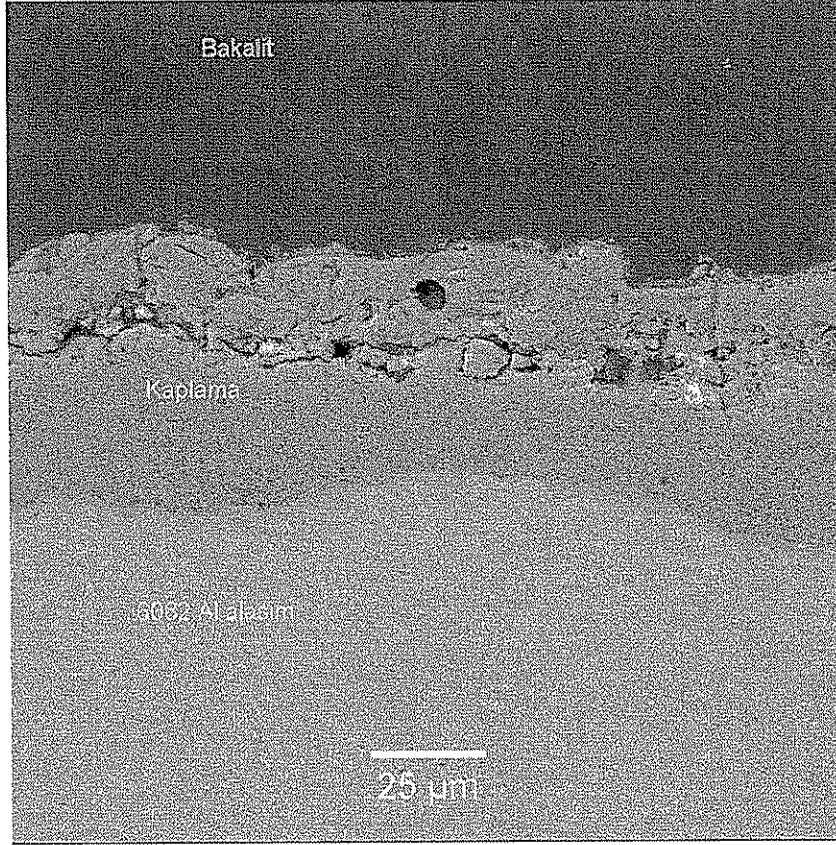


Şekil 5.3. 6082 Al (~100μm) üzerinde üretilen alümina PEO kaplamanın parlatılmış ara kesitten ikincil elektron (SE) SEM görüntüsü. a ve b ile boşaltım kanallarının muhtemel varlığı, c ile yüzey bölgesindeki bölgesel çatlak gösterilmektedir.

Şekil 5.3'te koyu renkli alan bakalit, açık renkli alan ise alüminyum altlığı göstermektedir. Yüksek çözünürlükte görüntü alımı, kaplamanın yarı saydamlığı ve alan derinliğinin poroziteyi açıkça çözmesi sebeplerinden ötürü zordur.

Şekil 5.4'de verilen Geri Saçılan Elektronları (BSE) toplayan bir detektör yardımı ile atomik kontrast oluşturularak elde edilen görüntü, taramalı elektron mikroskop (SEM) görüntüsü modundadır. Porozite gibi yüzey altı hataları daha net olarak açığa

çıkarmakta ve kaplama farklı bir görüntü sergilemektedir. Burada porozitenin tipik dağılımı ve kaplama kalınlığı boyunca değişimi gösterilmektedir.

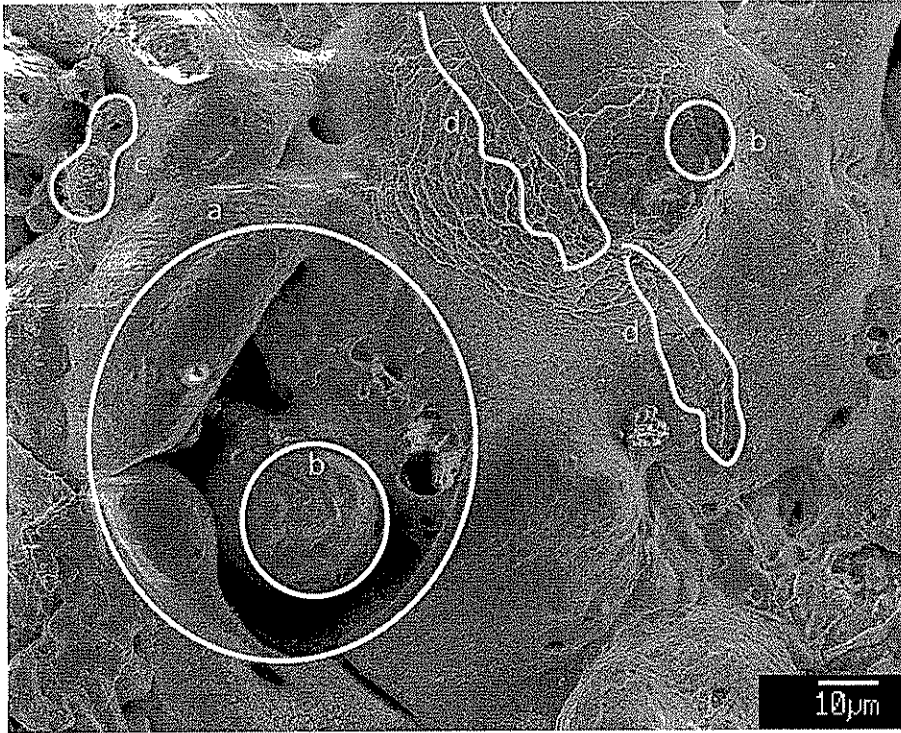


Şekil 5.4. 6082 Al üzerindeki (~60µm) Al₂O₃-bazlı PEO kaplamanın parlatılmış ara kesitten geri saçılan elektron (BSE) SEM görüntüsü. Yoğun yüzey çatlakları, ince çatlak ağ kanalları ve kaplama dış bölgede kalınlık boyunca gözenekler görülmektedir.

Şekil 5.4'te ince gözenek ağları, çatlak ve kanallar kaplama boyunca net olarak görülebilmektedir. Bulk kaplamada (kaplamanın fonksiyonel tabakası) ise geniş yüzey çatlakları yerlerini daha ince gözenek ağlarına ve kanallara bırakmaktadır. Ara geçiş tabakası şekilden de görüldüğü üzere az miktarda ince ölçekte poroziteye maruz kalmaktadır.

Yüzey morfolojisi taramalı elektron mikroskobun ikincil elektron modu kullanılarak incelenmiştir. Şekil 5.5'te ~ 50µm kalınlıktaki kaplamanın yüzeyi görülmektedir. Bu mikro fotoğraf PEO kaplamaların tipik özelliklerini sergilemektedir. Kaplama yüzeyi, bağımsız boşaltım kanalları ile ilişkilendirilen ve volkan şekli benzeri fişkırmalar ile çevrelenmiştir. Bu durum kaplama büyüme mekanizması ile ilişkilidir.

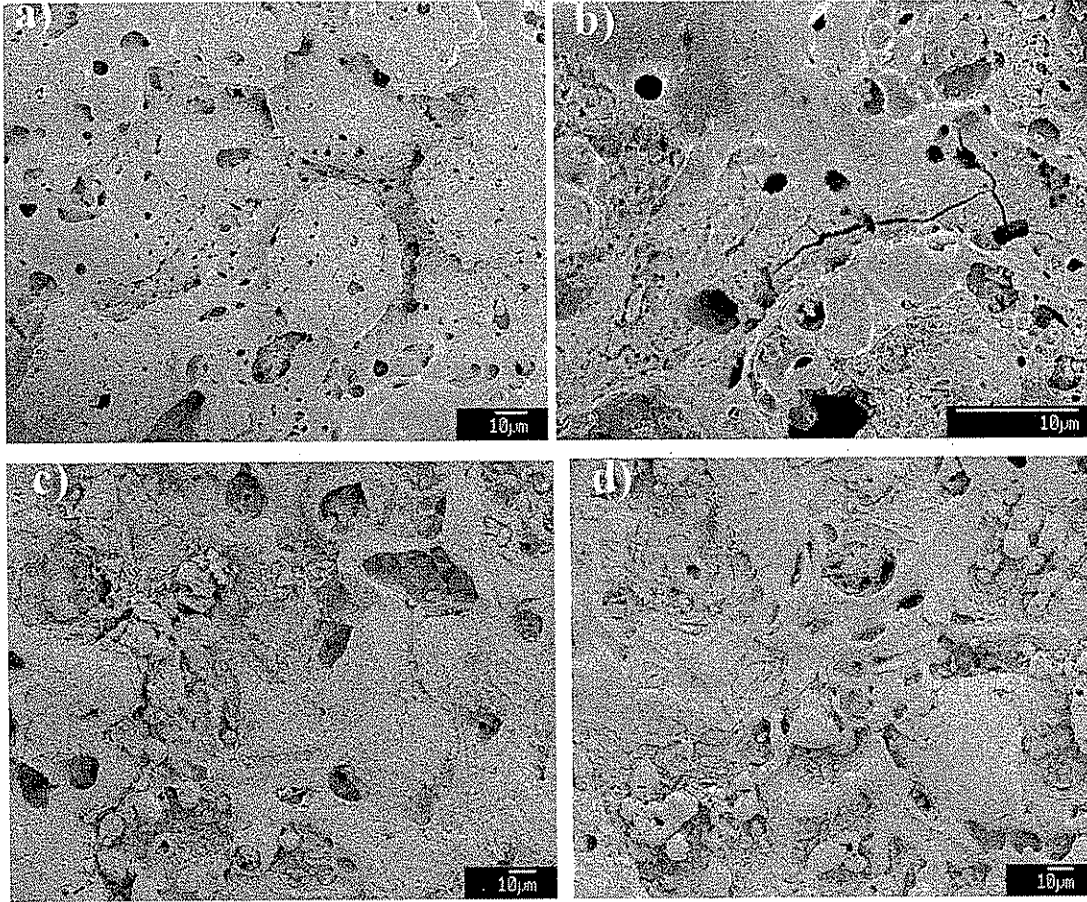
Şekil 5.5.'de a ile gösterilen yapı, herhangi bir fişkırmının merkezinde tekrar-katılmış bir ergimiş havuz yapısını sergilemektedir. b de tekrar-katılan bu yapıya ait merkeze çekmiş bir delik görüntüsü ve c ile ise malzemenin dışarı doğru fişkırması gösterilmektedir. Bu duruma kalın kaplamalarda daha sık rastlanmakta ve kaplama kalınlığı artışı ile boşaltım kanallarının şiddetinin artışı ifade etmektedir. Bölgesel çatlaklar şekilde d ile gösterilmiştir. Tüm tekrardan-katılmış havuzlar, benzeri bir radyal (merkezden çıkan) çatlak yapısı göstermektedir. Bu çatlaklar çok hızlı soğuma esnasında meydana gelen gerilmelerin sonucunda oluşmuştur.



Şekil 5.5 Al₂O₃-bazlı (~50µm) kalınlıkta kaplamanın SE SEM mikrografisi, tüm PEO kaplama yüzeylerinde bulunan tipik özellikler sergilenmektedir. a ile gösterilen alan tekrar-katılan havuzu, b de bu havuzun çekmiş-deligini, c ise malzemenin fişkırması ve d ile bölgesel çatlaklar gösterilmektedir.

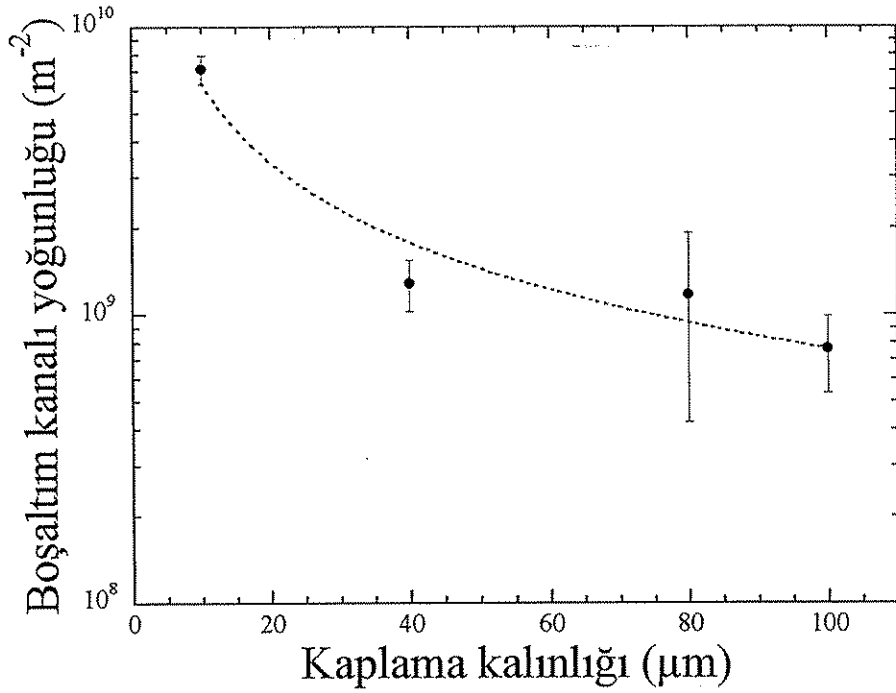
Kaplama büyümesinin farklı aşamalarında kaplamaların incelenmesi, kaplama yüzey morfolojisinin gelişiminde bir takım eğilimlerin olduğunu göstermektedir. Bu durum farklı kalınlığa sahip kaplamalara SEM analizi sonucu Şekil 5.6 ile açıklanmaktadır. Şekil 5.6.a.'da gösterilen ~10µm kaplama kalınlığına sahip ince kaplama yapısında, boşaltım kanalı yoğunluğunun $\sim 1.5 \times 10^{10} \text{ m}^{-2}$ olmasına bağlı olarak kaplama yüzeyi oldukça pürüzsüz bir yapı sergilemektedir. Yapı yüzeyde gözle görülebilen

fişkirmalara sahiptir. Şekil 5.6.b'de $\sim 40 \mu\text{m}$ kalınlıktaki kaplamada, $\sim 6.5 \times 10^9 \text{ m}^{-2}$ değerinde düşük boşaltım kanalı yoğunluğuna bağlı olarak yüzey bir miktar pürüzlü yapı sergilemekte ve gözle görülen kraterlerin sayısında azalma gözlenmektedir. $\sim 80 \mu\text{m}$ kalınlığa sahip kaplamada ise yüzey, (Şekil 5.6.c) artan kaplama kalınlığına bağlı olarak kademeli bir şekilde kabalaşmakta ve görülebilen kraterlerin boşaltım kanalı yoğunlukları $\sim 1.45 \times 10^9 \text{ m}^{-2}$ değerine düşmektedir. Bu eğim $\sim 100 \mu\text{m}$ kalınlığa sahip kalın kaplamada da devam etmektedir. Şekil 5.6.d'de kaplama yüzeyinin halen kaba bir yapıya sahip olduğu ve görülebilen kraterlerin yoğunluğunun en düşük değerlere ($\sim 1 \times 10^9 \text{ m}^{-2}$) ulaştığı görülmektedir. Şekil 5.5 ile oksidin yüzeye doğru fişkırması görülmektedir. Bu durum, voltaj arttıkça (200-400V) her bir boşaltımın şiddetinin artması sonucu olabilir. Ayrıca azalan boşaltım kanal yoğunluğunun da açıklamasıdır[13]. Mevcut sonuçlar PEO konusunda yıllardır çalışmakta olan bilim insanları; Yerokhin, Matthews, Gnedenkov, Curan, Sundararajan ve Leyland'ın sonuçları ile paralel doğrultudadır [21, 49,50- 51].



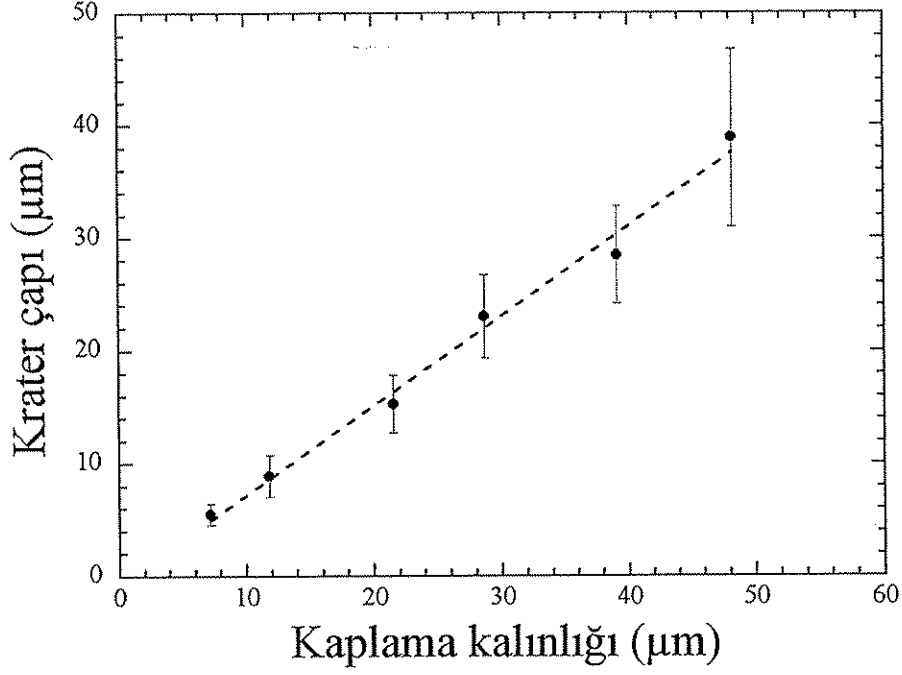
Şekil 5.6. 6082 Al altlık üzerinde artan kaplama kalınlığına bağlı olarak (a)~10 μm , b)~40 μm , c)~80 μm ve d)~100 μm Al_2O_3 - bazlı PEO kaplamaların yüzey morfolojilerini gösteren ikincil elektron SEM mikrograflar

Kaplama yüzeyindeki görülebilen kraterlerin yoğunluklarındaki değişimin kaplama kalınlığının bir fonksiyonu olarak gösterildiği Şekil 5.7, Sundarajan'ın [21] gözlemine yakındır. Ayrıca boşaltım kanalı yoğunlukları Gnedenkov ve Curan tarafından rapor edilen değerler ile aynı doğrultudadır [13, 49].



Şekil 5.7 Gözlemlenen kraterlerin yoğunluklarının kaplama kalınlığının bir fonksiyonu olarak ifadesi

Boşaltım kanallarının yoğunluklarının verileri yüzey SEM mikrografilerinden gerçekleştirilen sayımlar ile elde edilmiştir. Şekil 5.7 ile ifade edildiği üzere yüzeydeki boşaltımların yoğunluğu zamanla azalmakta, şiddetleri ise artış göstermektedir. Kaplama yüzeyi ise zamanla daha pürüzlü bir görüntü sergilemektedir. Dolayısıyla azalan frekansa sahip olan boşaltımlar, yüzeyi zamanla pürüzlü bir yapıya doğru itmektedir. Her bir boşaltım olayı ile bunun sonucu oluşmuş kraterler arasındaki ilişki bu şekilde tanımlanabilir. Boşaltım kanalı yoğunluğunun kaplama kalınlığının bir fonksiyonu olarak değişimi Sundararajan'ın gözlemleri ile paralel doğrultudadır [21]. Şekil 5.8'de gösterildiği üzere, ortalama bir kraterin çapının ölçülmesi de bu konuya ışık tutacaktır. Mevcut analiz sonuçları Gnedenkov, Yerokhin, Snizhko, Curan ve Matthews'ın sonuçları ile paralel doğrultudadır [31, 50–51].



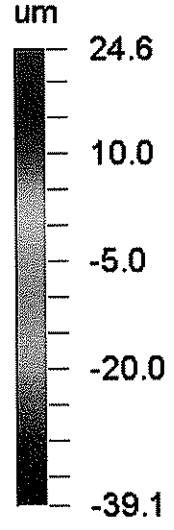
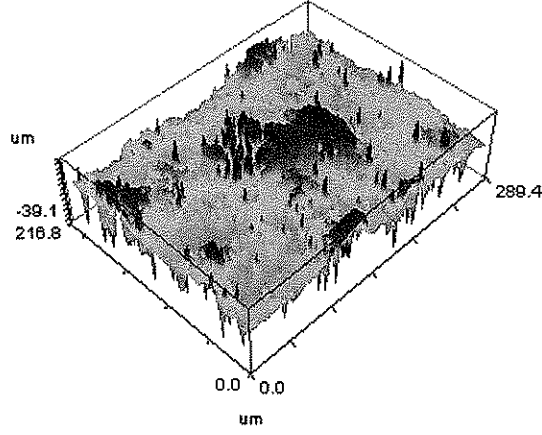
Şekil 5.8. Ortalama krater çapının ilgilili olduğu kaplama kalınlığına bağılı olarak değişimi [13]

Yüzey pürüzlülüğü ölçümlerini ve yüzey rölyefini nicel olarak belirlemek maksadıyla interferometrik profilometre cihazı kullanılmıştır. Şekil 5.9.a ile 100 dakika ve Şekil 5.9.b ile 150 dakika proses süresi sonucu elde edilen alümina bazlı PEO kaplamaların örnek 3-D profilometre sonuçları görölmektedir. Burada profilometre cihazı kullanımı, daha önceden kaydedilen (Şekil 5.6) yüzey pürüzlülüğü eğiminin nicel olarak belirlenmesini mümkün kılmıştır. Bu bilgiler Şekil 5.8'de ölçülen krater çapı değerleri ile birleştirildiğinde, fişkırma rölyefi ölçümleri her bir fişkırma ile ilgili olan malzeme hacminin tahminini sağlamaktadır. Sonuçta ise fişkırma frekansı ile kaplama kalınlığı artışı arasındaki ilişki çözülebilir.

a)

Ra: 5.93 μm
 Rq: 8.76 μm
 Rz: 63.23 μm
 Rt: 63.60 μm

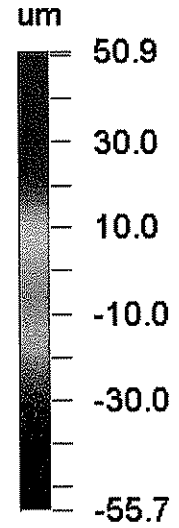
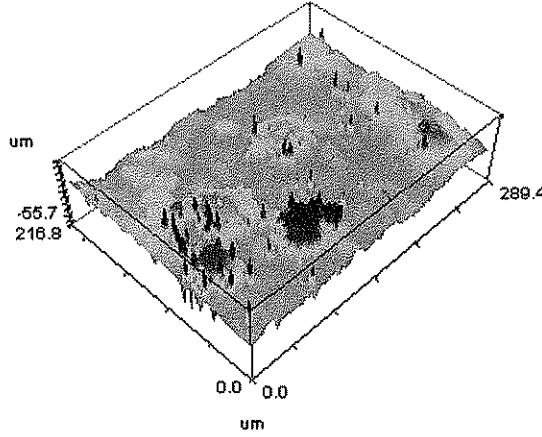
Size: 368 X 238
 Sampling: 788.42 mm



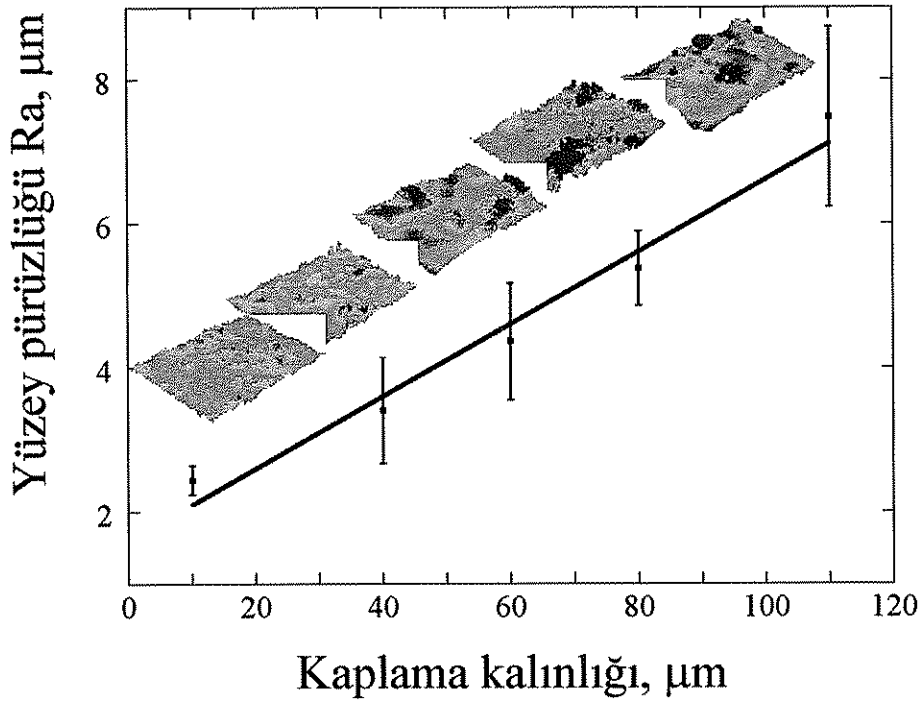
b)

Ra: 7.64 μm
 Rq: 10.21 μm
 Rz: 99.42 μm
 Rt: 106.68 μm

Size: 368 X 238
 Sampling: 788.42 mm



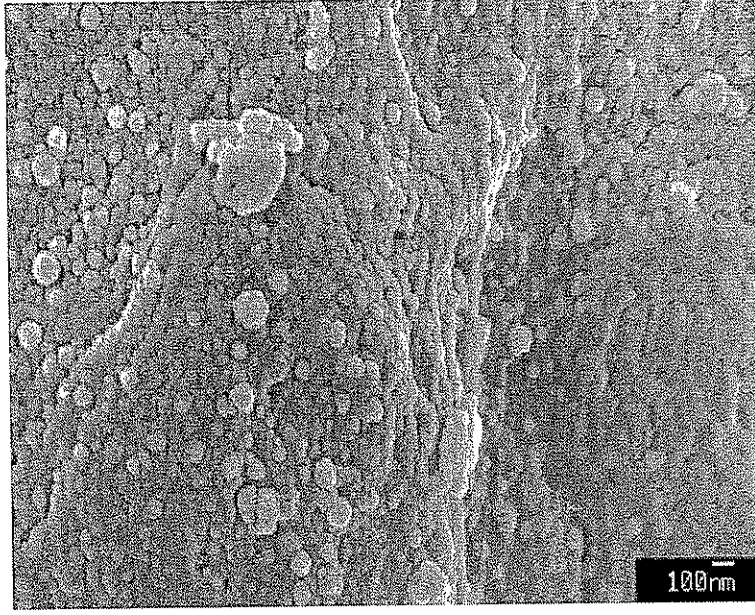
Şekil 5.9. a)100 dakika proses süresi, b)150 dakika proses süresi sonucu elde edilen Al_2O_3 -bazlı PEO kaplamaların yüzey pürüzlülüğü 3-D profilometre görüntüleri



Şekil 5.10. Yüzey pürüzlülüğü (Ra) Kaplama kalınlığı arasındaki bağıntının grafiksel ifadesi. Standart sapma değerleri yüzeyin uniform kalınlığa sahip olmadığını belirtmektedir.

Şekil 5.10 ile ifade edilen, R_a yüzey pürüzlülük parametresinin kaplama kalınlığı ile artışı fakat artan yüzey pürüzlülüğünün kademeli olarak azalma eğilimi sergilemesi gerçeği, fişkırmaların değişken doğalarının bir yansıması olarak ifade edilmektedir. Kaplama kalınlaştıkça fişkırmalar daha enerjik bir hal almakta ve oksidin katılması tek bir (Şekil 5.6) tepecik formundansa bir seri küçük splatlar şeklinde gelişmektedir. Bu durum nihai kaplama pürüzlülüğün genişliğini sınırlamaktadır. Her bir bağımsız fişkırmaların hacmi ince kaplamalardan rahat elde edilirken, $\sim 40\mu\text{m}$ ve üzerindeki kaplamalarda fişkırmalar oldukça şiddetlendiğinden tepecik ve kraterler net olarak belirlenmemektedir. Farklı kaplama kalınlıklarında fişkırmaların benzeri şekilde oldukları gözlenmiştir.

FEGSEM (Alan emisyon tabancalı taramalı elektrom mikroskobu) kullanılarak kaplamalar yüksek büyütmelede incelemeye tabi tutulmuştur. Kaplamaların yüzeylerinden FEGSEM görüntüleri alınarak, kaplama morfolojisi bu bölümde detaylandırılmaktadır.

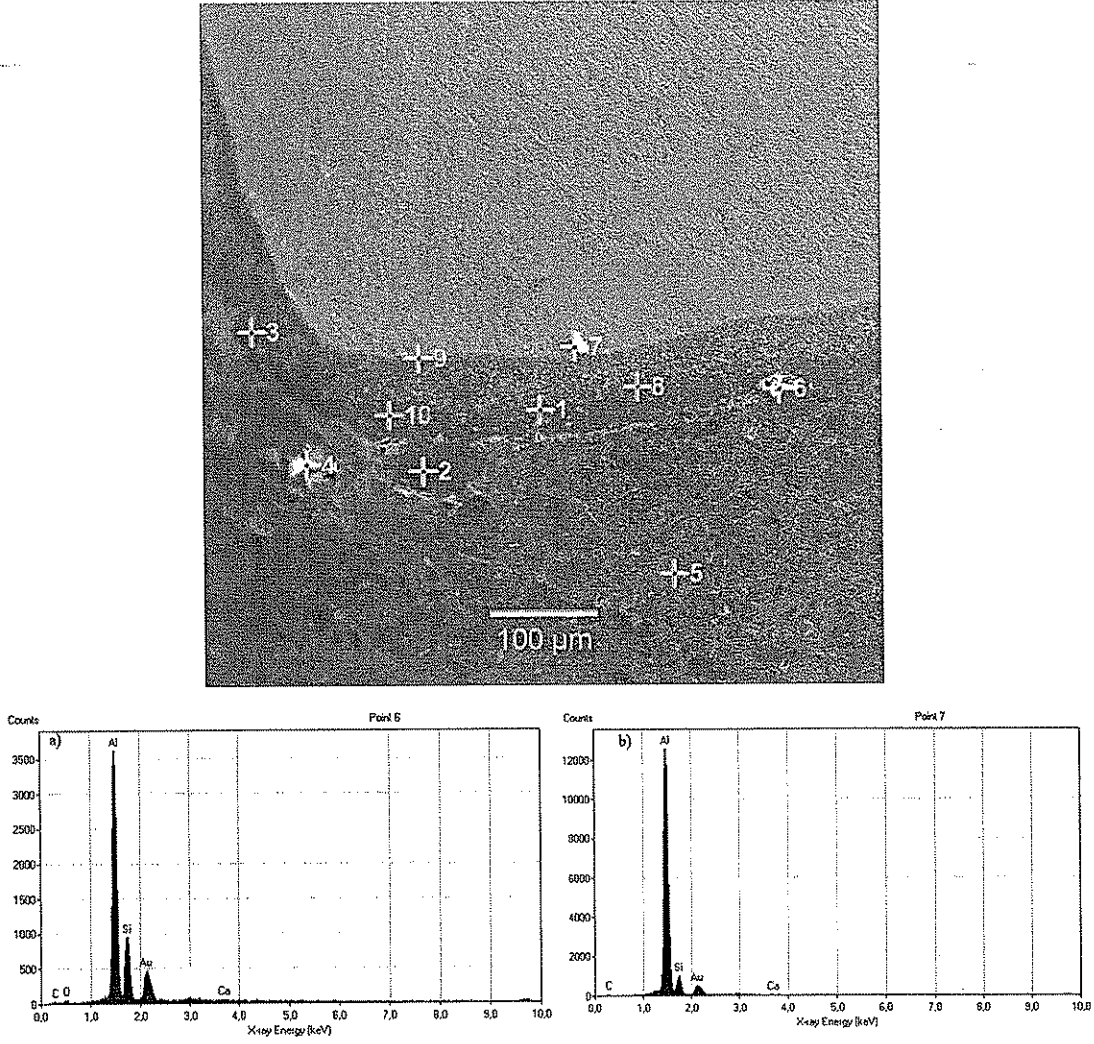


Şekil 5.11. 150 dakika proses süresinde $\sim 110\mu\text{m}$ kaplama kalınlığına sahip Al_2O_3 -bazlı PEO kaplamanın yüksek büyütme (35000x) FEGSEM mikrografisi.

Şekil 5.11’de görüldüğü üzere taneler oldukça ince boyut ve küresel bir yapı sergilemektedir. Taneler $\sim 100\text{nm}$ altı ölçekte olup, yapıda yüzey bağlantılı (açık) porozite mevcuttur. Bu durum Bölüm 5.1.1.3’de detaylandırılacaktır.

5.1.1.2. Kaplama kompozisyonu

Kaplamaların elementel kompozisyonu ve faz oranı, sırasıyla JEOL JSM-5800 SEM cihazının enerji dağıtıcı X-ışını spektrometresi (EDS) eki ile ve X-ışını difraksiyonu kullanılarak analiz edilmiştir. Şekil 5.12’de EDS analizine tabi tutulan $\sim 110\mu\text{m}$ kalınlıktaki PEO kaplamanın SEM görüntüsü ve kaplama-altlık, kaplama-bakalit bölgelerinden alınan noktasal analiz sonucu görülmektedir.



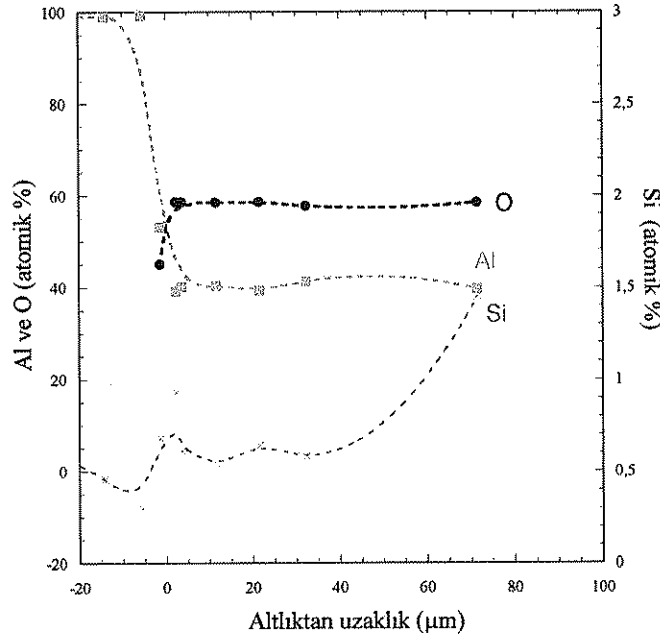
Şekil 5.12. ~110μm kaplama kalınlığına sahip Al_2O_3 -bazlı PEO kaplamanın 190x büyütmede noktasal EDS SEM analizi görüntüsü.

Şekil 5.12’de 6082 alüminyum alaşımı üzerinde büyüyen Al_2O_3 -PEO kaplamaların 10 ayrı noktasından gerçekleştirilen EDS analizi görülmektedir. Grafiklerle 6. (bakalit-kaplama) ve 7. (altlık Al-kaplama) noktalarından örnek olarak alınan EDS sonuçları gösterilmiştir. 100 dakika proses süresine sahip ortalama Al_2O_3 -PEO kaplamalardan gerçekleştirilen noktasal EDS analizleri sonucu ortalama elemental kompozisyonu (% atomik) Tablo 5.1 ile verilmiştir. ~110 μm kalınlığa sahip Şekil 5.12’deki alümina PEO kaplamanın 10 farklı noktasından alınan EDS görüntüsü Ek-2 ile verilmiştir. Ek-3 ile ~ 60 μm kalınlığa sahip alümina kaplamanın EDS görüntüleri verilmiştir.

Tablo 5.1. EDS analizi sonucu 6082 Al altlık üzerinde 100 dakika proses süresinde büyüyen Al_2O_3 -bazlı kaplamanın ortalama elemental kompozisyonu

Element	% Atomik
Oksijen	57,8
Alüminyum	41,2
Silisyum	0,6
Fosfor	0,2
Magnezyum	0,1
Sodyum	0,1

EDS analiz sonucu kaplamanın öncelikle Al_2O_3 'ten oluştuğunu, alaşım elementlerinin ve elektrolitik bileşenlerin de (oksitler-silisyum) kaplamada mevcut olduğu anlaşılmıştır [18, 30, 32]. Kaplama kalınlığı boyunca kompozisyon profilinde düşük oranda değişim mevcuttur. Si kaplama yüzeyinde daha yoğun olarak bulunmakta iken (bkz. Şekil 5.12.a), Mg altlığa yakın bölgede yoğunlaşmıştır. Fosfor ise ara yüzeyi ayırıcı olarak bulunmaktadır. % 0,1– 0,2 oranında kaplamada mevcut bu elementler EDS analizinde az önem teşkil etmekte ve düşük şiddetlerinden dolayı Şekil 5.12 grafiklerinde mevcut ölçekte görülememektedir.

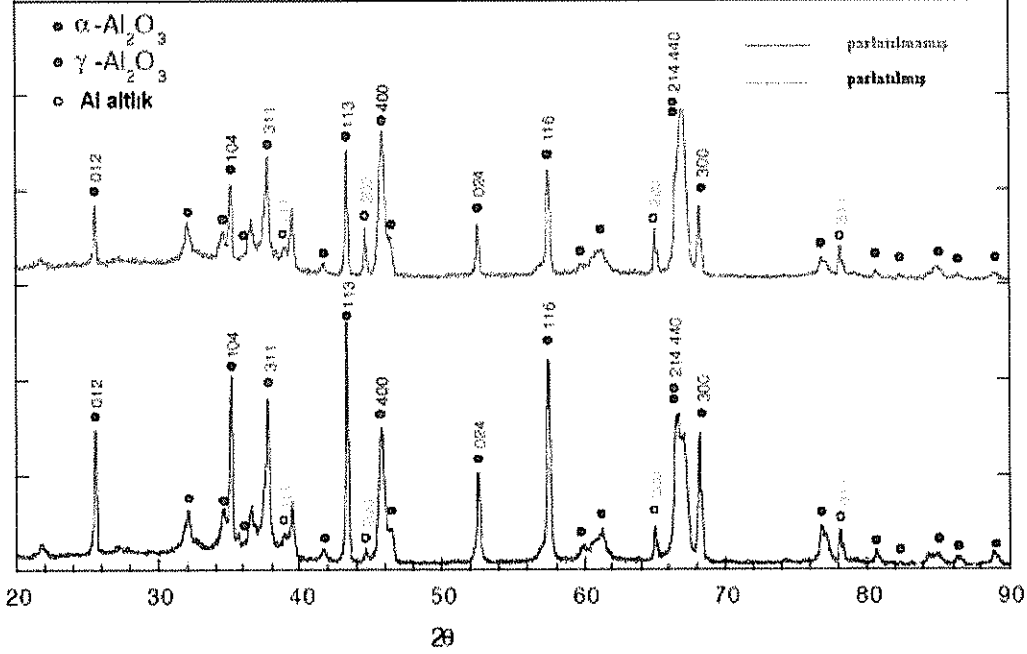


Şekil 5.13. ~ 80µm kaplama kalınlığına sahip Al_2O_3 -PEO kaplamanın kalınlığı boyunca EDS analizi sonucu grafiksel ifadesi

Şekil 5.13'te verildiği üzere kaplamanın elementel konsantrasyonunun Al_2O_3 olarak belirlenmesiyle birlikte, PEO prosesi süresince oluşan yüksek basınç ve gerilim şartları, termodinamik olarak kararlı $\alpha-Al_2O_3$ rombohedral fazın haricinde diğer fazların da oluşmasına neden olmaktadır. Difraksiyon piklerin pozisyonlarından kristalin oksit fazlar; $\alpha-Al_2O_3$ (Referans Paterni 46–1212 [45]) ve $\gamma-Al_2O_3$ (Referans Paterni 50–0741[46]) JCPDS- Uluslar arası Difraksiyon Data Merkezi verilerinden faydalanarak tespit edilmiştir. Alüminyum altlığına ait olan pik (Referans Paterni 04–0787 [52]), $\sim 100\mu m$ kaplama kalınlığında açıkça görülmektedir. Kaplamada önemli ölçüde amorf malzeme varlığı tespit edilmiştir. Amorf malzeme pikleri ortalama 34° ve 60° civarında arka planda geniş pikler olarak (yaklaşık 10° FWHM) belirlenmiştir. Amorf malzeme oranının tahmini için mevcut piklerin birbirinden ayrılması gerekmektedir. Pikler birbirinden ayrıldığında, doğru bir arka plan elde edilmiş olmakta (X'Pert Profit kullanılarak), sonrasında ise amorf ve kristalin pikler için pik alanlarının hesaplanması suretiyle amorf malzeme oranı belirlenmiş olmaktadır.

Bir diğer analiz ise, $(113)\alpha$ ve $(400)\gamma$ piklerinin ilgili şiddetlerinin mukayesesi metodudur[13]. Bu sayede $\alpha-Al_2O_3$ ve $\gamma-Al_2O_3$ fazların oranları Bölüm 4'te anlatıldığı üzere belirlenmiştir. Bölüm 3'te belirtildiği üzere, analizler gerçekleştirilirken her üç kristalin fazda da mevcut olan güçlü kristalografik tekstür ihmal edilmemelidir. Şekil 5.14'de, $\sim 80\mu m$ kaplama kalınlığına sahip PEO kaplamanın parlatma önce ve sonrası XRD grafiği görülmektedir. Burada $(113)\alpha$ ve $(400)\gamma$ pikleri açıkça görülmektedir. (Bu iki fazın oranları, 2 karakteristik pikin; $\alpha-Al_2O_3$ için $(113)\alpha$ piki ve $\gamma-Al_2O_3$ için $(400)\gamma$ piki, difraksiyon yoğunlukları ile belirlenmiştir. Bu pikler difraksiyondaki diğer pikler ile örtüşmez ve difraksiyon paterninde çok yakındır. Ancak ilgili yoğunlukları da hesaba katmak gerekmektedir. Bu iki ana fazın önemini belirlemek için ideal yoğunluklar, $(400)\gamma$ ve $(113)\alpha$ fazları için, ilgili referans paternlerine bağlı olarak (50–0741 ve 46–1212) sırasıyla %100 ve % 66 olarak belirlenmiştir. Bu ideal yoğunluklar pik çeşitliliğinin, yapı faktörünün ve geometrisel açı faktörünün hesaba katılması ile elde edilmiştir. 2 patern arasına, $\text{Şiddet}_\gamma/\text{Şiddet}_\alpha=1,03$ olan bir küçük ölçeklendirme faktörünün ilavesi uygulanmıştır. Pik şiddetlerinin belirlenmesi için, arka planın aydınlatılması ve profil uygulama

yapımalıdır. “Phillips PROFIT” yazılımı bu amaçla kullanılmıştır. Bu yazılım (400)_γ pikin üst üste bindiği (202)_α pikinden ayrıştırılmasını sağlamıştır [13].



Şekil 5.14. ~80 μm kaplama kalınlığına sahip Al_2O_3 -bazlı PEO kaplamanın parlatma öncesi ve sonrası XRD analizi

Paternin tam olarak yerleştirilmesi, Bölüm 4’te anlatılan Rietveld rafine etme yöntemi kullanılarak kaplamalara uygulanmıştır. Bu metot sonucu ölçülmüş iz, deneysel veriler ile Toz Difraksiyonu Dosyalarından pik şiddetlerinin ölçülmesi ile elde edilen sonuçlardan daha iyi uyum göstermiştir. Profil uygunluğu ve Rietveld rafine etme sonucu elde edilen ortalama faz oranları aşağıda Tablo 5.2 ve Tablo 5.3 ile ifade edilmektedir.

Tablo 5.2. Rietveld rafine analizi sonuçları

Derinlik [μm]	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [%]	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [%]	Rp [%]	Rwp [%]	GOF	Rwp/Rexp
0	40.9	59.0	18.815	25.044	41.320	6.428
19	39.4	60.7	18.877	25.135	41.157	6.415
25	39.4	60.6	18.891	25.095	40.877	6.394
30	35.7	64.2	18.587	24.642	39.637	6.296
37	37.6	62.3	18.602	24.765	40.472	6.362
40	36.3	63.8	18.499	24.630	39.030	6.247
47	66.8	33.2	16.898	21.884	30.246	5.500
51	72	28.4	16.689	21.693	30.172	5.493
57	73	27.0	16.539	21.478	28.997	5.385
63	71.2	28.8	15.476	20.093	25.540	5.054
69	66.7	33.3	15.068	19.240	23.469	4.844
73	59.9	40.1	15.124	19.270	23.609	4.859
74	57.9	41.9	14.997	20.431	24.102	4.909
103	40	59	18.042	22.894	36.108	6.009

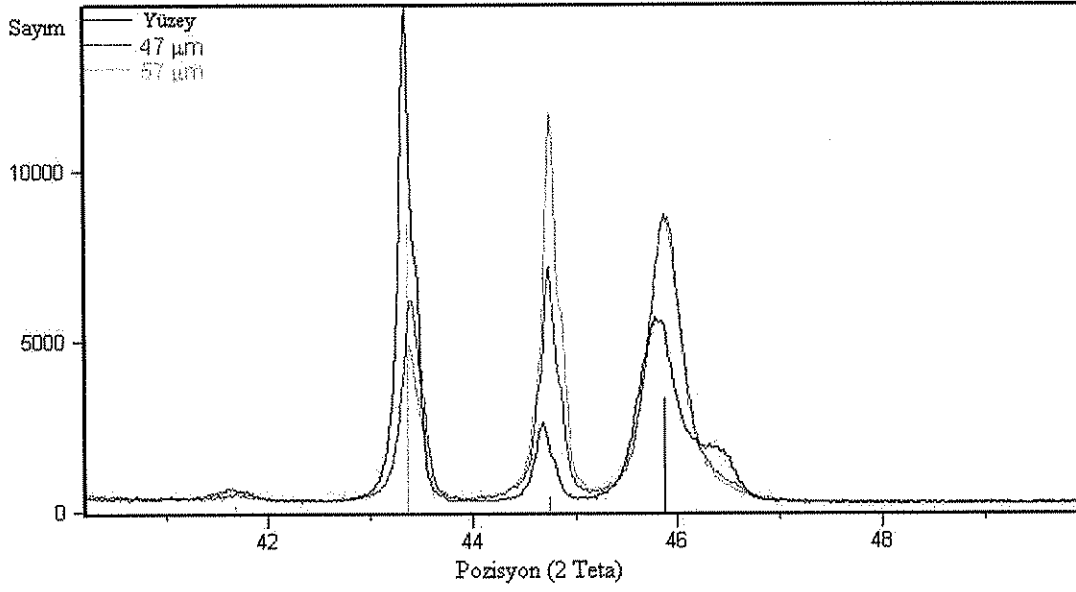
Tablo 5.2’de verilen Rp değeri deneysel ve teorik patern arasındaki normalleştirilmiş farkın toplamını ifade etmektedir. Rwp ile düşük açıdan yükseğe doğru değişen piklerin doğruluğu ifade edilmektedir. GOF değeri ise Rwp/Rexp değeri sonucunun kareköküne eşittir.

Tablo 5.3. XRD datasından ölçülen profil uygunluğu ve Rietveld analizleri sonucu ortalama faz oranları

Faz	Oran (%)
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (rombohedral)	37±6
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Kübik)	41±6
Amorf Alumina	22±5

Şekil 5.15’te $\sim 40\mu\text{m}$ yüzeyde ve üzerindeki farklı derinliklerde mevcut 3 fazın ana pikleri görülmektedir. Bu derinliğin seçilme sebebi ise, Tablo 5.2’de görüldüğü üzere 40–47 μm kalınlık arasında kaplamada alümina değerlerinde ani bir artışın olmasından kaynaklanmaktadır. $\sim 40\mu\text{m}$ kalınlıkta alüminyum pikinin beklenen

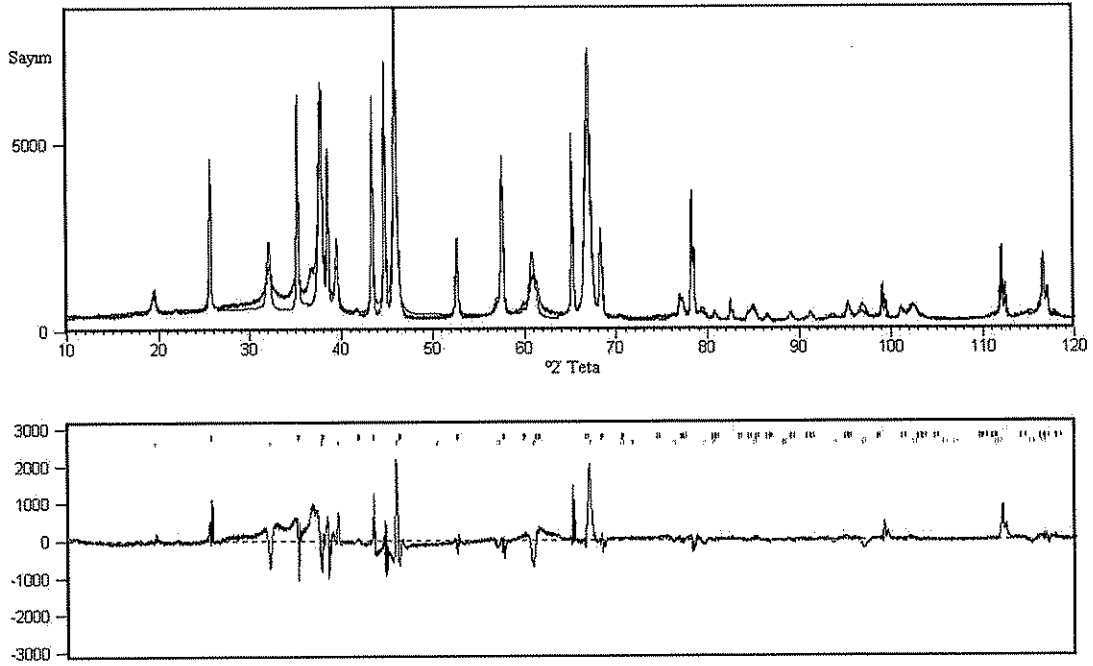
artışının yanı sıra, γ -pikin boyunda fark edilir bir artış mevcuttur. Burada korunt (α alümina) ise yarısına kadar azalmış olarak görülmektedir. PEO prosesin “çok-basamaklı, çok-bileşenli ve heterofaz” bir yapıya sahip olmasından dolayı, boşaltım kanallarındaki plazma kimyasal reaksiyonlar için bilimsel çevrelerce net olarak bir teorik açıklama mümkün olmayacaktır [53–54].



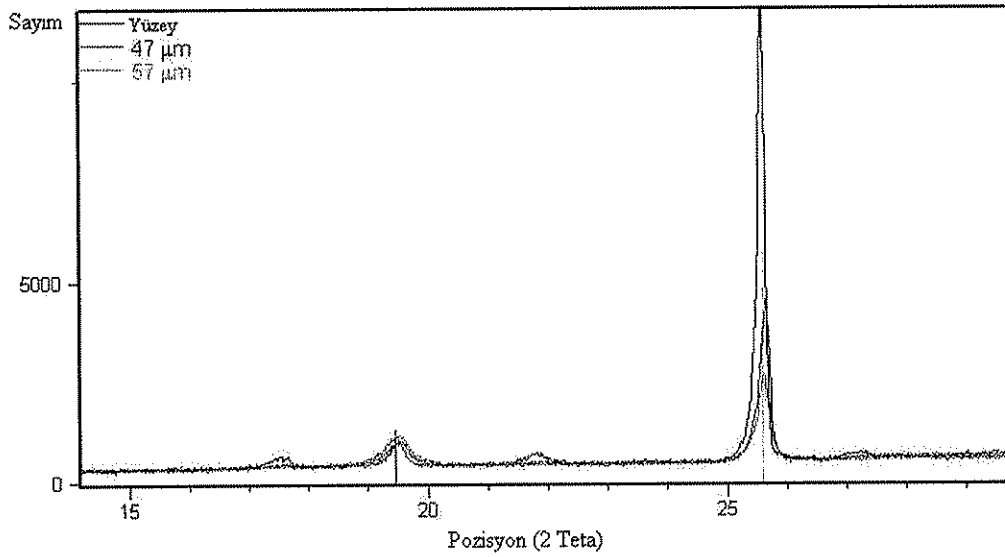
Pik Listesi	
04-0787; Al ₂ O ₃	
10-0425; Alüminyum Oksit	
09-0312; Corundum, syn	

Şekil 5.15. Üçlü pik karakteristiğinin farklı derinliklerde mukayesesi

Rietveld rafine metodunda kaydedilen tüm paternler yukarıda ifade edildiği gibi 30° ve 40° arasında geniş bir amorf pikin kaplamadaki varlığını (Şekil 5.16) göstermektedir. Şekil 5.16'da (30°-40°) amorf piklerin düşük açılarda arka plana uyumu görülmektedir. Bu uyum düzenli olmamakla birlikte hata kaynağı olarak ifade edilir. Rietveld analizinin çalıştığı X'Pert Plus programı detayı modifiye ederken hata yapmaktadır [54]. Diğer bir amorf malzeme varlığı da 55° ve 65° arasında geniş bir pikin varlığı ile saptanmıştır. Şekil 5.17 ile düşük açılı pikler incelenmiştir.

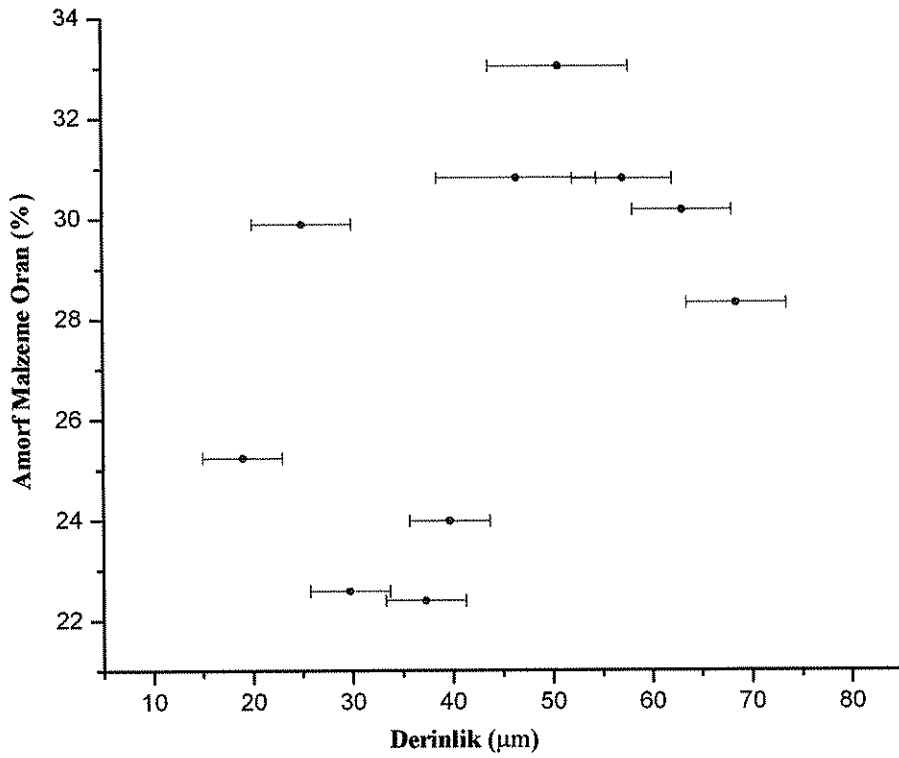


Şekil 5.16. 47 µm kalınlığa sahip Al_2O_3 PEO kaplamanın X-Işını difraksiyon paterni. Arka plan polinomuna düzgün yerleşmeyen amorf pikler düşük açılar ile gösterilmektedir.



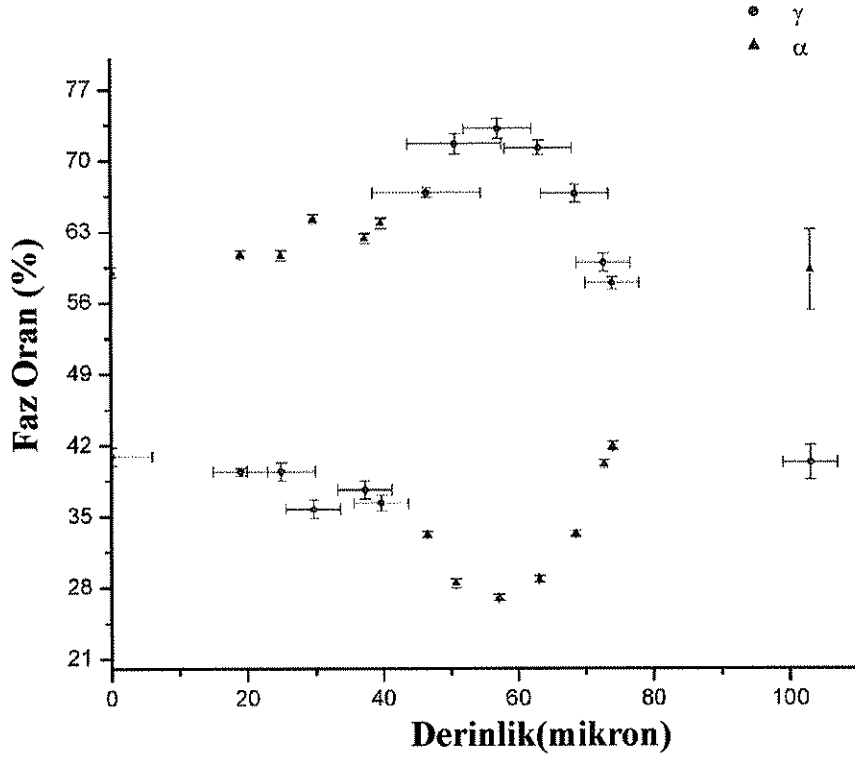
Pik Listesi	
04-0787; Al, syn	
10-0425; Alüminyum Okst	
45-1312; Corundum, syn	

Şekil 5.17. Tarama sonucu altlık yakınında belirlenen düşük açıdaki düşük şiddetli pikler



Şekil 5.18. Amorf malzemenin oranı- kaplama derinliği ilişkisi

Şekil 5.18’de görülen analiz $\sim 20\mu\text{m}$ ile $\sim 80\mu\text{m}$ kaplama kalınlık aralığında gerçekleştirilmiştir. Tarama çözünürlüğü yüksek kullanılan program, piklerin altındaki alanları ölçmektedir. Amorf malzeme kaplamada $\sim \% 22\text{--}33$ oranında ve kaplama boyunca dağılım göstermektedir.



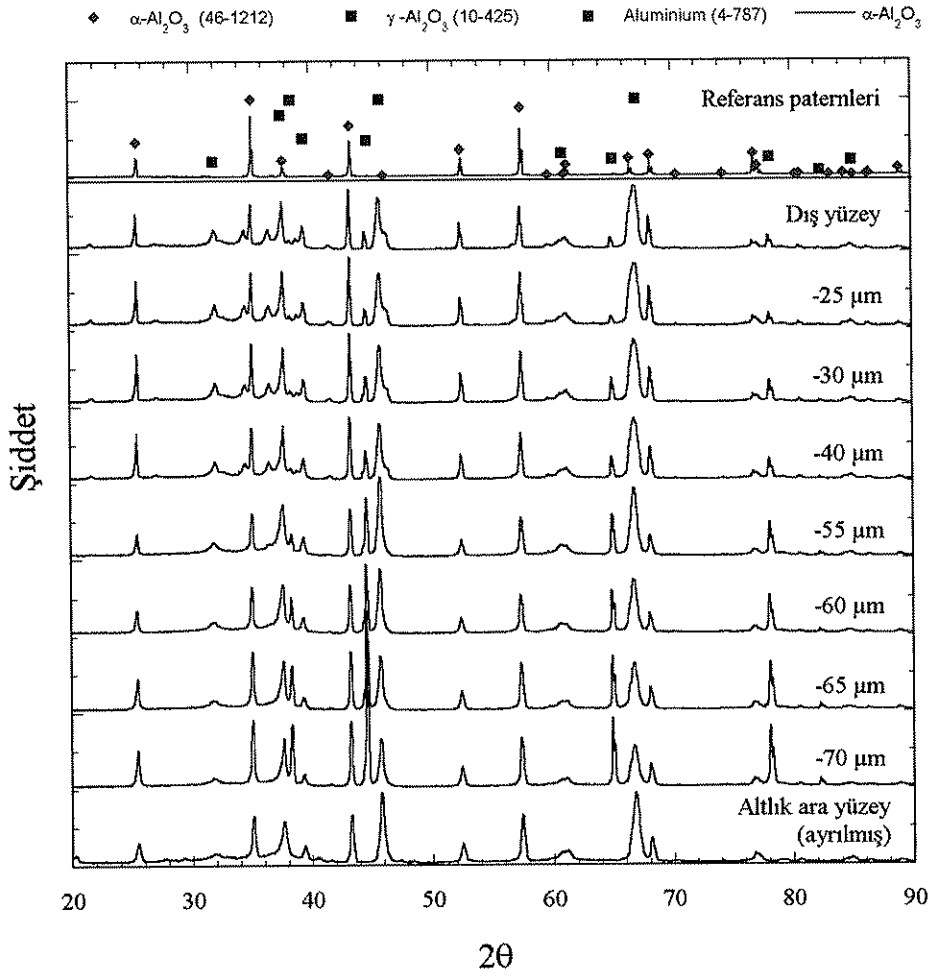
Şekil 5.19. Toplam kristalin malzemenin oranına bağlı olarak α ve γ faz – kaplama derinliği oranı

Şekil 5.19 ile $\sqrt{\frac{Rwp}{Re xp}} = GOF$ formülü sonucu faz oranı-kaplama kalınlığı grafiği görülmektedir. Bu grafikte α ve γ -fazları göz önüne alınmıştır.

% γ -faz = 100-% α -faz olarak hesaplanmıştır. Şekil 5.19’da görüldüğü üzere α - Al_2O_3 oranı literatürde rapor edilen ~ %60 orandan daha düşüktür [19, 28, 54]. Bunun sebebi mevcut literatürde, kaplamadaki amorf alumina bileşenin ve tekstürün ihmal edilmesidir. Rietveld rafine etme metodu uygulandıktan sonra dahi, deneysel veriler ile ölçülen data arasında önemli farklılıkların bulunduğu gözlenmiştir. Bu farklılıkların birçoğunun kaplamada önemli ölçüde amorf malzeme varlığından ileri geldiği ifade edilmektedir. Buradaki amorf malzeme rafine edilmemiştir. Amorf bileşenin nicel olarak ifadesi hem kristalin piklerin hem de geniş piklerin tam olarak belirlenmesi, sonrasında ise pik alanlarının mukayesesi ile mümkün olmaktadır.

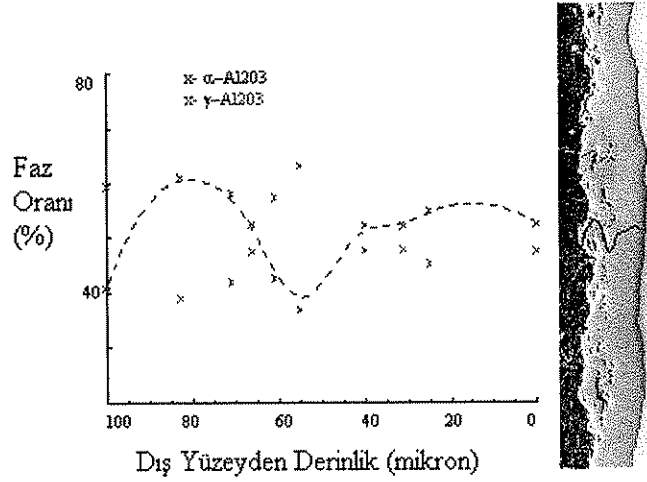
Farklı kalınlığa sahip PEO kaplamaların yüzey X-ışını difraksiyon paternleri oldukça benzerdir. Bu durum PEO prosesin doğası olarak kabul edilen “kararlı-hal kaplama büyümesini” işaret etmektedir. Kaplama yüzeyi “yeni” boşaltımların “yeni” katılan fişkırımlarından oluşmuştur. Malzemenin altındaki yüzey ise “eski” boşaltımlara ve sonrasında oluşan düşük ısısal değişimlere maruz kalmaktadır. Kaplama tüm bu faktörlere bağlı olarak bir faz yapısı sergilemektedir. Bundan dolayı kaplama kalınlığı arttıkça faz oran profili de sabit olarak kalmaktadır. Kaplamanın dış gevrek bölümü ayrıldıktan sonra gerçekleştirilen analizde, herhangi bir kalınlıkta üretilen kaplamanın yüzey kompozisyonundaki değişimin aynı olduğu gözlenmiştir. Bu durum kaplamanın büyümesi sırasında bir kararlı-hal sabit profilinin mevcudiyetini işaret etmektedir. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ oranında ~%35’ten ~ %45 oranına değişen bir artış görülmektedir.

Detaylı faz profili incelemesi için, PEO kaplama yüzeyine bir seri zımparalama işlemi uygulanmış, yüzey boyunca oksit film kalınlığındaki değişimler XRD analizleri ile tespit edilmiştir. ~ 110 μm kalınlığa sahip PEO kaplama 15 dakika süresince zımparalama işlemine tabi tutulmuştur. Manuel zımparalama uygulanmış, fakat yüzeyde her noktaya eşit, sabit bir basınç uygulanması gerektiğinden son 1–2 dakika otomatik zımparalama işlemi kaplamaya uygulanmıştır. Otomatik zımparalama işlemine 400 SiC zımpara kâğıdı ile başlanmış ve 600 rpm dönme hızı ile uygulanmıştır. Her zımparalama aşamasından sonra yüzeyde belirli noktalardan kalınlık ölçümü alınmış, X-ışını difraksiyon taraması gerçekleştirilmiştir. Altlık metale yakın bölgelerden alınan ölçümlerde ise kaplamalar altlıktan ayrılmak suretiyle analize tabi tutulmuşlardır. Bu şekilde kaplama/altlık ara yüzey faz oranları X-ışını penetrasyon derinliğine bağlı olarak belirlenmiştir. Analiz sonuçları Şekil 5.20’de sunulmaktadır. Faz profili mevcut literatürde açıklanan profilden daha karmaşık bir yapı sergilemektedir [19, 21, 24, 28, 31]. Guangliang ve Curran’ın [13, 20] çalışması sonuçları elde ettiği veriler ile mevcut çalışmadaki sonuçlar birbirine paralel doğrultudadır.



Şekil 5.20. ~110 μm kalınlıktaki Al_2O_3 -bazlı PEO kaplamanın dereceli zımparalama sonucu farklı derinliklerden XRD sonucu

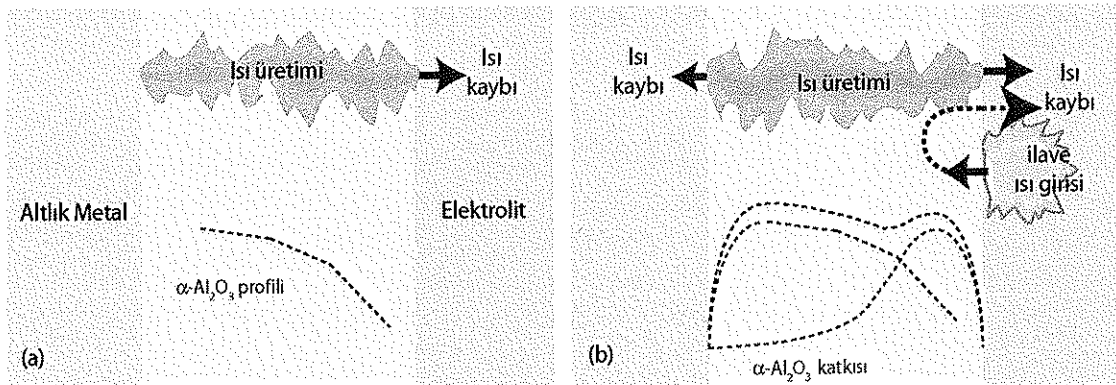
Faz analizi sonuçlarında, altlıktan ayrılmamış kaplamalarda altlık alüminyumun önemli oranda katkısı mevcuttur. Literatürdeki mevcut açıklamalar [19, 21, 54] gözlemlenen faz oranı profilini dış yüzeydeki hızlı soğuma ve altta kalan malzemenin tavlınması sonucu meydana geldiğini belirtmektedir. Fakat α - Al_2O_3 ve γ - Al_2O_3 oranlarının Şekil 5.21’de görüldüğü üzere kaplama kalınlığı boyunca değişken olması nedeniyle literatürdeki açıklama tek başına yeterli olmamaktadır.



Şekil 5.21. ~100µm kalınlıktaki Al₂O₃-bazlı PEO kaplamada kalınlık boyu α ve γ- Al₂O₃ faz analizi

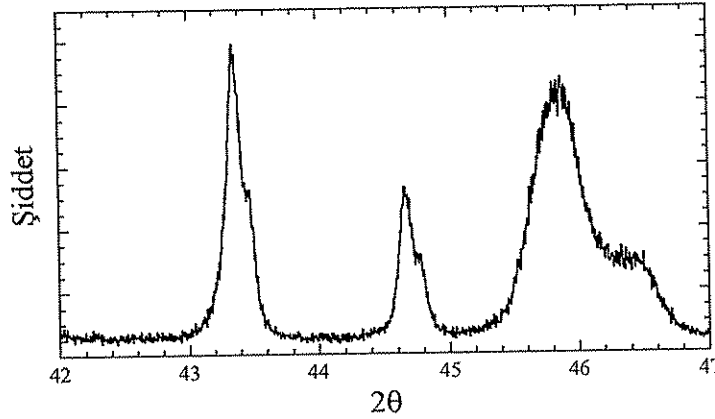
Analiz sonuçlarından anlaşılacağı üzere PEO oluşumu esnasında ısıtma ve soğutmanın nihai faz profiline etkisi Şekil 5.22 ile gösterilen 2 mekanizma ile ilişkilendirilmektedir;

- Xue'nun orijinal olarak ifade edilen mekanizma yorumu [19] (klasik PEO oluşum mekanizması açıklaması [55])
- Yerokhin'in yüzeydeki gaz baloncuklarındaki boşaltımlardan kaynaklı ısı enjektörü etkisi yorumu. Bu durum ilave α-Al₂O₃ katkısını meydana getirip faz profilini değiştirmekte ve kalın kaplamalarda (~ 100µm ve üstü) dış yüzeyde α-fazı daha yoğun olarak belirlemektedir [18, 51].



Şekil 5.22. Isıtma ve soğutmanın PEO kaplamanın faz profiline etki mekanizması [13]

PEO kaplama tane boyutu, pik genişliklerinin (Full Width at Half Maximum-FWHM, Yarı Maksimumda Tam Genişlik) ölçülmesi suretiyle Bölüm 4.'te ifade edilen Scherrer bağıntısına ($z = (0.9 \lambda) / (\beta_s \cos\theta)$) göre belirlenmiştir (Şekil 5.23). Elde edilen sonuçlar kristalit boyutunun amorf bileşenle birlikte 40–65 nm arasında olduğunu göstermiştir. Bu durumun Nie ve Curan'ın [30] çalışmalarındaki sırasıyla TEM ve kristalit boyutu analiz sonuçları ile paralel olduğu gözlemlenmiştir.



Faz	Pik pozisyonu ($^{\circ}2\theta$)	Pik FWHM ($^{\circ}2\theta$)	Pik FWHM (radian)	z (Angstrom)
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	43.332	0.144	0.00251	594
Al	44.664	0.120	0.00209	716
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	45.828	0.240	0.00419	359

Şekil 5.23. XRD datasında Scherrer denklemine göre alümina PEO kaplamada kristalit boyut belirlenmesi [13]

5.1.1.3. Kaplama yoğunluk ve porozite tespiti

Kaplamaların yoğunluğu altlıktan ayrılmış kaplamalara Arşimet metodu uygulanarak ölçülmüştür. Sıcaklık ($22\text{--}25^{\circ}\text{C}$), hava basıncı ve bağıl nem, oluşabilecek hataları minimuma indirmek için hesaba katılmıştır. Kapalı porozite hesabı, ölçülen yoğunluğun malzemenin ideal yoğunluğu ile mukayesesi ile değerlendirilmiştir.

Kaplamaların iskelet yoğunluğu, $\text{C}_{11}\text{F}_{20}$ penetrasyon sıvısının, Arşimet yoğunluk ölçüm prensibine uygun kullanılması ile ölçülmüştür. $\text{C}_{11}\text{F}_{20}$, ıslatma özelliği kuvvetli bir sıvı olup, PEO kaplamalardaki gibi nm ölçekli poroziteye, penetrasyon

kabiliyeti çok yüksektir Arşimet prensibinin $C_{11}F_{20}$ sıvısı içinde gerçekleştirilmesi sonucu iskelet yoğunluk $3,63 \pm 0,04 \text{ gr/cm}^3$ değerinde bulunmuştur. Teorik yoğunluk ise kaplamadaki mevcut fazların oranları belirlendikten sonra, literatürde belirlenmiş olan faz yoğunluk değerleri yardımıyla hesaplanmıştır. Teorik yoğunluk Tablo 5.4'te ifade edildiği üzere $3,69 \pm 0,55 \text{ gr/cm}^3$ olarak bulunmuştur.

Tablo 5.4. Alümina PEO kaplamanın teorik yoğunluk değerleri

Faz	Yoğunluk (gr/cm^3)
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$3,99 \pm 0,02$ [45]
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$3,7 \pm 0,1$ [46]
Amorf alumina	$3,1 \pm 0,3$ [15]
Ortalama	$3,69 \pm 0,55$

Kaplamaların bulk yoğunluğu ise kaplama ebatlarından, $d=m/v$ denklemi kullanılarak hesaplanmış ve $2,1 \pm 0,6 \text{ gr/cm}^3$ olarak belirlenmiştir. Prensipite bulk yoğunluk değeri teorik yoğunluk değeri ile kıyaslanarak tüm porozite değeri elde edilmektedir. Bu sonuç porozitenin $\sim 20\%$ oranında kaplamada mevcut olduğunu göstermektedir. $\sim 20\%$ porozite değeri "McKenzie" [56] bağıntısına göre 30% direngelikte azalma olarak sonuçlanmaktadır. Sertlik ise poroziteye daha fazla oranda bağlıdır [57]. $\sim 20\%$ porozite malzemenin sertliğini bulk değerinden $\sim 60\%$ oranında azaltmaktadır. Mevcut porozite değerinin bahsi geçen dezavantajlarının yanı sıra kaplamanın termal iletkenliğine olumlu yönde katkısı vardır.

Yukarıda ifade edildiği üzere ölçülen iskelet yoğunluğunun, bulk ve teorik yoğunluk ile mukayesesi açık porozite ve kapalı porozite oranlarının belirlenmesine imkân sağlamıştır. Bölüm 4.4.1.3.2'de verilen bağıntılar kullanılarak yapılan ölçümler sonucu porozitenin yüzey-bağlantılı olduğu ve kaplamanın $\sim 3\%$ kapalı porozite içerdiği belirlenmiştir.

Açık porozite varlığı Yerokhin, Matthews, Snizhko, Leyland, Curan ve Shashkov'un ifade ettikleri gibi PEO kaplama oluşum mekanizması ile ilgilidir. PEO oluşum mekanizmasında gaz halindeki oksijen anodik ara yüzeyde gelişmektedir. Bu şekilde gözenekler elektrolit yerine en azından kısmi olarak gaz ile dolmaktadır. Gaz dolu gözenekler katı alüminanın değerinden ($8V/\mu m$) daha düşük oranda kırılma alanı oluşturmaktadır. Bu açıdan kaplama kalınlığı boyunca dielektrik kırılma için favori bir yol haline gelmektedir. Ayrıca ince porlar gaz jeneratör ürünleri de olabilir. Her bir boşaltım sonucu oluşan yüksek basıncında yardımı ile gazlar sıcak, ergimiş alumina içinde çözülmemektedir. Alümina soğudukça, gazların çözülebilirliği de azalmaktadır. Soğuma ve katılaşmanın çok hızlı olmasından dolayı, geniş baloncuklar oluşmaz ve gazlar muhtemelen ince dağılmış porlar şeklinde kaplama yapısında yer almaktadır.

5.1.2. Mekanik özellikler

Kaplamaların mekanik özellikleri bu bölümde detaylı olarak ele alınmaktadır.

5.1.2.1. Sertlik

Lokal sertlik ve Young modülü değerleri, Nanoindentasyon tekniği kullanılarak ölçülmüştür. Bu teknik piramit geometrisine sahip bir Berkovitch elmas indenterin, kaplama yüzeyine karşı batırılması ve bu esnada eş zamanlı penetrasyon derinliğinin kontrollü boşaltım eğrisinden ölçülmesi prensibine dayanmaktadır. Bölüm 4'te mekanik özelliklerin ölçülmesinde kullanılan yöntemler detaylı olarak anlatılmıştır.

Kaplamaların yüzeyinden mekanik özelliklerin incelenmesinde, kaplama yüzeyleri $R_a < 0,5 \mu m$ olacak şekilde parlatılmıştır. Ara kesitten özellikleri ölçmek için ise, kaplanmış malzemenin kesitleri bakalite alınmış, zımparalanmış ve daha düşük yüzey pürüzlülüğü değerlerine parlatılmıştır. Deneylerde 100 mN yük uygulanmıştır. Sonuç sertlik ve Young modül değerlerine, her bir kaplama için ortalama 100 indent sonucu hesaplanarak ulaşılmıştır. Bakalite alınmış kaplamalarda ise altlık malzemedeki bakalite doğru bir seri indentler uygulanarak, kaplamanın her bölgesinden bölgesel sertlik ve Young modülü hesaplanmıştır. Bu şekilde kalınlık boyunca sertlik ve Young Modül profili belirlenmiştir. Bazı indentler optik mikroskop ve SEM

kullanılarak incelenmiş, poröz veya çatlak gibi kusurlar üzerinde olup olmadıkları kontrol edilmiştir. SEM mikroskobu ile indentasyondan meydana gelen, indent çevresinde herhangi bir batma veya yığılma olup olmadığı da kontrol edilmiştir. İndent etrafında malzemenin yığılması hatası PEO kaplamalar gibi sert malzemelerde oldukça sık rastlanan bir kusurdur. Bu durum indenterin geniş bir alana teması ile oluşmakta, ölçülen sertlik ve rijitlik değerini olumsuz etkilemekte ve suni olarak sertlik ve rijitlik değerlerinde artışa sebep olmaktadır. Analiz sonuçları Tablo 5.5 ile ifade edilmektedir.

Tablo 5.5. Ara kesitten ve yüzeyden yapılan bir seri Berkovitch deneyi sonucu bölgesel sertlik ve Young Modül değerleri

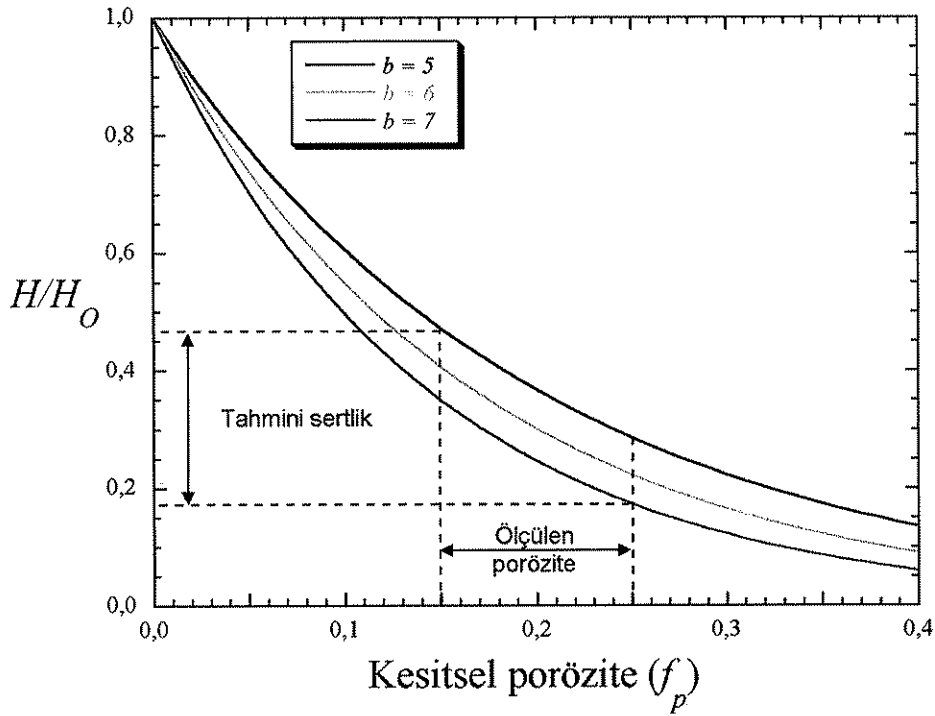
Analiz	Yük,mN	İndentSayısı	Sertlik,GPa	YoungModül,GPa	ElastikToparlanma,%
Ara kesitten	100	10	14,5 ± 3,3	213 ± 20	24,9 ± 4,0
Yüzeyden	100	10	14,2 ± 4,6	198 ± 62	24,0 ± 8,7

Ortalama sertlik ~14 GPa (1300–1350 HV) değerindedir. Bu değer alüminyum alaşımının (~1 GPa) ve konvansiyonel anodik alüminanın (4–6 GPa) [15, 58] sertlik değerleri ile kıyaslandığında oldukça yüksek performanstadır. Bu sertlik değeri PEO alumina kaplamalarda gözlemlenen bazı piklerin sertlik değerinin de üzerindedir [49]. Sertlikteki bu artışın sebebi indirgenmiş porozite ve özellikle α -Al₂O₃ başta olmak üzere kristalin malzemenin kaplamadaki önemli orandaki mevcudiyetinin sonucudur. Kaplama sertliği α -Al₂O₃ (~26 GPa) [59], γ -Al₂O₃ (~17 GPa) [60] ve amorf alumina (~7 GPa) [15] fazların karışımının bir sonucudur. Mevcut faz oranlarının bilinmesi sonucu yapılan sertlik analizi tek başına yeterli olmamaktadır. Sertlik değeri mikro yapının diğer özelliklerine oldukça bağlıdır. Örneğin, kaplamada mevcut bulunan ince tane boyutu, sertliği Hall- Petch bağıntısına göre arttırmakta [57, 61], porozite ise düşürmektedir [57, 62]. PEO kaplamalarda sertliğe etki eden faktörler özet olarak;

- Tane boyutu 40–65 nm olan PEO kaplamada Hall-Petch bağıntısına göre sertliği ~ %60 oranda arttırmaktadır.
- Seramiklerin sertliklerinin poroziteye bağlılığı aşağıdaki (4.7) formül kullanılarak ve Şekil 5.24 ile ifade edilir;

$$H = H_0 \exp(-bf_p) \quad [57] \quad (4.7)$$

Bu bağıntıda b , sabittir (~7 veya ~5). b için kullanılan değere bağlı olarak, %20 porozite sertliği yaklaşık ~ 2/3 oranda azaltmaktadır. Gözlemlenen porozite derecesi, diğer araştırmacılarca belirlenen değerden oldukça yüksektir. Bunun sebebi, porozitenin ince ölçekli olduğunun diğer araştırmacılar tarafından unutulmasıdır. Geniş gözenekler ve hatalar, ince gözeneklerden dikkati kaçırmaktadır. Ayrıca, porozite yüzey bağlantılıdır. X-ışınının altlığa doğru derin penetrasyonu da literatürde ihmal edilmiş, bunun sebebi ise yüksek poroziteden kaynaklanmasıdır.



Şekil 5.24 $H = H_0 \exp(-bf_p)$ denklemine göre sertliğin poroziteye bağımlılığı [13]

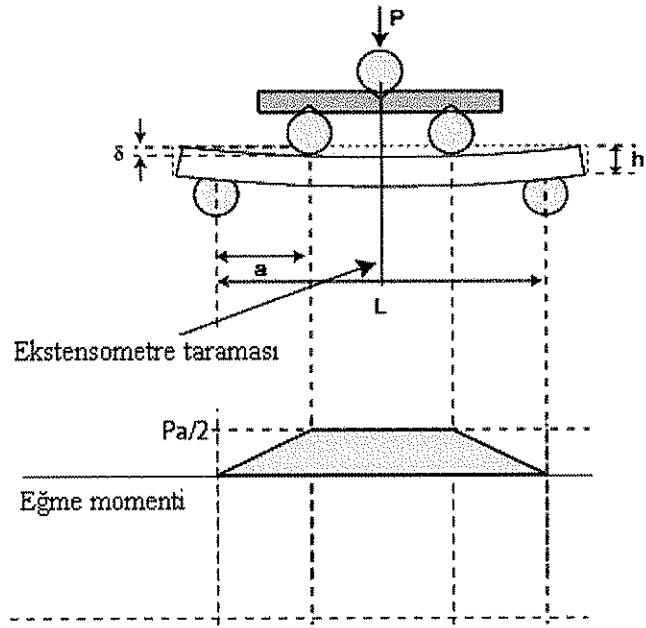
Şekil 5.24'de deneysel sabit olan b 'nin, üç farklı değerde kullanılması sonucu üç farklı eğri elde edilmiştir. Mevcut kaplamadaki ölçülmüş porozite oranı sarı kutu ile gösterilmektedir. Bu formülde H_0 değeri teorik sertliği ve H değeri de beklenen sertliği ifade etmektedir[13].

5.1.2.2. Direngenlik

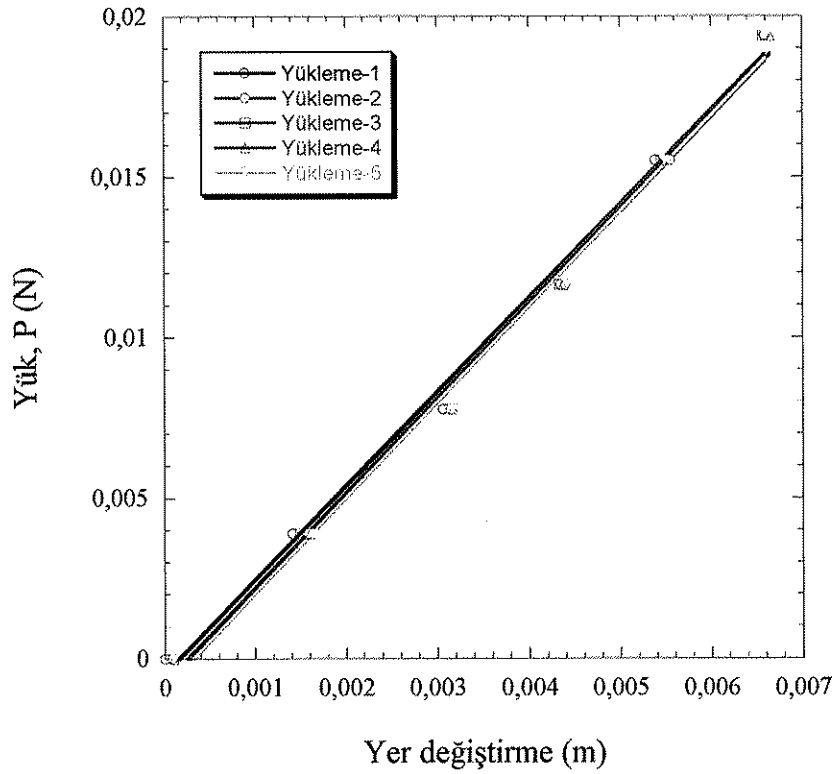
Kaplamalar 2 ayrı direngenlik değeri göstermektedir. Birincisi kaplamayı oluşturan fazların Young modülünden kaynaklı yüksek bölgesel değerdir. İkincisi ise yapısal hataların etkilerini yansıtan düşük global direngenlik değeridir.

Kaplamaların ara kesitinden elde edilen Young modül ortalama değeri 213 ± 20 GPa olarak Nanoindentasyon analizi sonucu bulunmuştur. Bu sonuç mevcut fazların Young modül değerlerine çok yakın değildir. Literatürde verilen değerler doğrultusunda α - Al_2O_3 , ~ 397 GPa Young Modüle sahip iken, γ - Al_2O_3 ~ 250 GPa Young Modüle sahiptir [63–64]. Amorf alümina ise ~ 120 GPa Young Modül değerine sahip [15] olarak belirtilmiştir. PEO kaplama sistemi için literatürde belirtilen faz oranları “karışım kuralı” metodu uygulanarak, modülün ~ 278 GPa olarak ifade edilmektedir. Mevcut doktora çalışmasında ölçülen düşük modül ise kaplamada mevcut olan ince yüzey bağlantılı (açık) porozite varlığından kaynaklanmaktadır.

Kaplamaların Global modülünün belirlenmesi analizi için kaplamalar altlıktan ayrılarak, Bölüm 4’te ayrıntılı olarak açıklanan dört noktalı eğme testine tabi tutulmuştur [bknz. Şekil 5.25]. Kaplamaların Global modülü ~ 30 GPa olarak belirlenmiş ve bu değerin lokal Young modülünden daha düşük olduğu tespit edilmiştir [bknz. Şekil 5.26]. Bu durum termal olarak indüklenen gerilimleri azaltmakta (Hooke Kanunu gereği) ve kaplamaya termal bariyer amaçlı uygulamalar için avantaj sağlamaktadır. Benzer durum bilindiği üzere plazma spreylene miş seramik kaplamalarda da görülmektedir ve bu durum gözlemlenen mikro çatlakların yoğunluğu ile ilişkilendirilmektedir.



Şekil 5.25. Dört noktali eğme testi çalışma prensibi, $E = \frac{P}{48\delta I} [3L^2 - 4a^2]$. Burada $L = 50$ mm, $a = 7,5$ mm, Kaplama genişliği (b) = 11 mm ve $h = 99 \pm 4$ μ m



Şekil 5.26. Altlıktan ayrılmış ~ 110 μ m kalınlıktaki PEO kaplamaya uygulanan dört noktali eğme testi sonucu Global Modül değeri. Eğim $y=mx+c$

5.1.3. Termal karakteristik

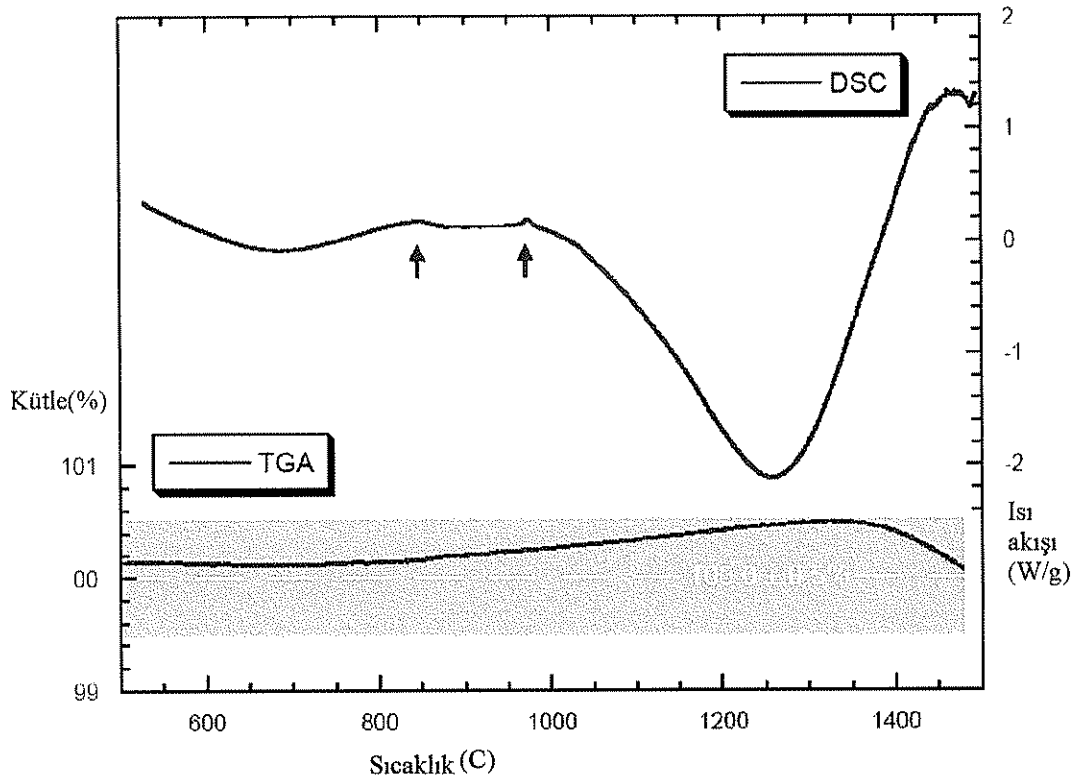
Bu bölümde alümina bazlı PEO kaplamaların ısıya karşı yapısal ve kimyasal değişimleri ölçülmüş, kaplamaların termal genleşmeleri ve termal iletkenlikleri bir seri analiz metodu kullanılarak ölçülmüştür.

5.1.3.1. Termal direnç

Literatürde PEO kaplamaların ısı direnci çalışmalarından bahsedilmiş, fakat kaplamalar altlıktan ayrılmadan (Gnedenkov, 2000) analizlere tabi tutulmuşlardır. Bir diğer hata ise farklı kalınlığa sahip kaplamalar analize tabi tutulmamıştır. Bundan dolayı analiz sonuçları doğru olarak ifade edilmemektedir [49].

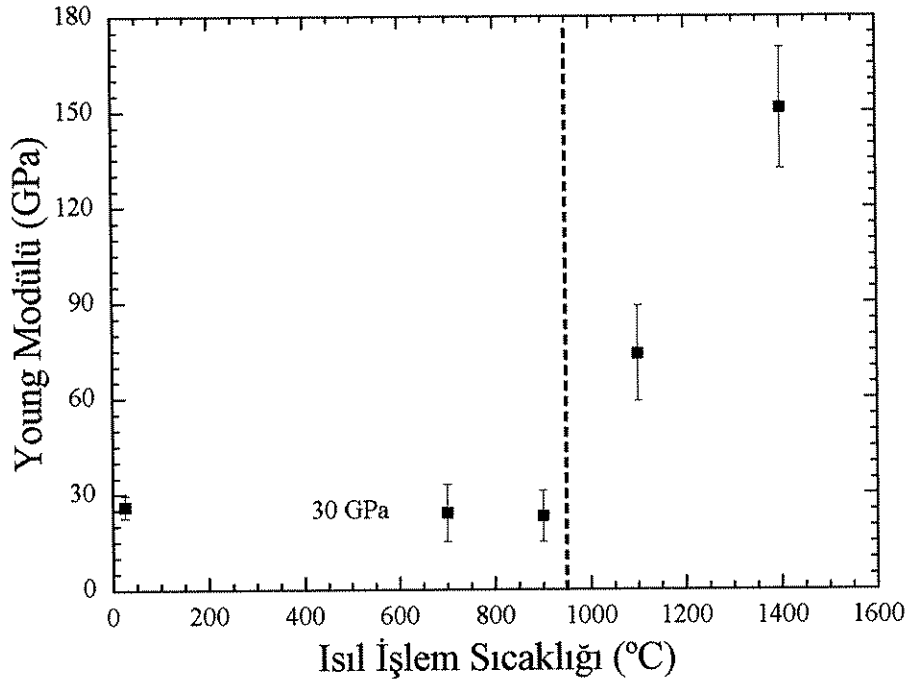
Faz değişimleri veya potansiyel kullanım sıcaklık aralığında oluşması muhtemel mikro yapısal değişimler geçiren PEO kaplamanın bu değişimlerinin belirlenmesinde termo-gravimetrik analizler (TGA) ve diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analizleri kullanılmıştır.

Mevcut doktora çalışmasında altlıktan ayrılmış PEO kaplamalara 1500°C kadar ısıtma uygulanarak, termal ve kütleli değişimler TGA ve DSC analiz yöntemleri kullanılarak gözlenmiştir.



Şekil 5.27 TGA ve DSC analizleri

Altlıktan ayrılan kaplamalar aseton içerisinde temizlenmiş ve 12 saat kurumaya bırakılmıştır. Şekil 5.27'deki TGA analiz sonucunda, kaplamada gerek azot gerek ise hava ortamlarında, 500°C'den 1500°C'e kadar ısıtılması işlemi sonucu kütlede belirgin bir değişim gözlenmemiştir (analiz sonucu kütlede, başlangıç kütleinin ~%0,5 fark gözlenmiştir). DSC analizi sonucu ise α -Al₂O₃ referans olarak alındığında ~840°C'e kadar bir sapma olmadığı gösterilmektedir. ~840°C'de bir küçük endotermik pik oluşmuştur. 840°C deki bu pik faz dönüşümünü göstermektedir. Bu durumda, γ 'dan α -Al₂O₃ faz dönüşümünün 850–900°C arasında olacağı beklenmektedir. 900°C'e kadar yapısal değişim yoktur. 950°C yapısal değişimlerin başladığı, cam geçiş sıcaklığı noktasıdır. Bu noktadan sonra, gerçek direngenlik oluşmakta, amorf faz kristalleşmektedir [13].

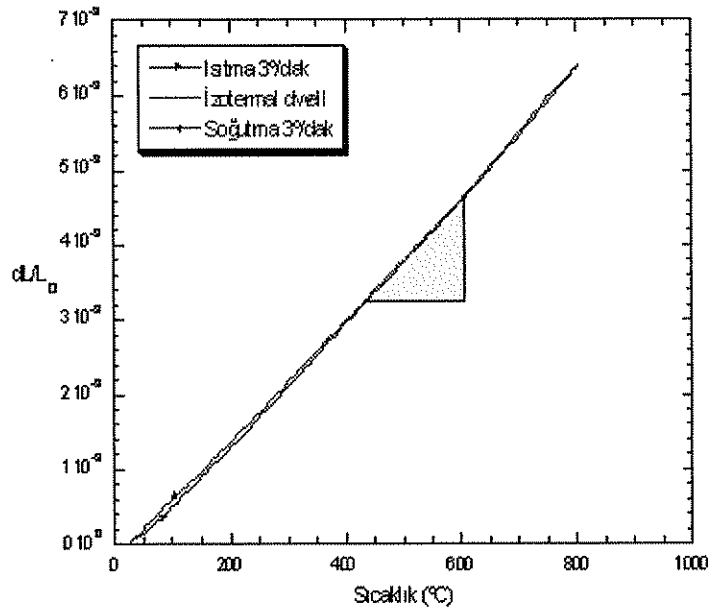


Şekil 5.28 Altlıktan ayrılmış kaplamaların farklı sıcaklık derecelerinde 5 saat ısıtım sonrası dört noktalı eğme aparatı ile ölçülen Young modülü. 950°C geçiş sıcaklığı olarak belirlenmiştir.

Şekil 5.28'de ifade edilen diferansiyel taramalı kalorimetre deneyinde altlıktan ayrılmış kaplamalara 5 saat boyunca 700°, 900°, 1100° ve 1400°C de ısıtım uygulanmıştır. Sonrasında dört noktalı eğme analizi kaplamalara uygulanarak Young modülü belirlenmiştir. 950°C'e kadar termal dengeli bir yapının mevcut olduğu belirlenmiştir [13].

5.1.3.2. Termal genişleme

Termal genişlemenin lineer katsayısı dilatometre cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Altlıktan ayrılmış alumina PEO kaplamaların termal genişmeleri, 3°/dak ısıtım ve soğutım ile 20°-800°C sıcaklık aralığında analize tabi tutulmuş, $8,09 \pm 0,04 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ değeri bulunmuştur. Elde edilen kaplama genişleme katsayısı literatürde belirtilen bulk, polikristalin alumina genişleme katsayısı değeri ile uyum göstermektedir. α - Al_2O_3 , Green'e göre $8,2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [63] değere sahip, γ - Al_2O_3 ise $8,2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [65] genişleme katsayısı değerine sahiptir.



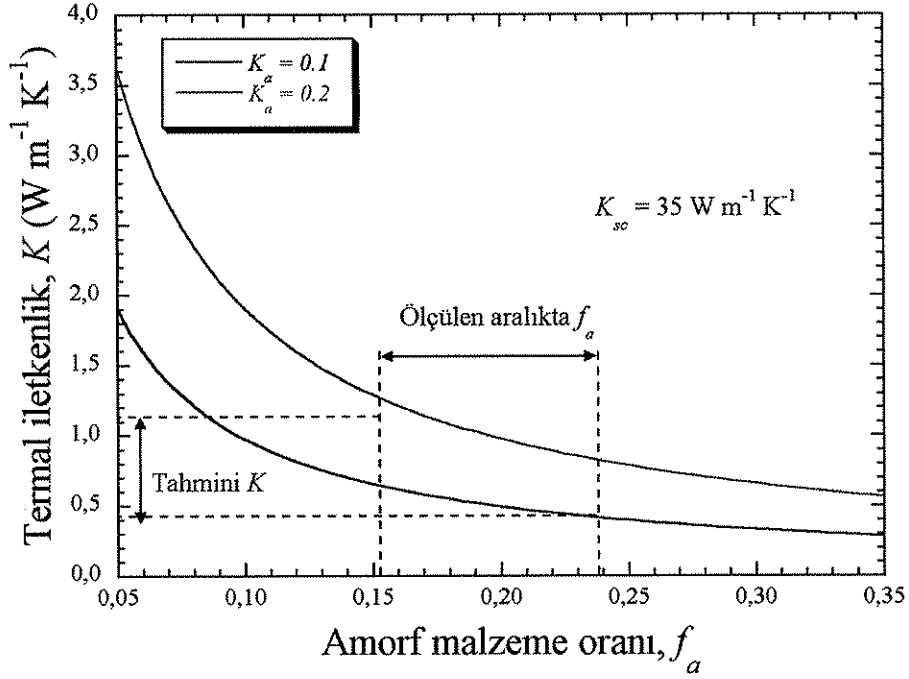
Şekil 5.29 25 cN yük kullanılarak, 20–800°C arasında, 3K/dakikada ısıtma ve soğutma oranında ölçülen 20 mm uzunluktaki PEO kaplamada, genişlemenin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak analizi sonucu kaplamanın termal genişleme katsayısının grafiksel ifadesi

Kaplamanın ölçülen termal genişleme katsayısı ile alüminyum altlık malzemenin genişmesi ($\sim 23 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) arasında $\sim 15 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ fark bulunmaktadır. Bu sonuçtan termal indüklenen gerilmelerin kaplamayı olumsuz etkileyeceği düşünülmektedir. Fakat kaplamaların ölçülen Global modülünün düşük olması sebebiyle, termal indüklenen gerilmeler azalmakta ve tolere edilebilen derecelere inmektedir.

5.1.3.3. Termal iletkenlik

Kaplamaların termal iletkenlikleri, amorf malzeme varlığı oranına bağlı olarak, tek kristal (K_{sc}) ve amorf malzeme (K_a) iletkenlik değerleri ile beraber aşağıdaki (5.1) bağıntı kullanılarak hesaplanmakta, sonuçlar Şekil.5.30'da görülmektedir.

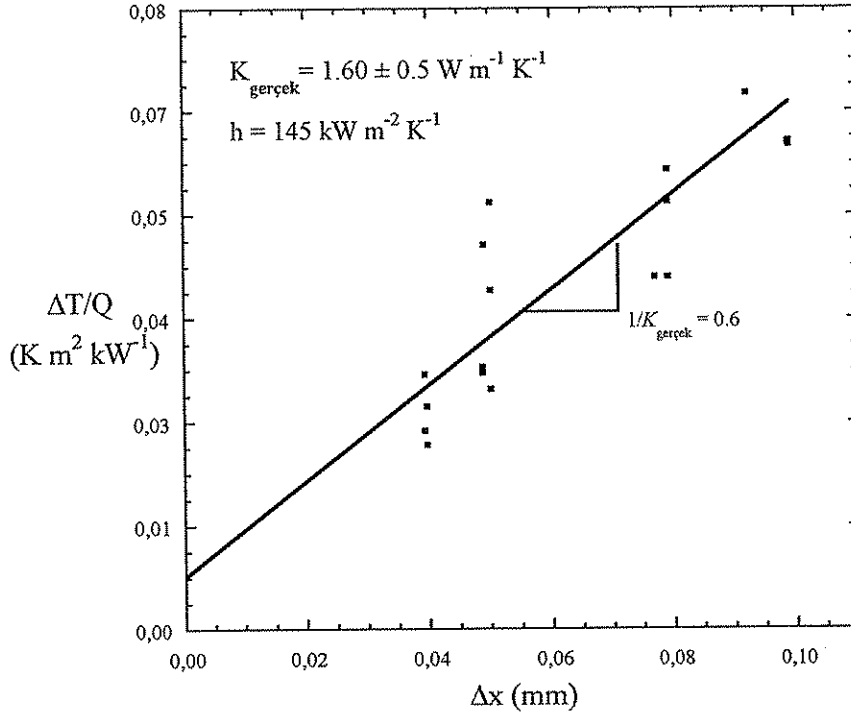
$$K = f_a K_a + (1 - f_a) K_{sc} \quad (5.1)$$



Şekil 5.30 Alümina bazlı PEO kaplamada amorf malzeme oranı-termal iletkenlik eğrisi tahmini [13]

Amorf malzeme oranı ~ %22 olan alümina bazlı PEO kaplamaların termal iletkenlik değerinin $1 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ değerinde olması beklenmektedir. Yukarıda yapılan tahminde porozite ihmal edilmiştir. Birçok modelde porozitenin iletkenliğe etkisi görülmektedir. Evans ve Collishaw'ın çalışmalarında [66] ise gözenek geometrisinin de termal iletkenliğe etkide bulunduğu rapor edilmiştir. Porozite kaplamalarda termal iletkenliği azaltıcı görev görmektedir. Kaplamaların termal iletkenlikleri Bölüm 4'te tarif edilen kararlı hal ölçme tekniği ve bağıntıları kullanılarak hesaplanmış ve $1,60 \pm 0,5 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ değerinde bulunmuştur (Şekil.5.31).

$$\frac{\Delta T}{Q} = \frac{\Delta Xc}{K_{gerçek}} + \frac{1}{hi} \quad (5.2)$$



Şekil 5.31 Farklı kalınlıklara sahip alümina bazlı PEO kaplamaların karalı hal tekniği kullanılması sonucu termal iletkenlik datası

Kaplamalarda termal iletkenliğin kaplama kalınlığına bağlı olarak değişmediği gözlenmiştir. Termal iletkenlik oldukça düşüktür. Bunun sebebi kaplamada bulunan amorf malzeme oranının yüksek oluşudur. Ayrıca kaplamadaki porozite de düşük termal iletkenliğe sebep olmaktadır. Burada temel sebep amorf malzeme oranının yüksek oluşudur. Yüksek basınçlı ortamlar da bu kaplamaların kullanımı için uygundur. Örneğin plazma spreyleneş zirkonya kaplamalar, gaz türbinlerinde termal bariyer kaplama olarak kullanılmakta, fakat gözenekler içindeki yüksek basınçlı gazın varlığı termal iletkenliği arttırmaktadır. Düşük termal iletkenliğe porozite sebebiyle sahip olmayan kaplamalar, basınca karşı hassas değildirler. PEO kaplamalarda düşük termal iletkenlik tamamıyla porozite kaynaklı değildir [13].

Üretilen PEO kaplamalar, çok poröz bir malzeme ile kıyaslandığında uzun süreli yüksek sıcaklıklara maruz kalabilmektedir. 950°C üzerindeki sıcaklıkta, tane büyümesi veya devitrifikasyon prosesleri PEO kaplamaların iletkenliğini yükseltmektedir. Fakat pratikte bu kaplamaların, altlık ergimeden 0,4 Tm üzerindeki sıcaklıklarda kullanılmaması beklenir. Tm alüminanın ergime noktasıdır. Bu değer

~2053°C değerinde olarak belirlenmiştir. Bu durumda alümina bazlı PEO kaplamaların pratikteki kullanım sıcaklığı;
 $0,4 \times 2053 = 821^\circ\text{C}$ olarak ifade edilmektedir.

5.2. PEO-Müllit Karakterizasyonu

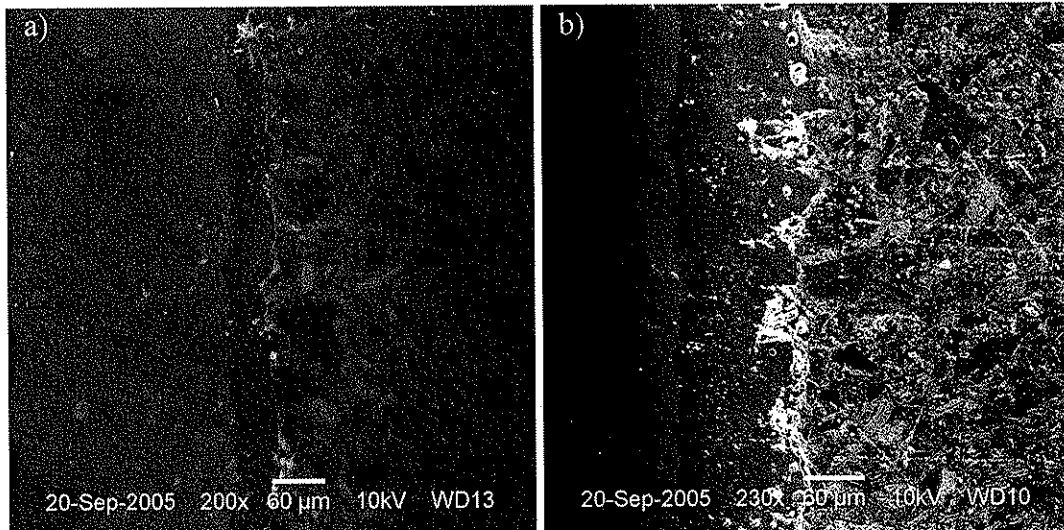
Müllit bazlı PEO kaplamalar 6082 alüminyum altlık üzerinde standart kaplama prosesi kullanılarak Bölüm 4'te ayrıntılı olarak anlatıldığı üzere üretilmiştir. PEO proses için belirlenen standart elektrolit içerisinde müllit kaplama üretimi, elektrolitteki silikat oranının 10 gr/lt fazla olacak şekilde ayarlanması ile mümkündür. Mevcut doktora çalışmasında müllit bazlı PEO kaplama üretimi için Na_2SiO_3 miktarı ~14 g/lt kullanılmıştır. Müllit faz ergimiş alümina ile sodyum silikat elektrolitindeki katyonlar arasındaki reaksiyon sonucunda daha uzun anotlama proses zamanlarında oluşmaktadır [35, 36]. Müllit kaplamalar alümina bazlı PEO kaplamalara oranla birtakım avantajlara sahiptir. Bu kaplamaların büyüme oranı alümina bazlı PEO kaplamalardan yüksektir. Bu sayede 200µm kalınlık üzerinde plazma elektrolit oksit seramik kaplama üretimi mümkün olmaktadır. Müllit bazlı PEO kaplamaların alümina bazlı PEO kaplamalara oranla bir diğer avantajı ise daha yoğun miktarda porozite içermeleridir. Yüksek porozite miktarı, termal iletkenliği olumlu olarak etkilemekte, bu sayede müllit PEO kaplamalar çok düşük termal iletkenlik katsayı değerleri sergilemektedir. Bu durum mevcut tez çalışmasının amacı olan termal bariyer amaçlı PEO malzeme üretimi açısından müllit bazlı PEO kaplama üretimini gerekli kılmıştır. Müllit bulk malzeme formunda dahi ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) diğer malzemelere oranla çok daha düşük termal iletkenlik değeri ($\sim 6 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$) göstermektedir [67].

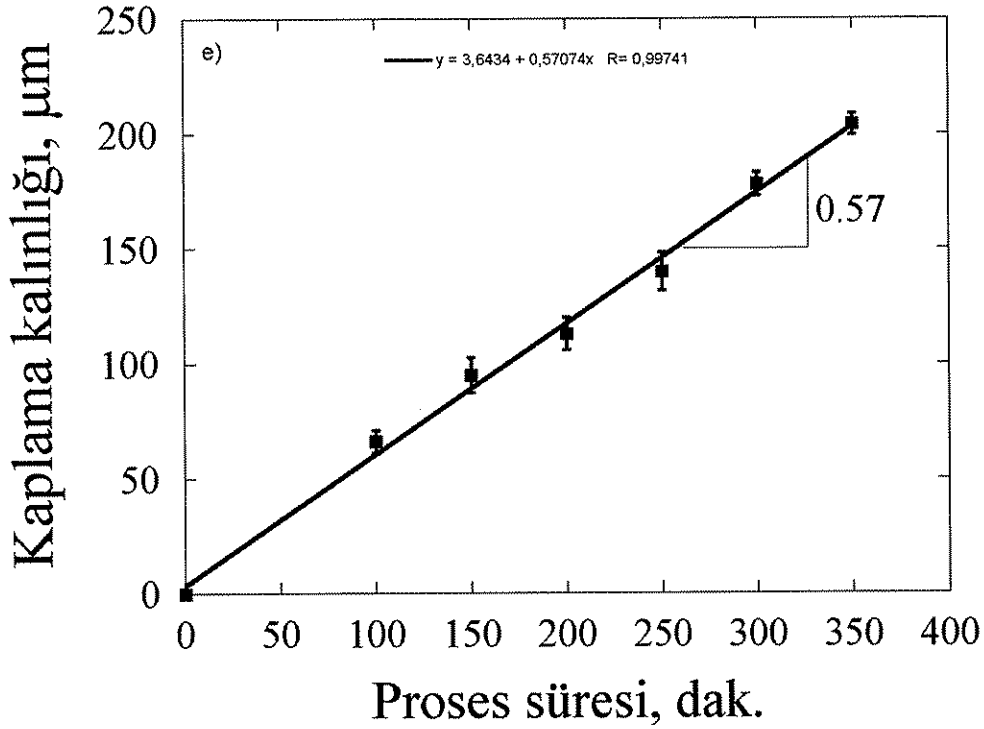
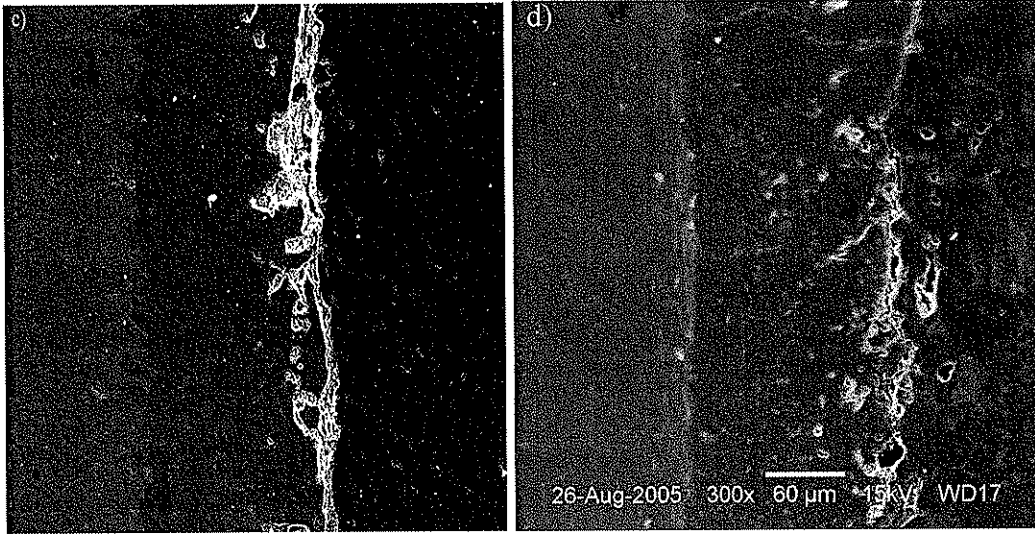
Müllit PEO kaplamalar iyi adhezyon ve mekanik özellikler sergilemektedir. Kaplamaların Global modülü oldukça düşüktür. Bu durum termal olarak indüklenen gerilmelerin şiddetlerini azaltmakta, sıcaklık değişimlerinde tabaka halinde dökülmeye karşı kaplama direncini arttırmakta ve müllit PEO kaplamaları uygun bir termal bariyer kaplama haline getirmektedir.

5.2.1. Mikro yapı ve morfoloji

Müllit bazlı PEO kaplamalar 6082 Al alaşımı üzerinde Bölüm 4'te anlatılan standart prosedüre uygun olarak 100, 150, 200, 250, 300 ve 350 dakika proses zamanında üretilmiştir. Ölçülen akım değeri, PEO prosesin doğası gereği kalınlık arttıkça azalma eğilimindedir. Bu çalışmada, uygulanan akım, proses cihazı ilk ayarlandığındaki değere tekabül etmektedir. Kaplama işlemi tamamlandıktan sonra, silindirik numuneler elektrolitten çıkarılarak, IMS ile yıkanıp, hava ile kurutulmuştur. Kaplama kalınlığı *Oxford Instruments CMI 100* marka burgaçlı akım mastarı ile kaplama yüzeyinden sistematik olarak birçok noktadan ölçülmüştür [68–69]. İletken altlıktaki porozite, önemli bir hata kaynağı olduğundan, kaplama kalınlığı farklı bölgelerden hesaplanmalıdır. Bu tahribatsız bir teknik olup, kaplama yüzeyine bir uç tarafından, küçük bir elektro manyetik alan uygulanması prensibine dayanır. Şekil 5.32.a, b, c ve d ile farklı proses sürelerinde üretilen müllit PEO kaplamaların SEM görüntüleri ve Şekil 5.32.e ile de nihai kaplama kalınlığının proses zamanının bir fonksiyonu olarak grafiksel çizimi görülmektedir.

Burgaçlı akım mastarından alınan kaplama kalınlık değerlerini doğrulamak için, bakalite alınmış kesitsel kaplamadan, SEM mikroskobu ile (JEOL 5800 LV) kalınlık tayini yapılmıştır. Bu şekilde, burgaçlı akım mastarından elde edilen kalınlık değerleri kıyaslanmış ve doğruluğu tespit edilmiştir. Birçok durumda kaplamanın yüzey pürüzlülüğü ve kaplama/altlık ara yüzey dalgalanması, kalınlık ölçümlerinin doğruluğunda problem yaratmaktadır.



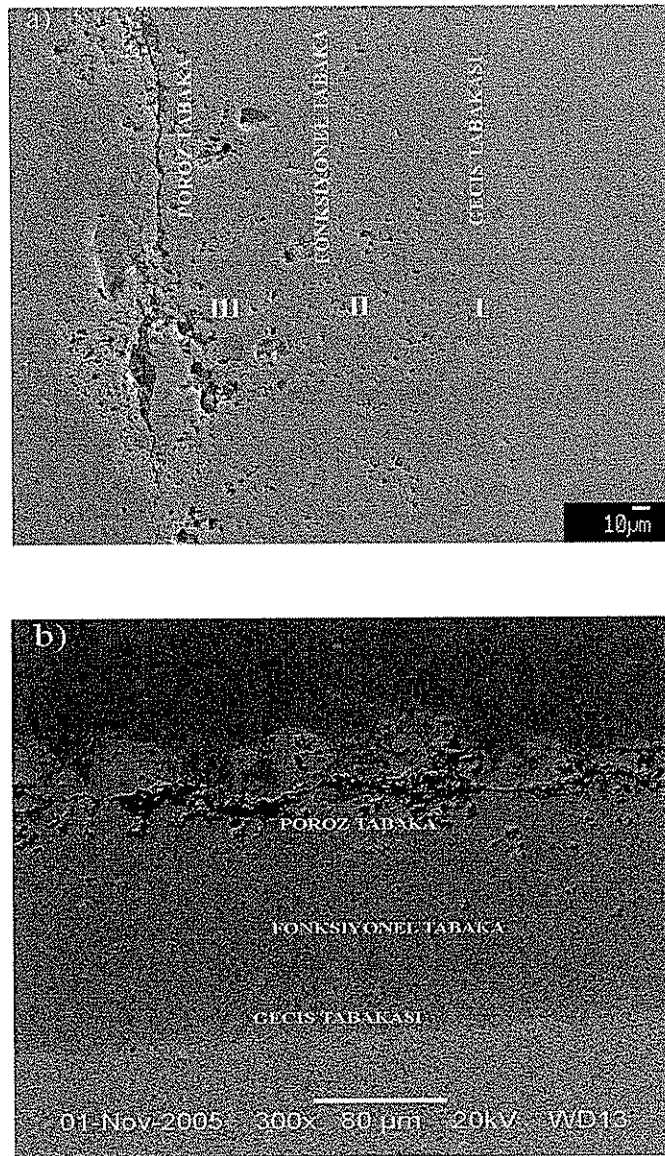


Şekil 5.32 a)100 dak., b)250 dak., c)300 dak., d)350 dak. Müllit PEO kaplama mikro yapı fotoğrafları ve e)Müllit bazlı PEO kaplama kalınlığının proses süresinin fonksiyonu olarak ifadesi. Kaplama büyüme oranı $\sim 0,57 \mu\text{m}/\text{dakika}$ dır.

Şekil 5.32’de yukarıda ifade edildiği gibi, ölçülen ortalama kaplama kalınlığının işlem süresinin bir fonksiyonu olarak, PEO işlemi sonucu görülmektedir [70]. Ölçüm sonuçlarından elde edilen doğrusal teğet ve buna bağlı standart sapmalar, şekil üzerine ilave edilmiştir. Ayrıca, tüm doğrusal teğetler için *R-Kare* değeri 0.96 üzerinde bulunmuştur. Kaplama kalınlığı ve zaman arasındaki bu doğrusal ilişki,

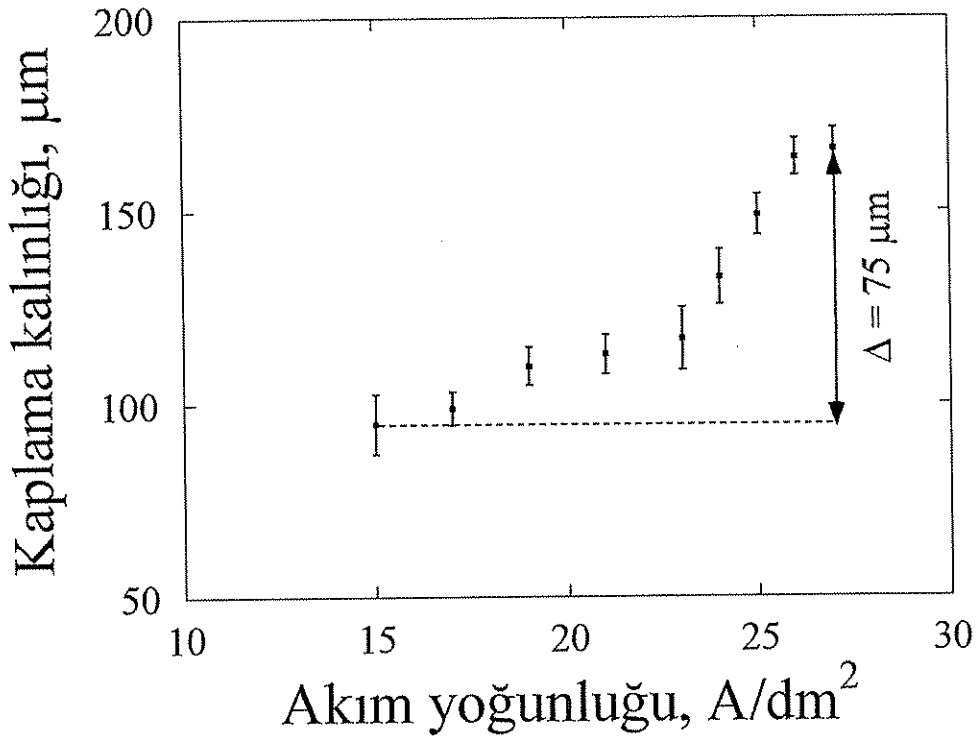
100–350 dakika arasında bir “kararlı hal” büyüme rejimi oluştuğunu doğrulamaktadır. Bu aralıktaki proses zamanı için kararlı hal büyüme oranı $\sim 0.57 \mu\text{m}/\text{dak.}$ olarak tespit edilmiştir.

Şekil 5.33.a ve b ile farklı kaplama kalınlıklarına sahip müllit kaplamalarda mevcut 3 ana tabaka yapısı görülmektedir. Müllit bazlı PEO kaplamalar alümina bazlı PEO kaplamalar gibi bünyelerinde 3 ana tabaka sergilemektedirler. Farklı kalınlıklarda dahi bu 3 tabakayı görmek mümkündür.



Şekil 5.33 a) $\sim 150 \mu\text{m}$ (330x büyütme) b) $\sim 200 \mu\text{m}$ kaplama kalınlığına sahip Müllit bazlı PEO kaplamada sergilenen 3 ana tabaka mikro yapı fotoğrafı

Nihai kaplama kalınlığına uygulanan akım yoğunluğunun önemli bir rolü bulunmaktadır. Şekil 5.34'te, 6082 alüminyum altlık alaşımı üzerinde, sabit bir proses süresinde (150 dakika) üretilen PEO kaplamaların, ortalama kalınlıklarının uygulanan akım yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak tasviri ifade edilmiştir. Ölçümler ile ilişkilendirilen standart sapmalar, şekil üzerinde hata çubukları olarak gösterilmiştir. Kaplama kalınlığı akım yoğunluğu ile artmakta ve 27 A/dm^2 civarında maksimum bir değere ulaşmaktadır.



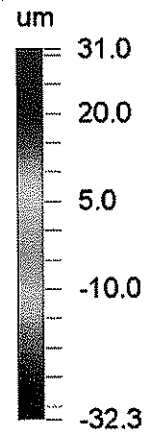
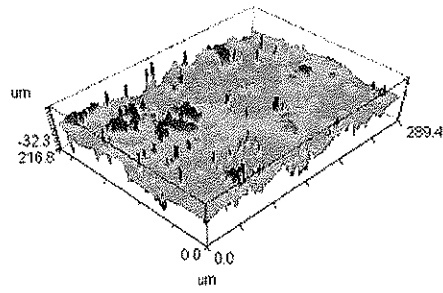
Şekil 5.34 Müllit bazlı PEO kaplamalarda uygulanan akım yoğunluğunun kaplama kalınlığının bir fonksiyonu olarak ifadesi.

Kaplamaların mikro yapı ve morfolojisi yukarıda belirtildiği üzere sırasıyla, taramalı elektron mikroskobu (*JEOL JSM-5800LV* ve *JEOL 6430F*, ara yüzeyden ve yüzeyden mikro yapı inceleme) ve optik girişim profilometresi (*Wyko RST-2*) kullanılarak karakterize edilmiştir (Şekil 5.35.a,b,c,d ve e). Yüzey pürüzlüğü, 10 farklı noktadan seçilerek alınmış, ortalaması hesaplanarak, Şekil 5.36'daki grafikte rapor edilmiştir.

a)

Ra: 6.12 μm
 Rq: 8.14 μm
 Rz: 62.94 μm
 Rt: 63.34 μm

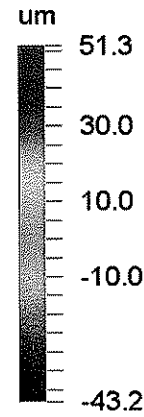
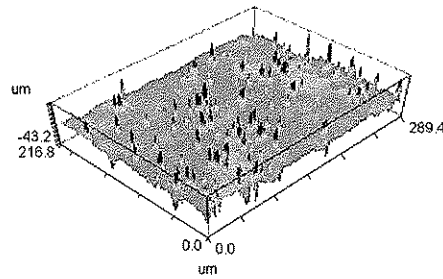
Size: 368 X 238
 Sampling: 788.42 nm



b)

Ra: 7.66 μm
 Rq: 11.08 μm
 Rz: 93.12 μm
 Rt: 94.48 μm

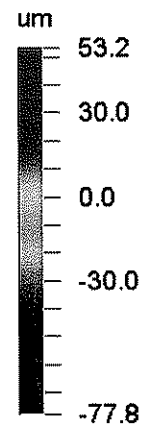
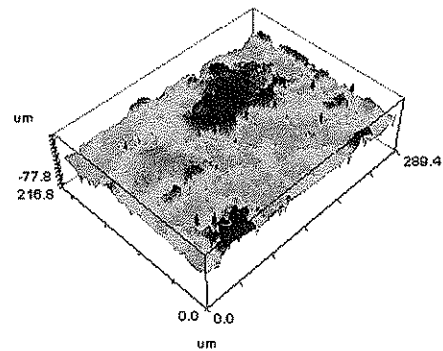
Size: 368 X 238
 Sampling: 788.42 nm



c)

Ra: 8.56 μm
 Rq: 11.18 μm
 Rz: 108.77 μm
 Rt: 131.00 μm

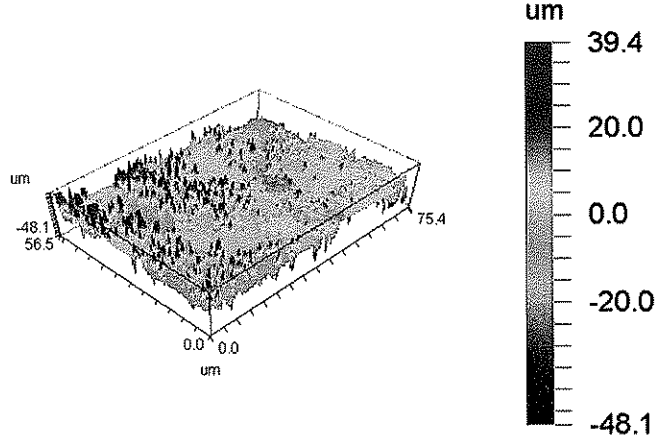
Size: 368 X 238
 Sampling: 788.42 nm



d)

Ra: 9.35 μm
 Rq: 12.48 μm
 Rz: 85.04 μm
 Rt: 87.49 μm

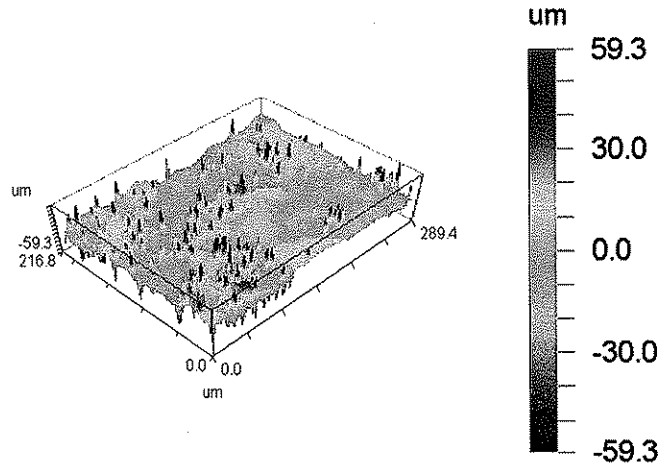
Size: 368 X 238
 Sampling: 205.41 nm



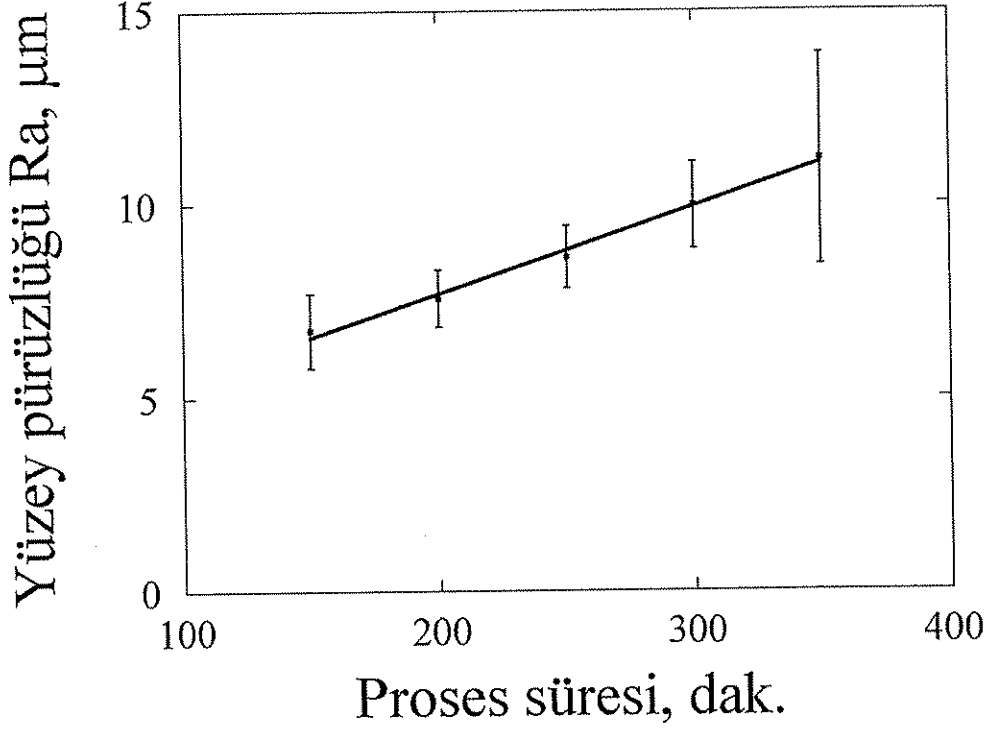
e)

Ra: 11.70 μm
 Rq: 15.69 μm
 Rz: 117.03 μm
 Rt: 118.60 μm

Size: 368 X 238
 Sampling: 788.42 nm



Şekil 5.35 a) 150 b) 200 c) 250 d) 300 ve e) 350 dakika proses süresi sonucu elde edilen müllit bazlı PEO kaplamaların yüzey pürüzlüğü 3-D profilometre görüntüleri.

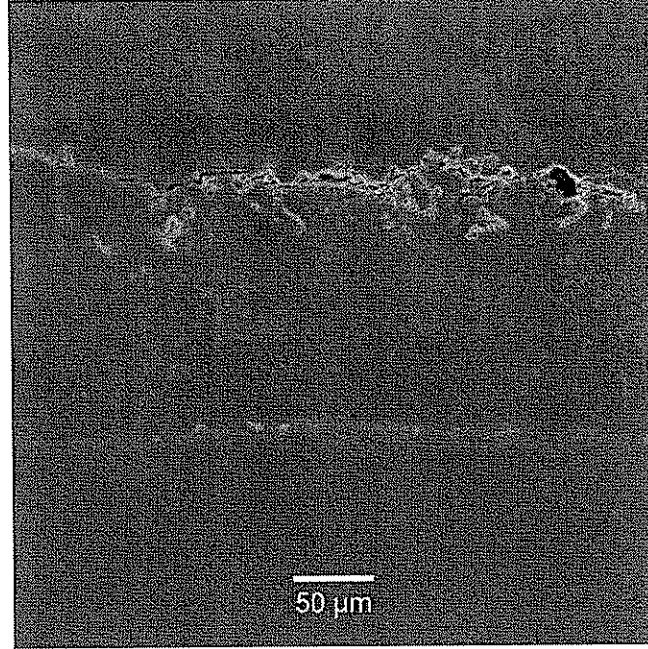


Şekil 5.36 Müllit bazlı PEO kaplamalarda yüzey pürüzlülüğünün proses süresinin bir fonksiyonu olarak ifadesi.

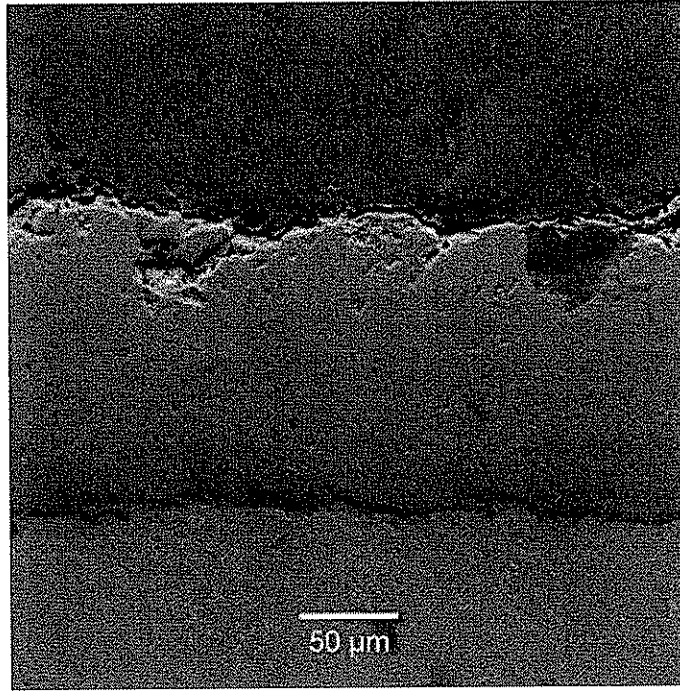
Şekil 5.36'da interferometrik profilometre kullanımı sonucu elde edilen kaplama yüzey pürüzlülüğü değerlerinin proses süresi ile ilişkisi görülmektedir. Ortalama Ra pürüzlülük parametresi, kaplama kalınlığı ile az miktarda bir artış göstermiştir. Bununla beraber, standart sapmalar, kaplama kalınlığı ile önemli ölçüde artış göstermekte ve kaplama bütününde bir uniform olmayan pürüzlülük dağılımını işaret etmektedir. Bu durum, PEO mekanizmanın skolastik doğasından ileri gelmekte, her bir bağımsız boşaltımın proses zamanıyla beraber artan şiddeti ve bununla ilişkili yüzey özelliklerin ölçüğü ile açıklanmaktadır.

JEOL 6430F SEM mikroskobuna alan emisyon tabancası takılarak (*FEGSEM*), daha yüksek çözünürlükte görüntü elde edilmektedir. Analizlerde, müllit bazlı kaplamaların düşük elektriksel iletiminden dolayı, düşük hızlandırıcı voltaj ve düşük vakum modu kullanılmıştır. Kaplamalar iletkenliklerini arttırmak amacıyla 2 dak. süresince ince bir platinyum veya altın film ile kaplanmıştır. (*Emitech K330* sputter coater, 30mA) Platinyum, *FEGSEM* incelemelerinde altına kıyasla, ince ölçekteki

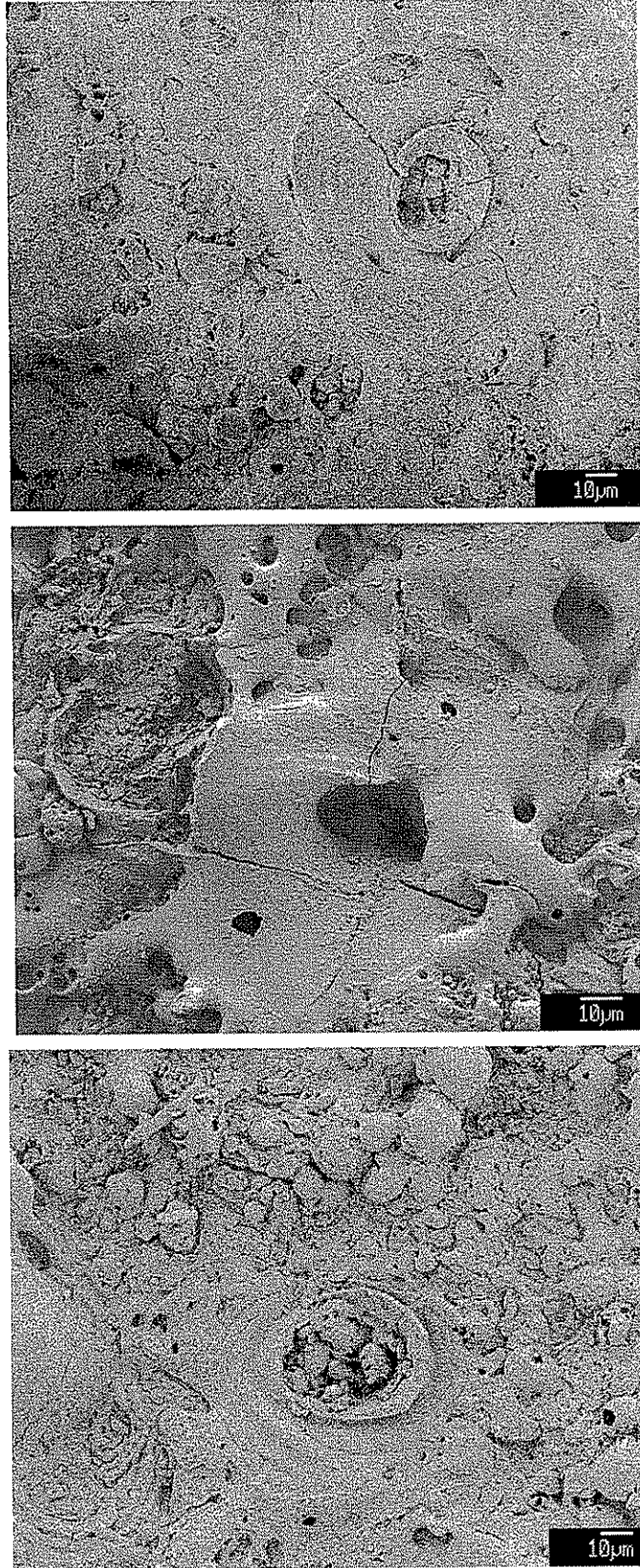
özelliklerin belirlenmesinde, daha uniform depozitleme özelliğinden dolayı tercih edilmektedir. SEM kullanımında ise, hem SE, hem de BSE modülleri kullanılmaktadır (Şekil 5.37 ve 5.38).



Şekil 5.37 ~150µm kalınlıktaki müllit bazlı PEO kaplamannın ara kesit SE SEM görüntüsü, 350x. Koyu renkli alan bakalit, aşağıda açık renkli alan ise Al altlığı göstermektedir.



Şekil 5.38 ~150µm kalınlıktaki müllit bazlı PEO kaplamannın ara kesit BS SEM görüntüsü, 350x. Koyu renkli alan bakalit, aşağıda açık renkli alan ise Al altlığı göstermektedir.



Şekil 5.39 6082 Al altlık üzerinde artan kaplama kalınlığına bağlı olarak (a) ~95 µm, b) ~110 µm ve c) ~200 µm kalınlıkta Müllit bazlı PEO kaplamaların yüzey morfolojilerini gösteren ikincil elektron FEGSEM mikrografileri

Şekil 5.39'da ise farklı proses süreleri-boşaltım kanalı yoğunluğu ilişkisi FEGSEM sonuçlarından görülmektedir. Kaplama kalınlığı arttıkça dielektrik kırılma için gerekli potansiyel de artar. Sisteme sabit bir güç uygulandığından dolayı boşaltımların frekansları, enerjileri arttıkça azalmaktadır.

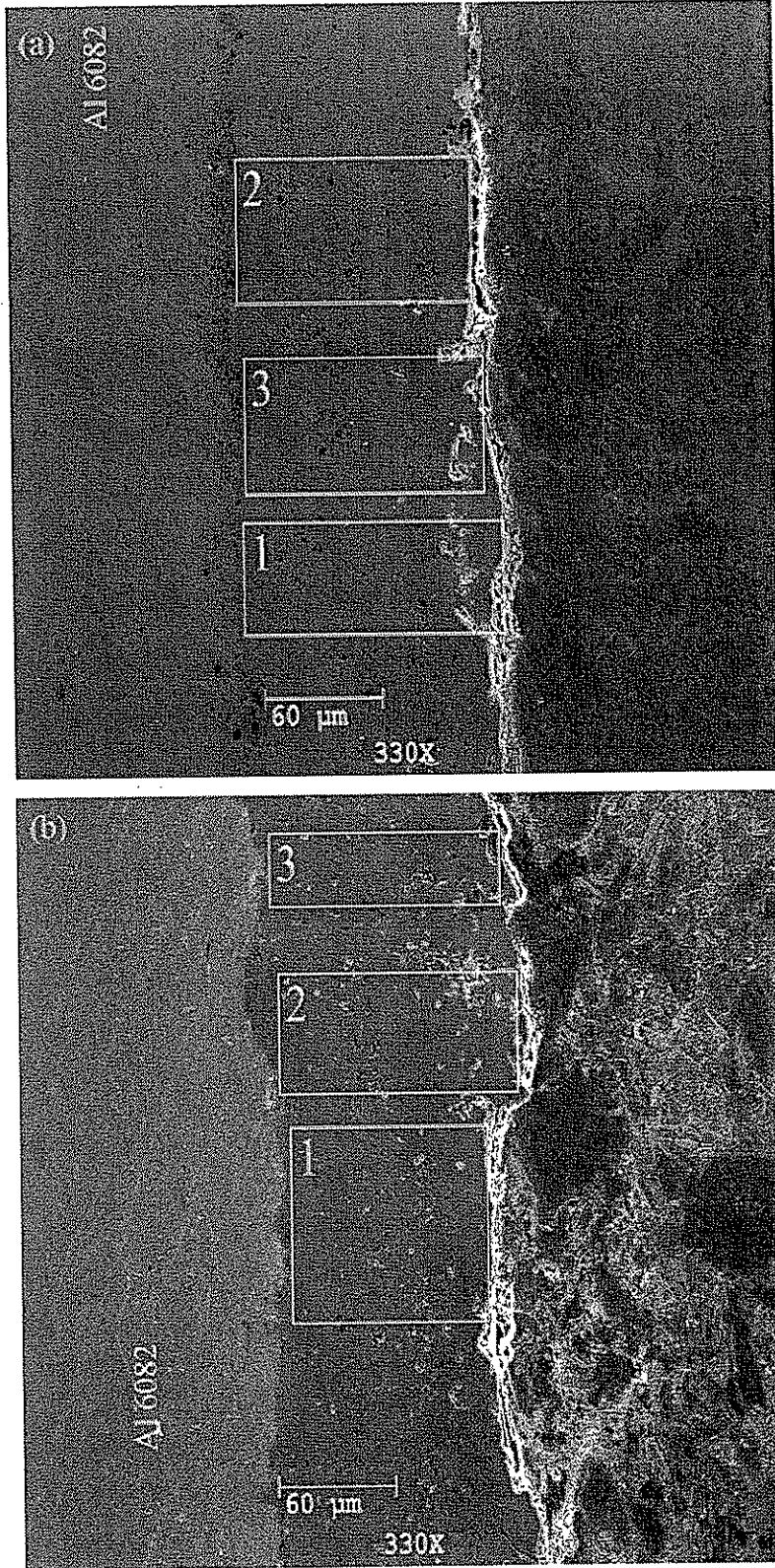
5.2.1.1. Kaplama kompozisyonu

Alüminyum 6082 alaşımında bulunan %0.85 Si oranı, kaplamanın yumuşak olmasına sebebiyet vermektedir. Silisyum muhtevası, kaplamanın nihai kompozisyonunu ve özelliklerini etkilemektedir. Elementel katkının etkisinin belirlenmesi amacıyla kaplamaların elementel kompozisyonları ve faz oranları sırasıyla, enerji dağıtıcı X-ışını spektroskopisi ve X-ışını difraksiyonu kullanılarak analiz edilmiştir. EDS spektroskopisi sonucu elde edilen ortalama elemental kompozisyonlar Tablo 5.6'da görülmektedir [71–72].

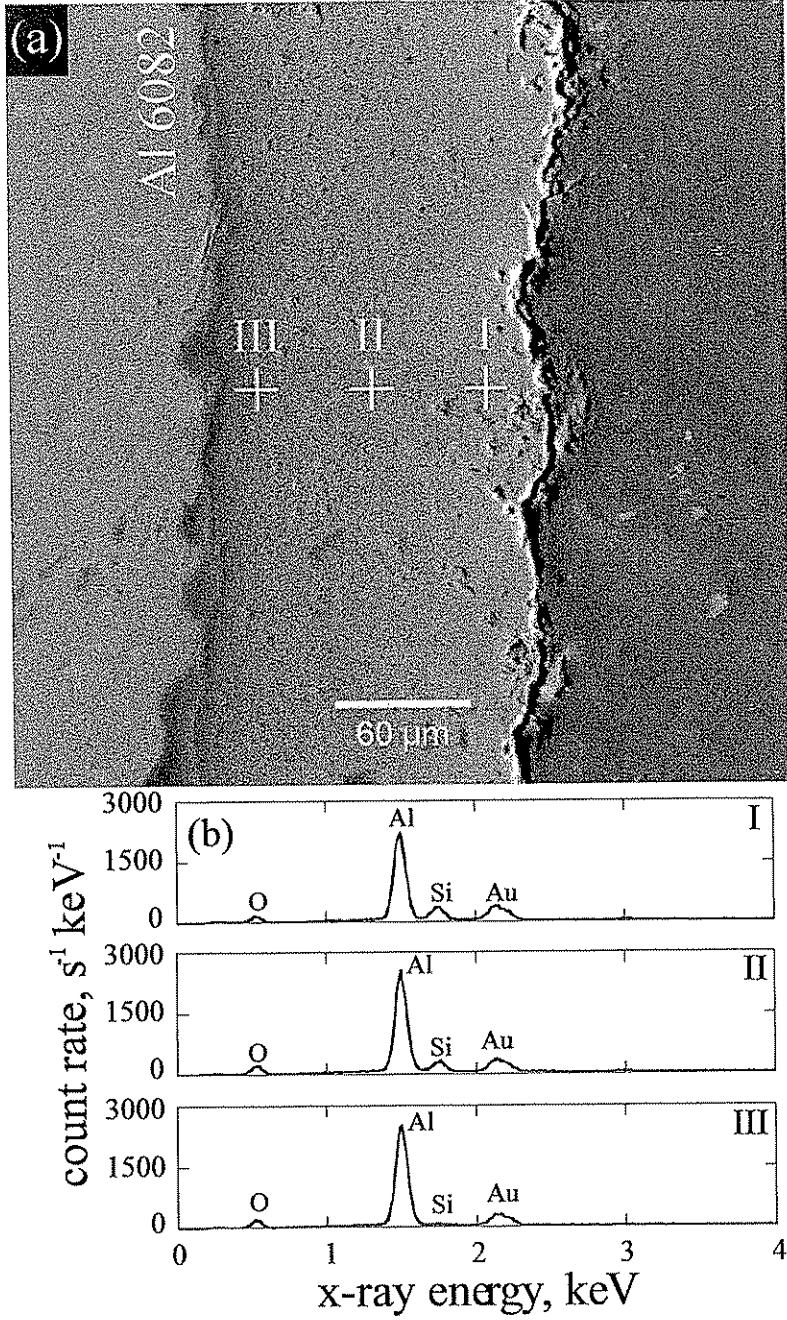
Tablo 5.6. EDS nokta ve alan analizleri sonucu 6082 Al altlık üzerinde 300 ve 350 dakika proses süresinde büyüyen Müllit-bazlı kaplamaların ortalama elemental kompozisyon tablosu [71–72]

Element	Atomik% 300 dakika	Atomik% 350 dakika
Oksijen	60,48 ± 1,4	53,65 ± 0,5
Alüminyum	36,13 ± 1,5	43,67 ± 1,5
Silisyum	3,39 ± 0,3	2,68 ± 1,2

SEM EDS analiz sonucu müllit bazlı PEO kaplamanın; Al, Si ve O elementlerinden meydana geldiğini kanıtlamaktadır. Bu durum, kaplamanın müllit ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) ve alumina karışımından meydana geldiğini doğrulamaktadır [69–70]. Kaplamada bulunan elementlerin kompozisyonlarındaki dağılım ve mevcut yüksek silikat miktarı, kaplamanın porozite, sertlik ve Young modül gibi birçok morfolojik, mekanik ve termal özelliklerini etkilemektedir [72].



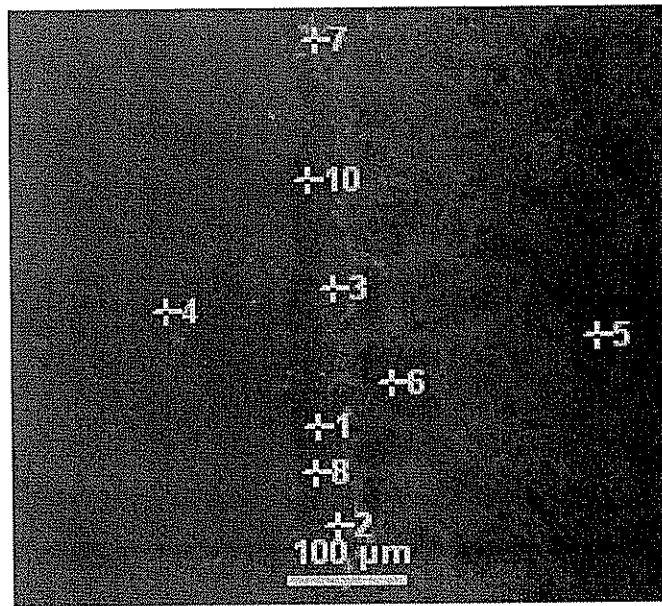
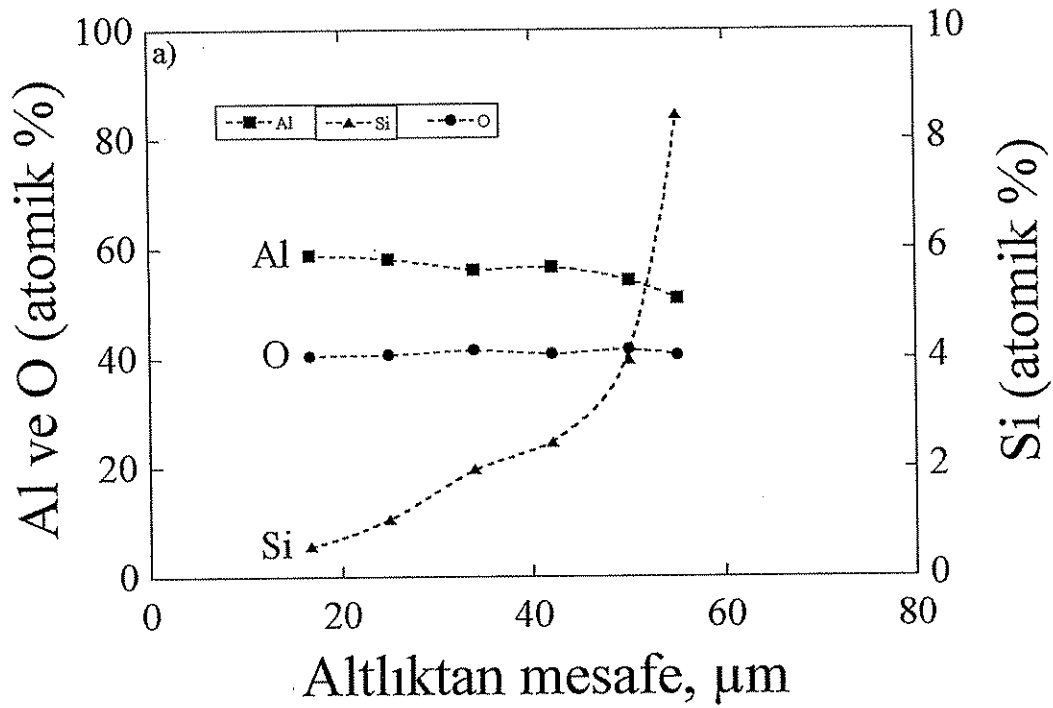
Şekil 5.40. 6082 Al altlık üzerinde (a) 250 ve (b) 300 dakika proses süresi sonucu üretilen müllit bazlı PEO kaplamaların EDS alan analizi SEM sonuçları, (1 nolu dikdörtgen- %53,459 O, %45,014 Al, %1,527 Si, 2 nolu, %54,202 O, %42,909 Al, % 2,889 Si, 3 nolu, %53,043 O, %44,877 Al ve %2,080 Si) [72]

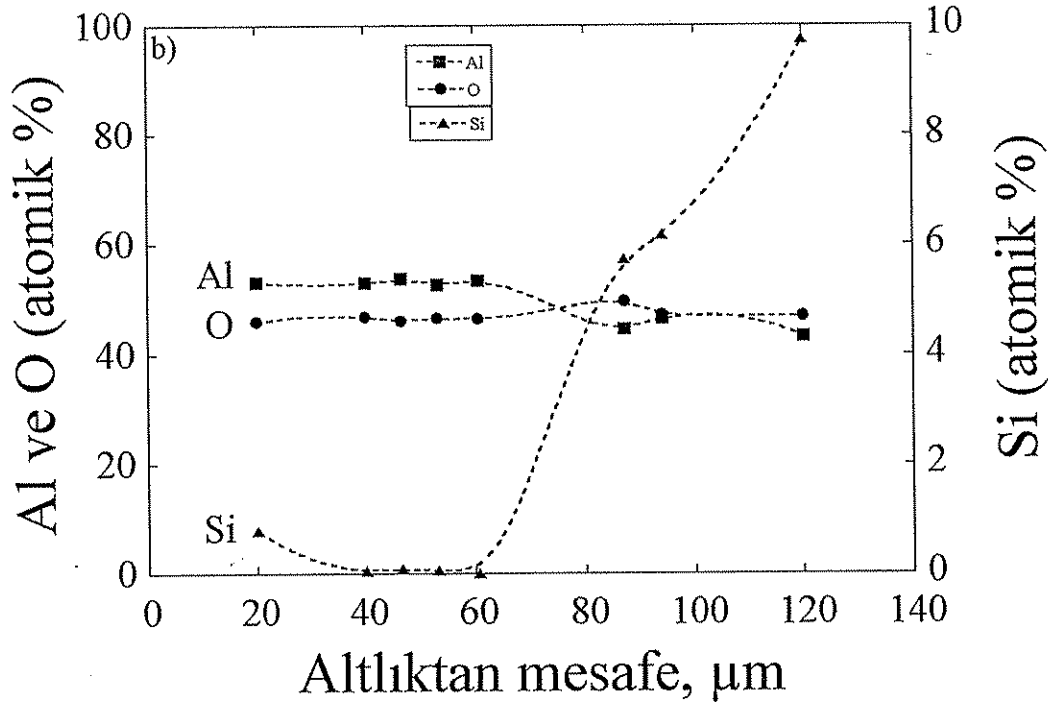


Şekil 5.41 6082 Al altlık üzerinde (a) 250 dakika proses süresi sonucu üretilen müllit-bazlı PEO kaplamanın SEM görüntüsü ve (b) nokta EDS analizi sonucu [72]

Müllit kaplamaların EDS analizleri 2 farklı teknik kullanılarak belirlenmiştir. Bunlardan ilki Şekil 5.40 ile ifade edilen alan EDS, diğeri ise Şekil 5.41 ile ifade edilen kaplama kalınlığı boyunca nokta EDS teknikleridir. Kaplama kalınlık boyunca, kompozisyonun uniformluğu EDS nokta analizi kullanılarak belirlenmektedir. Şekil 5.41’de 6082 Al altlık üzerinde üretilen müllit bazlı PEO kaplamanın yüzeyinden, 3 farklı noktadan alınan EDS analiz sonuçları, SEM

fotoğrafi ile birlikte görülmektedir. Kaplama kalınlığı boyunca kompozisyon profilinde değişimler görülmekte, bunlar gözlemlenen mekanik özelliklerin farkını açıklamaktadır. Kompozisyondaki değişimler farklı kalınlıklara sahip tüm PEO kaplamalardan (Şekil 5.42) gözlenmiştir. Si elementi, filme eğimli olarak dağılmış, dış yüzeyde maksimum oranda ve elektrolit tarafından en çok etkilenecek oluşan, fonksiyonel yüzeyde daha baskın olarak görülmektedir. Gözlemlenen Au elementi ise, kaplama yüzeyine daha net bir görüntü alımı için püskürtülmüştür.

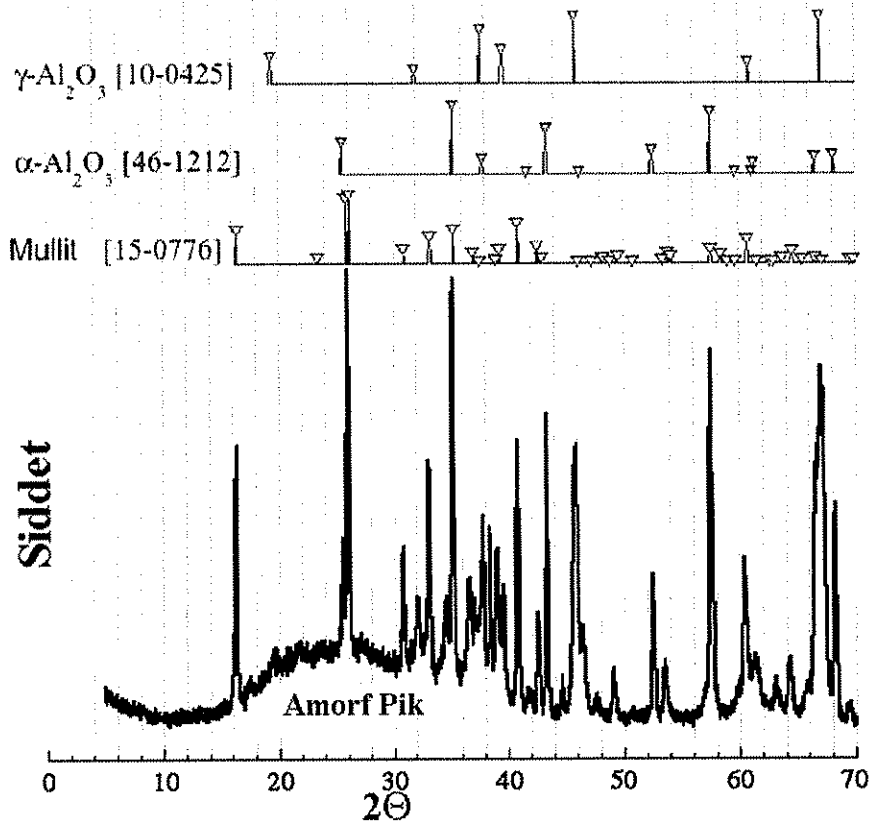




Şekil 5.42 6082 Al altlık üzerinde (a) 100 dakika ve (b) 250 dakika proses süresi sonucu üretilen müllit bazlı PEO kaplamaların kaplama kalınlığı boyunca nokta EDS analiz sonucu. Şekildeki SEM mikro yapısı 100 dakika proses süresine sahip müllit PEO kaplamada, bakalitten altlığa doğru 10 farklı noktadan gerçekleştirilen EDS analiz görüntüsünü ifade etmektedir [72].

Analiz sonuçlarından anlaşıldığı üzere kaplama kalınlık boyunca farklı dağılım gösteren Si içermektedir. Bu farklı dağılım kaplamanın büyüme mekanizmasını yansıtmaktadır. Ayrıca elektrolitteki silikat oranı kaplama sertliğini ve Young modülü de azaltmaktadır. Bundan dolayı müllit karaktere sahip kaplamalar alümina PEO kaplamalara oranla daha düşük sertlik değeri sergilemektedir.

SEM EDS ile belirlenen kaplamanın elemental kompozisyonu, mevcut fazların belirlenmesinde yeterli değildir. Daha detaylı bir analiz için, mevcut fazların belirlenmesi gerekmektedir. Bu açıdan kaplamalara XRD analizi gerçekleştirilmiştir. Standard $\theta - 2\theta$ izi, $\text{CuK}\alpha$ radyasyon kaynağı, 40 kV hızlandırıcı voltaj ve 40 mA filaman akımı, 5° 'den 90° 'e kadar, *Phillips PW 1710* marka bir X-ışını difraktometresi kullanılarak, faz belirlenmesi gerçekleştirilmiştir. Sinyal çok zayıf olduğundan $1/2^\circ$ ıraksaklık ve yayılmayan slitler, bir 0.2 mm alıcı slit ile birlikte kullanılmıştır. 0.05° aralıklar ile sinyal kaydedilmiştir. *XPert Highscore* ve *Phillips ProFit* yazılımları arka plan belirlenmesinde ve fazların tanımında kullanılmıştır.



Şekil 5.43 300 dakika proses süresine sahip Müllit bazlı PEO kaplamanın X-ışını difraksiyon paterni [69].

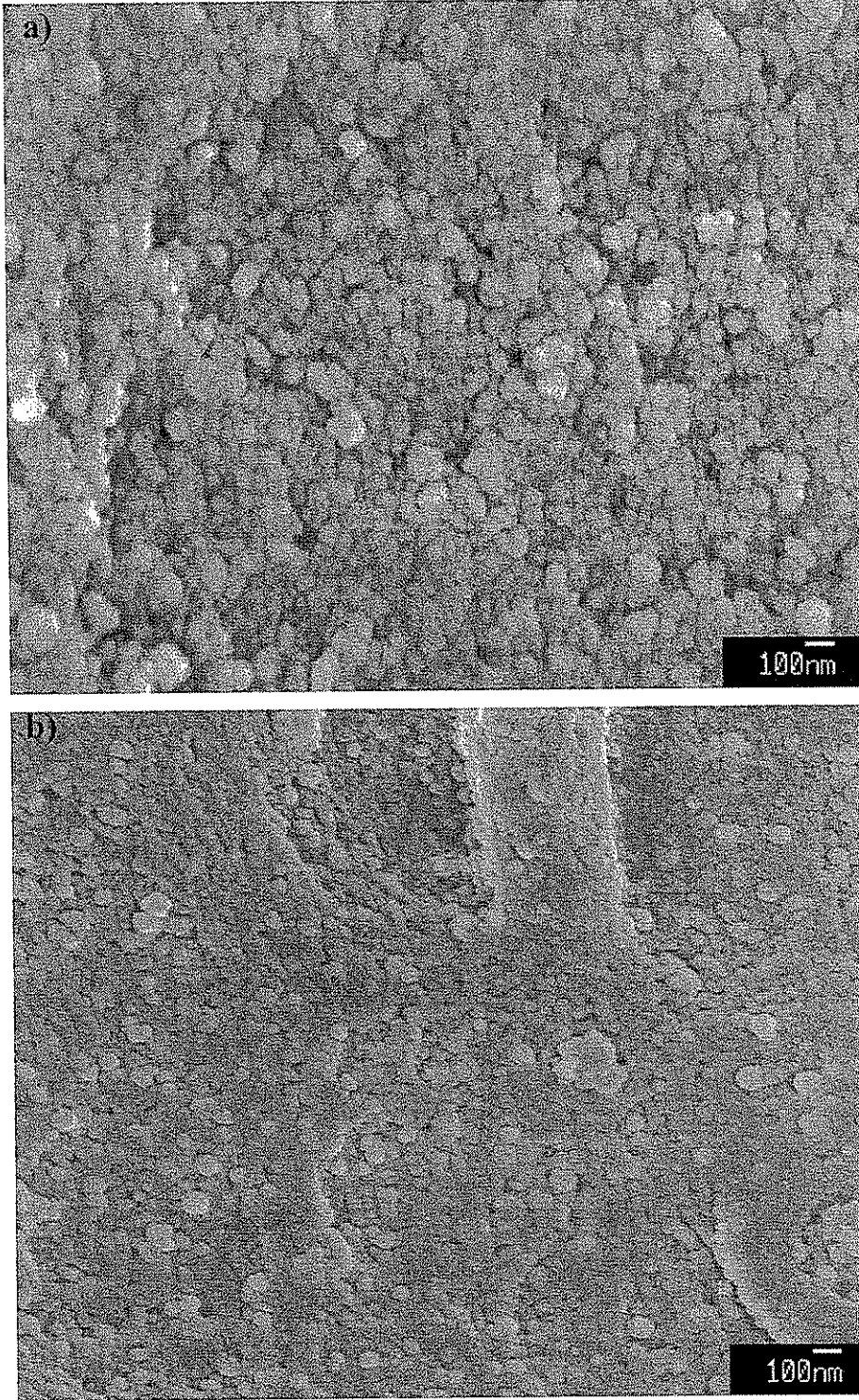
Şekil 5.43’de müllit bazlı kaplamanın X-ışını difraksiyon paterni görülmektedir. (Ek-4’te detaylandırılmıştır). Kaplamada; müllit ve Al_2O_3 ’nın α ve γ fazları mevcuttur. Müllit ve α - Al_2O_3 kaplamadaki başlıca kristalin bileşenlerdir. Arka planda ise amorf malzeme varlığı dikkat çekmektedir. \sim %30 oranında amorf faz kaplamada mevcut olup, arka planda $\sim 27^\circ 2\theta$ da görülmektedir [69–72]. Farklı kalınlığa sahip müllit kaplamaların X-ışını difraksiyon paterni sonuçları kaplamada müllit, α -alümina ve γ -alümina fazlarının mevcudiyetini göstermektedir. Ek-5 ve Ek-6 ile sırasıyla 250 dak. ve 200 dak. proses süreleri sonucu üretilen müllit PEO kaplamaların XRD grafikleri ve sonuçları verilmiştir. Ek-5 ile verilen 250 dakika proses süresine sahip müllit PEO kaplamanın altlıktan ayrıldıktan sonra gerçekleştirilen XRD sonucu Şekil 5.43 ile paralel doğrultudadır.

PEO kaplamalar, farklı işlem zamanlarında, genellikle γ - Al_2O_3 ve müllit fazları içerirler. Proses uzun sürelerde çalıştırıldığında Müllit ve α - Al_2O_3 fazlarına

ulaşmaktadır. Boşaltım bölgesindeki anlık sıcaklık değeri, binlerce derecelik sıcaklığa ulaşmakta ve bu durum Al_2O_3 'nın ergimesine sebep olmaktadır. Ergimiş oksitler, elektrolit ile karşılaştığında, katılaşıp $\gamma-Al_2O_3$, $\alpha-Al_2O_3$ ve diğer fazları oluşturur. Kaplama /elektrolit ara yüzeyindeki daha yüksek soğuma oranı, $\gamma-Al_2O_3$ oluşmasına sebebiyet vermektedir. Buna karşın, iç tabakada, daha düşük soğuma oranında $\alpha-Al_2O_3$ fazı kolaylıkla oluşmaktadır. Özellikle, PEO prosesin son aşamasında $\gamma-Al_2O_3$ fazı, mikro ark boşaltım sırasında, $\alpha-Al_2O_3$ faza dönüşmektedir [72]. Müllit faz ise, sodyum silikat elektrolitinden gelen katyonların ve ergimiş alümina arasındaki reaksiyonun bir sonucudur.

5.2.1.2. Kaplama yoğunluk ve porozite tespiti

Alüminyum üzerinde üretilen müllit bazlı PEO kaplamaların, yoğun bir ara geçiş tabakası, dış poröz ve kırılğan tabaka ve bu tabakanın hemen altında kompakt bir tabakadan oluştuğu bilinmektedir. Optik mikrograflar ve ikincil elektron SEM mikrografları, genellikle bunu kanıtlamak için kullanılmıştır. Burada dikkat edilmesi gereken, BSE SEM mikrograflarının, daha farklı bir mikro yapı sergilediğidir (Bölüm 4). Yüzeyin FEGSEM mikrografları ise, 100 nm altı ölçekte yoğun porozite varlığını kanıtlamak için kullanılmaktadır. Şekil 5.44'de 300 ve 350 dakika proses sürelerinde üretilen müllit PEO kaplamaların ince küresel yapıları ve çok ince ölçekteki yüzey bağlantılı (açık) porozite FEGSEM mikrograflarından görülmektedir. Ek-7 ve Ek-8 ile kaplamaların FEGSEM fotoğrafları detaylı olarak verilmiştir. X-ışını difraksiyonu sonucu, Bölüm 4'te detaylı anlatılan bağıntılar sonucu ise kaplamalarının 30–65 nm değerlerinde kristalit boyuta sahip olduğu belirlenmiştir. Örnek olarak, Ek-5 ile verilen 250 dak. proses süresine sahip kaplamada tane boyutu belirlenirken; FWHM değeri 0,200, 2θ değeri 57,640 ve λ ise 1,54059 olarak belirlenip, Scherrer denkleminde bu değerler göz önüne alınarak işlem yapılmıştır. İşlem sonucu tane boyutu ~ 47nm olarak belirlenmiştir. 200 dakika proses süresine sahip kaplamada ise tane boyutu ~ 63nm olarak belirlenmiştir.



Şekil 5.44. a)350 ve b)300 dakika proses süresi sonucu üretilen müllit bazlı PEO kaplamaların FEGSEM görüntüleri. Her iki yapıda birbirine bağlı ince ölçekli porozite ağı görülmektedir.

Şekil 5.44'de görüldüğü üzere kaplamalar ince ölçekli porozite karakteristiği sergilemektedir. Bu durum kaplamanın parlatılmış kesitinden gözlenememekte, bulk

ve iskelet yoğunluklarının, Arşimet prensibi kullanılarak mukayesesi ile ölçülmektedir. Kaplamanın iskelet yoğunluğu, Arşimet yoğunluk ölçüm prensibi kullanılarak, $C_{11}F_{20}$ penetrasyon sıvısı içerisinde ölçülmüştür. Analiz sonucu kaplamaların $\sim 3,45 \pm 0,03 \text{ gr/cm}^3$ iskelet yoğunluğa ve $\sim 2,41 \pm 0,3 \text{ g/cm}^3$ bulk yoğunluk değerine sahip olduğu gözlenmiştir. Müllit bazlı PEO kaplamalar $\%30 \pm 0,64$ porozite içermektedir. Optimal proses şartlarına ulaşıldığında, bulk kaplamanın tamamen yoğun ve $\sim \%4$ 'ten daha az kapalı poroziteye sahip olduğu görülmektedir [72]. Tablo 5.7 ve 5.8'de farklı proses zamanlarında üretilen müllit bazlı PEO kaplamaların altlıktan ayrıldıktan sonra, flutec sıvısı içinde, havadaki nem ve sıcaklık oranlarının da hesaba katılarak, deneysel hataların minimize edildiği analiz sonuçları görülmektedir. Lake ile yapılan yalıtım işlemi sonrası kaplamaların yoğunluklarında artış, porozitelerinde ise azalma gözlenmiştir.

Tablo 5.7 200 dakika proses süresi sonucu depozitlenen müllit kaplamanın yoğunluk analizi sonucu

Havada ölçülen ağırlık:	0,28303	gr
	0,28303	gr
Ortalama:	0,28303	gr $\pm 0,00000$
Flutec içinde ölçülen ağırlık:	0,12039	gr
	0,12215	gr
	0,12244	gr
Ortalama:	0,12166	gr $\pm 0,00111$
Sıvının sıcaklığı:	22,1	$^{\circ}\text{C}$
Bitimindeki sıcaklık:	22,5	$^{\circ}\text{C}$
Ortalama:	22,3	$^{\circ}\text{C} \pm 0,3$
Flutekin yoğunluğu:	1,95991	$\text{gr/cm}^3 \pm 0,00061$
Havanın yoğunluğu:	0,00119	$\text{gr/cm}^3 \pm 0,00002$
Kullanılan bardağın çapı:	76	mm
Batmazlık düzeltme faktörü:	0,99983	
Katının yoğunluğu:	3,4372	$\text{gr/cm}^3 \pm 0,0237$
Tahmini porozite:		
Tümüyle yoğun malzeme:	10,80085	$\pm 0,005$
Porozite:	29,57	$\% \pm 0,64$

Tablo 5.8. 350 dakika proses süresi sonucu depozitlenen müllit kaplamanın yoğunluk analizi sonucu

Havada ölçülen ağırlık:	0,28463	gr
	0,28436	gr
Ortalama:	0,28450	gr \pm 0,00019
Flutek içinde ölçülen ağırlık:	0,12123	gr
	0,12297	gr
	0,12429	gr
Ortalama:	0,12283	gr \pm 0,00153
Sıvının sıcaklığı:	21,9	$^{\circ}$ C
Bitimindeki sıcaklık:	22,4	$^{\circ}$ C
Ortalama:	22,2	$^{\circ}$ C \pm 0,4
Flutekin yoğunluğu:	1,96024	gr/cm ³ \pm 0,00076
Havanın yoğunluğu:	0,00119	gr/cm ³ \pm 0,00002
Kullanılan bardağın çapı:	76	mm
Batmazlık düzeltme faktörü:	0,99983	
Katının yoğunluğu:	3,4493	gr/cm ³ \pm 0,0331
Tahmini porozite:		
Tümüyle yoğun malzeme:	10,80085	\pm 0,005
Porozite:	29,25	% \pm 0,88

Deney sonuçlarından da anlaşılacağı üzere müllit bazlı PEO kaplamalar \sim %30 porozite sergilemektedir. Bu porozitenin birçok özellik ve karakteristiği etkilemesi beklenmektedir. Örneğin, sıvı emdirmesi için gözlemlenen yüksek kapasiteye, düşük rijitlik, düşük termal iletkenlik, yağlayıcı şartları altında düşük sürtünme ve iyi aşınma direncine karşı kısmen de olsa katkıda bulunmaktadır. Bu özelliklerin birçoğu, artan porozite miktarı ile olumlu yönde değişmektedir. Örneğin indirgenmiş rijitlik, diferansiyel termal genleşme gerilimlerini sınırlamakta ve düşük iletkenlik ise, termal bariyer fonksiyonları için etkin bir destek olmaktadır. Karşıt bir etki ise, kaplama sertliğinde görülmektedir. Fakat bu önemli bir etki değildir ve genel olarak kaplamalar oldukça sağlamdır. Porozitenin sertlik ve direngenlik gibi mekanik özelliklere etkisi McKenzie bağıntısına göre Bölüm 5.1.1.3'te anlatılmıştır. Müllit kaplamalarda mevcut \sim %30 porozite değeri bu açıdan incelendiğinde ve oldukça küçük tane boyutu sergilediğinden, malzemelerin mekanik özelliklerini azaltıcı bir etkide bulunmamaktadır. Bunun başka bir sebebi ise PEO kaplama oluşum prosesinin doğasından gelen açık porozitenin kaplamada olması ve kapalı porozite

durumuna minimum oranda rastlanmasdır. Tarif edildiği üzere ince porozite gaz oluşunu sonucu bir üründür. Gazlar sıcak ergimiş alüminada çözünmektedir. Buna her bir boşaltım sonucu oluşan yüksek basınçta eklenince gazlar daha da hızla çözünmektedir. Alümina soğudukça gazın çözünlüğü de azalmaktadır. Hızlı soğuma ve katılaşmaya bağlı olarak geniş baloncuklar oluşmamakta ve gazlar, bir dizi dağılmış ince porlar formuna dönüşmektedir.

Müllit kaplamalarda yukarıda belirttiğimiz üzere kristalit boyutu 30–65 nm aralığındadır. Bu derece küçük olan tane boyutunun etkisinin sertliği iyileştirici özelliğinin belirlenmesi kolay değildir. Karışımlar kuralı dahi, kaplamaların sertliğini olduğundan fazla tahmin etmekte (~17 GPa), bu durumda porozitenin etkisi hesaba alınmalı ve bunun beklenen sertlik değerinden daha düşük olacağı göz önüne alınmalıdır [71–72].

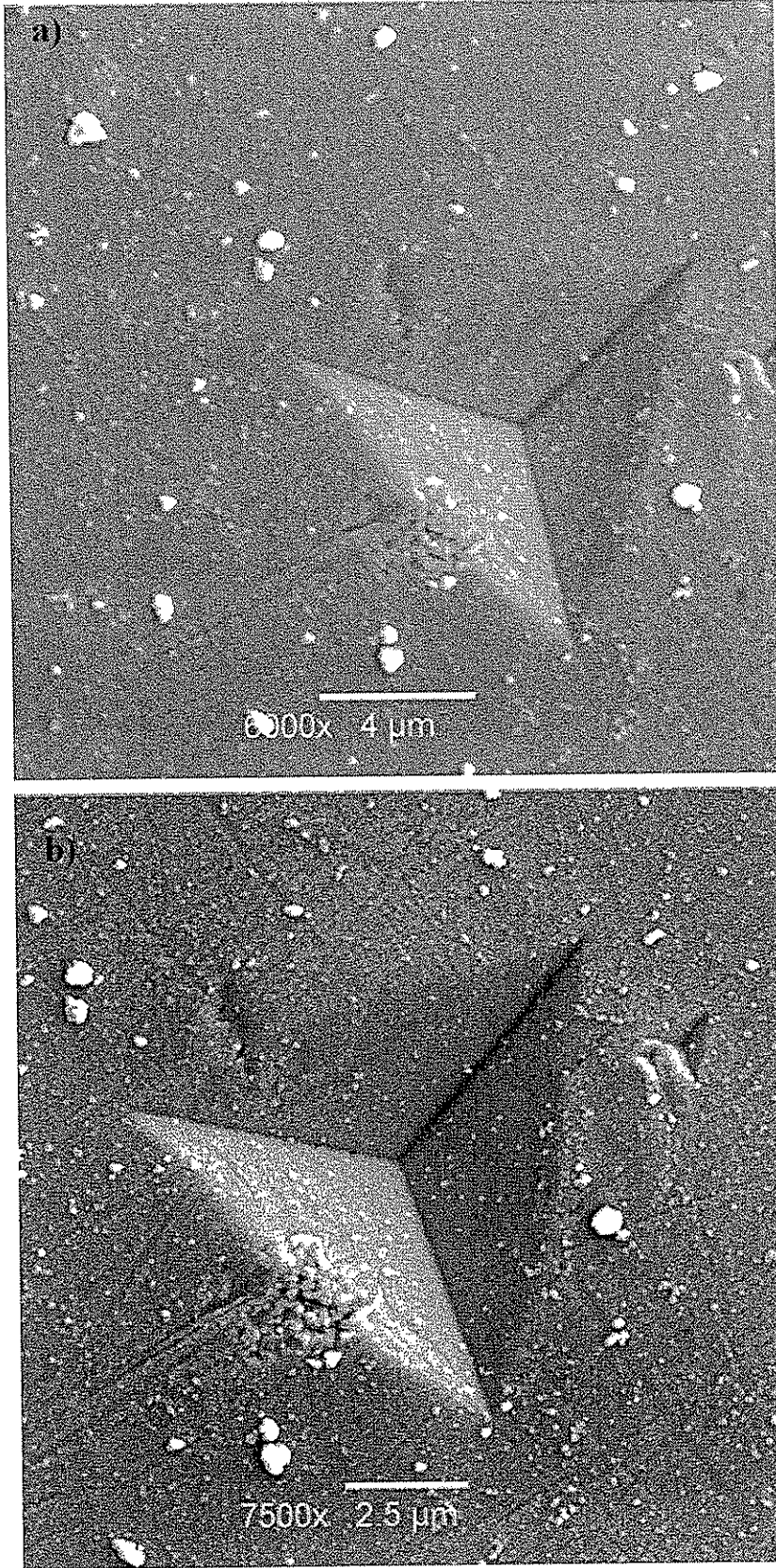
5.2.2. Mekanik özellikler

5.2.2.1. Sertlik

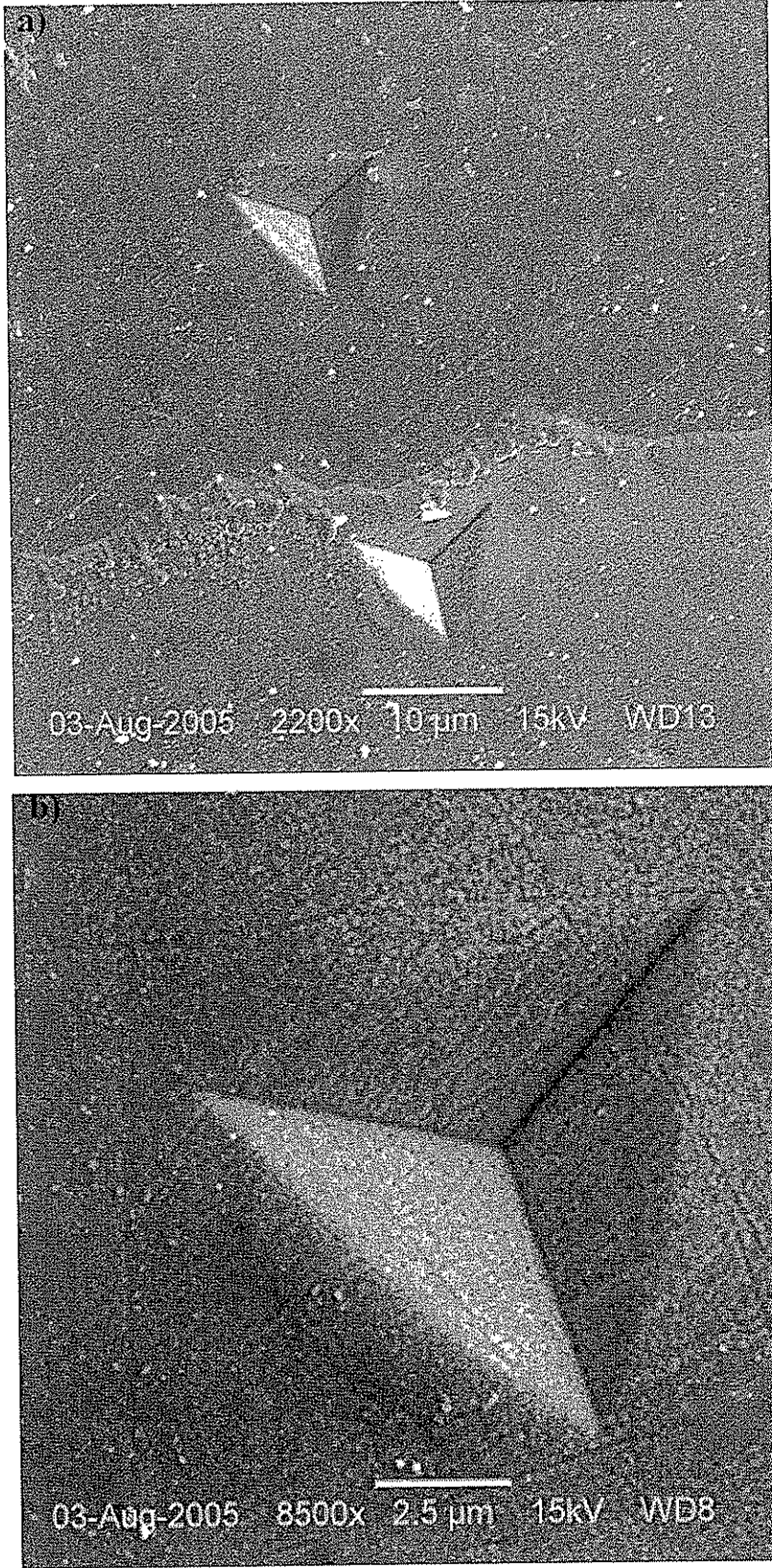
Müllit bazlı PEO kaplamaların sertlik ve bölgesel Young modül değerleri nanoindentasyon tekniği kullanılarak, Bölüm 5.1.2.1’de tarif edildiği üzere aynı prensibe dayalı olarak belirlenmiştir. Lokal Young modül ve sertlik, Oliver-Pharr metoduna göre belirlenmektedir. Nanoindentasyonda yük boşaltımı esnasında tamamıyla elastik toparlanma belirlenmektedir. 100mN yük uygulanması ile penetrasyon derinliği, kaplama kalınlığının %10’undan az olacak şekilde seçilmektedir. Sertlik ve Young modüle ilave olarak, indentasyon datasının analizi göreceli oranlarda plastik ve elastik deformasyonun ölçümünü de belirler, ayrıca bu durum indentasyonun geometrisine de yakından bağlıdır.

Düzlemsel özellikleri ölçmek için, kaplamalar yüzey pürüzlülüğü Ra ~0,5 mikron değerine ulaşılncaya kadar parlatılmıştır. 100mN yük numunelere uygulanmıştır. Numune yüzeyindeki indent izleri belirlemek için SEM kullanılmış, bu şekilde indentlerin bölgeleri tespit edilmiş ve herhangi bir hataya (porozite veya çatlak) denk gelip gelmediği gözlenmiştir (Şekil 5.45). Mikroskop (Şekil 5.46 ve 5.47) ve

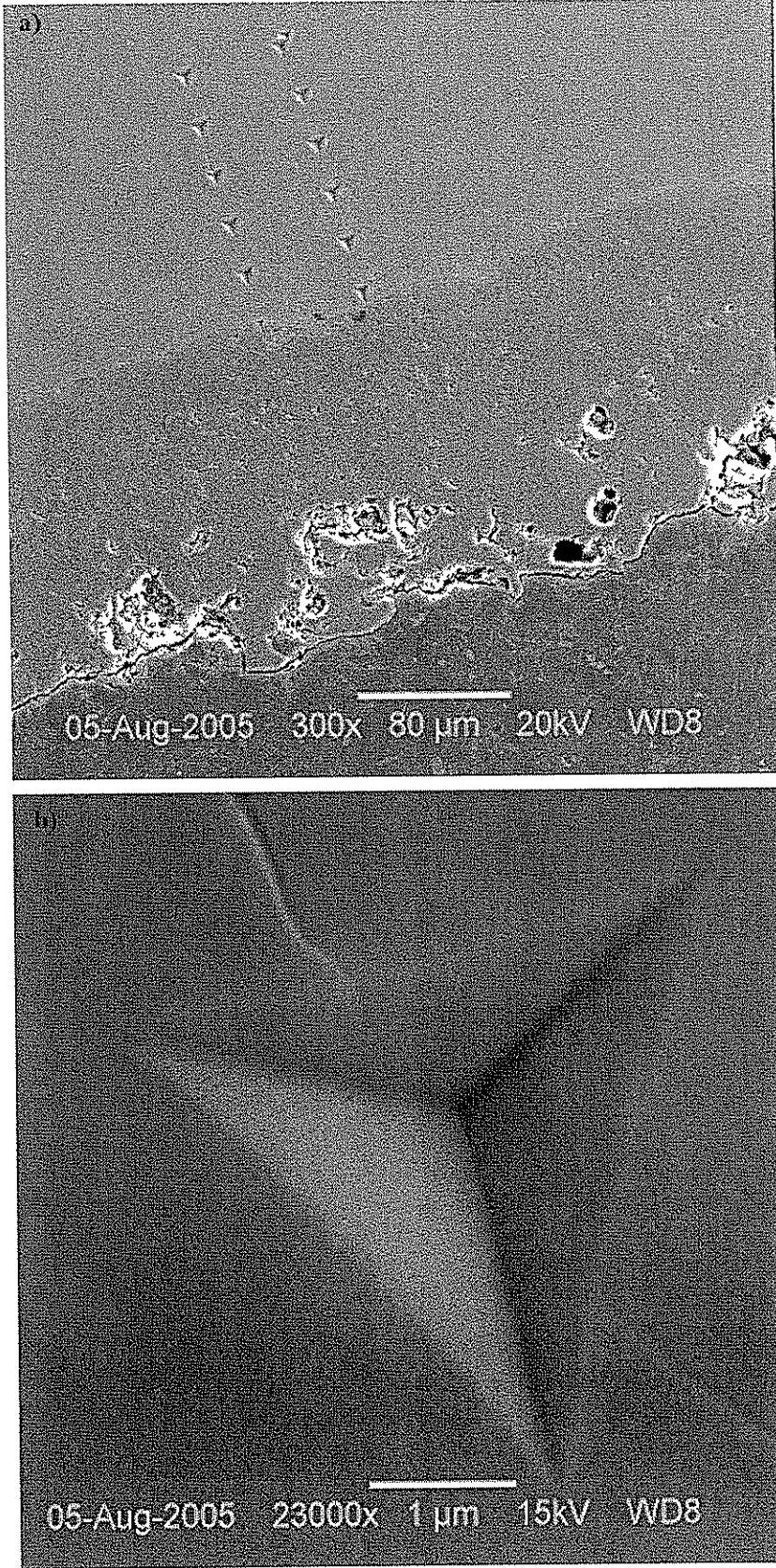
profilometre sonuçları referans indentler için (referans indent diğer indentlere oranla daha yüksek bir yük uygulanması ile kaplama yüzeyinde oluşturulmuştur, daha yüksek yük altında oluşturan bu referans izinin, diğer indent izlerinden büyük olması bu etkiden dolayıdır), dislokasyon kenarlarında önemli bir şişme durumunun görülmediğini belirtilmiştir. Böylece sertlik bu etkiden yapay olarak etkilenmemektedir. Bununla beraber, sertlik değerlerinin yüke olan bağımlılığı, şişmenin ters etkisi olan çekme etkisinden etkilenebilir. Çekme etkisi sayesinde, bitişikteki malzeme elastik deformasyon etkisi altında kalmaktadır. Bu olay, çekme etkisinin doğru temas alanını indirgeyici özelliğinden kaynaklanmaktadır. Bu etki minör bir etkidir. Ayrıntılı olarak dikkate alınması gerekmemektedir. Ek-9 ile 300 dakika proses süresi sonucu üretilen Müllit bazlı PEO kaplamaya uygulanan Berkovitch uçlu referans indentin mikro fotoğrafları verilmektedir.



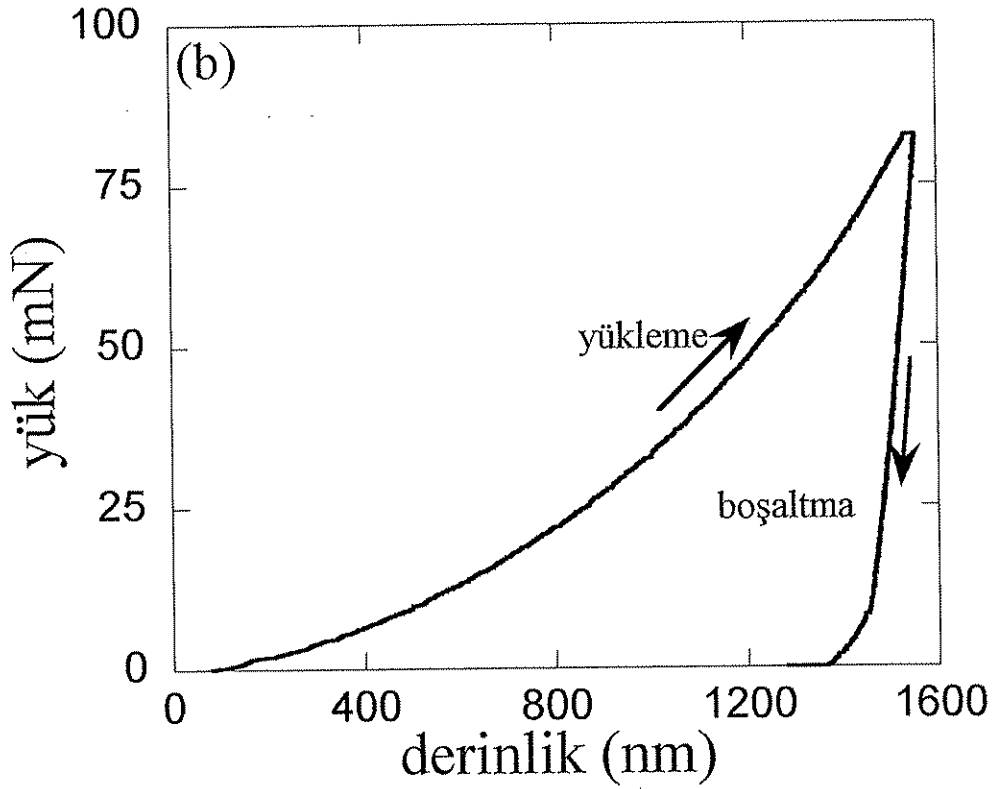
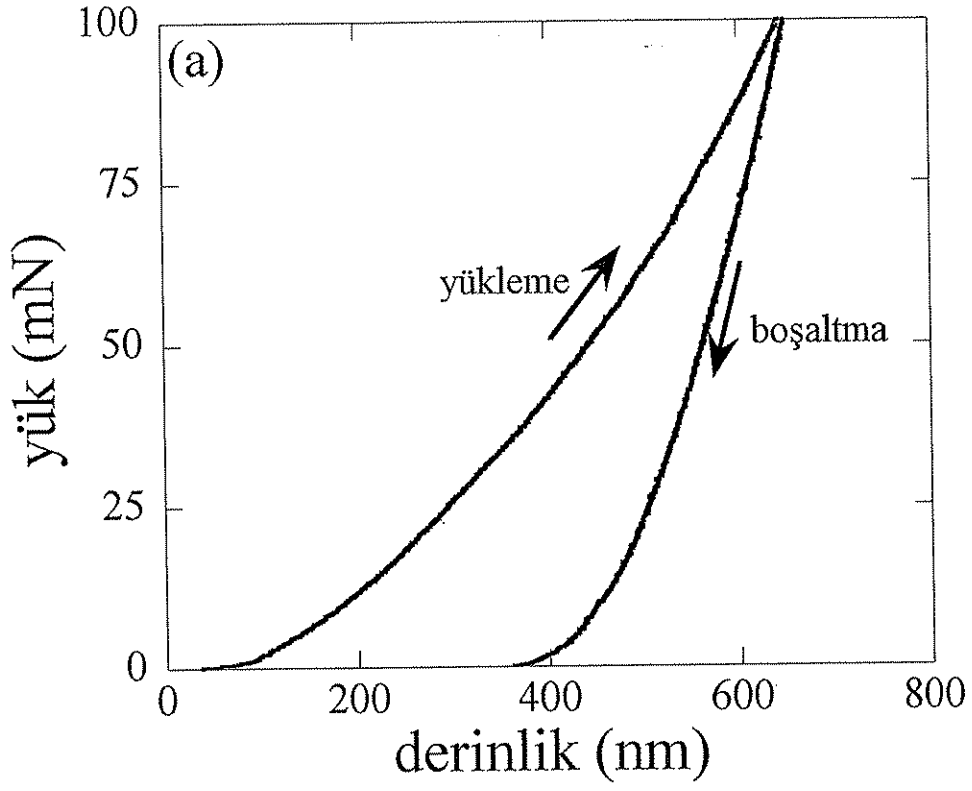
Şekil 5.45 200 dakika proses süresi sonucu üretilen Müllit bazlı PEO kaplamaya uygulanan Berkovitch uçlu referans indentin a)6000x b) 7500x büyütmede SEM görüntüsü. İndent poroziteye denk gelmiştir. Referans indentin hemen yanında 100mN yük uygulanan klasik nanoindent görülmektedir.



Şekil 5.46 200 dakika proses süresi sonucu üretilen Müllit bazlı PEO kaplamaya uygulanan Berkovitch uçlu referans indentin a)2200x ve b)8500x büyütmede SEM görüntüleri. İndent etrafında şişme veya çekme durumu oluşmamaktadır.



Şekil 5.47 350 dakika proses süresi sonucu üretilen Müllit-bazlı PEO kaplamaya uygulanan Berkovitch uçlu indentin a) 300x ve b)23000x büyütmede SEM görüntüleri.



Şekil 5.48 a) Kaplamadaki ve b) 6082 Al altlıktaki 100mN Berkovitch nanoindentin yük-derinlik eğrileri

Şekil 5.48'de, müllit bazlı PEO kaplamanın ve 6082 alüminyum altlığın, mekanik özellik mikroprobu kullanılarak oluşturulan, tipik yük-derinlik eğrileri görülmektedir. Yükleme ve boşaltma eğrileri, indentasyon test metodunun doğasından kaynaklanan plastik deformasyona bağlı olarak lineer değildir. 100mN azami yük altında, maksimum kaplama penetrasyon derinliği, geliştirilmiş sertlikten dolayı altlık malzemenin daha küçüktür. Müllit bazlı PEO kaplamaların indentasyonu (şekil 5.48.a) boşaltım döngüsü esnasında elastik olarak geri kazanılmıştır ve maksimum derinliğin \sim %45'ine ulaşmıştır. Bu durum müllit seramiğin karakteristik özelliğidir. Şekil 5.48.b'de gösterilen altlık malzemenin indentasyonu, alüminyum alaşımından beklenildiği üzere, önemli derecede plastik deformasyon göstermektedir.

Tablo 5.9. Lokal sertlik ve Young Modülün Ara kesitten ve yüzeyden bir seri Berkovitch deneyi sonuçları

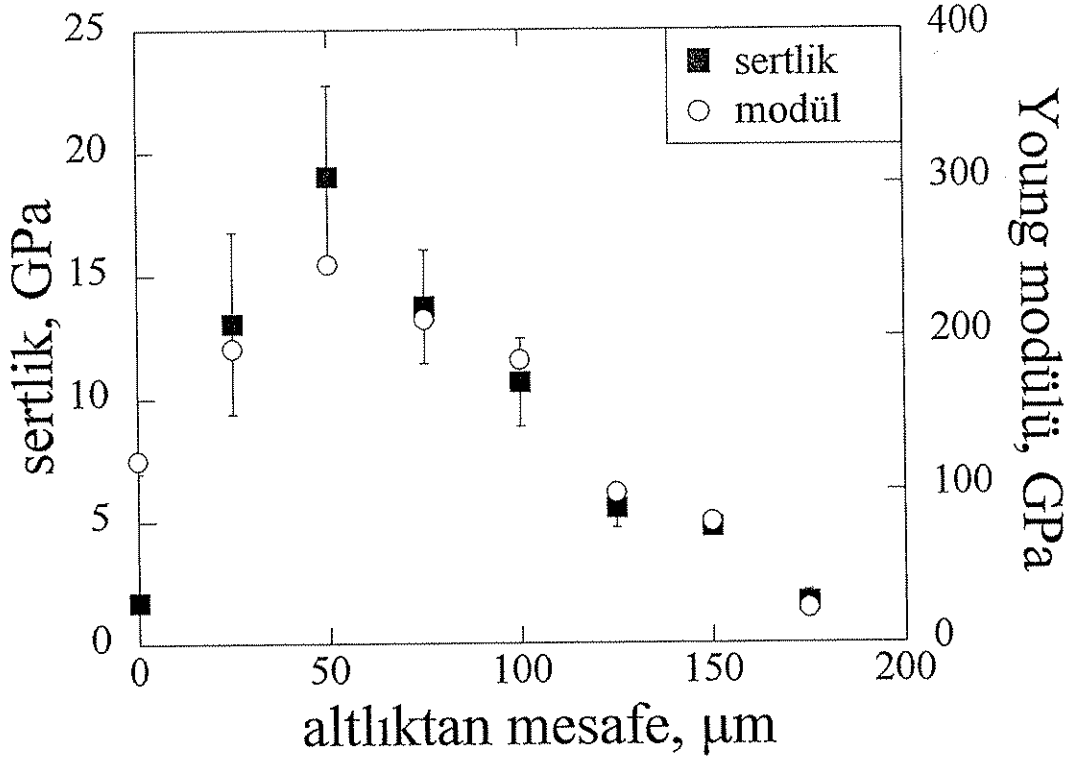
Analiz	Yük,mN	İndentSayısı	Sertlik,GPa	YoungModül,GPa	ElastikToparlanma,%
Ara kesitten	100	14	11,5 ± 2,4	170 ± 13	22,1 ± 3,0
Yüzeyden	100	22	11,1 ± 2,9	166 ± 34	21,0 ± 6,9

100mN yük uygulanan indenterler yüzeye, pürüz yüzeyden \sim 15 kat fazla penetre ederler ve bu durum, pürüzlülüğün az orandaki etkisi olarak sonuçlarda beklenmektedir. Bundan dolayı, pürüzlülük dağılımı, muhtemel doğru sertlik dağılımını yansıtmaktadır. 6082 alüminyum alaşımı üzerinde üretilen, müllit bazlı PEO kaplama tabakasının ara kesitten ortalama sertlik değeri Tablo 5.9 ile ifade edildiği üzere \sim 11,5±2,4 GPa ve yüzeyden ise \sim 11,1±2,9 GPa değerindedir. Bu değer, kaplamanın; müllit, alümina ve amorf malzeme karışımından oluştuğunu doğrulamaktadır. Mikro yapı detayları Bölüm 5.2.1'de verilmiştir. Kaplamaların sergilediği sertlik değeri, altlık alaşıma (sertlik \sim 1GPa) önemli bir yüzey koruması sağlamakta ve konvansiyonel anodik alüminya (4-6GPa) kıyasla oldukça yüksek sertlik değeri vermektedir.

Kaplamada gözlemlenen sertlik değeri indirgenmiş porozitenin ve kristalin malzemenin önemli orandaki varlığının (özellikle α -Al₂O₃) sonucu olarak

düşünülmektedir. Kaplamanın sertlik değeri, α -Al₂O₃ (sertlik 17–22 GPa), γ -Al₂O₃ (sertlik ~15 GPa), müllit (sertlik ~10,5 GPa) ve amorf anodik alumina (sertlik ~7 GPa) karışımı ile birbirine tutarlılık göstermiştir. Sertlik mikro yapının diğer özelliklerine de bağlıdır. Örneğin küçük tane boyutu Hall-Patch denkleminde ifade edildiği üzere sertliği büyük oranda iyileştirmekte, porozite ise düşürmektedir. Nanoindentasyon tekniği sertliğin yanı sıra indirgenmiş modülünde (E_r) ölçülmesini sağlamaktadır. İndirgenmiş modül, indent uç ve numune kompozit sisteminin modülüdür. Numunenin Young modülü (E_s) Bölüm 4'te ifade edilen formülden hesaplanmıştır. Müllit bazlı PEO kaplamalar 170 ± 13 GPa lokal Young modül değerine sahiptir. Kaplamanın lokal Young modülü, alüminyum altlık malzemeye kıyasla oldukça yüksektir (genellikle ~70 GPa).

Kaplamadaki sertlik ve Young modül değerleri, kaplama kalınlığı boyunca değişim göstermektedir. Bu değişimi açıklamak için kaplama kalınlığı boyunca sertlik ve Young modülün dağılımını incelemek gerekmektedir. Şekil 5.49'da, ölçülen sertlik ve Young modülün, kaplama kalınlığının bir fonksiyonu olarak ifadesi gösterilmektedir. Ölçülen sertlik ve modülün, kaplamanın fonksiyonel tabakasında maksimum bir değer sergilediği görülmektedir. Yüksek oranda porozitenin mevcut olduğu dış tabakada sertlik düşmektedir. Nanoindentasyon tarafından elde edilen ölçümler bölgeseldir ve bu sebepten ötürü hatalardan etkilenmektedir. Bir diğer unutulmaması gereken husus ise, bu ölçümler ağırlıklı olarak basma yüklemesi altında elde edilmiştir [72].



Şekil 5.49 6082 Al altlıkta 300 dakika proses süresinde üretilen Müllit bazlı PEO kaplamasının kalınlığı boyunca sertlik ve Young modül profili [72]

Sonuçlardaki belirgin orandaki yayılım, indent uç ile yüzey pürüzlülüğü arasındaki etkileşimden kaynaklanmaktadır. Bu çalışmada %10'dan daha az görülen dağılım, numune yüzeylerinin maksimum seviyede düzgün parlatılmasından kaynaklanmaktadır. Diğer dağılımlar ise sertlikteki doğru değişimler ile ilişkilendirilmektedir. Düzlemsel sertlik değerleri, kesitsel bakalıte alınmış kaplama kalınlığı boyunca bir seri indentlerden elde edilmiştir. Kaplama kalınlığı boyunca bir faz profili söz konusu olduğundan, sertlik profilinin kaplama kalınlığı boyunca değişim göstermesi olağan bir durumdur.

Sertlik datasıyla birlikte, nanoindentasyon tekniğinin tutarlılığı, kalınlık boyunca faz profilini yansıtacak yeterliliktedir. Tablo 5.10 ile farklı kalınlıklardaki kaplamaların fonksiyonel tabakasından elde edilen sertlik değerleri görülmektedir. Bu durum Bölüm 5.2.11'de detaylandırılan faz profilinin varlığını güçlendirmektedir. Ayrıca "Karışım Kuralları" yaklaşımının, sistemin lokal Young modülünün belirlenmesinde benimsenmesini desteklemektedir. Burada faz oranı ve modül arasında direk bir bağlantı olduğu görülmektedir.

Tablo 5.10. Farklı proses süresine sahip Müllit PEO kaplamaların fonksiyonel tabakalarının sertlik değerleri

Proses zamanı (dak)	Sertlik (6082 Al üzerinde) (GPa)	İndirgenmiş modül (GPa)	Young modülü (GPa)
150	10.0 ± 0.2	160 ± 3.3	174 ± 4.2
200	10.2 ± 0.3	162 ± 3.6	178 ± 4.6
250	11.1 ± 0.3	192 ± 4.5	219 ± 6.0
300	11.6 ± 0.2	194 ± 4.6	221 ± 6.1
350	13.1 ± 0.4	201 ± 4.0	230 ± 5.6

5.2.2.2. Direngenlik

Müllit PEO kaplamalar, SiC disk ile eşit parçalara ayrılarak kesilmiş ve altlıktan ayrılma işlemi gerçekleştirilmiştir. Altlıktan ayrılan kaplama Global modülün belirlenmesi amacıyla Dört Noktalı Eğme Testine tabii tutulmuştur. Analiz sonucu Global Modül ~ 40GPa olarak belirlenmiştir. Bu analiz tekniğinde ilk olarak belirlenmesi gereken ise ne kadar yük uygulaması gerektiğidir. Hesaplamalar aşağıdaki şekilde yapılmıştır;

Müllit PEO kaplama uzunluğu = 106,77 mm

Müllit PEO kaplama genişliği = 10,33 mm

Müllit PEO kaplama kalınlığı = 238 µm = 238 x 10⁻⁴ cm

Müllit PEO kaplama hacmi = a x b x c = 2790,1454 x 10⁻⁴ cm³

d = m / v ise kaplama ağırlığı = 0,50625 gr. (T = 22,6 °C, %52 RH)

Müllit PEO kaplama yoğunluğu = 1,8144 gr/ cm³

Uygulanması gereken ağırlık ise; 0,7 gr. olarak belirlenmektedir.

$$\delta = \frac{Pa[3L^2 - 4a^2]}{48EI}$$

Bu formülde; d = WL³/48EI, I= Atalet momenti, δ= dikey yer değiştirme

L = destekler arası mesafe, P = yük = 1 gr x 9,81= 9,81 N, a = ölçülen mesafe

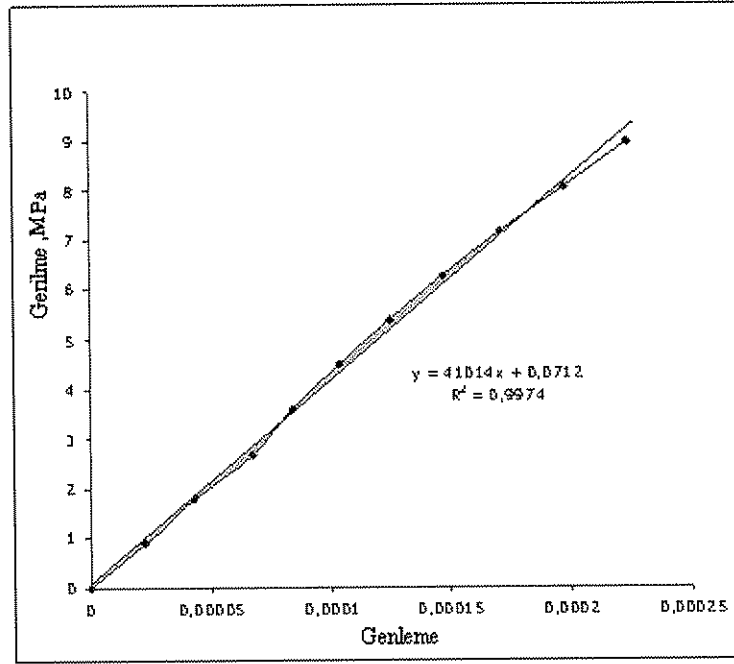
I= 1/12 x b x h³; b = kaplamanın genişliği ve h = kaplama kalınlığıdır.

Bulunan değerler ile Yer Değiştirme(δ)-Uygulanan Yük(M) grafiği üretilmekte ve direngenlik = M/δ , eğrinin eğimi ise müllit PEO kaplamanın direngenlik değerini vermektedir.

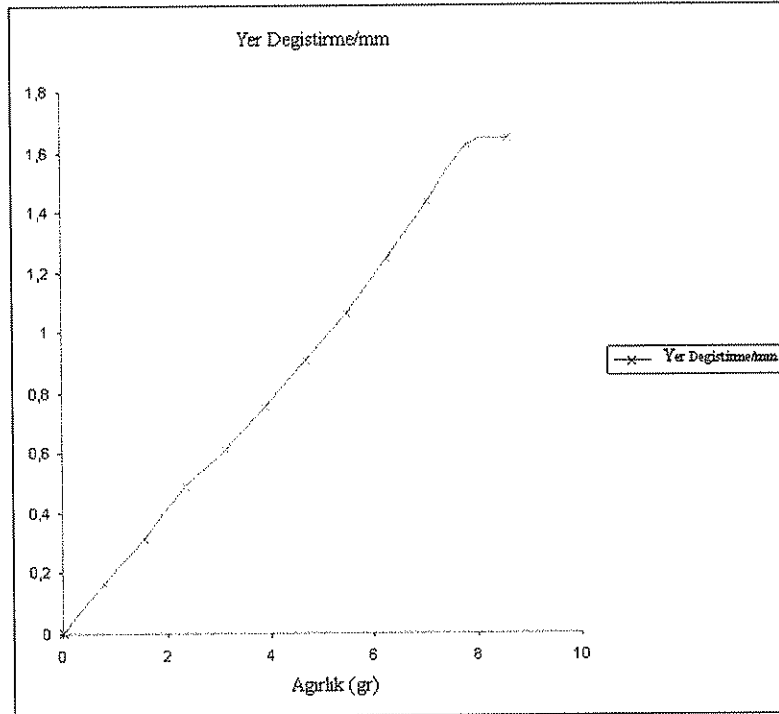
Tablo 5.11. Müllit PEO kaplamanın Global Modül değerinin hesaplanması

Yük	Yük /gr	Yer değiştirme/mm
0	0	0
1	0,78271429	0,1647
2	1,56542857	0,3133
3	2,34814286	0,4877
4	3,13085714	0,6108
5	3,91357143	0,7539
6	4,69628571	0,9061
7	5,479	1,0642
8	6,26171429	1,2433
9	7,04442857	1,4348
10	7,82714286	1,6236
11	8,60985714	1,6467

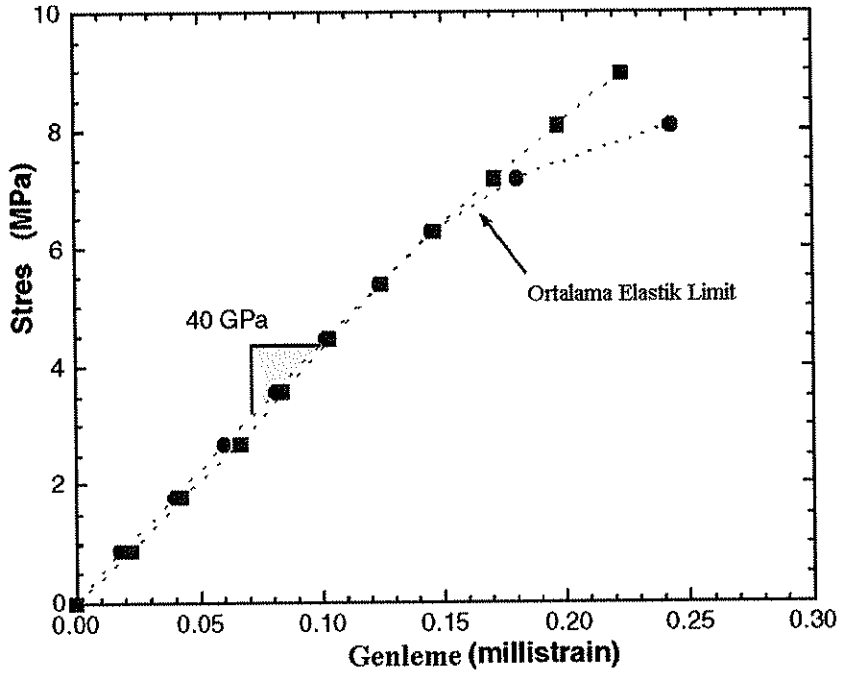
Tablo 5.11 sonucu elde edilen Gerilme(σ) –Genleme(ϵ) eğrisinin eğiminden Global modül hesaplanmış ve Şekil 5.52’de gösterildiği üzere ~ 40,80 GPa olarak belirlenmiştir.



Şekil 5.50 Müllit bazlı PEO kaplamanın Gerilme-Genleme (σ - ϵ) Eğrisi



Şekil 5.51 Müllit bazlı PEO kaplamanın Yer Değişirme/mm- Ağırlık Eğrisi



Şekil 5.52 Müllit bazlı PEO kaplamanın Gerilme-Genleme Eğrisi

5.2.3. Termal karakteristik

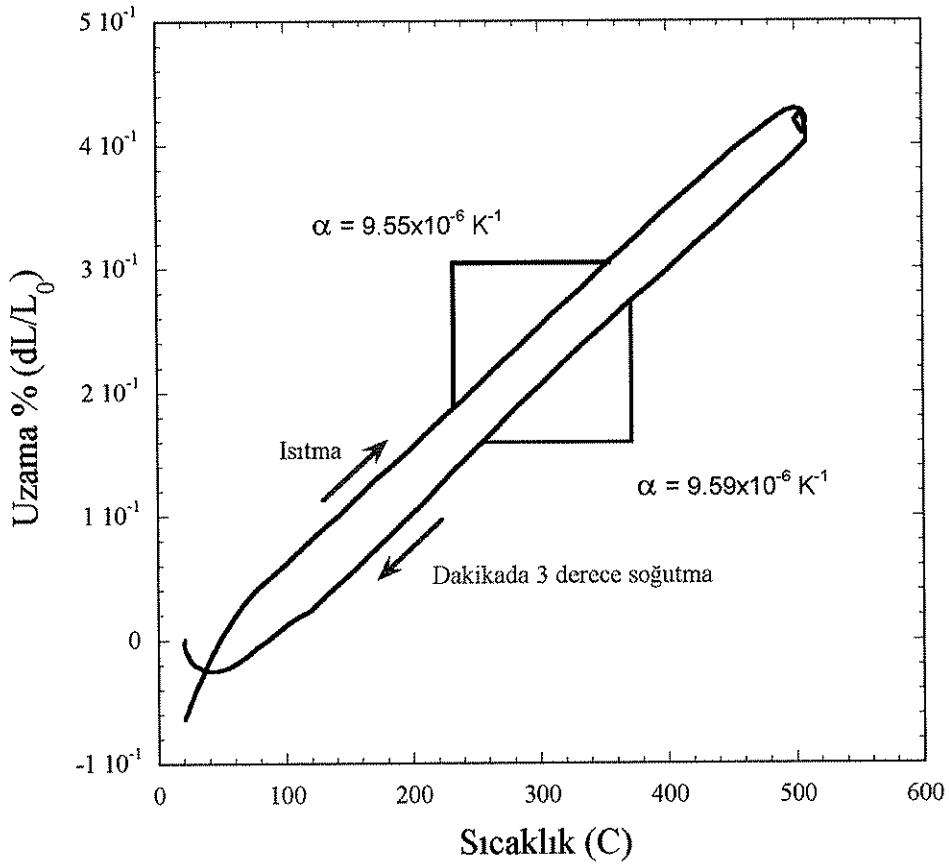
5.2.3.1. Termal genleşme

Müllit bazlı PEO kaplamaların termal genleşmesi dilatometre cihazı kullanılarak ölçülmüştür. Netzsch 402 C marka bir dilatometre donanımı kaplamaların doğrusal termal genleşme katsayısını ölçmek için kullanılmıştır. Bu cihaz Bölüm 4'te ayrıntılı olarak ifade edildiği üzere bir termomekanik analiz cihazıdır.

Genleşme, ısıtma veya soğutma sırasında sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülmektedir. Deney sonuçları Şekil 5.53'de görüldüğü üzere, müllit bazlı PEO kaplamaların termal genleşmesi $9,57 \pm 1,29 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ olarak tespit edilmiştir. Bu değer altlık alüminyum malzemenin yarı değerinden daha azdır. Alüminyum altlık malzemenin termal genleşme değeri $\sim 23 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ değerindedir. Bu durum kaplama ile altlık arasına bir uyumsuzluk doğurmaktadır. Bu sonuç tek olarak ele alındığında birçok araştırmacı müllit bazlı PEO kaplamaların, termal olarak indüklenen gerilmelerin potansiyel olarak zarar verici etkilerinden dolayı termal koruma amaçlı kullanılmamasını tavsiye etmektedir. Fakat mevcut doktora çalışmasında bu

kaplamaların Global direngenlik değerleri ölçülmüş ve bu değerlerin bulk malzemeden daha düşük olduğu ispat edilmiştir. Bu durum, termal indüklenen gerilmelerin $\sim 0,5$ MPa/K olan tolere edilebilecek derecelere kadar düştüğünü göstermektedir.

Düşük global direngenlik müllit bazlı PEO kaplamaların termal koruma amaçlı kullanımını uygun hale getirmektedir. İyi sertlik değerine sahip olan bu kaplamalar aynı zamanda da düşük modüle sahiptirler. Kaplamalarda mevcut açık gözenek yapısı ise mikro yapı fotoğrafları sonucu ispat edilmiştir. Bu sonuç kaplamaların mekanik özelliklerini ve özellikle de aşınma direncini olumlu bir şekilde etkilediği olarak yorumlanmaktadır. Özellikle yağlanmış ortamlarda, açık por yapısının yağlayıcıya olumlu yönde etkisi birçok aşınma türü için direnç sağlamaktadır.



Şekil 5.53 Müllit bazlı PEO kaplamanın dilatometre analizi sonucu %Uzama - Sıcaklık Eğrisi

Müllit bazlı PEO kaplamalara dilatometre analizi için 15 cN yük kullanılmıştır. 0–600°C arasında, 3K/ dakikada ısıtma ve soğutma oranında, ölçülen kaplamanın boyu

$(5,69 + 5,27 + 5,75) / 3 = 5,57$ mm olup, toplam uzunluk= 7,36 mm dilatometre öncesidir. 20 dakika bekleme işlemine tabi tutulan kaplamalara, analiz için 150 bar Ar gazı uygulanmış ve Alümina diskin boyu ise 2,064 mm değerindedir.

5.2.3.2. Termal iletkenlik

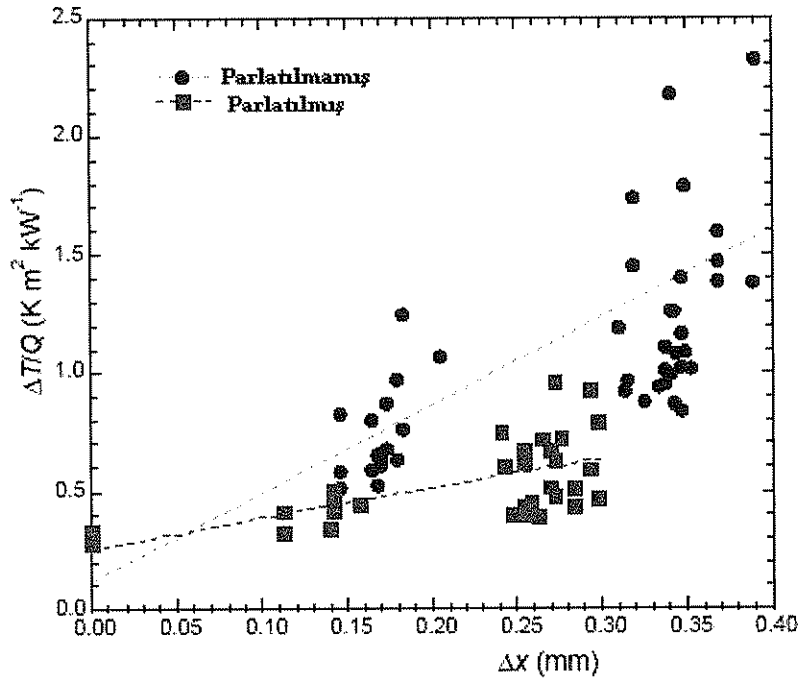
Müllit bazlı PEO kaplamaların termal iletkenliği Bölüm 4'te detaylı tarif edildiği üzere karalı-hal tekniği kullanılarak ölçülmüştür. Tüm kaplamaların termal iletkenlikleri ilk olarak kaplamalara parlatma işlemi yapmaksızın ve sonra da parlatma yapılarak ölçülmüştür (Şekil 5.54).

Kaplamalarda termal iletkenliğin kaplama kalınlığına bağlı olarak değişmediği gözlenmiştir. Kaplamada amorf malzeme oranının yüksek olması ve müllit malzemenin doğası gereği, kaplamaların termal iletkenlik katsayı değeri oldukça düşüktür. Ayrıca kaplamada mevcut porozite değeri de düşük termal iletkenlik katsayısına sebep olmaktadır. Termal analiz sonuçları müllit bazlı PEO kaplamaların yüksek basınçlı ortamlarda kullanıma elverişli olduğunu göstermektedir.

Üretilen müllit PEO kaplamalar, çok poröz bir malzeme ile kıyaslandığında daha uzun süreler yüksek sıcaklıklara maruz kalmaktadır. Pratikte bu kaplamaların, altlık malzemenin ergimesinden $0,4T_m$ üzerindeki sıcaklıklarda kullanılmaması önerilmektedir. T_m müllitin ergime noktasıdır. Bu değer $\sim 1840^\circ\text{C}$ civarındadır. Bu durumda müllit bazlı PEO kaplamaların kullanım sıcaklığı aşağıdaki hesaplamadan belirlenmektedir;

$$0,4 \times 1810 = 736 \text{ }^\circ\text{C}$$

Bulk müllitin ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) termal iletkenliğinin oldukça düşük ($6 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) olması ve amorf fazın devitrifikasyonunun da $850 \text{ }^\circ\text{C}$ civarında olduğu müllit bazlı PEO kaplamalarda, pratikte $\sim 900 \text{ }^\circ\text{C}$ kadar iyi termal koruma sağlanmaktadır [26].



Şekil 5.54 Farklı kalınlıktaki Müllit bazlı PEO kaplamanın parlatma işlemi öncesi ve sonrası termal iletkenlik eğrisi

Müllit bazlı PEO kaplamaların termal iletkenlik değeri parlatma işlemi öncesi; $k_{\text{parlatmasız}} = 0,25 \pm 0,09 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ iken, parlatma işlemi sonrası ise $k_{\text{parlatılmış}} = 0,52 \pm 0,17 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ değerindedir. Parlatma sonrası kaplamanın oldukça poröz bölümünü oluşturan en dıştaki tabakanın $\sim 30\text{--}40\mu\text{m}$ kalınlığa sahip bölümü kaplamadan ayrılmaktadır. Porozitenin termal iletkenliğe katkısı göz önüne alınırsa, parlatılmış kaplamaların termal iletkenlik katsayısının daha yüksek olması doğal bir sonuç olarak yorumlanmaktadır [69, 70, 73–74]. Müllit bazlı PEO kaplamaların $\sim 0,5 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ olan düşük termal iletkenlik değeri, bu kaplamaların termal izolasyon koruyucu tabakalar olarak potansiyel kullanımını ifade etmektedir. Bu kaplamalar $\sim 350\mu\text{m}$ kaplama kalınlığına sahip oldukları halde, ısıl çevrim sırasında ve termal şoka karşı tabaka halinde dökülme davranışına oldukça iyi direnç gösterirler. Müllit bazlı PEO kaplamalarda mevcut ince ölçekteki porozite ve önemli amorf malzeme oranı, bu kaplamaların yoğun müllitin ($\sim 10\text{--}15 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$) ve yoğun alüminanın ($\sim 30\text{--}35 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$) iletkenlik değerinden daha düşük değerler göstermesine sebep olmaktadır. Plazma spreyleneş müllit kaplamalarda bu değer $0,19\text{--}0,26 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ aralığındadır [34]. Ayrıca alümina bazlı PEO kaplamalarda bu değer $\sim 1,6 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$

göstermiştir. Sonuçta daha kalın kaplamalar olan müllit PEO kaplamalar $\sim 110\mu\text{m}$ kalınlığa sahip olan alümina PEO kaplamalara oranla daha iyi termal koruma sağlamaktadır.

5.3. PEO-Müllitçe Zengin Karakterizasyonu

Plazma elektrolitik oksidasyon kaplamalar, Bölüm 4'te detaylı tarif edildiği üzere 6082 alüminyum alaşım altlıkları üzerinde farklı proses parametreleri kullanılarak (elektrolit, proses zamanı ve akım yoğunluğu) üretilmiştir. Belirtilen proses parametrelerinin, kaplamaların büyüme oranı, sertlik ve bölgesel Young modüle etkileri, mikro yapı ile birlikte incelenerek belirlenmiştir. 6082 Al alaşımı üzerinde üretilen PEO kaplamanın nihai kaplama kalınlığı, proses zamanına ve uygulanan akım yoğunluğuna bağlıdır. Mevcut doktora çalışmasının bu bölümünde elektrolit içerisindeki silikat miktarı müllitçe zengin kaplamalar elde edilmesi amacıyla artırılmış ve 6082 Al alaşımları üzerindeki müllit bazlı oksitlenmiş kaplamaların hazırlanması, elektrolit ve depozisyon etkilerinin, müllit bazlı kaplamaların büyüme oranına ve kaplama özelliklerine etkilerini konu alınmaktadır. Elektrolit içindeki silikat konsantrasyonunun nihai kaplama kalınlığını, nihai kompozisyonu ve kaplama porozite değerini minör oranda etkilediği analizler ile saptanmıştır. Diğer tarafta nanoindentasyon test sonuçlarından elde edilen bölgesel sertlik ve Young modülün, silikat konsantrasyonu arttıkça azaldığı ve akım yoğunluğundan etkilenmediğini gözlenmiştir. Mekanik özelliklerdeki bu değişimler, kaplamadaki porozite miktarı ve mikro yapıdaki elemental kompozisyon ile açıklanmaktadır. Kaplamaların mikro yapıları ve elektrolitteki silikat konsantrasyonunu belirlenmiş, ve kaplama kalınlığı boyunca kompozisyon profilindeki değişim SEM ve FEGSEM (EDS modül) kullanılarak gözlenmiştir. Nihayetinde X-ışını toz difraksiyonu tekniği, mevcut fazları belirlemede kullanılmıştır.

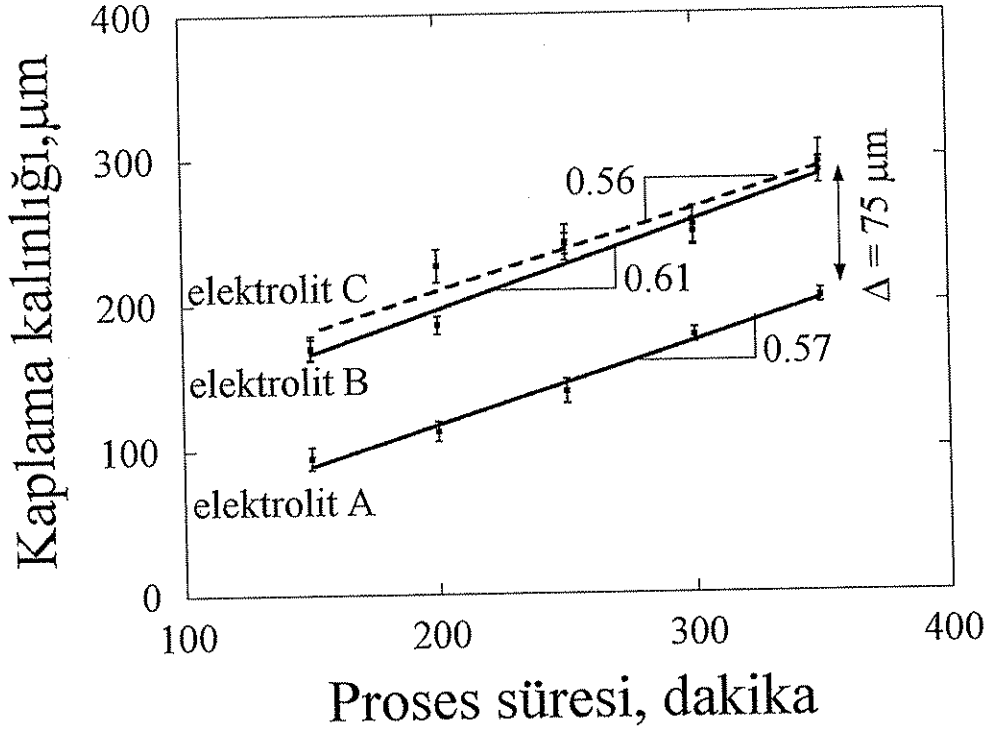
Kaplamadaki müllit oranı, elektrolit içindeki sodyum silikat konsantrasyonuna bağlı olarak yönetilmektedir. Bu bölümde gerçekleştirilen deneyler yüksek oranda sodyum silikat konsantrasyonuna sahip bir elektrolit kullanılarak, bu etkiyi ölçmek için gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla sodyum silikat konsantrasyonu %50 artırılarak (Müllit oluşturmak için kullanılan elektrolit içerisinde) ve 150, 200, 250, 300 ve 350

dakika işlem zamanlarında proses görmüşlerdir. Ayrıca akım yoğunluğu 27 A/dm^2 değerine, daha kalın kaplamalar elde edilmesi amacıyla yükseltilmiştir. Aynı işlem rejimi altında, elektrolit A ve B'nin kullanılmasıyla elde edilen müllit bazlı kaplamalarda, silikat oran etkisinin, büyüme oranı ve sertlik, modül gibi mekanik özelliklere etkisi saptanmıştır.

5.3.1. Mikro yapı ve morfoloji

Şekil 5.55'te, ölçülen ortalama kaplama kalınlığının zamanın bir fonksiyonu olarak, iki elektrolitte depozisyon işlemleri sonucu görülmektedir. Ölçüm sonuçlarından elde edilen doğrusal teğet ve buna bağlı standart sapmalar, şekil üzerine ilave edilmiştir. Ayrıca, tüm doğrusal teğetler için R-KARE değerleri 0,96 üzerinde bulunmuştur. Kaplama ve kalınlığı ve zaman arasındaki bu açık ilişki, 150–350 dakika arasında bir kararlı hal büyüme rejimi oluştuğunu belirtmektedir. Bu aralıktaki proses zamanı için, her iki elektrolitte kararlı hal büyüme oranı $\sim 0.6 \mu\text{m/dak.}$ olarak tespit edilmiş, ve 2 farklı elektrolit arasında $\sim 75 \mu\text{m}$ sabit bir kayma gözlenmiştir. Her iki elektrolit için, 150 -350 dakika arasında büyüme oranı benzer bir değer göstermekte, 0 -100 dakika arası olarak belirlenen geçici periyotta [8], kaplama kalınlık farkı belirlenmektedir. Bu durum, akım yoğunluğu etkisinden kaynaklanmaktadır. Dolayısıyla, seçilen orandaki konsantrasyon için, silikat konsantrasyonu müllit bazlı PEO kaplamalarda, ne kararlı hal büyüme oranına, ne de nihai kaplama kalınlığına önemli bir etki etmemektedir.

Bu bölümde mukayese yapılacağı bakımından Na_2SiO_3 miktarı $\sim 14 \text{ gr/l}$ olan müllit elektroliti, Elektrolit A ve müllitçe zengin PEO kaplamalar elde edilmesi amacıyla Na_2SiO_3 oranı ($\sim 28 \text{ gr/l}$) %50 artırılan elektrolit ise Elektrolit B olarak adlandırılmıştır.

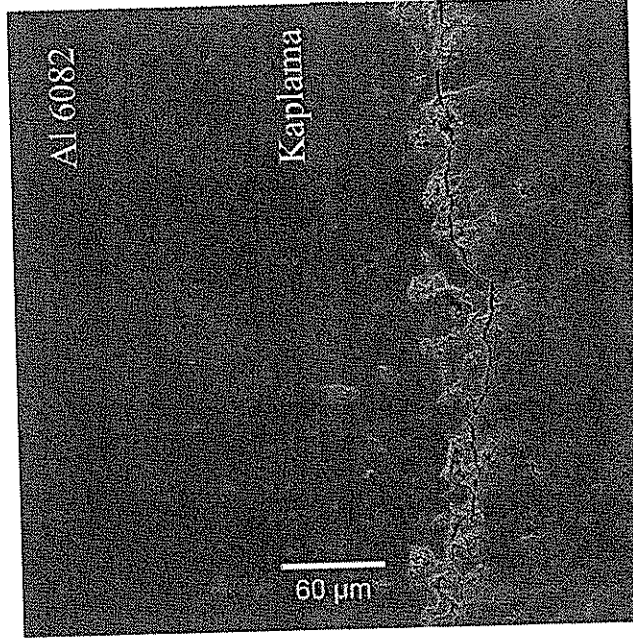


Şekil 5.55 Müllit bazlı PEO kaplamalarda kaplama kalınlığının proses süresinin bir fonksiyonu olarak ifadesi. Kaplamalar 6082 Al altlığı üzerinde Elektrolit A kullanılarak 15 A/dm^2 akım yoğunluğunda Elektrolit B ve C de ise 27 A/dm^2 akım yoğunluğunda üretilmiştir. Elektrolit B, elektrolit A'dan %50 fazla Na_2SiO_3 konsantrasyonu içermekte, elektrolit C ise elektrolit B'den %50 Na_2SiO_3 konsantrasyonu içermektedir [72].

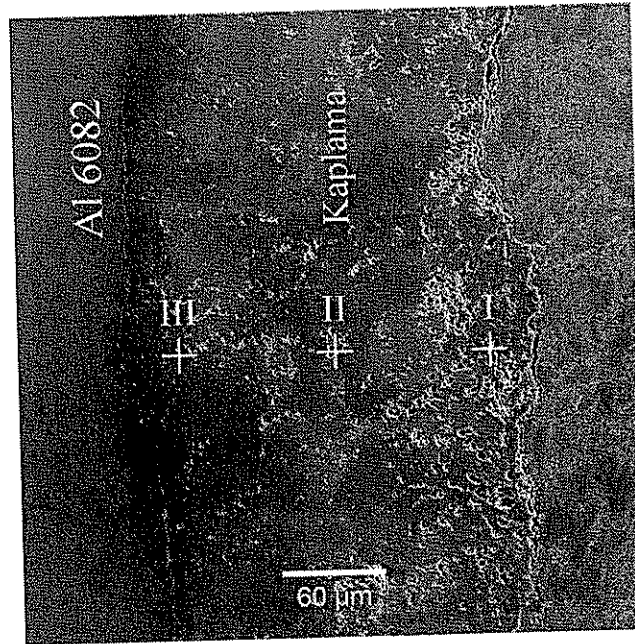
Uygulanan akım yoğunluğunun nihai kaplama kalınlığına önemli bir rolü bulunmaktadır. Şekil 5.34'te, 6082 alüminyum altlık alaşımı üzerinde, elektrolit A kullanılarak, 150 dakika işlem süresince depozitlenen kaplamaların, ortalama kalınlıklarının uygulanan akım yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak anlatılmıştır. Ölçümler ile ilişkilendirilen standart sapmalar, şekil üzerinde hata çubukları olarak gösterilmiştir. Kaplama kalınlığı akım yoğunluğu ile artmakta ve 27 A/dm^2 civarında bir maksimum değere ulaşmaktadır. Akım yoğunluğunun minimum ve maksimum seçilen değerleri arasında kaplama kalınlığında $75 \mu\text{m}$ kayma belirlenmiş olup, Şekil 5.55'de ise yine $75 \mu\text{m}$ kayma görülmektedir [71–72].

Kaplamaların yüzey pürüzlülükleri interferometrik profilometre kullanılarak belirlenmiştir. Ortalama R_a pürüzlülük parametresinin müllitçe zengin PEO kaplamalarda $6,2\text{--}10,4 \mu\text{m}$ aralığında olduğu ve kaplama kalınlığı ile az miktarda bir artış gösterdiği tespit edilmiştir. Bununla beraber, standart sapmalar, kaplama

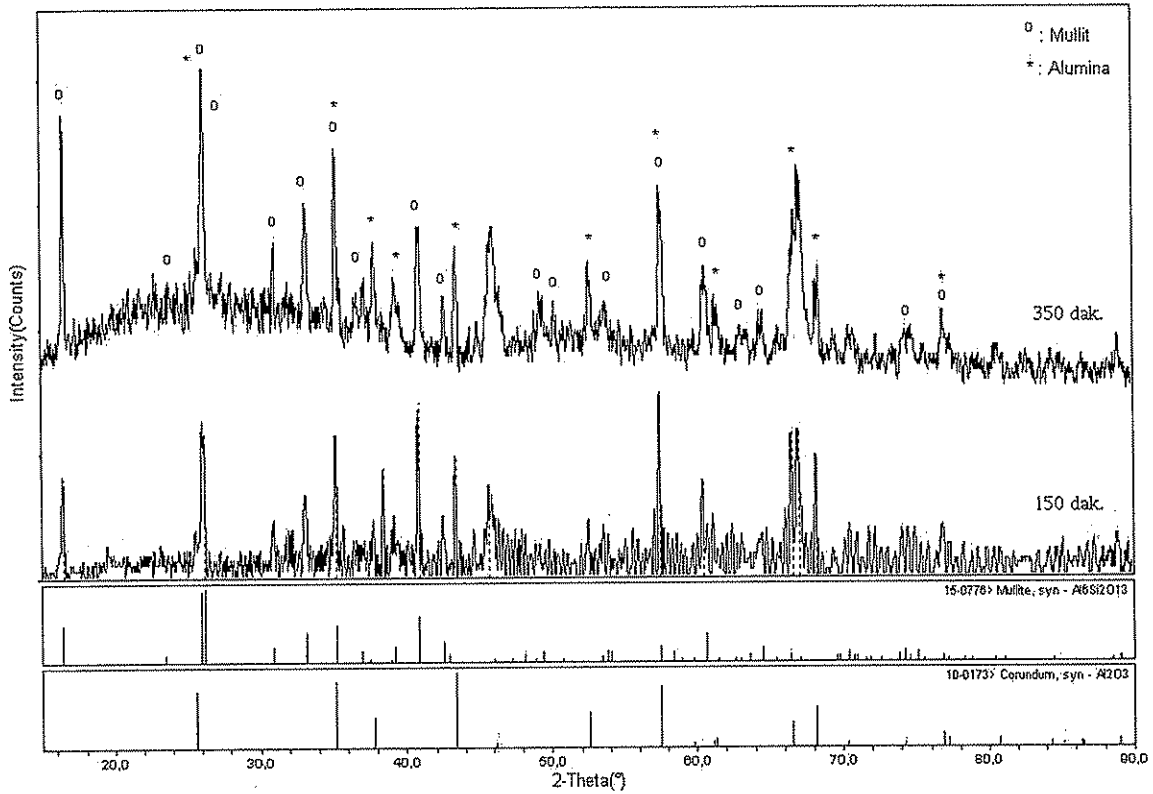
kalınlığı ile önemli ölçüde artış göstermekte, bu durum, kaplama bütününde uniform olmayan pürüzlülük dağılımını işaret etmektedir (Şekil 5.56 ve 5.57).



Şekil 5.56 6082 Al altlığı üzerinde Elektrolit B içerisinde 200 dakika üretilen Müllitçe zengin PEO kaplamanın x330 büyütmede SEM mikrografisi



Şekil 5.57 6082 Al altlığı üzerinde Elektrolit B içerisinde 250 dakika üretilen Müllitçe zengin PEO kaplamanın x330 büyütmede SEM mikrografisi

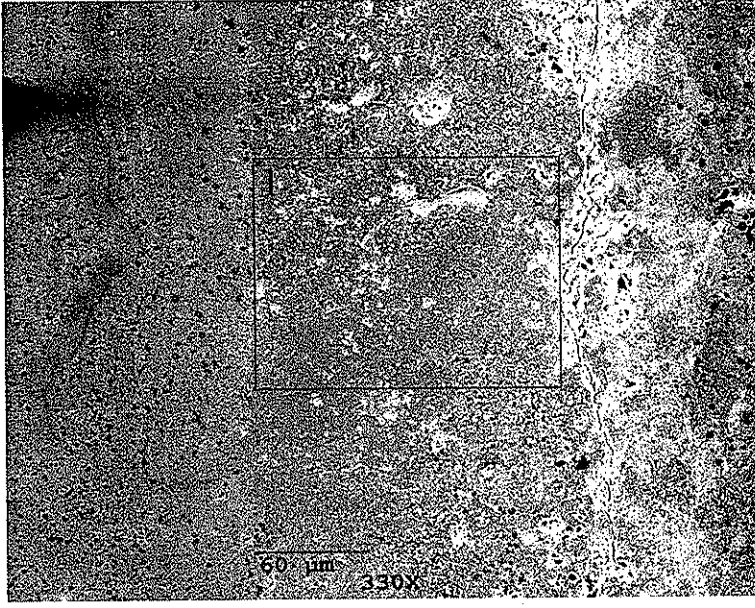


Şekil 5.58 Müllit bazlı PEO kaplamanın X-ışını difraksiyon paterni.

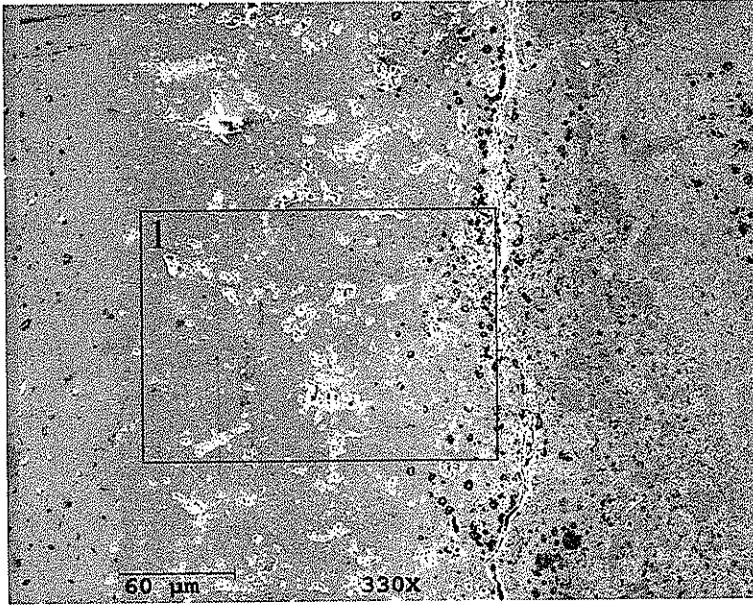
Şekil 5.58’de X-ışını difraksiyon spektrumu görülmektedir. Kaplamada; müllit ve Al_2O_3 ’nın α ve γ fazları mevcuttur. Şekilde üst XRD eğrisi 350 dakika proses süreli kaplamaya, alt XRD eğrisi ise 150 dakika proses süreli kaplamaya aittir. Minimum ve maksimum proses süreleri için alınan bu sonuçlar, kaplamalardaki başlıca kristalin bileşenlerin müllit ve $\alpha-Al_2O_3$ olduğunu göstermektedir. Müllitçe zengin PEO kaplamaların farklı kalınlıklardan detaylı XRD çalışmaları Ek-10 (300 dak.) ve Ek-11 (350 dak.) ile verilmektedir.

5.3.1.1. Kaplama kompozisyonu

Müllitçe zengin kaplamaların elementel kompozisyonu EDS nokta (Şekil 5.57) ve alan analizi yapılarak gerçekleştirilmiştir. EDS alan analizinde tarama alanı Şekil 5.59’da $1,94 \text{ mm}^2$ ve Şekil 5.60’da $2,39 \text{ mm}^2$ olarak belirlenmiştir. 300 ve 350 dakika proses sonucu elde edilen müllitçe zengin kaplamaların EDS sonucu elementel kompozisyonu Tablo 5.12’de görülmektedir [72].



Şekil 5.59 6082 Al altlığı üzerinde Elektrolit B içerisinde 300 dakika üretilen Müllitçe zengin PEO kaplamının SEM EDS alan görüntüsü



Şekil 5.60 6082 Al altlığı üzerinde Elektrolit B içerisinde 350 dakika üretilen Müllitçe zengin PEO kaplamının SEM EDS alan görüntüsü

Tablo 5.12 300 ve 350 dakika proses süresince üretilen Müllitçe zengin PEO Kaplamaların ortalama elemental kompozisyonu [72]

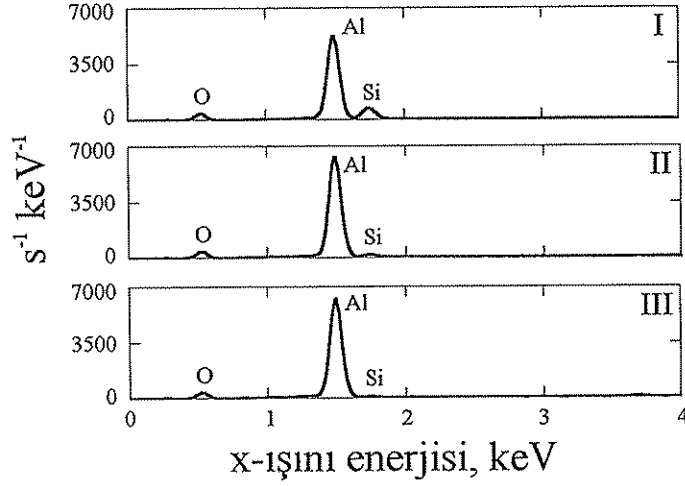
Element	Atomik (%)	Atomik (%)
	300 dakika	350 dakika
Alüminyum	65,19 ± 4,5	66.54 ± 2,7
Oksijen	26,95± 3,5	27.39± 1,2
Silisyum	7,85± 1,1	6.07± 1,4

Kaplama kalınlığı boyunca, kompozisyonun uniformluğu EDS analizi kullanılarak belirlenmektedir. Şekil 5.61’de B elektroliti kullanarak, 6082 Al altlık üzerine üretilen müllit bazlı PEO kaplamanın yüzeyinden, 3 farklı noktadan alınan EDS analiz sonuçları, SEM fotoğrafları (Şekil 5.57) ile birlikte görülmektedir. Elektrolitte gözlemlenen, kaplama kalınlığı boyunca kompozisyon profilindeki değişimler, gözlemlenen mekanik özelliklerin farkıyla açıklanmaktadır. Si elementi, kaplamaya eğimli olarak dağılmış, baskın olarak dış yüzeyde, sonrasında ise elektrolit tarafından en çok etkilenecek oluşan fonksiyonel yüzeyde görülmektedir (Şekil 5.62).

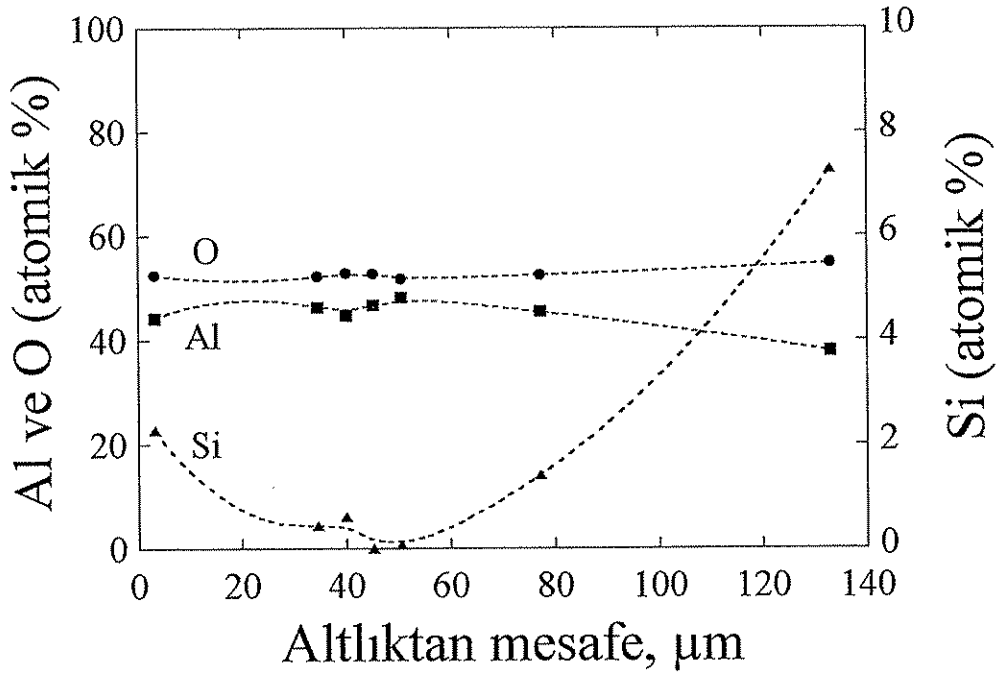
SEM EDS analiz sonucu kaplamanın; Al, Si ve O meydana geldiğini kanıtlamaktadır. Bu durum, kaplamanın müllit ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) ve alumina karışımından meydana geldiğini doğrulamaktadır [69–72]. Kaplamalarda amorf malzeme varlığı da dikkat çekmektedir.

PEO kaplamalar, farklı işlem zamanlarında, genellikle $\gamma-Al_2O_3$ ve müllit fazları içerirler. Müllit faza maksimum proses zamanlarında, $\alpha-Al_2O_3$ fazına ise proses uzun sürelerde çalıştırıldığında ulaşılmaktadır. Boşaltım bölgesindeki anlık sıcaklık, binlerce derecelik sıcaklığa ulaşmakta ve bu durum Al_2O_3 ’ün ergimesine sebep olmaktadır. Ergimiş oksitler, elektrolit ile karşılaştığında, katılaşarak $\gamma-Al_2O_3$, $\alpha-Al_2O_3$ ve diğer fazları oluşturur. Kaplama/elektrolit ara yüzeyindeki daha yüksek soğuma oranı, $\gamma-Al_2O_3$ oluşmasına sebebiyet vermektedir. Buna karşıt, iç tabakada, daha düşük soğuma oranında $\alpha-Al_2O_3$ fazı kolaylıkla oluşmaktadır. Özellikle, PEO prosesin son aşamasında, daha fazla $\alpha-Al_2O_3$ fazı, daha kalın kaplamalarda

bulunmuştur. Ayrıca bir kısım γ - Al_2O_3 fazı, mikro ark boşaltım sırasında, α - Al_2O_3 faza dönüşmüştür. Müllit faz ise, sodyum silikat elektrolitinden gelen katyonların ve ergimiş alümina arasındaki reaksiyonun bir sonucudur.



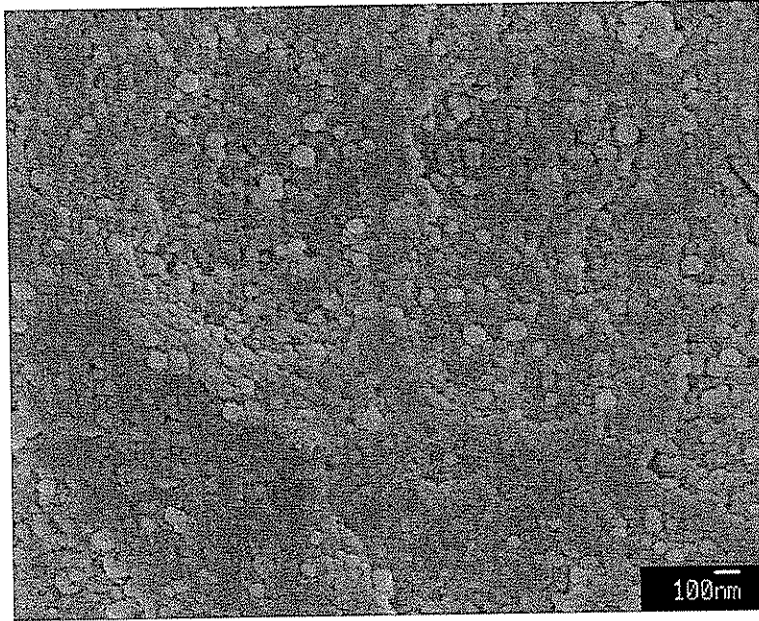
Şekil 5.61 Şekil 5.55'deki Nokta EDS SEM sonucu elementlerin dağılım grafiği



Şekil 5.62 6082 Al altlık üzerinde 250 dakika proses süresi sonucu üretilen Müllitçe zengin PEO kaplamanın nokta EDS analizi sonucu kaplama kalınlığı boyunca dağılımı [72]

5.3.1.2. Kaplama yoğunluk ve porozite tespiti

Alüminyum üzerinde üretilen müllitçe zengin PEO kaplamaların, yoğun bir tabaka, dış poröz ve kırılğan bir tabaka ve bunun altında bir kompakt tabakadan oluştuğu daha önceki bölümlerde de ifade edilmiştir. SEM mikrografları bunu kanıtlamak için kullanılmıştır. Yüzeyin FEGSEM mikrografları ise, 100 nm altı ölçekte yoğun porozite popülasyonunun varlığını kanıtlamak için kullanılmaktadır (Şekil 5.63). X-ışını difraksiyonu sonucu, Bölüm 4'te detaylı anlatılan bağıntılar sonucu ise kaplamalarının 15–45 nm değerlerinde kristalit boyuta sahip olduğu belirlenmiştir. Örnek olarak; Ek-10 ile verile 300 dak. proses süresine sahip kaplamada tane boyutu belirlenirken; FWHM değeri 0,189, 2θ değeri 38,462 ve λ ise 1,54059 olarak belirlenip, Scherrer denkleminde bu değerler göz önüne alınarak işlem yapılmıştır. İşlem sonucu tane boyutu ~ 40 nm olarak belirlenmiştir. 350 dakika proses süresine sahip kaplamada ise tane boyutu ~ 15 nm olarak belirlenmiştir.



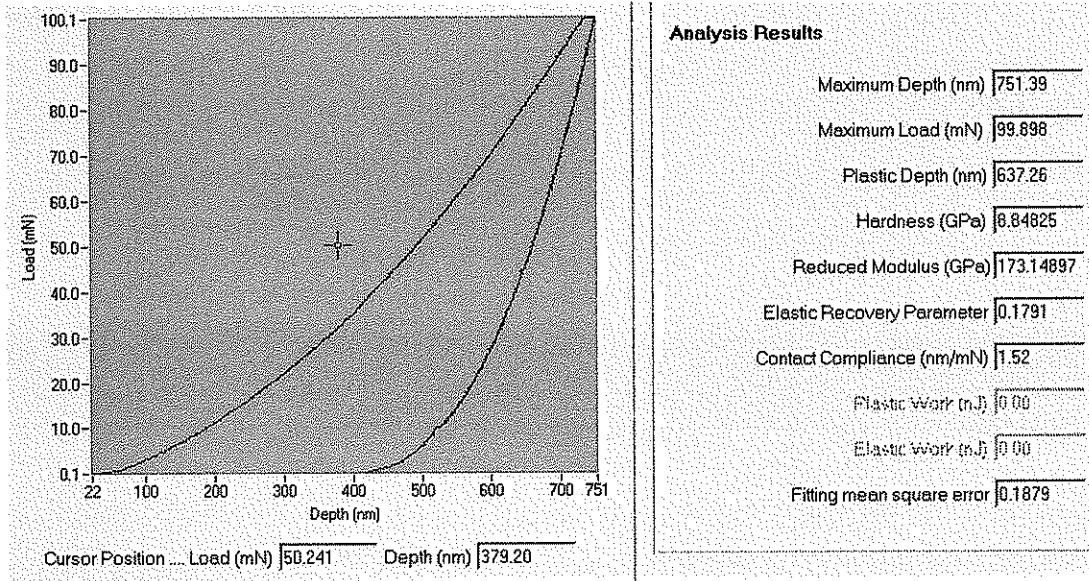
Şekil 5.63 300 dakika proses süresine sahip Müllitçe zengin PEO kaplamanın tipik bir FEGSEM görüntüsü. Yapıda birbirine bağlı ince ölçekli porozite ağı görülmektedir

Kaplamaların yoğunlukları Arşimet yer değiştirme prensibi kullanılarak ölçülmektedir. Kaplamanın iskelet yoğunluğu, $C_{11}F_{20}$ penetrasyon sıvısının, Arşimet yoğunluk ölçüm prensibine uygun kullanılması ile ölçülmüştür. Analiz sonucu, kaplamaların iskelet yoğunlukları $3,28 \pm 0,12$ gr/cm³ olarak, bulk yoğunluğu ise 2,36

$\pm 0,1 \text{ gr/cm}^3$ bulunmuştur. Bu kaplamalar $\%28 \pm 0,88$ porozite içermektedir. Müllitçe zengin PEO kaplamalarda silikat oranı müllit bazlı PEO kaplamalara göre daha yüksek olduğundan, ergime sıcaklığı daha düşük bir değerde olmaktadır. Bu da sinterleşme esnasında yüksek oranda silikattan dolayı oluşan camsı fazın daha yoğun olmasına ve bunun sonucu olarak da porozite azaltıcı bir etkide bulunmaktadır. Camsı faz hacmi arttırmakta ve yoğunluğu da azaltmaktadır [75].

5.3.2. Mekanik özellikler

Şekil 5.64'te, müllitçe zengin PEO kaplamanın tipik bir yük-derinlik eğrisi görülmektedir. Yükleme ve boşaltma eğrileri, indentasyon test metodunun doğasından kaynaklanan plastik deformasyona bağlı olarak lineer değildir. 100mN azami yük altında, maksimum kaplama penetrasyon derinliği, geliştirilmiş serlikten dolayı altlık malzemedan daha küçüktür. Müllitçe zengin PEO kaplamaların indentasyonu (şekil 5.64) boşaltım döngüsü esnasında elastik olarak geri kazanılmıştır ve maksimum derinliğin $\%55$ 'ine ulaşmıştır. Bu durum müllit seramiğin karakteristik özelliğidir [35, 76]. 100mN yük uygulanan indentler yüzeye, pürüz yüzeyden ~ 15 kat fazla penetre ederler. Bundan dolayı, pürüzlülük dağılımı, muhtemel doğru sertlik dağılımını yansıtmaktadır. Analiz sonuçlarından elektrolit B içinde depozitlenen kaplamaların ara kesitten sertliği fonksiyonel tabaka için ~ 8.5 GPa ve yüzey sertlik değeri ise $\sim 8,3$ GPa olarak belirlenmektedir. Bu durum, kaplamanın müllit, alümina ve amorf malzeme karışımından oluştuğunu doğrulamaktadır. Bu sertlik değeri alaşıma (sertlik ~ 1 GPa) önemli bir yüzey koruması sağlamakta ve konvansiyonel anodik aluminadan (4-6GPa) oldukça iyidir.



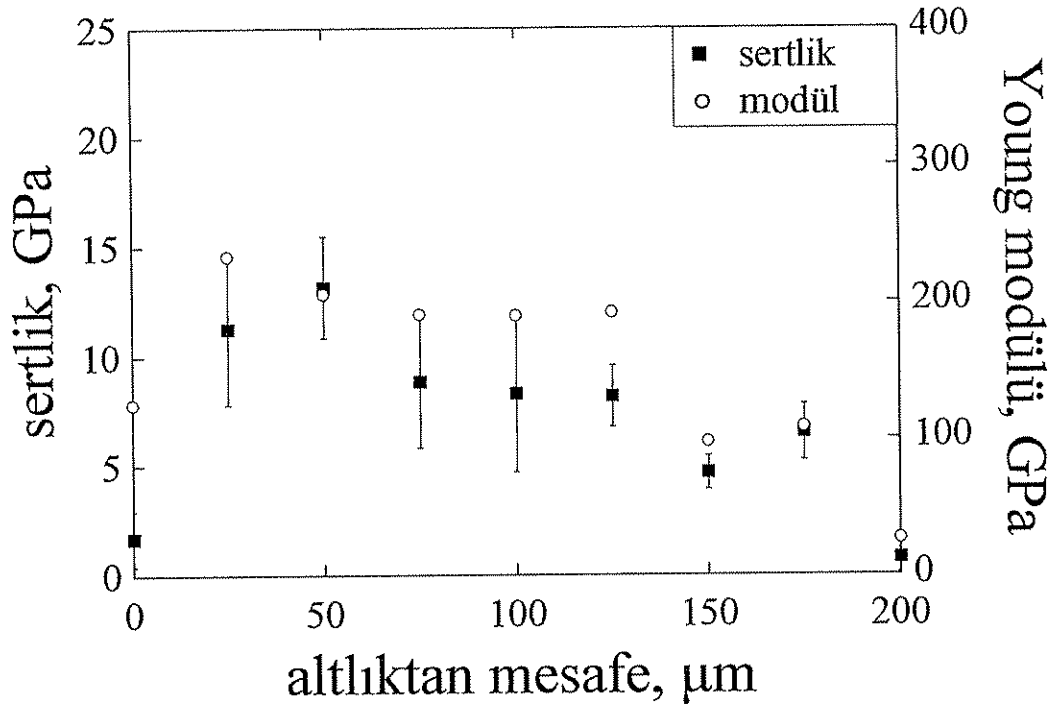
Şekil 5.64 Müllitçe zengin PEO kaplamaların tipik bir Nanoindentasyon Eğrisi

Müllitçe zengin PEO kaplamanın bölgesel Young modülü indentasyon esnasında ölçülmüş ve ortalama değer 168 ± 11 GPa olarak belirlenmiştir. Kaplama kalınlığı boyunca sertlik ve Young modülü dağılımı Şekil 5.65’de görülmektedir. Ölçülen sertlik ve modülün, kaplamanın fonksiyonel tabakasında maksimum bir değer sergilediği görülmektedir. Yüksek oranda porozitenin mevcut olduğu dış tabakada sertlik düşmektedir. Nanoindentasyon ile elde edilen ölçümler bölgeseldir ve bu sebepten ötürü hatalardan etkilenmektedir. Bir diğer unutulmaması gereken husus ise, bu ölçümler ağırlıklı olarak basma yüklemesi altında elde edilmiştir. Sonuçlardaki belirgin orandaki yayılım, indenter ile yüzey pürüzlülüğü arasındaki etkileşimden kaynaklanmaktadır. Bu çalışmada %10’dan daha az görülen dağılım, numune yüzeylerinin maksimum seviyede düzgün parlatılmasından kaynaklanmaktadır. Ek dağılımlar ise sertlikteki doğru varyasyonlarla ilişkilendirilmektedir. Kaplama kalınlığı boyunca bir faz profili söz konusu olduğundan, sertlik profilinin kaplama kalınlığı boyunca değişim gösterdiği beklenmektedir (bkz. Tablo 5.13).

Tablo 5.13 Farklı proses sürelerine sahip Müllitçe zengin PEO kaplamaların fonksiyonel tabakalarının sertlik değerleri

Proses zamanı (dak)	Sertlik (6082 Al üzerinde) (GPa)	İndirgenmiş modül (GPa)	Young modülü (GPa)
150	7.5 ± 0.4	127 ± 4.3	143 ± 4.9
200	7.6 ± 0.5	133 ± 5.6	160 ± 6.8
250	7.7 ± 0.3	141 ± 2.4	168 ± 3.1
300	8.5 ± 0.2	156 ± 3.8	171 ± 4.7
350	8.8 ± 0.2	160 ± 2.7	175 ± 3.4

Sertlik datasıyla birlikte, nanoindentasyon tekniğinin kararlılığı, kalınlık boyunca faz profilini yansıtacak yeterliliktedir. Bu durum "Karışım Kuralları" yaklaşımının, sistemin bölgesel Young modülünün belirlenmesinde benimsenmesini desteklemektedir. Burada faz oranı ve modül arasında direkt bir bağlantı olduğu görülmektedir.



Şekil 5.65 6082 Al altlıkta 300 dakika proses süresinde üretilen Müllitçe zengin PEO kaplamasının kalınlık boyunca sertlik ve Young modül profili

Kaplamaların Global modülü ise standart prosedüre uygun olarak dört noktalı eğme analizi sonucu ~ 42 GPa olarak belirlenmiştir. Son derece düşük Global modüle

sahip kaplamalarda ayrılma, dökülme davranışı gözlenmemekte, termal indüklenen gerilmeler ise minör seviyelere indirgenmektedir. Bu sonuçlar kaplamaları termal bariyer amaçlı kullanım için elverişli hale getirmektedir.

BÖLÜM 6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

6.1. Sonuçlar

6082 Al altlık metal kullanılarak üretilen müllit ve alumina esaslı PEO kaplamalarda, ince taneli α -Al₂O₃ ve γ -Al₂O₃ kristalin fazları, kaplama kalınlığı boyunca belli oranda değişim gösterir. α -Al₂O₃ ve γ -Al₂O₃ faz oranları alümina esaslı PEO kaplamada sırasıyla, %37±6 ve %41±6 oranındadır. Amorf faz oranı %22±5 olup, literatürde rapor edilen ~%60 orandan çok daha azdır. Bunun sebebi, literatürde amorf alumina malzeme varlığının ve X-ışını datasındaki oryantasyon etkisinin ihmal edilmesinden kaynaklanmaktadır. Müllit esaslı PEO kaplamalarda ise α -Al₂O₃ ve γ -Al₂O₃ kristalin fazların yanı sıra kaplamalarda müllit faz görülmüş, bu fazın dağılımı dengeli olup, kaplama kalınlığına bağlı olarak önemli bir değişim göstermemiştir. Müllit esaslı PEO kaplamalarda amorf malzeme oranı ~%30 oranındadır. Bu faz her bir boşaltımdan kaynaklı çok hızlı soğumanın sonucudur.

PEO kaplamalar oldukça yoğun yapıda olup, ince yüzey bağlantılı porozite ağına sahiptirler. Altlıktan ayrılmış kaplamalardan yapılan çalışmalar sonucu, boşaltım olaylarının kaplama yüzeyi boyunca mevcut olduğu belirlenmiştir. Bu durum yüzeydeki ergimiş oksidin erüpsiyonları ile ilgilidir. Bu durum ayrıca gözenek yapısı ve gözeneklerde boşaltımlar sayesinde oluşan büyüme mekanizması ile tutarlıdır.

Alumina bazlı PEO kaplamalarda ~ %20, müllit bazlı PEO kaplamalar ise ~ %30 porozite mevcuttur. Müllitçe zengin PEO kaplamalarda porozite ~ %28 olup, silikat oranı müllit bazlı PEO kaplamalara göre daha yüksek olduğundan, ergime sıcaklığı daha düşük bir değerde olmaktadır. Bu da sinterleme esnasında yüksek oranda silikattan dolayı oluşan camsı fazın daha yoğun olmasına ve bunun sonucu porozite azaltıcı bir etkide bulunmaktadır. Bu kaplamalarda camsı faz hacmi arttırmakta ve yoğunluğu da azaltmaktadır. Kapalı porozite alümina ve müllit bazlı PEO kaplamalarda minimum düzeyde bulunmakta, kaplamaların iskelet yoğunluğu teorik

yoğunluğundan belirleyici bir oranda fark göstermemektedir. Bu durum porozitenin yüzey bağlantılı olduğunu ispat etmektedir. PEO kaplamalarda mevcut tane boyutu mikron altı ölçeklidir. Alumina bazlı PEO kaplamalarda 40–65 nm iken, müllit bazlı PEO kaplamalarda kristalit boyut 30–65 nm ve müllitçe zengin PEO kaplamalarda kristalit boyut 15–45 nm aralığındadır. Kaplamalarda açık gözenek yapısı da mikro yapı fotoğrafları sonucu ispatlanmıştır. Bu durum PEO kaplamaların mekanik özelliklerini aşınma direncini olumlu şekilde etkilediği olarak yorumlanır. Özellikle yağlanmış ortamlarda, açık por yapısının yağlayıcıya olumlu yönde etkisi birçok aşınma türü için direnç sağlamaktadır. Açık porlar bir nevi yağ deposu görevi görmektedir.

İnce taneli kristalin alumina ve amorf alumina, boşaltımlar ile kaplama yüzeyinde yüksek soğuma hızı sonucu oluşmuştur. Yavaş ısıtma ve soğutma kaplamayı tavlama ve γ -Al₂O₃ kristalin malzemeyi α -Al₂O₃ faza dönüştürmektedir. Geri kalan kısmı ise sinterlemekte ve yoğunlaştırmaktadır.

PEO kaplamalarda uygulanan akım yoğunluğu kaplama kalınlığını doğru orantılı olarak etkilemektedir. Fakat yüksek akım yoğunluğu, kullanılan elektrolitik sıvının kullanım ömrünün azalmasına ve performansın düşüşüne sebep olmaktadır. Elektrolitik sıvı kısa sürede tükenmektedir. Kaplamaların kompozisyonsal özellikleri kullanılan altlık metale ve elektrolite bağlı olarak değişim sergilemiştir.

Derinlik hassasiyetli indentasyon tekniği ile kaplamaların sertliği ölçülmüştür. Sert malzemelerde oldukça rastlanan ve malzemenin mekanik özelliklerine olumsuz etkisi olan şişme hatası üretilen kaplamalarda görülmemiştir. Bu hatanın belirlenmesi için oldukça yüksek bir yük referans indent oluşturulacak şekilde kaplamalara tatbik edilmiştir. 100 mN Berkovitch indentleri için alumina bazlı PEO kaplamalarda fonksiyonel tabakanın sertlik değeri ~14,5 GPa, yüzeyden alınan sertlik ise ~14,2GPa değerindedir. Müllit kaplamalarda ise elektrolitteki Si oranı arttıkça kaplama sertliği düşmektedir. Sertlik oranı 100 mN için fonksiyonel tabakada ~ 11,5 GPa ve yüzeyden ise ~ 11,1 GPa değerindedir. Bu sonuç gözlemlenen mikro yapı ile birbirine tutarlıdır. Hem alümina hem de müllit bazlı PEO kaplamalarda, kaplama kalınlığı boyunca sertlikte birtakım değişimler görülmektedir. Analiz sonuçları,

Silisyumun kaplama dış yüzeyinde daha fazla miktarda olduğunu göstermektedir.

Kalınlık boyunca sertlikteki değişim kaplamanın faz profilini yansıtmaktadır. Kristalin ve amorf fazların dağılımı açıkça gözükmemektedir.

Nanoindentasyon sonucu elde edilen elastik modül alumina kaplamalarda ~ 213GPa ve müllit kaplamalarda ise ~170GPa değerindedir. Bu durum porozite oranı ve ölçülen faz oranları ile birbirine tutarlıdır. Kaplama kalınlığı boyunca ölçülen modül profili, kaplamanın faz profilini yansıtmakta ve bu da kaplama yapısını doğrulamaktadır.

Alumina kaplamaların Global modülü ~ 30GPa olup bu değer bölgesel elastik modülden oldukça düşüktür. Bu durum kaplama yapısındaki çatlaklardan kaynaklanmaktadır. Müllit kaplamalarda ise Global modül 40 GPa civarındadır. Her iki kaplamada mevcut olan düşük Global dirençlilik kaplamanın termal koruma amaçlı kullanımını uygun hale getirmektedir. Yüksek sertliğe sahip olan bu kaplamalar aynı zamanda düşük modüle sahiptirler. PEO kaplamaların Global modülleri lokal Young modüllerinden düşüktür, benzer bir durum plazma spreyleneş seramik kaplamalarda da görülmektedir ve mikro çatlakların gözlemlenen yoğunluğu ile ilişkilendirilir.

Düşük kaplama dirençliliği, yüksek sertlik ve açık por yapısının yağlayıcı absorbe etme kapasitesiyle birleştiğinde PEO kaplamalar aşınma direnci için iyi direnç gösterirler.

Düşük Global modül ise sıcaklık bağımlı tabaka halinde ayrılma davranışına karşı PEO kaplamaları dirençli kılmakta ve bu nedenle termal koruma için uygun hale getirmektedir. Alumina bazlı PEO kaplamaların termal dengesi 800°C kadar termogravimetrik analizler, DSC, faz karakterizasyonu ve modül ölçümleriyle ispat edilmiştir.

Alumina bazlı PEO kaplamalarda termal genişlemenin doğrusal katsayısı $8,09 \pm 0,04 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ olarak, müllit bazlı kaplamalarda ise $9,57 \pm 1,29 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ olarak

bulunmuştur. Bu değer altlık malzemenin yarı değerinden bile daha azdır. Alüminyum olan altlık malzemenin termal genişleme değeri $\sim 23 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ dir. Bu durum kaplama ile altlık arasında bir uyumsuzluk doğurmaktadır. Bu sonuç tek olarak ele alındığında birçok araştırmacı bu kaplamanın, termal olarak indüklenen gerilmelerin potansiyel olarak zarar verici etkilerinden dolayı termal koruma amaçlı kullanılmamasını tavsiye etmişlerdir. Bu çalışmada kaplamanın Global direngelik değeri de ölçülmüştür. Global modül değerinin bulk malzemeden daha düşük olduğu ispat edilmiştir. Bu durum, termal indüklenen gerilmelerin tolere edilebilen derecelere kadar düştüğünü göstermektedir. Sonuç $\sim 0,5 \text{ MPa/K}$ olarak bulunmuştur. Yani 100°K değerinde 50 MPa 'lık bir gerilim kaplamanın dökülmesine sebep olmaktadır.

Hem alümina PEO hem de müllit bazlı PEO kaplamalarda termal iletkenlik değerleri, küçük tane yapısı ve yüksek orandaki amorf malzeme içeriği sebebiyle düşüktür. Alumina bazlı PEO kaplamalarda $\sim 1,6 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ olarak termal iletkenlik tespit edilmiştir. Müllit bazlı PEO kaplamaların termal iletkenlik değeri parlatma işlemi öncesi $\sim 0,25 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ iken, parlatma işlemi sonrası ise $\sim 0,52 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ değerindedir. Parlatma sonrası kaplamanın oldukça poröz bölümünü oluşturan en dıştaki tabakanın $\sim 30\text{--}40\mu\text{m}$ kalınlığa sahip bölümü kaplamadan ayrılmaktadır. Porozitenin termal iletkenliğe katkısı göz önüne alınırsa, parlatılmış kaplamaların termal iletkenlik katsayısının daha yüksek olması doğal bir sonuç olarak yorumlanmaktadır. Kaplamalarda termal iletkenliğin kaplama kalınlığına bağlı olarak değişmediği gözlemlenmiştir. Müllit bazlı PEO kaplamalarda termal iletkenlik oldukça düşüktür. Bunun sebebi kaplamada bulunan amorf malzeme oranının daha yüksek oluşudur. Ayrıca kaplamadaki porozite de düşük termal iletkenliğe sebep olmaktadır. Fakat temel sebep amorf malzeme oranının yüksek oluşudur. Yüksek basınçlı ortamlar da bu kaplamaların kullanımı uygundur. Örneğin plazma spreyleneş zirkonya kaplamalar, gaz türbinlerinde termal bariyer kaplama olarak kullanılmakta, fakat gözenekler içindeki yüksek basınçlı gazın varlığı maalesef termal iletkenlik değerini arttırmaktadır. Düşük termal iletkenliğe porozite sebebiyle sahip olmayan kaplamalar, basınca karşı hassas değildirler. Mevcut doktora tezinde üretilen PEO kaplamalarda düşük termal iletkenlik tamamıyla porozite kaynaklı değildir. Bu sebepten dolayı uygun termal bariyer kaplamalar oluşturmaktadırlar.

PEO kaplamalar otomotiv ve havacılık endüstrileri uygulamaları için oldukça olumlu özellikler göstermektedirler. Sertlik ve aşınma dirençleri plazma spreyleneş kaplamalara ve EB-CVD kaplamalara kıyasla oldukça üstün olup, anotlanmış kaplamalara oranla ise avantajları oldukça fazladır. Bu karakteristikler PEO kaplamaların oluşum mekanizmasının bir parçasıdır. PEO kaplamalar yüksek sıcaklık, yüksek basınç ve kaplama oluşumu esnasında yüksek oranlarda soğumayı sürekli tecrübe etmektedirler. Bu durum PEO kaplamaların nano ölçekli bir mikro yapı beraberinde yoğun ve kristalin bir kaplama olmalarına imkân vermiştir.

Ayrıca üretilen tüm set kaplamalar, çok poröz bir malzeme ile kıyaslandığında uzun süreli yüksek sıcaklıklara maruz kalabilmektedirler. ~ 950°C üzerindeki sıcaklıkta, tane büyümesi veya devitrifikasyon prosesleri PEO kaplamaların iletkenliğini yükseltir. Fakat pratikte bu kaplamaların, altlık metalin ergimesinden, 0,4 Tm üzerindeki sıcaklıklarda kullanılmaması beklenir. Bu durumda alümina bazlı PEO kaplamaların pratikte kullanım sıcaklığı ~ 821°C dir. Bulk müllitin ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) doğası gereği termal iletkenliği oldukça düşüktür ($6 Wm^{-1} K^{-1}$). Müllit bazlı PEO kaplamalar ise ~ 900°C'e kadar iyi bir termal korumadırlar.

Termal denge, düşük termal iletkenlik, iyi adhezyon, düşük rezidüel gerilmeler ve davranışına karşı direnç, PEO kaplamaları termal koruma için oldukça elverişli kılmaktadır.

6.2. Öneriler

Bu çalışmada, termal bariyer amaçlı kaplama üretiminde PEO teknolojisi 6082 alüminyum alaşımli altlıklara farklı proses parametreleri kullanılarak uygulanmıştır. Bundan sonraki dönemde yapılacak çalışmalarda proses parametreleri farklı alaşımlara (Mg, Ti) uygun olarak geliştirilebilir. Günümüzde son derece önem kazanmış biomedikal ve implantasyon uygulamaları için PEO yöntem oldukça avantajlıdır. İleriki çalışmalar seçilen altlık metale göre uygun olarak hazırlanan yeni ve güncel bir elektrolitin, titizlikle belirlenen voltaj rejimiyle farklı bir çalışma konusu olabilir.

KAYNAKLAR

- [1] BUTYAGIN, P.I., RAMAZANOVA, J.M., KHOKHRYAKOV, Y.V., BUDNITSKAYA, Y.Y., MAMAEV, A., Industrial application of coatings formed by microarc oxidation, Euromat, Lausanne, 2003.
- [2] YEROKHIN, A.L., PILKINGTON, A., LEYLAND, A., MATTHEWS, A., Study of composite ceramic surface materials produced by Duplex PAPVD and PEO, Euromat, Lausanne, 2003.
- [3] YONG, HAN, SEONG-HYEON HONG, KEWEI XU, Synthesis of nanocrystalline titania films by micro-arc oxidation, Materials Letters, 56 [5], syf. 744-747, 2002.
- [4] YONG, HAN, SEONG-HYEON HONG, KEWEI XU, Structure and in vitro bioactivity of titania-based films by micro-arc oxidation, Surface and Coatings Technology, 168 [2-3], syf. 249-258, 2003.
- [5] SLUGINOV, N.P., J. Russ. Phys. Chem. Soc., 12 [1-2] syf.193, 1880.
- [6] MCNEILL, W., GRUSS, L.L., Anodic spark reaction processes and articles, US Patent 3,293,158, USA, 1966.
- [7] VAN, T.B., BROWN, S.D., WIRTZ, G.P., Mechanism of Anodic Spark Deposition, A.C.S. Bulletin, 56 [6], syf. 563-566, 1977.
- [8] SNEZHKO, L.A., TCHERNENKO, V.I., Elektron Obrabot. Materialov, 2 [25], 1983.
- [9] MARSH, P., Pioneers make light of magnesium's weaknesses, Financial Times, 2002
- [10] SHATROV, A.S., SAMSONOV, V.I., Forming ceramic coatings on metals and alloys, GB Patent 2 386 907, 2003
- [11] SHATROV, A.S., SAMSONOV, V.I., Process and device for forming ceramic coatings on metals and alloys, and coatings produced by this process. Patent WO 03/083181 A2, World Intellectual Property Organisation, 2003.

- [12] YEROKHIN, A.L., NIE, X., LEYLAND, A., MATTHEWS, A., Characterisation of oxide films produced by plasma electrolytic oxidation of a Ti-6Al-4V alloy, *Surface and Coatings Technology*, 130 [2-3], syf. 195-206, 2000.
- [13] PETERHOUSE, CURRAN, University of Cambridge, September 2005.
- [14] MINEY, P.G., COLAVITA, P.E., SCHIZA, M.V., PRIORE, R.J., HAIBACH, F.G., MYRICK, M. L., Growth and Characterization of a Porous Aluminium Oxide Film Formed on an Electrically Insulating Support, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 6 [10], syf. B42-B45, 2003.
- [15] ALCALA, G., SKELDON, P., THOMPSON, G.E., MANN, A.B., HABAZAKI, H., SHIMIZU, K., Mechanical properties of amorphous anodic alumina and tantalum films using nanoindentation, *Nanotechnology*, 13, syf. 451-455, 2002.
- [16] KELLER, F., HUNTER, M.S., ROBINSON, D.L., Structural Features of Oxide Coatings on Aluminum, *Journal of the electrochemical society*, 100 [9] syf. 411-419, 1953.
- [17] NAUGIL'NYKH K.A. VE N.A. ROJ, Electrical Discharges in Water (Electriccheskie Razrjady v vode), in Russian. 1971, Moscow: Nauka.
- [18] YEROKHIN, A.L., NIE, X., LEYLAND, A., MATTHEWS, A., DOWEY, S.J., Plasma electrolysis for surface engineering, *Surface and Coatings Technology*, 122 [2-3], syf. 73-93, 1999.
- [19] WENBIN XUE, ZHIWEI DENG, YONCHUN LAI, RUYI CHEN, Analysis of Phase Distribution for Ceramic Coatings Formed by Microarc Oxidation on Aluminum Alloy, *Journal of the American Ceramic Society*, 81 [5], syf. 1365-1368, 2005.
- [20] YANG GUANGLIANG, LÜ XIANYI, BAI YIZHEN, CUI HAIFENG, JIN ZENG SUN, The effects of current density on the phase composition and microstructure properties of micro-arc oxidation coating, *Journal of alloys and compounds*, 345 [1-2], syf. 196-200, 2002.
- [21] SUNDARARAJAN, G., RAMA KRISHNA, L., Mechanisms underlying the formation of thick alumina coatings through the MAO coating technology, *Surface and coatings technology*, 167 [2-3], syf. 269-277, 2003.
- [22] WENBIN XUE, CHAO WANG, YONGLIANG LI, ZHIWEI DENG, RUYI CHEN, TONGHE ZHANG, Effect of microarc discharge surface treatment on the tensile properties of Al-Cu-Mg alloy, *Materials letters*, 56 [5], syf. 737-743, 2002.

- [23] RAMA KRISHNA, L., SOMARAJU, K.R.C., SUNDARARAJAN, G., The tribological performance of ultra-hard ceramic composite coatings obtained through microarc oxidation, *Surface and coatings technology*, 163-164, syf. 484-490, 2003.
- [24] NIE, X., LEYLAND A., SONG, H.W., YEROKHIN, A.L., DOWEY, S.J., MATTHEWS, A., Thickness effects on the mechanical properties of micro-arc discharge oxide coatings on aluminium alloys, *Surface and coatings technology*, 116-119, syf. 1055-1060, 1999.
- [25] TONGBO WEI, FENGYUAN YAN, JUN TIAN, Characterization and wear- and corrosion-resistance of microarc oxidation ceramic coatings on aluminum alloy, *Journal of alloys and compounds*, 389, syf. 169-176, 2005.
- [26] XIN SHI-GANG, SONG LI-XIN, ZHAO RONG-GEN, HU XING-FANG, Composition and thermal properties of the coating containing mullite and alumina, *Materials chemistry and physics*, 97, syf. 132-136, 2006.
- [27] XUETONG SUN, ZHAOHUA JIANG, SHIGANG XIN, ZHONGPING YAO, Composition and mechanical properties of hard ceramic coating containing α -Al₂O₃ produced by microarc oxidation on Ti-6Al-4V alloy, *Thin solid films*, 471 [1-2], syf. 194-199, 2005.
- [28] JUN TIAN, ZHUANGZI LUO, SHANGKUI QI, XIAOJUN SUN, Structure and antiwear behavior of micro-arc oxidized coatings on aluminum alloy, *Surface and coatings technology*, 154 [1], syf. 1-7, 2002.
- [29] CURRAN, Kişisel Sohbet, Department of Materials Science and Metallurgy, University of Cambridge, 2006
- [30] 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, *Surface and coatings technology*, 149 [2-3], syf. 245-251, 2002.
- [31] GNEDENKOV, S.V., KHRISANFOVA, O.A., ZAVIDNAYA, A.G., SINEBRUKHOV, S.L., GORDIENKO, P.S., IWATSUBO, S., MATSUI, A., Composition and adhesion of protective coatings on aluminum, *Surface and coatings technology*, 145 [1-3], syf. 146-151, 2001.
- [32] VOEVODIN, A.A., YEROKHIN, A.L., LYUBIMOV, V.V., DONLEY, M.S., ZABINSKI, J.S., Characterization of wear protective Al-Si-O coatings formed on Al-based alloys by micro-arc discharge treatment, *Surface and coatings technology*, Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films, San Diego, USA, 86-87 [2] syf. 516-521, 1996.

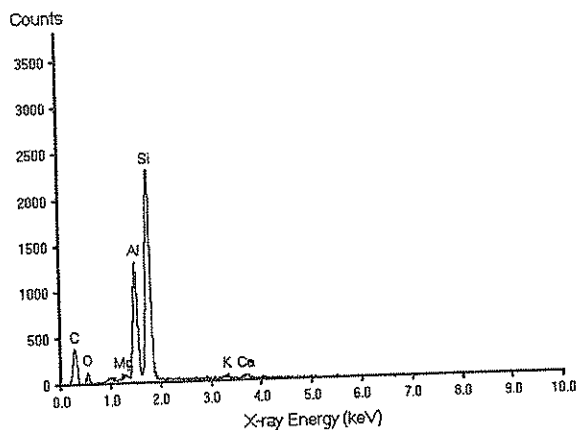
- [33] OLIVER, W.C., PHARR, G.M., An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, *Journal of materials research*, 7 [6], syf. 1564–1583, 1992.
- [34] SEIFEN, S., LITOVSKY, E., KLEIMAN, J.I., HEIMANN R.B., Thermal resistance and apparent thermal conductivity of thin plasma-sprayed mullite coatings, *Surface and coatings technology*, 200 [11], syf. 3404–3410, 2006.
- [35] ZHENQIANG WU, YUAN XIA, GUANG LI, FANGTAO XU, Structure and mechanical properties of ceramic coatings fabricated by plasma electrolytic oxidation on aluminized steel, *Applied surface science*, 253 [20], syf. 8398–8403, 2007.
- [36] SCHNEIDER, H., OKADA, K., PASK, J.A., *Mullite and Mullite Ceramics*, Wiley & Sons, New York USA, 1994.
- [37] <http://www.istanbul.edu.tr/eng/metalurji/sem.htm>
- [38] CABER P.J., Interferometric profiler for rough surfaces, *Applied optics*, 32 [19], syf. 3438–3441, 1993.
- [39] KINO, G.S., CHIM, S.C., Mirau correlation microscope, *Applied optics*, 29 [26], syf. 3775–3783, 1990.
- [40] BAYER, G.W., Interferometer as detector, *Optics Communications*, 281 [5], syf 1140–1144, 2008.
- [41] CURRAN, J.A., CLYNE, T.W., Porosity in plasma electrolytic oxide coatings, *Acta materialia*, 54 [7], syf. 1985–1993, 2006.
- [42] www.eserc.stonybrook.edu/ProjectJava/Bragg/
- [43] hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/quantum/bragg.html
- [44] scienceworld.wolfram.com/physics/BraggsLaw.html
- [45] BARRETT, C.S., GILFRICH, J.V., HUANG, T.C., JENKINS, R., *Advances in X-Ray Analysis*, 33, syf. 295, 1990
- [46] Liddell, K., γ -Al₂O₃, in JCPDS-International Centre for Diffraction Data. 1996. PCPDFWIN dosya numarası; 50–0741
- [47] LANGFORD, J.I., WILSON, A.J.C., Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size. *Journal of Applied Crystallography*, 11 syf. 102–113, 1978.
- [48] SKOOG, D.A., HOLLER, F.J., NIEMAN, T.A., *Principles of Instrumental Analysis*, 5th edition, Saunders College Publishing.

- [49] GNEDENKOV, S.V., KHRISANFOVA, O.A., ZAVIDNAYA, A.G., SINEBRUKHOV, S.L., KOVRYANOV, A.N., SCOROBOGATOVA, T.M., GORDIENKO, P.S., Production of hard and heat-resistant coatings on aluminium using a plasma micro-discharge, *Surface and coatings technology*, 123 [1], syf. 24–28, 2000.
- [50] 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, *Surface and coatings technology, International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films No30, San Diego USA*, 177-178, syf. 779-783, 2004.
- [51] YEROKHIN, A.L., SNIZHKO, L.O., GUREVINA, N.L., LEYLAND, A., PILKINGTON, A., MATTHEWS, A., Discharge characterization in plasma electrolytic oxidation of aluminium, *Journal of physics. D, Applied physics*, 36 [17], syf. 2110–2120, 2003.
- [52] SWANSON, H.E., TATGE, E., *Standard X-Ray Diffraction Powder Patterns, National Bureau of Standards (USA)*, 1 [11], syf. 539, 1953.
- [53] YEROKHIN, A.L., LYUBIMOV, V.V., ASHITKOV, R.V., Phase formation in ceramic coatings during plasma electrolytic oxidation of aluminium alloys, *Ceramics international*, 24 [1], syf. 1–6, 1998.
- [54] PENNIG U., *Report of Phase Composition and Elasticity of Plasma Electrolytic Oxide Coatings on Aluminium, University of Gottingen*, 2004
- [55] YEROKHIN, A.L., VOEVODIN, A.A., LYUBIMOV, V.V., ZABINSKI, J., DONLEY, M., Plasma electrolytic fabrication of oxide ceramic surface layers for tribotechnical purposes on aluminium alloys, *Surface and coatings technology*, 110 [3], syf. 140–146, 1998.
- [56] MACKENZIE, J.K., *The Elastic Constants of a Solid containing Spherical Holes, Proceedings of the Physical Society*, B63, syf. 2–11, 1950.
- [57] MCCOLM, I.J., *Ceramic Hardness, Plenum Press, New York*, 1990.
- [58] SKELDON, P., WANG, H.W., THOMPSON, G.E., Formation and characterization of self-lubricating MoS₂ precursor films on anodized aluminium, *Wear*, 206 [1-2], syf. 187–196, 1997.
- [59] PHARR, G.M, Measurement of mechanical properties by ultra-low load indentation, *Engineering Foundation Conference, Il Ciocco, ITALY*, 253 [1–2], syf. 151–159, 1998.
- [60] BRADY, G., CLAUSER, H., *Materials Handbook. 11th ed., McGraw Hill, New York*, 1971.

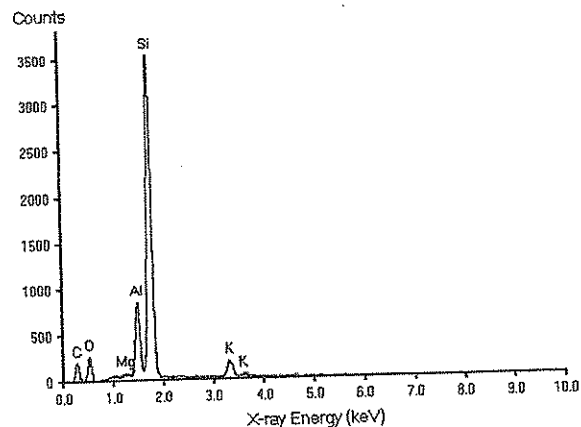
- [61] KENNARD, F.L., BRADT, R.C., STUBICAN, V.S., Mechanical properties of the directionally solidified MgO-MgAl₂O₄ eutectic. *Journal of the American Ceramic Society*, 59[3], syf. 160–163, 1976.
- [62] LUO, J., STEVENS, R., Porosity-dependence of elastic moduli and hardness of 3YTZP ceramics, *Ceramics International*, 25, syf. 281–286, 1999.
- [63] GREEN D.J., *An Introduction to the Mechanical Properties of Ceramics*, 1st ed. Cambridge Solid State Science Series, Cambridge University Press, 1998.
- [64] GALLAS, M.R., Piermarini, G.J., Bulk modulus and Young's modulus of nanocrystalline γ -alumina, *Journal of the American Ceramic Society*, 77, syf. 2917–2920, 1994.
- [65] KOLLENBERG, W., MARGALIT, J., Thermal Expansion of ALON and γ -Al₂O₃, *Journal of Materials Science Letters*, 11 [14], syf. 991–993, 1992.
- [66] COLLISHAW, P.G., EVANS, J.R.G., An assessment of expressions for the apparent thermal conductivity of cellular materials, *Journal of materials science*, 29 [2], syf. 486–498, 1994.
- [67] BOLZ, R.E., TUNE, G.L., *CRC Handbook of Tables for Applied Engineering Science*, Cleveland, USA, CRC Press, 1973.
- [68] KALKANCI, H., CURRAN, J.A., KURNAZ, C., “The effect of substrate and process parameters on the growth rate of mullite-rich plasma electrolytic oxide coatings”, 21st International Conference on Surface Modification Technologies, SMT21,T25AP-PEO#2-6,p44, Paris, 2007.
- [69] CURRAN, J.A., KALKANCI, H., MAGUROVA, Y., CLYNE, T.W., “Mullite-rich plasma electrolytic oxide coatings for thermal barrier applications”, *Surface and Coatings Technology*, Volume 201, Issue 21, syf. 8683-8687, 2007.
- [70] KALKANCI, H., CURRAN, J.A., CLYNE, T.W., *EUROMAT*, Prague, Czech Republic, D64-2081, Eylül 5–8, 2005.
- [71] KALKANCI, H., KURNAZ, C., CURRAN, J.A., The Effect of Electrolyte and Process Parameters on the Growth Rate and Mechanical Properties of Mullite-rich Plasma Electrolytic Oxide Coatings, *Surface Modification Technologies XXI*, syf. 329-337, 2008.
- [72] KALKANCI, H., KURNAZ, “The effect of process parameters on mullite based plasma electrolytic oxide coatings”, *Surface and Coatings Technology*, 203, syf. 15-22, 2008.

- [73] KALKANCI, H., CURRAN, J.A., CLYNE, T.W., "Mullite-Rich PEO Coatings for Thermal Barrier Applications", Gordon Laboratory Seminar Series, University of Cambridge, UK, 6 Temmuz 2006.
- [74] KALKANCI, H., CURRAN, J.A., CLYNE, T.W., Processing & Properties of PEO Coatings, Gordon Laboratory Seminar Series, University of Cambridge, UK, 25 Kasım 2005.
- [75] RASHED, ADNAN ISLAM, Y.C. CHAN, MD. FAKHRUL ISLAM, Materials Science and Engineering. B 106, syf.132–140, 2004.
- [76] GUOHUA LV, WEICHAO GU, HUAN CHEN, WENRAN FENG, M. LATIF KHOSA, Li Li, ERWU NIU, GULING ZHANG, SI-ZE YANG, Characteristic of ceramic coatings on aluminum by plasma electrolytic oxidation in silicate and phosphate electrolyte, Applied Surface Science, 253 [5], syf. 2947–2952, 2006.

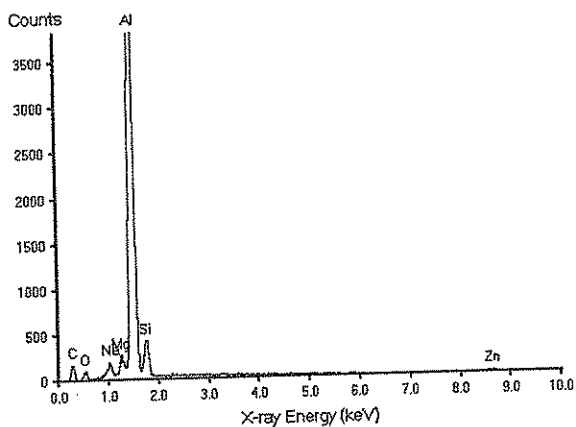
18 July 2005 Ek-1.a



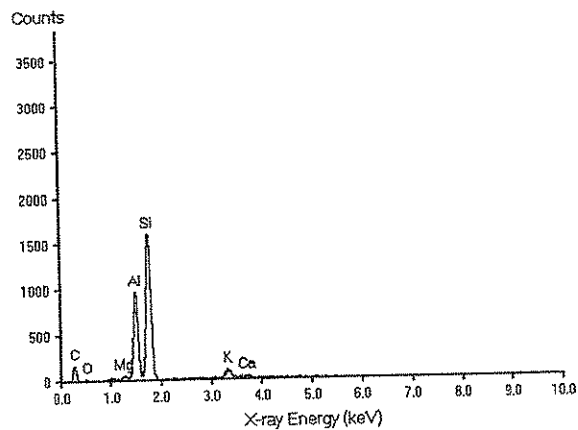
1.jpg



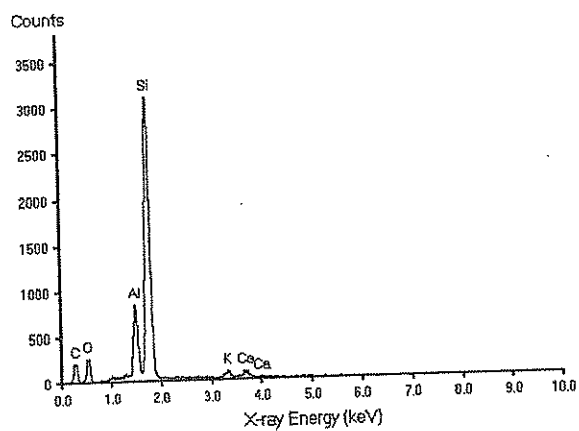
2.jpg



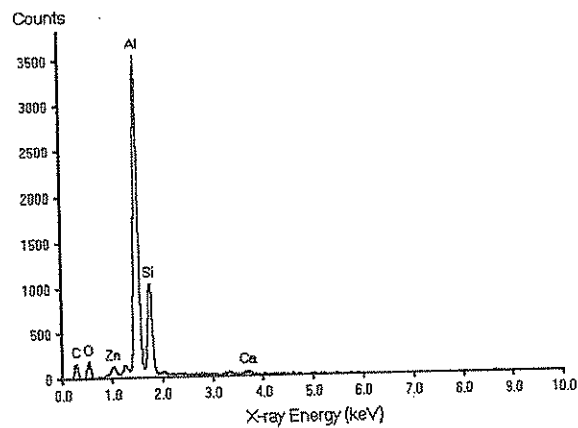
3.jpg



4.jpg

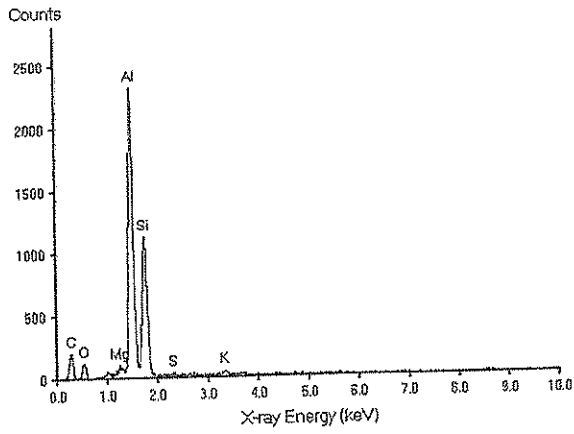


5.jpg

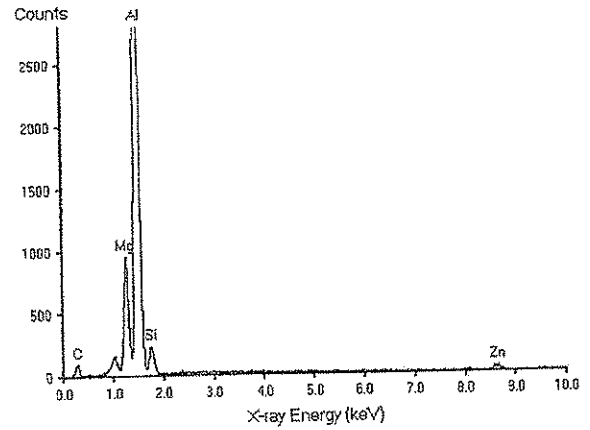


6.jpg

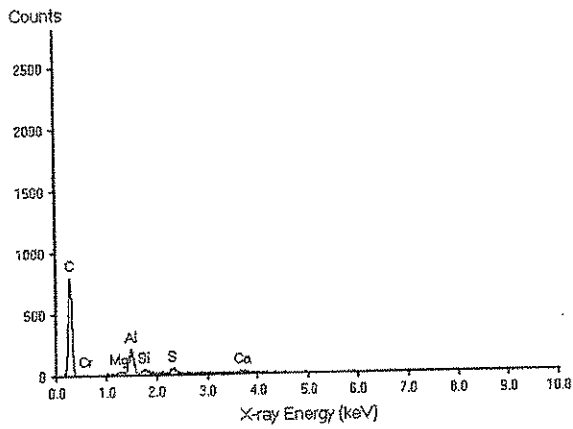
18 July 2005 Ek-1.b



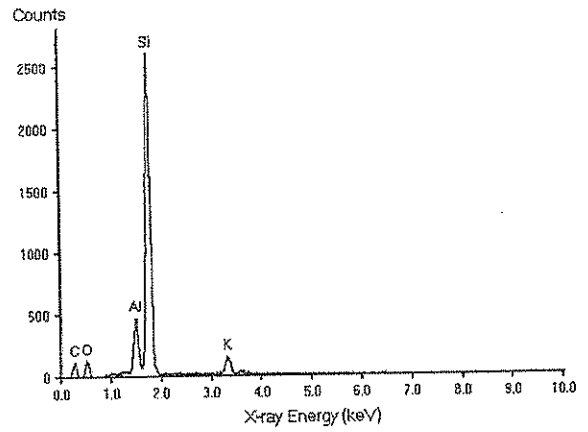
7.jpg



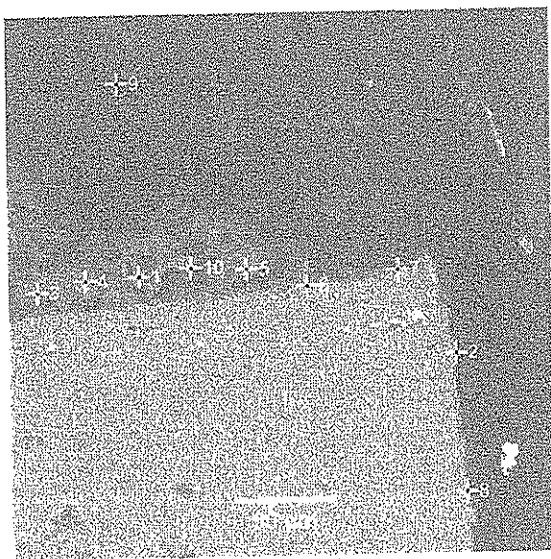
8.jpg



9.jpg

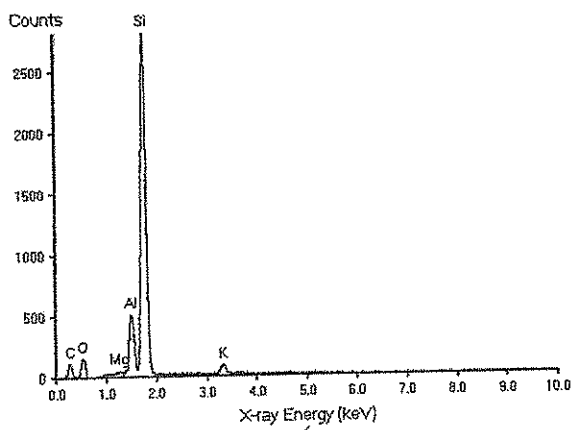


10.jpg

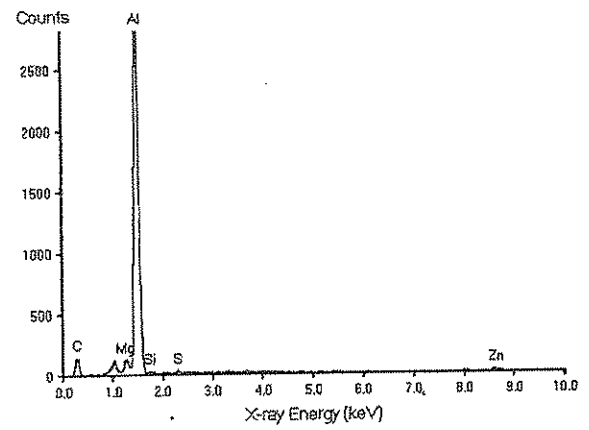


jpg

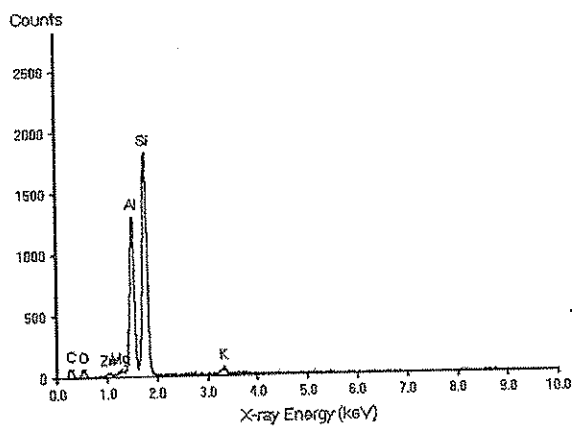
18 July 2005 Ek-1.c



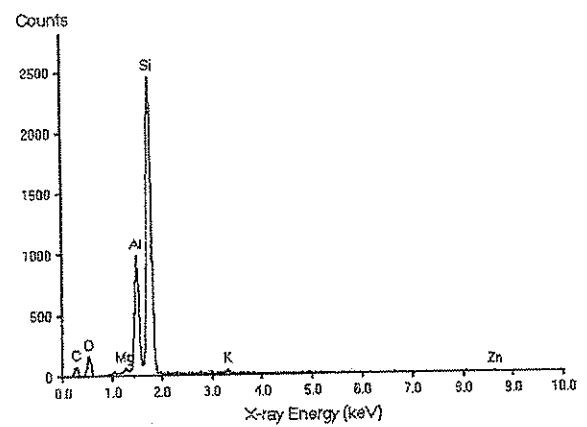
1.jpg



2.jpg

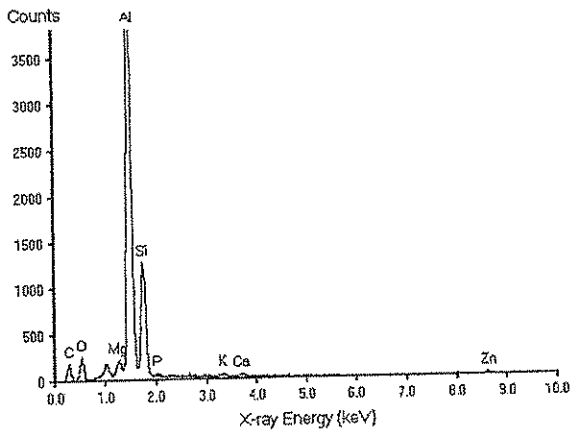


3.jpg

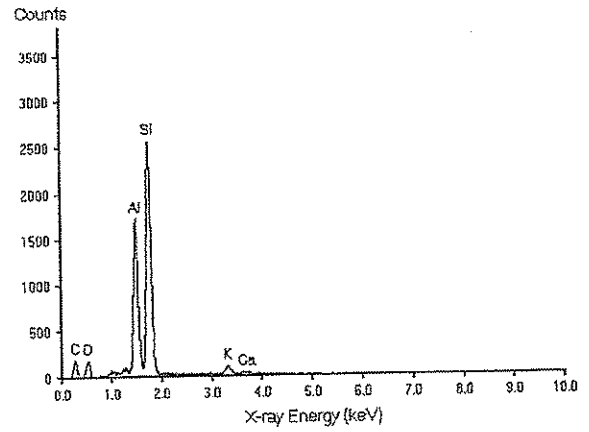


4.jpg

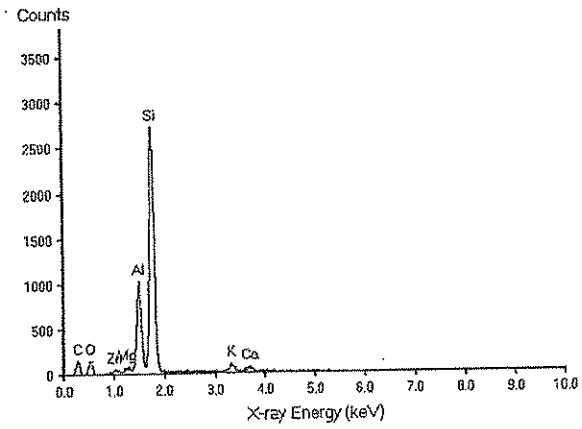
18 July 2005 Ek-1.d



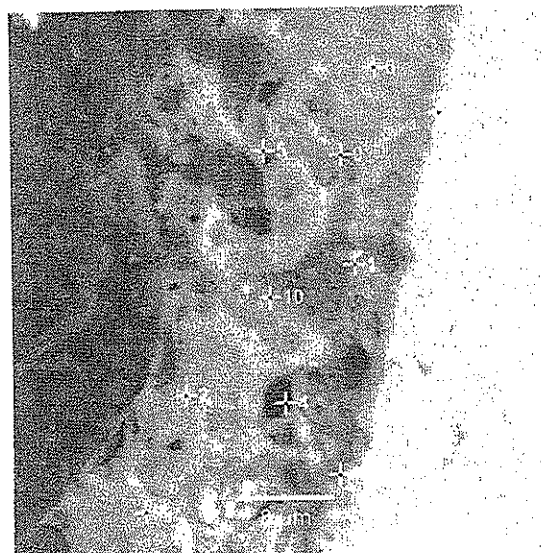
7.jpg



8.jpg

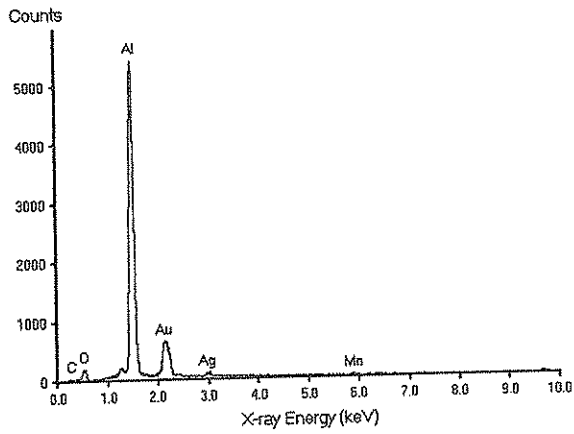


9.jpg

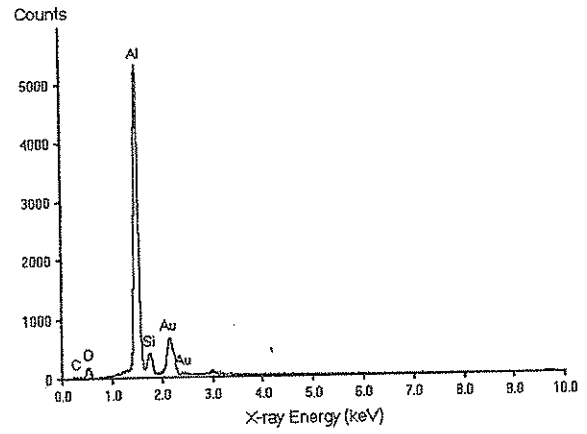


jpg

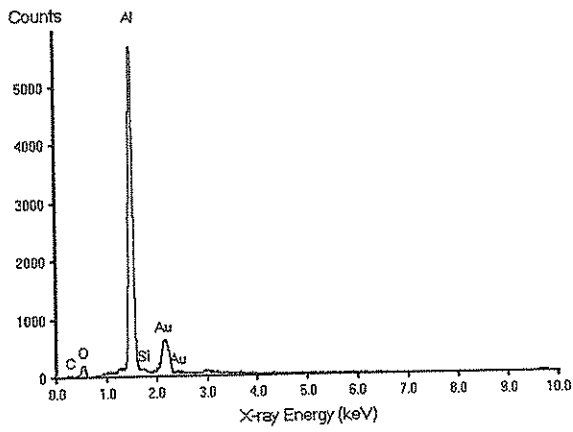
18 July 2005 Ek-2.a



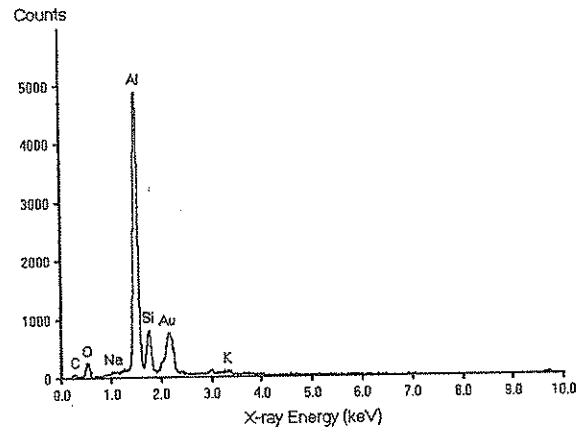
1.jpg



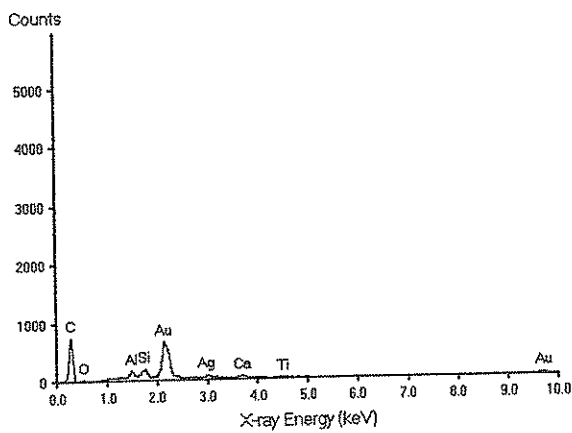
2.jpg



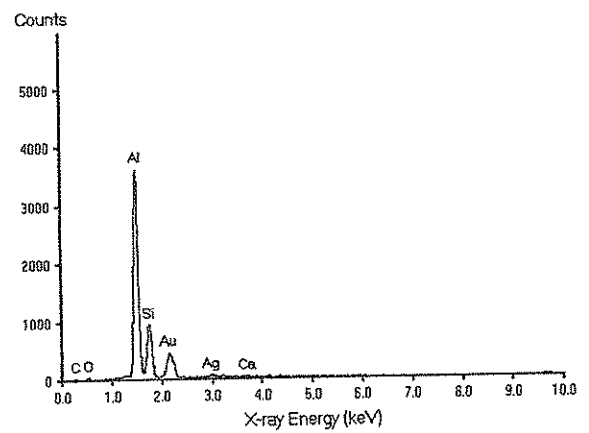
3.jpg



4.jpg

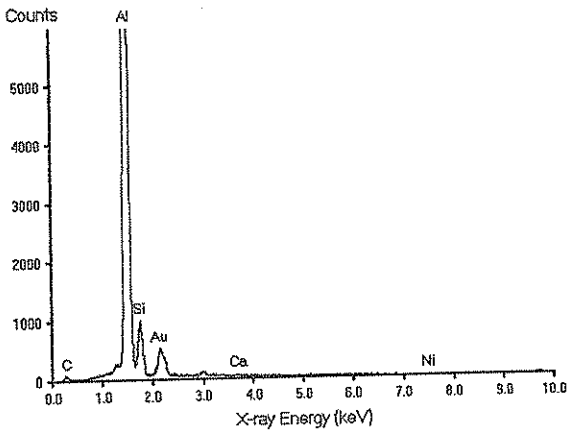


5.jpg

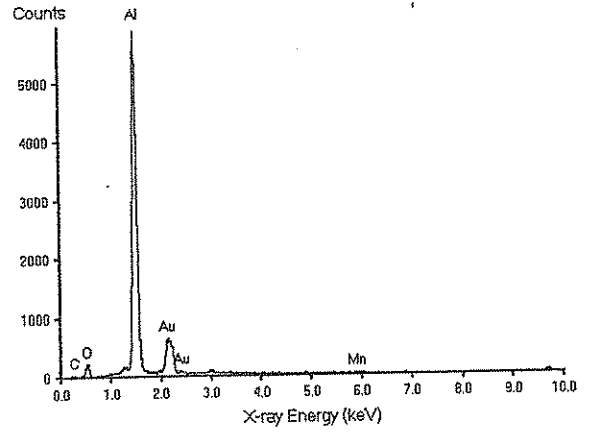


6.jpg

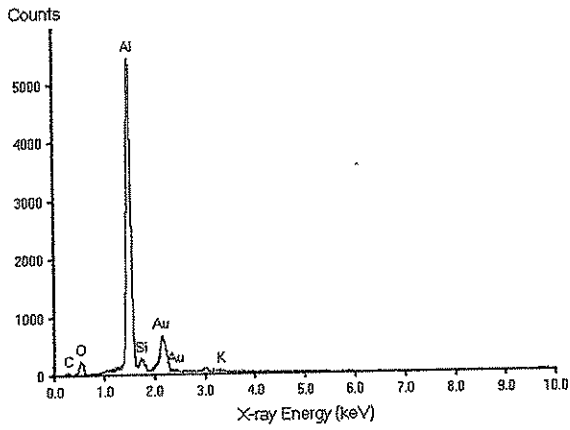
18 July 2005 Ek-2.b



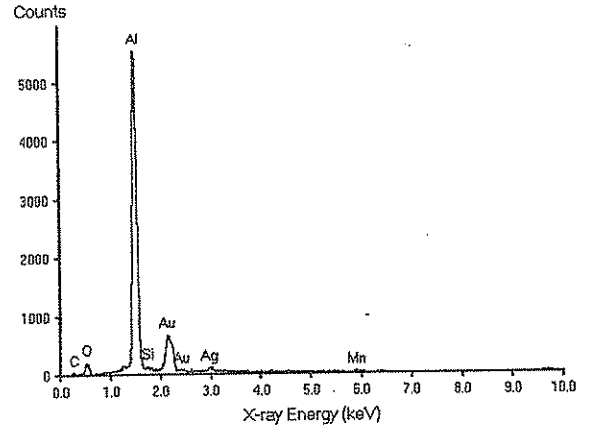
7.jpg



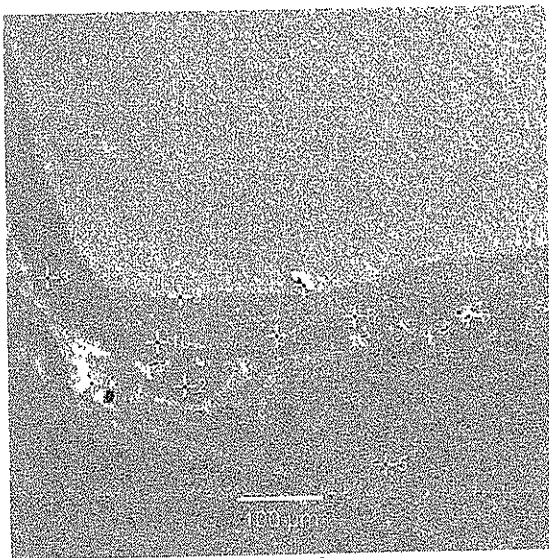
8.jpg



9.jpg

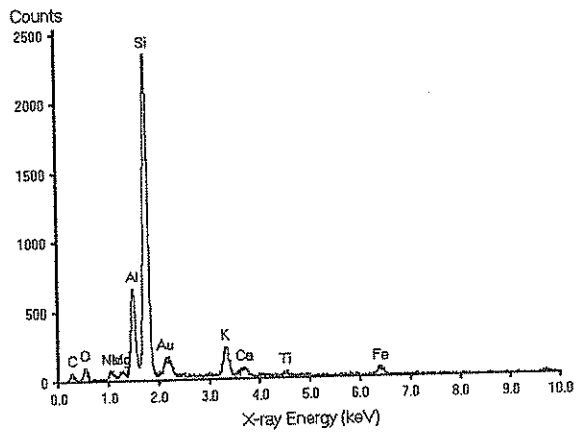


10.jpg

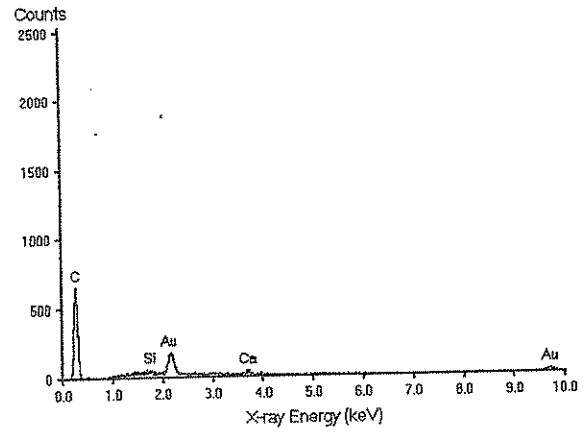


jpg

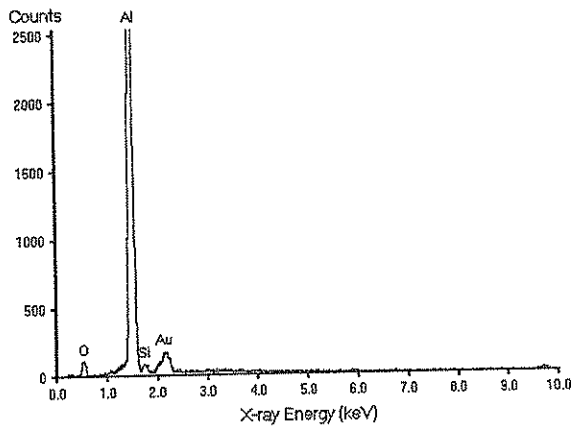
18 July 2005 Ek-3.a



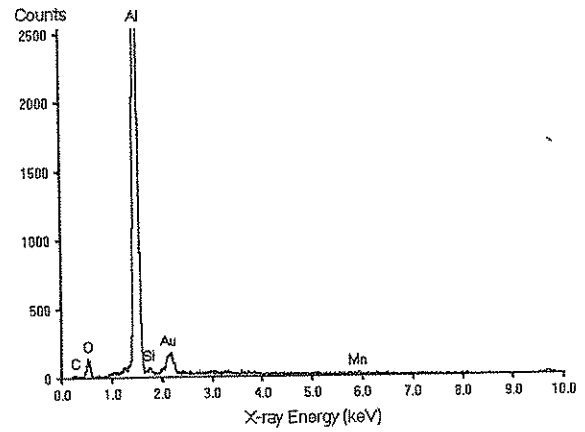
1.jpg



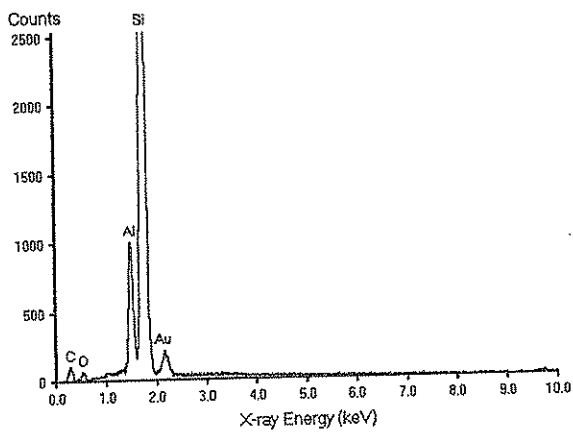
2.jpg



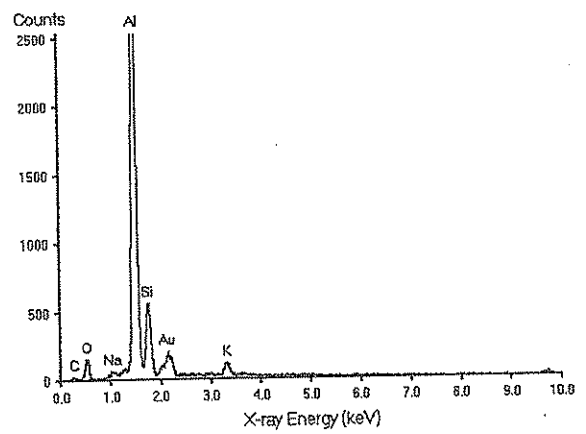
3.jpg



4.jpg

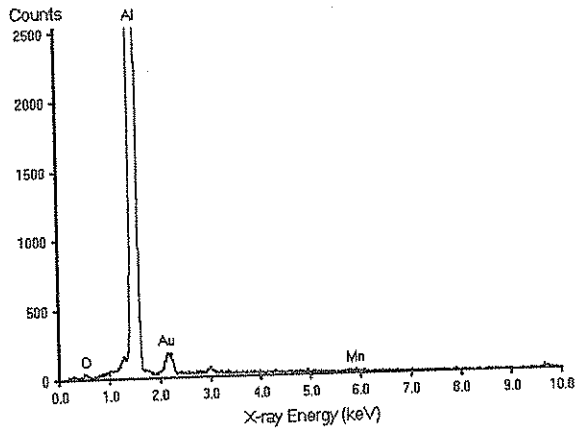


5.jpg

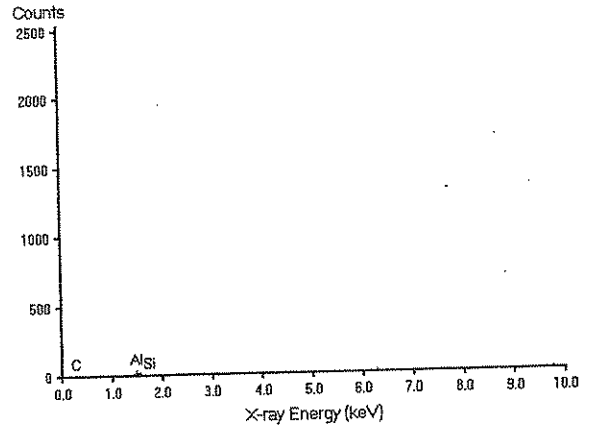


6.jpg

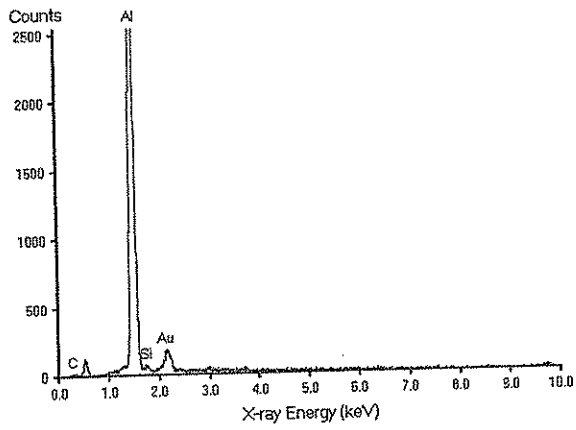
18 July 2005 Ek-3.b



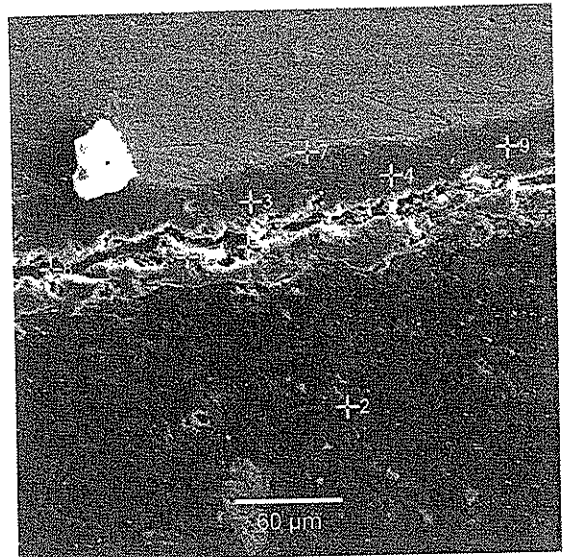
7.jpg



8.jpg

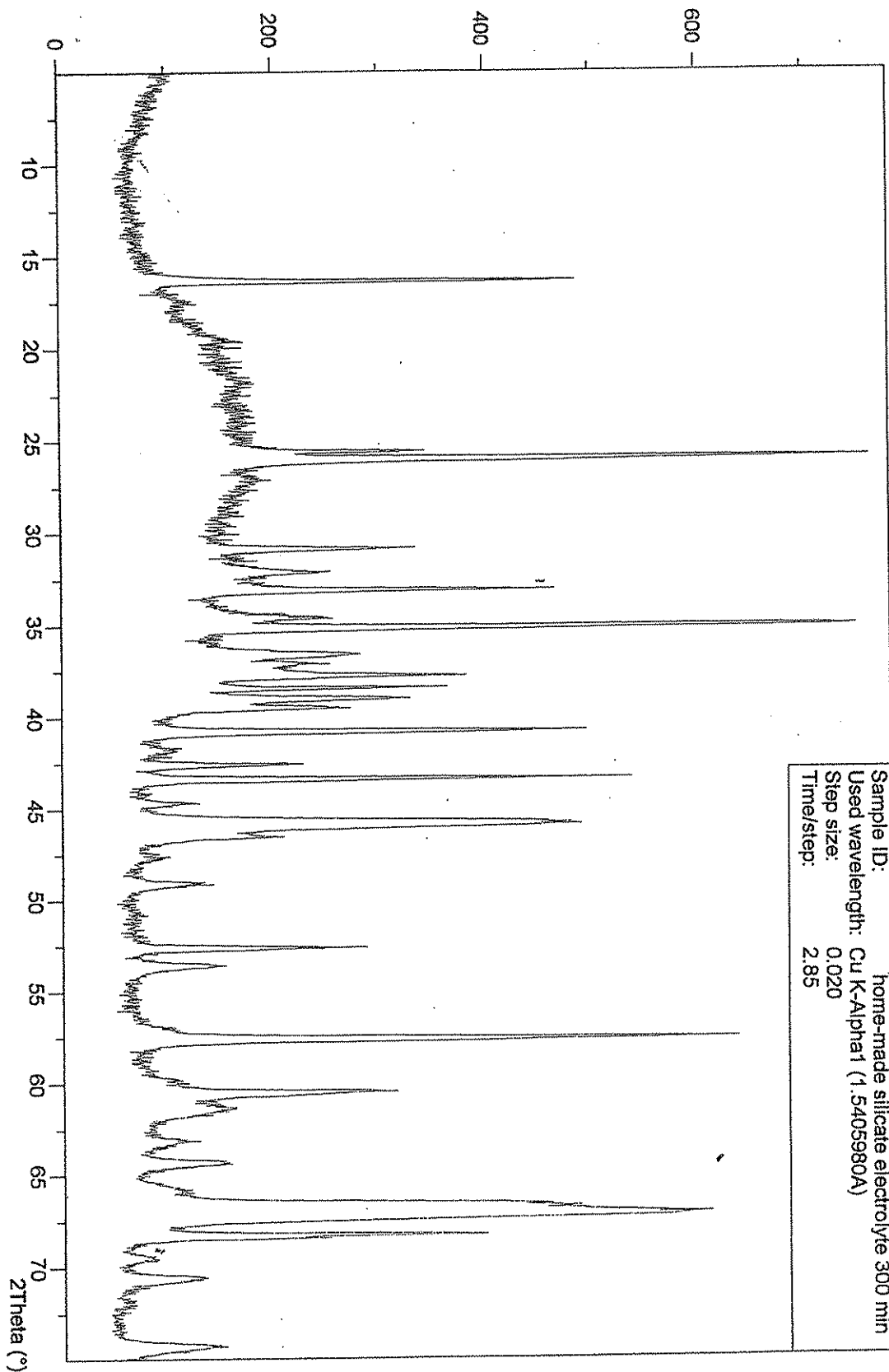


Ek3se3.1.009.jpg



jpg

Intensity (cps)



Name and formula

Reference code: 01-079-1275

Mineral name: Mullite, syn
 Common name: Aluminium silicon oxide
 ICSD name: Aluminum Silicon Oxide

Empirical formula: $Al_{4.8}O_{9.6}Si_{1.2}$
 Chemical formula: $Al_2 (Al_{2.8}Si_{1.2}) O_{9.6}$

Crystallographic parameters

Crystal system: Orthorhombic
 Space group: Pbam
 Space group number: 55

a (Å): 7.5880
 b (Å): 7.6880
 c (Å): 2.8895
 Alpha (°): 90.0000
 Beta (°): 90.0000
 Gamma (°): 90.0000

Calculated density (g/cm³): 3.12
 Volume of cell (10⁶ pm³): 168.56
 Z: 1.00

RIR: 0.75

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic
 Mineral
 Corrosion
 ICSD Pattern
 Quality: Calculated (C)

Comments

Additional pattern: See PDF 00-015-0776.
 ICSD collection code: 066263
 Test from ICSD: Calc. density unusual but tolerable.

References

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)*
 Structure: Angel, R.J., McMullan, R.K., Prewitt, C.T., *Am. Mineral.*, **76**, 332, (1991)

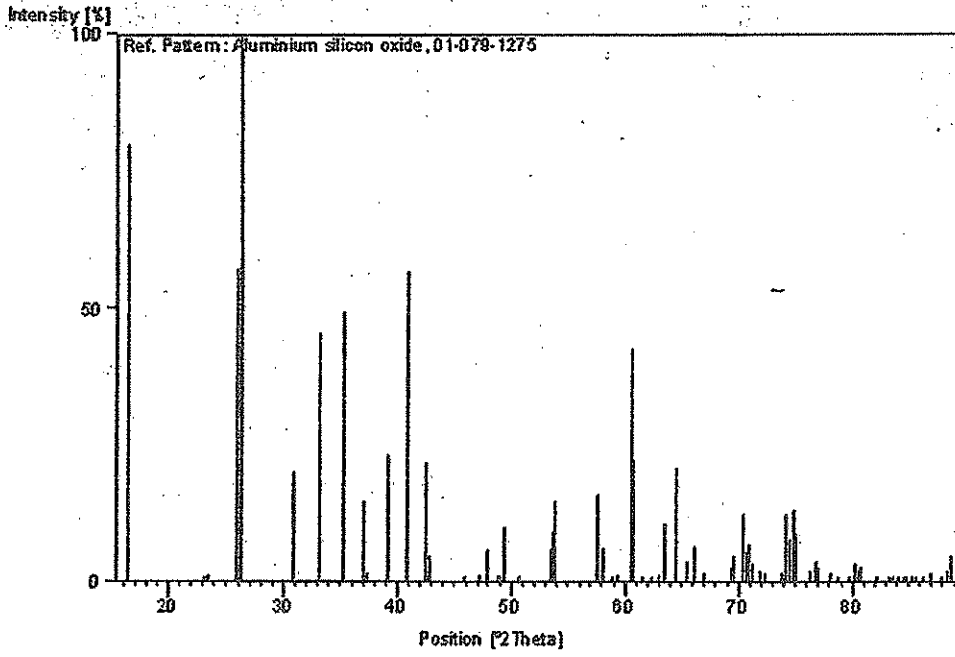
Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	1	1	0	5.40053	16.401	79.8
2	0	2	0	3.84400	23.120	0.1
3	2	0	0	3.79400	23.429	1.4

4	1	2	0	3.42909	25.963	57.3
5	2	1	0	3.40226	26.171	100.0
6	0	0	1	2.88950	30.922	20.0
7	2	2	0	2.70027	33.150	45.3
8	1	1	1	2.54775	35.197	49.1
9	1	3	0	2.42794	36.995	14.8
10	3	1	0	2.40264	37.399	1.6
11	2	0	1	2.29874	39.157	23.3
12	1	2	1	2.20963	40.805	56.7
13	2	1	1	2.20240	40.945	33.8
14	2	3	0	2.12362	42.536	21.9
15	3	2	0	2.11295	42.761	4.7
16	2	2	1	1.97289	45.964	0.7
17	0	4	0	1.92200	47.254	1.4
18	4	0	0	1.89700	47.915	6.1
19	1	4	0	1.86316	48.842	1.4
20	1	3	1	1.85884	48.963	1.0
21	3	1	1	1.84742	49.286	10.1
22	4	1	0	1.84176	49.447	6.4
23	3	3	0	1.80018	50.669	1.0
24	2	4	0	1.71455	53.394	6.0
25	2	3	1	1.71118	53.508	3.8
26	3	2	1	1.70559	53.697	9.4
27	4	2	0	1.70113	53.849	14.8
28	0	4	1	1.60031	57.546	15.7
29	4	0	1	1.58579	58.123	6.1
30	1	4	1	1.56586	58.936	1.2
31	4	1	1	1.55309	59.469	1.1
32	3	3	1	1.52792	60.550	42.5
33	4	3	0	1.52471	60.691	22.5
34	1	5	0	1.50697	61.482	0.8
35	5	1	0	1.48887	62.312	0.5
36	2	4	1	1.47451	62.988	1.5
37	4	2	1	1.46595	63.399	10.6
38	0	0	2	1.44475	64.440	20.7
39	2	5	0	1.42502	65.443	3.9
40	5	2	0	1.41157	66.146	6.6
41	1	1	2	1.39567	66.998	1.7
42	0	2	2	1.35236	69.444	2.5
43	2	0	2	1.35013	69.575	4.8
44	1	5	1	1.33617	70.409	12.5
45	1	2	2	1.33140	70.699	5.6
46	2	1	2	1.32982	70.796	6.8
47	5	1	1	1.32350	71.185	3.6
48	3	5	0	1.31388	71.787	2.1
49	5	3	0	1.30581	72.300	1.5
50	0	6	0	1.28133	73.908	1.7
51	2	5	1	1.27805	74.129	12.5
52	2	2	2	1.27388	74.413	8.0
53	5	2	1	1.26832	74.795	13.0
54	6	0	0	1.26467	75.048	8.9
55	6	1	0	1.24790	76.235	2.0
56	1	3	2	1.24156	76.695	3.7
57	3	1	2	1.23814	76.946	2.8
58	4	4	1	1.22319	78.063	1.7
59	2	6	0	1.21397	78.770	0.4
60	6	2	0	1.20132	79.764	0.9
61	2	3	2	1.19452	80.311	3.2
62	5	4	0	1.19107	80.591	2.0
63	5	3	1	1.18994	80.683	2.7

64	0	6	1	1.17133	82.239	0.1
65	6	0	1	1.15856	83.346	0.1
66	0	4	2	1.15486	83.673	0.2
67	4	0	2	1.14937	84.164	1.0
68	3	6	0	1.14303	84.739	0.1
69	1	4	2	1.14171	84.860	0.1
70	4	1	2	1.13674	85.319	0.5
71	6	3	0	1.13409	85.566	0.9
72	3	3	2	1.12675	86.259	0.3
73	2	6	1	1.11921	86.984	1.6
74	6	2	1	1.10927	87.962	0.7
75	2	4	2	1.10481	88.409	2.1
76	4	2	2	1.10120	88.775	4.9

Stick Pattern

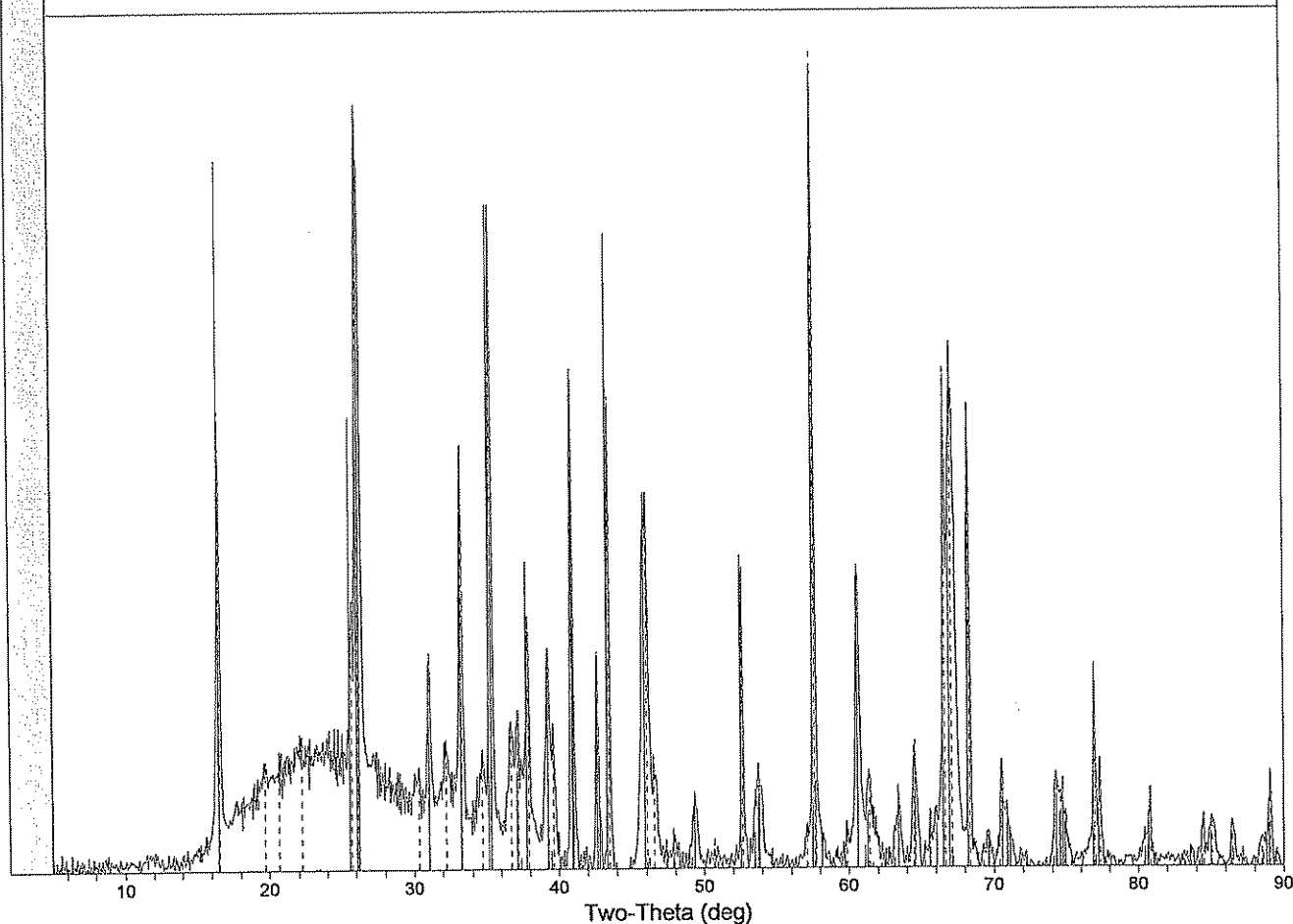


[2.raw] 2							Peak ID Report
SCAN: 5.0/90.0/0.02/2.4(sec), Cu(40kV,30mA), I(max)=1534, 07/16/08 07:38p							
PEAK: 27-pts/Parabolic Filter, Threshold=3.0, Cutoff=0.1%, BG=3/1.0, Peak-Top=Summit							
NOTE: Intensity = Counts, 2T(0)=0.0(deg), Wavelength to Compute d-Spacing = 1.54059Å (Cu/K-alpha1)							
#	2-Theta	d(Å)	Height%	Mullite	(Al ₂ O ₃) _{1.333}	Al ₂ O ₃	
1	16.579	5.3428	52.1	-0.076 (94.4%)			
2	19.742	4.4933	3.6				
3	20.700	4.2876	3.2				
4	22.241	3.9937	4.1				
5	25.722	3.4607	15.8			-0.146 (68.1%)	
6	26.200	3.3986	81.8	0.032 (100.0%)			
7	30.344	2.9432	4.2				
8	31.061	2.8769	18.3	0.006 (18.8%)			
9	32.240	2.7743	6.5				
10	33.280	2.6899	45.0	-0.046 (47.6%)			
11	34.683	2.5843	8.7				
12	35.321	2.5391	75.9	0.010 (44.3%)		-0.170 (100.0%)	
13	36.719	2.4456	13.4				
14	37.219	2.4138	14.0	-0.082 (13.0%)			
15	37.920	2.3708	27.7			-0.143 (46.1%)	
16	39.280	2.2918	26.6	-0.028 (23.7%)			
17	39.620	2.2729	16.8		-0.138 (4.9%)		
18	40.960	2.2016	60.5	-0.012 (50.8%)			
19	42.680	2.1168	26.2	-0.036 (22.1%)			
20	43.500	2.0787	58.0			-0.146 (95.6%)	
21	46.059	1.9690	45.9	0.016 (0.5%)	-0.148 (100.0%)	0.119 (1.5%)	
22	46.558	1.9491	11.9				
23	47.378	1.9173	2.8	0.046 (1.9%)			
24	47.960	1.8953	3.5	-0.079 (5.3%)			
25	49.362	1.8447	8.7	-0.021 (10.0%)			
26	50.689	1.7995	2.1				
27	50.725	1.7983	2.5	0.008 (0.6%)			
28	50.938	1.7913	2.1				
29	52.681	1.7361	37.1			-0.129 (47.0%)	
30	53.818	1.7020	11.8	0.021 (9.9%)			
31	57.118	1.6113	4.9				
32	57.640	1.5979	100.0	0.085 (11.5%)		-0.140 (91.8%)	
33	59.878	1.5434	5.1			-0.137 (2.3%)	
34	60.641	1.5258	35.6	-0.006 (33.7%)			
35	61.421	1.5083	10.6	0.238 (0.6%)		-0.117 (8.4%)	
36	63.460	1.4647	6.8	-0.044 (11.0%)			
37	64.541	1.4427	14.6	0.076 (16.9%)			
38	65.277	1.4282	2.8				
39	65.637	1.4213	7.1	-0.043 (3.3%)			
40	66.081	1.4128	7.1	-0.001 (5.3%)			
41	66.660	1.4019	57.9			-0.141 (34.8%)	
42	67.140	1.3931	60.2	0.029 (1.4%)	-0.190 (94.2%)		
43	68.339	1.3715	57.1			-0.129 (53.1%)	
44	69.300	1.3548	2.0				
45	69.620	1.3494	3.7	-0.008 (3.7%)			
46	70.580	1.3334	12.7	0.016 (10.3%)		-0.162 (1.1%)	

[2.raw] 2							Peak ID Report	
SCAN: 5.0/90.0/0.02/2.4(sec), Cu(40kV,30mA), I(max)=1534, 07/16/08 07:38p								
PEAK: 27-pts/Parabolic Filter, Threshold=3.0, Cutoff=0.1%, BG=3/1.0, Peak-Top=Summit								
NOTE: Intensity = Counts, 2T(0)=0.0(deg), Wavelength to Compute d-Spacing = 1.54059Å (Cu/K-alpha1)								
#	2-Theta	d(Å)	Height%	Mullite	(Al ₂ O ₃) _{1.333}	Al ₂ O ₃		
47	70.918	1.3278	7.6	0.024 (5.9%)				
48	71.841	1.3130	2.0	0.059 (1.6%)				
49	72.239	1.3068	1.6	0.016 (1.3%)				
50	74.300	1.2755	11.9	-0.007 (9.7%)		0.002 (1.3%)		
51	74.620	1.2708	9.2	-0.054 (7.2%)				
52	76.980	1.2377	24.2	0.074 (1.5%)		-0.104 (14.7%)		
53	77.360	1.2325	12.8			-0.123 (8.6%)		
54	80.479	1.1924	4.2	-0.005 (2.3%)	0.119 (0.1%)	-0.060 (0.8%)		
55	80.839	1.1880	9.3	-0.182 (2.6%)		-0.139 (5.8%)		
56	83.178	1.1605	1.4	0.042 (0.1%)		0.039 (0.6%)		
57	83.615	1.1555	2.0	0.266 (0.3%)				
58	84.501	1.1456	6.0	-0.280 (0.7%)		-0.143 (4.6%)		
59	85.079	1.1393	5.4	-0.018 (0.2%)	-0.087 (9.4%)	0.062 (0.3%)		
60	86.442	1.1248	5.2	-0.055 (0.2%)		0.063 (2.7%)		
61	88.520	1.1037	3.0	0.069 (1.9%)				
62	89.099	1.0980	11.6	-0.257 (2.9%)		-0.100 (6.3%)		
?	Unmatched Line			23.477 (0.3%)		41.678 (0.5%)		
?	Unmatched Line			26.088 (54.7%)		61.131 (3.3%)		
?	Unmatched Line			37.417 (1.4%)		86.352 (3.4%)		
?	Unmatched Line			41.044 (31.8%)				
?	Unmatched Line			42.800 (13.5%)				
?	Unmatched Line			49.001 (2.0%)				
?	Unmatched Line			49.118 (1.4%)				
?	Unmatched Line			53.524 (4.8%)				
?	Unmatched Line			53.765 (9.3%)				
?	Unmatched Line			58.124 (4.4%)				
?	Unmatched Line			59.105 (0.7%)				
?	Unmatched Line			59.473 (0.7%)				
?	Unmatched Line			62.233 (0.5%)				
?	Unmatched Line			63.132 (1.3%)				
?	Unmatched Line			71.132 (5.3%)				
?	Unmatched Line			74.113 (1.3%)				
?	Unmatched Line			74.752 (11.9%)				
?	Unmatched Line			74.902 (6.0%)				
?	Unmatched Line			75.331 (1.2%)				
?	Unmatched Line			76.093 (1.4%)				
?	Unmatched Line			76.882 (2.4%)				
?	Unmatched Line			78.116 (1.3%)				
?	Unmatched Line			78.945 (0.5%)				
?	Unmatched Line			79.632 (0.6%)				
?	Unmatched Line			85.449 (0.7%)				
?	Unmatched Line			87.171 (0.9%)				
?	Unmatched Line			87.847 (0.3%)				
				01-079-1450> Mullite - Al _{4.95} Si _{1.05} O _{9.52} <2T(0) = 0.12, d/d(0) = 1.0>				
				01-075-0921> (Al ₂ O ₃) _{1.333} - Aluminium oxide - γ <2T(0) = 0.0, d/d(0) = 1.0>				

[2.raw] 2								Peak Search Report
SCAN: 5.0/90.0/0.02/2.4(sec), Cu(40kV,30mA), I(max)=1534, 07/16/08 07:38p								
PEAK: 27-pts/Parabolic Filter, Threshold=3.0, Cutoff=0.1%, BG=3/1.0, Peak-Top=Summit								
NOTE: Intensity = Counts, 2T(0)=0.0(deg), Wavelength to Compute d-Spacing = 1.54059Å (Cu/K-alpha1)								
#	2-Theta	d(Å)	BG	Height	H%	Area	A%	FWHM
1	16.579	5.3428	73	788	52.1	10804	36.6	0.233
2	19.742	4.4933	156	54	3.6	701	2.4	0.222
3	20.700	4.2876	175	48	3.2	303	1.0	0.108
4	22.241	3.9937	197	62	4.1	1055	3.6	0.289
5	25.722	3.4607	220	238	15.8	4924	16.7	0.351
6	26.200	3.3986	203	1237	81.8	24648	83.5	0.339
7	30.344	2.9432	122	64	4.2	1218	4.1	0.324
8	31.061	2.8769	129	277	18.3	3600	12.2	0.221
9	32.240	2.7743	145	99	6.5	1563	5.3	0.269
10	33.280	2.6899	123	680	45.0	8479	28.7	0.212
11	34.683	2.5843	96	131	8.7	3399	11.5	0.440
12	35.321	2.5391	98	1149	75.9	15489	52.4	0.229
13	36.719	2.4456	74	203	13.4	5868	19.9	0.491
14	37.219	2.4138	93	211	14.0	7577	25.7	0.610
15	37.920	2.3708	57	418	27.7	8351	28.3	0.339
16	39.280	2.2918	16	402	26.6	11340	38.4	0.479
17	39.620	2.2729	21	255	16.8	8144	27.6	0.544
18	40.960	2.2016	22	916	60.5	10778	36.5	0.200
19	42.680	2.1168	11	396	26.2	4577	15.5	0.197
20	43.500	2.0787	8	877	58.0	8263	28.0	0.160
21	46.059	1.9690	11	694	45.9	21372	72.4	0.524
22	46.558	1.9491	25	179	11.9	2955	10.0	0.280
23	47.378	1.9173	12	43	2.8	609	2.1	0.243
24	47.960	1.8953	10	53	3.5	1311	4.4	0.420
25	49.362	1.8447	12	132	8.7	2540	8.6	0.328
26	50.689	1.7995	10	31	2.1	509	1.7	0.278
27	50.725	1.7983	7	38	2.5	702	2.4	0.312
28	50.938	1.7913	6	32	2.1	440	1.5	0.231
29	52.681	1.7361	8	561	37.1	5774	19.6	0.175
30	53.818	1.7020	11	179	11.8	5227	17.7	0.497
31	57.118	1.6113	12	74	4.9	756	2.6	0.173
32	57.640	1.5979	21	1513	100.0	17766	60.2	0.200
33	59.878	1.5434	12	77	5.1	802	2.7	0.177
34	60.641	1.5258	32	538	35.6	10461	35.4	0.330
35	61.421	1.5083	25	160	10.6	3894	13.2	0.413
36	63.460	1.4647	14	103	6.8	2153	7.3	0.357
37	64.541	1.4427	9	221	14.6	4263	14.4	0.328
38	65.277	1.4282	6	43	2.8	449	1.5	0.179
39	65.637	1.4213	6	108	7.1	1521	5.1	0.239
40	66.081	1.4128	6	108	7.1	2302	7.8	0.364
41	66.660	1.4019	60	876	57.9	21514	72.9	0.417
42	67.140	1.3931	83	910	60.2	29531	100.0	0.552
43	68.339	1.3715	15	864	57.1	8757	29.7	0.172
44	69.300	1.3548	15	29	2.0	256	0.9	0.148
45	69.620	1.3494	14	56	3.7	989	3.3	0.301
46	70.580	1.3334	11	192	12.7	4854	16.4	0.429

[2.raw] 2								Peak Search Report
SCAN: 5.0/90.0/0.02/2.4(sec), Cu(40kV,30mA), I(max)=1534, 07/16/08 07:38p								
PEAK: 27-pts/Parabolic Filter, Threshold=3.0, Cutoff=0.1%, BG=3/1.0, Peak-Top=Summit								
NOTE: Intensity = Counts, 2T(0)=0.0(deg), Wavelength to Compute d-Spacing = 1.54059Å (Cu/K-alpha1)								
#	2-Theta	d(Å)	BG	Height	H%	Area	A%	FWHM
47	70.918	1.3278	9	115	7.6	4596	15.6	0.682
48	71.841	1.3130	5	31	2.0	421	1.4	0.232
49	72.239	1.3068	4	25	1.6	373	1.3	0.256
50	74.300	1.2755	1	180	11.9	7928	26.8	0.747
51	74.620	1.2708	5	139	9.2	6751	22.9	0.825
52	76.980	1.2377	16	366	24.2	5157	17.5	0.239
53	77.360	1.2325	13	193	12.8	2376	8.0	0.209
54	80.479	1.1924	9	63	4.2	2205	7.5	0.597
55	80.839	1.1880	9	140	9.3	2927	9.9	0.354
56	83.178	1.1605	7	21	1.4	296	1.0	0.235
57	83.615	1.1555	6	30	2.0	335	1.1	0.187
58	84.501	1.1456	10	91	6.0	1606	5.4	0.301
59	85.079	1.1393	10	82	5.4	2367	8.0	0.490
60	86.442	1.1248	8	79	5.2	1186	4.0	0.256
61	88.520	1.1037	9	46	3.0	1905	6.4	0.705
62	89.099	1.0980	6	176	11.6	4355	14.7	0.421



[6082 Al.raw] 6082 Al				Peak ID Report			
SCAN: 5.0/90.0/0.02/2.4(sec), Cu(40kV,30mA), I(max)=40238, 07/16/08 04:23p							
PEAK: 19-pts/Parabolic Filter, Threshold=3.0, Cutoff=0.1%, BG=3/1.0, Peak-Top=Summit							
NOTE: Intensity = Counts, 2T(0)=0.0(deg), Wavelength to Compute d-Spacing = 1.54059Å (Cu/K-alpha1)							
#	2-Theta	d(Å)	Height%	Al			
1	6.703	13.1766	0.1				
2	8.321	10.6174	0.0				
3	16.340	5.4204	0.4				
4	21.277	4.1725	0.1				
5	26.119	3.4089	0.8				
6	30.961	2.8860	0.2				
7	31.597	2.8293	0.1				
8	33.079	2.7059	0.6				
9	35.180	2.5490	0.3				
10	36.941	2.4314	0.2				
11	37.721	2.3829	3.9				
12	38.382	2.3433	100.0	0.069 (100.0%)			
13	38.960	2.3099	0.4				
14	39.156	2.2988	0.2				
15	40.762	2.2119	0.5				
16	42.481	2.1262	0.3				
17	42.719	2.1149	0.1				
18	44.639	2.0283	23.6	0.060 (45.4%)			
19	45.820	1.9787	0.5				
20	49.359	1.8448	0.1				
21	53.280	1.7179	0.1				
22	53.760	1.7037	0.2				
23	57.539	1.6005	0.2				
24	57.880	1.5919	0.1				
25	60.520	1.5286	0.4				
26	60.861	1.5208	0.1				
27	63.282	1.4684	0.1				
28	63.578	1.4622	0.1				
29	64.520	1.4431	0.2				
30	65.020	1.4332	0.6	0.054 (22.9%)			
31	65.396	1.4259	0.1				
32	66.880	1.3978	0.7				
33	67.198	1.3920	0.2				
34	69.342	1.3541	0.1				
35	69.559	1.3504	0.1				
36	70.003	1.3429	0.1				
37	70.379	1.3367	0.1				
38	73.761	1.2835	0.1				
39	74.061	1.2791	0.1				
40	74.520	1.2723	0.1				
41	74.980	1.2656	0.1				
42	78.159	1.2219	1.7	0.047 (22.6%)			
43	80.380	1.1937	0.1				
44	82.359	1.1699	41.1	0.053 (6.2%)			
45	82.779	1.1650	1.0				
46	83.321	1.1588	0.2				

[6082 Al.raw] 6082 Al Peak ID Report

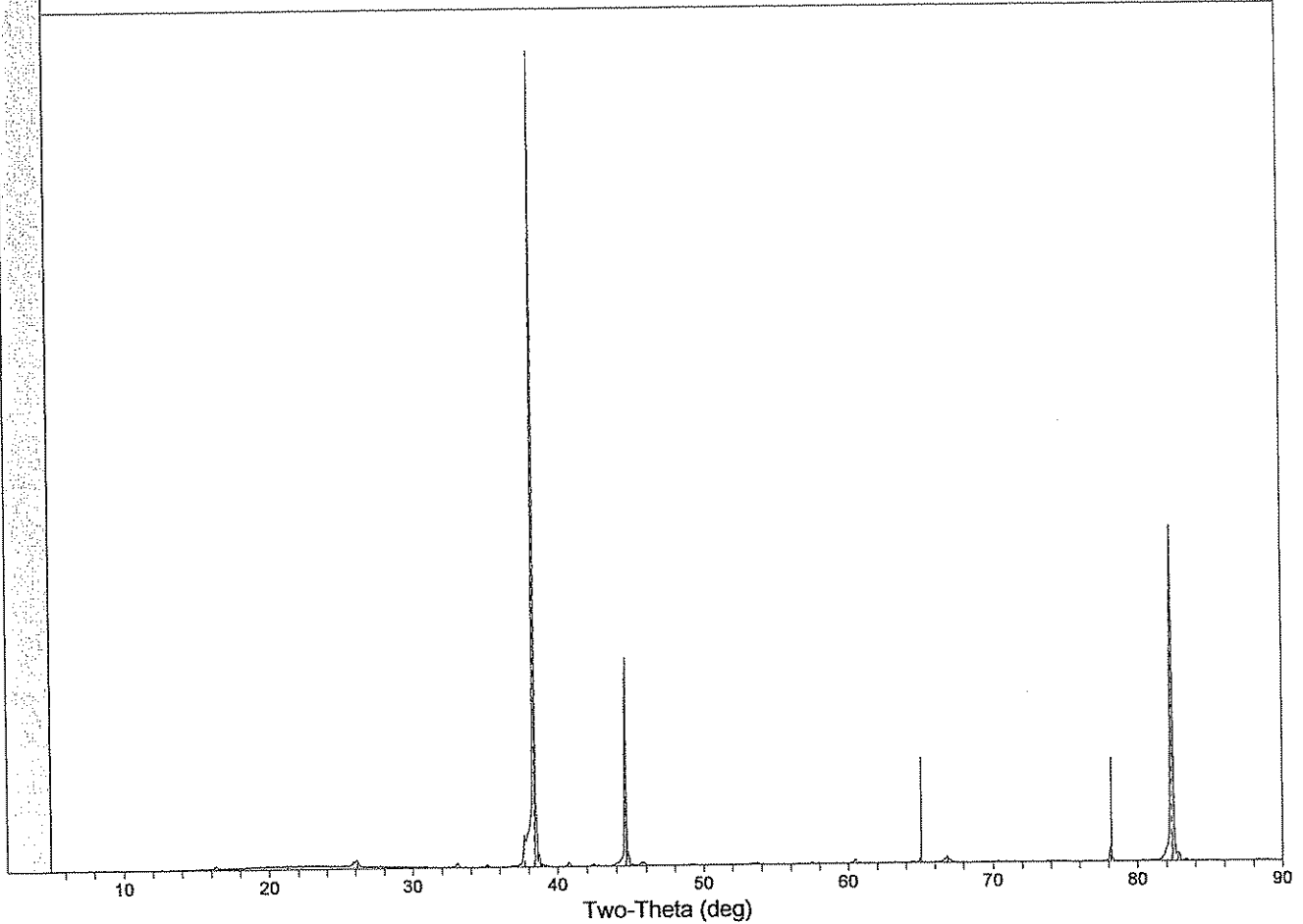
SCAN: 5.0/90.0/0.02/2.4(sec), Cu(40kV,30mA), I(max)=40238, 07/16/08 04:23p

PEAK: 19-pts/Parabolic Filter, Threshold=3.0, Cutoff=0.1%, BG=3/1.0, Peak-Top=Summit

NOTE: Intensity = Counts, 2T(0)=0.0(deg), Wavelength to Compute d-Spacing = 1.54059Å (Cu/K-alpha1)

#	2-Theta	d(Å)	Height%	Al			
47	88.200	1.1069	0.0				
48	88.876	1.1002	0.1				

01-089-2769> Al - Aluminum <2T(0) = -0.02, d/d(0) = 1.0>



[6082 Al.raw] 6082 Al								Peak Search Report
SCAN: 5.0/90.0/0.02/2.4(sec), Cu(40kV,30mA), I(max)=40238, 07/16/08 04:23p								
PEAK: 19-pts/Parabolic Filter, Threshold=3.0, Cutoff=0.1%, BG=3/1.0, Peak-Top=Summit								
NOTE: Intensity = Counts, 2T(0)=0.0(deg), Wavelength to Compute d-Spacing = 1.54059Å (Cu/K-alpha1)								
#	2-Theta	d(Å)	BG	Height	H%	Area	A%	FWHM
1	6.703	13.1766	7	22	0.1	398	0.1	0.309
2	8.321	10.6174	8	15	0.0	454	0.1	0.510
3	16.340	5.4204	52	149	0.4	1754	0.5	0.200
4	21.277	4.1725	135	45	0.1	655	0.2	0.245
5	26.119	3.4089	114	310	0.8	6309	1.9	0.346
6	30.961	2.8860	16	72	0.2	1281	0.4	0.301
7	31.597	2.8293	11	37	0.1	393	0.1	0.180
8	33.079	2.7059	10	221	0.6	2565	0.8	0.197
9	35.180	2.5490	0	138	0.3	1554	0.5	0.191
10	36.941	2.4314	0	67	0.2	818	0.2	0.206
11	37.721	2.3829	13	1576	3.9	34996	10.6	0.377
12	38.382	2.3433	97	40141	100.0	330343	100.0	0.140
13	38.960	2.3099	0	160	0.4	1292	0.4	0.137
14	39.156	2.2988	0	96	0.2	1470	0.4	0.259
15	40.762	2.2119	0	209	0.5	2142	0.6	0.174
16	42.481	2.1262	5	127	0.3	1253	0.4	0.168
17	42.719	2.1149	5	30	0.1	523	0.2	0.292
18	44.639	2.0283	15	9481	23.6	73205	22.2	0.131
19	45.820	1.9787	9	194	0.5	3461	1.0	0.303
20	49.359	1.8448	6	44	0.1	825	0.2	0.316
21	53.280	1.7179	6	43	0.1	1517	0.5	0.596
22	53.760	1.7037	7	81	0.2	2118	0.6	0.443
23	57.539	1.6005	6	81	0.2	985	0.3	0.206
24	57.880	1.5919	6	30	0.1	825	0.2	0.474
25	60.520	1.5286	5	169	0.4	3193	1.0	0.321
26	60.861	1.5208	9	41	0.1	738	0.2	0.306
27	63.282	1.4684	4	49	0.1	1011	0.3	0.348
28	63.578	1.4622	7	31	0.1	526	0.2	0.289
29	64.520	1.4431	3	66	0.2	1423	0.4	0.367
30	65.020	1.4332	4	229	0.6	2523	0.8	0.187
31	65.396	1.4259	5	40	0.1	335	0.1	0.141
32	66.880	1.3978	11	287	0.7	6581	2.0	0.390
33	67.198	1.3920	6	81	0.2	2847	0.9	0.601
34	69.342	1.3541	4	34	0.1	775	0.2	0.386
35	69.559	1.3504	4	26	0.1	686	0.2	0.443
36	70.003	1.3429	4	30	0.1	1142	0.3	0.654
37	70.379	1.3367	8	56	0.1	1272	0.4	0.389
38	73.761	1.2835	10	25	0.1	1160	0.4	0.785
39	74.061	1.2791	10	49	0.1	1160	0.4	0.400
40	74.520	1.2723	10	54	0.1	2892	0.9	0.917
41	74.980	1.2656	9	56	0.1	1878	0.6	0.566
42	78.159	1.2219	4	690	1.7	6951	2.1	0.171
43	80.380	1.1937	5	30	0.1	510	0.2	0.289
44	82.359	1.1699	50	16484	41.1	172449	52.2	0.178
45	82.779	1.1650	18	406	1.0	13091	4.0	0.548
46	83.321	1.1588	9	82	0.2	763	0.2	0.157

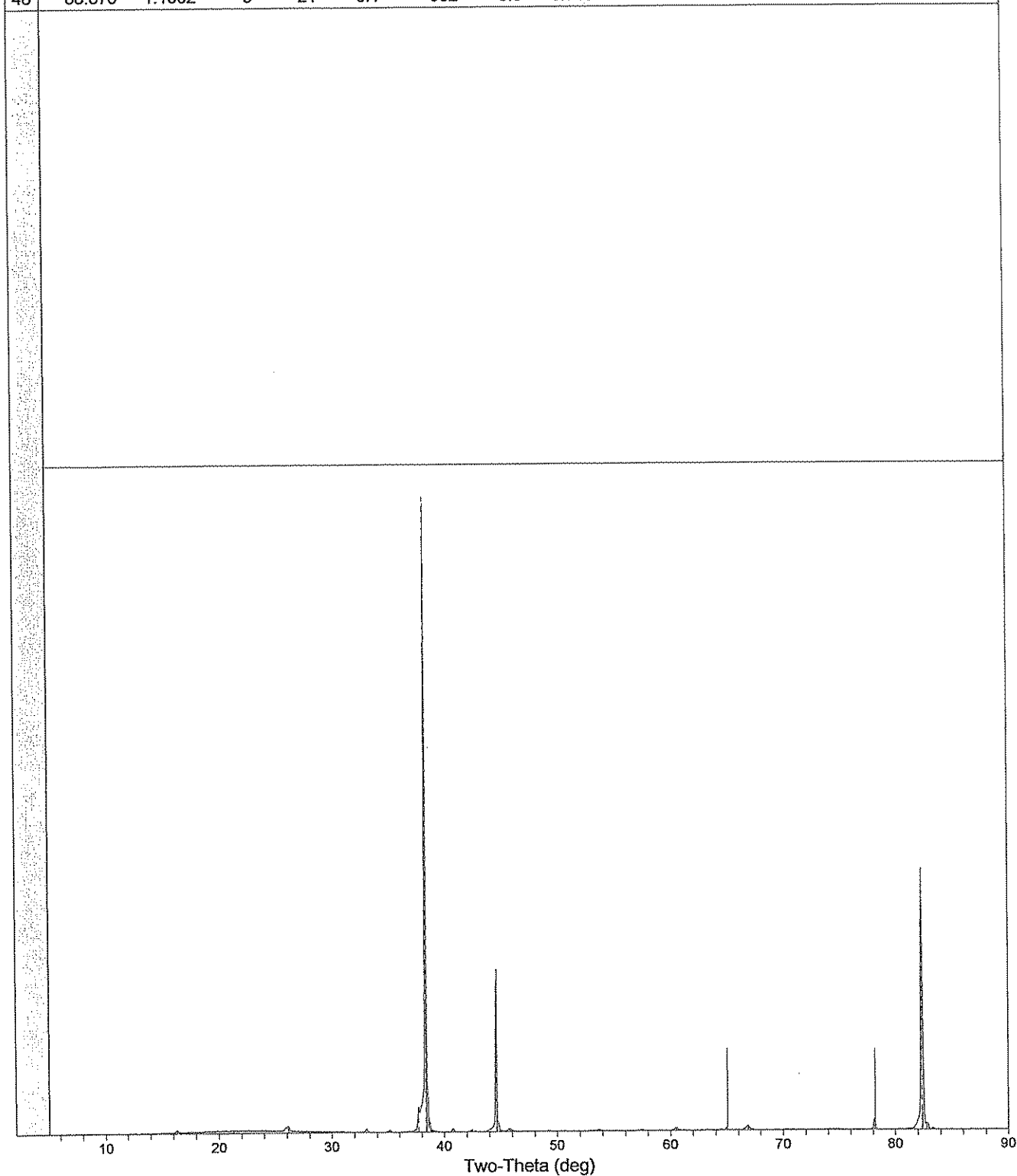
[6082 Al.raw] 6082 Al Peak Search Report

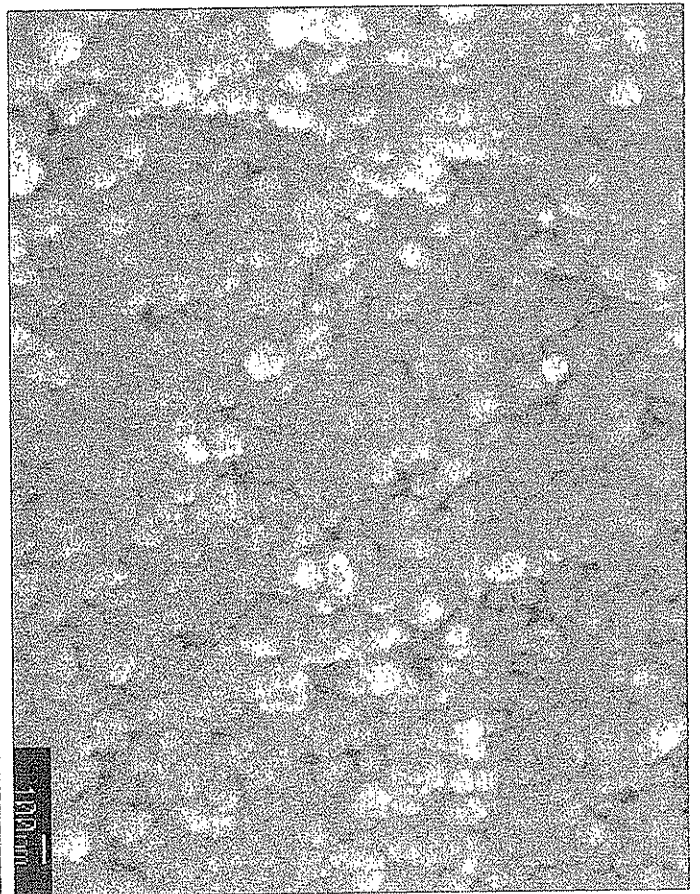
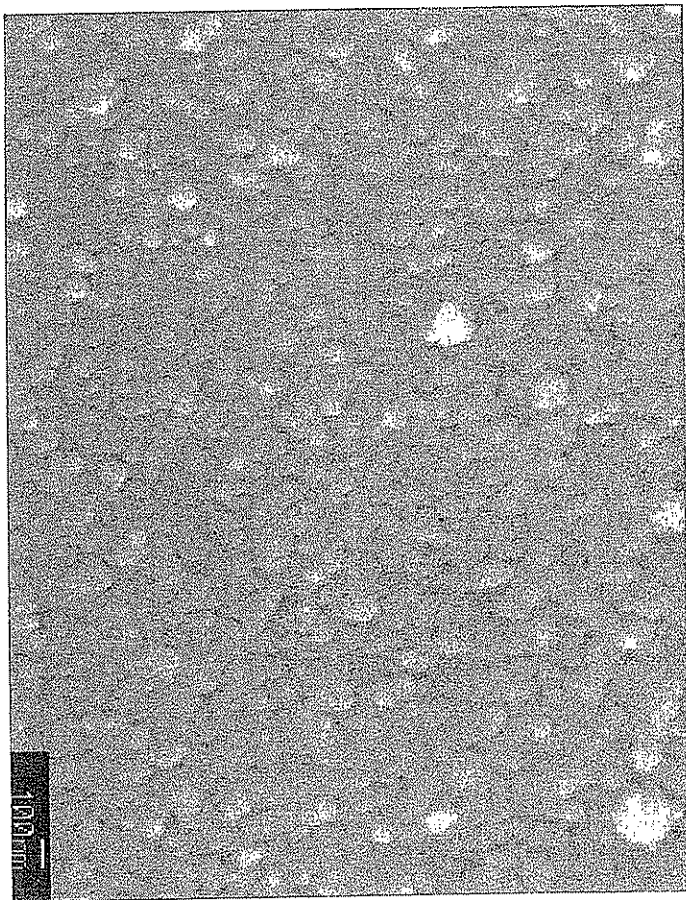
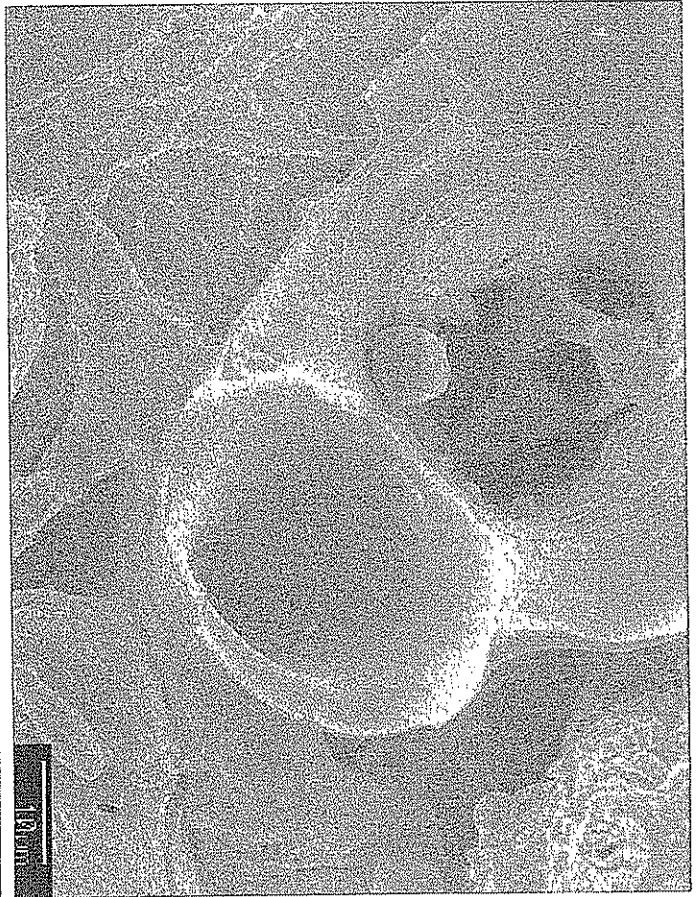
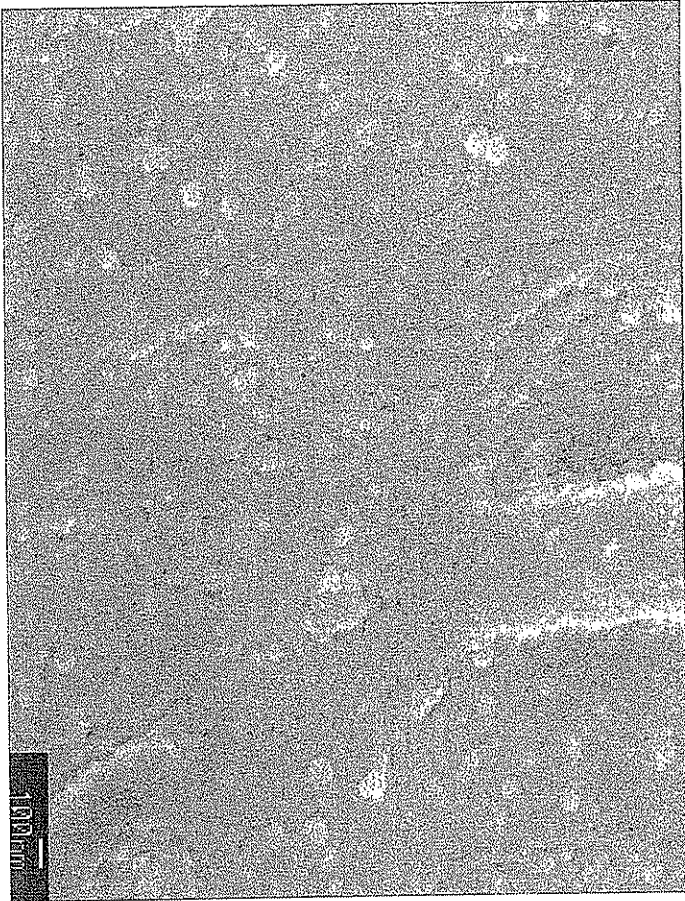
SCAN: 5.0/90.0/0.02/2.4(sec), Cu(40kV,30mA), I(max)=40238, 07/16/08 04:23p

PEAK: 19-pts/Parabolic Filter, Threshold=3.0, Cutoff=0.1%, BG=3/1.0, Peak-Top=Summit

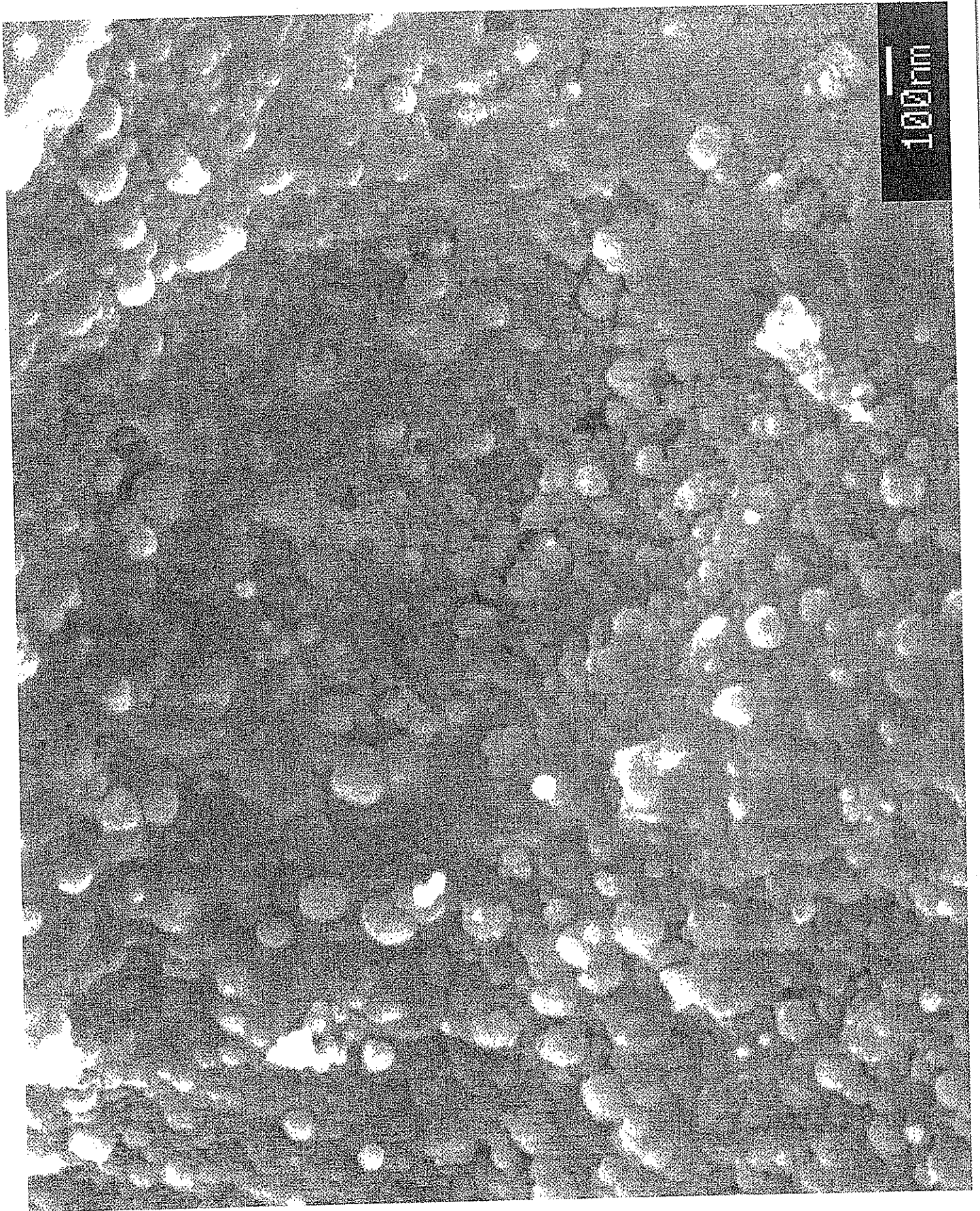
NOTE: Intensity = Counts, 2T(0)=0.0(deg), Wavelength to Compute d-Spacing = 1.54059Å (Cu/K-alpha1)

#	2-Theta	d(Å)	BG	Height	H%	Area	A%	FWHM
47	88.200	1.1069	8	16	0.0	878	0.3	0.940
48	88.876	1.1002	5	21	0.1	902	0.3	0.719

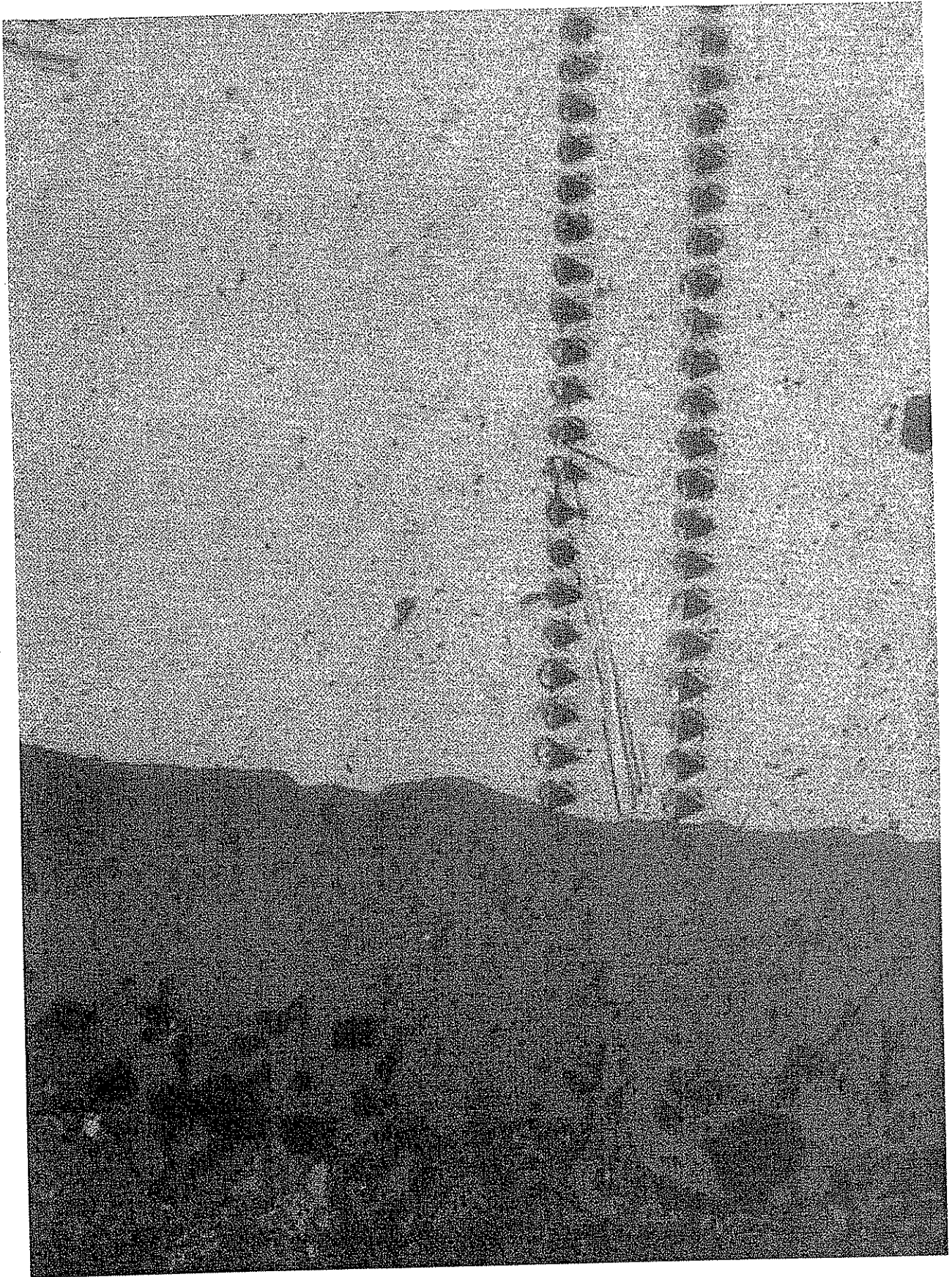




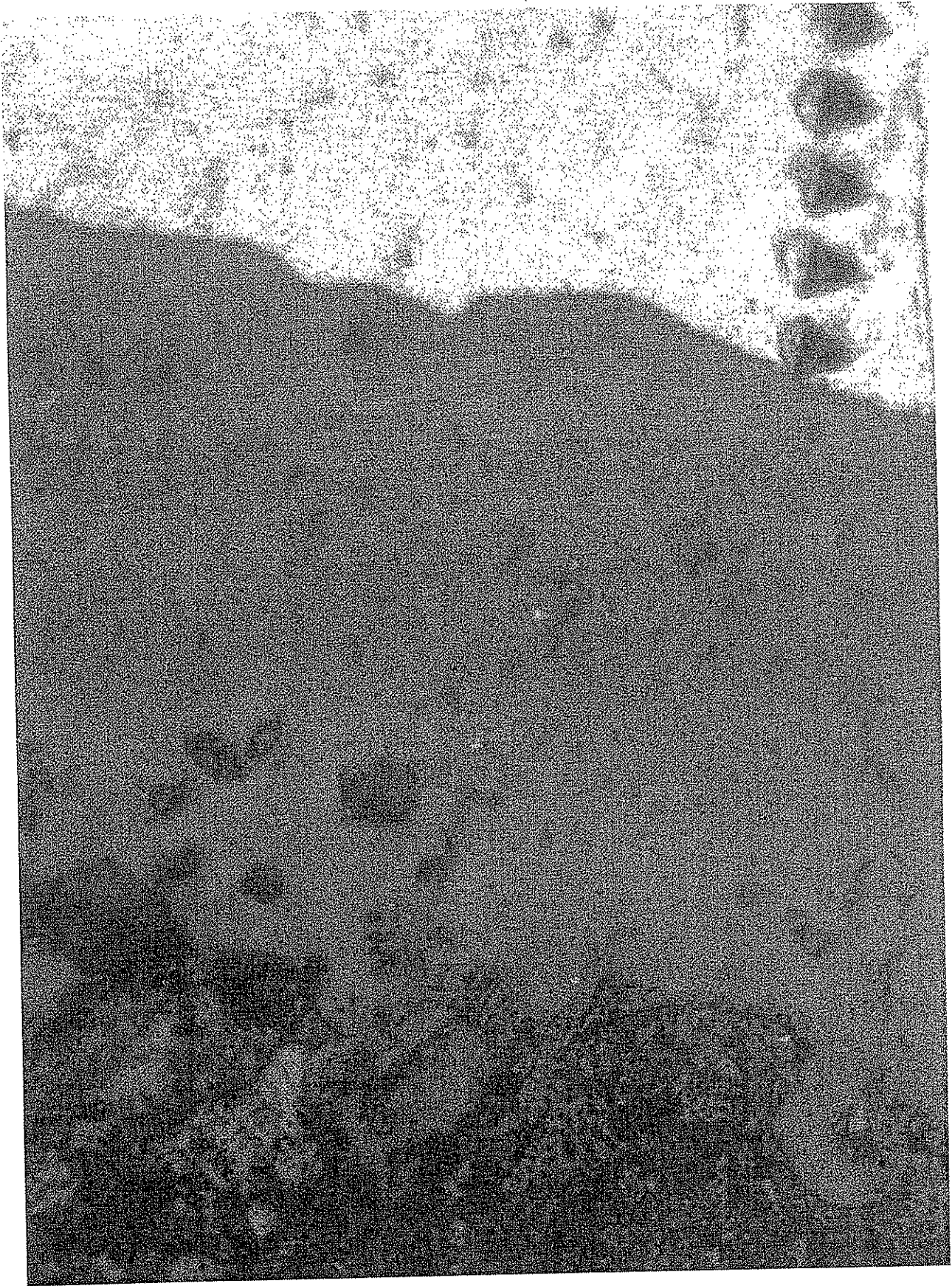
Ek-8



Ek-9.a



Ek-9.b



[H2Si4.raw] H2Si4 Peak ID Report

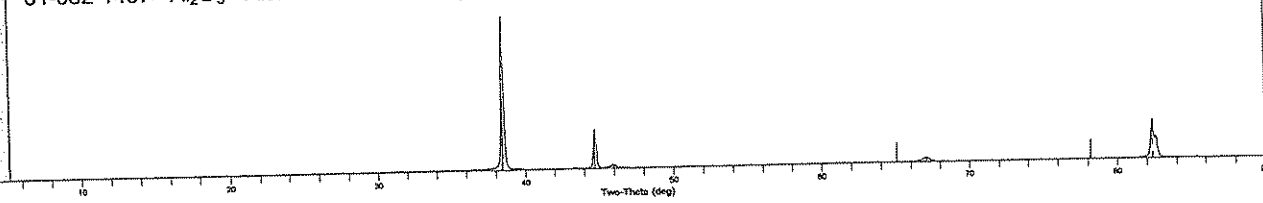
SCAN: 5.0/90.0/0.02/2.4(sec), Cu(40kV,30mA), I(max)=115571, 07/15/08 04:17p

PEAK: 25-pts/Parabolic Filter, Threshold=3.0, Cutoff=0.1%, BG=3/1.0, Peak-Top=Summit

NOTE: Intensity = Counts, 2T(0)=0.0(deg), Wavelength to Compute d-Spacing = 1.54059Å (Cu/K-alpha1)

#	2-Theta	d(Å)	Height%	Al	(Al ₂ O ₃) _{1.333}	Al ₂ O ₃
1	17.586	5.0391	0.1			
2	19.579	4.5305	0.2			
3	21.927	4.0502	0.1			
4	25.635	3.4721	0.2			-0.059 (68.1%)
5	26.096	3.4119	0.1			
6	32.119	2.7845	0.2			
7	34.623	2.5887	0.2			
8	35.200	2.5476	0.3			-0.049 (100.0%)
9	36.639	2.4507	0.2			
10	37.761	2.3804	0.9			0.016 (46.1%)
11	38.462	2.3387	100.0	-0.011 (100.0%)		
12	39.560	2.2762	1.0		0.023 (4.9%)	
13	43.400	2.0833	0.3			-0.046 (95.6%)
14	44.700	2.0257	22.0	-0.001 (45.4%)		
15	45.960	1.9730	2.5		0.051 (100.0%)	0.218 (1.5%)
16	52.563	1.7397	0.2			-0.011 (47.0%)
17	57.523	1.6009	0.3			-0.023 (91.8%)
18	60.882	1.5204	0.2			0.249 (3.3%)
19	67.060	1.3945	2.6		-0.010 (94.2%)	
20	68.238	1.3733	0.1			-0.028 (53.1%)
21	78.196	1.2214	0.2	0.009 (22.6%)		
22	82.380	1.1697	25.0	0.032 (6.2%)		
23	85.080	1.1393	0.2		0.012 (9.4%)	0.061 (0.3%)
?	Unmatched Line			65.074 (22.9%)		41.678 (0.5%)
?	Unmatched Line					59.741 (2.3%)
?	Unmatched Line					61.303 (8.4%)
?	Unmatched Line					66.519 (34.8%)
?	Unmatched Line					70.417 (1.1%)
?	Unmatched Line					74.302 (1.3%)
?	Unmatched Line					76.876 (14.7%)
?	Unmatched Line					77.237 (8.6%)
?	Unmatched Line					80.419 (0.8%)
?	Unmatched Line					80.700 (5.8%)
?	Unmatched Line					83.218 (0.6%)
?	Unmatched Line					84.357 (4.6%)
?	Unmatched Line					86.352 (3.4%)
?	Unmatched Line					86.505 (2.7%)
?	Unmatched Line					88.999 (6.3%)

01-089-2769> Al - Aluminium <2T(0) = -0.02, d/d(0) = 1.0>
 01-075-0921> (Al₂O₃)_{1.333} - Aluminium oxide - #gamma <2T(0) = 0.1, d/d(0) = 1.0>
 01-082-1467> Al₂O₃ - Aluminium oxide - #alpha <2T(0) = 0.0, d/d(0) = 1.0>



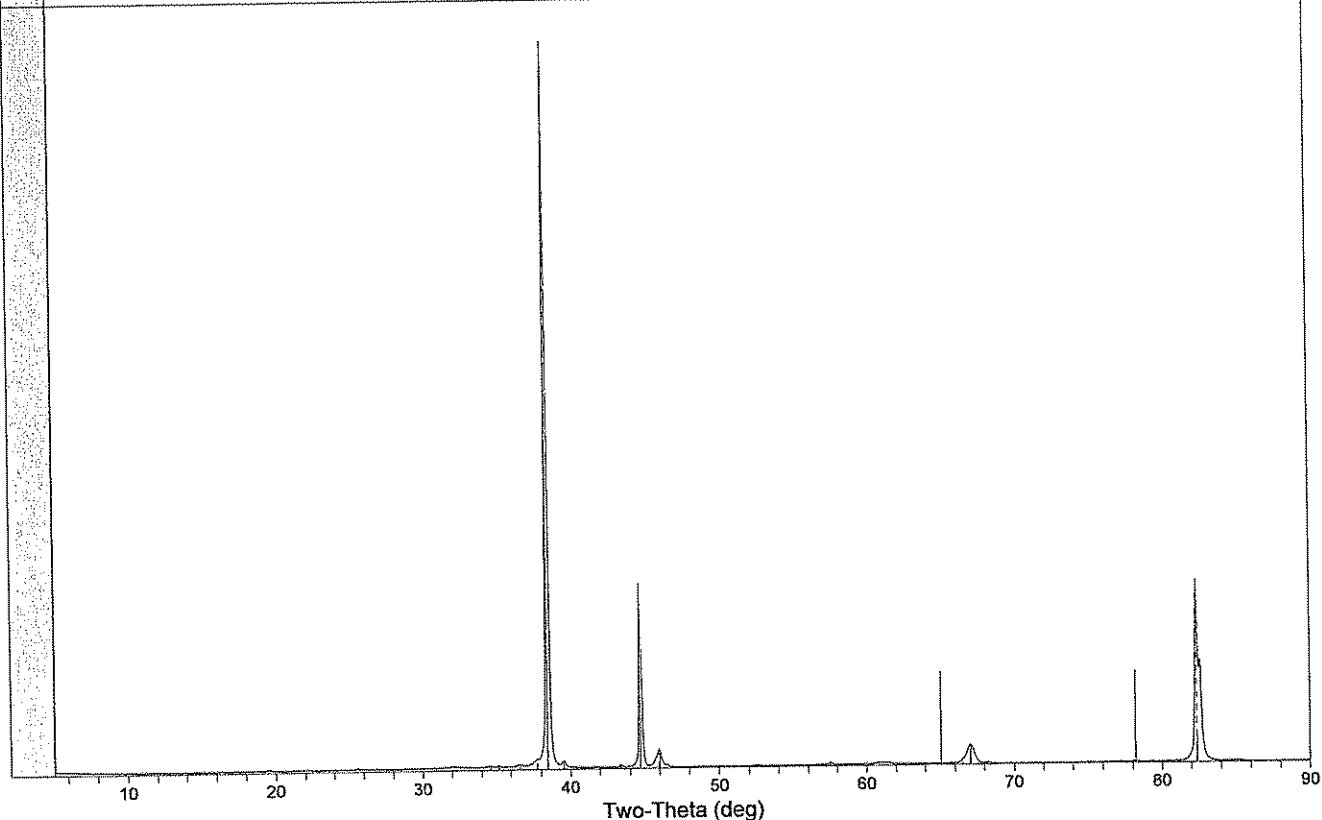
[H2Si4.raw] H2Si4 Peak Search Report

SCAN: 5.0/90.0/0.02/2.4(sec), Cu(40kV,30mA), I(max)=115571, 07/15/08 04:17p

PEAK: 25-pts/Parabolic Filter, Threshold=3.0, Cutoff=0.1%, BG=3/1.0, Peak-Top=Summit

NOTE: Intensity = Counts, 2T(0)=0.0(deg), Wavelength to Compute d-Spacing = 1.54059Å (Cu/K-alpha1)

#	2-Theta	d(Å)	BG	Height	H%	Area	A%	FWHM
1	17.586	5.0391	294	84	0.1	1475	0.1	0.297
2	19.579	4.5305	312	179	0.2	3857	0.3	0.366
3	21.927	4.0502	310	78	0.1	1502	0.1	0.327
4	25.635	3.4721	337	231	0.2	3394	0.3	0.250
5	26.096	3.4119	343	107	0.1	1391	0.1	0.220
6	32.119	2.7845	464	248	0.2	5972	0.5	0.410
7	34.623	2.5887	443	242	0.2	4936	0.4	0.347
8	35.200	2.5476	465	292	0.3	2478	0.2	0.144
9	36.639	2.4507	589	267	0.2	3941	0.3	0.251
10	37.761	2.3804	660	1006	0.9	19398	1.5	0.328
11	38.462	2.3387	852	114719	100.0	1274850	100.0	0.189
12	39.560	2.2762	279	1112	1.0	19716	1.5	0.301
13	43.400	2.0833	250	387	0.3	3544	0.3	0.156
14	44.700	2.0257	385	25194	22.0	304337	23.9	0.205
15	45.960	1.9730	194	2813	2.5	69887	5.5	0.422
16	52.563	1.7397	149	174	0.2	2422	0.2	0.236
17	57.523	1.6009	198	353	0.3	5561	0.4	0.268
18	60.882	1.5204	280	197	0.2	8405	0.7	0.724
19	67.060	1.3945	250	2991	2.6	92285	7.2	0.525
20	68.238	1.3733	218	166	0.1	1411	0.1	0.144
21	78.196	1.2214	160	219	0.2	3454	0.3	0.268
22	82.380	1.1697	380	28678	25.0	423813	33.2	0.251
23	85.080	1.1393	160	210	0.2	5484	0.4	0.445



[HSi 5.raw] HSi 5							Peak ID Report
SCAN: 5.0/90.0/0.02/2.4(sec), Cu(40kV,30mA), I(max)=1310, 07/15/08 12:52p							
PEAK: 21-pts/Parabolic Filter, Threshold=3.0, Cutoff=0.1%, BG=3/1.0, Peak-Top=Summit							
NOTE: Intensity = Counts, 2T(0)=0.0(deg), Wavelength to Compute d-Spacing = 1.54059Å (Cu/K-alpha1)							
#	2-Theta	d(Å)	Height%	Mullite	(Al ₂ O ₃) _{1.333}	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
1	5.739	15.3868	1.9				
2	6.028	14.6504	1.7				
3	16.354	5.4157	6.2	0.029 (94.4%)			
4	16.819	5.2671	1.9				
5	17.416	5.0878	3.2				
6	17.575	5.0421	4.7				
7	18.489	4.7949	2.9				
8	19.565	4.5336	2.5				0.180 (54.0%)
9	20.322	4.3665	3.1				
10	21.360	4.1565	18.3				0.003 (74.0%)
11	21.837	4.0668	5.3				
12	21.853	4.0638	3.8				
13	23.762	3.7415	3.7				
14	25.538	3.4852	13.7			0.039 (68.1%)	0.022 (42.0%)
15	26.018	3.4219	7.6	-0.051 (54.7%)			
16	30.764	2.9040	2.8	0.183 (18.8%)			
17	31.664	2.8235	3.2				0.091 (4.0%)
18	32.067	2.7889	5.3				
19	32.487	2.7538	4.8				
20	32.672	2.7386	3.5				
21	33.059	2.7074	7.0	0.055 (47.6%)			
22	34.398	2.6051	5.0				
23	35.081	2.5559	36.2	0.130 (44.3%)		0.070 (100.0%)	0.001 (61.0%)
24	36.579	2.4546	8.8				
25	37.720	2.3829	21.2			0.057 (46.1%)	0.089 (74.0%)
26	38.197	2.3543	100.0				
27	38.917	2.3123	5.0	0.215 (23.7%)			-0.169 (51.0%)
28	39.403	2.2849	10.0		0.079 (4.9%)		
29	42.462	2.1271	4.5	0.062 (22.1%)			
30	43.283	2.0887	50.6			0.072 (95.6%)	0.012 (100.0%)
31	45.860	1.9771	29.0	0.096 (0.5%)	0.052 (100.0%)		
32	46.379	1.9562	7.2			-0.201 (1.5%)	
33	48.839	1.8633	1.7	0.042 (2.0%)			
34	51.436	1.7751	1.8				
35	52.483	1.7421	30.4			0.069 (47.0%)	-0.117 (31.0%)
36	53.381	1.7149	1.6				
37	53.704	1.7054	2.6	0.014 (9.9%)			
38	54.095	1.6940	2.0				
39	56.777	1.6201	3.4				
40	57.003	1.6143	4.2				
41	57.441	1.6030	64.8	0.164 (11.5%)		0.060 (91.8%)	-0.150 (58.0%)
42	58.021	1.5883	2.2	-0.017 (4.4%)			
43	58.717	1.5711	2.6				
44	59.196	1.5596	1.8	0.158 (0.7%)			
45	59.743	1.5466	3.6			-0.001 (2.3%)	
46	60.463	1.5299	5.6	0.052 (33.7%)			

[HSi_5.raw] HSi_5							Peak ID Report
SCAN: 5.0/90.0/0.02/2.4(sec), Cu(40kV,30mA), I(max)=1310, 07/15/08 12:52p							
PEAK: 21-pts/Parabolic Filter, Threshold=3.0, Cutoff=0.1%, BG=3/1.0, Peak-Top=Summit							
NOTE: Intensity = Counts, 2T(0)=0.0(deg), Wavelength to Compute d-Spacing = 1.54059Å (Cu/K-alpha1)							
#	2-Theta	d(Å)	Height%	Mullite	(Al ₂ O ₃) _{1.333}	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
47	61.243	1.5123	8.0			0.060 (8.4%)	
48	61.559	1.5053	2.6	-0.020 (0.6%)			
49	64.362	1.4463	1.9	0.135 (16.9%)			
50	66.001	1.4143	3.5	-0.041 (5.3%)			
51	66.480	1.4053	41.2			0.039 (34.8%)	0.131 (36.0%)
52	66.920	1.3971	37.2	0.129 (1.4%)	0.031 (94.2%)		
53	68.159	1.3747	44.6			0.051 (53.1%)	0.081 (45.0%)
54	70.380	1.3367	4.1	0.096 (10.3%)		0.038 (1.1%)	
55	74.159	1.2776	2.4	0.013 (9.7%)		0.142 (1.3%)	
56	75.759	1.2545	1.2	0.214 (1.4%)			
57	76.198	1.2484	1.7				
58	76.801	1.2401	16.7	-0.039 (2.4%)		0.075 (14.7%)	
59	77.140	1.2355	9.2	-0.206 (1.5%)			
60	80.639	1.1905	5.8	-0.103 (2.6%)	-0.041 (0.1%)	0.061 (5.8%)	
61	82.258	1.1711	2.5	0.076 (0.1%)			
62	84.299	1.1479	5.0	-0.198 (0.7%)		0.058 (4.6%)	
63	85.042	1.1397	3.5	-0.101 (0.2%)	-0.050 (9.4%)	0.099 (0.3%)	
64	86.301	1.1263	4.2	-0.035 (0.2%)		0.051 (3.4%)	
65	88.957	1.0994	7.3	-0.236 (2.9%)		0.042 (6.3%)	
66	89.503	1.0941	1.0				
?	Unmatched Line			23.357 (0.3%)		41.678 (0.5%)	27.588 (45.0%)
?	Unmatched Line			26.112 (100.0%)		61.131 (3.3%)	
?	Unmatched Line			37.018 (13.0%)		77.237 (8.6%)	
?	Unmatched Line			37.297 (1.4%)		80.419 (0.8%)	
?	Unmatched Line			40.828 (50.8%)		83.218 (0.6%)	
?	Unmatched Line			40.924 (31.8%)		86.505 (2.7%)	
?	Unmatched Line			42.680 (13.5%)			
?	Unmatched Line			47.304 (1.9%)			
?	Unmatched Line			47.761 (5.3%)			
?	Unmatched Line			48.998 (1.4%)			
?	Unmatched Line			49.221 (10.0%)			
?	Unmatched Line			50.613 (0.6%)			
?	Unmatched Line			53.404 (4.8%)			
?	Unmatched Line			53.645 (9.3%)			
?	Unmatched Line			58.985 (0.7%)			
?	Unmatched Line			62.113 (0.5%)			
?	Unmatched Line			63.012 (1.3%)			
?	Unmatched Line			63.295 (11.0%)			
?	Unmatched Line			65.474 (3.3%)			
?	Unmatched Line			69.493 (3.7%)			
?	Unmatched Line			70.823 (5.9%)			
?	Unmatched Line			71.012 (5.3%)			
?	Unmatched Line			71.780 (1.6%)			
?	Unmatched Line			72.135 (1.3%)			
?	Unmatched Line			73.993 (1.3%)			
01-079-1450> Mullite - Al _{4.95} Si _{1.05} O _{9.52} <2T(0) = 0.0, d/d(0) = 1.0>							

[HSi_5.raw] HSi_5								Peak Search Report
SCAN: 5.0/90.0/0.02/2.4(sec), Cu(40kV,30mA), I(max)=1310, 07/15/08 12:52p								
PEAK: 21-pts/Parabolic Filter, Threshold=3.0, Cutoff=0.1%, BG=3/1.0, Peak-Top=Summit								
NOTE: Intensity = Counts, 2T(0)=0.0(deg), Wavelength to Compute d-Spacing = 1.54059Å (Cu/K-alpha1)								
#	2-Theta	d(Å)	BG	Height	H%	Area	A%	FWHM
1	5.739	15.3868	11	24	1.9	179	1.1	0.127
2	6.028	14.6504	10	22	1.7	144	0.9	0.109
3	16.354	5.4157	21	80	6.2	580	3.5	0.123
4	16.819	5.2671	19	24	1.9	366	2.2	0.258
5	17.416	5.0878	24	42	3.2	609	3.7	0.247
6	17.575	5.0421	24	60	4.7	770	4.6	0.216
7	18.489	4.7949	67	37	2.9	358	2.2	0.165
8	19.565	4.5336	78	32	2.5	246	1.5	0.130
9	20.322	4.3665	72	41	3.1	355	2.1	0.149
10	21.360	4.1565	67	236	18.3	2986	18.0	0.215
11	21.837	4.0668	32	68	5.3	1084	6.5	0.270
12	21.853	4.0638	32	49	3.8	1175	7.1	0.409
13	23.762	3.7415	34	47	3.7	183	1.1	0.066
14	25.538	3.4852	34	177	13.7	1952	11.8	0.188
15	26.018	3.4219	26	98	7.6	1672	10.1	0.291
16	30.764	2.9040	31	37	2.8	237	1.4	0.110
17	31.664	2.8235	30	41	3.2	461	2.8	0.190
18	32.067	2.7889	33	68	5.3	631	3.8	0.157
19	32.487	2.7538	11	62	4.8	300	1.8	0.083
20	32.672	2.7386	16	46	3.5	239	1.4	0.089
21	33.059	2.7074	16	90	7.0	396	2.4	0.075
22	34.398	2.6051	6	64	5.0	1647	9.9	0.436
23	35.081	2.5559	10	467	36.2	4387	26.4	0.160
24	36.579	2.4546	0	113	8.8	2543	15.3	0.382
25	37.720	2.3829	16	274	21.2	4078	24.6	0.253
26	38.197	2.3543	19	1291	100.0	8093	48.7	0.107
27	38.917	2.3123	0	65	5.0	604	3.6	0.159
28	39.403	2.2849	0	130	10.0	1609	9.7	0.211
29	42.462	2.1271	10	58	4.5	222	1.3	0.066
30	43.283	2.0887	8	653	50.6	5888	35.5	0.153
31	45.860	1.9771	14	374	29.0	11287	68.0	0.513
32	46.379	1.9562	13	93	7.2	3358	20.2	0.615
33	48.839	1.8633	7	21	1.7	107	0.6	0.085
34	51.436	1.7751	6	23	1.8	179	1.1	0.133
35	52.483	1.7421	11	393	30.4	3326	20.0	0.144
36	53.381	1.7149	11	21	1.6	431	2.6	0.350
37	53.704	1.7054	12	33	2.6	687	4.1	0.350
38	54.095	1.6940	7	25	2.0	107	0.6	0.071
39	56.777	1.6201	11	44	3.4	291	1.8	0.112
40	57.003	1.6143	12	54	4.2	700	4.2	0.219
41	57.441	1.6030	16	837	64.8	8194	49.4	0.166
42	58.021	1.5883	15	29	2.2	129	0.8	0.076
43	58.717	1.5711	7	34	2.6	330	2.0	0.167
44	59.196	1.5596	10	24	1.8	217	1.3	0.156
45	59.743	1.5466	11	47	3.6	696	4.2	0.252
46	60.463	1.5299	24	72	5.6	1356	8.2	0.319

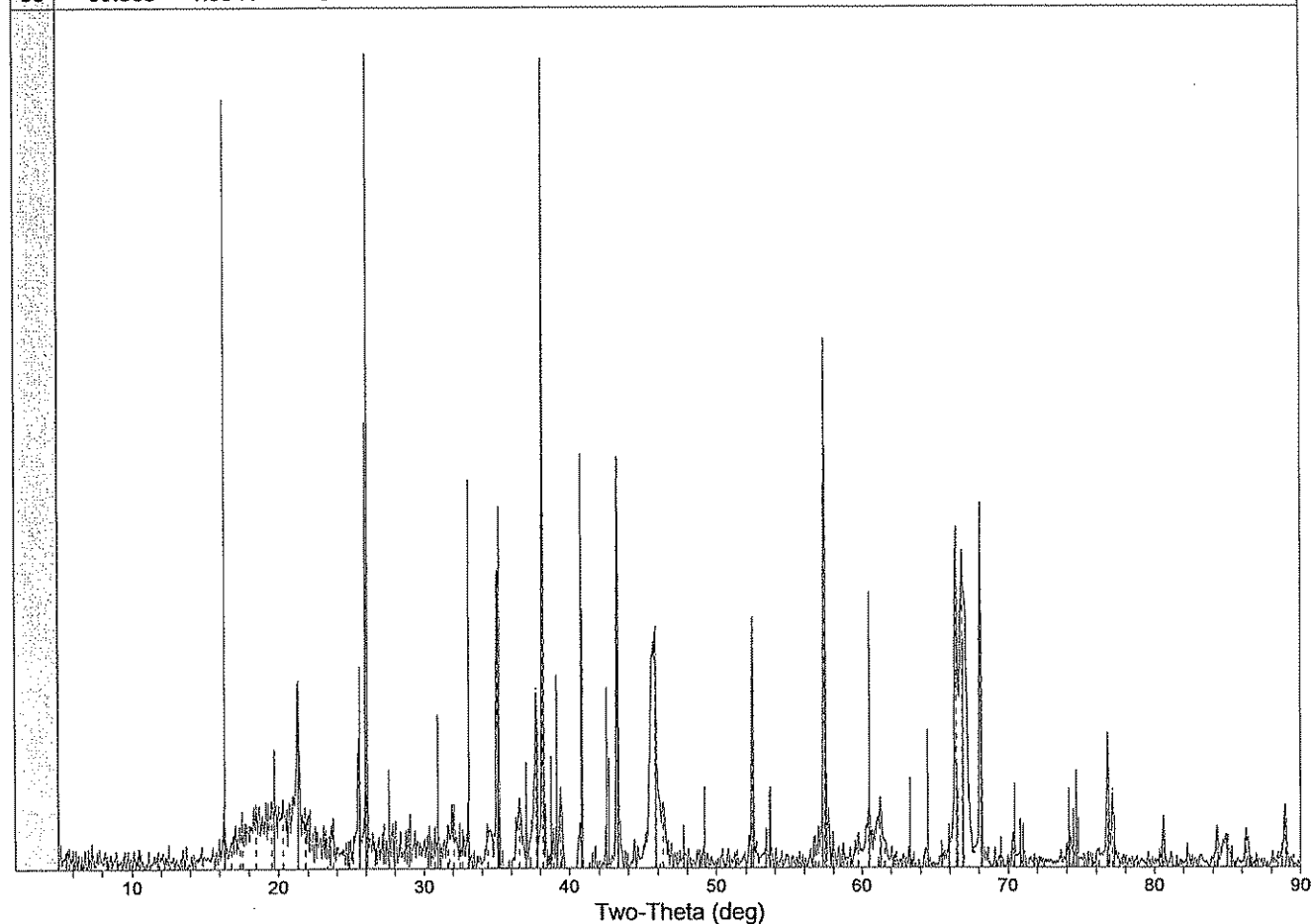
[HSi_5.raw] HSi_5 Peak Search Report

SCAN: 5.0/90.0/0.02/2.4(sec), Cu(40kV,30mA), I(max)=1310, 07/15/08 12:52p

PEAK: 21-pts/Parabolic Filter, Threshold=3.0, Cutoff=0.1%, BG=3/1.0, Peak-Top=Summit

NOTE: Intensity = Counts, 2T(0)=0.0(deg), Wavelength to Compute d-Spacing = 1.54059Å (Cu/K-alpha1)

#	2-Theta	d(Å)	BG	Height	H%	Area	A%	FWHM
47	61.243	1.5123	10	104	8.0	2564	15.4	0.419
48	61.559	1.5053	10	34	2.6	1425	8.6	0.708
49	64.362	1.4463	7	25	1.9	132	0.8	0.091
50	66.001	1.4143	4	46	3.5	847	5.1	0.315
51	66.480	1.4053	18	533	41.2	8939	53.8	0.285
52	66.920	1.3971	30	480	37.2	16602	100.0	0.588
53	68.159	1.3747	13	576	44.6	5351	32.2	0.158
54	70.380	1.3367	5	54	4.1	1049	6.3	0.333
55	74.159	1.2776	10	31	2.4	570	3.4	0.310
56	75.759	1.2545	7	15	1.2	102	0.6	0.115
57	76.198	1.2484	9	22	1.7	219	1.3	0.166
58	76.801	1.2401	7	216	16.7	3102	18.7	0.244
59	77.140	1.2355	8	119	9.2	1678	10.1	0.240
60	80.639	1.1905	8	75	5.8	768	4.6	0.174
61	82.258	1.1711	5	33	2.5	292	1.8	0.151
62	84.299	1.1479	2	65	5.0	970	5.8	0.255
63	85.042	1.1397	11	45	3.5	1008	6.1	0.383
64	86.301	1.1263	9	54	4.2	733	4.4	0.232
65	88.957	1.0994	7	95	7.3	1194	7.2	0.215
66	89.503	1.0941	6	13	1.0	89	0.5	0.112



ÖZGEÇMİŞ

1978 yılında Ankara'da doğdu. 1995 yılında Ankara Atatürk Anadolu Lisesinde öğrenimini tamamladı. 1996 yılında Sakarya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümüne girdi. 2000 yılında lisans eğitimini tamamladı. 2003 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Malzeme Dalında yüksek lisans eğitimini tamamlayıp, Yüksek Mühendis ünvanını aldı. 2004 Şubat ayında Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Malzeme Dalında doktora eğitimine başladı. 2005 yılında İngiltere Cambridge Üniversitesi, Department of Materials Science ve Metallurgy Bölümünde, International Visiting Student daha sonrasında 2006 yılında ise International Visiting Scientist bursuyla doktora çalışmalarına devam etti. Birçok uluslar arası sempozyum ve konferanslara katıldı. 2001 yılında başladığı Araştırma görevlisi görevini halen Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünde sürdürmektedir.