İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ALÜMİNYUMUN İÇERDİĞİ İZ ELEMENTLERİNİN YÜZEY SEGREGASYONU VE TRİBOLOJİK ÖZELLİKLERİ ÜZERİNDEKİ ETKİSİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Met. Müh. Esma ŞENEL

Anabilim Dalı :İLERİ TEKNOLOJİLER

Programı : MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ

HAZİRAN 2008

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ALÜMİNYUMUN İÇERDİĞİ İZ ELEMENTLERİNİN YÜZEY SEGREGASYONU VE TRİBOLOJİK ÖZELLİKLERİ ÜZERİNDEKİ ETKİSİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Met. Müh. Esma ŞENEL
(521061007)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 7 Mayıs 2008
Tezin Savunulduğu Tarih : 16 Haziran 2008

Tez Danışmanı :	**Prof.Dr. Mustafa ÜRGEN**
	Prof.Dr. Kemal NİŞANCIOĞLU
Diğer Jüri Üyeleri	**Prof.Dr. Lütfi ÖVEÇOĞLU (İTÜ)**
	Doç.Dr. Levent TRABZON (İTÜ)
	Doç. Dr. Kürşat KAZMANLI (İTÜ)

HAZİRAN 2008

ÖNSÖZ

Alüminyumunun içerdiği iz elementlerinin yüzeyde zenginleşmesi ve alüminyumun korozyon özelliklerine etkisi Norvegian University of Science and Technology (NTNU) Material Science and Engineering bölümünde Prof. Dr. Kemal Nişancıoğlu ve proje grubunun halen çalışmakta olduğu bir konudur. Bu çalışmadaki zenginleşmenin aşınma davranışına etkisi, oradaki çalışmalarla koordinasyon halinde yürütülmeye çalışılmıştır.

Tez çalışmamda, lisans ve yüksek lisans öğrenimim boyunca akademik kişiliğine büyük saygı duyduğum ve kendime örnek aldığım hocam, danışmanım Sayın Prof. Dr. Mustafa Ürgen'e, mesafenin uzaklığına rağmen değerli katkılarını ve desteğini yakın eden hocam, eş danışmanım Sayın Prof. Dr. Kemal Nişancıoğlu'na,

Deneysel çalışmalarımda çok önemli katkıları olan, özverisi ve anlayışı için hakkını ödeyemeyeceğim ağabeyim, Dr. Kadri Vefa Ezirmik'e, danıştığım her konuda beni büyük bir sabırla dinleyen ve yardımını esirgemeyen Dr. Behiye Yüksel'e, Doç.Dr. Kürşat Kazmanlı'ya ve özellikle termodinamik konusunda Yrd. Doç. Dr. Nuri Solak'a, deneylerimde yardımcı ve destek olan arkadaşlarım Zafer Kahraman, Güliz Gürlük ve Tuncay Türütoğlu'na, elektron mikroskobuyla yapılan incelemelerde emeği geçen Sevgin Türkeli ve Hüseyin Sezer'e, aşınma deney düzeneğim konusunda yardımcı olan Kromaş'tan Sn. Yakup Eroğlu'na, sevgili aileme ve mühendis adayı kardeşlerim Erdem Şenel'e ve Kerem Şenel'e teşekkür ederim.

Mayıs, 2008 Esma Şenel

Metalürji ve Malzeme Mühendisi

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ ii
TABLO LİSTESİ vii
ŞEKİL LİSTESİ viii
SEMBOL LİSTESİ xii
ÖZET xiii
SUMMARY xvi

1. GİRİŞ 1

2. ALÜMİNYUM VE Al-X (X=Sn, In, Pb) SİSTEMLERİ 4
2.1. Alüminyum 4
2.2. Alüminyum-İndiyum Sistemi 5
2.3. Alüminyum-Kalay Sistemi 6
2.4. Alüminyum-Kurşun Sistemi 6

3. ALÜMİNYUMUN SEYRELTİK ÇÖZELTİLERİNDE SEGREGASYON MEKANİZMASI 10
3.1. Segregasyona Etkili Faktörler 10
3.1.1. Tane sınırı faz dönüşümleri ve faz diyagramlarındaki değişiklikler 10
3.1.2. Tane büyümesi ve empürite etkileşimleri 11
3.1.3. Empürite varlığında yayınma mekanizması 13
3.1.3.1. Atma ve ayrıştırma mekanizması 14
3.2. Alüminyumun İçerisindeki Kalay, İndiyum ve Kurşunun Segregasyon Mekanizmalarıyla İlgili Yaklaşımlar 14
3.2.1. Alüminyum içerisinde iz elementi mertebesinde bulunan kalayın segregasyon mekanizası 14
3.2.1.1. Kalayın alüminyumun yüzeyini ıslatma davranışı 14
3.2.1.2. Kalayın alüminyum içindeki yayınmau ve segregasyonu 15
3.2.1.3. Sistemin matematiksel analizi ve yorumlanması 16
3.2.1.4. Segregasyon parametreleri 18
3.2.1.5. Kinetik yaklaşım 18
3.2.1.6. Segrege olmuş tabakanın kalınlığı 20
3.2.1.7. Segregasyon enerjisi-yüzey zenginleşme 20
3.2.1.8. Yayınma parametreleri 20
3.2.1.9. Yayınma mekanizması 20
3.2.2.Alüminyum içerisinde iz elementi mertebesinde bulunan indiyumun segregasyon mekanizması 21
3.2.2.Alüminyum içerisinde iz elementi mertebesinde bulunan kurşunun segregasyon mekanizması 22
3.3 Yüzey Segregasyonunun Alüminyuma Etkileri 23

4. SÜRTÜNME VE AŞINMA 25

4.1. Sürtünme 25
4.1.1. Kayma Sürtünmesinin Kantitatif Kuralları 25
4.1.2. Metalik Sürtünme 27
4.1.2.1 Metalik Sürtünme Mekanizması 27
4.1.2.2. Amonton Kuralı 28
4.2. Aşınma ve Sınıflandırılması 31
4.2.1. Adhezif aşınma: 33
4.2.2. Abrazif aşınma 36
4.2.3. Korozif aşınma 37
4.2.4. Oksidatif aşınma 37
4.2.5. Erozif aşınma 39
4.3. Aşınma Ürünleri Oluşumu 40
4.4. Metalik Filmler 41
4.4.1. Metalik filmlerin yağlayıcılık özelliği 41
4.4.2. Metalik filmin kalınlığı 42
4.5. Oksit Filminin Sürtünemeye Etkisi 43
4.5.1. Kristal kimyası yaklaşımı 44

5. ALÜMİNYUMUN SÜRTÜNME VE AŞINMA ÖZELLİKLERİ 46
5.1. Saf Alüminyumun Sürtünme ve Aşınma Özellikleri 46
5.2. Alüminyum Alaşımlarının ve Alüminyum Esaslı Yatak Alaşımlarının Sürtünme ve Aşınma Özellikleri 47

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR 51
6.1. Numunelerin Hazırlanması 51
6.2. Zenginleşmeye Yönelik Çalışmalar 52
6.2.1. Isıl işlem 52
6.2.2. Karakterizasyon 54
6.3. Tribolojik Deneyler 54
6.3.1. Sürtünme ve aşınma deney düzeneği 57
6.3.2. Tribolojik optimizasyon deneyleri 55
6.3.2.1. Disk üzeri çelik pim ile aşınma deneyleri 55
6.3.2.2. Disk Üzeri Silindir Karşılık Aşınma Düzeneğinde Karşılıklı Aşınma Deneyleri 56
6.3.2.3. Disk Üzeri Çelik Pim Düzeneğinde Karşılıklı Aşınma Deneyleri 58
6.3.3. Yağlı Ortamda Çelik Pim Kullanılarak Yapılan Aşınma Deneyleri 59
6.3.4. Aşınma Testi Sonrası Karakterizasyon 59

7. OPTİMİZASYON DENEYLERİNİN SONUÇLARI 60
7.1. Kuru Ortamda Disk Üzeri Pim Kayma Aşınması Deneyleri 60
7.2. Yağlı Ortamda Disk Üzeri Pim Kayma Aşınması Deneyleri 64
7.3. Disk Üzeri Silindir Aşınma Düzeneğinde Karşılıklı Aşınma Deneyleri 66
7.3.1. Kuru ortamda disk üzeri çelik silindir 66
7.3.2. Yağlı ortamda disk üzeri çelik silindir 67
7.3.3. Yağlı ortamda disk üzeri Si_3N_4 silindir 67
7.4. Disk Üzeri Pim Düzeneğinde Karşılıklı Aşınma Deneyleri 70
7.5. Optimizasyon Deneylerinin Sonuçlarının Değerlendirilmesi 73

8. DENEY SONUÇLARI 74

8.1. Vakumda Isıl İşlem Sonrası Karakterizasyon 74
8.1.1. Al-In sistemi 74
8.1.2. Al-Sn sistemi 77
8.1.3. Al-Pb sistemi 81
8.2. Vakumda Isıl İşlem Sonrası Aşınma Testlerinin Sonuçları 84
8.2.1. Al-In sistemi 85
8.2.2. Al-Sn sistemi 88
8.2.3. Al-Pb sistemi 89
8.2.4. Al-In1000 ve Al-Sn1000 Numunelerinin Uzun Mesafede Yapılan Aşınma Testleri Sonuçları 89
8.3. Atmosfere Açık Ortamda Isıl İşlem Sonrası Karakterizasyon 92
8.3.1. Al-In sistemi 94
8.3.2. Al-Sn sistemi 97
8.3.3. Al-Pb sistemi 100
8.4. Atmosfere Açık Ortamda Isıl İşlem Sonrası Aşınma Testlerinin Sonuçları 100
8.4.1. Al-In sistemi 102
8.4.2. Al-Sn sistemi 105
8.4.3. Al-Pb sistemi 107
8.4.4. Saf Alüminyum ve Al-Sn1000 Numunelerinin Uzun Mesafede Yapılan Aşınma Testleri Sonuçlar 108

9. DENEY SONUÇLARININ İRDELENMESİ 109

9.1. Zenginleşme Mekanizması Üzerine Etkili Faktörler 109
9.1.1. İz elementinin atom boyutu ve boşlukla bağlanma enerjisi 109
9.1.2. Yayınma aktivasyon enerjisi ve yayınma katsayısı 110
9.1.3. İz elementinin ergime sıcaklığı 111
9.1.4. İz elementinin alüminyum yüzeyini ıslatma özelliği 112
9.1.5. İz elementinin konsantrasyonu 113
9.1.6. Isıl işlem sırasında yeniden kristallenme ve tane büyümesi 113
9.1.7. Isıl işlem ortamı, basıncı ve sıcaklığı 115
9.1.8. Isıl işlem süresi 116
9.1.9. Isıl işlem sonrası soğutma şekli 116
9.2. Oksidatif Ortamda Zenginleşme 117
9.2.1 Vakumda ısıl işlem sonrası tribolojik davranış 130
9.2.2 Oksidatif ortamda ısıl işlem sonucu tribolojik davranış 131
9.3. Tribolojik Özellikler 122
9.3.1. Vakumda ısıl işlem sonucu tribolojik davranış 122
9.3.2. Oksidatif ortamda ısıl işle sonucu tribolojik davranış 123

10. GENEL SONUÇLAR 136

REFERANSLAR 129

EKLER 135

ÖZGEÇMİŞ 137

TABLO LİSTESİ

		Sayfa No
Tablo 2.1	Alüminyumun fiziksel özellikleri ……	5
Tablo 2.2	Alüminyumun mekanik özellikleri……..……..	5
Tablo 3.1	Zıplama frekansının sıcaklık değişim tablosu.... …….	20
Tablo 4.1	Bazı malzemeler için kritik aşınma açısı ve sertlikleri	40
Tablo 5.1	Saf alüminyumun farklı hız, yük ve ortamlarda bulunan sürtünme katsyısı.....…...	46
Tablo 6.1	Disk üzeri çelik pim ile aşınma deney parametreleri …….....	55
Tablo 6.2	Saf alüminyum ile disk üzeri silindir deneyi parametreleri …….....	58
Tablo 6.3	Saf alüminyum ile disk üzeri silindir optimizasyon deneyi parametreleri …….....	58
Tablo 6.4	Vakumda ısıl işlem gören numunelerin disk üzeri silindir optimizasyon deneyi parametreleri.....	58
Tablo 6.5	Çelik pim ile karşılıklı aşınma deneyi parametreleri.....	59
Tablo 6.6	Optimize edilmiş sistemde aşınma deney parametreleri.....	59
Tablo 8.1	0,5 N yük, 0,15 cm/s hız, 1 m mesafe koşullarında aşındırılan numunelerin test sonrası aşınma izi derinlikleri.....	88
Tablo 8.2	Oksidatif ortamda ısıl işlem gören numunelerin aşınma testi sonrası aşınma izi.....	104
Tablo 9.1	Kalay ve İndiyumun 400-600 °C arasında polikristalin alüminyum içerisindeki difüzyon aktivasyon enerjisi ve difüzyon katsayısı.....	110
Tablo 9.2	In, Pn ve Sn için yüksek vakumda buharlaşma noktaları.....	116

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1 : Al-In ikili faz diyagramı..... 7
Şekil 2.2 : Al-Sn ikili denge diyagramı..... 7
Şekil 2.3 : Al-Pb ikili faz diyagramı..... 8
Şekil 2.4 : Al ve Pb atomları için olası difüzyon yolları. 1: NN, 2: NNN, 3: TNN 9
Şekil 3.1 : Atma mekanizması: Arayer tarafından atılan empürite yer alan konumundan ara yer konumuna geçer..... 13
Şekil 3.2 : İlk tabakasında potansiyel çukuru bulunan yarı-sonsuz katının tek boyutlu segregasyon modeli..... 16
Şekil 3.3 : Alüminyumun içindeki kalayın sıcaklığa bağlı D yayınma katsayısı.. 18
Şekil 3.4 : Segregasyon ve absorbsiyon enerjileri arasındaki ilişkiyi gösteren enerji diyagramı..... 19
Şekil 4.1 : Şematik sürtünmeli sistem..... 26
Şekil 4.2 : Şematik eğimli sürtünmeli sistem..... 26
Şekil 4.3 : Statik sürtünme katsayısının kontak süresiyle değişimi (a) ve kinetik sürtünme katsayısının kayma hızıyla değişimi (b) 27
Şekil 4.4 : Normal basınçla sürtünmenin değişimi..... 30
Şekil 4.5 : Tekrarlanan kontakların karakteristik türleri..... 32
Şekil 4.6 : Farkli yağlama koşulları altında birbiri üstünde kayan metalik malzemelerin spesifik aşınma hızı dağılımı..... 32
Şekil 4.7 : Aşınmanın sınıflandırılması..... 33
Şekil 4.8 : Adezif aşınmanın basamakları..... 35
Şekil 4.9 : Sünek malzemenin plastik deformasyonunun baskın olduğu abrazif alınma (a) ve gevrek kırılmanın baskın olduğu abrazif aşınma (b)..... 35
Şekil 4.10 : Aşınma direnci-sertlik ilişkisi..... 36
Şekil 4.11 : Alüminyum, kalay, kurşun gibi metallerin oksitleri sert ve gevrek oldukları için, yağlayıcı etki göstermezler..... 39
Şekil 4.12 : Metal ve metal oksitlerin Mohs skalasına göre sertlikleri..... 39
Şekil 4.13 : Çizme hareketinin neden olduğu debri oluşum türleri..... 41
Şekil 4.14 : Metal yüzeyler arasındaki sürtünmenin malzeme sertliği ve metalik film kalınlığı ilişkisi..... 43
Şekil 4.15 : Aynı katyonik yüke fakat farklı katyon yarıçaplarına sahip iki oksitin iyonik potansiyelleri..... 44
Şekil 5.1 : Yatak alaşımlarının şematize edilmesi..... 47
Şekil 5.2 : Test malzemelerinin kararlı haldeki ortalama sürtünme katsayısı ve standart sapmalarının çizgi grafiği..... 48
Şekil 6.1 : Disk üzeri pim deney düzeneği..... 54
Şekil 6.2 : Disk üzeri pim deney düzeneği..... 55
Şekil 6.3 : Disk üzeri silindir deney düzeneği..... 56
Şekil 6.4 : Disk üzeri silindir kontak basıncı hesabı..... 56

Şekil 7.1 **:** Vakumda 600C'de 4 saat ısıl işlem yapılan numunelerin sürtünme katsayılarının mesafeyle değişimi..... 60
Şekil 7.2 **:** Açık atmosferde 600C'de 1 saat ısıl işlem yapılan numunelerin sürtünme katsayılarının mesafeyle değişimi..... 62
Şekil 7.3 **:** Al-Pb50'nin aşınma testinden sonra yüzey görüntüsü a) Vakumda ısıl işlem sonucu b) Açık atmosferde ısıl işlem sonucu..... 63
Şekil 7.4 **:** Al-In1000 aşınma testinden sonra yüzey görüntüsü a) Vakumda ısıl işlem sonucu b) Açık atmosferde ısıl işlem sonucu..... 63
Şekil 7.5 **:** Al-Sn1000'in havada ısıl işlem sonrası yüzeydeki oksitlerinin Raman analizi..... 64
Şekil 7.6 **:** Havada ısıl işlem öncesi, vakumda ısıl işlem öncesi ve havada ısıl işlem yapıldıktan sonra oluşan debrisinin Raman spektrumları: a) Al-Sn1000, b) Al-In1000..... 65
Şekil 7.7 **:** Yağlı ortamda disk üzeri silindir deneyinden sonra karşıt malzemede alüminyum birikmesinin şematik bir resmi..... 67
Şekil 7.8 **:** Yüksek genlikte frekansın aşınmaya etkisi a) 0,5 Hz b) 1 Hz..... 69
Şekil 7.9 **:** Düşük genlikte frekansın aşınmaya etkisi a) 0,5 Hz b) 1 Hz..... 69
Şrkil 7.10 **:** Disk üzeri çelik pim düzeneğinde karşılıklı aşınma testi sonucu nunumunelerin aşınma izlerinin iki ve üç boyutlu profilleri (0,5 N yük, 0,1 Hz frekans, 5 mm genlik, 1 m (100 çevrim) boyunca, M50 çelik pime karşı) a) Saf Al, b) Al-In100, c) Al-In1000, d) Al-Pb50, e) Al-Sn100 ve f) Al-Sn1000..... 71
Şekil 7.11 **:** Disk üzeri çelik pim düzeneğinde karşılıklı aşınma testi sonucu nunumunelerin aşınma izlerinin taramalı elektron mikroskobu ile alınan görüntüleri (0,5 N yük, 0,1 Hz frekans, 5 mm genlik, 1 m (100 çevrim) boyunca, M50 çelik pime karşı) a) Saf Al, b) Al-In100, c) Al-In1000, d) Al-Pb50, e) Al-Sn100 ve f) Al-Sn1000..... 72
Şekil 8.1 **:** Vakum ortamında (600 °C'de 4 saat) ısıl işlem görmüş numunelerin GD-OES analizi sonuçları, a) Saf Al, b) Al-Pb50, c) Al-In100, d) Al-In1000, e) Al-Sn100, f)Al-Sn1000..... 75
Şekil 8.2 **:** Vakum ortamında ısıl işlem görmüş (600 °C'de 4 saat) Al-In1000'in FEG-SEM'de alınan görüntüleri (2000x), a) İkincil elektron, b) Kompozisyon, c) Topografi görüntüleri..... 76
Şekil 8.3 **:** Vakum ortamında ısıl işlem görmüş (600 °C'de 4 saat) Al-In100'ün FEG-SEM'de alınan görüntüleri (2000x), a) İkincil elektron, b) Kompozisyon, c) Topografi görüntüleri..... 78
Şekil 8.4 **:** Al-In1000 (a) and Al-In100 (b) yüzeylerinin karşılaştırılması (20kx)..... 79
Şekil 8.5 **:** Vakum ortamında ısıl işlem görmüş (600 °C'de 4 saat) Al-InS000'in FEG-SEM'de alınan görüntüleri (2000x), a) İkincil elektron, b) Kompozisyon, c) Topografi görüntüleri..... 80
Şekil 8.6 **:** Vakum ortamında ısıl işlem görmüş (600 °C'de 4 saat) Al-Sn100'in FEG-SEM'de alınan görüntüleri (2000x), a) İkincil elektron, b) Kompozisyon, c) Topografi görüntüleri..... 86
Şekil 8.7 **:** Al-Sn1000 (a) and Al-Sn100 (b) yüzeylerinin karşılaştırılması (20kx)..... 83
Şekil 8.8 **:** Vakum ortamında ısıl işlem görmüş (600 °C'de 4 saat) Al-Pb50'nin FEG-SEM'de alınan bileşim görüntüsü..... 83
Şekil 8.9 **:** Vakum ortamında ısıl işlem gören numunelerin sürtünme katsayılarının mesafeye göre değişimi..... 84

Şekil 8.10 : Al-In1000 ve Al-In100'e ait sürtünme katsayisinin mesafeyle değişim grafiği..... 85
Şekil 8.11 : 0,5 N yük, 0,15 cm/s hız, 1 m mesafe koşullarında aşındırılan Al-In100 ve Al-In1000'in test sonrası aşınma izlerinin görünümü a) Saf Al, b) Al-Pb50, c) Al-In100, d) Al-In1000, e) Al-Sn100, f) Al-Sn1000..... 86
Şekil 8.12 : 0,5 N yük, 0,15 cm/s hız, 1 m mesafe koşullarında aşındırılan Al-In100 ve Al-In1000'in test sonrası aşınma izlerinin görünümü..... 87
Şekil 8.13 : 0,5 N yük, 0,15 cm/s hız, 1 m mesafe koşullarında aşındırılan Al-Sn1000'in test sonrası aşınma izi görünümü..... 88
Şekil 8.14 : Al-In000 ve Al-Sn1000'nin 50 m süren aşınma testleri sırasındaki sürtünme katsayısının değişimi..... 90
Şekil 8.15 : Al-In000 ve Al-Sn1000'nin 50 m süren aşınma testleri sonrasında numunede oluşan aşınma izi ve karşıt malzemelerinin yüzeylerinin optik mikroskopta görünümü..... 91
Şekil 8.16 : Al-In000 ve Al-Sn1000'nin 50 m süren aşınma testleri sonrasında numunede oluşan aşınma izi ve karşıt malzemelerinin yüzeylerinin elektron mikrosobunda görünümü ve EDS analizleri..... 91
Şekil 8.17 : Al-In000'nin 50 m süren aşınma testleri sonrasında numunede oluşan aşınma izi ve indiyumun yüzeyde yayılması..... 92
Şekil 8.18 : Al-Sn000'nin 50 m süren aşınma testleri sonrasında numunede oluşan aşınma izi ve indiyumun yüzeyde yayılması..... 92
Şekil 8.19 : Vakumda ısıl işlem gördükten sonra yüzeyi parlatılıp tekrar oksidatif ortamda ısıl işlem gören saf alüminyum ve iz elementi içeren numunelerin GD-OES analiz sonuçları..... 94
Şekil 8.20 : Saf alüminyumun atmosferik ortamda 300 °C'de 1 saat ısıl işlemi sonucu yüzeyinden alınan Raman spektrumu..... 95
Şekil 8.21 : Al-In1000'in atmosferik ortamda 300 °C'de 1 saat ısıl işlemi sonucu yüzey görüntüsü..... 95
Şekil 8.22 : Al-In1000'in yüzeyinde segrege olan ve FEG-SEM ile tespit edilebilmiş indiyumun görünümü (12kx)..... 96
Şekil 8.23 : Alüminyum oksit ile Al-In1000 Raman spektrumlarının karşılaştırılması Alüminyum oksit ile Al-In1000 Raman spektrumlarının karşılaştırılması 96
Şekil 8.24 : İndiyum oksit ile Al-In1000 Raman spektrumlarının karşılaştırılması
Şekil 8.25 : Al-Sn1000'in atmosferik ortamda 300 °C'de 1 saat ısıl işlemi sonucu yüzey görüntüsü a) Genel görünüm, b) Bileşim görüntüsü c) Oksit tabakası altında kalay varlığı..... 98
Şekil 8.26 : Kalay oksit, alüminyum oksit ve Al-Sn1000 Raman spektrumlarının karşılaştırılması..... 99
Şekil 8.27 : Al-Pb50'nin atmosfere açık ortamda ısıl işleminin sonrasında yüzeyin ikincil elektron bileşim görüntüsü..... 100
Şekil 8.28 : Kurşun oksit ve Al-Pb50 Raman spektrumlarının karşılaştırılması..... 101
Şekil 8.29 : Oksidatif ortamda ısıl işlem gören saf alüminyumun sürtünme katsayısı grafiği..... 101
Şekil 8.30 : Al-In100, Al-In1000 ve saf alüminyumun sürtünme katsayılarının değişimi..... 102
Şekil 8.31 : Oksidatif ortamda ısıl işlem görmüş numunelerin aşınma testi sonrası aşınma izlerinin üç boyutlu profili a) Saf Al, b) Al-In100, c) Al-In1000, d) Al-Pb50, e) Al-Sn100, f) Al-Sn1000..... 103

Şekil 8.32 : Oksidatif ortamda ısıl işlem görmüş numunelerin aşınma testi sonrası karşıt malzemenin yüzeyinin optik görünümü a) Al-In100, b) Al-In1000, c) Al-Pb50, d) Al-Sn100, e) Al-Sn1000..... 104
Şekil 8.33 : Oksidatif ortamda ısıl işlem görmüş Al-In1000 yüzeyinin aşınma testi sonrası aşınma izinin görünümü a) 350X büyütme b) 2500X büyütme..... 105
Şekil 8.34 : Al-Sn100, Al-Sn1000 ve saf alüminyumun sürtünme katsayılarının değişimi..... 106
Şekil 8.35 : Oksidatif ortamda ısıl işlem görmüş Al-Sn1000 yüzeyinin aşınma testi sonrası aşınma izinin görünümü..... 106
Şekil 8.36 : Al-Pb50 ve saf alüminyumun sürtünme katsayılarının değişimi..... 107
Şekil 8.37 : Oksidatif ortamda ısıl işlem görmüş Al-Pb50 yüzeyinin aşınma testi sonrası aşınma izinin görünümü..... 107
Şekil 8.38 : Saf alüminyum ve Al-Sn1000'in 50 m mesafedeki deneyleri sırasındaki sürtünme katsayıları..... 108
Şekil 8.39 : Al-Sn1000'in karşıt malzemesinin a) üç boyutlu profili ve b) optik mikroskopta görünümü..... 108
Şekil 9.1 : Alüminyum içerisinde empürite-boşluk bağlanması..... 110
Şekil 9.2 : İkili sistemde partikül/matris arayüzey kontak açısıyla karışım ısısı değişimi a) Ergime sırasında, b) Katılaşma sırasında partikül (sıvı(s)/katı(k))-matris(m) arayüzeyi..... 112
Şekil 9.3 : a) Ergime sırasında, b) Katılaşma sırasında partikül (sıvı(s)/katı(k))-matris(m) arayüzeyi 112
Şekil 9.4 : Alüminyum içerisindeki kalayın tane sınırı büyümesine etkisi..... 115
Şekil 9.5 : Saf Al, Al-Sn1000 ve Al-Pb50'nin Raman spektrumlarının birbiriyle karşılaştırılması..... 118
Şekil 9.6 : Ellingham Diyagramında Sn, In ve Pb oksidasyon reaksiyonları..... 118
Şekil 9.7 : In_2O_3 -Al_2O_3 ikili faz diyagramı..... 120
Şekil 9.8 : Al_2O_3-SnO_2 ikili faz diyagramı..... 121
Şekil 9.9 : Kalay kaplı teneke ve Al-Sn1000'in aynı koşullarda aşınma testi sonucu sürtünme katsayısı değişimi..... 123
Şekil 9.10 : Oksidatif ortamda ısıl işlem gören Al-In1000, Al-Sn1000 ve saf Al için 1 m aşınma deneyi sonunda sürütnme katsayılarının mesafeyle değişimi..... 125

SEMBOL LİSTESİ

σ_{SV}, σ_{SL}, σ_{LV}	**:** Katı-gaz, katı-sıvı, sıvı-gaz yüzey gerilimleri
υ	**:** Zıplama frekansı
ΔG	**:** Serbest enerji
Q	: Aktivasyon enerjisi
D	: Düfüzivite
$\mathbf{D_0}$	: Difüzyon katsayısı
$\mathbf{C_s}$	: Yüzey konsantrasyonu
$\propto$	: T sıcaklığı için zenginleşme fraksiyonu
A	: Latis parametresi
p	: Normal kuvvet (yük)
P	: Birim kontak uzunluğu başına düşen normal kuvvet (yük)
D	: İki yüzeyden sadece bir tanesinin kavisli olması durumundaki çap
υ_1	: Birinci yüzeyin Poisson oranı
υ_1	: İkinci yüzeyin Poisson oranı
E_1	: Birinci yüzeyin elastisite modülü
E_2	: İkinci yüzeyin elastisite modülü

ALÜMİNYUMUN İÇERDİĞİ İZ ELEMENTLERİNİN YÜZEY SEGREGASYONU VE TRİBOLOJİK ÖZELLİKLERİ ÜZERİNDEKİ ETKİSİ

ÖZET

Alüminyum ve alaşımları, mühendislik uygulamaları açısından önemli bir malzeme grubunu oluşturmaktadır. Saf alüminyumun alaşımlandırma ve ısıl işlem uygulamaları sonucu özellikleri oldukça geniş bir aralıkta değişebilmektedir. Ancak tribolojik uygulamalarda, düşük sertliği ve kolay oksitlenmesi, alüminyum için dezavantaj teşkil etmektedir. Bu nedenle alüminyumun sürtünme ve aşınma özelliklerinin iyileştirilmesi oldukça önem kazanmaktadır.

Alüminyumun eser miktarda içerdiği bazı elementler (Pb, In, Sn, Bi gibi) vardır ki, alüminyum içerisinde çözünürlükleri yok denebilecek kadar azdır. İz elementi olarak da adlandırılabilen bu elementlerin atomlarının büyüklüğü, malzemenin yapısında gerilme ve enerji fazlalıkları oluşturmaktadır. Bahsi geçen iz elementleri, alüminyumun 350 °C üzerindeki ısıl işlemi sonucu alüminyum matristen ayrılır (segrege olur) ve malzeme içindeki boşluklara bağlanıp yüzeye doğru hareket eder. Bu hareketlenmenin sonucunda yüzeyde dikkate değer bir zenginleşme gerçekleşmektedir.

İz elementlerinin yüzeyde segregasyonu ve zenginleşmesinin etkisi birtakım metalürjik problemler açısından incelenmiştir; ancak daha çok zenginleşme olayının mekanistik yönü araştırılmıştır. Zenginleşmenin belirgin etkilerinden bir tanesi ise, alüminyumun elektrokimyasal özelliğini değiştirmesi, aktifleştirmesidir.

Bu çalışmada, yüzeyde zenginleştiği bilinen iz elemenlerinin alüminyumun aşınma özelliklerine olası katkısı incelenmiştir. Çalışmada kullanılan malzemeler, 50 ppm kurşun (Pb), 100 ve 1000 ppm indiyum (In) ile 100 ve 1000 ppm kalay (Sn) içermektedir. Her bir iz elementinin etkisinin ayrı ayrı incelenmesi ve mekanizmanın anlaşılabilmesi için alüminyumun ikili model alaşımlar tercih edilmiştir.

Numunelerin yüzeylerinde iz elementlerinin segregasyonunu sağlamak amacıyla, malzemeler öncelikle ısıl işleme tabi tutulmuş, ardından yüzeyleri karakterize edilerek zenginleşmenin gerçekleştiği gösterilmiştir.

Vakuma alınmış ($5x10^{-4}$ Pa) ve atmosfere açık iki farklı ortamda ısıl işlem yapılmıştır. Vakumda ısıl işlem yapılmak istenmesinin nedeni, yüksek sıcaklık nedeniyle gerçekleşecek oksidasyonu en aza indirmek ve yüzeydeki segregasyonların metalik halde kalmasını sağlamaktır. Oksidatif ortam tercihinin nedeni ise numunelerin yüzeylerinde oksidasyon gerçekleşmesine rağmen iz elementlerinin zenginleşmesinin etkisini incelemektir. Vakum ortamındaki ısıl işlem, 600 °C sıcaklığında dört saat süresince yapılmıştır. Atmosfere açık ortamda ise kurşun içerikli numune 540 °C ‘de, diğerleri 300 °C’de bir saat tutulmuştur. Isıl işlem sonunda yüzeyler GD-OES, SEM ve Raman yardımıyla karakterize edilmiştir.

Aşınma deneyleriyle ilgili karşılaşılan en büyük sorun, oldukça yumuşak bir malzeme olan alüminyumun yüksek oranda plastik deformasyonu ve oksidasyonudur. Bunların önüne geçilebilmesi için, tribolojik deneylerin optimizasyonu gerekli olmuştur. Aksi takdirde, alüminyumun yüzeyinde nanometre mertebelerinde zenginleşen iz elementlerinin tribolojik özelliklere etkisini görmek mümkün değildir. Tribolojik deneylerin optimizasyon çalışması sırasında, farklı test yöntemleri ve parametreleri kullanılmıştır ve yapılan deneylerin sonuçları değerlendirilmiştir. Optimizasyon deneylerindeki bulgular ışığında, plastik deformasyonu önlemek amacıyla düşük yük ve düşük hız uygulayarak; oksidasyonu önlemek amacıyla ise katkısız baz yağı kullanarak numunelerin aşınma testleri yapılmıştır. Ayrıca yüzey pürüzlülüğünün aşınma davranışına doğrudan etkisi olduğu görülmüş, numunelerin yüzeyleri ayna parlaklığına getirilmiş, pürüzlülük iyice düşürülmüştür.

Vakumda ve açık atmosferde ısıl işlem gören numunelerin, disk üzeri pim aşınma deneyi cihazında yağlı ortamda aşınma testleri yapılmıştır. Karşıt malzeme M50 çeliği kullanılmıştır. Deney sistemine 0.5 N yük uygulanmış, numuneler pimin altında 0.15 cm/s hızla 1m mesafede döndürülmüştür. Daha sonra Al-In1000 ve Al-Sn1000, aynı koşullarda 50 m mesafede test edilmiştir. Testlerin sonuçları sürtünme katsayısı ve aşınma izinin derinliği açısından saf alüminyumun tribolojik davranışıyla karşılaştırılmış ve değerlendirilmiştir. Aşınma izleri taramalı elektron mikroskobu yardımıyla incelenmiş, iz derinliği optik profilometre ile ölçülmüş.

Vakumda ısıl işlem sonucu en yüksek zenginleşmeyi yüksek konsanstrasyondaki numuneler göstermiştir. Elektron mikroskobu ile yapılan araştırmalarda Al-Sn1000 ve Al-In1000'in yüzeyinin dışına çıkabilen metalik empüritelerin sadece tane sınırlarında değil tüm yüzeyde bulunduğu görülmüştür. Bunun, ısıl işlem sırasında alüminyumun tanelerinin büyümesinin bir katkısı olduğu düşünülmüştür. Ayrıca partikül halinde dış yüzeyde görülebilen indiyum ve kalayın, alüminyumun yüzeyinde farklı şekillerde yer aldıkları görülmüştür. Bu durum ise indiyum ve kalayın alüminyumun yüzeyini ıslatma özelliklerinin farkı olarak yorumlanmıştır. Düşük konsantrasyonda iz elementi içeren numunelerde ise yüzeylerinde zenginleşen empüritelerin daha çok ince bir oksit tabakası altında kaldığı anlaşılmıştır. Kurşun da aynı nedenle yüzeyde ancak boyutu 50 nm altında birkaç partikül olarak gözlenebilmiştir.

Vakumda ısıl işlem sonucunda yapılan aşınma deneyleri, yüzey segregasyonunun, malzemelerin sürtünme ve aşınma özelliklerini saf alüminyuma göre iyileştirdiğini göstermiştir. Yüksek konsantrasyonda In ve Sn içeren numunelerin uzun deneylerde bu etki sürebilmiştir.

Oksidatif ortamda ısıl işlem yapılan numunelerin yüzey özelliklerinde oksidasyonun etkisi yadsınamayacak kadar önemlidir. Numunelerin yüzeylerinde oluşan oksit tabakası, zenginleşmeye çalışan metalleri altında bırakmıştır. Yüzeye en yakın zenginleşme Al-Sn1000'de görülmüştür. Raman spektroskopisiyle yapılan analizler sonucu, alüminyumun oksidasyonunun yanında yüzeyin dışına çıkabilen empüritelerin de bir miktar oksitlendiği gözlenmiştir.

Yüzeyleri oksitlenen numunelerin sürtünme ve aşınma özellikleri de oksit karakterine göre farklılık göstermiştir. Al-Sn1000'in yüzeyinde alüminyumun oksitlenmesinin yanında kalay oksitin varlığı, numune için tribolojik açıdan koruyucu bir tabaka olmuştur. Ancak Al-In1000'in yüzeyindeki oksit tabakası buna

imkan vermemiş, bu numuneler aşınmıştır. Bu durum, oluşan oksitlerin birbirleri içindeki çözünürlüğü ve etkileşimi açısından açıklanmaya çalışılmıştır.

EFFECT OF TRACE ELEMENT SURFACE SEGREGATION ON TRIBOLOGICAL BEHAVIOUR OF PURE ALUMINUM

SUMMARY

Aluminum and its alloys are one of the most widely used engineering materials. Their mechnanical properties can be tuned in a wide range with alloying and heat treatment . However, their low hardness and abrasive nature of its oxides become disadvantages in tribological practices. Hence it is technologically important to improve the surface of aluminium for achieving better friction and wear behaviour.

Trace elements (such as Pb, In, Sn, Bi) are not soluble in aluminium. Among these trace elements, ones with large atomic radii lead to strain and excess energy in the material. During heat treatment of aluminium (above 350 °C), these trace elements segregate, bind with vacancies in the matrix and then move towards the surface. This process ends as reducing the total energy of the system and enrichment of empurity near or on the surface.

Trace elements segregation have been investigated with respect to their possible effects on metallurgical processes, mainly concentrating on the mechanism of this segregation. One of the clear findings addressing to a technological problem is the effect of surface segregation on the corrosion-electrochemical behaviour of aluminum. Enriched metallic impurities decompose the oxide layer of aluminium and activate its surface.

In this study, binary model aluminium alloys containing Sn, In, and Pb as trace elements were used for the investigation of their possible role on the tribological behavior of aluminum. For the segregation of these elements 50 ppm Pb, 100 and 1000 ppm In and Sn containing pure aluminum samples were heat treated in vacuum and open air.

Heat treatment in vacuum condition was conducted at 600 °C for a duration of 4 hours. In atmospheric condition, heat treatment was done at 540 °C for Pb containing sample and 300 °C for In and Sn containing samples. After heat treatment, GD-OES, SEM ve Raman spectroscopy were utilized for characterization of the surfaces.

A very important problem was encountered during wear testing of these very soft materials due to their highly plastic behavior and also oxidation during the experiments. In order to prohibit deformation and oxidation, it was necessary to try different systems and optimize the experimental parameters for wear testing. Otherwise it was not possible to investigate the contribution of trace elements that enriched as a thin layer on the surface. As a result of these preliminary optimization tests it was decided to use, low load and low speed in order to prohibit highly plastic deformation. Base oil was also used in order to decrease the oxidation during wear

testing. Morever, it was realized that surface roughness effects the surface properties directly. Hence, the samples were mirror-polished for decreasing their surface roughness.

Heat treated samples in both vacuum and atmospheric conditions were tested by pin-on-disk experimental system under lubricated conditions. Counter face material was chosen as M50 steel. Tests were conducted under 0.5 N normal load and 0,15 mm/s rotating speed for a distance of 1 m. Additionally test distance was increased to 50 m for 1000 ppm In and Sn containing samples. After the tests wear tracks were investigated by using FEG-SEM and optical profiler.

After heat treatment in evacuated environment, samples with a higher concentration of trace elements showed highest enrichment on the surface. Investigations with FEG-SEM pointed out that enriched In and Sn were positioned not only in the grain boundaries but also on the whole surface. Both, indium and tin were present on the surface as particles with sizes varying between nm-micro meter scale. However, the shapes of Sn and In particles showed differences which can be related to their difference in their wetting properties of the aluminum surface. For the samples having low-concentration of trace elements, enriched region was mostly under/in a thin oxidation layer.

Wear testing of samples which were heat treated in vacuum manifested that surface segregation improve the tribological behaviour of pure aluminium. For 1000 ppm In and Sn containing aluminium, this effect was also observed to persist in longer-distant experiments.

For the samples which were heat treated in open atmosphere, it was realized that surface oxidation exerted a very important effect on enrichment hence tribological beahvior. Oxidation limited the motion of the trace elements and caused them stay under thermally formed oxidation layer. However, Sn was enriched in a region very close to the outmost surface. Raman spectroscopy of the open atmosphere heat treated surface indicaed that trace elements enriched of the surface can be in the oxide form. This effect was most pronounced in the case of samples containing 1000 ppm of Sn.

Friciton and wear behaviour differ and get along with oxide characteristics of the samples which are heat treated in atmospheric conditions. Oxidation of both aluminium and tin supplied a protective layer, however this was not profitable for indium containing samples. This result was explicated as interaction of formed oxides between each other.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Alüminyum ve alaşımları, yapısal malzemelerin önemli bir sınıfını oluşturmaktadır [1]. Saf halde alüminyum, düşük yoğunluklu, korozyon direnci yüksek ve yüksek termal iletkenliğe sahip bir metaldir [2]. Alüminyum alaşımlarının mekanik ve elektriksel özelliklerinin geliştirilebilmesinin kolay olması, alaşımlama ve termomekanik proseslerin kontrol edilebilir olması uygulama alanlarını artırmıştır [3].

Ancak alüminyumun tribolojik özellikleri, düşük sertliği ve kolay oksidasyona uğramasından önemli ölçüde etkilenmektedir [4] ve mühendislik uygulamalarındaki yaygınlığı açısından, sürtünme ve aşınma özelliklerinin iyileştirilmesi önem taşımaktadır.

Dövme alüminyum alaşımlarının yüzeysel ve kitlesel özellikleri, yüksek kayma gerilmesi altında, yüksek sıcaklıklarda ve oksijen ortamında şekillendirildiği için, önemli ölçüde değişmektedir. Bu nedenle ticari alaşımların yüzeysel ve kimyasal özellikleri, korozyon, optik, adezif ve tribolojik özelliklerini belirleyici faktördür [5]. Son zamanlarda filiform korozyonu problemi ortaya çıkması nedeniyle yapılan araştırmalar, alüminyum alaşımlarının yüzeyinde kitlesel özelliklerinden farklı oluşumlar bulunduğunu göstermiştir [5,6]. Bunun nedeni malzemenin sıcak haddelenmesi sırasında ve ısıl işlemi sonucunda, empüritelerin yüzeye yakın bölgelere çıkması, yüzeyde metalik olarak zenginleşmesi veya tane sınırlarına çökelmesidir.

Ticari saflıktaki 1xxx sınıfına giren alüminyum (%99,99), ppm (milyonda bir) mertebelerinde iz elementleri içermektedir. Saf alüminyumun bileşiminde metalik halde Si, Fe, Cr, Mg, Ga, Li, Mn, Mo, P empüritelerinin yanı sıra eser miktarda Sn, Pb, In, Bi gibi ergime noktaları düşük ve yumuşak elementler bulunmaktadır [6, 7]. Kurşun, kalay ve indiyum, diğer elementlerden farklı olarak alüminyumun içinde hemen hemen hiç çözünmemekte veya herhangi bir ara bileşik oluşturmamaktadır.

Alüminyumun 350 °C üzerindeki ısıl işleminin sonucu, iz elementlerinin yüzeyde zenginleşmesi konusu çeşitli gruplarca çalışılmıştır. Bu açıdan en fazla kurşun üzerine araştırma yapılmıştır. Lin ve arkadaşları [8], tavlanmış alüminyum folyoların 30-50 nm kalınlığında yüzeyde zenginleştiğini SIMS yardımıyla göstermiş, Aloni ve Polak [9] 100 ppm kurşun içeren alüminyumun 550 °C'de ısıl işlemi sonucu yüzey konsantrasyonunun %55'e kadar çıkabildiğini bildirmiş, Ashitaka [10], 100 ppm bakır ve 1,5 ppm kurşun içeren alüminyum folyolarında, kurşunun termal oksit tabakasının hemen altındaki 1-2 nm kalınlıktaki bölgede metal yüzey tabakasında zenginleştiğini gözlemiştir. Tsubakino [11] ise 100 ppm kurşunun 540 °C'de 1-4 saat ısıl işleminde kurşunun yüzey segregasyonu sonucu 0.1 mm kalınlıktaki kurşun tanelerini geçirimli elektron mikroskobu ile göstermiştir. Ancak alüminyum alaşımlarında gözlemlenen bu segregasyonun mekanizması tam olarak anlaşılamamıştır.

Yüzey segregasyonunun alüminyumun özelliklerine etkileri araştırılmaktadır. Gundersen [5, 12], Sævik [6], Keuong [13], iz elementlerinin yüzeyde zenginleşmesi sonucu, alüminyumun yüzeyinin elektrokimyasal olarak aktifleştirdiğini ve korozyon özelliklerini değiştirdiğini belirtmişlerdir. Diğer bir çalışmada ise, tane sınırlarında zenginleşen iz elementlerinin taneleraras korozyona neden olduğu gösterilmiştir [14]. Ancak zenginleşmenin diğer yüzey özellikleri açısından etkileri henüz yeterince incelenmemiştir.

Literatürde, zenginleşme mekanizmasına açıklık getirmek adına, kalay ile ilgili kinetik çalışmalara daha çok rastlanmaktadır. Kalayın alüminyumun içinde en hızlı hareket eden elementlerden biridi olduğu bilinmektedir [14-16]. Bu çalışmalarda, segregasyon ve difüzyon mekanizmaları üzerinde durularak, iz elementinin tane sınırları boyunca yüzeye doğru yayındığı ortaya konulmuştur. Bunun oluşumun nedeni olarak da kalayın alüminyumun içinde çözünmemesini ve alüminyumun yüzey gerilimini azaltma yönünde hareket etmelerini göstermektedirler. İndiyum ve kurşunun zenginleşmesi de benzer nedenlerledir [17-18].

Kalay, kurşun, indiyum gibi yumuşak metaller, alaşım elementi olarak yatak alaşımlarında kullanılmaktadır [19, 20]. Ağırlıkça %50'ye kadar bünyede bulunabilen bu yumuşak metaller, alüminyumun ağır koşullara maruz kaldığı yerlerde ergiyerek veya plastik deformasyona uğrayıp yayılarak yüzeyde kendiliğinden yağlayıcı özellik gösteren bir film oluşturur. Böylece sürtünme

katsayısı düşer ve aşınma azalarak tribolojik özelliklerde iyileşme söz konusudur [19-23]. Benzer bir katkı sağlaması amacıyla, yumuşak metallerin, nanometre mertebelerinde doğrudan ince filmler halinde yüzey kaplanmakta, genelde daha sert, örneğin çelik gibi, malzemelerde yüzeyde koruyuculuk üstlendiği bilinmektedir [24, 25].

Alüminyumun aşınma özellikleri içerdiği alaşım türüne ve miktarına göre sertliğine ve akma dayanımına paralel farklılık göstermektedir. Alüminyum ve alaşımlarının çeliğe karşı aşınma özellikleri geniş kapsamda çalışılmaktadır ve aşınma sırasındaki baskın mekanizma yük, hız, ortam koşullarına göre incelenmektedir. Çünkü deney koşulları, alüminyumun sürtünme ve aşınma özelliklerini kimyasal bileşiminden daha çok etkileyebilmektedir. Buna rağmen ticari saflıktaki alüminyumun aşınma özelliklerine literatürde rastlamak zordur. Sadece Kim ve arkadaşları farklı deney parametreleri kullanarak saf alüminyumun karakteristik özelliklerini belirlemek üzere iki farklı çalışma yapmıştır [3, 4].

Genel olarak alüminyumun kuru ortamdaki aşınma davranışında iki mekanizma öne çıkmaktadır: hafif (mild) aşınma ve şiddetli (severe) aşınma [26]. Düşük yük ve hızlarda hafif aşınma rejimi görülür. Burada olaya oksidasyon da eşlik eder ve arayüzeyde üçüncü bileşen olarak bir tribo-katman oluşur [27]. Yükün artmasıyla birlikte şiddetli aşınma rejimine geçiş ve yüksek plastik deformasyon gerçekleşir.

Yüzeyinde iz elementleri zenginleşen alüminyumun tribolojik özellikleriyle ilgili mevcut bir çalışma yoktur. Alüminyumun yüzeyinde zenginleşen kalay, indiyum ve kurşunun, metalik filmlerin özelliklerinden yola çıkılarak sürtünme ve aşınma özelliklerine katkısı, bu çalışmada araştırma konusudur.

2. ALÜMİNYUM VE Al-X (X=Sn, In, Pb) SİSTEMLERİ

Alüminyumun içindeki iz elementlerin ısıl işlem sonucu zenginleşmesi fiziksel ve termodinamik bir olaydır. İz elementlerin alüminyumun içindeki çözünürlüğü ve katı fazdan ayrılması termodinamik özelliklerinden; ergime noktası, difüzyon özellikleri, yüzey gerilimi ve ıslatması fiziksel özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Kalay, indiyum ve kurşunun zenginleşme mekanizmalarını ve aşınmaya katkılarını anlayabilmek için, elementlerin tek başlarına ve alüminyumla birlikte özellikleri incelenecektir.

2.1 Alüminyum

Aluminyum (Al), 3A grubu bir element olup, atomik numarası 13, atomik kütlesi 26,98 $g.mol^{-1}$'dir. Yeryüzü kabuğunda yaklaşık %7,5-8,1 oranında dağılmıştır. Sülfür, silisyum, oksijen ile birlikte var olmaktadır ve saf alüminyum, alüminyum oksit cevherinden üretilmektedir [28].

Metalik alüminyum tek başına manyetik ve toksik olmayan alanlarda tercih edilir. Ayrıca ısıyı, elektriği çok iyi iletmekle birlikte, ışık ve ısıyı yansıtma özelliklerine sahiptir. Alüminyumun fiziksel özellikleri Tablo 2.1'de varilmiştir.

Aluminyum, saf halde hafif ve yumuşak bir elementtir. Yoğunluğu 2,7 g/cm^3, akma dayanımı 34,5 N/mm^2, çekme dayanımı 90 N/mm^2 olup yüksek korozyon dayanımına sahiptir. Mukavemeti ve sünekliği çeşitli alaşımlama proseslerinden geçerek geniş bir aralıkta değişmektedir. Yüksek oranda elektronegatiftir ve oksijene olan afinitesi çok yüksektir. Bu sayede alüminyum, folyo olarak paketleme sanayiinde kullanılabildiği gibi, uçak ve zırhlı araç yapımında yüksek mukavemetli malzeme olarak da kullanılabilmektedir [1]. Mekanik özellikleri Tablo 2.2'de verilmiştir.

Kristal yapısı kübik, Bravais kafesi ise yüzey merkezli küp (YMK) olup, latis parametresi 0.40494 nm'dir. İstifleme enerjisi oldukça yüksektir (200 mJ/m^2) [29].

Tablo 2.1: Alüminyumun fiziksel özellikleri [29]

Yoğunluk (yaklaşık oda sıc.)	2.70 g·cm^{-3}
Sıvı yoğunluğu (erg.sıc.da)	2.375 g·cm^{-3}
Ergime noktası	933.47 K (660.32 °C, 1220.58 °F)
Buharaşma noktası	2792 K (2519 °C, 4566 °F)
Üçlü nokta	543253 K (542980°C), kPa
Buharlaşma ısı	294.0 kJ·mol^{-1}
Isı kapasitesi	(25 °C) 24.200 J·mol^{-1}·K^{-1}
Elektrik direnci	(20 °C) 26.50 nΩ·m
Termal iletkenlik	(25 °C) 237 W·m^{-1}·K^{-1}
Termal genleşme	(25 °C) 23.1 µm·m^{-1}·K^{-1}

Tablo Error! No text of specified style in document.**2.2:** Alümiyumun mekanik özellikleri [29]

Young modülü	70 Gpa
Kesme modülü	26 Gpa
Poisson orano	0.35
Mohs sertliği	2.75
Vickers sertliği	167 Mpa
Brinell sertliği	245 Mpa

Alüminyum ve alaşımlarının önemli özelliklerinden biri de yüzeyinde Al_2O_3 olarak ince pasivasyon oksit tabakası büyümesidir. Bu olay alüminyumun tüm yüzey özelliklerini değiştirmektedir, çünkü bu tabaka yüzeyde kaldığı sürece daha fazla metal oksitlenmez [30]. Alümina kimyasal olarak inertlik sağlar, şeffaftır ve yüksek derecede serttir. Yeni metal yüzeyinin havaya maruz kalmasıyla, oda sıcaklığında kuru havada 4 nm kalınlığında bir tabaka oluşur. Nem ve sıcaklığın artışıyla, oksit kalınlığı kalınlaşmaktadır. Ayrıca bileşimi ve kalınlığı, alaşımın kimyasal bileşimiyle, üretim metodu ve üretim koşullarıyla değişmektedir. Alüminyumun üzerinde oluşan bu oksit tabakası, ıslatma, adezyon özelliklerini ve korozyon direncini etkiler [31].

2.2 Alüminyum-İndiyum Sistemi

İndiyum (In), atom numarası 49, atomik kütlesi 114.8 g/mol olan parlak renkli bir metaldir. Kristal yapısı tetragonaldir. Ergime noktası ise 231.93□ °C'dir. Büküldüğünde metal ağlaması denen bir ses çıkarır. İndiyumun bir özelliği de, ergidiğinde temiz cam ve diğer yüzeylere yapışması ve ıslatmasıdır [32]. Bu özelliğinden cam, metal, kuvars, seramik gibi malzemelerin arasında, hava

geçirmezlik özelliği gerektiğinde yararlanılır. Oda koşullarında oksidasyona uğramaz. Bu nedenle korozyona karşı koruyucu kaplamalar olarak uçakların motor millerinde kullanılır. Bileşiklerde değerliği +3'tür ve In_2O_3 bileşiği oluşturur [33].

İndiyum, oldukça düşük ergime sıcaklığına sahiptir (156.60□ °C). Ayrıca alüminyumun içerisinde çözünürlüğü vardır. 639□ °C'de ağırlıkça %0,19'a kadar çıkar. Şekil 2.1, Al-In ikili faz diyagramını göstermektedir.

2.3 Alüminyum-Kalay Sistemi

Kalay (Sn), atom numarası 50, atomik kütlesi 118,710 g/mol olan parlak renkli bir metaldir. Kristal yapısı tetragonaldir. Ergime noktası ise 231.93□ °C'dir [29]. Dövülebilir ve sünek olan kalay, oksijen direnci yüksek bir malzemedir. Kristalin özelliği oldukça yüksektir, ki kristal yapısı kırıldığı zaman "kalay ağlaması" denilen bir olay ile çıtırtıya benzer bir ses çıkarır [34].

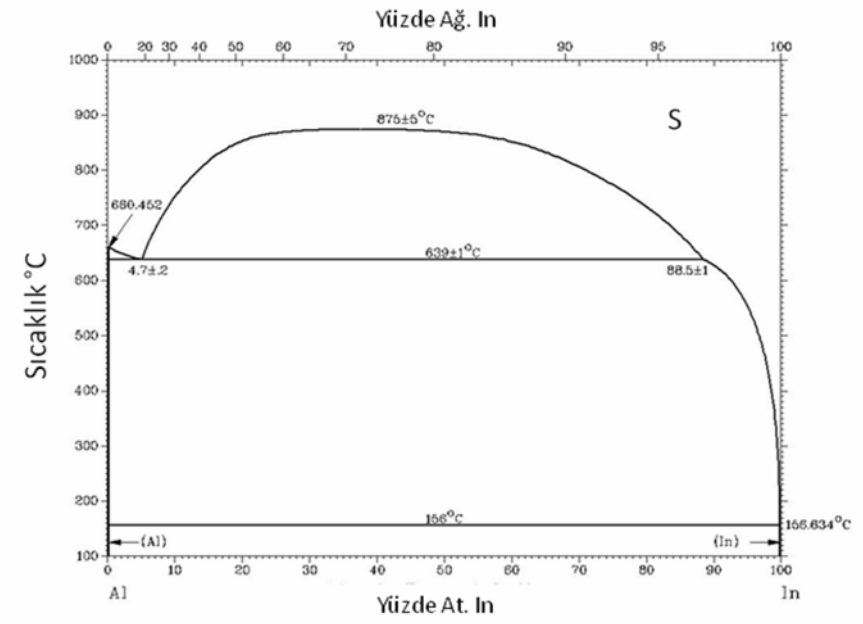
Al-Sn ikili faz diyagramı Şekil 2.2'de verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi, faz diyagramı basit ötektik sınıfına girer ve 229,8 °C'de ötektik reaksiyon gösterir. Alüminyumun içinde 500 °C'nin biraz üstünde % 0,13 oranında çözünmektedir. Bu sıcaklığın altında alüminyum ile kalay sıvısının dengede olduğu bir aralık görülmektedir. Bu aralıkta alüminyumun içinde çözünme olmadığından, sıvı kalay matristen ayrılır ve tane sınırlarına doğru hareket etmeye başlar. Yüzeyde zenginleşme olayı bu sayede başlar. Bu aşamadan sonra, tane sınırlarından yüzeye geçiş olacaktır.

Kalay alüminyum yüzeyinde yüksek oranda arayüz difüzyonu gerçekleştirir. Bu nedenle polikristalin alüminyumun iç (tane sınırları) ve dış (katı/vakum) arayüzeylerinde tek atomlu kalay tabakası kolaylıkla oluşur [35]. Kalay, metalik alüminyumun yüzeyinde yüksek mobiliteye sahiptir; ancak oksitlenmiş kalay, kalay oksit arayüzeylerini geçememesi nedeni ile aynı mobiliteyi göstermez [36].

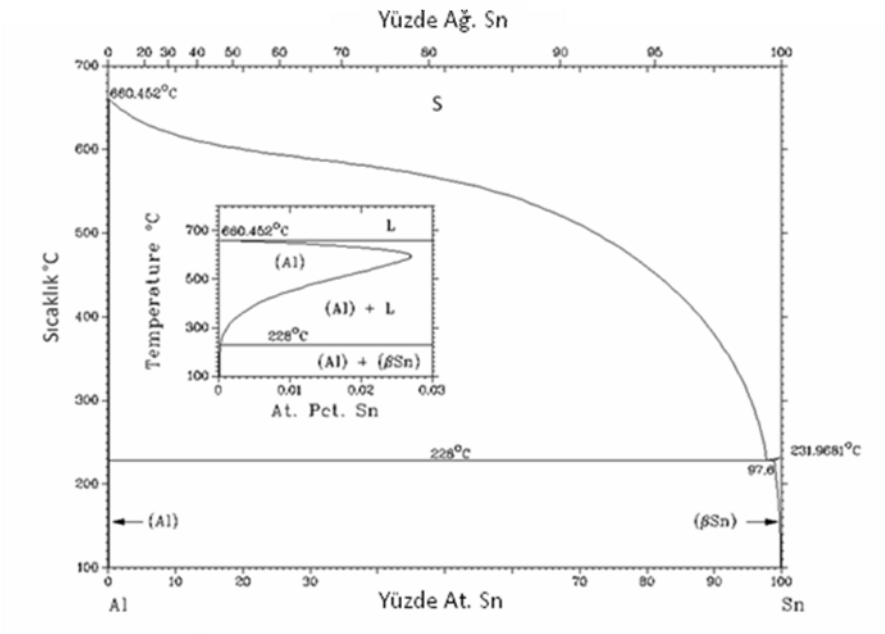
Kalay, alüminyumun içinde bulunan yabancı element olarak şimdiye kadar araştırılanların içinde mobilitesi en yüksek olanıdır [17].

2.4 Alüminyum-Kurşun Sistemi

Al ve Pb, latis parametrelerinde birbirlerine göre % 22 fark olan yüzey merkezli kübik Bravais kafesine sahiptir (a_{Al}= 0.405 nm ve a_{Pb} = 0.495 nm). Al ve Pb, birbirinden çok farklı ergime noktalarına sahiptir (T_E^{Pb}:327°C) ve hacimsel genleş-



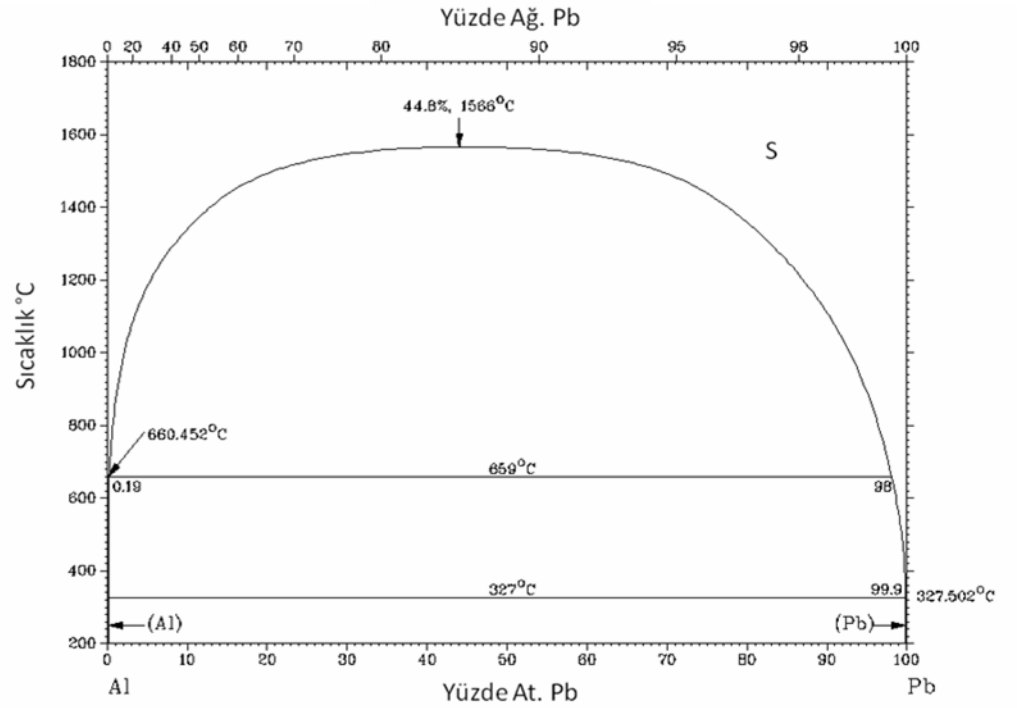
Şekil 2.1: Al-In ikili faz diyagramı [37]



Şekil 2.2: Al-Sn ikili denge diyagramı [37]

meleri 200°C üstünde alüminyumun içindeki termal boşlukların hareketlenmesiyle birbirine uyum sağlamaktadır [38].

Al-Pb sistemi, katı-katı ve katı-sıvı bölgelerinde ihmal edilebilir ortak çözünürlüğü olan basit monotektik faz diyagramı oluşturur. Sistem, 1700 K sıcaklığına kadar geniş bir sıvı karıştırılabilirlik farkı ile karakterize edilir. Monotektik reaksiyon 933 K'de gerçekleşir [39, 40]. Al-Pb ikili diyagramı Şekil 2.3'te verilmiştir.



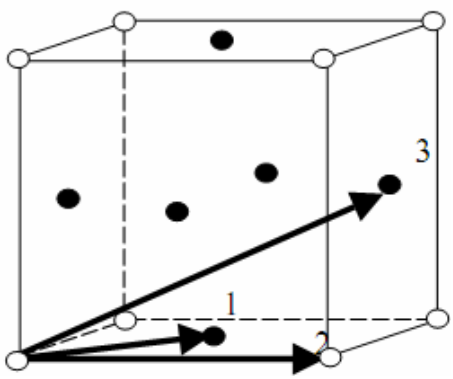
Şekil 2.3: Al-Pb ikili faz diyagramı [37].

Al-Pb alaşım olarak hazırlanması oldukça zahmetlidir. Çünkü ergimiş haldeyken karışabilirliğinde geniş bir boşluk bölgesi, katılaşma aralığı ve yoğunluk farkı vardır. Alüminyumla çözünürlüğü oda sıcaklığında neredeyse sıfır olması, geniş katılaşma aralığı ve yüksek yoğunluk farkı, kurşunun segregasyonunu artırıcı etkide bulunur [41].

Fang ve arkadaşları [42], kurşunun alüminyumun içinde hareket etmesiyle ilgili yaptığı simülasyon çalışması sonucu, kurşunun hangi yolu izleyebileceğine dair bir öneri sunmuştur. Kurşun atomunun boşluk mekanizmasıyla zıpladığını kabul ederek yaptığı hesaplamalarda, üç farklı yol ihtimali seçmiştir. Bunlar: en yakın komşu (NN), ikinci-en yakın komşu (NNN) ve üçüncü en yakın komşu (TNN) boşluklarının yönleri olup latis içerisindeki durumları Şekil 2.4'te verilmiştir.

Kendiliğinden difüzyon aktivasyon enerjisinin en düşük çıktığı yol, 1.yoldur, yani boşluğun hareketinin bir yerden [1 1 0] yönündeki en yakın komşuya zıplaması beklenmektedir. Bu yön, migrasyon mekanizması için en düşük aktivasyon enerjisine

sahiptir ve bu yolun tercih edilmesinin ihtimalinin yüksek olduğu bildirilmiştir. Burada en düşük difüzyon aktivasyon enerjili mekanizmanın tercih edileceği kabulu yapılmıştır [42].



Şekil 2.4: Al ve Pb atomları için olası difüzyon yolları. 1: NN, 2: NNN, 3: TNN [42].

Alüminyum içindeki katı Pb inklüzyonları, küp-küp oryantasyonu sağlar ve küp-oktahedron – {1 1 1} yüzlerinin altı tane {1 0 0} yüzlerince kesilen oktahedron - serbest çökeltiler oluşturur. {1 1 1} ve {1 0 0} yönleri arasındaki mesafenin oranı, aynı arayüzey enerjileri oranlarının bir ölçüsüdür. Bütün inklüzyonlar matris latisine paralel olduğuna ve her biri katı çözelti tarafından sınırlandırılıp izole edildiğine göre, alüminyum matrisi hizalama ve izole edici ortam olarak işlev görmektedir. Böylece, tane sınırlarındaki katı inklüzyonlar tane sınırının kristalografik karakteristiğine göre şekillerini değiştirdiği ve tane sınırlarına uyum sağladığı söylenmektedir [43]. Bu olay "Oswalt ripening" denilen bir olay nedeniyledir. İki fazlı bir karışımın toplam serbest enerjisi, partikül boyutunca düşürülebilir ve böylece toplam arayüz alanında azalma meydana gelebilmektedir. Bir matrisin içinde diğer fazın çok sayıda dağılmış küçük partiküller halinde zamanla gelişimi Lifshitz, Slyozov ve Wagner tarafından LSW teorisi olarak adlandırılmıştır [43]. LSW teorisine göre, ortalama partikül yarıçapı, eğer kütle taşınımı difüzyon mekanizmasıyla gerçekleşiyorsa, tavlama zamanı ile orantılı olarak büyümektedir.

3. ALÜMİNYUMUN SEYRELTİK ÇÖZELTİLERİNDE SEGREGASYON MEKANİZMASI

Katı haldeki yüksek saflıktaki bir malzeme veya alaşım ısıtıldığında, katı çözeltideki bazı metalik empüriteler bulundukları matrisin içindeki durumuna göre mevcut konumlarında kalmazlar. Segregasyon, bu empüritelerin ergime sıcaklıklarının üzerindeki ısıl işlem sırasında, tane sınırları boyunca ve yüzeyde nanopartikül olarak birikmesidir [13, 15]. Bu olayın derecesi önemli metalürjik problemlere (tanelerarası mekanik hatalar, çelik gevrekliği, kontak direncinde değişim, arayüzey reaksiyonları, vs) neden olacak kadar yüksektir [14]. Segregasyon olayı, malzemelerin hacimsel ve yüzeysel özelliklerini önemli ölçüde değiştirmesi açısından önem kazanmaktadır.

Koehler ve arkadaşlarının [45] yüzey merkezli kübik metallerin seyreltik çözeltilerinde çözücü ve empüritenin yayınmalarını incelemişlerdir. Bu olayın gerçekleşme nedeninin kafes boşluklarının migrasyonu olduğunu kabul ederler. Buna göre olayı etkileyen üç faktör vardır:

1. Tek değerlikli bir çözücünün içindeki çok değerlikli bir empürite ile latis boşluğu arasındaki bağlanma enerjisi.
2. Eğer empüriteden dolayı latis genişlerse, aktivasyon enerisi çözücü ve empürite yayınması nedeniyle düşer. Bu empürite konsantrasyonuna bağlıdır.
3. Periyodik tabloda çözücünün bulunduğu satırın dışındaki empüritelerin migrasyon enerjisi çözücünün migrasyon enerjisinden çok az farklıdır.

3.1 Segregasyona Etkili Faktörler

3.1.1 Tane sınırı faz dönüşümleri ve faz diyagramlarındaki değişiklikler

Segregasyon gerçekleşmesi sırasında tane sınırları doğrudan olayın içindedir. Eğer yapılan ısıl işlem, birbiri içinde çözünürlüğün sınırlı, katı-sıvı fazın dengede olduğu bölgede, faz dönüşüm sıcaklığında gerçekleşiyorsa, tane sınırlarında malzeme özelliklerini etkileyen değişimler olur. Bu konuda Straumal ve arkadaşlarının [46] çalışması vardır.

Tane sınırları (TS) ve interfaz sınırları (IS) malzemenin özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir. TS ve IS özelliklerinin değişimine neden olan her proses, malzemenin özelliklerini ani bir şekilde değiştirebilmektedir. Bu açıdan TS faz dönüşümü polikristalin malzemelerde önemlidir. TS ıslatma faz dönüşümü, faz diyagramında katı ve sıvının dengede olduğu iki fazlı alanda gerçekleşebilmektedir. TS ıslatması K+S bölgesinde bağ çizgisinde gerçekleşir. TS ıslatma faz dönüşüm sıcaklığının üstüne çıkıldığında ise bu olay gerçekleşmez. Sıvı faz tane sınırının yerine geçer ve iki taneyi ayırır. TS ıslatma bağ çizgisi faz diyagramında TS solidüs çizgisi gibi tek faz bölgesinde de ilerleyebilir. Bu çizgi TS ön-ergime veya ön-ıslatma faz dönüşümüdür [46].

TS faz dönüşümlerinin en önemli olaylarından biri TS ıslatma dönüşümüdür. TS ıslatması sırasında iki faz olması durumunda, yani sıvı ve katının farklı yönlenmiş taneleri arasında bir sınır varsa farklılık gözlenir. Bu nedenle, θ kontak açısı iki farklı yüzey enerjisine bağlıdır (TS enerjisi σ_{TS} ve katı/sıvı faz arası sınır σ_{KS})

$$\sigma_{TS} = 2\sigma_{KS}\cos\left(\theta/2\right) \quad \textbf{(3.1)}$$

Bir bikristal ve sıvı faz L arasında bir kontak olduğundan yola çıkarak, eğer;

- $\sigma_{TS} < 2\sigma_{KS}$ ise, TS tamamen ıslatılır ve kontak açısı $\theta > 0$ olur,
- T_w, TS ıslatma faz dönüşümünün sıcaklığında, $\sigma_{GS} = 2\sigma_{SL}$,
- $T \geq T_W$ sıcaklığında TS sıvı faz tarafından tamamen ıslatılmış olur ve θ=0'dır.

Eğer iki TS farklı enerjilere sahipse TS ıslatma dönüşüm sıcaklığı da değişir. σ_{TS} düştükçe T_w sıcaklığı da düşer. Kontak açısı θ, artan sıcaklıkla yavaş yavaş azalır ve T_w sıcaklığında sıfıra düşene kadar düşmeye devam eder [46].

$T > T_w$ olunca, kontak açısı $\theta = 0$'dır. TS ıslatma faz dönüşümünün bağ çizgisi, T_w sıcaklığında faz diyagramının iki-fazlı (S+L) bölgesinde görünmektedir. Bağ çizgisinin üzerinde σ_{TS} enerjisine sahip tane sınırları sıvı fazda denge halinde kalamaz. Sıvı faz kristalleri ayıran bir tabaka oluşturur [46].

3.1.2 Tane büyümesi ve empürite etkileşimleri

Tane sınırının birçok hareketi ve bu hareketlerin bağlı olduğu parametreler (itici kuvvet, çözelti konsantrasyonu, vs) düşünüldüğünde, tane sınırı hareketi tartışmalı

bir problemdir. Tane sınırı hareketinin iki uç ihtimalinden bahsedilebilir: atomlar tane sınırının öbür tarafından büyüyen tane sınırıın yüzeyine her yerden eşit olasılıkla katılabilir; atomlar sadece tane sınırının öbür tarafından büyüyen tane sınırının yüzeyine basamak basamak kinkler boyunca (along kinks at steps) katılabilirler. Burada tane sınır basamakları tane sınırı dislokasyonlarıyla ilgilidir. Başka bir olasılık ise, tane sınırı migrasyonunun tane sınırı dislokasyonlarının kayma ve tırmanma olaylarıın eş zamanlı olduğu durumdur. Tek bir tane sınırı için birden fazla şekilde tane sınırı hareketi gerçekleşebilir [47].

Isıl işlem sırasında yeniden kristallenme ve tane büyümesi, tane sınırlarının hareketinde temel bir prosestir. Yapısal malzemeler, farklı türde tane sınırı ve bu tane sınırlarının migrasyonunu içerirler. Temelde iki önemli tane sınırı tanımlanmıştır: eğim ve büküm tane sınırları. Tane sınırlarının migrasyonu, genelde kesme gerilimi koşulları altında incelenmiş, eğim tane sınırının büküm tane sınırndan daha hareketli olduğu bulunmuştur [48]. Polikristalin malzemelerde bu olay, tanelerin birbirine benzememesi ve bu durumun malzemenin özelliklerini etkilemesi nedeniyle oldukça önemlidir. Tane sınırı hareketinin kontrolü ise oryantasyon ve malzemedeki empüriteler tarafından sağlanır [49]. Malzemedeki deformasyon ve homojenizasyon işlemine bağlı olarak değişen bir süre ve sıcaklıkta, anormal tane büyümesi de görülmektedir ve yüksek saflıktaki alüminyum için mikro alaşımlama bu duruma bir önlem olarak uygulanmaktadır [50].

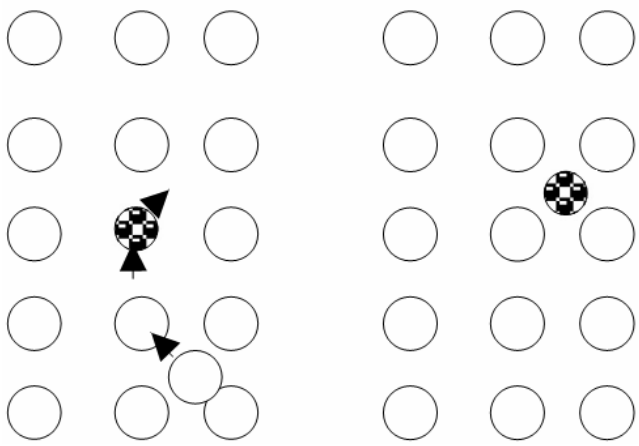
Tane sınırlarının hareketi sırasında iki durum vardır: tane sınırı migrasyonunun sınır boyunca herhangi bir bölgeye - bir kristalden diğerine - hareketi, diğeri ise bir atomun sınırı belli bir kristalden diğerine geçişi. Atomun sınırlı kristaldeki bir latis konumundan bir sonraki latis konumuna hareket etmesi sırasında, birim konum değişimi atomun latis yayınmasında bir boşlukla yer değiştirmesine eşittir. Tane sınırı hızı ise, sınır boşluklarında atomların titreşim frekansına, bir atomun bir sınırdaki bir latisten diğerine atlayabilmesi için gereken serbest enerji miktarına ve sistemin zıplamadan önceki ve sonraki serbest enerjisine bağlıdır. Bu mekanizmaya açıklık getirenlerden Gleiter'in modelinde, tane sınırı migrasyonunun sıkı paket düzlemlerinin latis basamaklarından atomların hareket etmesi sonucu gerçekleştiği, bu olayın ardarda olmasıyla tanenin büyüdüğü anlatılır; Smith ve arkadaşlarının modelinde ise DSC (Displacement Shift Complete) diye geçen, latis dislokasyonlarının tamamının yer değiştirmesinden bahsedilir. İkinci model termal

olarak aktifleşmiş veya bir gerilim altındaki atomlar için geçerlidir. Burada eğer Burger vektörlerinin toplamı sıfıra eşitse, sınır düşük enerjili yapıya geçecektir. Sıfıra eşit değilse, sınır migrasonu sağlayacak bir sınır kayması gerçekleşecektir. [47].

Tane sınırlarının bu açıdan empürite varlığına karşı duyarlıdır. Milyonda 1-2 değerleri bile tane sınırı hareketini etkilemektedir. Empürite ile tane sınırı arasındaki uzaklığa bağlı etkileşim enerjisi, sınır hızı ve itici güç arasındaki ilişkiyi gerektirir. Bu durumda hız, düşük ve yüksek hız sınırları için, mobiliteye, itici güce, toplam empürite konsantrasyonuna ve empüritenin kendisiyle sınır arasındaki mesafenin fonksiyonu olan difüze edebilirliğine bağlı olur. Eğer empürite atomu, tane sınırından hızlı hareket ederse sınır ve atom arasındaki etkileşim kuvveti maksimum olacak ve her bir atom tane sınırının ilerlemesinde itici kuvvet oluşturacaktır. Eğer atom tane sınırından daha yavaş hareket ediyorsa, ve tane sınırına etki eden kuvvet, empüritenin itici kuvvetlerinin toplamından büyükse, itici güç empürite ve tane sınırının rölatif hızına bağlı olarak değişir [50].

3.1.3 Empürite varlığında yayınma mekanizması

Geniş yer alan empüritenin varlığı nedeniyle oluşan gerilim alanı, boşluk konumlarının bulunması sayesinde azalmaktadır. Bu durum sistemin serbest enerjisini azaltır [47].



Şekil 3.1: Atma mekanizması: Arayer tarafından atılan empürite yer alan konumundan ara yer konumuna geçer [47]

Yer alan empüritenin boşluğa bağlanma enerjisi, boşluk konsantrasyonunu etkiler. Boşluk-empürite veya empürite-yer alan atom etkileşimleri, çeşitli taşınım mekanizmalarının doğmasına neden olur [47].

3.1.3.1 Atma ve Ayrıştırma Mekanizması

Bu mekanizma, sistemde empürite var olduğunda gerçekleşir. Sistem Şekil 3.1'deki gibi kabul edilmiştir. Matrisin kendi-ara yer atomu, latis içindeki yer alan empüritesinin konumunu değiştirir ve empürite ara yer konumuna geçer. Bunun ardından matrisin kendi ara yer atomu difüze olur. Bu olay, yer alan empüritesinin matris atomundan küçük olduğunda gerçekleşir ve daha çok ara yer olarak difüze eder, çünkü bu enerji açısından daha tercih edilir yöndedir.

Ayrılma mekanizmasında ise, yer alan empüritesi basitçe bir ara yere sıçrar ve arayer mekanizmasıyla migrasyon gerçekleştirir. Çünkü bu daha verimli bir prosestir.

Empürite ve boşluk etkileşimi sonucu yer değiştirme olasılığı daha çoktur. Eğer boşluk-empürite etkileşimi çok güçlüyse, boşluk ile empürite yer değişimi, matrisin kendi atomuyle yer değiştirmesinden daha hızlı hale gelir. Böylece, empüritenin yayınma hızı, latis boyunca boşluğun hareketine eşit olur [47].

3.2 Alüminyumun İçerisindeki Kalay, İndiyum ve Kurşunun Segregasyon Mekanizmalarıyla İlgili Yaklaşımlar

3.2.1 Alüminyum içerisinde iz elementi mertebesinde bulunan kalayın segregasyon mekanizması

Kalayın segregasyon mekanizması, öncelikle proses sırasındaki sıcaklıkta alüminyumun içerisinde çözünürlüğü ile ilgilidir. Bu davranışı faz diyagramından takip edilir. Bununla birlikte yüzey gerilimi, segregasyon olayıyla ilişkili bir faktördür [51]. Kalay atomlarının alüminyum matrisi içerisinde hangi mekanizmayla hareket ettiği ise Raffat ve Aberdam [15]'ın kinetik yaklaşımla çalışıltıkları bir çalışmadan aktarılarak açıklanmaya çalışılacaktır.

3.2.1.1 Kalayın alüminyumun yüzeyini ıslatma davranışı

Islatma özelliği, sıvı alaşım ile katı malzemenin bağlanma karakteristiğine bağlı olmakla birlikte, arayüzeydeki interaktif kuvvetleden de etkilenmektedir. Arayüzeydeki çeşitli gerilimler ve θ kontak açısı Young–Dupre eşitliği:

$cos\theta = {(\sigma_{kg} - \sigma_{ks})}/{\sigma_{sg}}$ ile ilgilidir. Burada σ_{SV}, σ_{SL}ve σ_{LV} sırasıyla katı-gaz, katı-sıvı, sıvı-gaz yüzey gerilimleridir. θ açısı ne kadar küçük; σ_{SV} değeri ne kadar fazla,

σ_{SL}, σ_{LV} ne kadar az olursa ıslatma o kadar iyi olmaktadır. Prasad ve Mikula'nın [52] yaptığı termodinamik çalışmada kalayın alüminyum yüzeyindeki konsantrasyonu arttıkça yüzeyin gerilimini düşürme eğiliminde olduğu bildirilmektedir [52].

Çözünürlük ve yüzey gerilimi faktörleri segregasyonu birlikte etkilemektedir. Yüzey gerilimini azaltıcı etkisi, iz elementinin ne kadar yüzey gerilimine sahip olduğuna bağlıdır. Ayrıca, alüminyumun içindeki çözünürlük ne kadar azsa, iz elementi de yüzeyde o kadar etkindir. Çünkü, iz elementi matrisin içinde kalmamaya çalışacaktır [47].

Eisenmenger-Sittner ve arkadaşları [36, 53-57], kalayın alüminyumun üzerine kaplama çalışmalarıyla, kalayın alüminyumu ıslatma özelliklerini açıklamada önemli katkılarda bulunmuştur. Kalayın 10 nm metalik film olarak polikristalin alüminyum yüzeyine biriktirilmesi sonucu, Stranski-Krastanov benzeri bir tabaka görülmüştür. Kalay ve alüminyum termodinamik olarak karışamazlar, ancak kalayın polikristalin alüminyum üzerinde bir ıslatma tabakası oluşturduğunu görülmektedir. Bu tabakanın ise sürekli film değil, üç boyutlu, yüzeyde tüksek topografik bölgeler oluşumunu sağlayan "adacık"lardan oluştuğu gösterilmiştir [36].

Kalay ve alüminyumun birlikte termodinamik dengeleri, segregasyonu kısmen açıklamaktadır. Kalayın alüminyumun içerden yüzeye doğru hareketinin ne şekilde gerçekleştiğini açıklayan literatürde sınırlı sayıda çalışma vardır.

3.2.1.2 Kalayın alüminyum içindeki yayınması ve segregasyonu

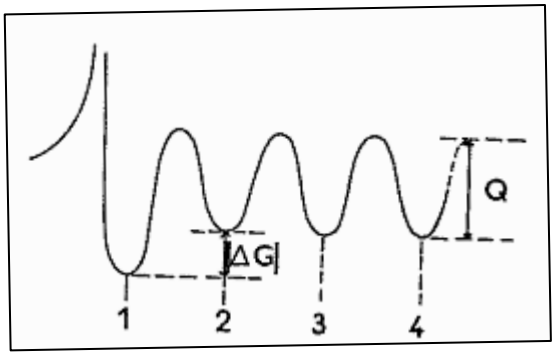
Alüminyum içerisinde bulunan kalayın, sıcaklığın artmasıyla tane sınırlarına ve daha sonra buradan yüzeyde zenginleşmesi, "latis yayınması" mekanizmasıyla açıklanmaktadır.

Kalayın alüminyum içerisindeki boşluklara (vacancy) bağlanması Raffat ve Aberdam'ın [15] çalışmalarında ayrıntılı olarak incelenmiştir. Eğer sıcaklık aralığı yeterince yüksekse, yayınma yardımıyla tane sınırları üzerinden yüzeye latis yayınması gerçekleşir. Bu çalışma, deneysel çalışmalarda ele alınan sisteme yakın bulunduğundan burada detaylı olarak verilmiştir. Alüminyumun içinde 200 ppm kalay bulunan sistem için yapılan bu kinetik çalışma, segregasyon ve yayınma parametrelerine açıklık getirebilmektedir.

3.2.1.3 Sistemin matematiksel analizi ve yorumlanması

Öncelikle, başlangıç ve denge sıcaklıkları, T_0 and T; yüzey konsantrasyonu $C_1(t=0)$ alınmıştır.

Yarı-sonlu bir katının tabakalara sahip olduğu kabul edilir (Şekil 3.2). Tabakalar, Q yüksekliğindeki potansiyel bariyerleri tarafından ayrılır, potansiyel çukuru ΔG en dıştaki yüzey tabakasıdır ve içteki tabakalardan daha derin olduğu kabul edilmiştir. İlk tabakanın önünde, sonsuz yükseklikte bir duvar olduğu ve bunun buharlaşmayı engellediği varsayılır [15].



Şekil 3.2: İlk tabakasında potansiyel çukuru bulunan yarı-sonsuz katının tek boyutlu segregasyon modeli [15]

Bir atomun içteki bir tabakadan diğer bir tabakaya zıplama frekansı, υ:

$$\upsilon = \upsilon_0 \exp(-Q/kt) \quad \textbf{(3.2)}$$

υ_0, birinci tabakadan ikinci tabakaya azalan Debye frekansıdır:

$$\upsilon 12 = \upsilon \exp\frac{\Delta G}{kT} = \frac{\upsilon}{\alpha} \quad \textbf{(3.3)}$$

burada α, T sıcaklığı için zenginleşme fraksiyonu; ΔG, serbest enerji; k, Boltzman sabiti olup,

$$\alpha = \exp\left(\frac{\Delta G}{kT} \gg 1\right) \quad \textbf{(3.4)}$$

$(\Delta G < 0)$.

t zamanında *i* tabakasındaki konsantrasyon $C_i(t)$, *i* tabakasına akışın toplamıdır. Burada $C_i(t)$ birim değerden daha küçüktür.

$$\frac{dC_1(t)}{dt} = C_2(t)v - C_1(t)v_{12} \quad \textbf{(3.5)}$$

$$\frac{dC_2(t)}{dt} = \left(C_3(t)v - 2C_2(t)\right)v + C_1(t)v_1 \quad \textbf{(3.6)}$$

$$\frac{dC_i(t)}{dt} = C_{i+1}(t) + C_{i-1}(t) - 2C_i(t)v, \; i \gg 3 \text{ için,} \quad \textbf{(3.7)}$$

Denklem sistemi Laplace dönüşümünden yararlanılarak çözülür. i sonsuza giderse $C_i(t) = C_\infty$ olur, yüzey konsantrasyonu C_s'nin kinetik artışı:

$$C_s(t) = \propto C_\infty - C_s^{t=0}\exp\left(\frac{vt}{\alpha^2}\right)\mathrm{erfc}\sqrt{\frac{vt}{\alpha^2}} \quad \textbf{(3.8)}$$

t burada $1/v$ 'den büyüktür, υ'nun değeri:

$$\frac{D(T)}{a^2} \quad \textbf{(3.9)}$$

burada,

D: T sıcaklığında kafes yayınması katsayısı

a: latis parametresi

Denklem sistemindeki denge yüzey konsantrasyonu, hacim konsantrasyonuyla orantılıdır:

$$C_s^{equ} = C_s(t_\infty) = \propto C_\infty \quad \textbf{(3.10)}$$

$$C_s^{equ} = \frac{C_\infty \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right)}{1 - C_\infty + C_\infty \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right)} \quad \textbf{(3.11)}$$

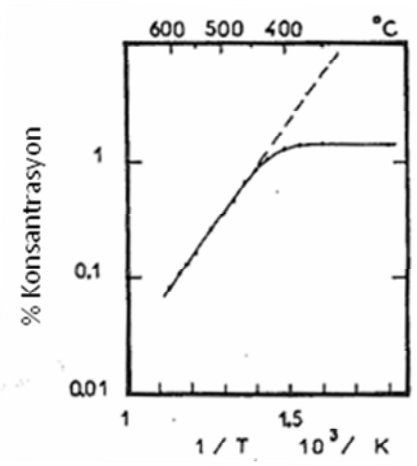
Bu eşitlik MacLean analizidir [58]. Burada C_∞ ve $\exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right)$, birim değerden daha küçüktür.

Segrege olan atomlar arasındaki ortalama etkileşim enerjisi, W olarak kabul edilir ve MacLean eşitliğinde $(2C_s^{equ}W - \Delta G)$ yerine konulabilir.

Raffat and Aberdam'ın sisteminde [15], C_∞ , $\sim 10^{-6}$ % 'dır ve C_s^{equ} maksimum 1%'dir, yani W oldukça küçüktür. Bu nedenle, Eş.4, Eş.3'e indirgenir. Denge yüzey konsantrasyonu 620°C ve 440°C arasında sıcaklığa eksponansiyel olarak bağlı olur

(Şekil 3.3), ΔG–(77 ± 4) kj mol^{-1} [-(0.8 ± 0.04) eV $atom^{-1}$] olarak hesaplanmıştır [15].

440 °C'den daha düşük sıcaklıklar için, ölçülen konsantrasyonlar uyuşmaz, çünkü konsantrasyon denge konsantrasyonundan daha düşük olmaktadır. Bunun nedeni, 440°C ve 400°C arasındaki sıcaklıklarda, doygunluk süresine ulaşılamayacak olunmasıdır. 350°C altında, yayınma katsayısı denge konsantrasyonundan daha düşüktür ve çok uzun bir süre içinde dahi dengeye ulaşması zordur. Bu sistemde, kalayın buharlaşması hesaba katılmamıştır [15].



Şekil 3.3: Alüminyumun içindeki kalayın sıcaklığa bağlı D yayınma katsayısı [15]

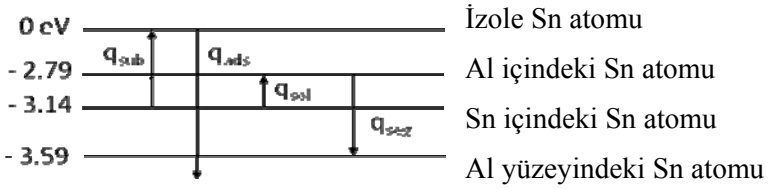
3.2.1.4 Segregasyon parametreleri

Segregasyon terminolojisini açıklamak için bazı tanımların yapılması gereklidir [15]. enerji terimleriyle ilgili ilişkiler Şekil 3.4'de verilmiştir:

- Adsorbsiyon enerjisi: q_{ads}, alüminyum yüzeyine absorbe olmuş Sn atomu ile izole edilmiş Sn atomu arasındaki diferansiyel serbest enerji.
- Çözelti enerjisi: q_{sol}, alüminyum matrisine gömülmüş Sn atomu ile Sn matrisindeki Sn atomu arasındaki diferansiyel serbest enerji.
- Sublimasyon enerjisi: $q_{sub,}$ izole edilmiş Sn atomu ile kalay matrisine gömülmüş Sn atomu arasındaki diferansiyel serbest enerji.
- Segregasyon enerjisi: q_{seg}, alüminyumun yüzeyine absorblanmış Sn atomu ile tüm kitleye gömülü Sn atomunun arasındaki diferansiyel serbest enerji [15].

3.2.1.5 Kinetik yaklaşım

Yüzeydeki kalay konsantrasyonunun ani değişimi, denge ve başlangıç konsantrasyonları arasında farkla orantılıdır. Dört farklı sıcaklık olarak 793 K, 713 K, 693 K ve 623 K seçilmiştir. 200 ppm kalay içeren alüminyum malzemeler bu sıcaklıklara kadar ısıtılmış ve aniden soğutularak yüzey konsantrasyonunun zamanla nasıl değiştiği incelenmiştir [15].



Şekil 3.4: Segregasyon ve absorbsiyon enerjileri arasındaki ilişkiyi gösteren enerji diyagramı (Sayısal değerler yüksek seyreltiklik limiti içinde verilmiştir) [15].

Yüzey konsantrasyonunun zamana bağlı değişimi:

$$C_s(t) = \alpha C_\infty - (\propto C_\infty - C_s^{t=0} \exp\left(\frac{vt}{\alpha^2 d^2}\right) \operatorname{erfc}\sqrt{\frac{Dt}{\alpha^2 d^2}}) \qquad \textbf{(3.12)}$$

$\propto$: *T sıcaklığı için zenginleşme frakstyonu,*

d: latis parametresidir.

$\frac{Dt}{\alpha^2 d^2} = \frac{tv}{\alpha^2}$ olarak MacLean'ın çalışmasından Lea ve Seah [59] indirgemiştir.

$\frac{1}{v} \ll t \ll \frac{\alpha^2}{v}$ *ise,*

$$C_s(t) = C_s^{t=0} + (\alpha C_\infty - C_s^{t=0}\left(\frac{2}{\sqrt{\pi}}\sqrt{\frac{vt}{\alpha^2}}\right) \qquad \textbf{(3.13)}$$

$t \gg \frac{\alpha^2}{v}$ ise

$$C_s(t) = \alpha C_\infty + (C_s^{t=0} - \alpha C_\infty)\left(\frac{1}{\sqrt{\pi}}\sqrt{\frac{\alpha^2}{vt}}\right) \qquad \textbf{(3.14)}$$

yazılabilir. Zıplama frekansı, Debye frekansına çok yakındır; $v_0 \sim 1.4x10^{13} s^{-1}$ olarak bulunmuştur.

Zıplama frekansı, $\nu = \nu_0 \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right)$'ye göre α^2/ν değerlerinin farklı sıcaklıklarda değişim hesabının sonucu Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1: Zıplama frekansının sıcaklık değişim tablosu [15]

T	623 K	693 K	713 K	793 K
α^2/ν	5 x 10^{10} s	2 x 10^{8} s	5 x 10^{7} s	2 x 10^{4} s

3.2.1.6 Segrege olmuş tabakanın kalınlığı

Yüzeydeki potansiyel çukurunun derinliğindeki değişimler hesaba katılıp gerçekçi bir model düşünülmesi gerektiği söylenmiştir. Ayrıca çukur derinliği konsantrasyona bağımlı olabilir, çünkü bir kalay atomu en az dördüncü komşusuna kadar yük yoğunluğu pertürbasyonuna uyarılır (induced a perturbation of change density extending up to the fourth neighbour at least). Ancak kalayın hemen yüzey altında olduğu düşünüldüğü için, kalay içerideymiş gibi hesaplanır [15].

3.2.1.7 Segregasyon enerjisi-yüzey zenginleşme

Segregasyon Enerjisi: Özellikle 893-733K arasındaki sıcaklıklarda, kalayın denge yüzey konsantrasyonu, Eş.2 gibi tanımlanabildiğine göre bu eşitlik segregasyon enerjisini hesaplamak için de kullanılabilir. Segregasyon enerjisi, MacLean eşitliğindeki ΔG ile ifade edilebilirç 733-893 K'de $q_{seg} \equiv \Delta G$ (77 ± 4 kj.mol^{-1}) = (-0.8 ± 0.04) eV.atom^{-1} [15].

Segregasyon enerjisi, absorbsiyon enerjisini hesaplamak için kullanılabilir.

$$q_{ads} + q_{sub} = q_{sol} + q_{seg} \qquad \textbf{(3.15)}$$

3.2.1.8 Yayınma parametreleri

Kinetik analiz sonucu, segregasyon içeren hetero-yayınma mekanizması için D_0 ve Q parametreleri ortaya çıkar. Yayınma katsayısı, D(T), deneysel datanın Eş.6'da kullanılmasıyla bulunmuştur. D değeri Arrhenius kuralından hesaplanır:

$$D(T) = D_0 exp - {}^{Q}/_{kT} \qquad \textbf{(3.16)}$$

Q ve D değerleri, yayınma katsayısının logaritmasının sıcaklıkla değişim grafiğinin eğiminden çıkarılmıştır. $Q = Q_{Al}^{Sn}$ değeri (130±0.15) eV atom^{-1} buşunmuştur [15].

3.2.1.9 Yayınma mekanizması

Hidrojen gibi ara yerlere girebilen küçük atomlar dışında, alüminyumun içinde yayınmaya uğrayan çoğu element, yer alan mekanizması (substitutional) ile dağılırlar. Latis boyunca konumlarını bir boşlukla değiştirerek migrasyon olayını gerçekleştirir. 200 ppm konsantrasyonu için yapılan ölçümler, kalayın en azından yer alan (substitutional) bölgelerinde kısmi olarak yer aldığını gösterir [15].

Alüminyum içindeki boşluklarla kalay atomları arasında güçlü bir etkileşim vardır. Kalay atomu ile boşluğun bağlanma enerjisi, $E_{V,Sn}^{B}$ = 38,5 kJ.mol^{-1} (0.4eV.atom^{-1})'dir ve diğer elementlere göre oldukça yüksektir [15].

Kalay atomu, bir boşluğa bağlanır ve latis boyunca boşlukla birlikte Sn-boşluk kompleksi olarak göç eder. Alüminyum içindeki boşluk yayınmasıu, oluşum enerjisi ile migrasyon enerjilerinin toplamına eşittir ve yaklaşık olarak 115.6 ile 135 kJ mol^{-1} (1.2 eV ve 1.4 eV) arasında değişmektedir. Burada Q_{Sn} aktivasyon enerjisi 130 kJ.mol^{-1} olarak bulunmuştur. Bu çalışma sonucu göstermektedir ki, kalay-boşluk kompleksi neredeyse tek başına boşluk gibi göç eder [15].

Kalayın boşluğa bağlanmasının nedeni ile ilgili Wolverton'un yorumu şöyledir: Çözünen malzemenin boşluğa bağlanması ile empüritenin hacmi arasında bir bağlantı vardır. Yüksek bağlanma enerjilerinin nedeni atomik boyutun yüksek olmasıdır. Hacmi büyük olan atomlar, etrafını saran Al matrisinde gerilime neden olur. Sistemde fazladan oluşan bu empürite enerjisi istenmez. Büyük atomların, dolayısıyla, alüminyumun içinde çözünürlükleri yoktur [60].

3.2.2 Alüminyum içerisinde iz elementi mertebesinde bulunan indiyumun segregasyon mekanizması

Hood ve Schultz, indiyumun 440-660 °C'deki tek kristalli %99,999 saflıktaki alüminyumdaki yayınmasını incelemişlerdir. Yayınma katsayısı, D, terimini ifade etmek için bir eşitlik çıkarmışlar ve deneysel datalardan D=1.16$e^{-(1.27eV)\ /\ kT}$ cm^{2}sec^{-1}olarak bulmuşlardır. Aktivasyon enrjisi, alüminyumun içinde diğer geçiş elementi olmayan çözünenlerinin yayınmasına benzer bulunmuştur. İndiyumun alüminyum

içindeki In-boşluk bağlanma enerjisinin çok büyük olmadığının söylenebileceğini bildirmektedirler [60].

Graver ve arkadaşları [18], 20, 100, 500 ve 1000 ppm indiyum içeren Al-In ikili sistemlerinin 300C ve 600C'de yapılan ısıl işlem sonucu, 300C'deki ısıl işlemin zenginleşmenin daha yüksek olduğunu bulmuştur. 1000 ppm indiyum içeren numunede tane içlerinde ve tane sınırlarında indiyum gözlenmiştir. Zenginleşme mekanizması olarak, 300C'de alüminyumun çözünürlüğünün sınırlı olduğu düşünülerek, sıvı indiyum taneciklerinin matristen tane sınırlarına doğru segrege olduğu ve yine tane sınırları boyunca yüzeye difüze ettiği açıklanmıştır. Ayrıca, düşük ergime noktalı indiyumun, oksidasyon prosesi sonucu çıkan ısının da desteğiyle ve nano boyutlu alaşım filminin veya partiküllerinin ergime noktalasını daha da düşürmesi nedeniyle, alüminyum ile indiyumun sıvı bir alaşım oluşturabileceği önerilmiştir.

3.2.3 Alüminyum içerisinde iz elementi mertebesinde bulunan kurşunun segregasyon mekanizması

Kueong ve arkadaşları [13], kurşunun elektrokimyasal aktivasyon etkisini inceledikleri çalışmada zenginleşme mekanizmasına açıklık getirmeye çalışmışlardır. Buna göre, ergime noktası düşük elementler içeren ikili alaşımların ısıl işleme tabi tutulması, düşük katı çözünürlükleri dolayısıyla alaşım elementini yüzeye segregasyonuna neden olmaktadır. Alaşım elementinin taşınımı,

- Birincil olarak tane sınırlarında boyunca segregasyonu,
- İkincil olarak yüzeye tane sınırları boyunca yayınması ile gerçekleşir.

Malzemenin içinde düşük konsantrasyonlar olsa da yüzeyde belli bir doygunluk seviyesinde kurşunun zenginleşebildiği bunlara dayanılarak söylenebilir. Kurşun alüminyumun içinde çözünmediğinden, ergime noktası olan 327 °C'nin üzerinde sıvı Pb damlacıkları olarak yüzeye taşınır:

1. Pb, ergime noktası sıcaklığında düşük enerjili tane sınırlarına ve yüzeye doğru difüze eder:
2. Yüzey, bulk malzemeden bağımsız olarak, kurşun için adsorpsiyon için mevcut yer sayısı tarafından belirlenen bir doyma konsantrayonuna sahiptir.
3. Kurşunun alüminyum içinde ölçülebilen çözünürlüğü yoktur [13].

Gabrisch ve arkadaşları, [61] Al-%0.5ağ. alaşımının 400 °C üzerindeki ısıl işlemleri sonucu tüm tane sınırı inklüzyonlarının yok olduğu, tane sınırlarının arakesitinden geride sadece büyük kurşun inklüzyonlarının kaldığını bulmuştur.

Kurşunun alüminyum içerisinde ısıl işlemi sonucu yüzeyde zenginleştiği, birçok çalışma ile gösterilmiştir. Lin ve arkadaşları [8], kurşunun tavlanmış ticari folyoların yüzeyinde 30-50 nm arasında bir kalınlığa ulaştığını SIMS yardımıyla göstermiştir. Aloni ve Polak [9] ise 100 ppm folyoların 550 °C'de ısıl işlemi sonucu yüzeyde %55'e kadar çıktığını bulmuştur. Ashitaka [10] ise 1,5 ppm kadar kurşun ve 100 ppm bakır bulunan numunelerde, bakırın zenginleşmesi ihmal edilecek kadar az iken kurşunun çok az miktarına rağmen yüzeyde toplandığını ve 1-2 nm kalınlığında bir tabaka oluşturduğu belirtilmiştir. Bu tabakanın büyük ihtimalle oksit tabakasının altında, metal yüzey katmanı olarak bulunduğu açıklanmıştır. Tsubakino [11] ise 100 ppm kurşun içeren alüminyumun 540C'de 1-4 saat arası yapılan ısıl işlemi sonucu, 0.1 mm kalınlıkta kurşunlu bir tabaka oluştuğu, kurşunların oksit tabakasının içinde yer aldığı ise geçirimli elektron mikroskobu ile gösterilmiştir. Gundersan [12] ve arkadaslari ise, 5, 20 ve 50 ppm içeriklerindeki Al-Pb ikili sistemlerinin 600C'de atmosferik ortamda 1 saat ısıl sonucu, 0.015 civarında zenginleştiğini GD-OES analizi sonucu göstermiş, ancak geçirimli elektron mikroskobu çalışmasında yüzeyde bulunması mümkün olamamıştır. Bunun nedeninin 600C'de çok az da olsa çözünmüş olabileceği, bu nedenle aslında katı çözeltinin süper-doymuş katı çözelti içinde olduğu metal yüzeyi ile tane ısınrlarına adsorbe olabileceği, kurşun tanelerinin tane sınırlarında, termal oksitin hemen altında ve oksit tabakasının içinde olduğu söylenmiştir [5]. Doygunluğun kurşunun zenginleşmesine etkisni görmek için, 24 saatlik ısıl işlem yapılmış ve sonuçta iki yüzey konsantrasyonu arasında önemli bir fark bulunmadığı görülmüştür [12].

3.3 Yüzey Segregasyonunun Alüminyuma Etkileri

İz elementlerinin alüminyumun yüzeyinde zenginleşmesiyle ilgili rastlanan çalışmaların çoğunlukla mekanistik olduğu görülmüştür. Bu çalışmalarda, zenginleşme mekanizmasına açıklık getirilmeye çalışımış, deney sonuçlarının karakterizasyonu yapılmıştır. Detaylı çalışılan katkılarından biri, alüminyumun elektrokimyasal aktivasyon özelliğini değiştirmesidir.

Gundersen ve arkadaşlarının [5], iz elementi olarak kurşun içeren AA3102 ticari alüminyum alaşımı ve Yu ve arkadaşlarının AA8006 [7] geri dönüştürülmüş alüminyum alaşımlarının 300°C üzerindeki ısıl işlemleri sonucu yüzeylerinde görülen kurşunun alüminyum oksit ve metalik alüminyum ara yüzeyinde zenginleştiğini tespit etmişler, bunun alüminyumun klor çözeltisinde anodik olarak aktifleştiğini gözlemlemişlerdir. Kurşunun yüzeyde zenginleşmesi, yüzeyi çukurlanma korozyonundan korumakta, kurban etkisi göstermektedir.

Gundersan ve arkadaşları [12] bir başka çalışmalarında, alüminyumla ikili sistem oluşturmak üzere iz elementi olarak Bi (2000 ppm), In (1000 ppm), Sn (1000), Mg (50 ppm), Zn (500 ppm), Pb (5, 20 ve 50 ppm) ile model alaşımlar hazırlanmıştır. Bunların 600 °C'de 1 saat ısıl işlem, mekanik parlatma, dağlama ve bu yüzey işlemlerinin farklı kombinasyonları sonucunda klor çözeltisindeki alüminyumun aktivasyon davranışı incelenmiştir. Çalışma bulguları şöyledir: Pb ve Bi sadece yüksek sıcaklıklarda ısıl işlem sonucu, Sn ve In ise sıcaklık ve yüzey işlemlerinden bağımsız olarak alüminyumu aktive eder ve yüzey aktivasyon özelliği Pb ile Bi'den daha efektiftir. Zn ve Mg'nin anodik aktivasyona bir katkısı görülmemiştir.

Sævik ve arkadaşları da, [6] 20 ve 50 ppm Pb içeren model alaşımlarının 300-600°C'de 1, 2, 4 ve 24 saat süren ısıl işlemlerini gerçekleştirmişlerdir. Kurşunun, oksit-metal arayüzeyinde belli bir doygunluğa erişmekte, ısıl işlem süresi uzadıkça metalik halde bu arayüzeye birikmekte olduğu görülmüştür. Alüminyumun anodik aktivasyonunu kontrol edenin de metalik Pb değil, metal-oksit ara yüzeyi olması nedeniyle, aktivasyon derecesinin Pb konsanstrasyonundan ve süreden bağımsız olduğu gösterilmiştir.

Graver ve arkadaşları [18] ise 20, 500 ve 1000 ppm In içeren alüminyum sistemlerinde çalışmıştır. 300 °C ve 600 °C'de 1 saatlik ısıl işlem sonucu, 20 ve 500 ppm In içeren numunelerin 300 °C'de daha verimli zenginleştiği, ısıl işlem sıcaklığı artınca indiyumun buharlaştırıldığı; 1000 ppm In içeren numunein ise ısıl işlem sıcaklığıyla zenginleşmesinin önemli oranda değişmediği görülmüştür. Yüzeydeki In konsanstrasyonunun artışı, alüminyumun aktivasyonunu artırmıştır.

4. SÜRTÜNME VE AŞINMA

4.1 Sürtünme

Sürtünmeyle ilgili iki temel konu vardır: sürtünme kuvvetinin doğası ve enerji dağılım mekanizması. Sürtünme kuvveti ile ilgili genel kural olarak tanınan birçok klişe gözlemler yapılmıştır. Bowden ve Tabor [24], sürtünme kuvveti ile ilgili aşağıdakileri belirtmiştir:

1. Sürtünme kuvveti belirli bir kontak alanına bağlı değildir.
2. Sürtünme kuvveti normal yükle doğru orantılıdır.
3. Kinetik sürtünme kuvveti hıza bağlı değildir ve statik sürtünme katsayısından daha düşüktür.

Malzemelerin yüzeyleri, ideal düzlükler halinde değildir ve pürüzlülüklerden (tepecikler ve düz yapılar) meydana gelmiştir. Ancak sürtünme kuvvetinin kaynağı sadece birbirine kenetlenen pürüzlülükler değildir. Arayüzey kusursuz bir sinüzoidal de olsa, ilk pürüz sisteme girdikten sonra, fazladan bir sürtünme kuvvetine ihtiyaç olmadan diğer tarafa doğru zaten kayacaktır. Bowden ve Tabor [24] ise, arayüzey kuvvetlerinin varlığını fark etmiş, arayüzeylerde adezyon mekanizmasına dayanan başka bir mekanizmadan bahsetmişlerdir. Pürüzlülüklerin varlığını da kabul ederek, pürüzlülük kontaklarının olduğu yerlerde yapışmanın gerçekleştiğini, sonrasında değişen hareket sırasında kesme meydana geldiğini önermişlerdir. Bu model gerçek alan ile kontak alanının ve görünen alanın arasındaki uyumsuzluğu göstermiş, sürtünme katsayısının yükle değiştiğini, yükün pürüzlülük oluşumunu, dolayısıyla gerçek alanı etkilediğini, açıklamıştır. Gerçekte olay daha kompleks gelişmekte, kontak halindeki malzemelerdeki farklılık, yağlayıcılar, etkileşimi büyük ölçüde etkilemektedir [19].

4.1.1 Kayma sürtünmesinin kantitatif kuralları

Sürtünme, kantitatif terim olarak sürtünme kuvveti, iki kontak halindeki yüzeyden birinin, diğerinin teğetsel hareketine karşı koyan kuvvettir. Hareketin gerçekleşmesi

için yeterli olmayan kuvvet ve kaymanın gerçekleşmesi için yeterli kuvvet durumları incelendiğinde, iki kalitatif kuraldan bahsedilebilir:

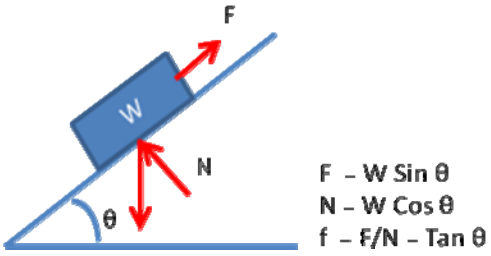


Şekil 4.1: Şematik sürtünmeli sistem

"Kontak yüzeylerinin durduğu ve uygulanan teğetsel kuvvetlerin bileşkesinin bu duruma ait kuvvetten küçük olması durumunda, sürtünme kuvveti uygulanan kuvvetlerin bileşkelerine eşit ve ters yönde olacak ve herhangi teğetsel hareket gerçekleşmeyecektir." [59].

Eğer P yükü kaymayı sağlamaya yeterliyse (Şekil 4.1.), P kuvveti uygulandığında, P yönünde W hareket eder. "Sürtünme kuvveti daima yüzeylerin rölatif hızlarının tersi yönündedavranır."[59]

Sürtünmenin, sürtünme kuvvetinin büyüklüğüyle ilgili kurallar Şekil 4.2. göz önünde bulundurularak şu şekilde anlaşılmalıdır:



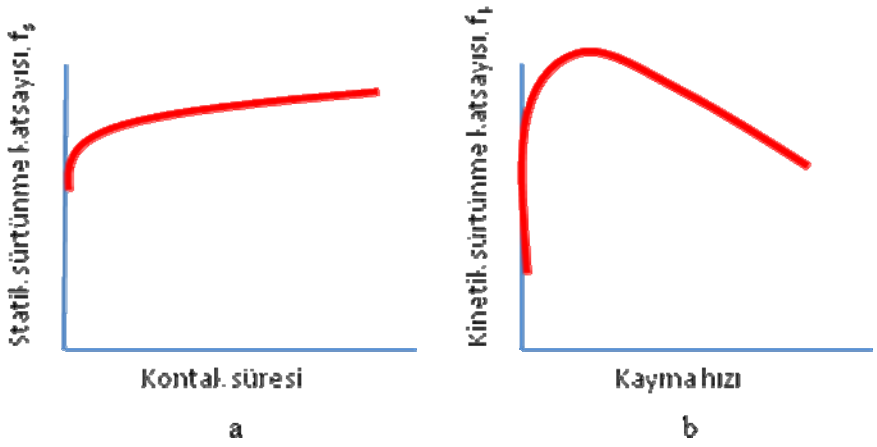
Şekil 4.2: Şematik eğimli sürtünmeli sistem [59]

1. Sürtünme kuvveti normal kuvvete daima diktir. Böylece sürtünme katsayısı *f* değerini *F / W* olarak tanımlamamızı sağlar. Bu kural sabir bir açıyla eğimli bir düzlem için düşünüldüğünde, kütle ne olursa olsun hareket olmayacaktır. Açı arttırıldığında ise kayma gerçekleşir.
2. Sürtünme kuvveti A_a kontak alanından bağımsızdır. Büyük ve küçük nesneler aynı sürtünmeyi verecektir.
3. Sürtünme kuvveti υ kayma hızında bağımsızdır. Yani kaymayı başlatmak için gereken kuvvet herhangi bir hızda kaymayı devam ettirecek kuvvetle aynıdır [59].

Üçüncü kural her zaman doğru değildir. İki tür sürtünme katsayısı vardır: statik sürtünme katsayısı (duran yüzeyler için) ve kinetik sürtünme katsayısı (hareket

halindeki yüzeyler için). Statik sürtünme katsayısı, kontak süresinin fonksiyonu iken (Şekil 4.3.a), kinetik sürtünme katsayısı hızın fonksiyonudur (Şekil 4.3.b).

Kinetik sürtünme katsayısı düşük hızlarda pozitif, yüksek hızlarda negatif eğime sahiptir. Ancak hız değişim aralığı çok geniş alındığında, eğim iyice küçülür, örneğin sürtünme katsayısı, hız 10 kat artırıldığında sadece %1-2 artar. Belli bir limitte hız tutulmazsa, kinetik sürtünme katsayısı hızdan bağımsız olarak kabul edilebilir.



Şekil 4.3: Statik sürtünme katsayısının kontak süresiyle değişimi (a) ve kinetik sürtünme katsayısının kayma hızıyla değişimi (b) [59]

4.1.2 Metalik sürtünme

Günümüzde kayma sistemlerinin olduğu makinelerin çoğu metallerden oluştuğu için, metallerin sürtünme özellikleri ayrıca önemlidir. Genelde çoğu uygulamalarda, kayan metaller yüzeylerinde yağ veya katı film ile kullanılırlar. Ancak genelde yağlama pratik veya mümkün olamayabilir, ya da yapısı kolaylıkla bozunabilir. Bu nedenle daha çok kuru ortamda kontak halinde olurlar. Soy metaller dışında tüm metaller yüzeylerinde, ortamdaki oksijenle reaksiyon sonucu olulan bir oksit tabakası bulundururlar. Oksit tabakası metalin özelliğine ve yüzey işlemlerine bağlıdır ama tipik olarak oksit tabakasının kalınlığı 2.4×10^{-6} cm civarıdır. Ayrıca ortamdaki oksijen ve nem miktarı etkilidir. Yüzeydeki nem filmi genelde bir molekül kalınlığındadır ve atmosferdeki nem miktarı arttıkça nem filmi de artar [63].

4.2.2.1 Metalik sürtünme mekanizması

Metallerin birbirleri üzerinde kaymaları genellikle sürekli olur ancak kesikli olarak bir seri zıplamalar görülür.

Metalik sürtünme sırasında sürtünme katsayısı için şu olasılıklar vardır:

- Yapışma koşulunda sürtünme katsayısı aniden artar
- Kayma koşulunda sürtünme düşer,
- Kontak alanının ve yüzey sıcaklığının arttığı diğer durumlarda ise, sürtünme katsayısının kararlı hali bozunur [24].

Metalik yüzeyleri incelendiğinde görülmektedir ki uygulanacak yükün belirlenmesi, yüzey hasarını etkilediği için çok önemlidir. Buna doğru bir şekilde karar verebilmek için, iki malzemenin de göreceli fiziksel özelliklerine bakılmalıdır. Mümkün metal eşleşmeleri şu şekillerde olabilir:

- Yumuşak metal üzerinde sert metal kayması
- Sert metal üzerinde yumuşak metal kayması
- Benzer metallerin kayması [24]

Metal yüzeylerin sürtünmesi sadece bir yüzey etkisi olarak ele alınamaz. Kayma sırasında metalik birleşmelerin oluştuğu ve bunların kesme kuvvetine maruz kaldığı açıktır. Ayrıca, eğer bir yüzey diğerinde daha sertse, yumuşak olan metal çizilir. Bu nedenle malzemenin özellikleriyle sürtünme ve aşınma davranışının etkilendiği incelenmelidir. Kayma sırasında gerçekleşen fiziksel olaylar kantitatif bir ölçümü mümkün kılamayacak kadar karmaşıktır, ancak "kesme" (shearing) ve "çizme" (ploughing) terimlerinin toplamından yola çıkarak sürtünme direnci bulunabilir [24].

İki metalin birbiriyle temas halinde olması halinde, kontak alanı:

$$A = {}^{W}/_{p} \Rightarrow Kontak\ alanın\ iz\ düşümü = {}^{Yük}/_{Akma\ basıncı}\ dır. \qquad \textbf{(4.1)}$$

F kuvvetiyle bir malzemeyi karşıdaki yüzeye paralel olarak kaydırabilmek için iki terim dikkate alınmalıdır. Birincisi, S kuvveti, yakın kontaklar arasındaki oluşan metalik bağlantıları birbirinden ayıracaktır. (4.2) eşitliği gibi ifade edilir:

$$S = As, \qquad \textbf{(4.2)}$$

s terimi, birim alana düşen kuvvet olarak tanımlanır. S kuvveti, arayüzeye teğetsel yönde etki ederek, bağlantılar keser.

İkinci terim, P, kesme terimi, yumuşak metali kayan malzemenin önünden hareket ettirmek için gereken kuvvettir. Oyuk izinin kesit alanının (A') yüzeyde metali hareket ettirmek için gerekli ortalama basınçla (p') çarpımına eşittir:

$$P = A\dot{p}, \tag{4.3}$$

p', P ile aynı mertebededir.

Sürtünme kuvveti en genel anlamda:

$$F = S + P\dot{d}ir. \tag{4.4}$$

Çizme terimi, P, Çizme kuvveti, teorik olarak aşınma izinin kübüyle doğru orantılı olmalıdır. Ayrıca çizme teriminin yağlayıcı filmin varlığından etkilenmemesi gerekmektedir. Düz şekilli çeliğin indiyum üzerinde aşınma testi yapıldığında, bu her iki durumu doğrulamıştır. Ancak deney uzun süre devam ettirildiğinde kayma nedeniyle biriken malzeme hareketi engellemeye başlamıştır. Bu durumda yağlayıcının olması çizme kuvvetini değiştirecektir. Düz yüzeyler için, sabit bir yük uygulandığında, kontak noktası arttıkça çizme terimi azalacaktır. Genel olarak, yumuşak malzemelerin çizme terimi, sert malzemelerinkinde çok daha yüksektir [24]. Bu terim sürtünme kuvveti hesaplarken göz ardı edilebilir.

Kesme terimi, metalik sürtünme sırasında daha önemli bir role sahiptir. Deneysel olarak gösterilmiştir ki, sürtünme sırasındaki metal-metal bağlantısının kesme kuvvetinin malzemenin kendi kesme dayanımı mertebelerindedir. Ancak malzemenin kendi kesme dayanımından daha azdır. Yumuşak metal uygulanan yük altında plastik akmaya uğrarken, metalik bağlantılar oluşur ve yumuşak malzemenin kendisinde kesme gerçekleşir. Şu da göz önünde bulundurulmalıdır ki, düşük kayma hızlarında sürtünmelerden kaynaklı ısınma sadece birkaç derecedir. Böylece metalik bağlantılar soğuk-kaynak prosesi sonucu oluşur. Yüksek kayma hızlarında ise dikkate değer bir sıcaklık oluşacağı için, akma ve metallerin kaynaması kolaylaşır. Bununla ilgili bakır, kurşun ve indiyum üzerine farklı kontak alanlarına sahip çelik malzemeyle deney yapılmıştır. Sürtünme kuvveti, aşınma izi ne kadar farklı olursa olsun sürtünme katsayısı sıralaması değişmemiş (Cu>Pb>In) ve aynı aşınma izi için bulunan sürtünme katsayıları ise kesme kuvvetiyle doğru orantılı olduğu görülmüştür [24].

4.2.2.2 Amonton kuralı

Amonton [24] sürtünme katsayısının kontak alanından bağımsız olduğunu ve doğrudan uygulanan yükle doğru orantılı olduğunu belirtmiştir.

Bunu şu şekilde açıklar:

İki metal arasındaki sürtünme kuvveti, çizme terimi göz ardı edilirse şu şekilde yazılır:

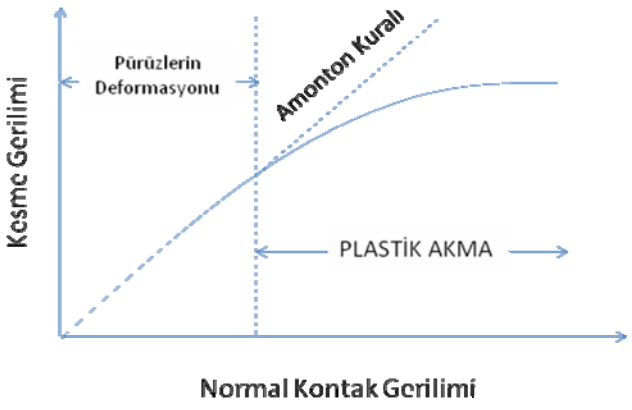
$$F = A \cdot s \tag{4.4}$$

Gerçek kontak alanı (4.1) eşitliğinde, kontak alanı sadece W ve p'ye bağlı olup, yüzey alanından neredeyse bağımsızdır. Dolayısıyla F de öyle olmalıdır. Bu Amonton'un birinci kuralıdır. A, F'de yerine konulduğunda,

$$F = W \cdot s / p \text{ olur.} \tag{4.5}$$

Böylece, F sürtünme kuvveti yükle doğru orantılı, dolayısıyla sürtünme katsayısı yükten bağımsız olur. Bu da Amonton'un ikinci kuralıdır [24]. Ancak bu kural, artan yükle kontak alanının artması durumunda doğrudur.

Sürtünme karakteristiği Şekil 4.4'de verilmiştir. Normal yükün düşük seviyelerinde, kaymaya olan direnç lineer olarak yükle doğru orantılıdır. Bu davranış, şekilde de gösterildiği gibi başlangıçta Amonton Kuralı'na uyum gösterir. Ancak artan basınçla, eğrinin eğimi azalır ve eğri gittikçe sınırlı bir değere ulaşır [24].



Şekil 4.4: Normal basınçla sürtünmenin değişimi [62].

Örneğin, indiyum, kurşun gibi yumuşak malzemelerle sert metallerin etkileşimi sırasında, sürtünme katsayısı çok değişkendir. Belli bir yük uygulandıktan sonra azaltılır veya tamamen kaldırıldığında, yüzeyler yapışmaya devam edebilirler. Kaymayı sağlayabilmek için teğetsel kuvvet, yüzeyler arasında normal yük yokken hala yüksek kalabilir. Bu, indiyum ya da kurşun gibi yumuşak metallerin sert metal

üzerinde kaydığında, yük azaldıkça sürtünme katsayısı da azalır; çünkü deforme olmuş bölgenin çevresinde elastik stres boşalır ve metalik bağlantıları bozacak ufak hareketler zaten oluşmuş olur. Ancak indiyum ve kurşun gibi malzemeler için, yük kaldırıldığında kaymayı devam ettirecek elastik boşalma yeterli olamayıp yapışık kalmaya devam edebilirler [24].

Sürtünme katsayısı, $\mu = \frac{F}{W}$, malzemenin özelliklerine göre tekrar yazılırsa:

$$\mu = \frac{s}{p} = \frac{\text{metalik bağlantıların kesmesi}}{\text{yumuşak malzemenin akma direnci}} \quad \textbf{(4.6)}$$

Kesme, yumuşak malzemenin kendisinde zaten gerçekleştiğine göre, s, yumuşak malzemenin kesme dayanımına eşittir:

$$\mu = \frac{\text{yumuşak malzemenin kesme dayanımı}}{\text{yumuşak malzemenin akma direnci}} \quad \textbf{(4.7)}$$

Buradan iki sonuç çıkar:

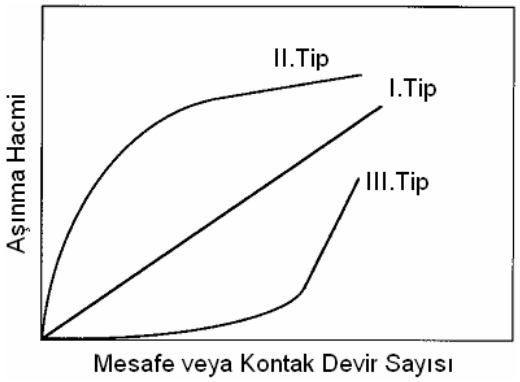
- Aynı malzemenin s ve p değerleri, birlikte değişir ve oranları en farklı metallerde bile aynıdır. O halde sürtünme katsayısı geniş bir aralıkta değişmez, genel olarak 0.6 ile 1.2 arasında değişmelidir.
- Eşitlik, sıcaklığın s ve p değerlerini aynı şekilde etkilemesi kabuluyle, sıcaklığın bir etkisinin olmadığını söylemiş olur. Ancak şu denebilir ki, yüksek hız ve yük dolayısıyla oluşan sıcaklık artışı, s değerini p değerinden daha çok değiştirir ve sürtünme katsayısında azalma gözlenebilir [24].

4.2 Aşınma ve Sınıflandırılması

"Aşınma, malzemenin bir özelliği değildir. Bir sistemin tepkisidir." [27].

Aşınma, karşılıklı olarak etkileşen iki yüzeyden malzeme taşınımı sonucu gerçekeşen olaydır. Bu olay, fiziksel ayrılma, kimyasal çözünme veya eşleşen yüzeylerden ergime olabilir.

Bir malzemenin aşınma karakteristiği, aşınma hacmi, aşınma yüzey pürüzlülüğü ve aşınma partikül şekli açısından incelenmelidir.



Şekil 4.5: Tekrarlanan kontakların karakteristik türleri (aşınma hacmi eğrisinin eğimi aşınma derecesini verir) [27]

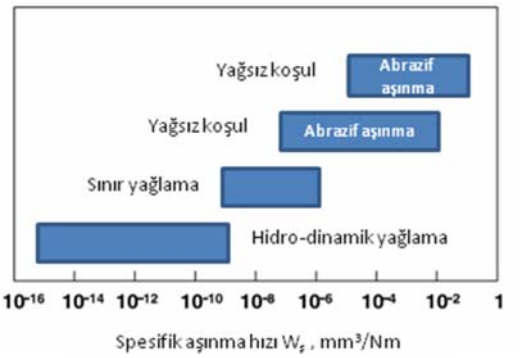
I.Tip: Sabit aşınma hızıdır.

II.Tip: Başlangıçta yüksek aşınma hızından düşük hıza geçiş. Bu aşınma türü genellikle metallerde görülür.

III.Tip: Başlangıçta düşük aşınma hızından çok yüksek aşınma hızına katastrofik geçiş. Bu tür aşınma daha çok sermaiklerde görülür. Çatlak başlangıcı gerçekleşir ve yüzey kalitesine, malzeme özelliğine ve sürtünme koşullarına bağlıdır.

Aşınma: Kayıp hacim miktarı ve aşınan yüzeyin belirlendiği miktardır.

Aşınma derecesi: Aşınma hızı (birim mesafede aşınan hacim), spesifik aşınma hızı (birim mesafe ve birim yük başına düşen aşınma hacmi) ya da aşınma katsayısı (spesifik aşınma hızı ile aşınan malzemenin çarpımı) olarak tanımlanır [27].



Şekil 4.6: Farkli yağlama koşulları altında birbiri üstünde kayan metalik malzemelerin spesifik aşınma hızı dağılımı [27].

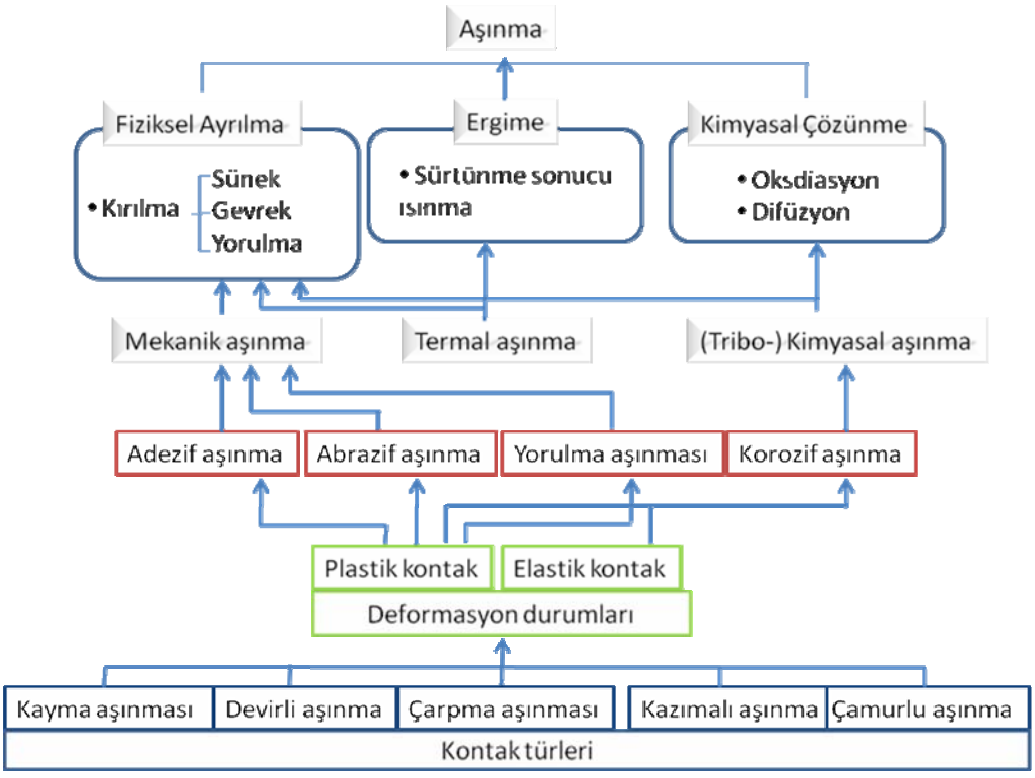
Dinamik parametrelerin, çevresel parametrelerin ve malzeme parametrelerinin çok az bir değişimi, tribo sistemlerde çok etkilidir.

Aşınmanın sınıflandırılması, malzemenin yüzey özellikleriyle ve sürtünme, ısınma, kimyasal reaksiyon gibi etkileşimlerle yüzey özelliklerinin değişmesine neden olan

dominant mekanizmaya göre yapılır. Bu nedenle aşınma mekanizması oldukça karmaşıktır ve sürtünmeden dolayı meydana gelen tek bir mekanizmadan bahsetmek mümkün değildir.

Kontak tipi sınıflandırması sadece görüneni açıklar, ki bu çok da bilimsel bir yol değildir. Aşınma mekanizması, daha çok elastik ve plastik kontak üzerine yoğunlaşarak açıklanılır. Dinamik parametrelere, malzeme parametrelerine ve atmosferik parametrelere sistematik bir sistem tepkisi olan tribosistem ele alır. Aşınma türleri:

- Adesif aşınma
- Abrasif aşınma
- Yorulma aşınması
- Korozif aşınma olarak sınıflandırılabilir.



Şekil 4.7: Aşınmanın sınıflandırılması [27]

4.2.1 Adhezif aşınma

Eğer iki yüzey, adezif bağ yapmaya ve kaymaya engel olmaya neden olacak kadar plastik kontakta tabi tutulursa, dislokasyon mekanizması yüksek plastik deformasyonun gerçekleşmesine neden olur. Bu olay, çatlak oluşumu ile başlar.

Çekme ve kesme kırılma moduyla birlikte meydana gelir. Eğer çatlak yüzeyin en üstüne ulaşmışsa, bir aşınma partikülü oluşur. Bu olay ile birlikte ise adhesif aşınma olayı tamamlanır.

Güçlü adezif bağın oluştuğu kontak arayüzeyinde, basma kuvvetinden dolayı teğetsel kesme artar ve kontak bölgesinde kayma düzlemleri boyunca kaymaya neden olur. Kaymalar sonucu, pul pul kesme dilleri oluşturulur (Şekil 4.7, a). Bunun ardından çatlak başlar ve devamında karışık olarak kontak alanında baskın olan çekme ve kesmenin kırılma modu artar (Şekil 4.7.b)

Şekil 4.7.a ve b'nin gösterdiği aşınma partiküllerinin kırılma yüzeylerinin analizi, pul şeklindeki aşınma partiküllerinin kırılma yüzeylerinin büyük bir kısmı, basma ve kesmenin kırılma modunu gösterir. İğnemsi partiküllerin kırılma yüzeylerinin ise tamamı çekme ve kesme kırılma modu gösterir. Pul ve iğne şekilli aşınma partiküllerinin her ikisini de üreten aşınma modu, temelde adezif aşınmadır.

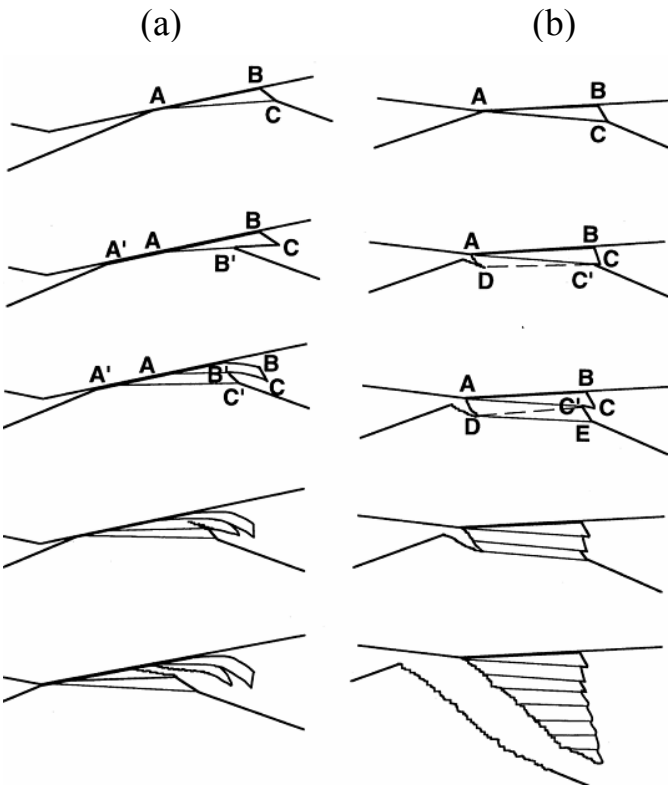
Adezif aşınma prosesi, bir yüzeyden diğer yüzeye tekrar tekrar malzeme transferi olarak gerçekleşir. Sonuç olarak, büyük aşınma partikülleri, iki farklı yüzeyden meydana gelir. Bu da adezif aşınma mekanizmasının diğer temel noktasıdır.

Tekrar eden kaymalar sırasında bu aşınma partikülleri kontak arayüzeyini serbest partiküller olarak terkeder veya yüzeyde kalarak karşıt malzemede çizik oluşumuna neden olur (Vingsbo and Hogmark, 1980; Chen and Rigney, 1985). Kontak benzer malzemelerin düz yüzeyleri arasında gerçekleşse ve kontak arayüzeyi kayma yüzeyine başlangıçta paralel olsa bile, normal ve teğetsel kuvvetlerin kayma sırasında birlikte etki göstermesinden dolayı arayüzey döner ve eğimlenir [27].

4.2.2 Abrazif aşınma

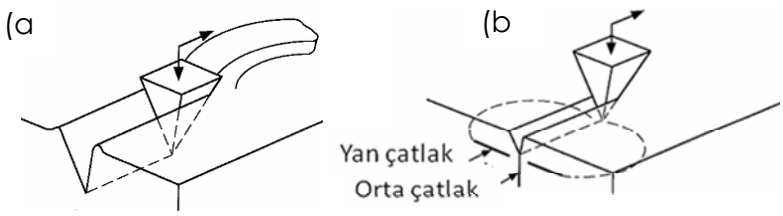
Eğer iki yüzey arasındaki arayüzeyde eğimli veya eğri kontaktan dolayı bir kenetlenme olura, kayma sırasında çizilme meydana gelir. Çizilme sonucu, yüzeydeki malzemenin belli bir hacmi kalkar ve daha zayıf yüzeyde oyuk oluşur. Bu tür aşınma, abrazif aşınmadır.

Burada, tek bir kontak noktasının sert ve keskin bir aşındırıcının düz yüzeyde bir çentik açtığı ve çizerek oyuk oluşturduğu modeli kabul edilir. Eğer aşınma malzemesi sünekse, mikro-kesme mekanizması nedeniyle bant şeklinde uzun aşınma



Şekil 4.8: Adezif aşınmanın basamakları [27].

partikülleri oluşur. Ancak gevrek malzemeler söz konusuysa, çatlak oluşumu dolayısıyla aşınma partikülü oluşur. Bu farklılıklar Şekil 4.8 a ve b'de görülmektedir:



Şekil 4.9: Sünek malzemenin plastik deformasyonunun baskın olduğu abrazif aşınma (a) ve gevrek kırılmanın baskın olduğu abrazif aşınma (b) [27]

İki aynı sünek malzemenin düzgün yüzeyleri kontak halinde olup birbirleri üstünde kaysalar dahi, aşınma yüzeyinde paralel oyuklar gözlenir. Eşleşen yüzeylerde yükselti ve düzlükler birbiriyle örtüşür. Bu da demek olur ki, sert aşındırıcı pürüzler eşleşen yüzeylerde oluşur, çünkü, arayüzeyde bir taraftan kayma devam ettikçe faz dönüşümü, üçüncü-kitle oluşumu gibi olaylar gerçekleşir. Bu nedenle, abrazif aşınma sünek malzemelerde daha çok rastlanan bir aşınma modudur.

Abrazif aşınmada, aşınma hacmi aşağıdaki (4.6) eşitliğiyle ifade edilir:

$$V = K_{AB} \frac{WL}{H} \qquad \textbf{(4.6)}$$

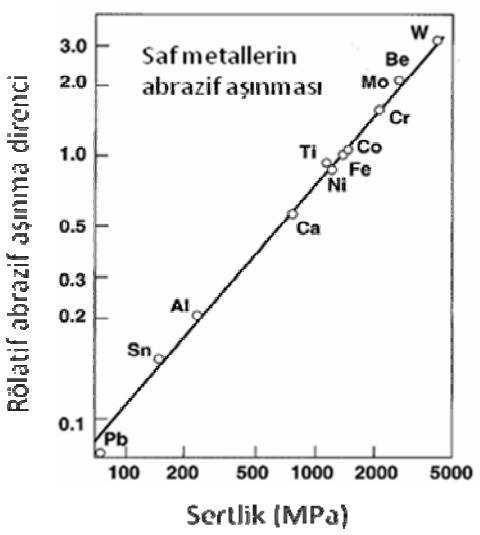
W: Normal yük

L: Kayma mesafesi

H: Aşınan malzemenin sertliği

K_{AB}: Aşınma hacminin sadece oyuk hacmine eşit olmaması nedeniyle düzeltme parametresi

(4.7) eşitliği abrazif aşınma hacminin normal yük ve kayma mesafesiyle doğru ve sertlikle ters orantılı olduğunu göstermektedir. Gerçekte, Şekil 4.10'da görüldüğü gibi, abrazif aşınma direnci aşınan malzemenin sertliğiyle linner olarak doğru orantılıdır (Khruschov, 1957) [27].



Şekil 4.10: Aşınma direnci-sertlik ilişkisi [27].

K_{ab}, abrazif aşınma katsayısı olarak adlandırılır. Aşınma hızını tanımlarken eşleşmiş malzemelerin sürtünmesi için önemlidir. K_{ab} katsayısının fiziksel anlamı, nominal oyuk aşınma hacmine karşı aşınma hacmi oranıdır. Aşınan malzemenin sünekliğine, kontak alanında kesme dayanımına ve abrazif pürüzlülüklerinin şekline bağlıdır. Sabit bir sayı değildir ve 10^{-4} ile 10^{-1} arasında değişir. Aynı düzeltme katsayısı adhezif aşınma için (K_{ad}) 10^{-7} ile 10^{-2} arasında değişir. İkisi karşılaştırıldığında abrazif aşınma daha yüksek sürtünme katsayısı verir. Abrazif aşınmanın sert aşınma olarak bilinmesinin nedeni bu yüzdendir.

Abrazif aşınma üç aşamada gerçekleşir: mikro-kesme, sivri uçların oluşumu ve çizme. Aşınma partikülleri bu üç moda göre farklı şekillerde oluşur.

Kesme modunda, aşınma partükülleri uzun, kıvrılmış bant şeklindedir. Düşük sürtünme katsayısı bu modda görülür. Sivri uç oluşumu modunda, çivi benzeri partiküller oyukların uçlarında pürüzlülükler olarak görülür ve oyulmayı devam ettirecek şekilde yeni çivi benzeri yapılar oluşturma işlevi görür. Bu aşınma modunda yüksek sürtünme katsayısı veya güçlü yapışma mekanizmaya eşilik eder. Çizme modunda ise, tek kayma geçişinde aşınma partikülü oluşmaz. Aşınma partikülü oluşması için, yüzeyde tekrar eden kaymaların olması ve plastik akma birikmesi gereklidir.

4.2.3 Korozif aşınma

Özellikle korozif sıvı ve gazların içinde kayma gerçekleşirken, yüzeyde kimyasal veya elektrokimyasal etkileşimlerden dolayı yüzeyde oluşan korozyon ürünleri yer alır. Eğer bu reaksiyon ürünleri yüzeye kuvvetli bir şekilde bağlanırsa ve asıl malzeme gibi davranırsa, aşınma mekanizması alttaki malzemeninkiyle aynı olur. Ancak çoğunlukla, bu tür reaksiyon ürünleri genelde asıl malzemeden çok farklı davranır. Böylece, korozyon ürünlerinin maruz kaldığı aşınma mekanizması tüm aşınmaya hakim olur. Bu tür korozif ortam tarafından hızlandırılan tribo-kimyasal aşınma, korozif aşınma olarak adlandırılır [27].

Korozif aşınmadai yüzeyde bir tribo-kimyasal reaksiyon gerçekleşir. Reaksiyon katmanlarının ve dolayısıyla ana malzemenin aşınma hızını reaksiyon ürünlerinin büyüme ve yüzeyde ayrılma hızları belirler.

4.2.4 Oksidatif aşınma

Tamamen vakum ortamında olması dışında, çoğu metallerin yüzeylerinde değişen kalınlıklarda oksit tabakası vardır. Bu filmler, katı yağlayıcı olarak davranabilir. Eğer etkili olabilirlerse, metal-metal kontağını ve ardından gelen yapışmayı önlerler. Ancak malzeme çok reaktifse ve oksit tabakası hızlı bir şekilde kırılıyorsa veya yüzeyden kalkıyorsa, açılan yüzeyler tekrar oksitlenir [63].

Birçok metalin oksidasyonu çok hızlı gerçekleşir ve bu olay sadece yüzeyde zaten bir oksit varsa yavaşlar. Metaller, normal oda sıcaklığında, çok düşük oksijen kısmi basıncı değerlerinde bulunsa da veya yüzeyi henüz temizlenmiş olsa da, 10 ile 100 Å arasında bir oksit filmi barındırır. Frank'a göre, eğer metalin atomik kafesi ile oksidinin kafesi %10 ile 15 oranında eşleşiyorsa, oksit metalin kafes parametresini

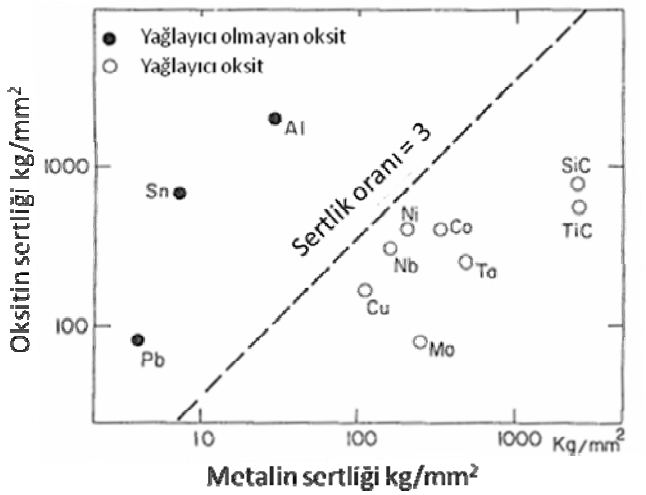
artırır. Eğer eşleşme %15-20'den daha az ise oksit yapısı çok çabuk oluşur. Eğer %10-20 arasında eşleşme varsa, her iki yapısal tür gözlemlenir [63].

Eğer oksit tabakasının kalınlığının artmasından dolayı, iç basma kuvvetlerinin etkisiyle oksit filmi bozunursa, yeniden oksit filminin oluşması ve oksidasyon olayının devam etmesi beklenir [24].

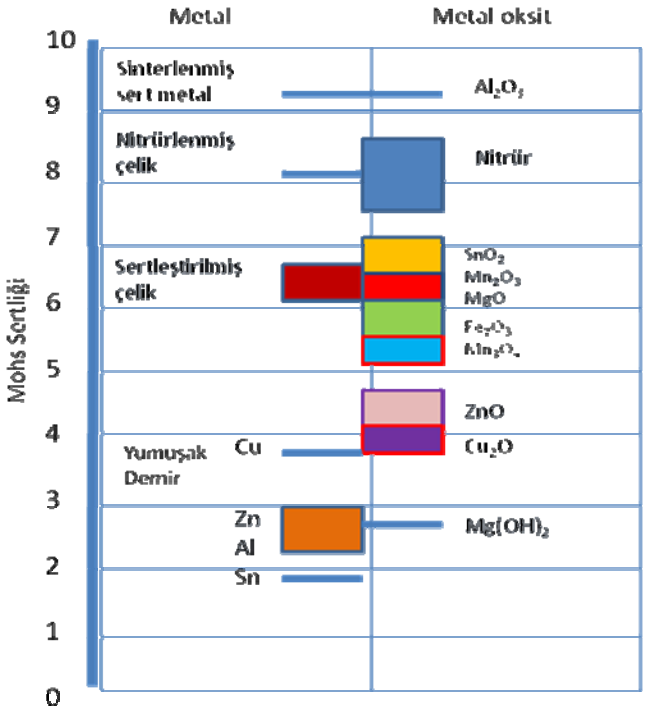
Alüminyumun sürtünme katsayısı 10^{4} ile 10^{-2} arasında 1.2 gibi yüksek bir değerde sabit kalır. Oksit filmi bozunur ve en küçük yüklerde bile karakteristik metalik kaynak gerçekleşir. Oksit tabakasıyla uyuşma-uyuşmama durumuna göre davranışı değişebilir. Ancak temel faktör oksitin ve alttaki metalin mekanik özellikleridir. Eğer alüminum gibi yumuşak metallerin oksitleri çok sert olursa, çamurun üzerinde ince bir buz filmine benzer bir etki görülür. Çok hafif bir kuvvet bile malzemeyi deforme eder yüzeyde yarıp geçilme görüntüsü oluşur. Eğer metal ve metal oksidin mekanik özellikleri birbirine yakın olursa, yüzey filmi alttaki malzemeyle deforme olacağı için yarılma olmaz ve sürtünme ile yüzeyin aşınması düşük olur [24].

Oksit filmin oluşumu, iki metal yüzeyin arasındaki sürtünme katsayısını artırabilir veya azaltabilir. Sürtünmenin düşük olduğu durum için, metal ve oksidi yaklaşık olarak aynı sertlikte olmalıdır. Böylece metal ve oksit tabakası aynı anda deforme olurlar. Örneğin bakır ve bakır oksitin sertlikleri Mohs skalasına göre 3 ve 3,5'tir. Alüminyum ve amorf alüminyum oksit için Mohs sertlikleri 2 ve 9'dur. Sonuç olarak, malzemenin deformasyonu, oksit tabakasının plastik deformasyonuna yetecek kadar gerilim oluşmadan başlamıştır. Böylece, oksit filmin kırılması ve metal-metal kontağının oluşması gerçekleşir [63].

Eğer oksit sertliği, metalin kendisinin sertliğinin üç katından daha az ise, oksit yağlayıcı ve sürtünme-aşınmayı azaltıcı etki gösterir. Eğer üç katından daha yüksekse, alüminyum, kalay, kurşun gibi metallerde olduğu gibi (Şekil 4.11), oksit filmi kolaylıkla kırılır ve yağlayıcı bir özellik gösteremez [64]. Çeşitli metal ve oksitlerinin Mohs skalasına göre sertlikleri Şekil 4.12'de verilmiştir.



Şekil 4.11: Alüminyum, kalay, kurşun gibi metallerin oksitleri sert ve gevrek oldukları için, yağlayıcı etki göstermezler [24].



Şekil 4.12: Metal ve metal oksitlerin Mohs skalasına göre sertlikleri [65]

4.2.5 Erozif aşınma

Katı partikül etkisine maruz kalan malzemenin süneliğine bağlı olarak, sistemin erozif aşınma tepkisi çarpma açısının fonksiyonudur. Sünek malzemeler için, en yüksek erozif aşınma vurma açısının 15-30° arasında olduğu durumda gerçekleşir. Diğer taraftan, gevrek malzemeler için bu durum açının 90° olduğunda söz konusudur [63].

Sünek malzemeler erozif aşınmaya uğradığında, yüzeyden malzeme kaldırılması ve yüzeyin çizilmesi olayları birlikte gerçekleşir. Daha sonraki aşamada, tekrar eden aşındırma çizilen izlerin kenarlarında sertleşmelere neden olur ve lokal akma gerilimi kırılma geriliminden yüksek olur. Bu meydana geldiğinde, erozif debri partikülleri oluşur. Gevrek malzemelerde ise yüzeye paralel çatlaklar oluşmaktadır [63].

4.3 Aşınma Ürünleri Oluşumu

Bowden ve Tabor'un [24] yüzey pürüzlülükleri ve kesme ile ilgili bahsedilen teorileri aşınma mekanizmasını bütünüyle açıklamasa da, kontak halindeki pürüzlerden ayrılan aşınma partiküllerinin oluşumu buradan anlaşılabilmektedir. Belli mekanizmalarından biri, talaşlı imalatta olduğu gibi, kesmedir. Abrazif aşınma koşullarında, bir yüzeyde gömülü olan sert partiküller daha yumuşak karşıt yüzeyi çizer ve mikroparçacıklar oluşturur. bu tür parçacıkların oluşumu, sert bir abrazif aşınmanın işaretidir. Aşındırma açısı, sertlik ve aşındıran partiküllerin penetrasyon derinliği partiküllerin oluşumunun kesme-tipinde olup olmayacağını belirler. Kritik açı düştükçe kesilecek parçacık yüzdesi artmaktadır. Genel olarak, metalin sertliği arttıkça, kesme aşınmasına daha duyarlı olmaktadır. Kesme aşınmasının gerçekleşmesi için, aşındırıcı ortamın aşınan malzemeden 1.2 kat daha sert olması gerekir [27]. Kritik açı ve sertlik değerleri bazı malzemeler için Tablo 4.1'de verilmiştir.

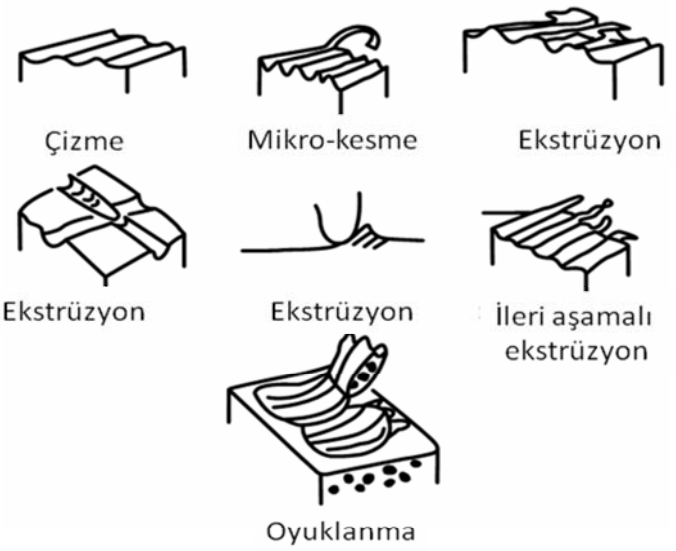
Tablo 4.1: Bazı malzemeler için kritik aşınma açısı ve sertlikleri [27]

Malzeme	HV (kg/mm^2)	Kritik Aşınma Açısı
Kurşun	5	50°'den 60°'ye
α-pirinç	180	50°'den 60°'ye
Alüminyum	35	80°'den 90°'ye
Alüminyum alaşımı	145	~35°
Bakır	120	40°'den 50°'ye
Nikel	350	60°'den 70°'ye
1040 çeliği, tavlanmış	180-260	40°'den 90°'ye
Takım çeliği, su verilmiş ve tavlanmış	760	~30°

Aşınma ürünleri aynı zamanda plastik deformasyon sonucu oluşabilir. Sert pürüzlülükler, yüzeyi kesmeden çizerek yükseltiler oluşturur. Yükseltiler kontak devam ettikçe düzleşebilir. Ekstrüzyon veya dudak şeklinde yapılar oluşur. Dudak şeklide yapı bozulur ve düz aşınma pulları haline gelir. Çizme sırasında farklı şekillerde aşınma ürünü oluşumu Şekil 4.13'de gösterilmektedir. Ekstrüzyonlar aynı

zamanda kavisli yüzeyin düz bir yüzey üzerinde dönmesiyle oluşan aşınma izinin kenarlarında da oluşabilir (Şekil 4.13).

Aşınma ürünleri ayrıca bir yüzeyden diğer yüzeye malzeme transferi ile oluşur. Yüzeyi çizen bir pürüzlülük eşleştiği yüzeyde soğuk kaynak sonucu tutunacak ve bu kaynak kesildiğinde eşleştiği yüzeyde pürüzlülükler bırakacaktır. Malzemenin yüzeyinde karşıt yüzeyin pürüzlülüklerinin penetre ettiği, ardından yapışma gerçekleştiği ve pürüzlülüğün kırılıp yüzeye öbek halinde yapıştığı gözlenebilir. Öbek daha sonra ezilir ve daha küçük parçacıklara ayrılır.



Şekil 4.13: Çizme hareketinin neden olduğu debri oluşum türleri [27]

4.4 Metalik Filmler

Metalik filmler sürtünme katsayısını azaltır, düzgün bir kayma sağlar ve ana yüzeyi korumaktadır. Ayrıca, mineral yağlar gibi yüzeyde aşınmaya uğrarlar. Metalik filmler yüzeyi ergiyerek yağlarken, hidrokarbon filmler de yüzeyin ısınmasıyla farklılıklar gösterir. Sınır yağlama koşulunda kalacak şekilde verim alınabilmesi için, mineral yağ bir veya iki molekül kalınlığında olması gerekirken, metalik filmler 10^{-5} cm mertebelerinde olmalıdır.

4.4.1 Metalik filmlerin yağlayıcılık özelliği

Çizme terimi gözardı edilip, sürtünme kuvveti, $F = A \cdot s$ olarak alındığında, sürtünme katsayısını düşürmek için A ve s değerlerinin mümkün olduğunca düşürülmesi gerektiği görülür. Ancak bu mümkün değildir.

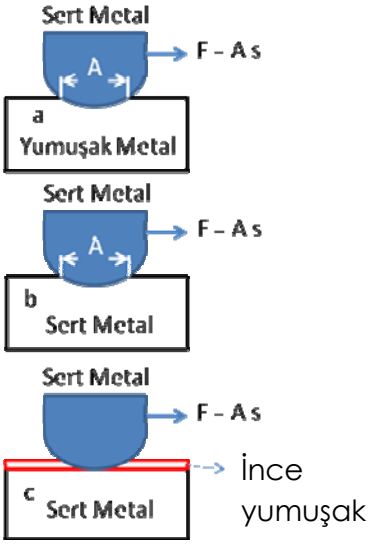
Eğer kesme dayanımı düşük, yumuşak malzeme seçilirse, belli bir yük için kontak alanı daha yüksek bir değere çıkar (Şekil 4.14.a). Eğer malzeme aniztropik ve tabakalı yapıdaysa, tabakalara dik basınca dayanabilir ve teğetsel yük uygulandığında kolaylıkla kayar. Bu durumda, grafit ve talk gibi malzemelerde görüldüğü gibi, sürtünme katsayısı azalabilir. Ancak metallerin fiziksel özellikleri anizotropik değildir. Eğer sert bir malzeme seçilirse, kontak alanı daha düşük olacaktır, ama bu kez de s yüksektir (Şekil 4.14.b). Bu nedenle çoğu metalin sürtünme katsayısı 0.6 ile 1.2 arasındadır. Fakat düşük sürtünme, sert bir yüzey üzerine çok ince yumuşak bir metal kaplarak sağlamaya çalışılabilir (Şekil 4.14.c). Metalik filmin bozunmaması sağlanırsa, kesme dayanımı yumuşak malzemenin kesme dayanımına eşit olur. Aynı zamanda A da yüksek yükler için bile küçük kalır. Çünkü alttaki malzeme sert olacağından daha az deforme olur. Böylece sürtünme kuvveti düşürülebilir. İndiyum, kurşun ve bakırın farklı altlıklar üzerinde ince film olarak bulunmaları halinde sürtünme özellikleri incelendiğinde, (indiyum filmi çelik, nikel ve katı indiyum üzerine biriktirilmiş; kurşun filmi çelik, gümüş, bakır ve katı kurşun üzerine biriktirilmiş), altlık malzemesine göre sürtünmenin değişmediği gözlemlenmiştir. Sürtünme filmin kesme dayanımına ve aşınma izi genişliğine bağlı olduğu görülmüştür. Aşınma izi filmin kalınlığıyla ve kayan malzemenin eğrilik yarıçapıyla değişmektedir. Yük artırılmasının ana etkisi, alttaki metalin deformasonunu ve dolayısıyla aşınma izini bir miktar artırmasıdır [24].

4.4.2 Metalik filmin kalınlığı

Bowden ve Tabor [24] çalışmalarında sürtünme katsayısını düşürmek için yaptıkları deneyde, farklı kalınlıklarda indiyum filminin üzerinde 30 cm çaplı çeliklerle 4 kg yük uygulanmış, sürtünme katsayısının film kalınlığıyla değişimi gözlenmiştir. Film inceldikçe aşınma izi azalacağından ve kontak alanı A küçük olacağından, sürtünme katsayısının azalması beklenir. Ancak bunun için 10^{-5} cm mertebelerinde bir limit vardır. Bundan daha az film kalınlığı efektif değildir.

Çelikle birlikte yapılan bir seri deney yağsız, mineral yağıyla yağlanmış ve 4 μm'lik indiyum filmiyle yağlanmış olarak gerçekleştirişmiştir. Bu deneyler sonucunda görülmüştür ki, yağsız ve mineral yağıyla yağlanmış çelik, artan yükle (400-8.000 g) birlikte sürtünme katsayısının da arttığı kuralına (Amonton Kuralı) uymuştur. Ancak

indiyum ile yağlanmış yüzey, artan yükle daha düşük sürtünme katsayısı vermiştir [24].



Şekil 4.14: Metal yüzeyler arasındaki sürtünmenin malzeme sertliği ve metalik film kalınlığı ilişkisi [24]

4.5 Oksit Filminin Sürtünmeye Etkisi

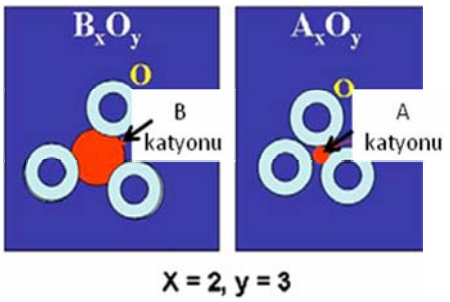
Birçok metalin oksidasyonu çok hızlı gerçekleşir ve bu olay sadece yüzeyde zaten bir oksit varsa yavaşlar. Metaller, normal oda sıcaklığında, çok düşük oksijen kısmi basıncı değerlerinde bulunsa da veya yüzeyi henüz temizlenmiş olsa da, 10 ile 100 Å arasında bir oksit filmi barındırır. Frank'a göre, eğer metalin atomik kafesi ile oksidinin kafesi %10 ile 15 oranında eşleşiyorsa, oksit metalin kafes parametresini artırır. Eğer eşleşme %15-20'den daha az ise oksit yapısı çok çabuk oluşur. Eğer %10-20 arasında eşleşme varsa, her iki yapısal tür gözlemlenir [65].

İndiyum çok yavaş oksitlenen bir metaldir. Bu yüzden açık atmosfere bırakılmış indiyum için, yüzeyin yapışmasının zamanla azalmasının çok yavaş olması şaşırtıcı bir durum olamaz. Ancak kalay ve kurşun için adezyon çok çabuk düşer. Metal yüzeylerinde oluşan oksit filmleri yapışmayı belirgin ölçüde azaltır. Çünkü yüzeyler arasındaki metal-metal kontak miktarının azalmasını sağladığı farz edilebilir. Oksit filmlerin sürtünmeyi azaltması, deneyler sırasındaki gözlemler sonucu çıkan genel bir tablodur. Ancak şu da unutulmamalıdır ki, kayma deneylerinin kendisi, oksit filmlerini kırmaya yönelik çalışır [24].

4.5.1 Kristal kimyası yaklaşımı

Kristal kimyası yaklaşımı, bir oksitin iyonik potansiyeliyle ilgilidir. Bu değer, φ =Z/r (Z, katyonik yük, r katyon yarıçapı) şeklinde hesaplanır. Genellikle yüksek iyonik potansiyel, Şekil 4.15'de görüldüğü gibi, oksit içinde katyonun yayılma alanının etrafındaki anyonlar sayesinde daha geniş olması durumudur. Katyonun alan dayanımı, ($F = Z/a^2$ olarak tanımlanır; a, bir oksitin katyon-anyon mesafesidir.), katyonun yayılma derecesini belirleyen faktörlerden biridir. Yayılımı geniş olan katyonlara sahip oksitler (V_2O_5,WO_3 ve Re_2O_7) genellikle yumuşaktır ve yüksek sıcaklıklarda düşük sürtünme verir. Bu oksitlerin katyonları oksijen anyonları tarafından korunur. Böylece diğer katyonlarla kimyasal etkileşime girmesi büyük ölçüde önlenmiştir. Düşük iyonik potansiyele sahip oksitler ise, oksijen anyonlarıyla kuvvetli bağlar kurarlar ve zor ayrılırlar. Katyonlar birbirleriyle etkileşim halindedir ve güçlü kovalent veya iyonik bağlarla bağlıdırlar. Yüksek sıcaklıklarda dahi bunların birbirinden ayrılması mümkün olamaz [66].

Oksit	Katyonik yük	Katyonik yarıçap (Å)	İyonik potansiyel
BxOy	3	0,5	6
AxOy	3	0,2	15



Şekil 4.15: Aynı katyonik yüke fakat farklı katyon yarıçaplarına sahip iki oksitin iyonik potansiyelleri [66].

Kimyasal olarak birbirinden farklı iki katının birlikte olduğu malzemeler, kendilerine veya bir başka malzemeye karşı sürtündüklerinde, birden fazla türde oksit oluşacaktır. Kristal kimyası yaklaşımı, bu tür kompleks oksitler sistemlerinin yağlayıcı bir etkisi olup olmaması beklentisini yanıtlayabilir. Genellikle, bu oksitlerin birbirleri arasındaki iyonik potansiyel farkı arttıkça, yağlayıcı etki artar. Bunun iki nedeni vardır. Birincisi, iyonik potansiyel farkı arttıkça kompleks ergime noktasına ve sertliğe sahip oksitlerin oluşum ihtimali artar. Bu özellik, anyonların katyonlara kalkan görevi görmesi komşu katyonlarla etkileşime girmeyi önleyebilmesinden kaynaklanır. İkincisi, iyonik potansiyel arttıkça, iyonların kararlı bileşikler oluşturma afinitesi artar. Arayüzeyde bu bileşiklerin oluşum sayesinde

kayan yüzeylerin birbiriyle etkileşimi azalır, sürtünme düşer. $Ag_2O–MoO_3$, $CuO–V_2O_5$, $Cs_2O–MoO_3$,$Cs_2O–SiO_2$ ve $CuO–MoO_3$ sistemleri bu etkiye örnektir [66].

4. ALÜMİNYUMUN SÜRTÜNME VE AŞINMA ÖZELLİKLERİ

4.1 Saf Alüminyumun Sürtünme ve Aşınma Özellikleri

Alüminyum, yumuşak bir malzemedir ve bu özelliği tribolojik davranışını önemli ölçüde etkiler. Alüminyumun kayma testlerinin en önemli sonuçlarından biri, mekanik karışma ve kimyasal reaksiyonlar nedeniyle tribo-tabaka oluşmasıdır. Ayrıca, kontak yükü ve kayma hızından etkilenen oksidasyon sorunu söz konusudur. Oksidasyon sonucu genelde alüminyum oksit oluşur ancak bu tabaka çok incedir. Metal-metal kontağını önleyebilecek ve sürtünme ve aşınmayı azaltacak kadar stabil değildir [3].

Kim ve arkadaşları [3], alüminyumun aşınma mekanizmasında etkili parametreleri incelemek üzere, saf alüminyuma karşı 440C top ile farklı kayma hızlarında, yüklerde ve ortamlarda deneyler yapmışlardır. Farklı parametrelere göre bulunan sürtünme katsayıları Tablo 5.1'de verilmiştir.

Tablo 5.1: Saf alüminyumun farklı hız, yük ve ortamlarda bulunan sürtünme katsayısı [3]

Kayma hızı (m s^{-1})	Yük (kg)	Deney ortamı	Sürtünme katsayısı (kararlı hal)
2.5x10	50x10	Hava	1.06
7.5x10	50x10	Hava	0.56
2.5x10	200x10	Hava	0.54
2.5x10	50x10	Vakum ($5.3x10^{-4}$ Pa)	0.72

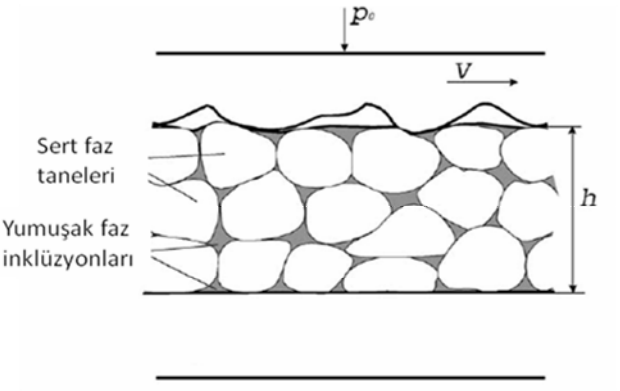
Burada siyah renkli aşınma izi ve aşınma ürünü bulunmuştur ve bunun nedeninin oksidasyondan dolayı olduğu söylenmiştir. Toptan diske malzeme transfer olmadığı ve sertlik farkının transfer yönünü kontrol ettiği görülmüştür sürtünme katsayısı vakum ortamında başlangıçta daha yüksek olup, daha sonra terine dönmüştür. Testin sonunda aşınma morfolojisi ve oksidasyon, hava ve vakum ortamında çok farklı olmaz ve oksidasyon sürtünme katsayısını ve aşınmayı kontrol eder. Vakum seviyesi oksidasyonu önlemese de azaltmıştır. Yüksek hızlarda oksidasyon azalmaktadır, ancak yüksek yüklerde ciddi bir eşkilde artmaktadır. Yüksek yük ve yüksek hız düşük sürtünme katsayısı verir; çünkü sıcaklık artar ve kesme kuvveti azalır [3].

Bununla ilgili daha fazla çalışma, yine Kim ve arkadaşları [4] tarafından $2.7x10^{-2}$ m s^{-1} hızda ve 0.5 N yükle yapılmıştır. Aşınma ürünü oluşumunun nemden iki şekilde etkilendiği belirtilmiştir: kübik yüzey merkezli alüminyum içinde oksijenin çözünmesiyle ve hidroksit/benzeri yüksek oksijen içerikli faz ya da amorf yapı oluşumu. Kayma sırsaında, ince bir alümina tabakası oluşur ve daha sonra nem dolayısıyla hidratlaşır. Bu oluşum, başlangıçta sürtünmeyi azaltır, sonra daha fazla oksijen veya nemin yapıya girmesi nedeniyle bu tabaka kalınlaşır. Bu da minimum bir sürtünme katsayısı değerinden sonra artış gerçekleşmesine bir açıklama getirebilmektedir [4].

5.2 Alüminyum Alaşımlarının ve Alüminyum Esaslı Yatak Alaşımlarının Sürtünme ve Aşınma Özellikleri

Alüminyum esaslı yatak alaşımları alüminyum matrisi (sert faz) ve daha yumuşak bir malzemenin inklüzyonlarını (yumuşak faz) içeren kompozit malzemelerdir (Şekil 5.1).

Yumuşak fazın yumuşak fazın sıkıştırılması sonucu yüzeyde bir film oluşturması ve kendiliğinden yağlama özelliği göstermesi ile düşük sürtünme sağlanır. Ancak bu malzemelerede, matris plastik akmaya uğradığı ve yumuşak fazın bu sayede sıkıştırıldığı kabul edilir [21].

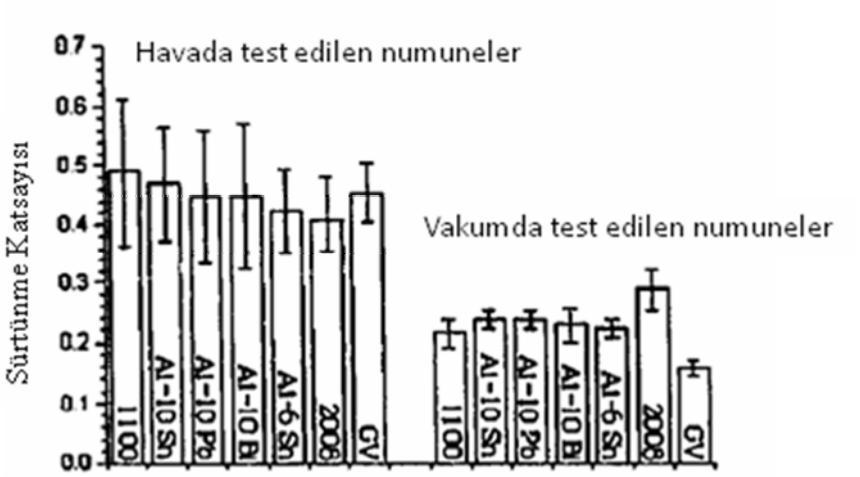


Şekil 5.1: Yatak alaşımlarının şematize edilmesi [21]

Al-Pb, Al-Sn ve Al-In alaşımları, kayma uygulamaları için yatak alaşımı olarak kullanılmaktadır. Bu tür yumuşak metaller alüminyuma veya daha sert bir matrise, sürtünme ve aşınma özelliklerini geliştirmek üzere 5 ile 50 % arasında eklenir. Bu katkı, katı yağlayıcı olarak davranır, tüm yüzeye yayılan ve yapışmayı önleyen bir film oluşturur [19].

Kalay ve kurşun karşılaştırıldığında, kurşunun kalaydan çizilme ve sürtünmeye karşı dirençli olması nedeniyle kurşunun kalaydan daha etkili olduğu görülmektedir. Ancak yüksek yoğunluk farkı ve geniş katılaşma aralığı nedeniyle, kurşunlu alüminyum alaşımlarının hazırlanması zordur [19].

Lepper [21], kalay, kurşun ve bizmutlu alaşımlarla çalışmış ve tribolojik özelliklerini incelemiştir. 1100, Al-10Sn, Al-6Sn, Al-10Pb, Al-10Bi alaşımları bu açıdan karşılaştırılmıştır. Kayma testleri dikey pin/disk sistemiyle yapılmış, 1 kgf uygulanmış ve karşıt malzeme olarak 6.4 mm'lik 52100 çeliği kullanılmış, iki farklı ortamı tercih edilmişttir: biri vakum ($7x10^{-3}$, $5x10^{-5}$ Torr) ve diğeri hava (70-85% relative humidity). Devir sayısı 10^4 cycle ve kayma hızı 15-30 mm s^{-1}. Vakum testleri 0.2-0.3 arasında düşük sürtünme katsayısı verirken, aşınma izi olarak çok ince mikroyapılı sert bir tabakanın üstüne yumuşak bir tabaka bulunmuştur. Ayrıca, vakumda yapılan sonuçlarını yağlı ortamda yapılan testler de verebilmiştir.



Şekil 5.2: Test malzemelerinin kararlı haldeki ortalama sürtünme katsayısı ve standart sapmalarının çizgi grafiği [21]

Aynı çalışmada, numunenin boyuna ara kesitleri alınarak aşınma izlerinin plastik deformasyon bölgelerini göstermiştir. Yumuşak faz uzamış ve havada yapılan testte numunede çatlaklar görülmüştür. Havada yapılan deneylerde aşınma izleri kurşunlu alaşım için 40-50 μm ve kalaylı alaşım için 10 μm bulunmuştur. Oksijen, zarar görmüş bölgelerde oksijen bulunmaktadır; fakat yüksek derece deforme olmuş yapılarda karışmış tabaka oluşumu nedeniyle azalmıştır. 2008 alaşımında bazı çizikler görülmüş, bunun dışında diğerlerinde aşınmaya rastlanmamıştır. Havada yapılan testtle pin malzemesine transfer daha fazla olup, pinün üzerine kalay transferi görülmemiş ama kurşun transferi görülmüştür. Sürtünme katsayıları iki koşulda da

aynı bulumuştur ama koşullar sonucu etkilemektedir. Alüminyumun oksijene afinitesinin çok yüksek olması ve alüminyum oksit oluşması sebebiyle, kayma boyunca yüzeye temiz alüminyumun çıkmasını önlemek gereklidir. Ayrıca Al-Pb'nin aşınma hacmi tüm koşullarda en yüksek değerdedir. Vakumda kayma boyunca, çelik-alüminyum kontağı gerçekleşirken, havada kayma boyunca alüminyum-alüminyum kontağı olur [21].

Pathak [67] başka bir çalışmasında, Cu, Si, Mg, Fe ve Ni içeren farklı mekanik ve kimyasal özelliklere sahip alüminyum alaşımlarına ağırlıkça %5 ile %50 arasında değişen miktarlarda kurşun katılmış, disk üzeri pim deneyleri yapmıştır. 0.5'ten 4.5 kgf'e yük, 0.1 ile 1 m s^{-1} arasında kayma hızı uygulanmıştır. Alüminyumun karakteristik aşınma özelliği olarak hafif ve şiddetli aşınma aşınma rejimleri görülmüştür. Hafif aşınma koşullarında, kurşun, kurşun oksit ve alümina içeren ve pime transfer olan siyah aşınma ürünü oluşmuştur. Şiddetli aşınma koşulları altında, metalik partikül karışımı ve aşınma ürünü demir ve oksitlerinden oluşur. Sertliğin ve kurşun içeriğinin artmasıyla, aşınma hızı azalmıştır. Hızın artmasıyla, başlangıçta aşınma hızı azalmış; ancak daha sonra artmıştır.

Yukarıda bahsedilen çalışmalarda alüminyumun tane sınırlarında bulunan kalay, kurşun, vs mikron mertebelerindedir. Kurşunun alüminyum içindeki varlığına başka bir yaklaşım getiren ve Bhattacharya ve arkadaşları [22], nano-boyutlu kurşun partikülleri içeren Al-%ağ.2.5 Pb alaşımları üretmiş ve bunların aşınma davranışını incelemişlerdir. Disk üzerine pim deneylerini, 0.2 m s^{-1} hızla, 4.9'dan 39.2 N' kadar yükle, karşıt malzeme olarak EN 24 çelik kullanarak yapmışlardır. 1 kg-f için nano-boyutlu kurşun taneleri içeren alaşımın sürtünme katsayısı 0.3, mikron-boyutlu alaşımınki 0.42 bulunmuştur. Nano-boyutlu numune için aşınma hızının da daha düşük olduğu belirtilmiş olup, yaptıkları daha önceki çalışmada bizmut ve indiyum disperse olmuş partiküller için de benzer davranışın görüldüğü söylenmiştir [72].

Deneyler sonucu burada da iki tür aşınma ürünü oluşumu gözlenmiştir: Bir tanesi ince dilimler halinde (Al ve Pb) ve diğeri ince (Fe_3Al). 20 μm boyunca, kurşun daha çok yüzeyde ve demir daha çok derin bölgelerde görülmüştür. Kurşunun ince ve homojen dağılmış partiküllerin disk ve pim arasına yayıldığı ve homojen bir film oluşturduğu tespit edilmiştir. Bu filmin pürüzlülüklerin kontağını önlemesi sayesine sürtünmeyi azaltmasının mümkün olabileceği söylenmiştir. Kayma boyunca, aşınma ürünü demir, kurşun ve alüminyumun mekanik karışımını oluşturmuştur. Yüzey-altı

çatlakları aşınma ürünü oluşumuna neden olarak belirtilmiştir. Aşınma karakteristiği şöyledir: önce tabakalaşma ve aşınma ürünü oluşumu, sonra mekanik alaşımlama etkisi. Kurşun partikülleri deformasyon nedeniyle irileşir ve küçük partiküller kayma yönü boyunca uzarlar. Uzamanın nedeni, dislokasyon-destekli difüzyon olarak açıklanmıştır [72].

Tablo A.1'de literatürdeki farklı alüminyum alaşımlarının farklı ortamda ve farklı karşıt malzeme ile yapılan deney sonuçları özet olarak verilmiştir.

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada sentetik olatak üretilmiş farklı içerikte iz elementi içeren alüminyum numunelerin iki farklı ortamda ve sıcaklıkta ısıl işlemi sonucu yüzeylerinde zenginleşme meydana getirilmiş, bu zenginleşmenin aşınma davranışına katkısı, bu etkiyi görmeyi mümkün kılan bir deney sistemi ile incelenmiştir.

İz elementi olarak, kalay, indiyumun ve kurşun içeren alüminyum numuneler ile çalışılmıştır. Numuneler, Hydro Aluminyum Şirketi'nde hazırlanılmıştır. Al-Pb, Al–In ve Al–Sn alaşımları, %99.998 saflıktaki alüminyum ile hazırlanmış, 25 mm'lik levhalar halinde kalın kalıplara dökülmüş, soğuduktan sonra dış kabuğu soyulmuş ve hadde ile 22 mm kalınlığına indirilmiştir. Çalışmada 100 ve 1000 ppm Sn (Al-Sn100 ve Al-Sn1000), 100 ve 1000 ppm içeren In (Al-In100 ve Al-In1000) ile 50 ppm Pb (Al-Pb50) içeren alüminyum numuneler kullanılmıştır. Yapılan deneyler yüksek saflıkta (%99.999) alüminyuma da uygulanmış, sonuçların karşılaştırılmasında kullanılmıştır.

6.1 Numunelerin Hazırlanması

Al-Sn100, Al-Sn1000, Al-In100, Al-In1000 ve Al-Pb50 numuneler, 2x2 cm kare parçalar halinde giyotin ile kesilip kullanılmıştır. Yüzeyleri Struers Rotopol 25 numune hazırlama ve parlatma unitesinde, sırasıyla 1200, 2500, 4000'lik SiC zımpara ile ön parlatma, ardından parlatma keçesinde 1 μm elmas süspansiyon ile son parlatma işlemine tabi tutulmuştur. Isıl işlem öncesi numunelerin pürüzlülüğü Veeco^{TM} Wyko NT1100 Optik Profilometre ile 24.7 nm Ra and 2.1 um Rz olarak ölçülmüştür. Deney optimizasyonu sırasında, yüzey pürüzlülüğünün önemi fark edildikten sonra keçede parlatma işlemi de gerçekleştirilmiştir, ilk deneylerde ise 4000'lik zımparadan geçirdikten sonra herhangi bir parlatma işlemi uygulanmamıştır.

Isıl işlem öncesinde yüzeyle ilgili ön işlem yapılmamıştır. Aşınma testlerinden önce, 15 dakika aseton ve 15 dakika izopropil alkol ile standart biçimde numuneler temizlenmiştir.

6.2 Zenginleşmeye Yönelik Çalışmalar

6.2.1 Isıl işlem

Empüritelerin yüzeye segrege olması amacıyla iki farklı ortamda ve farklı sıcaklık ve sürelerde ısıl işlem gerçekleştirilmiştir:

- Vakum ortamında ($5{,}4 \times 10^{-4}$ Pa) 600°C'de 4 saat:

Vakumda ısıl işlem tercihinin nedeni, oksijen kismi basıncının düşük tutulması sayesinde aşındırıcı özellikte olduğu bilinen alüminyum oksitin oluşumunu mümkün olan en az seviyeye indirmek ve zenginleşmenin metalik alüminyuma katkısı incelemektir. Ayrıca malzemenin kendi içindeki yayınma hızının basınç düştükçe düştüğü bilinmektedir [52]. Bu uygulama ile iz elementlerinin de alüminyumun içerisindeki yayınmanın hızlandırabileceği düşünülmüştür.

Sævik ve arkadaşlarının çalışmasında [6], kurşun konsantrasyonunun en yüksek olduğu ısıl işlem koşulları 600 °C'de 4 saatte alındığı görülmektedir. Bu sıcaklık indiyum ve kalay için yüksektir. Alüminyum ile indiyumun ikili faz diyagramı incelendiğinde, kalayın 500 °C'nin biraz üstünde ağırlıkça %0,13 oranında çözünürlüğü vardır. İndiyumun ise 639□°C'de ağırlıkça %0,19'a kadar çıkabilmektedir. 600□°C'de, özellikle iz elementi yüksek konsantrasyondaysa, alüminyumun içerisinde çözünme de olur ve yüzeyde alaşım meydana gelir, çözünme sınırının üzerindeki iz elementi ise metalik halde bulunur. Bu işlem sonucunda hem tane sınırlarında hem de yüzeyde iz elementi zenginleşmesi görülmüştür. 300 °C'de yapılan ısıl işlemlerde ise zenginleşme daha çok tane sınırları boyunca olmaktadır. [13].

İz elementi segregasyon sadece termodinamik dengeden değil, yayınma parametrelerinden de etkilenecektir. Kalayın bir kafesten diğerine zıplama frekansı, ν, aktivasyon enerjisi ve sıcaklığa bağlı olarak Raffat ve Aberdam'ın çalışmalarına göre sıcaklık arttıkça artmaktadır (Bölüm 3'te (3.4) eşitliği ve a^2/α değerlerinin farklı sıcaklıklarda değişim hesabının sonucu 3. Bölümde Tablo 3.1'da verilmiştir.).

Vakum fırınında ısıl işlem sıcaklığına, numuneler fırın içindeyken çıkılması gerekmektedir. Fırın 600 °C'ye yaklaşık iki saat süresince çıkabilmektedir. Bu da 300 °C'de civarındaki sıcaklığa yaklaşık 1 saatte ve 600 °C'ye kadar da en az bu kadar süre içerisinde çıkacağı anlamına gelir. Fırının soğumasının da yaklaşık aynı sürelerde gerçekleşmesi nedeni ile aluminyum 600 C'den başlayarak segregasyonun olabileceği geniş bir sıcaklık aralığında ısıl işleme maruz kalmış olmaktadır.

Bu durum sadece tane sınırlarında değil, tüm yüzeyde segregasyon oluşturulması beklenmektedir ki, bunun da aşınma özellikleri açısından pozitif katkıda bulunması beklenmektedir.

- Atmosfere açık ortamda 1 saat:

Atmosfere açık ısıl işlemlerde parçalar aluminyum folyoya sarıldıktan sonra aşağıda verilen parametreler kullanılarak ısıl işleme tabi tutulmuşlardır. Elimizde yeterli numune olmaması nedeni ile, bu deneylerde daha önce vakumda ısıl işlem yapılan ve aşınma ve karakterizasyon deneylerine tabii tutulan numuneler paraltıldıktan sonra kullanılmıştır.

  - Al-In100, Al-In1000, Al-Sn100 ve Al-Sn1000 numuneleri üzerinde 300°C'de 1 saat,
  - Al-Pb50 numunesi üzerinde 540°C'de 1 saat süresince ısıl işlemler gerçekleştirilmiştir.

Numuneler fırın içindeyken ısıtılmış, 300°C'ye yaklaşık 15 dakikada, 600°C'ye yaklaşık 25 dakikada çıkılmıştır. Isıl işlem sonunda ise numuneler saf su dolu kaba atılarak soğutulmuştur.

6.2.2 Karakterizasyon

Isıl işlem yapıldıktan sonra yüzeyde zenginleşmenin gerçekleşip gerçekleşmediği ve yüzeyin profilinin elementel analizi, GD-OES (Glow Discharge Optical Emission Spectrometer) ile kalitatif olarak yapılmıştır. Analiz parametreleri deneme ölçümlerinin kraterlerinin düzgünlüğüne göre belirlenmiş, 800 Pa Ar basıncında 52 W güç uygulanmıştır. Daha sonra analiz kraterinin derinliği optik profilometre yardımıyla ölçülmüştür. Kraterin derinliği, analiz sırasında sıçratma için geçen süreye bölünerek sıçratma hızı yaklaşık $8{,}75 \times 10^{-1}$ nm/s olarak hesaplanmıştır. Böylece konsantrasyonun derinlikle değişiminin incelenmesi sağlanmıştır.

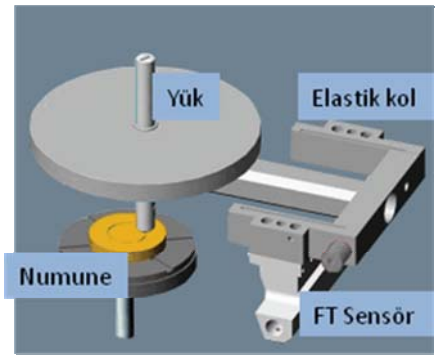
Zenginleşen metallerin yüzeydeki durumu Jeol™ JSM-5410 marka taramalı elektron mikroskobunda SEM ve FEG-SEM araştırmalarıyla ve yüzey konsantrasonunun EDS analizleriyle desteklenmiştir.

Isıl işlem sırasında yüzeyde oluşabilecek oksitler Horiba™ Jobin Yvon marka LabRAM HR model yüksek çözünürlükte Raman mikroskopu (lazer dalga boyu 632,8 nm) ile karakterize edilmiştir. Vakum ortamında yapılan ısıl işlem sırasında yüzeyde oluşan oksit tabakası çok ince olduğundan, Raman ile sadece açık atmosferde yapılan ısıl işlem sonunda elde edilen yüzeyler incelenmiştir.

6.3 Tribolojik Deneyler

6.3.1 Sürtünme ve aşınma deney düzeneği

Aşınma testleri CSM Instruments™ marka disk üzeri pim cihazında yapılmıştır. Düz veya dairesel şekilli indentör , numuneye ağırlığı bilinen bir yükle yüklenir. Bir pim, sabit bir levye üzerine bindirilir. Levye, sürtünmesiz kuvvet kuvvet sensörü olarak dizayn edilmiştir. Numune dönerken veya kayarken, pim ve numune arasındaki sürtünme kuvvetleri, levyenin ufak sapma hareketleri yapmasına neden olur. Sensör bu hareketleri ölçer ve uygulanan normal yüke bölerek sürtünme katsayısı olarak hesaplar. Sürtünme katsayıları, cihazın yazılımının test sırasında yaptığı hesaplamaların sonucudur.



Şekil 6.1: Disk üzeri pim deney düzeneği [68].

Triboloji deneyleri, deney sistemi optimizasyonu ve gerçek deneyler olarak iki grup altında toplanmıştır. Aluminyum yüzeyinde meydana gelen iz elementi zenginleşmenin aşınmaya etkisini verimli bir şekilde inceleyebilmek için, saf alüminyumla ve ısıl işlem görmüş asıl numunelerle ön deneyler yapılmış ve bu

malzemelere uygun bir tribolojik deney sistematiği geliştirilmiştir. Diğer tüm tribolojik deneyler geliştiirlen bu deney sistemi kullanılarak yapılmıştır.

6.3.2 Tribolojik optimizasyon deneyleri

Malzemelerin çok yumuşak olması nedeni ile aşınma deneylerinin optimizasyonı gerekli olmuştur. Bu amaçla farklı karşıt malzemeler, geometriler ve yükler kullanılarak aşınma deneyleri optimizayonu yapılmıştır. Bundan sonraki bölümlerde optimizasyon amaçlı deneylerin nasıl yapıldığı anlatılacaktır.

6.3.2.1 Disk üzeri çelik pim ile aşınma deneyleri

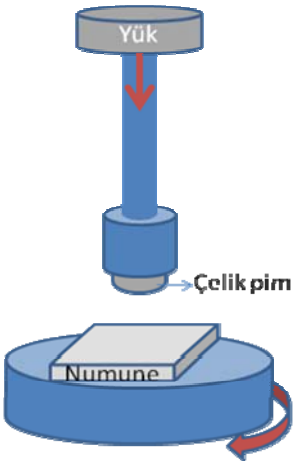
Deney parametrelerini belirlemede Kim ve arkadaşları [3, 4] tarafından yapılan saf alüminyumun aşınma deneylerinden yararlanılmıştır.

Tablo 6.1: Disk üzeri çelik pim ile aşınma deneyi parametreleri

Yük	Hız	Mesafe	Sıcaklık	Bağıl nem
0.5 N	2,5 cm/s	100 m	26±2 °C	38±3%

Karşıt malzeme olarak 20 mm eğrilik yarıçapına sahip M50 çelik pim (%0.8C,%4.1Cr %4.25 Mo) ayna parlaklığı kalitesinde parlatılmıştır (R_a= 2.18 µm, R_q= 2.63 µm, R_z= 11.97 µm, R_t= 12.43 µm)

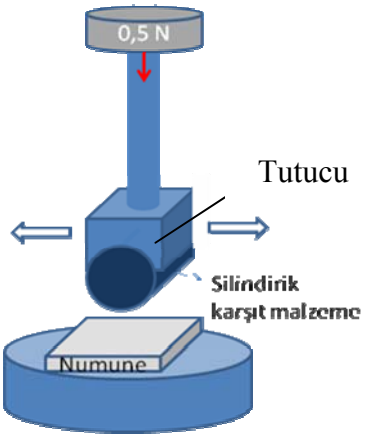
Vakumda ve atmosferik ortamda ısıl işlem görmüş saf alüminyum ile AlSn100, AlSn1000, AlIn100, AlIn1000 ve AlPb50 numuneleri Tablo 1'de görülen parametrelerle aşınma deneylerine tabi tutulmuştur. Aynı sistem ve parametrelerle, sadece saf alüminyum ile PAO-6 katkısız baz yağı kullanarak aşınma deneyi yapılmıştır. Disk üzeri pim aşınma deneyi düzeneği, Şekil 6.2'de görülmektedir.



Şekil 6.2: Disk üzeri pim deney düzeneği.

6.3.2.2 Disk üzeri silindir karşılık aşınma düzeneğinde karşılıklı aşınma deneyleri

Deney düzeneği tasarımı Şekil 6.3'te görülmektedir:

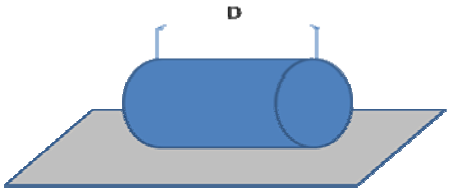


Şekil 6.3: Disk üzeri silindir deney düzeneği.

Deney düzeneğinde görüldüğü gibi, karşıt malzeme lineer bir hareket yapar. Bu şekilde yapılan aşınma testi, karşılıklı (reciprocating) aşınma deneyidir. Hareket genliği minimum 0,1 mm'dir.

Mevcut deney düzeneğinde silindirik karşıt malzeme kullanabilmek için, bir tutucu tasarımı yapılmıştır. Dizaynda dikkat edilen hususlardan biri, tutucunun gövdesi ile çubuğu arasındaki bağlantının hareket yönünde sabit, harekete dik yönde oynar olmasıdır. Hareket yönüne sabitlik, sürtünme kuvvetinde tutucudan kaynaklanan bir sapmayı önleyecek, harekete dik yönde oynarlık ise iki yüzeyin tam kontağını sağlayacaktır.

Silindirin çapı ve uzunluğu, Hertzian kontak basıncını değiştirmektedir. Dolayısıyla malzemeye uygulanacak maksimum basma kuvveti, akma dayanımının altında olup olmadığının karşılaştırılabilmesi için hesaplanmıştır. Şekil 6.4'deki gibi bir kontak durumunda:



Şekil 6.4: Disk üzeri silindir kontak basıncı hesabı.

Şekil 6.4'teki düzeneğe göre,

Elastik kontak:

$$b = 1{,}6\sqrt{pDC_0} \tag{6.1}$$

Maksimum basma dayanımı:

$$S_c = 0{,}798\sqrt{P/DC_0} \tag{6.2}$$

$$C_0 = \left[\frac{1-v_1^2}{E_1}\right] + \left[\frac{1-v_1^2}{E_2}\right] \tag{6.3}$$

Burada,

p , normal kuvvet (yük)

P , birim kontak uzunluğu başına düşen normal kuvvet (yük)

D , iki yüzeyden sadece bir tanesinin kavisli olması durumundaki çap

v_1, birinci yüzeyin Poisson oranı

v_1, ikinci yüzeyin Poisson oranı

E_1, birinci yüzeyin elastisite modülü

E_2, ikinci yüzeyin elastisite modülü olarak tanımlanır.

Bu eşitliklerden yararlanarak, 1 N yük uygulanması durumunda, yarı çapı ve uzunluğu 10 mm olan silindirik 52100 çeliğinin alüminyumda etkisi hesaplanmıştır:

Hertzian Kontak Basıncı: 15 N/mm^2

Kontak çizgisi genişliği: 6,565 µm

Elastik basma: 0,001 µm'dur.

Saf alüminyumun akma dayanımı 34,5 N/mm^2 olduğu kabul edilirse, bu değer deney koşulları için uygun bulunmuştur.

Deneylerde saf alüminyum ve vakumda ısıl işlem gören iz elementi içerikli alüminyumlarla deneyler yapılmıştır.

Saf alüminyum ile disk üzeri silindir deneyleri için iki farklı karşıt malzeme denenmiştir:

- 10 mm çap ve 10 mm uzunluğa sahip 52100 çeliği (DIN normu 100Cr6)
- 8 mm çap, 12 mm uzunluğa sahip Si_3N_4.

Çelik ile kuru ve yağlı ortamda, alüminyuma karşı inert olan Si_3N_4 ile sadece yağlı ortamda denenmiştir. Deney parametreleri Tablo 6.2'de verilmiştir.

Tablo 6.2: Saf alüminyum ile disk üzeri silindir deneyi parametreleri

Yük (N)	Genlik (mm)	Frekans (Hz)	Lineer Hız	Mesafe (m)	Sıcaklık	Bağıl nem
1	10	0.5	1,58	100	26±2 °C	38±4%

Si_3N_4 karşıt malzemesi seçilerek, saf alüminyumun yağlı ortamdaki aşınma davranışına genliğin ve frekansın etkisi, Tablo 3'deki parametrelerdeki gibi seçilerek incelenmiştir.

Tablo 6.3: Saf alüminyum ile disk üzeri silindir optimizasyon deneyi parametreleri

Yük (N)	Genlik (mm)	Frekans (Hz)	Lineer Hız	Mesafe (m)	Sıcaklık	Bağıl nem
1	10	0.5	1,58	100	20±2 °C	40±4%
1	10	1	3,14	100	20±2 °C	40±4%
1	5	0.5	1,58	100	20±2 °C	40±4%
1	5	1	1,58	100	20±2 °C	40±4%

Saf alüminyumla yapılan disk üzeri silindir deney sonuçlarından yararlanarak belli parametreler seçilmiş, Si_3N_4 karşıt malzemesine karşı yağlı ortamda AlSn100, AlSn1000, AlIn100, AlIn1000 ve AlPb50 numuneleri için uygulanmıştır. Daha sonra aynı sistemde yük ve frekans daha da düşürülerek deneyler gerçekleştirilmiştir (Tablo 6.4).

Tablo 6.4: Vakumda ısıl işlem gören numunelerin disk üzeri silindir optimizasyon deneyi parametreleri

Yük	Genlik (mm)	Frekans	Mesafe	Sıcaklık	Bağıl nem
1 N	5	0,5 Hz	100 m (10000 çevrim)	20±2 °C	40±4%
0.5 N	5	0,1 Hz	1 m (100 çevrim)	20±2 °C	40±4%

6.3.2.3 Disk Üzeri Çelik Pim Düzeneğinde Karşılıklı Aşınma Deneyleri

Silindirik Si_3N_4 ile yapılan deneylerle aynı koşullarda (Tablo 6.5), fakat karşıt malzeme olarak M50 çelik pime karşı Al-Sn100, Al-Sn1000, Al-In100, Al-In1000 ve Al-Pb50 numuneler karşılıklı aşındırılmıştır. Burada sabit bir kontak alanı sağlandığında, deney koşullarının uygunluğu araştırılmıştır.

Tablo 6.5: Çelik pim ile karşılıklı aşınma deneyi parametreleri

Yük	Frekans	Mesafe	Sıcaklık	Bağıl nem
0.5 N	0,1 Hz	1 m (100 çevrim)	20±2 °C	40±4%

6.3.3 Yağlı ortamda çelik pim kullanılarak yapılan aşınma deneyleri

Disk üzeri pim kayma aşınması deney düzeneğinde, katkısız baz yağı kullanarak, M50 çelik pime karşı Tablo 6.5'teki parametrelerle aşınma deneyleri gerçekleştirilmiştir.

Bütün numuneler 1 m boyunca aşınmaya tabi tutulduktan sonra, vakum ortamında ısıl işlem görmüş Al-Sn1000 ve Al-Sn1000 için aynı koşullarda 50 m boyunca deney tekrarlanmıştır.

Oksidatif ortamda ısıl işlem gören numuneler de aynı şekilde, Tablo 6.6'daki şartlarda 1 m aşındırılmış, daha sonra Al-Sn1000 ve saf alüminyum için 50 m oyunca deney tekrarlanmıştır.

Tablo 6.6: Optimize edilmiş sistemde aşınma deney parametreleri

Yük	**Hız**	**Mesafe**	**Sıcaklık**	**Bağıl nem**
0.5 N	1.5 mm/s	1 m (20 çevrim)	24±2 °C	40±4%
0.5 N	1.5 mm/s	50 m (1000 çevrim)	24±2 °C	40±4%

6.3.4 Aşınma testi sonrası karakterizasyon

Aşınma testinden sonra numune ve pimlerde oluşan aşınma izinin iki boyutlu profili ve üç boyutlu resimleri Veeco^{TM} Wyko marka optik profilometrede ölçülmüştür.

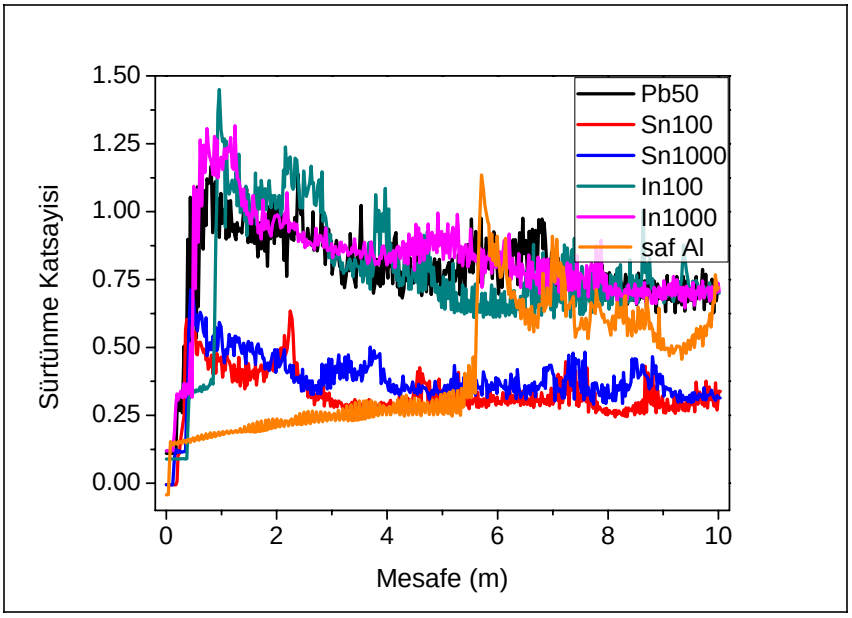
Aşınma izlerinin içinin ve pime malzeme transferinin araştırılması SEM ve FEG-SEM yardımıyla gerçekleştirilmiştir.

Aşınma testi sonrası oluşan aşınma ürününün karakterizasyonu, kuru ortamda yapılan disk üzeri pim deneylerinde Raman spektrumu alınarak yapılabilmiştir. Yağlı deneylerde oluşan aşınma ürünü, yüzeye yapışmadığı için yağın temizlenmesiyle birlikte yüzeyden ayrılmış, bu yüzden Raman analizi gerçekleştirilememiştir. Analizi gerçekleştirilebilen sonuçlar ise, aşınma ürününün metalik alüminyum parçacıklarından oluşması nedeniyle değerlendirilememiştir.

7. OPTİMİZASYON DENEYLERİNİN SONUÇLARI

7.1 Kuru Ortamda Disk Üzeri Pim Kayma Aşınması Deneyleri

Vakumda ısıl işlem gören numunelerin kuru ortamda çelik pim ile test edilmeleri sırasında sürtünme davranışı, bütün numunelerde metal-metal kontağına ait davranışa benzemekte olup, sürtünme katsayısı deneyin başlangıç aşamasında yüksek değerlere çıktıktan sonra belli bir kararlı durum almıştır. Sürtünme katsayılarının mesafeyle değişimi Şekil 7.1'de verilmiştir. Saf alüminyum, başta düşük sürtünme değeri vermiş, aşınma başladıktan sonra bu davranışını değiştirmiş, sürtünme katsayısı yükselmiştir. Deneyin devamında kararlı durum korunmuş, sürtünme katsayısı değeri 100 m boyunca kararlı halini sürdürmüştür. Sürtünme katsayısı, kalaylı numunelerde 0,35 civarında kararlı hale gelirken, diğer numunelerde bu değer yaklaşık 0,7 olmaktadır. 100 ve 1000 ppm Sn içeren alüminyum, Pb ve In içeren alüminyumdan ve saf alüminyumdan daha düşük sürtünme katsayısı vermiştir.



Şekil 7.1: Vakumda 600C'de 4 saat ısıl işlem yapılan numunelerin sürtünme katsayılarının mesafeyle değişimi

Bu deneyler sonucu, hafif ve şiddetli aşınma geçişinin görüldüğü keskin bir geçiş bölgesi gözlenmemiştir. Yüksek yük ve hızlara çıkılmadığı için hafif aşınma

bölgesinde kalınmıştır. Oluşan aşınma ürünü, siyah renkli oksit partiküllerinden ve gri renkli alüminyum parçacıklarında oluşmaktadır. Buradan oksidasyon ve plastik deformasyonun birlikte gerçekleştiği anlaşılmaktadır. Test sırasında yüzeyde oluşan sert ve gevrek alüminyum oksitin kırıldığı, pim ile numune arasında üçüncü bir oluşum olarak var olduğu ve yüzeyde abrazif bir etki yarattığı düşünülmüştür. Oksit tabakasının altından çıkan metalin ise oksit tabakası yüzeyden kalktıkça plastik deformasyona uğradığı ve oksidayona uğramaya hazır yüksek enerjili yeni bölgeler oluştuğu, böylece oksidasyon ve plastik deformasyonun sürekli hale gelmekte olduğu söylenebilir.

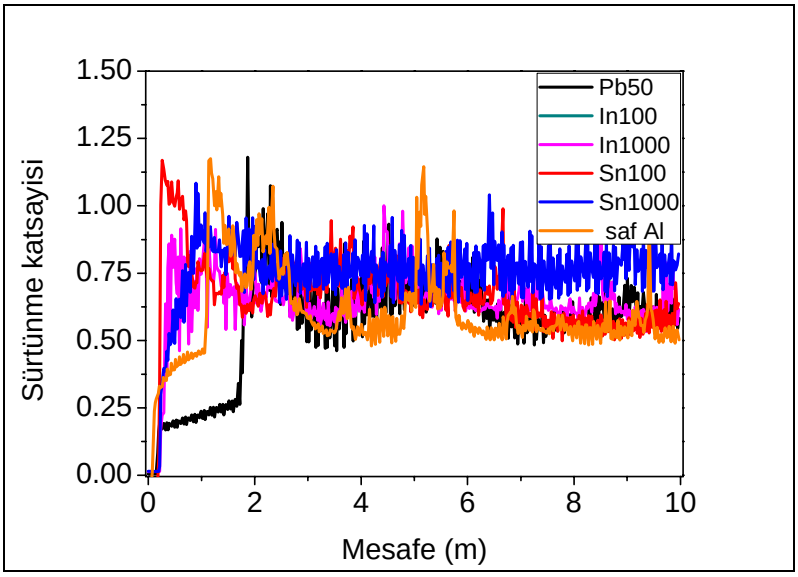
Aşınma izlerinin derinlikleri incelendiğinde, belirgin bir geometride aşınma izinin oluşamadığı görülmüştür. Plastik deformasyona uğrayan alüminyumun yüzeyinde bazı bölgelerde aşınmış, aşınan partiküller yine plastik deformasyon sonucu farklı bölgelere tekrar yapışmıştır. Bu nedenle tüm numunelerin yüzeylerinde benzer şekilde çukurlardan ve birikintilerden oluşan bir aşınma izi gözlenmiştir. Birikintiler, birbirine kaynaşan katmanlardan oluşmaktadır. Aşınma derinlikleri 10 μm'u bulan bölgeler olduğu gibi, 5 μm'u bulan bölgeler de yer almıştır.

Sonuç olarak, aşınma izlerinin derinliği, zenginleşme tabakasının tahmin edilen kalınlığının oldukça altına inmiştir. Yüzeydeki yumuşak elementlerin, deneyin daha ilk aşamalarında alüminyum matrisle birlikte hızlıca plastik deformasyona uğradıkları, yüzeyde bir katkı sağlamaya fırsat bulamadıkları düşünülmüştür. Dolayısıyla birbirlerinden ayırt edilecek kadar farklı sürtünme ve aşınma davranışı beklenemeyeceği gibi yüzeylerinin iz elementlerce zenginleştiği bilinen numunelerin saf alüminyumdan farklı davranışları beklenememektedir. Aşınma izleri Taramalı Elektron Mikroskobunda (SEM) incelendiğinde, bütün numunelerin önemli derecede plastik deformasyon gerçekleştiği görülmüştür (Şekil 7.3 ve Şekil 7.4). Ayrıca, deney sonunda oluşan siyah renkli aşınma ürününün Raman analizleri sonucu, çok miktarda metalik alüminyum içeriğinden dolayı yeterince sağlıklı sonuçları alınamasa da, tüm numunelerden 1370-1425 cm^{-1} Raman kayması aralığında ikili pikler elde edilmiştir. Bunun dışında farklı bir spektrum hiçbir numunede görülmemektedir.

Farklı kimyasal bileşime ve yüzey özelliklerine sahip numunelerde, kalay içeren alüminyumların düşük sürtünme katsayısı vermesi dışında bir farklılığı yoktur. Ancak bu farklılık, aşınma derinliği ölçümleri ve iz içindeki yapının araştırılması, bu bulguyu destekleyememiştir. Kalay, kurşun ve indiyumun üçünün de oksitlerinin sert

olduğu bilindiğine göre kalayın oksitlenmeyebildiği, metalik halini korumaya devam edebildiği ya da kalayın zenginleşme sonucu diğer numunelerden farklı bir durumda olma ihtimali, bu deneylerin sonunda soru işareti olarak kalmıştır.

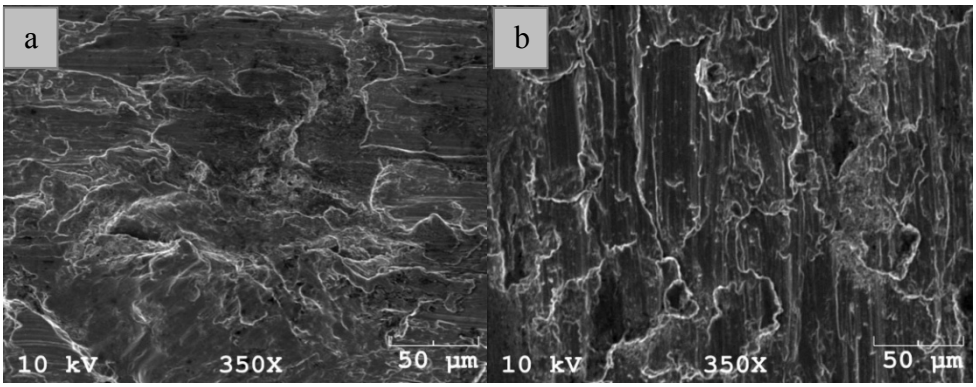
Açık atmosferde ısıl işlem yapılan numunelerin ısıl işlemi sonucu, yüzeydeki oksit oluşumuyla metal-metal kontağının olmadığı, sürtünme katsayısının düştüğünü göstermektedir (Şekil 7.2). Burada, vakumda ısıl işlem yapılan kalaylı numunelerdeki fark da ortadan kaybolmuştur. Ancak, 600C'de açık atmosferde yapılan ısıl işlem sonucu en çok kurşun zenginleşmesi, burada etkisini çok kısa mesafede de olsa gösterebilmektedir. 2 metreden sonra yüzeyde başlayan plastik deformasyon büyük olasılıkla kurşunun zenginleştiği tabakaya inmekte ve bu tabakayı deforme etmektedir.



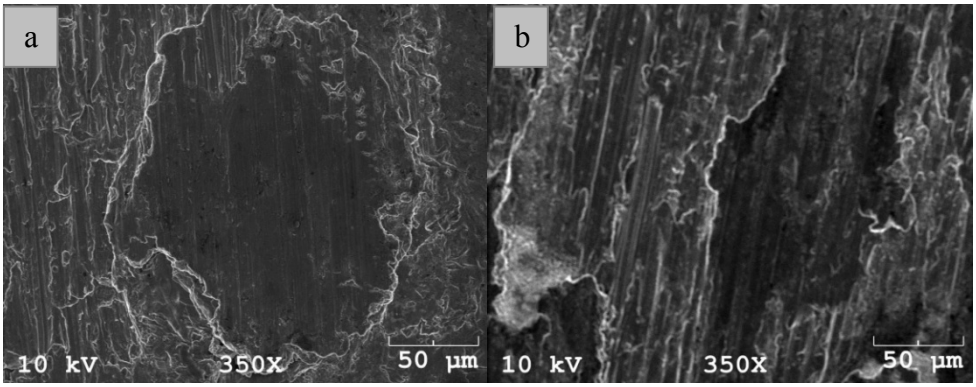
Şekil 7.2: Açık atmosferde 600C'de 1 saat ısıl işlem yapılan numunelerin sürtünme katsayılarının mesafeyle değişimi

Bütün numunelerin yüzeyinde sert ve gevrek alüminyum oksit tabakasının varlığı, sürtünme katsayılarının yakınlığını anlaşılır kılmaktadır. Yüzeyde zenginleşen metallerin, bu oksit tabakasının altında kaldığı GD-OES analizlerinden anlaşılmıştır. Ayrıca yüzeyde zenginleşen metallerin de ısıl işlemin devam etmesiyle oksitlenmesi güçlü bir ihtimaldir.

Aşınma izlerinde çukurlar ve birikintiler, plastik deformasyon sonucu katmanlaşma problemi, vakumda yapılan deney sonuçlarından farklı değildir. Aşınma izi profilleri de numuneler arasındaki farka dair yorum yapılmasını mümkün kılamamaktadır. Numunelerde 10 µm mertebelerinde aşınma çukurları gözlenmiştir.



Şekil 7.3: Al-Pb50'nin aşınma testinden sonra yüzey görüntüsü a) Vakumda ısıl işlem sonucu b) Açık atmosferde ısıl işlem sonucu

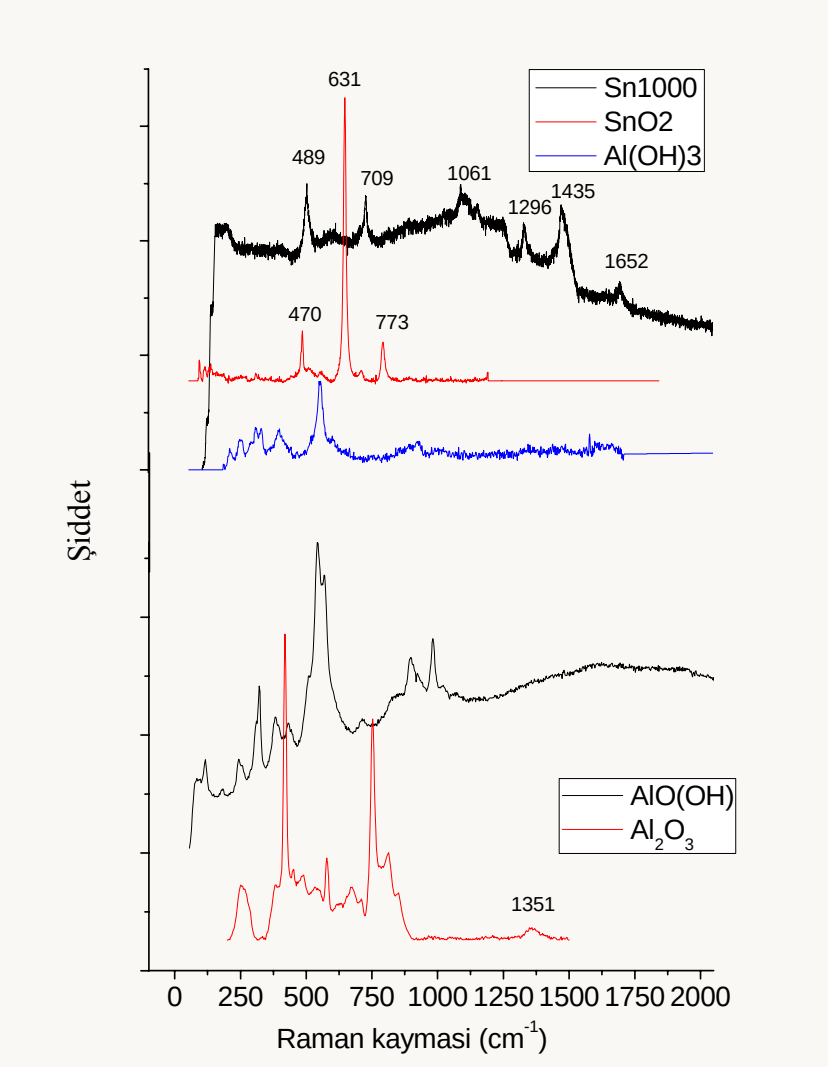


Şekil 7.4: Al-In1000 aşınma testinden sonra yüzey görüntüsü a) Vakumda ısıl işlem sonucu b) Açık atmosferde ısıl işlem sonucu

Açık atmosferde ısıl işlem yapılan numunelerin yüzeyleri oksitlendiğinden, aşınma testi öncesinde Raman spektrumu alınabilmiş, deney sonrasında oluşan aşınma ürününün karakteriyle aradaki fark incelenebilmiştir. Bu inceleme sonucunda, deney öncesi numunelerin yüzeyleri farklı olmasına rağmen deneyden sonraki aşınma ürünlerinin birbirine benzer yapıda olduğu görülmüştür.

Deney öncesinde yüzeylerden alınan Raman spektrumunda, saf alüminyum, Al-In100 ve Al-Pb50 birbirine benzer şekilde 1320 cm^{-1} civarında bir pik görülmüştür. Al-Sn100 ve Al-Sn1000 ise, deney öncesinde yüzeyde SnO_2, Al_2O_3 ve $Al(OH)_3$ yapılarına rastlanmıştır (Şekil 7.5). Deney sonrasında ise Al-Sn1000'de olduğu gibi (Şekil 7.6), bütün numunelerden 1500 cm^{-1} civarında alüminyum oksite ait olmayan ve tam olarak neye ait olduğu anlaşılamayan bir pik alınmaktadır. Al-In1000, diğer numunelerin aşınma ürünü karakterinden farklı olarak, aşınma deneyi öncesinde ve sonrasında 1421 cm^{-1}'de bir pik vermiştir. Bu pik, vakumda ısıl işlem yapılan numunelerin aşınma ürünlerinin spektrumundaki Raman kayması aralığına karşılık gelmektedir. Al-In1000 hariç, numunelerin yüzeylerinde, aşınma testi sırasında

gerçekleşen oksidasyon sonucu benzer yapıların oluştuğu, Al-In1000'in ise oksidasyondan daha az etkilendiği söylenebilir.



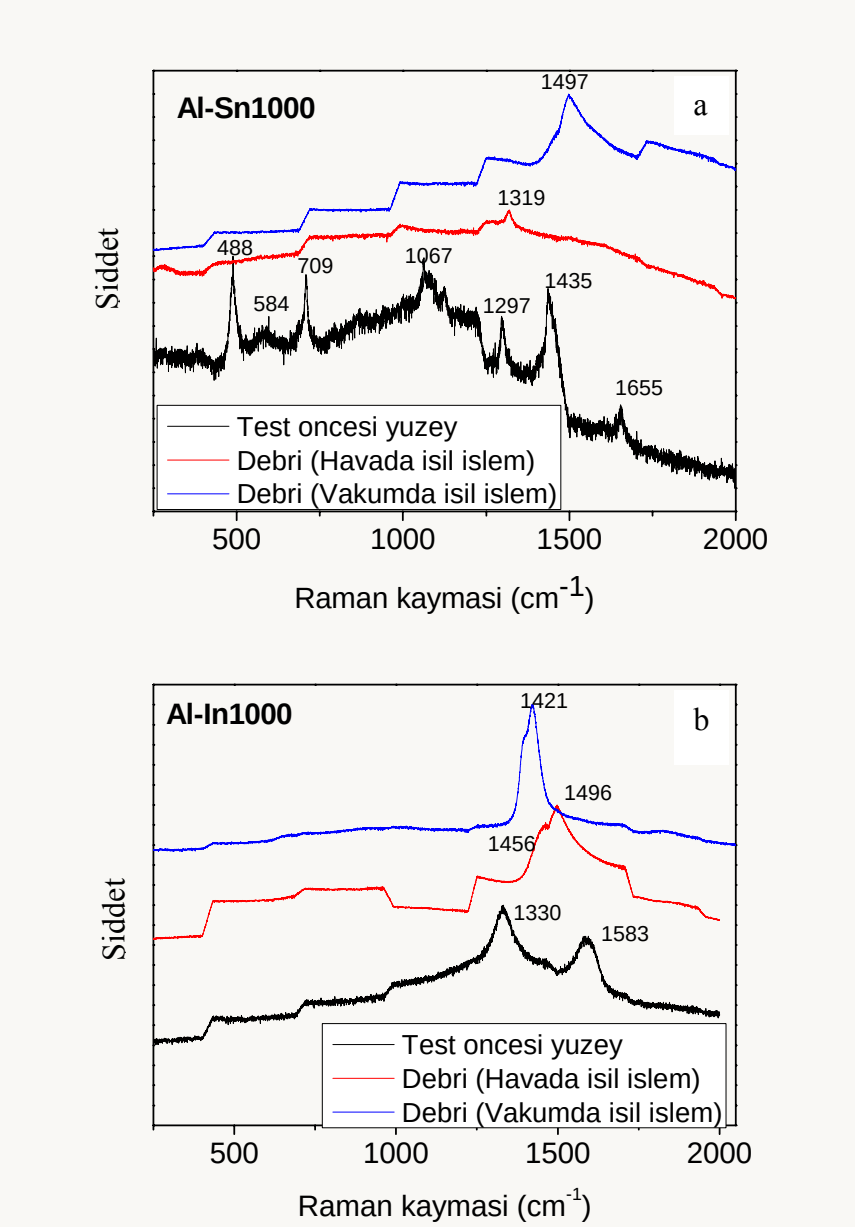
Şekil 7.5: Al-Sn1000'in havada ısıl işlem sonrası yüzeydeki oksitlerinin Raman analizi

Bu deneylerin sonucunda, kontak basıncının plastik deformasyona neden olacak kadar yüksek olduğu, ancak yüzeyde ince bir tabaka halinde bulunan iz elementlerin etkisinin görülmesi için plastik deformasyonun ve oksidasyonun minimuma indi rilmesi gerektiği görülmüştür. Bundan sonraki optimizasyon çalışmalarında, sadece saf alüminyum kullanılmıştır.

7.2 Yağlı Ortamda Disk Üzeri Pim Kayma Aşınması Deneyleri

Aşınma davranışında oksidasyonun etkisini mümkün olduğunca aza indirmek için, ortamla ilgili bir önlem olarak yağ kullanımı denenmiştir. Kullanılan yağ, yüzeyle herhangi bir etkileşime girmeyecek, sadece oda koşullarındaki atmosferik ortamdan

malzeme yüzeyini izole etmeye yarayacak şekilde seçilmiştir. Bunun için, katkısız PAO-6 baz yağı tercih edilmiştir.



Şekil 7.6: Havada ısıl işlem öncesi, vakumda ısıl işlem öncesi ve havada ısıl işlem yapıldıktan sonra oluşan aşınma ürünlerinin Raman spektrumları: a) Al-Sn1000, b) Al-In1000.

Deneyde saf alüminyum kullanılmış, daha önce kuru ortamda disk üzeri pim testiyle yapılan deneylerin parametreleri aynı şekilde uygulanmıştır. Deney sonunda, alüminyum önemli ölçüde aşınmış, düzgün bir çizgi halinde derin bir aşınma izi oluşmuştur. Kuru ortamda siyah renkte bulunan aşınma ürü ise, bu deney sonunda oksitlenmemiş parlak alüminyum parçacıklarından oluşmuştur. Sürtünme katsayısı, ilk 19 m boyunca yaklaşık 0,25 olup sonrasında 0,5'e kadar çıkmıştır. Karşıt

malzeme ile numune arasındaki sertlik farkından dolayı, numuneden pime malzeme transferi olduğu görülmüştür. Dolayısıyla sürtünme katsayısının artış nedeni, malzeme transferi sonucu pime yapışan ve oksitlenmeyen alüminyumun, numunenin metalik alüminyum yüzüyle sürtünmesi, metal-metal kontağının gerçekleşmiş olması şeklinde yorumlanmıştır. Numuneden transfer olan alüminyumun çeliğe yapışması, Fe-Al etkileşiminin sadece mekanik değil kimyasal da olabileceğini düşündürmüştür.

Bu nedenle aynı koşullarda, alüminyuma karşı inert bir malzeme olarak kısmi stabilize edilmiş zirkon (PSZ) MgO top kullanılmıştır. Sonuç olarak mekanik etkinin yüksekliği oldukça net görülmüştür, çünkü alüminyum MgO topa da yapışmıştır. Ayrıca belli bir eğrilik yarıçapına sahip pimlere göre, top ile yapılan deneyde kontak alanı daha küçük, dolayısyla kontak basıncı daha büyük olması da göz ardı edilmemelidir.

Oksidasyon yağlı ortam sayesinde önlenebilmiştir. Ancak deney sonundaki aşınma miktarı göstermiştir ki, kontak basıncı yumuşak alüminyun için oldukça yüksek ve henüz yüzeydeki ince bir filmin özelliklerini incelemeye yönelik değildir.

7.3 Disk Üzeri Silindir Aşınma Düzeneğinde Karşılıklı Aşınma Deneyleri

Kontak basıncını düşürmek amacıyla, kontak alanının artırmaya yönelik bir tasarıma gidilmiştir. Malzeme üzerinde kayacak karşıt malzemenin kontak alanını artırmak için, silindirik pimler kullanılması ve nokta kontağı yerine çizgi kontağının sağlanması düşünülmüştür.

7.3.1 Kuru ortamda disk üzeri çelik silindir

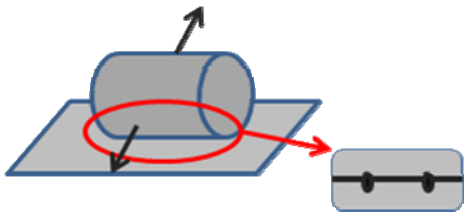
Daha önce de belirtildiği gibi, bu tasarımın nedeni kontak alanını artırmak olmuştur. Ancak bu sistemde kuru ortamda çeliğe karşı yapılan deney sonucu, çizgi halinde bir kontak oluşamamıştır. Karşıt malzemenin ortasındaki noktasal bir bölgeden kontak gerçekleşmiş, bu noktada alüminyum birikmesi görülmüştür. Sonuç olarak, alüminyumun üzerinde ortası derin, kenarları sığ bir aşınma izi oluşmuştur. Yani kuvvet iki yüzey arasında homojen dağılamamıştır. Uygulanan yük karşıt malzemenin merkezinde yüksek, kenarlara doğru gittikçe düşüktür. Bu nedenle, merkezde çelik pürüzlülüklerinin alüminyum ile kontak sağlamasıyla beraber, o bölgede yapışma gerçekleşmiştir. Hareket devam ederken çelik-alüminyum bağının kesme dayanımı aşılamadığı için bağlantı alüminyumdan ayrılmış, çeliğin yüzeyinde

kalmıştır. Bunun sonucunda çelik üzerinde bir yükselti farkı oluşmuştur ve deney boyunca kontak hep bu noktadan devam etmiştir. Uygulanan yük de düşük olduğu için diğer noktaların değmesi sağlanamamıştır. Ayrıca siyah aşınma ürü varlığı oksidasyonun da gerçekleştiği hakkında bilgi vermektedir.

7.3.2 Yağlı ortamda disk üzeri çelik silindir

Katkısız baz yağı kullanımının, kuru ortamda karşılaşılan metal-metal bağlantısı, malzeme transferi ve oksidasyon problemini önlemeye yönelik olup olmadığı araştırılmıştır.

Deney sonunda, sürtünme katsayısı yaklaşık 0,21 bulunmuş, yüzeyde oksitlenmeyen parlak alüminyum parçacıkları görülmüştür. Alüminyum parçaları, kayma sırasında arada üçüncü bir oluşum olarak aşınmanın artmasına katkıda bulunmuştur. Kuru ortamda olduğu gibi tekrar yüzeye yapışamadığından, ara yüzeyde yuvarlanarak yüzeyi çizmiştir. İlginç durumlardan birisi de, kontağın merkezdeki tek bir noktadan değil, simetrik iki noktadan gerçekleşmesidir (Şekil 7.7). Bu iki noktada birikme daha fazla olsa da, karşıt malzemede çizgi halinde alüminyum sıvanmış, kontağın kuru ortama göre daha iyi sağlanabildiğini göstermiştir. Yağın ara yüzeydeki kapiler etkisi, pürüzleri kontak çizgisi boyunca birbirine yakın tutabildiği ve kontak alanını artırdığı söylenebilir.



Şekil 7.7: Yağlı ortamda disk üzeri silindir deneyinden sonra karşıt malzemede alüminyum birikmesinin şematik bir resmi

7.3.3 Yağlı ortamda disk üzeri Si_3N_4 silindir

Karşıt malzeme olarak çelik seçildiğinde, alüminyum yağlı ortamda dahi pime transfer olup yapışmaktadır. Bu nedenle inert bir malzeme olarak Si_3N_4 kullanılmıştır. Daha önceki deneylerde yağın oksidasyonu önlemesi ve kontak sağlamasına yardımcı olması dolayısıyla deneyler yağlı ortamda yapılmıştır.

Deney sonunda, Si_3N_4 karşıt malzemesine çok ince bir çizgi halinde alüminyum yapışmıştır. Aşınma izinin ise kontağın daha homojen olduğunu destekler nitelikte olduğu gözlenmiştir.

Bu aşamadan sonra, saf alüminyuma Si_3N_4 karşıt malzemesine yağlı ortamda farklı parametrelerle yapılan deneylerde genliğin ve frekansın etkisi incelenmiştir.

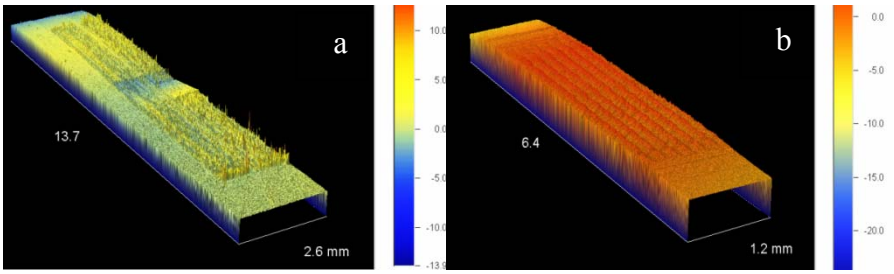
Yüksek genliğin etkisi incelendiğinde şu sonuçlar görülmektedir:

10 mm genlik boyunca 1 N yük altında yapılan deneylerde, frekans 0,5 Hz ve 1 Hz olmasıyla, yüzey profillerinde bir farklılık oluşmaktadır. Yüksek frekansta plastik deformasyon tabakaları net bir şekilde yüzey profilometre analizlerinden görülmektedir (Şekil 7.8).

Frekans düşük olduğunda, iki yüzey etkileşimi daha fazladır ve numune aşınmıştır. Etkileşimden kaynaklanan bölgesel plastik deformasyon numune yüzeyinde aşınma ve birikmeler neden olmuştur. Yüksek frekansta ise, yüzeyde tam bir kontak olmaya fırsat bırakmayan bir hareket söz konusudur. Bunun sonucunda karşıt malzeme, numunenin yüzeyinde sekme gibi bir hareket yaparak yüzeyde kontak sağladığı alanları ötelemiştir.

Sürtünme katsayısı, frekans artınca düşmektedir (1 Hz için yaklaşık 0,5; 0,5 Hz için yaklaşık 0,25 olarak ölçülmüştür). Çünkü deneyin hızının artmasıyla iki yüzeyin kontağı tam olarak sağlanamadığı için plastik deformasyon tüm yüzeye dağılmamıştır. Yüzeyde yağ da bulunduğu için, kayma sınırlı bir etkileşimle gerçekleşir, sürtünme katsayısı da düşer. Frekansın düşmesiyle, iki yüzeyin pürüzlülükleri birbiriyle daha çok etkileşim halindedir. Her bir kontak noktasının artışı, daha yüksek sürtünme katsayısına denk düşer.

Genlik daha düşük olduğunda, yani 5 mm iken, yüksek frekansta görülen tabakalı yüzey 10 mm genliğe göre daha az oluşmuştur. 0,5 ve 1 Hz frekansta kontak birbirine daha yakın olsa da, hareket boyunca plastik deformasyon nedeniyle yönlenme yüksek frekansta daha belirgindir. Buradaki daha net fark, düşük frekansta alüminyumun kenarlarına daha fazla birikme olurken, yüksek frekansta kenardaki birikmelerin azalmasıdır. Ancak iz içinde durum tam tersidir. Düşük frekansta iz içinde yükseltiler daha az iken, frekans artınca birikintiler izin içide kalmaktadır (Şekil 7.9).

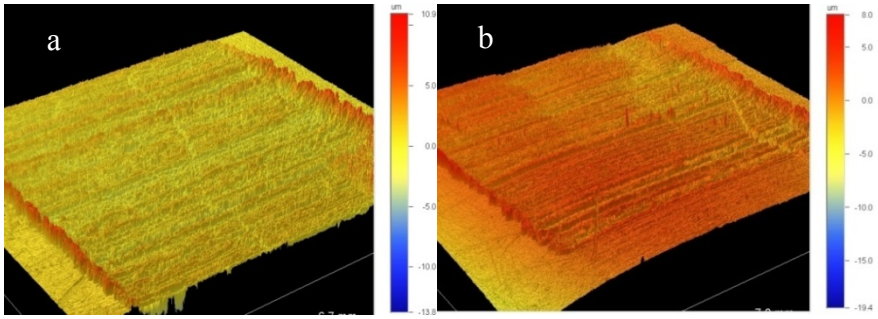


Şekil 7.8: Saf alüminyumun yağlı ortamda disk üzeri Si_3N_4 silindir ile yüksek genlikte karşılıklı aşınma deneyi sonucu aşınma izleri a) 0,5 Hz b) 1 Hz

Buna paralel olarak, sürtünme katsayısı düşük genlikte frekansın artmasıyla artmaktadır. Çünkü frekans artınca malzeme içinde birikintiler ve dolayısıyla pürüzlülük arttıkça kayma zorlanır, sürtünme katsayısı artar (1 Hz için yaklaşık 0,25; 0,5 Hz için yaklaşık 0,4 olarak ölçülmüştür). Düşük frekansta, birikintiler kenarlarda olduğu için numunenin içinde daha kolay kayar.

Genel olarak aşınma izi derinlikleri birbirinden farklı değildir. Genlik ve frekansın değişmesiyle benzer dağınık topografideki çukurlar yüzeyde görülmektedir.

Saf alüminyumla yapılan disk üzeri silindir deneylerinde, frekans ve genliğin etkilerinden yola çıkarak, düşük frekans ve düşük genlik, yani 0,5 Hz frekans ve 5 mm genlikte, 100 m boyunca 1 N yük uygulayarak, AlSn100, AlSn1000, AlIn100, AlIn1000 ve AlPb50 numunelerinin tribolojik davranışları karşılaştırılmıştır.



Şekil 7.9: Saf alüminyumun yağlı ortamda disk üzeri Si_3N_4 silindir ile düşük genlikte karşılıklı aşınma deneyi sonucu aşınma izleri a) 0,5 Hz b) 1 Hz

Bu koşullarda daha önce de görüldüğü gibi saf alüminyum 0,25 civarı sürtünme katsayısı verirken, bu deneylerde sürtünme katsayısı bütün numunelerde 0,4'e çıkmaktadır. Bunun nedeni, yüzeyde zenginleşmenin malzemenin yüzeyini saf alüminyumdan daha yumuşak hale getirmiş olabileceği olabilir. Yumuşak malzemenin silindire transferi ve alüminyum-alüminyum kontağının gerçekleşmesi olasılığı, bu sonuca bir açıklama getirebilmektedir. Ancak, yüzey zenginleşmeleri

birbirinden çok farklı malzemelerin aynı sürtünme-aşınma davranışı vermesi, deney sisteminin yeterince detaylı bir incelemeye izin vermediğini göstermiştir. Bu deneylerin ilk aşamalarında bir farklılık oluyorsa da, deneyin devamında bu farklılık ortadan kalkmaktadır.

Bu nedenle, yük ve frekans daha da düşürülmüştür. 0,5 N yük, 0,1 Hz frekans, 5 mm genlik, 1 m (100 çevrim) boyunca, silindirik Si_3N_4 alüminyumun üzerinde yağlı ortamda kaydırılmıştır.

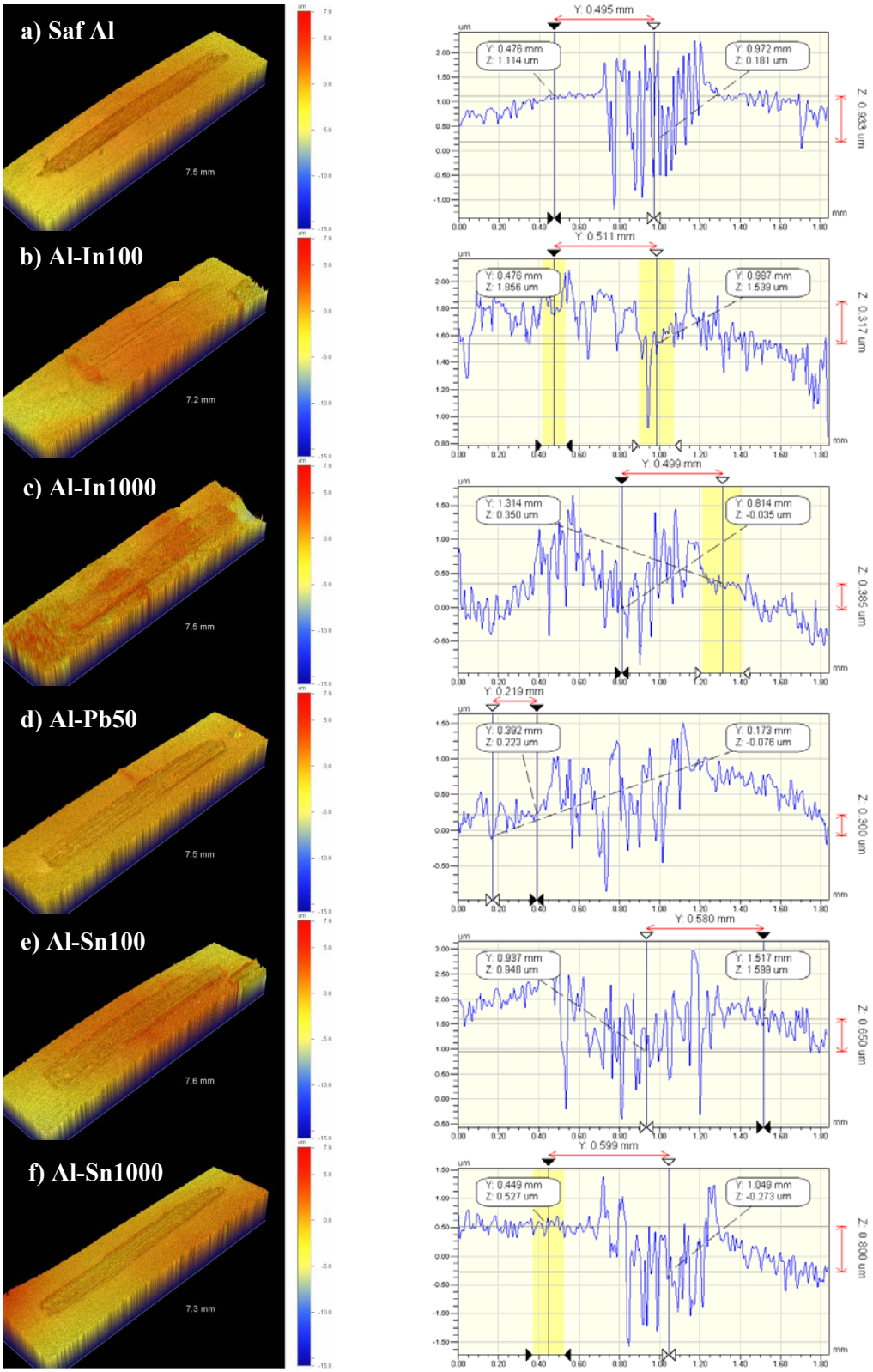
Sürtünme katsayıları bu koşullarda daha kararlı hale gelmiştir. Saf alüminyum her iki durumda da daha düşük sürtünme katsayısı verirken, AlSn1000 frekans düşünce daha yüksek sürtünmeye maruz kalmıştır.

Sonuç olarak, kontak alanının artırılması ve kontak basıncının düşürülmesi amacıyla yapılan disk üzeri silindir deneyleri sonucunda, kontak alanı genişliği kontrol edilememiş, istenildiği gibi tüm kontak yüzeyine eşit yük dağılımı gerçekleştirilememiştir. Deney sonuçlarının karşılıştırılması, bu nedenle sağlıklı olamamaktadır. Sonuç olarak, silindir ile deney yapmaktan vazgeçilmiştir.

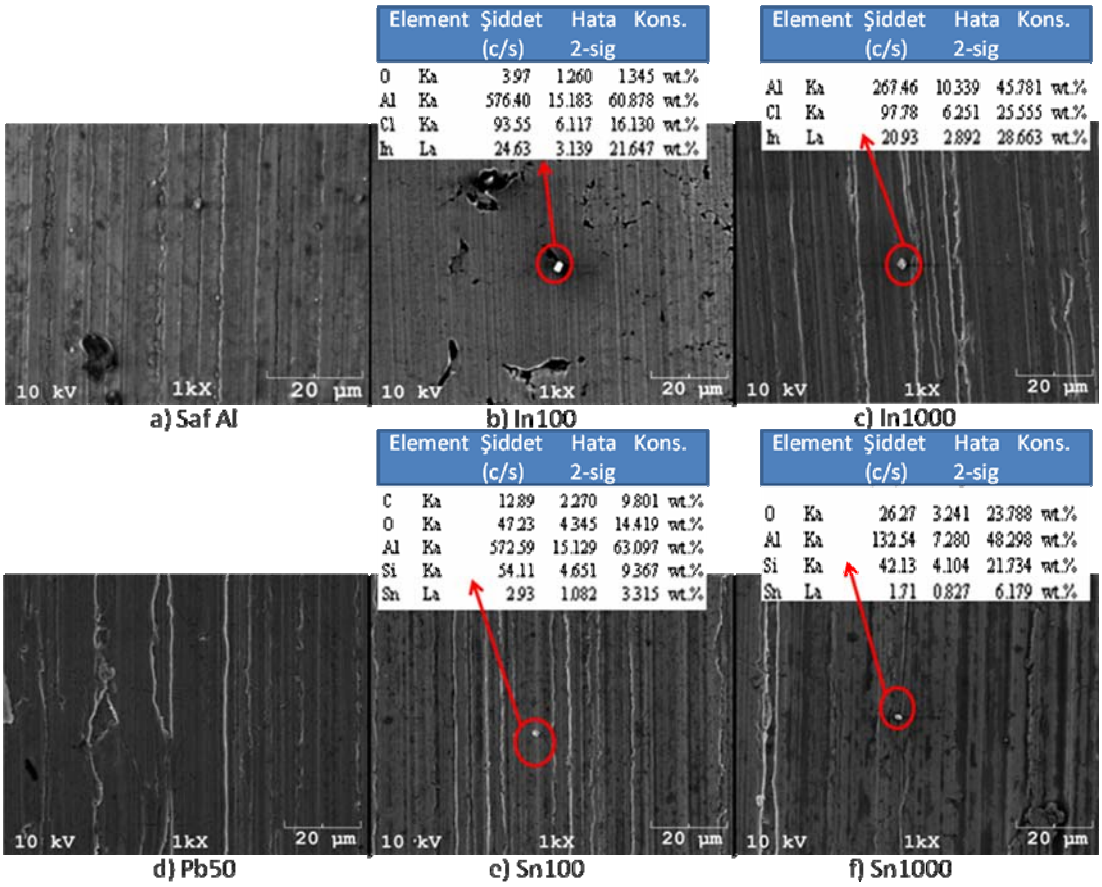
7.4 Disk Üzeri Çelik Pim Düzeneğinde Karşılıklı Aşınma Deneyleri

Silindir ile denenen 0,5 N yük, 0,1 Hz frekans, 5 mm genlik, 1 m (100 çevrim) boyunca, silindirik Si_3N_4 alüminyumun üzerinde yağlı ortamdaki deney silindir yerine M50 çelik pimi ile denenmiştir. AlSn100, AlSn1000, AlIn100, AlIn1000 ve AlPb50 numuneler kullanılmıştır. Sabit bir kontak alanı sağlandığında, deney koşullarının uygunluğu araştırılmıştır.

Deney sonuçları, zenginleşme tabakasının özellikleri göz önünde bulundurulduğunda diğer deneylere göre daha anlamlı olmaktadır. Sürtünme katsayısı, Al-Sn100 ve Al-Pb50'de başlangıçta 0,7 iken gittikçe düşerek 0,4 civarında; Al-In100 ve Al-Sn1000, 0,5 değerinde başlayıp 0,4'te kararlı hale gelmiştir. Al-In1000 numunesinin sürtünme katsayısı ise 0,4 ile başlayıp 0,37'ye doğru düşmektedir. Zenginleşme durumları benzeyen numuneler benzer sonuçlar vermiştir. Al-Sn100 ve Al-Pb50'deki zenginleşme miktarının düşüklüğüyle birlikte, sürtünme ve aşınma yüksek olmuş; yüzeyinde en yüksek zenginleşme miktarına sahip Al-In1000 ise en düşük sürtünme katsayısını vermiştir. En derin aşınma izi ise saf alüminyumda görülmüştür (Şekil 7.10, a-c, Şekil 7.11, a-c).



Şekil 7.10: Disk üzeri çelik pim düzeneğinde karşılıklı aşınma testi sonucu nunumunelerin aşınma izlerinin iki ve üç boyutlu profilleri (0,5 N yük, 0,1 Hz frekans, 5 mm genlik, 1 m (100 çevrim) boyunca, M50 çelik pime karşı) a) Saf Al, b) Al-In100, c) Al-In1000 d) Al-Pb50, e) Al-Sn100 ve f) Al-Sn1000



Şekil 7.11: Disk üzeri çelik pim düzeneğinde karşılıklı aşınma testi sonucu nunumunelerin aşınma izlerinin taramalı elektron mikroskobu ile alınan görüntüleri (0,5 N yük, 0,1 Hz frekans, 5 mm genlik, 1 m (100 çevrim) boyunca, M50 çelik pime karşı) a) Saf Al, b) Al-In100, c) Al-In1000, d) Al-Pb50, e) Al-Sn100 ve f) Al-Sn1000.

Şekil 7.12'de görülen aşınma izlerinde, numunelerde hareket yönünde plastik deofrmasyon yönlenmesi görülmektedir. Yüzeyde oluşan tabakalar, abrazif ve adezif aşınmanın birlikte gerçekleştiğini göstermektedir. Partiküller, adezyon nedeniyle yüzeyden kopmuştur. Kopan partiküller deforme olup tekrar yapışmadan önce yüzeyi çizmiştir.

Ayrıca Al-In100 ve Al-In1000 numunelerinin aşınma izlerinde indiyum partiküllerine rastlanmıştır. Kalaylı numunelerin yüzeylerinde görülen ve Şekil 7.11 e ve f'de işaretlenmiş partikül ise kalay değildir. Bölgeden az miktarda kalay verisi alınması nedeniyle ise, kalayın aşınma testi sonucu tüm yüzeyde yayılmış olacağı düşünülmüştür.

7.5 Optimizasyon Deneylerinin Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Yukarıda bahsedilen deneyler sonucu, iz elementlerin yüzeyde zenginleşmesinin anlamlı bir etkisi görülememiştir.

Bu deneyler sonucu fark edilen en dikkate değer sonuç, yüzey kalitesinin çok önemli bir belirleyici faktör olduğunun anlaşılmasıdır. Yüzey kalitesi, aşınma davranışının sağlıklı bir şekilde değerlendirilebilmesi ve iz elementlerin aşınmaya katkısının araştırılması bakımından önemli bir role sahiptir. Alüminyum gibi yumuşak bir malzemenin yüzeyinde var olan pürüzler, kolay deformasyon uğrarlar. Dolayısıyla, yüzeyin asıl özelliklerinin ortaya çıkmasına engel teşkil etmektedir. Deney sonuçları göz önüne alındığında, ısıl işlem öncesindeki numunelerin hazırlanma aşamasında, parlatmanın ayna parlaklığı kalitesine kadar devam ettirilmesi gerektiğine karar verilmiştir.

Aşınma testleri için, plastik deformasyonu azaltacak yönde düşük hız ve yük; saf alüminyumun akma dayanımının altında Hertzian kontak basıncı veren kontak geometrisi tercih edilmesi gerektiği anlaşılmıştır. Karşılıklı aşınma deneyleri sonunda, aşınma hareketinin yüzeyde hala çok büyük hasarlara neden olması nedeniyle, kayma aşınma testinin tercih edilmesinin daha uygun olduğu gözlenmiştir.

Ayrıca alüminyumun aşınma davranışı, atmosferik koşullar altında oksidatif aşınma mekanizması tarafından kontrol edilmektedir. Oksidasyonun varlığı, iz elementlerin aşınma sırasındaki rolünden çok, alüminyum oksit ve karşıt malzeme etkileşimini göstermektedir. Oksidasyonun önlenmesi ise katkısız baz yağı ile başarılabilmektedir.

Optimizasyon deneylerinin değerlendirilmesi doğrultusunda, disk üzeri pim deney düzeneğinde, düşük yük ve düşük hız uygulanarak yağlı ortamda deney yapılmasına karar verilmiştir. Karşıt malzeme olarak M50 çeliği, yük, 0,5 N, hız ise 0,15 cm/s olarak belirlenmiştir.

8. DENEY SONUÇLARI

8.1 Vakumda Isıl İşlem Sonrası Karakterizasyon

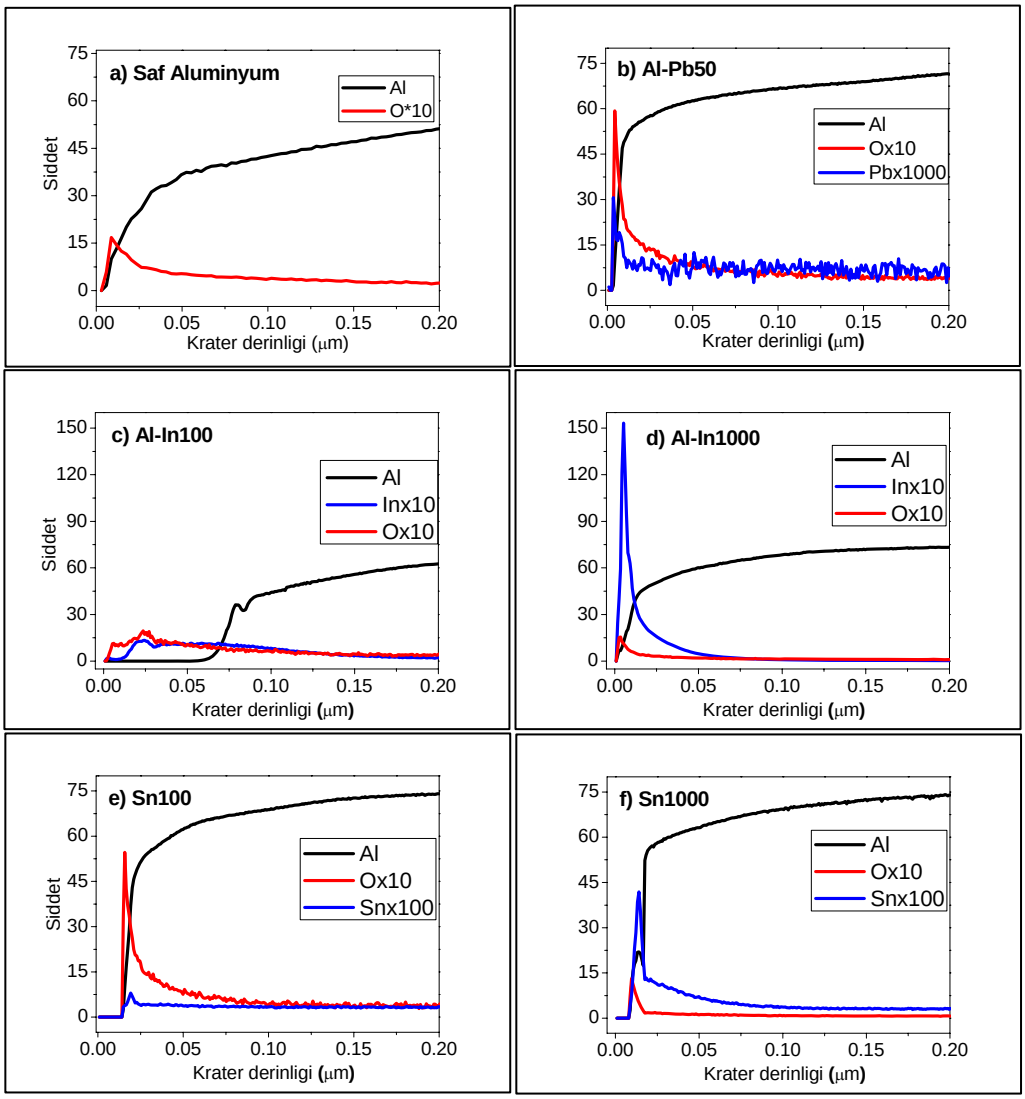
Saf alüminyum, Al-Sn100, Al-Sn1000, Al-In100, Al-In1000 ve Al-Pb50 numunelerinin, vakum ortamında 4 saat süresince ısıl işleminin ardından yapılan GD-OES ve FEG-SEM analizlerinin sonuçları, Al-X (X=In, Sn, Pb) ikili sistemi bazında ele alınmıştır. GD-OES analizleri ile gözlemlenen derinlik profilleri, segrege olmuş metalce zengin bölgenin ve oksit tabakasının kalınlıkları hakkında yorum yapma olanağı sağlamıştır. Kalitatif GD-OES verisi, analiz sonucu oluşan krater derinliği ve sıçratma süresinden yararlanarak şiddet-krater derinliği grafiklerine dönüştürülmüştür. Grafiklerde, iz elementleri için ölçülen şiddetin sabitlendiği değer, malzemenin ısıl işlem öncesi içerdiği orjinal miktara eş değer tutulmuştur. Böylece, yüzeydeki miktarın içerdeki miktara oranından, yüzey konsantrasyonu hakkında yaklaşık bir fikir yürütülmüştür. Saf alüminyumun GD-OES analiz, oksit oluşum kalınlığı hakkında fikir edinebilmek ve diğer numunelerin oksidasyonuyla karşılaştırabilmek amacıyla alınmıştır. Şekil 8.1.a'da görülen grafikten anlaşıldığı üzere, saf alüminyumda yaklaşık 50 nm'ye kadar bir oksit tabakası oluşmaktadır. Zenginleşmenin yüzeydeki durumu ise FEG-SEM ile araştırılmış, sonuçlar karşılaştırılmıştır.

8.1.1 Al-In sistemi

İndiyum içeren numuneler, yüzeyde en yüksek oranda zenginleşme göstermiştir (Şekil 8.1.c). Al-In1000'in GD-OES analizi sonuçlarında görülen In şiddeti, 60 nm'ye kadar yüzeyden içeriye doğru indiyumca zenginleşme gerçekleştiğini göstermektedir. İndiyumun şiddetinin en yüksek olduğu bölge ise yaklaşık 15 nm kalınlığındadır. Bu maksimum değer, numunenin içeriğinden 150 kat fazladır. Bu bölgede yaklaşık %15 In olduğu tahmin edilmektedir.

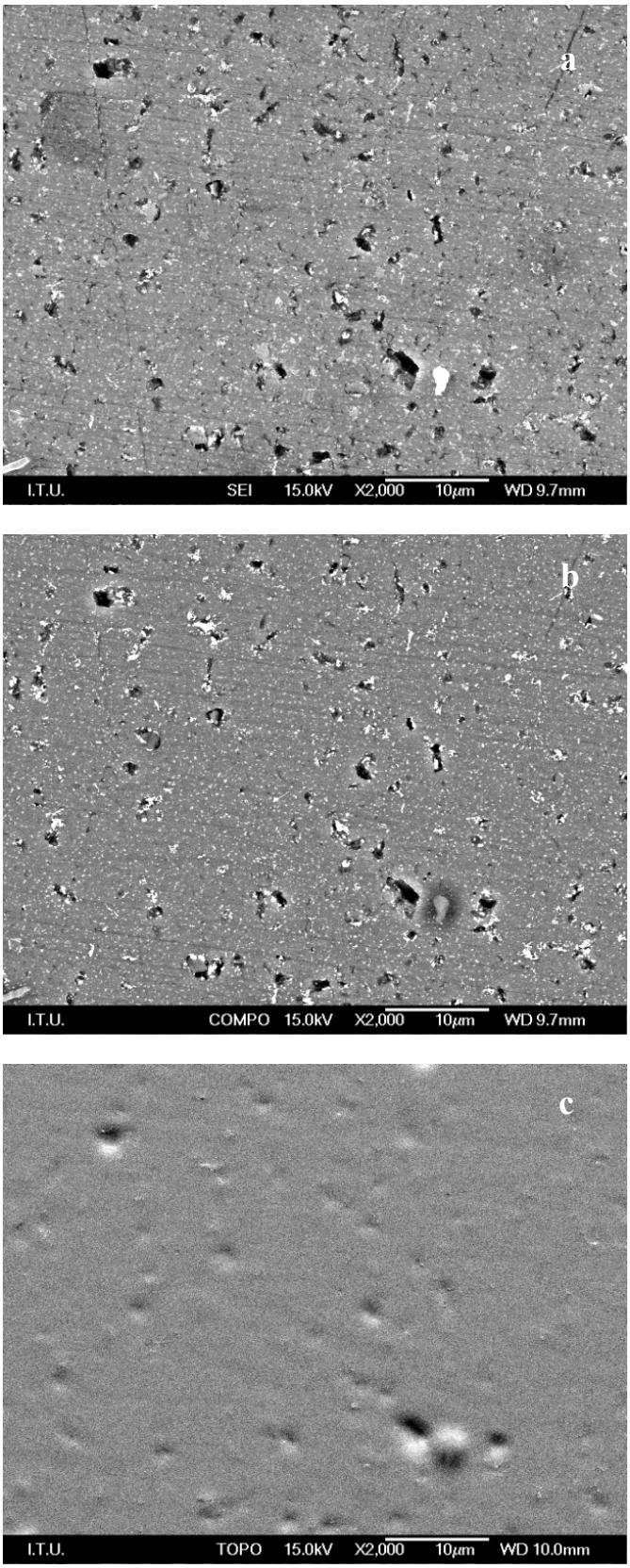
Al-In100'de ise, indiyumca zenginleşen bölgenin yüzeyde konsantrasyonu daha düşük olmakla birlikte, daha geniş bir aralıkta bulunduğu görülmektedir (Şekil 8.1.d). İndiyum, yüzeyden 100 nm'ye kadarki bölgede, malzemenin içindeki

miktarın 7 katı kadar zenginleşmiştir. İndiyum şiddetinin en yüksek alındığı bölge yüzeyden 25 nm derinliktedir.



Şekil 8.1: Vakum ortamında (600 °C'de 4 saat) ısıl işlem görmüş numunelerin GDOES analizi sonuçları, a) Saf Al, b) Al-Pb50, c) Al-In100, d) Al-In1000, e) Al-Sn100, f) Al-Sn1000.

GD-OES analizlerinden anlaşılabilen bir sonuç da, Al-In1000 ile Al-In100 arasında, yüzeydeki oksidasyon tabakası açısından önemli bir fark olduğudur. En dış yüzeyinde indiyum bulunan Al-In1000, 25 nm'den daha ince bir oksidasyon tabakasına sahiptir. Bu kalınlık Al-In100 için 50 nm civarındadır. Bu değer yaklaşık olarak saf alüminyumun oksit tabakası değerindedir. İndiyum ise çok ince bir oksit tabakası altında kalmaktadır ve indiyum içeren bölge dış yüzeyin 10 nm kadar altında başlamaktadır.



Şekil 8.2: Vakum ortamında ısıl işlem görmüş (600 °C'de 4 saat) Al-In1000'in FEG-SEM'de alınan görüntüleri (2000x), a) İkincil elektron, b) Kompozisyon, c) Topografi görüntüleri

Taramalı Elektron Mikroskobunda (SEM) yapılan araştırmalar, GD-OES analizlerini destekler niteliktedir. Şekil 8.2.b.'de görülen parlak nokataların indiyum olduğu, EDS analizleriyle doğrulanmıştır.

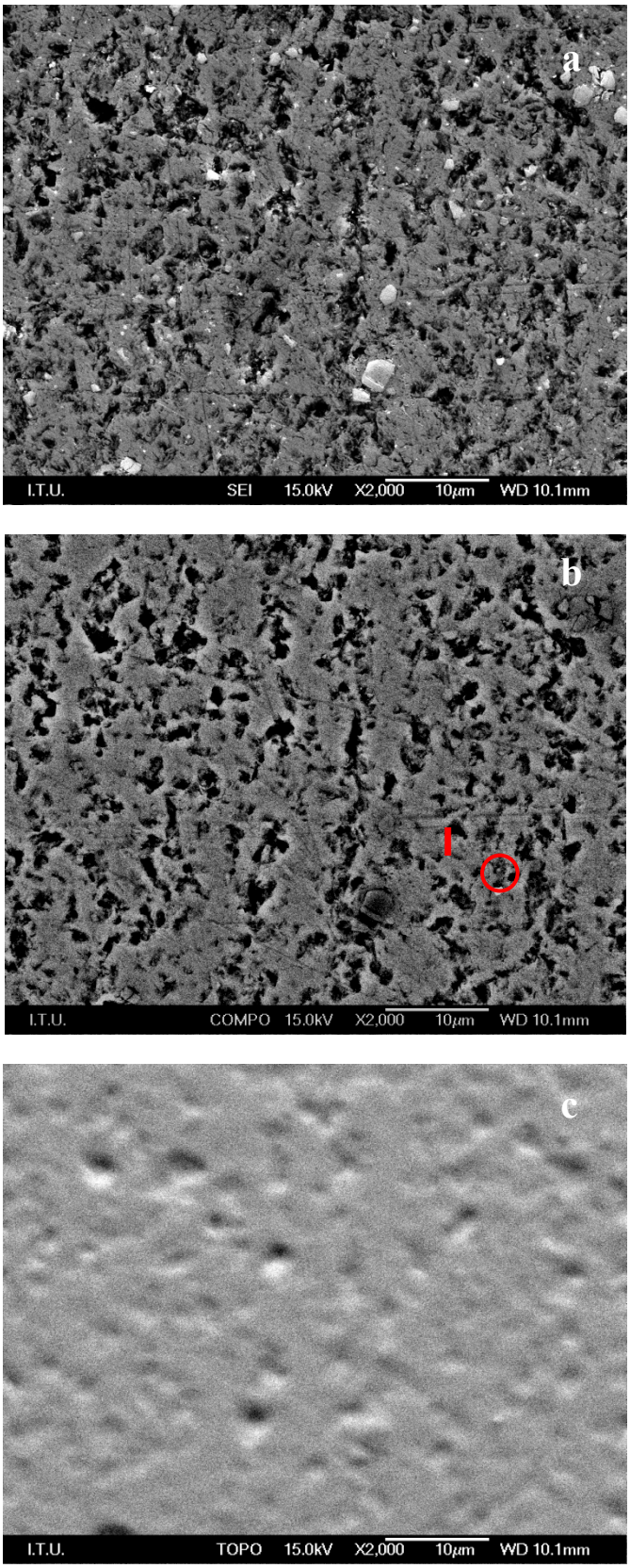
Al-In1000 üzerinde, indiyum, küçük gruplar halinde numunenin tüm yüzeyine yayılmıştır (Şekil 8.2, a,b). Bu partiküllerin boyutları nanometre mertebelerindedir (maks. 200 nm). 100 nm altındaki partiküller homojen dağılmış olup, bazı bölgelerde daha büyük partiküllere de rastlanılmaktadır. Zenginleşen indiyum grupları, yüzeye yayılmakla birlikte yukarıya doğru yükselmemekte, yüzey topografisinde değişikliğe neden olmamaktadır. Ayrıca yüzeyde bazı bölgelerde farklı boyutlarda çukurlar oluştuğu görülmektedir (Şekil 8.3).

100 ppm In içeren numunenin yüzeyinde de, elektron mikroskobuyla yapılan araştırmada Al-In1000'de olduğu gibi ısıl işlem sonrasında tüm yüzeyde birkaç mikron mertebelerinde çukurların oluştuğu gözlenmiştir (Şekil 8.2 .a,c). İndiyum partiküllerini oldukça nadir görülmekteyse de, tespit edilebilmiştir (Şekil 8.2 b.). GD-OES analizlerinden de anlaşıldığı gibi, indiyumun ince oksit tabakası altında yoğunlaşmış olması muhtemeldir. Bununla birlikte yeteri büyüklüğe ulaşamamış indiyum partikülleri geri-saçılım dedektörünün çalışma limitleri dışında kaldığı için saptanamamış olması da mümkündür.

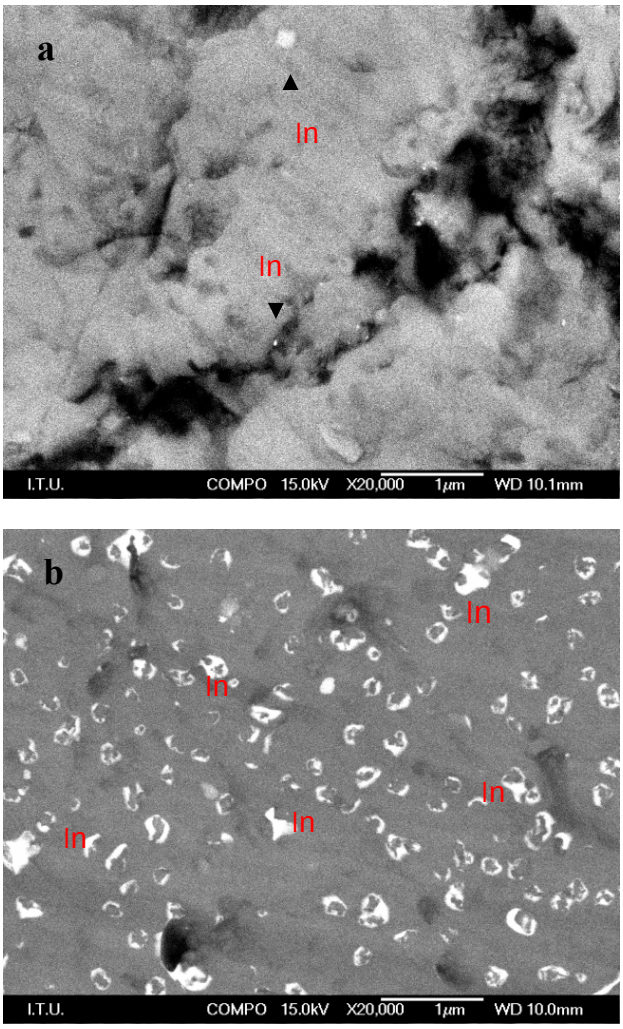
Al-In1000 ve Al-In100'ün yüzeylerinde indiyumun ne şekilde bulunduğunu incelemek üzere daha yüksek büyütmelere çıkıldığında, ikisinin arasında bir farklılık olduğu görülmektedir. Al-In1000'in yüzeyinde alüminyumun etrafına halka halinde sarılan indiyum, yüzeyde gömülü olarak bulunmaktadır (Şekil 8.3, a). Al-In100'in yüzeyinde nadir olarak indiyuma rastlanmakla birlikte, saptanan indiyum partikülü de gömülü değil, yüzeydeki mevcut pürüzlerin ve çukurların üzerine tutunmuş ama serbest durumdadır (Şekil 8.4).

8.1.2 Al-Sn sistemi

Al-Sn1000 ve Al-Sn100 için yapılan GD-OES analizi, kalayın yüzeyde zenginleştiğini göstermektedir. Kalayın zenginleşme oranının yüksekliği indiyumdan sonra ikincidir. Al-Sn1000 için 75 nm ve Al-Sn100 için 25 nm kalınlığında Sn ile zenginleşmiş bölgeler belirlenmiştir (Şekil 8.1, e ve f). Buna göre, kalayın konsantrasyonunun en yüksek olduğu bölge Al-Sn1000'in yüzeyinden 15 nm derinlikte iken, Al-Sn100'ün yüzeyinden 20 nm derinliktedir. Al-Sn1000, kendi için-



Şekil 8.3: Vakum ortamında ısıl işlem görmüş (600 °C'de 4 saat) Al-In100'ün FEG-SEM'de alınan görüntüleri (2000x), a) İkincil elektron, b) Kompozisyon, c) Topografi görüntüleri

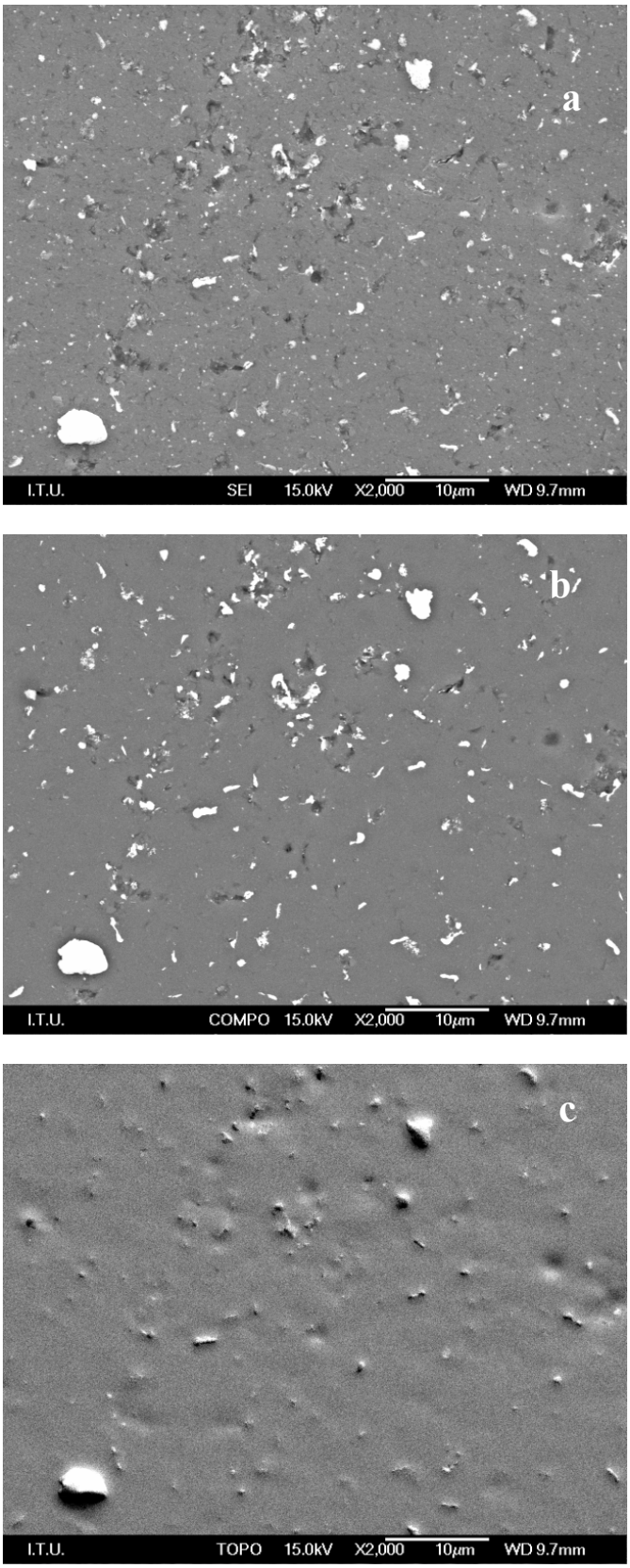


Şekil 8.4: a) Al-In100 ve b) Al-In1000 yüzeylerinin karşılaştırılması (20.000X).

deki 1000 ppm mertebesindekinden 15 kat daha fazla Sn içermektedir. Ancak bu değer Al-Sn100 için içerdiği kalay oranının sadece 2,5 katıdır.

Burada, Al-In sisteminde olduğu gibi, yüksek konsantrasyon içeren numunenin yüzeyinde iz elementinin en yüksek konsantrasyonu, yüzeye daha yakın bölgeden alınmaktadır. Yüzeyin üzerinde/yüzey civarında bir bölgede zenginleşen element toplamda daha az bir kalınlıkta yer almaktadır. Konsantrasyonu düşük olan numunenin yüzeyinden ziyade, oksit tabakasının içinde ve altında bir zenginleşme bölgesinden bahsedilebilmektedir.

Al-Sn1000 ise neredeyse yüzeyin dışına çıkan bir zenginleşme söz konusudur. Oksidasyon tabakası ise 25 nm'nin altındadır. Al-Sn100, ince oksit tabakasının içerisinde maksimum pik vermiş olup büyük ihtimalle oksit tabakasının altına doğru uzanmaktadır. Bu oksit tabakası Al-Sn100 için 50 nm civarıdır. Kalay, oksit tabakasının üstünde ve bir miktar da içinde kalmaktadır. Ancak oksitin içinde kalan



Şekil 8.5: Vakum ortamında ısıl işlem görmüş (600 °C'de 4 saat) Al-InS000'in FEG-SEM'de alınan görüntüleri (2000x), a) İkincil elektron, b) Kompozisyon, c) Topografi görüntüleri

kısmın dış yüzeye yakın tarafının daha yüksek konsantrasyona sahip olduğu söylenebilmektedir.

Kalayın gerçekten yüzeyin dışına çıkabildiğini, FEG-SEM resimleri desteklemektedir (Şekil 8.5.a). Al-Sn1000'in yüzeyinde karşılaşılan parlak kalay taneleri, düşük büyütmelerde dahi kolaylıkla görülebilmiştir. Genel yüzeyden alınan EDS analizi, kalayın %1,5'e kadar çıktığını göstermiştir. GD-OES analizinden tahmin edilebilecek değer de bu civardadır. Kalay yüzeyde, oldukça iri, yuvarlak, adacık-benzeri yapılar oluşturmuştur. Bu iri tanelerin büyüklüğü yaklaşık 5 μm'yi bulmaktadır (Şekil 8.5.b). Bu taneler, topografide önemli ölçüde yükseltiler oluşturmaktadır (Şekil 8.5.c). Homojen olarak dağılmamıştır, lokal olarak ama oldukça sık rastlanılmaktadır. Büyük tanelerin yanısıra nanometre (50 nm'de daha küçük) mertebelerinde de kalay tüm yüzeye yayılmış vaziyettedir.

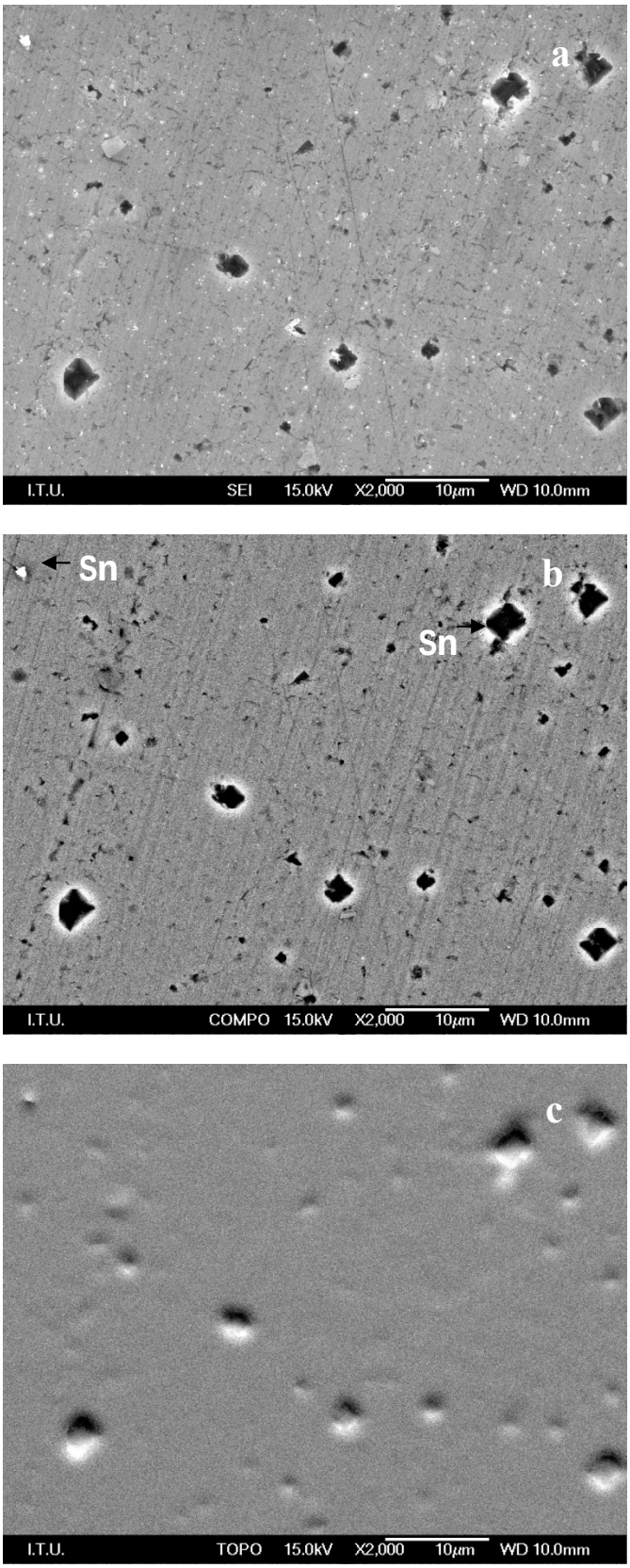
Al-Sn100'ün yüzeyinde, Al-Sn1000'de olduğu gibi büyük kalay partiküllerine hemen hemen rastlanmaktadır (Şekil 8.6.a). En büyük kalay kitlesi 50 nm'yi geçmemektedir. Ancak çok küçük noktacıklar halinde kalay olduğu görülmüştür. Al-Sn100'de dikkati daha çok çeken, yüzeyde görülen büyük çukurlar olmaktadır. Şekil 8.6.b'deki bileşim görüntüsünde, bazı çukurların parlak görülen çeperlerinde kalay bulunmaktadır.

Şekil 8.7'de karşılaştırıldığı gibi, Al-Sn100'deki kalay partikülleri, Al-Sn1000'de bulunan en küçük kalay partikülleri mertebesindedir. Al-Sn1000'de bazı çukur bölgeler olsa da, bunlar derin değildir. Bilakis, Al-Sn1000'nin topografisi çoğunlukla yükseltilerden oluşmaktadır. Halbuki Al-Sn100'de ciddi anlamda derin çukurlar belirmektedir.

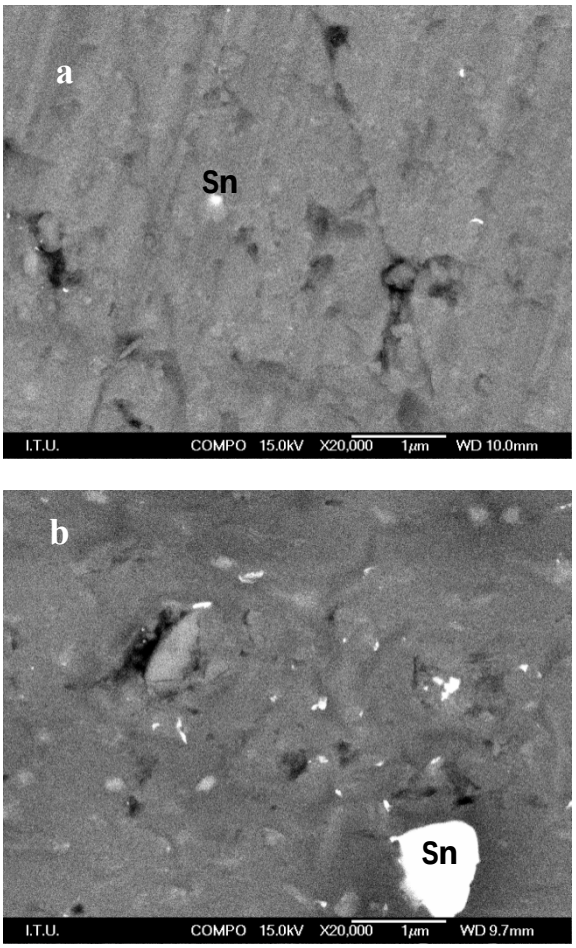
8.1.3 Al-Pb sistemi

Al-Pb5'nin derinlik profilini veren GD-OES sonucu, yüzeyde çok miktarda kurşun bulunduğunu göstermektedir (Şekil 8.1). Zenginleşen bölge, yaklaşık 20 nm kadarlık bir bölgeye yayılmaktadır. Kurşunun en yüksek konsantrasyonunun alındığı bölge ise yüzeyden 3,5 nm derinliktedir. Bu konsantrasyon, malzemenin içindeki değerden 5 kat fazladır.

GD-OES analizine göre, kurşun, düşük konsantrasyona sahip diğer numunelerde olduğu gibi, oksit tabakasının altına doğru derinleşmemektedir. Neredeyse tamamı



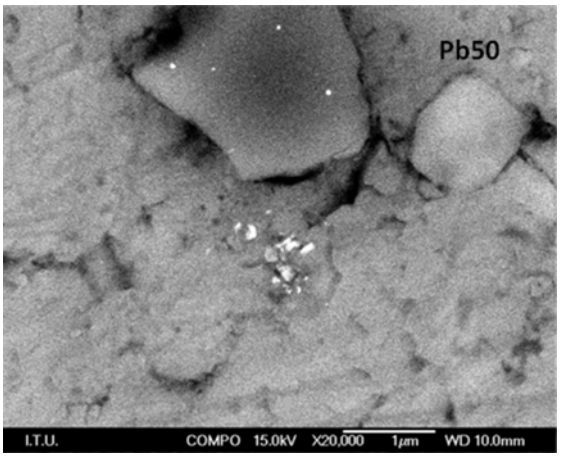
Şekil 8.6: Vakum ortamında ısıl işlem görmüş (600 °C'de 4 saat) Al-Sn100'in FEG-SEM'de alınan görüntüleri (2000X), a) İkincil elektron, b) Kompozisyon, c) Topografi görüntüleri



Şekil 8.7: Al-Sn100 (a) and Al-Sn1000 (b) yüzeylerinin karşılaştırılması (20.000X).

oksit tabakasının içinde ve yüzeye çok yakın görünmektedir. Oksit tabakası ise 50 nm kalınlığına ulaşmaktadır.

Ancak, FEG-SEM ile yapılan analizlerde, ancak çok yüksek büyütmelerde kurşuna rastlanılabilmektedir (Şekil 8.8).

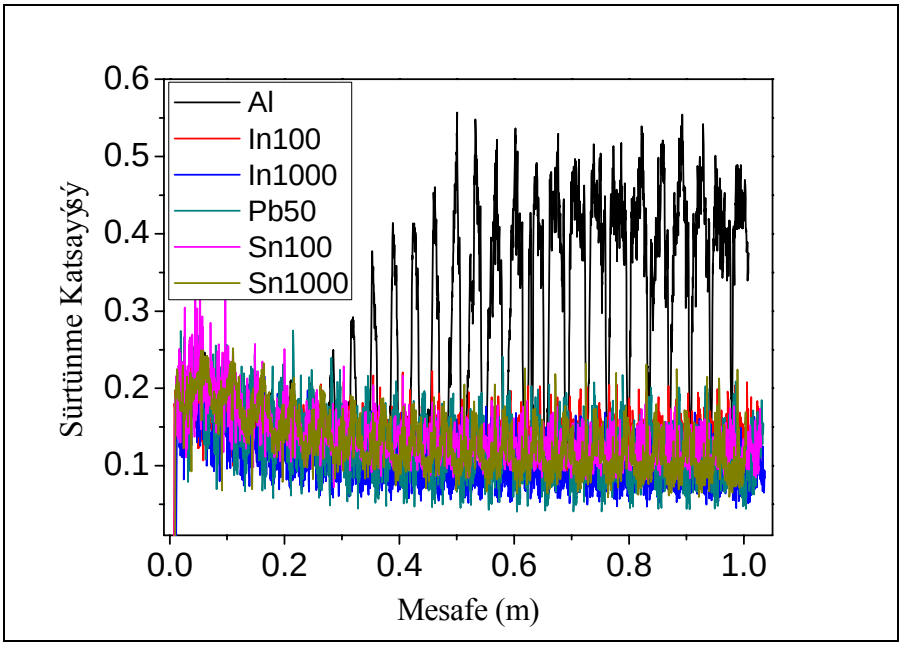


Şekil 8.8: Vakum ortamında ısıl işlem görmüş (600 °C'de 4 saat) Al-Pb50'nin FEG-SEM'de alınan bileşim görüntüsü

8.2 Vakumda Isıl İşlem Sonrası Aşınma Testlerinin Sonuçları

Optimizasyon deneylerinin sonuçları, aşınma özelliklerinin değerlendirilmesinde göz önünde tutulmamıştır. Ancak bu deneylerde alüminyumun aşınma özelliklerine dair elde edilen önemli sonuçlar elde edilmiş, bu doğrultuda belirlenen parametrelerle çalışılmıştır. Bu kısımdaki deney sonuçları, yukarıda karakterizasyonu yapılan malzemelerin M50 karşıt malzemesiyle 1 m mesafe boyunca aşındırılması ve daha Al-Sn1000 ve Al-In1000'in aynı koşullarda 50 m boyunca aşındırılması deneylerine aittir. Sonuçlar karakterizasyon bölümünde olduğu gibi her bir ikili sistem bazında değerlendirilecektir.

Genel olarak tüm malzemelerde sürtünme özellikleri, saf alüminyum dışında, birbirine yakındır. Ancak aşınma özelliklerinde farklılıklar söz konusudur. Aşınma testi sonrasında parlak gri renkli partiküllerden oluşan aşınma ürünü oluşumu oldukça azdır. Deney sonrasında aşınma ürünü numune üzerine yapışmış halde değil, ince yağ tabakasında yüzer durumdadır. Numunenin yüzeyinden yağın uzaklaştırılmasıyla aşınma ürünü kalmamaktadır. Yağın hekzan ile uçurulmasıyla alınan Raman analizlerinden ise bir spektrum alınamamıştır. Dolayısıyla aşınma testi sırasında ayrıca bir oksidasyon gerçekleşmediği ve aşınma ürününün metalik alüminyum olduğu anlaşılmıştır.



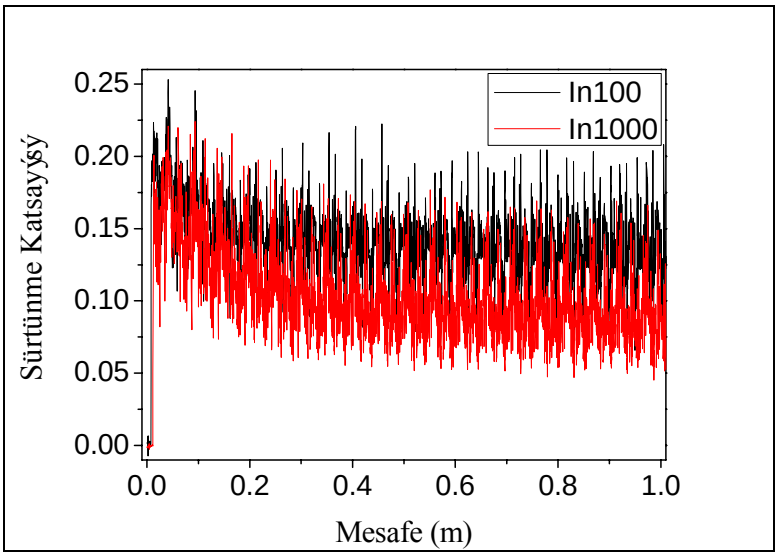
Şekil 8.9: Vakum ortamında ısıl işlem gören numunelerin sürtünme katsayılarının mesafeye göre değişimi

Şekil 8.9'da vakumda ısıl işlem görmüş saf alüminyum ve diğer numunelerin mesafeyle sürtünme katsayısının değişimi görülmektedir. Genel olarak sürtünme, literatüre uyumlu olarak, metal-metal kontağı davranışını sergilemektedir. Sürtünme katsayısı, saf alüminyum dışındaki malzemelerde test başladığında önce 0,25 gibi yüksek bir verip zamanla kararlı hale doğru düşmektedir. Bu deneylerde kararlı hal yaklaşık 0,1 olmaktadır. Bütün numunelerde bir aşınma izi görülmesi, sınır yağlama koşullarında kalındığını göstermektedir.

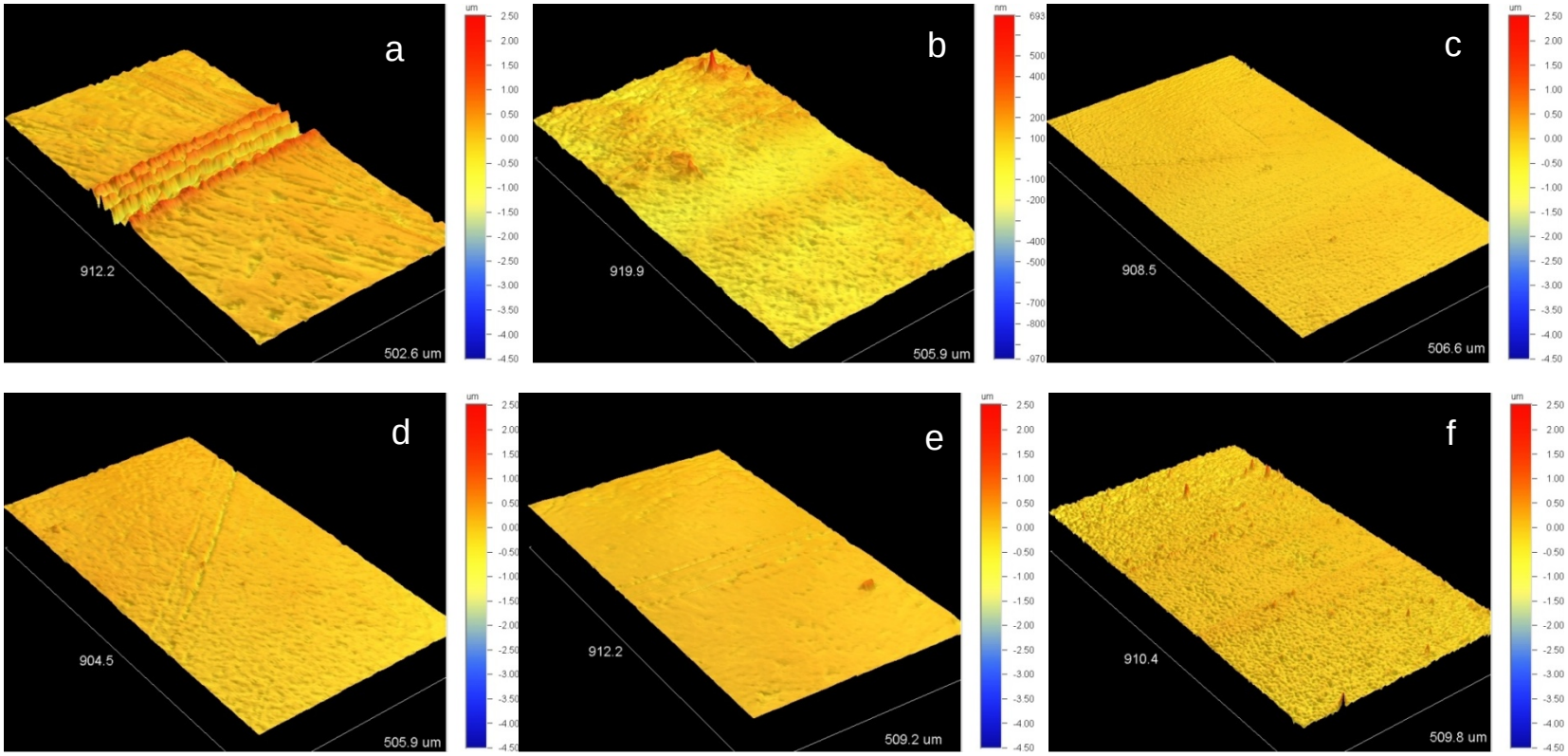
Sürtünme katsayısı ve aşınma miktarı en farklı olan saf alüminyum, diğer numunelere göre oldukça kötü aşınma özellikleri göstermektedir. Sürtünme katsayısı, ilk 0,25 m'de diğer numunelere benzer şekilde başlamış, 0,15'e kadar düşmüştür. Ancak bu noktadan itibaren aşınma başlamasıyla sürtünme katsayısı da 0,5 civarına yükselmiştir.

8.2.1 Al-In sistemi

Tüm numuneler arasında en düşük sürtünme katsayısı, Al-In1000'e aittir. Kararlı hale geçtiği değer 0,1'in altına inmektedir. Ancak Al-In100 için alınan sürtünme katsayısı değeri 0,15 civarındadır. Aşınma izinin derinliği, yüzeyde indiyumun zenginleştiği bölgenin kalınlığını aşmamakta, aşınma testinin indiyumca zenginleşmiş bölgede gerçekleştiği anlaşılmaktadır. Al-In100 ve Al-In1000 için gözlenen sürtünme katsayıları ayrıca Şekil 8.10'da verilmiştir.



Şekil 8.10: Al-In1000 ve Al-In100'e ait sürtünme katsayisinin mesafeyle değişim grafiği

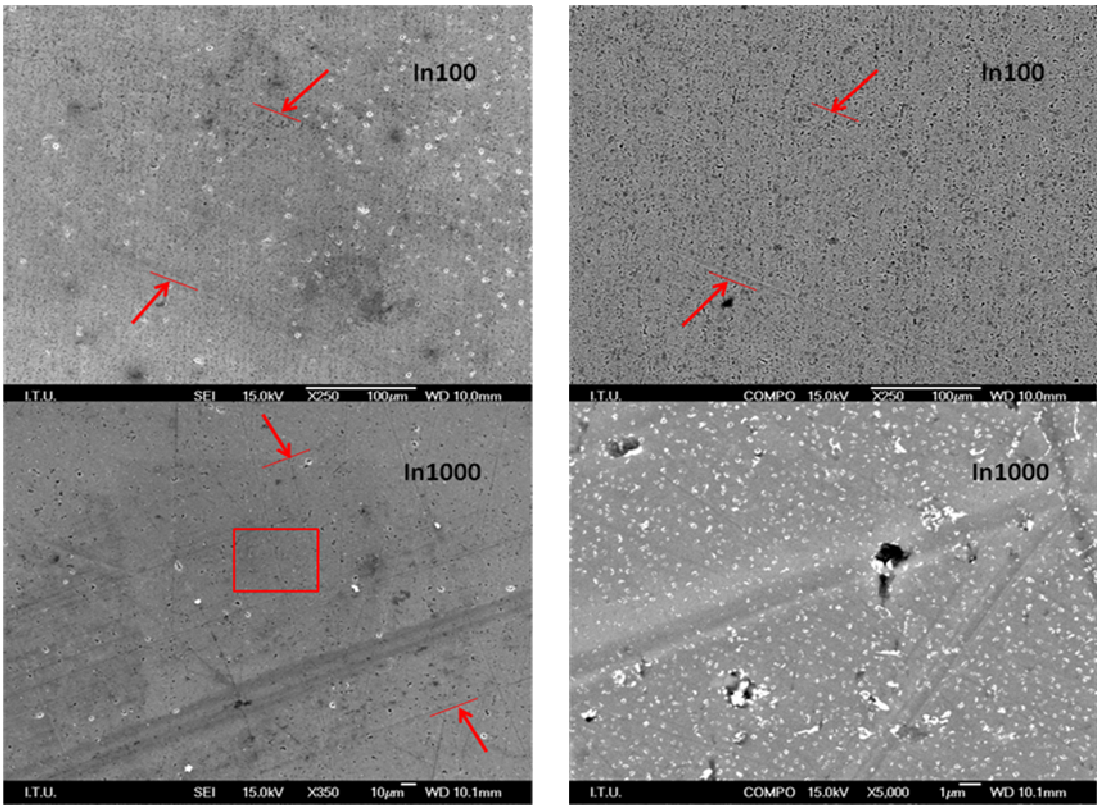


Şekil 8.11: 0,5 N yük, 0,15 cm/s hız, 1 m mesafe koşullarında aşındırılan Al-Sn1000'in test sonrası aşınma izlerinin üç boyutlu profilleri a) Saf Al, b) Al-Pb50, c) Al-In100, d) Al-In1000, e) Al-Sn100, f)Al-Sn1000.

Al-In100'in yüzeyinde belli profilde bir aşınma izi görülmektedir (Şekil 8.11, b). İzin derinliği yaklaşık 0,1 µm'dur. Sürtünme ve aşınmada görülen bu farklılığın nedeninin, yüzeyde Al-In1000'e göre daha az indiyumun etkin olmasıdır.

Al-In1000 yüzeyinde belirgin şekilde bir aşınma izi oluşmamış, yüzeyde çeşitli çizikler görülmüştür (Şekil 8.11, c). Ölçülen aşınma derinliği yaklaşık 0,08 µm gibi oldukça düşük bir miktardır (Tablo 8.1). Yüzeyde tespit edilen indiyumun alüminyumun tribolojik davranışına oldukça pozitif bir katkı sağladığı görülmektedir.

Deney sonuçlarında karşıt malzemede, Al-In100 ve Al-In1000'in her ikisinden de transfer olmuş malzeme tespit edilmemiştir.



Şekil 8.12: 0,5 N yük, 0,15 cm/s hız, 1 m mesafe koşullarında aşındırılan Al-In100 ve Al-In1000'in test sonrası aşınma izlerinin görünümü

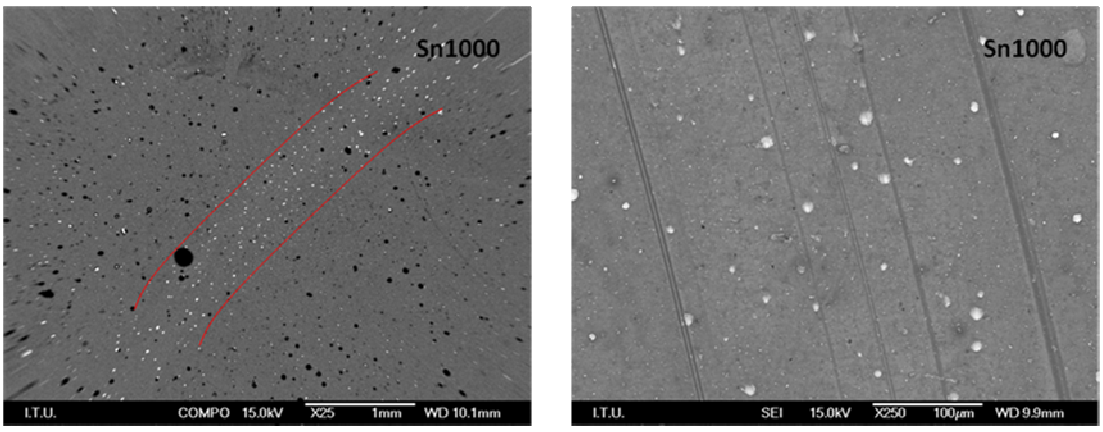
Aşınma izlerinin taramalı elektron mikroskobunda yapılan incelemeleri Şekil 8.12'de görülmektedir. Şekil üzerinde aşınma izlerinin sınırı gösterilmiştir. Al-In1000'in yüzeyinde bulunan indiyum partiküllerinin yüzey alanı, iz içinde bulunan partiküllerden çok farklı değildir. İndiyum malzemenin içinde gömülü olduğu için yüzeye yayılan bir film oluşumundan bahsedilememektedir. Ancak gömülmüş partiküller, bulundukları yerde sabit kalarak yüzeyde etkinliklerini göstermektedirler.

8.2.2 Al-Sn sistemi

Kalay içeren alüminyum, indiyumlu sistemler kadar düşük sürtünme katsayısı vermemektedir. Ancak aşınma davranışıyla zenginleşme miktarı ilişkisi burada da geçerlidir. Al-Sn1000 ve Al-Sn100, benzer sürtünme katsayısı vermiş olup, kararlı halde değeri 0,12 civarıdır. Sürtünme katsayısının yüksek olmasının daha yüksek olmasının nedeni, kalay partiküllerinin belli bir yüksekliğe sahip olması ve sürtünme miktarını artırmasıdır.

Al-Sn1000'nin aşınma izi çiziklerden oluşup, çiziklerin derinliği yaklaşık 0,085 µm'dur. Al-Sn100'ün de benzer şekilde çiziklerden oluşan aşınma izinin derinliği 0,1'e yaklaşmaktadır (Tablo 8.1).

Kalay partiküllerinin aşınma testinden sonraki durumları FEG-SEM'de incelendiğinde, Al-Sn1000'e ait büyük Sn adacıklarının şekillerinin değiştiği görülmüştür (Şekil 8.13). Kalay partiküllerinin yüzeye yayılması, aşınma testi sırasındaki etkinliğini daha açık hale getirmektedir.



Şekil 8.13: Al-Sn1000'in 0,5 N yük, 0,15 cm/s hız, 1 m mesafe koşullarındaki aşınma testi sonrası aşınma izi görünümü

Tablo 8.1: 0,5 N yük, 0,15 cm/s hız, 1 m mesafe koşullarında aşındırılan numunelerin test sonrası aşınma izi derinlikleri

Numune	Aşınma izi (µm) (ortalama)
Al	0.5
Al-In100	0.1
Al-In1000	0.083
Al-Sn100	0.097
Al-Sn1000	0.085
Al-Pb50	0.12

8.2.3 Al-Pb sistemi

Kurşun içeren alüminyumun sürtünme katsayısı, 100 ppm In ve Sn içeren numunelere benzerlik göstermektedir. kararlı haldeki değeri 0,13 civarıdır. Bu benzerlik, yüzey özelliklerinin benzerliğinden kaynaklanmaktadır. Yüzeyde az miktarda bulunan ve bunun da daha çok oksit tabakasının altında olduğu düşünülen kurşun aşınma sonrasında Al-Pb50 yüzeyinde tespit edilememiştir. Aşınma özelliklerine doğrudan bir katkısınının olduğunu söylemek bu nedenle zordur. Bu doğrultuda beklenildiği üzere yüzeyde oluşan aşınma izi derinliğinin ortalama 0,12 μm'dur. Sürtünme katsayısının düşük olmasına dolaylı katkı yapan bir diğer faktör ise yüzeyde karakterizasyon sırasında tespit edilen çukurların yağ rezervi gibi davranma olasılığıdır. Böylelikle kayma kolaylaşmış ve sürtünme katsayısı düşmüştür.

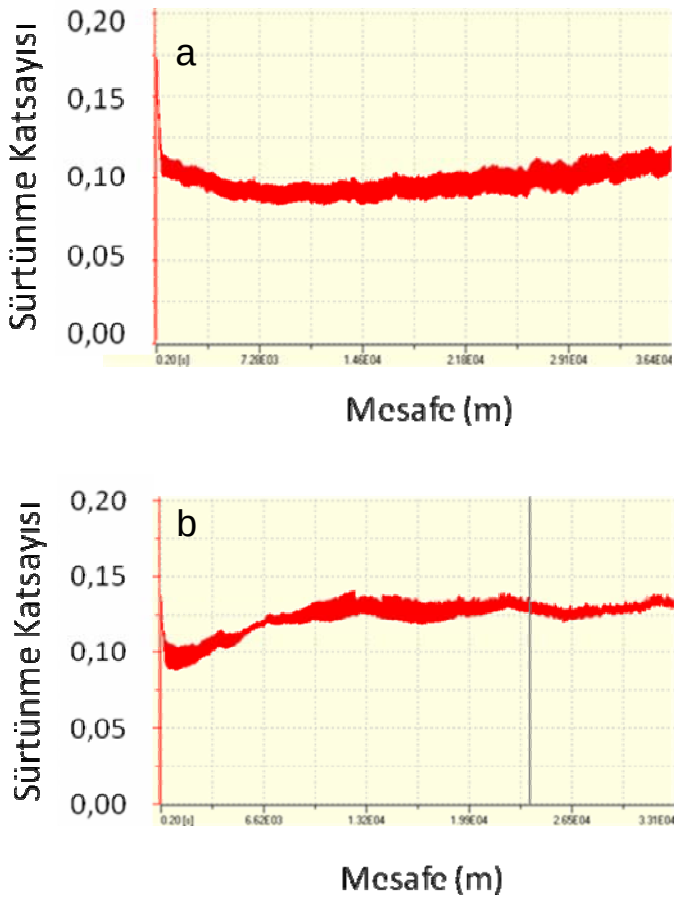
8.2.4 Al-In1000 ve Al-Sn1000 numunelerinin uzun mesafede yapılan aşınma testleri sonuçları

1000 ppm In ve Sn içieren alüminyumun karakterizasyon ve 1 m mesafede yapılan aşınma testlerindeki sonuçlarda, zenginleşen metalin yüzeyin dışında olduğu ve bunun aşınma davranışında önemli bir rol üstlendiği görülmüştür. Bu katkının sürerliğinin tespiti için aynı koşullarda (M50'ye karşı, 0,5 N, 0,15 cm/s) ama 50 m boyunca gidecek şekilde deney süresi uzatılmıştır. 0,15 cm/s hızla 50 m mesafe alınan deneyler, 9 saat 15 dakika sürmektedir.

Sürtünme katsayısının, kısa mesafeli deneylerde görüldüğü gibi Al-In1000 için daha düşük olduğu görülmüştür. 25 m'ye kadar 0,1'in altında seyreden sürtünme katsayısı, bu noktadan sonra yavaşça 0,12'ye doğru artmaya başlamıştır (Şekil 8.14, a). Deney sonunda belirgin bir aşınma izi vermemiş, yüzeydeki pürüzlülükler düzleşmiştir (Şekil 8.15).

Al-Sn1000 için sürtünme katsayısı, 0,16 civarında başlayıp 0,22 civarında kararlı hale getirmekte ve sabit kalmaktadır (Şekil 8.14, b). Aşınma izi derinliği belirgin olmayıp, bazı bölgelerde 0,1 μm civarı derinlik saptanmıştır. İzin kenarında bir miktar birikme görülmüştür.

Kalaylı ve indiyumlu numunelerin arasında karşıt malzemeyle etkileşim açısından farklılık vardır. Al-In1000'in karşıt yüzeyinde çok az miktarda yapışma görülürken,

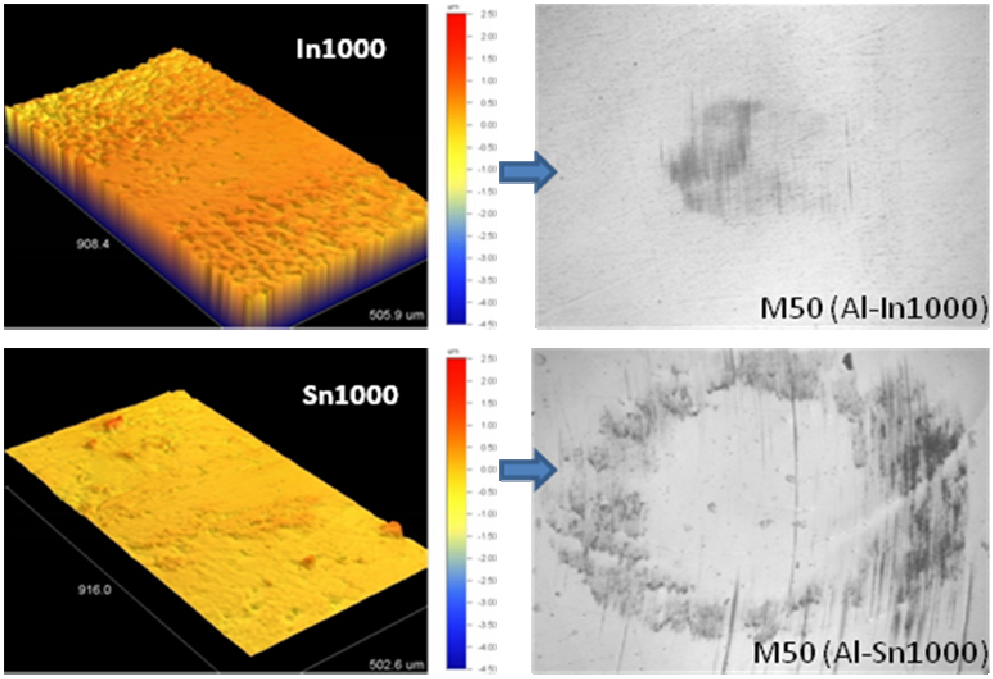


Şekil 8.14: Al-In000 ve Al-Sn1000'nin 50 m süren aşınma testleri sırasındaki sürtünme katsayısının değişimi, a) Al-In1000, b) Al-Sn1000.

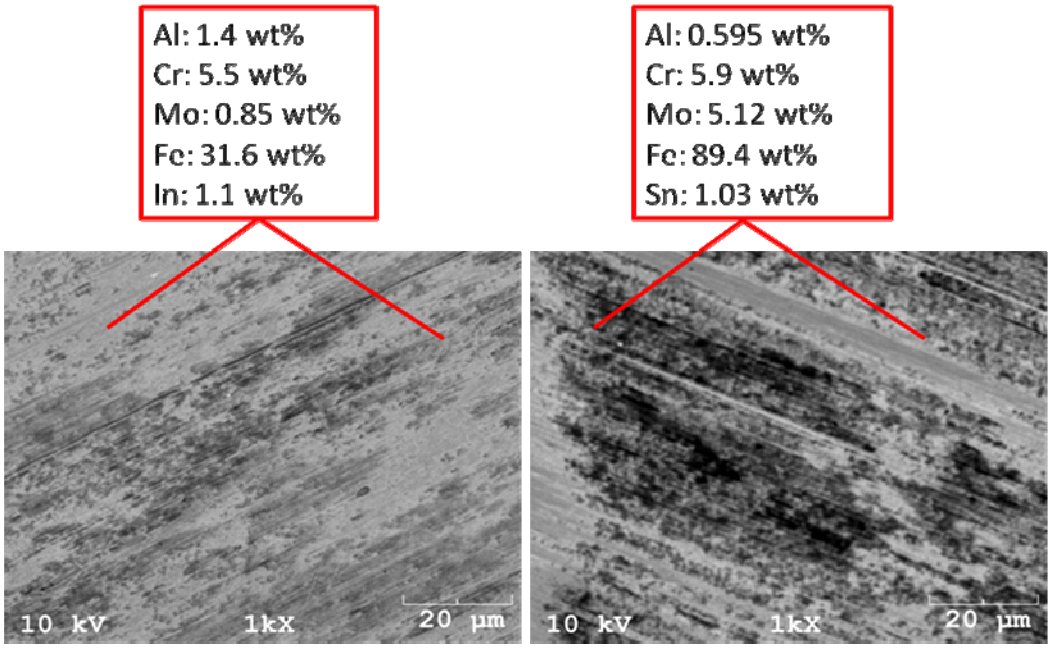
Al-Sn1000'in karşıt yüzeyinde daha çok miktarda yapışma ve bazı çizikler tespit edilmiştir (Şekil 8.15).

Pimlerin yüzeyinden yapılan EDS analizi sonucu tespit edilen In ve Sn, karşıt malzemeye alüminyumla birlikte kalay ve indiyumun da transfer olduğunu göstermiştir (Şekil 8.16)

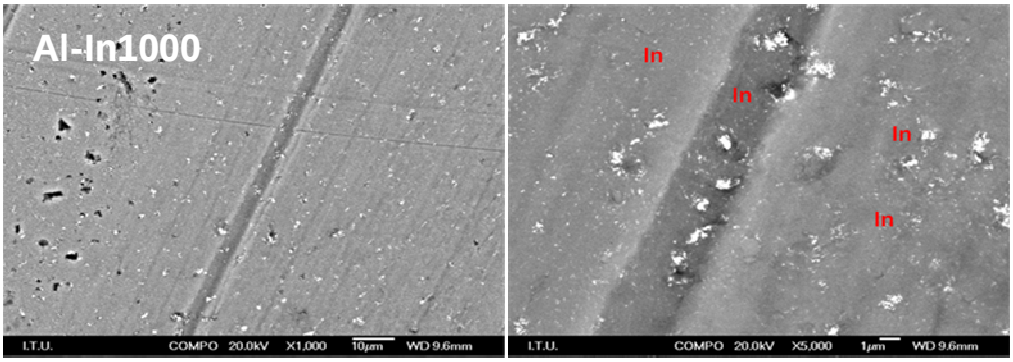
Aşınma testi sonucu In ve Sn partiküllerinin şekillerinin değiştiği FEG-SEM çalışmasıyla gösterilmiştir. İndiyum gömülü olduğu bölgelerde daha geniş alana yayılmış halde bulunmuştur. Test öncesinde yüzeyde mevcut olan çukurların ise iz içinde dolduğu görülmektedir. Alüminyum ve kalay aşınma sırasında plastik deformasyona uğrayarak burada düz bir yüzey oluşumuna neden olmuşlardır (Şekil 8.17 ve Şekil 8.18).



Şekil 8.15: Al-In000 ve Al-Sn1000'nin 50 m süren aşınma testleri sonrasında numunede oluşan aşınma izi ve karşıt malzemelerinin yüzeylerinin optik mikroskopta görünümü.

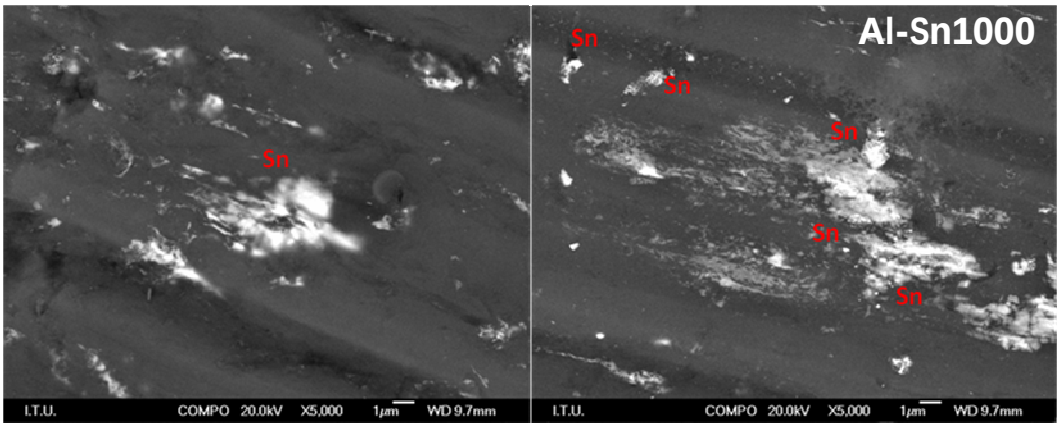


Şekil 8.16: Al-In000 ve Al-Sn1000'nin 50 m süren aşınma testleri sonrasında numunede oluşan aşınma izi ve karşıt malzemelerinin yüzeylerinin elektron mikrosobunda görünümü ve EDS analizleri



Şekil 8.17: Al-In000'nin 50 m süren aşınma testleri sonrasında numunede oluşan aşınma izi ve indiyumun yüzeyde yayılması

Kalay adacıklarının küreselliği de iyice bozulmuştur ve yüzeyde bölgesel film oluşumu sağlamıştır (Şekil 8.18).



Şekil 8.18: Al-Sn000'nin 50 m süren aşınma testleri sonrasında numunede oluşan aşınma izi ve indiyumun yüzeyde yayılması

8.3 Atmosfere Açık Ortamda Isıl İşlem Sonrası Karakterizasyon

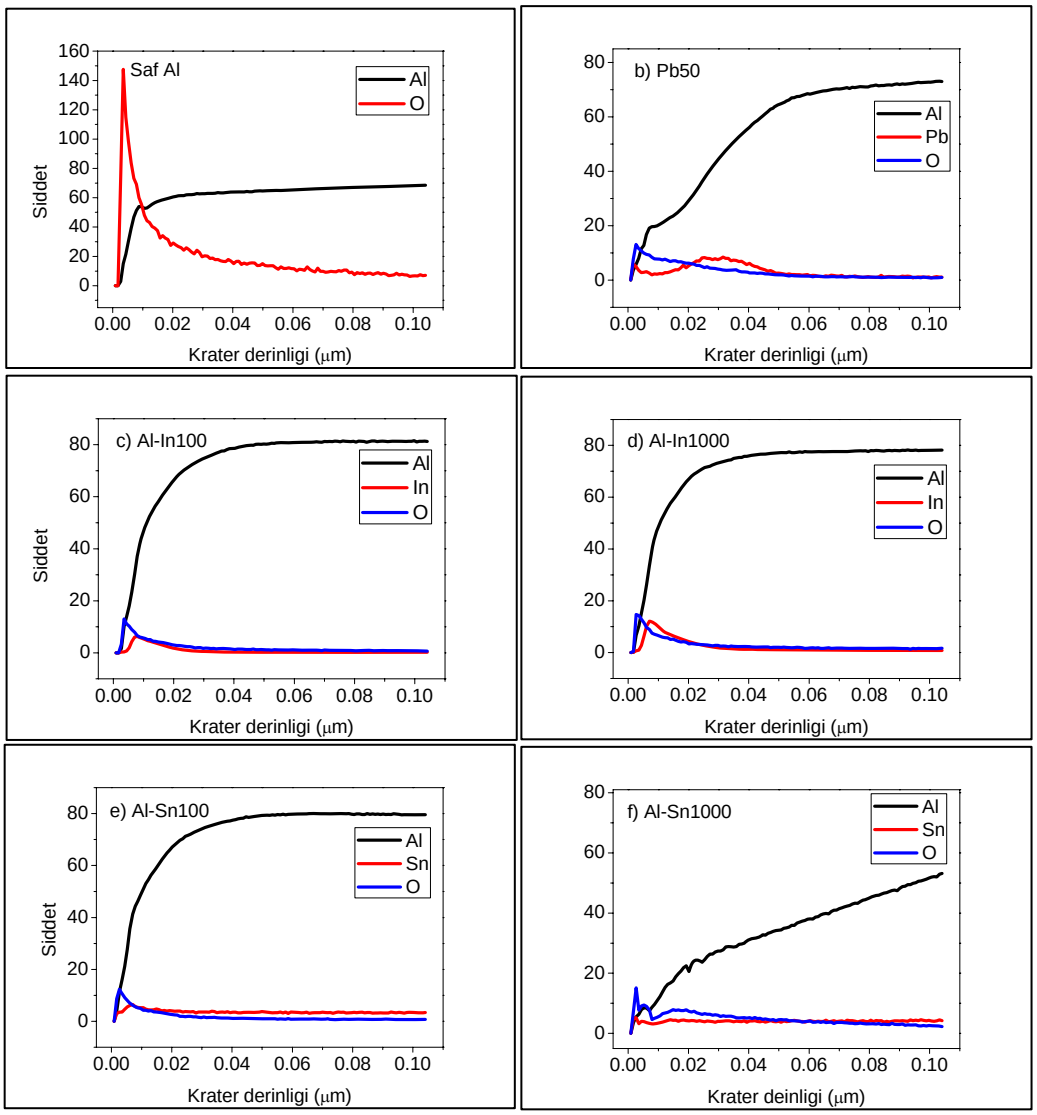
Saf alüminyum, Al-Sn100, Al-Sn1000, Al-In100 ve Al-In1000 atmosfere açık ortamda 300 °C'de, Al-Pb50 ise 540 °C'de 1 saat süresince ısıl işleme tabi tutulduktan sonra, GD-OES ve FEG-SEM ile karakterize edilmiş, sonuçlar ikili sistem başlıkları altında verilmiştir. Vakumda ısıl işlem gören numunelerde olduğu gibi, atmosfere açık ortamda ısıl işlem gören numunelerin oksidatif ortamda yüzeyde zenginleştiği GD-OES derinlik profili analizleri ile saptanabilmiştir. Ayrıca analiz sonuçlarından oksit tabakasının kalınlığının değerlendirilmesinde de yararlanılmıştır. Yüzeyde oksit varlığı Raman spektroskopisi ile belirlenmeye çalışılarak, segrege olmuş metal varlığı ise FEG-SEM ile incelenmiştir.

Isıl işlemden sonra, numunelerin arasında gözle görünür bir fark olarak, saf alüminyumun ve Pb50'nin yüzeylerinin gri ve mat, Al-In100, AlIn1000 ve Al-Sn100'ün yüzeylerinin parlak, Al-Sn1000'in ise beyaz renkli partiküllerle örtülü olduğu görülmüştür. Bu beyaz tabakanın SnO_2'ye aittir [69]. Halbuki Al_2O_3 şeffaf ve renksizdir. Bunun yanında, oksidatif ortamdaki ısıl işlem ardından numuneler suda soğutulduğu için hidroksit benzeri bir oluşum da gerçekleşmiş olabilmektedir.

Deneylerde kullanılan numuneler, vakumda ısıl işlemin ardından yüzeyleri parlatılıp atmosferik ortamda tekrar ısıl işleme tabi tutulmuştur. Bu nedenle önemli oranda zenginleşme beklenmemektedir çünkü numunelerin içerdiği iz elementi miktarı başlangıçtakine göre daha düşüktür. Ancak bu duruma rağmen zenginleşme gerçekleşmiştir. Sonuçlar numuneler arasında oransal ifadelerle değerlendirilecektir.

Tüm numunelerin GD-OES analiz sonuçları Şekil 8.19'da karşılaştırılmıştır. Şekil 8.19..a'da verilen saf alüminyumun oksijen profili, yaklaşık 300 nm kalınlığında yüzeyde oksit tabakası olduğunu göstermektedir.

Saf alüminyumun oksidatif ortamda 300C'de ısıl işlemi sonucu, oksit karakteri Raman ile alınan analizi ile belirlenmiştir. Yüzeyden alınan spektrum, cihazın yazılımında bulunan kütüphaneden oluşma ihtimali olan yapıların orjinal verileriyle karşılaştırıldığında, Al_20_3 varlığına işaret etmektedir (Şekil 8.20). Al_20_3'e ait 183 ve 239 cm^{-1}'deki iki pik, numunede 130-297 cm^{-1} arasında geniş bir pik olarak görünmektedir. Bu geniş aralığın tepe noktası ise 239 cm^{-1} çakışmaktadır. 415 ve 469 cm^{-1} pikleri Al_20_3 orjinal verisinde ayrı arı görülürken, numuneden bu iki pikin etkisi sonucu 447 cm^{-1}'de geniş ve şiddeti yüksek bir pik oluşmuştur. 610 cm^{-1}'de oluşan piki ise, 574 cm^{-1} Al_20_3 tarafından etkilemiş olduğu söylenebilir; ancak yine de numuneden alınan pik sağa kaymış durumdadır. Bu pikin genişlemesine neden olan 588 ile 717 cm^{-1} aralığı ise Al_20_3'e aittir. Bu bölgeden sonra numuneden alınan 1352 cm^{-1} piki tanımlanamamıştır. O bölgeye en yakın yüksek şiddette bir pike sahip olan $Al(OH)_3$ bulunmuştur. $Al(OH)_3$'ün ısıl işlem sırasında oluşma olasılığı düşüktür, çünkü dehidratrasyon sıcaklığının yaklaşık 580 K olması nedeniyle [70] muhtemelen büyük oranda bozunmuştur. Ancak ısıl işlem sonrası numunelerin suda soğutulması, böyle bir yapı ihtimalini doğurur. Alüminyuma ait diğer oksit yapılarının Raman verileri incelenmiş, ancak 1352 cm^{-1} civarında oluşan bir yapı kesin olarak saptanamamıştır. Bu pikin spektrumda görüldüğü gibi $Al(OH)_3$'ten etkilenmesi uzak bir ihtimaldir.



Şekil 8.19: Vakumda ısıl işlem gördükten sonra yüzeyi parlatılıp tekrar oksidatif ortamda ısıl işlem gören saf alüminyum ve iz elementi içeren numunelerin GD-OES analiz sonuçları

8.3.1 Al-In sistemi

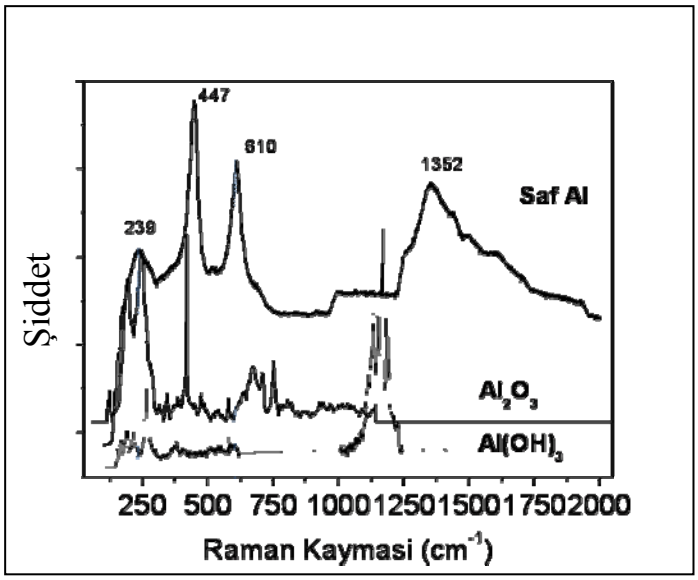
Oksidatif ortamda ısıl işlem sonucu yüzey zenginleşmesiyle ilgili olarak, Al-In1000 ve Al-In100 arasında önemli oranda fark görülmemektedir. Her ikisinde en dış yüzeyinden itibaren 100 nm civarında oksit tabakası mevcuttur ve yüzeye segrege olmaya çalışan indiyum, oksit tabakasının altında kalmıştır (Şekil 8.19, a ve b).

Al-In1000, maksimum indiyum pikini yüzeyden yaklaşık 7 nm derinlikte vermiş olup indiyumca zengin tabakanın kalınlığı yaklaşık 25 nm'dir. Malzemenin yüzeyi, içe göre yaklaşık 12 kat fazla indiyum içermektedir.

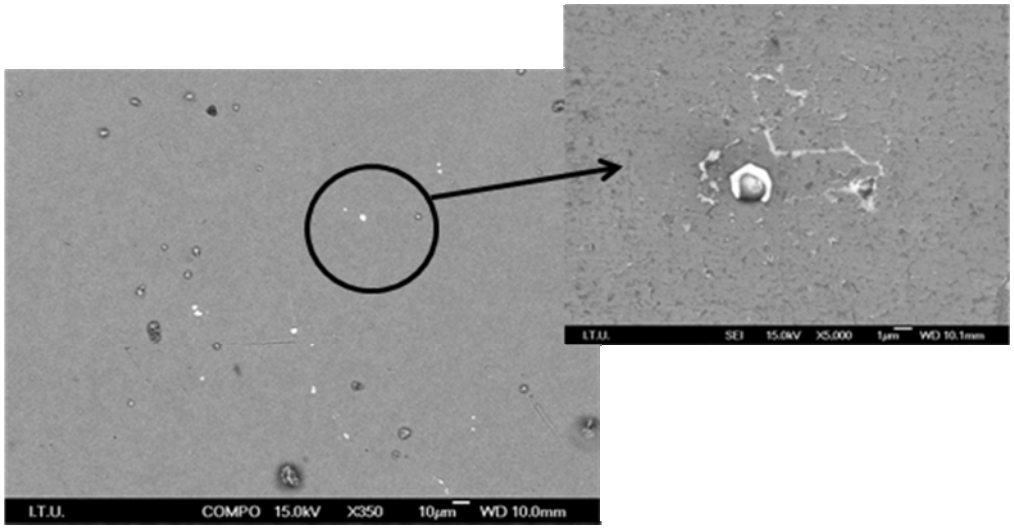
Al-In100 yaklaşık 8 nm derinlikte en yüksek indiyum pikini verirken, indiyum 20 nm kalınlığında bir tabakaya yayılmıştır. Yüzeydeki indiyum miktarı, içerdeki miktarın

yaklaşık 30 katıdır. Ancak yüzeyde elektron mikroskobu yardımıyla indiyum tespit edilememiştir.

Al-In1000'in yüzeyinde büyük indiyum partiküllerine rastlanmaktadır, boyutları ise 1μm civarındadır (Şekil 8.21). Ancak bu taneler yüzeyde sayılabilecek kadar azdır. Daha küçük boyutta indiyum taneleri ise saptanamamıştır.



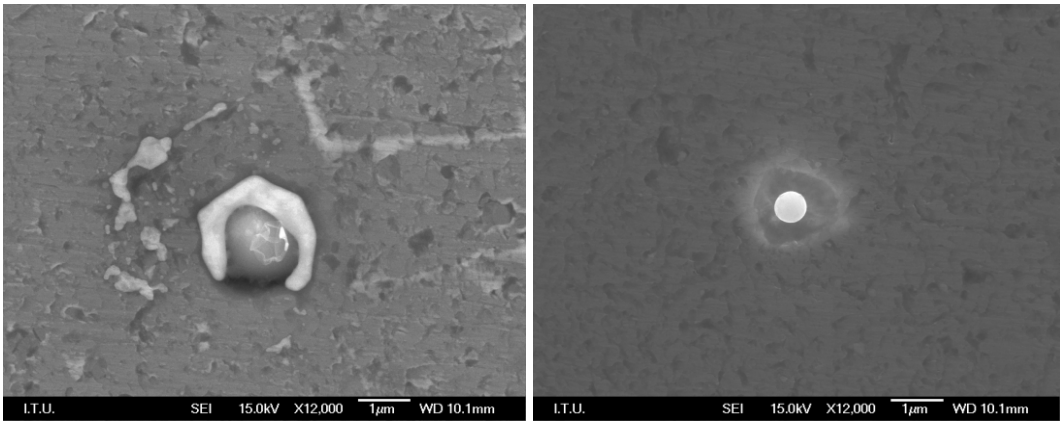
Şekil 8.20: Saf alüminyumun atmosferik ortamda 300 °C'de 1 saat ısıl işlemi sonucu yüzeyinden alınan Raman spektrumu



Şekil 8.21: Al-In1000'in atmosferik ortamda 300 °C'de 1 saat ısıl işlemi sonucu yüzey görüntüsü

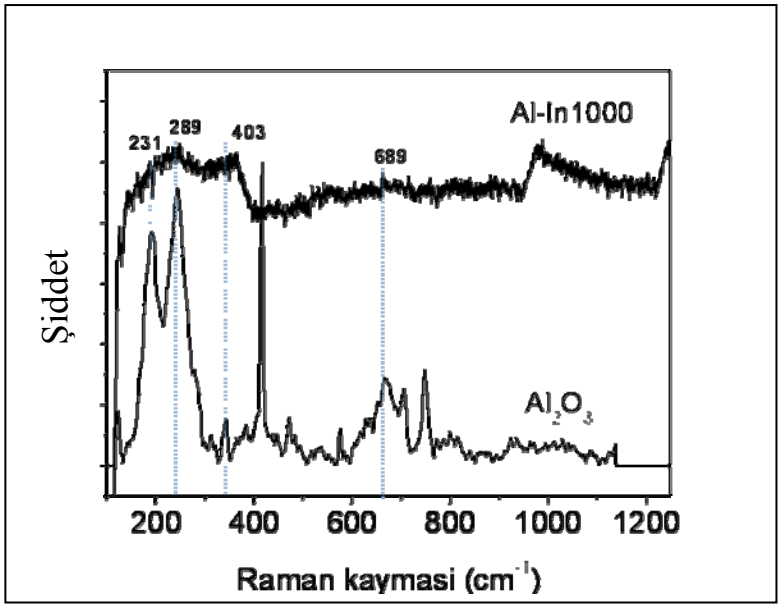
Şekil 8.22'de görülen solda görünen düzgün yuvarlak yapının etrafında sarılı olan parlak kısım indiyumdur. Ortadaki bölge de indiyum içermektedir. Sağdaki resimde ise oldukça düzgün bir küre halinde indiyum tanesi görülmektedir. Tanenin etrafından ve genel yüzeyden alınan EDS analizlerinde, parlak bölgede oksijen

konsantrasyonunun daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu parlak noktanın metalik indiyumdan çok indiyum oksit olduğu tahmin edilmektedir.

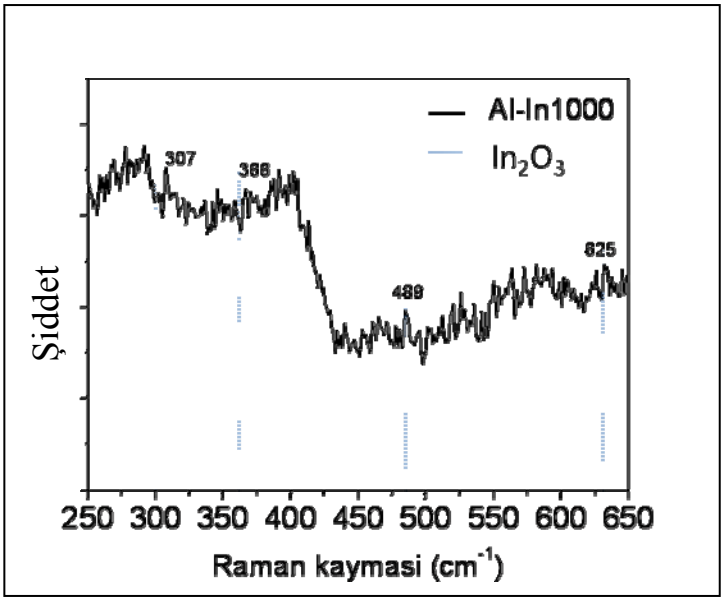


Şekil 8.22: Al-In1000'in yüzeyinde segrege olan ve FEG-SEM ile tespit edilebilmiş indiyumun görünümü (12.000X).

Al-In1000'in Raman spektrumları, yeterince belirgin alınamamaktadır. Bunun nedeni, oksit tabakasının ince veya şeffaf olması olabilir. Alınabilen spektrum, Şekil 8.23'te Al_2O_3 ile karşılaştırıldığında, 231, 289, 403 ve 689 cm^{-1}'de görülen piklerin yüzeyde bulunan alüminyum oksitten kaynaklandığı görülmüştür. Şekil 8.24'te ise In_2O_3 ile karşılaştırılmıştır. Mavi renkli In_2O_3'a ait pikleri gösteren çizgiler, spektrumda oldukça düşük şiddetli yükseltilere denk gelmektedir. Yapıda In_2O_3 varsa bile, bu oldukça düşük miktardadır.



Şekil 8.23: Alüminyum oksit ile Al-In1000 Raman spektrumlarının karşılaştırılması.



Şekil 8.24: İndiyum oksit ile Al-In1000 Raman spektrumlarının karşılaştırılması.

Elektron mikroskobun ile alınan yüzey görüntülerinde de, In_2O_3 olduğu düşünülen parlak noktaların oldukça nadir bulunduğu görülmüştür. Al-In100'den ise anlamlı bir spektrum alınamamıştır.

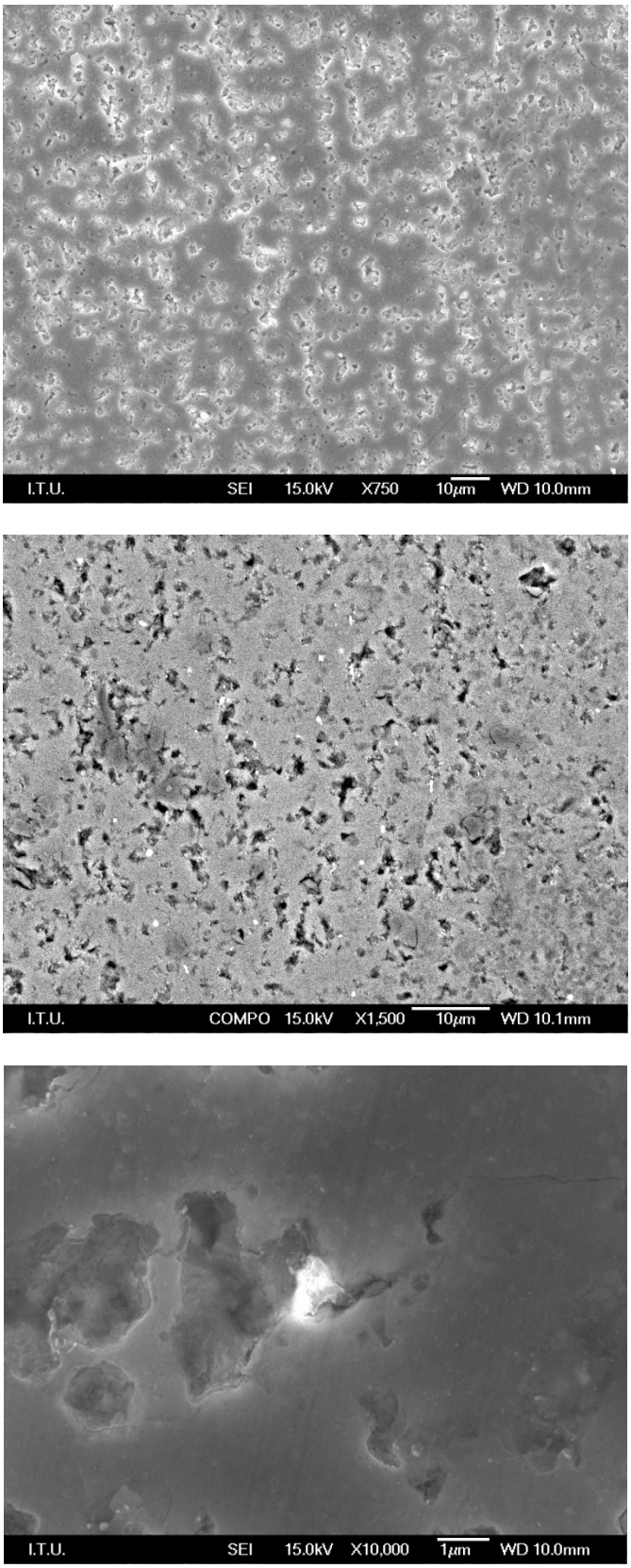
8.3.2 Al-Sn sistemi

Al-Sn 100 ve Al-Sn1000'in Şekil 8.19. e ve f'de görülen GD-OES analizlerinde, her iki numuninde, yüzeyindeki Sn miktarının içerdekine oranı yaklaşık 2'dir. Bu açıdan benzerlik görülse de iki numune arasında önemli bir fark vardır.

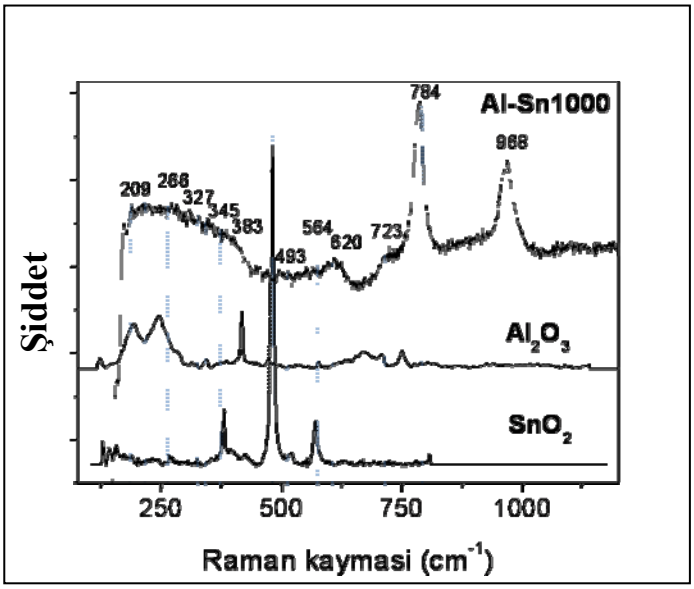
Al-Sn100'ün en yüksek kalay şiddeti alındığı bölgesi, yüzeyden 7 nm aşağıdadır. En dıştaki oksit tabakası bitene kadar neredeyse kalaya rastlanamamaktadır, kalay, oksit tabakasının altında kalmaktadır.

Al-Sn1000, yüzeye yaklaşık 2 nm kadar yakın bir bölgeye kadar çıkabilmiştir. Yüzeyde kalay ve oksijen birlikte görülebilmektedir. Buradaki kalayın metalik olduğu kesin bir şekilde söylenemez. Oksit tabakasının boyunca kalayca zengin tabaka devam etmektedir. Bu tabaka yaklaşık 15 nm kadardır.

Elektron mikroskobu görüntüleri (Şekil 8.25, a), Al-Sn1000'in yüzeyinin önemli ölçüde oksit tabakasıyla kaplı olduğunu göstermektedir. Bu oksit oldukça pürüzlü ve boşluklu bir yapıya sahiptir. Şekil 8.25. b'de görülen kompozisyon görüntüsünde ise parlak kalay taneleri, çok ufak partiküller halinde tüm yüzeye yayılmıştır. Bu partiküllerin boyutu 100 nm'nin altındadır. Ayrıca, boşluklu yapının hemen altında da kalaya rastlanmıştır (Şekil 8.25, c).



Şekil 8.25: Al-Sn1000'in atmosferik ortamda 300 °C'de 1 saat ısıl işlemi sonucu yüzey görüntüsü a) Genel görünüm, b) Bileşim görüntüsü c) Oksit tabakası altında kalay varlığı.



Şekil 8.26: Kalay oksit, alüminyum oksit ve Al-Sn1000 Raman spektrumlarının karşılaştırılması.

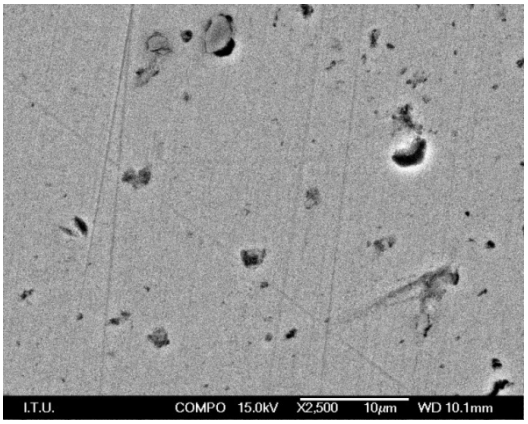
Al-Sn1000'in Raman analizi sonucu, Şekil 8.26'da Al_2O_3 ve SnO_2 karşılaştırılmıştır. Spektrumda değerlendirilebilecek piklerin hangi dalga numarasında yer aldığı gösterilmiştir. 209-266 cm^{-1} aralığı, Al_2O_3'e ait 162 ve 293cm^{-1}'de bulunan piklerden kaynaklanmaktadır. Ayrıca şekilde gösterilen 345 cm^{-1} de Al_2O_3'te bulunan pike yakındır (342 cm^{-1}). 383, 493, 564 cm-1'de alınan pikler ise SnO_2 kaynaklıdır. Literatüde, Štefanić ve arkadaşları tarafından yapılan 500 °C'de kalsinasyon işlemi sonucu üretilen SnO_2 Raman spektrumunda 561, 618 ve 638 cm^{-1}'de alınan piklerin SnO_2'ye ait olduğu gösterilmiştir. Ayrıca sıcaklık değiştiğinde spektrumun değiştiği de bildirilmiştir [71]. Matei Ghimbeu ve arkadaşlarının ürettiği ince kaplamalarından alınan spektrumda 773 cm^{-1}'de SnO_2 için bir pik tanımlamıştır [72]. Risti ve arkadaşları ise nano boyutta üretilen SnO2'nin Raman spektrumunun, ticari SnO_2'ye göre 327, 435 ve 472 cm^{-1}'de yeni piklerin oluştuğunu farklılaştığını göstermişlerdir [73]. Al-Sn1000'in spektrumunda görülen 493 ve 437-458 aralığındaki şiddeti düşük pikler, Risti'nin çalışmasıyla özdeşleştirilebilmektedir. Çünkü bu çalışmada kalay tanelerinin 100 nm altında olduğu belirtilmiştir. 968 cm^{-1}'de görülen ve saf alüminyumdan (Şekil 8.20) da farklı olduğu anlaşılan pikin literatürde anlamlı bir karşılığı bulunamamıştır. SnO ve SnO_2'nin oksidasyon reaksiyonlarının serbest enerjileri birbirine yakın olduğundan, bu pikin SnO'ya ait olduğu düşünülmüştür. Literatürde 972 cm^{-1} SnO'ya ait bulunan pik, bu düşünceyi desteklese de, bahsi geçen çalışmada bu pikin SnO_2'ye ait olabileceği bildirilmiştir [74]. Ayrıca SnO'nun

görünümü siyahtır [75] ve yüzeyde siyah renkli SnO değil, beyaz renkli SnO_2 görülmüştür. Al-Sn100'den ise benzer bir spektrum alınmıştır.

8.3.3 Al-Pb Sistemi

Al-Pb50'nin Şekil 8.19.b'de görülen GD-OES analizi sonucu, yüzeyde hemen hemen kurşun olmadığını göstermektedir. 20 nm kalınlığında bir oksit tabakası olup, oksit tabakasının bitiminde çok az miktarda kurşun vardır. Oksit tabakasının altında ise, malzemenin içindekine oranla 8 kat fazla kurşun zenginleşmiştir. Bu bulgu, yüzey görüntüsüyle desteklenmiştir. Yüzeyde boşluklardan oluşan pürüzsüz bir oksit görülmektedir. Bu oksit, kurşun yüzeyde olmadığına göre, alüminyumun oksitlenmesinden kaynaklanmaktadır.

Al-Pb50 yüzeyinde oluşan oksit karakteri, Raman spektrumunu göz önünde bulundurarak yorumlanmalıdır. Şekil 8.28'de görülen yüzey Raman spektroskopisin-



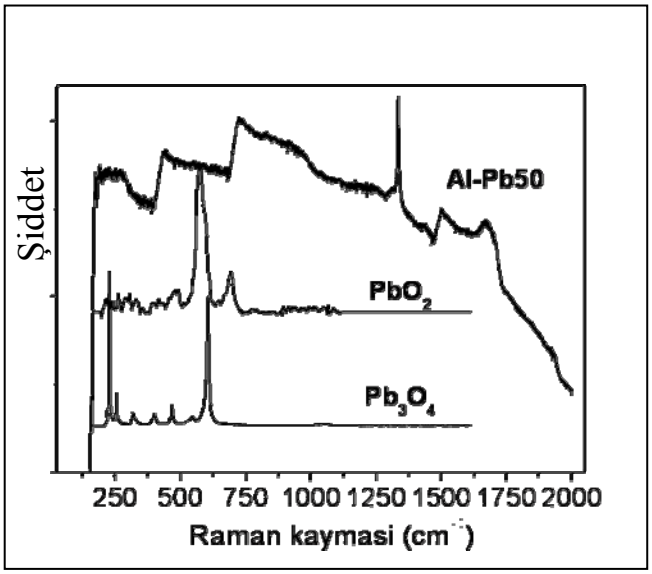
Şekil 8.27: Al-Pb50'nin atmosfere açık ortamda ısıl işleminin sonrasında yüzeyin ikincil elektron bileşim görüntüsü.

de, iki farklı orjinal kurşun oksit verisi eklenmiştir. Her iki data ile arasında bir benzerlik görülmemektedir. Al_2O_3'e ait Şekil 8.20'de görülen 162-293 cm^{-1} aralığı ve saf alüminyumda tanımlanamayan pike benzer 1335 cm^{-1} piki görülmektedir. Burada ayrıca tanımlanamayan bir diğer pik 1675 cm^{-1}'de alınmıştır. Yüzeyde saf alüminyuma benzer bir yapı olduğu düşünülmektedir.

8.4 Atmosfer Açık Ortamda Isıl İşlem Sonrası Aşınma Testlerinin Sonuçları

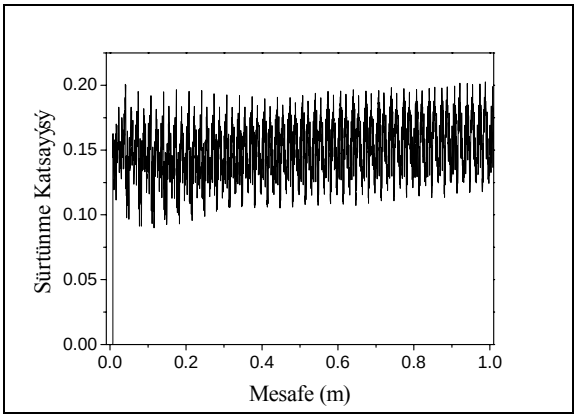
Bu kısımdaki deney sonuçları, önce vakumda (600 °C, 4 saat, $5{,}4x10^{-4}$) ısıl işleme tabi tutulup, sonra yüzeylerinin tekrar zımparalanmalarının ardından oksidatif ortamda ısıl işlem yapılan numunelere aittir. Deney koşulları, deney sistemi

optimizasyonunun ardından belirlenen parametrelerdir (M50 karşıt malzemesi, 1 m mesafe, 0,5 N yük, 1,5 mm/s hız). Bütün numunelerin bu koşullardaki deneylerinin ardından saf alüminyuma ve Al-Sn1000'e 50 m boyunca aşınma testi uygulanmıştır. Sonuçlar ikili sistem başlıkları altında ele alınacaktır.



Şekil 8.28: Kurşun oksit ve Al-Pb50 Raman spektrumlarının karşılaştırılması.

Genel olarak sürtünme ve aşınma davranışı, oksidasyon ve zenginleşme olayının derecesine göre değişmektedir. Deney sonunda ise aşınma ürünü oluşumu hemen hemen görülmemiştir.



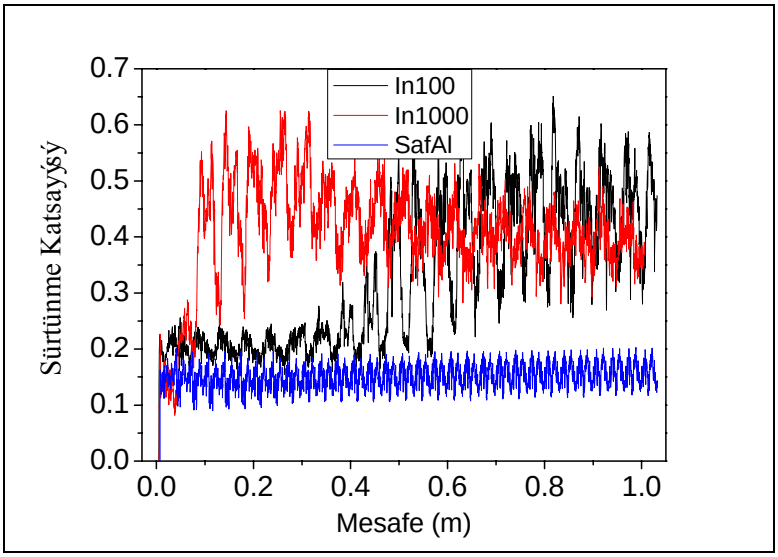
Şekil 8.29: Oksidatif ortamda ısıl işlem gören saf alüminyumun sürtünme katsayısı grafiği.

Saf alüminyumun sürtünme katsayısı 0,15 civarında kararlı duruma gelmektedir (Şekil 8.29). Bu grafik diğer numunelerin sürtünme katsayılarıyla karşılaştırıldığında, en düşük sürtünme katsayısının saf alüminyumda elde edildiği görülmüştür. Aşınma izinin derinliği ise oldulça azdır.

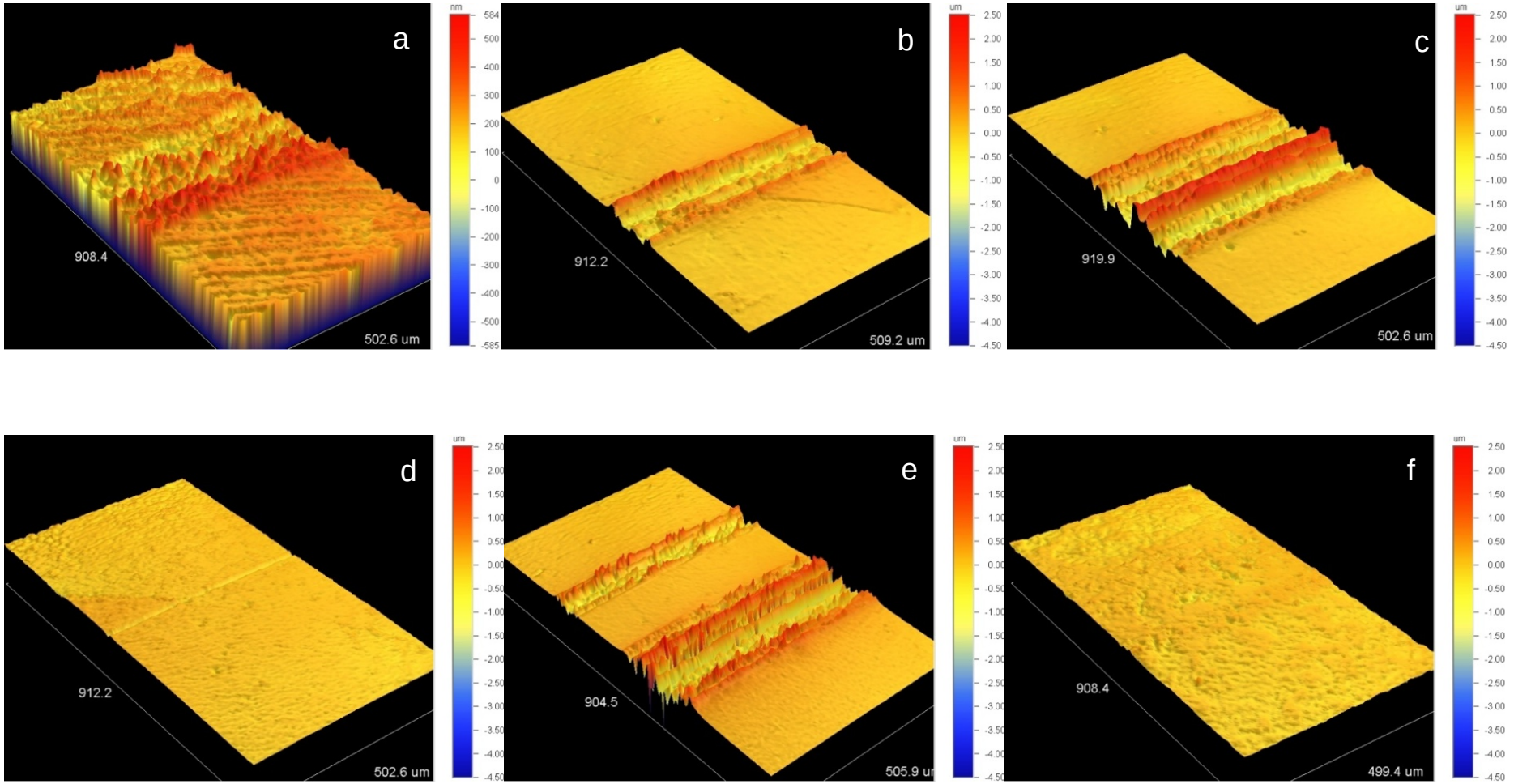
8.4.1 Al-In sistemi

Al-In100, Al-In1000 ve saf alüminyumun sürtünme katsayılarının değişimi, Şekil 8.30'da verilmiştir. Oksidatif ortamda ısıl işlem sonrası her iki numunenin tribolojik davranışı kötüdür. Sürtünme katsayısı, her iki numunede 0,4 civarı kararlı hale gelmektedir. Aşınma izi derinliği ise her iki numune için de, oldukça yüksektir (Şekil 8.31). Tablo 8.2'de aşınma izleri ve bu deneylerde farklı görülen aşınma izi genişliği, diğer numunelerle karşılaştırılarak verilmiştir. Aşınma izinin derinliği ve genişliği Al-In1000 için Al-In100'den daha geniş olduğu görülmektedir.

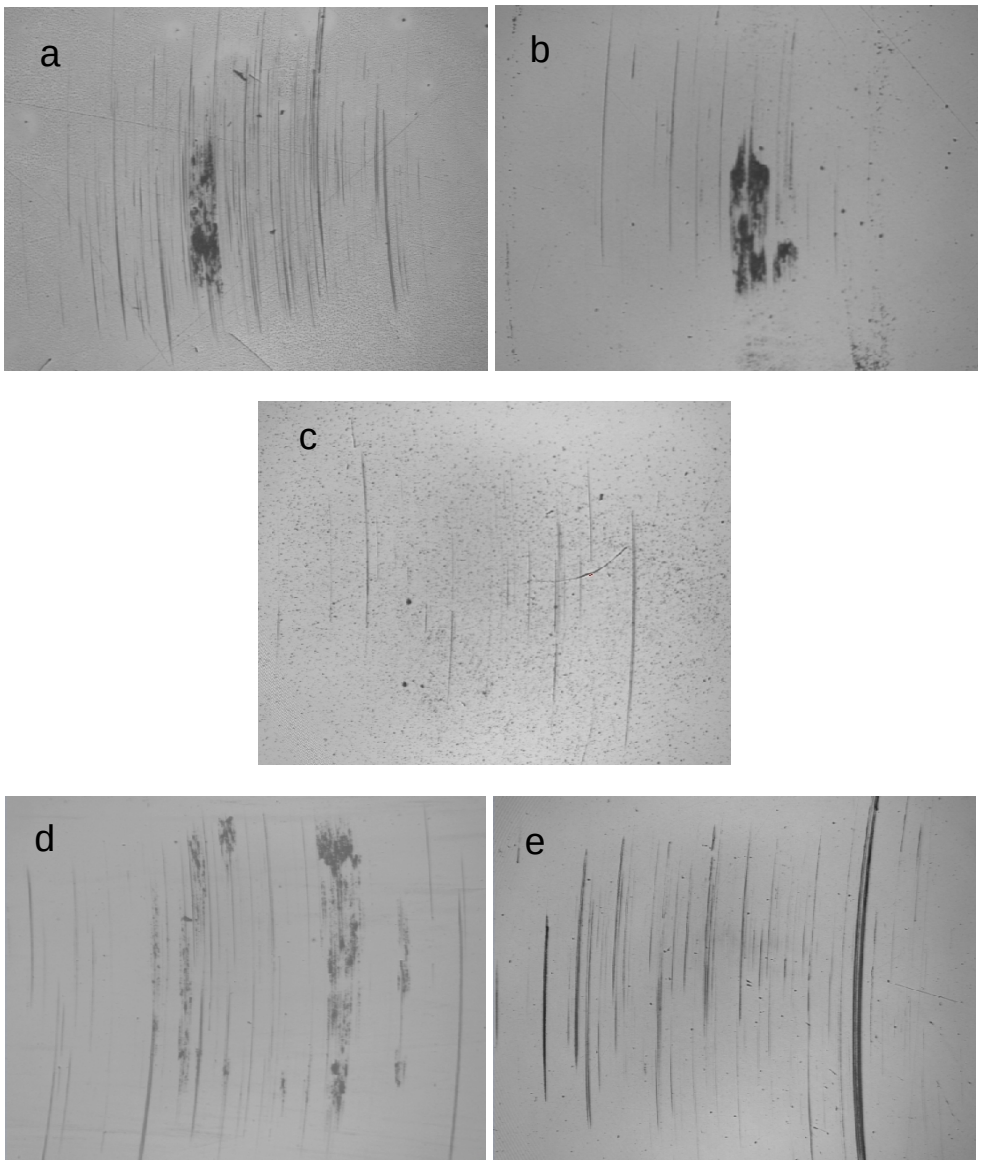
Al-In100'de sürtünme başta düşük, daha sonra yüksektir. Yüzeyinde In_2O_3 olmadığı ama oksit tabakasının en dışının çok ince Al_2O_3, oksit tabakasının içinin ise In_2O_3 Al_2O_3 olduğu tahmin edilmektedir. Aşınma deneyi saf alüminyumda olduğu gibi başlar. Dıştaki Al_2O_3 önce karşıt malzemeyi çizer ve sonrasında kendisi de aşınır. Alttan yumuşak oksit çıkar ve bu malzemenin pime sıvanmasıyla kendi kendine sürtünme gerçekleşir, sürtünme katsayısı artar. Al-In1000'de ise deney boyunca sadece bu yumuşak oksit ile karşıt malzeme kontak halindedir ve sürtünme katsayısı fazla değişmemektedir. Sürtünme katsayısı, numunelerin aşınma izlerinin üç boyutlu optik resimerinin bulunduğu Şekil 8.31, b ve c ile karşıt malzemenin aşınma izlerinin optik görünümünün bulunduğu Şekil 8.32, a ve b, bu karşılaştırmayı destekler niteliktedir.



Şekil 8.30: Al-In100, Al-In1000 ve saf alüminyumun sürtünme katsayılarının değişimi



Şekil 8.31: Oksidatif ortamda ısıl işlem görmüş numunelerin aşınma testi sonrası aşınma izlerinin üç boyutlu profili a) Saf Al, b) Al-In100, c) Al-In1000, d) Al-Pb50, e) Al-Sn100, f) Al-Sn1000.



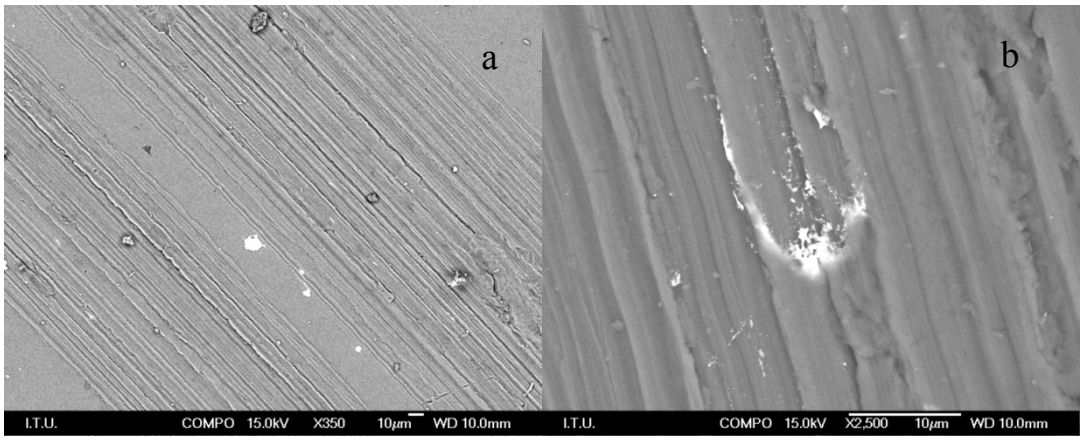
Şekil 8.32: Oksidatif ortamda ısıl işlem görmüş numunelerin aşınma testi sonrası karşıt malzemenin yüzeyinin optik görünümü a) Al-In100, b) Al-In1000, c) Al-Pb50, d) Al-Sn100, e) Al-Sn1000.

Tablo 8.2: Oksidatif ortamda ısıl işlem gören numunelerin aşınma testi sonrası aşınma izi

Numune	Aşınma derinliği (μm)	Aşınma genişliği (μm)	Pim yüzeyinin durumu
Al-In100	0,3	0,23	Birikinti+çizik
Al-In1000	0,7	0,36	Birikinti
Al-Sn100	0,4	0,53	Birikinti+çizik
Al-Sn1000	-	-	Derin çizik
Al-Pb50	0,15	0,065	Birikinti+çizik

Yüzeydeki aşınma izleri incelendiğinde, kayma sırasında önemli miktarda plastik deformasyon gerçekleştiği görülmüştür (Şekil 8.33). Yüzeyde bulunan parlak renkli indiyum partikülleriyle birlikte In_2O_3 varlığı da düşünülmektedir. In_2O_3 sertliği

oldukça düşük bir oksittir (Mohs skalasına göre 3-4 [76]). Aşınma testi sırasında kolaylıkla plastik deformasyona uğrayabilse de Şekil 8.33'deki metalik indiyum partikülleri kadar şekil değiştiremez ve aşınmaya katkıda bulunur.



Şekil 8.33: Oksidatif ortamda ısıl işlem görmüş Al-In1000 yüzeyinin aşınma testi sonrası aşınma izinin görünümü a) 350X büyütme b) 2500X büyütme.

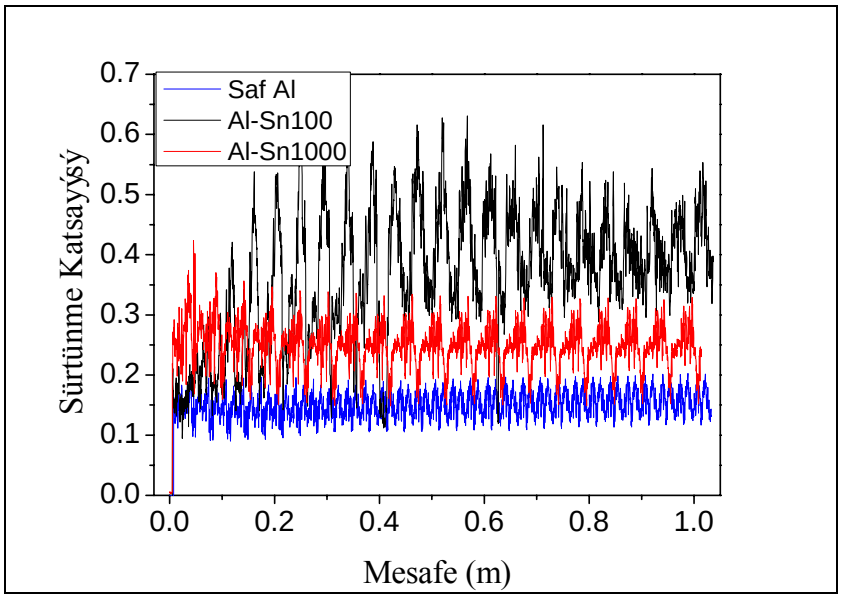
8.4.2 Al-Sn sistemi

Al-Sn100, Al-Sn1000 ve saf alüminyumun birbirleriyle karşılaştırılmış sürtünme katsayılarının değişimi Şekil 8.34'te görülmektedir. Aşınma izleri ise Şekil 8.31, e ve f'de verilmiştir.

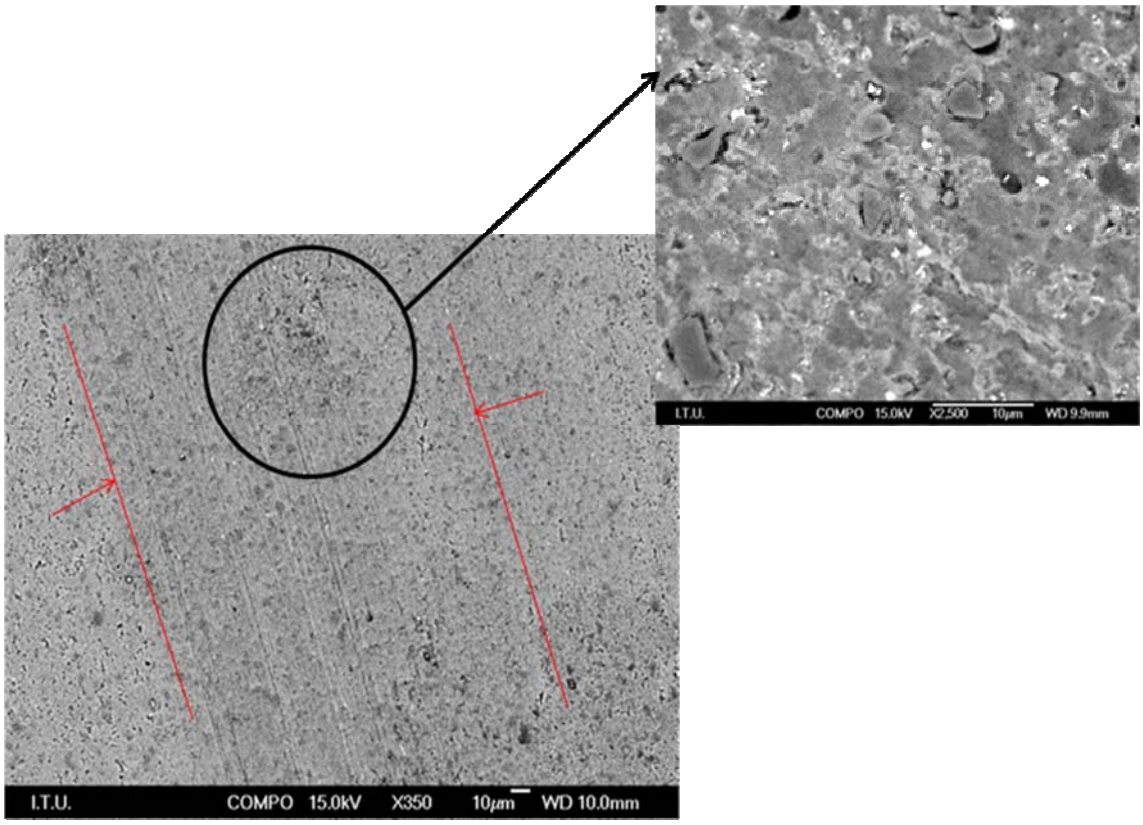
Al-Sn100'e ait sürtünme katsayısı, deneyin ilk kontak anında 0,1 m (2 çevrim), Al-Sn1000 gibi başlamış, sonrasında gittikçe artmıştır. 0,45 civarında yüksek bir değerde kararlı hal almaktadır. Buna paralel olarak, aşınma izinin derinliği ve genişliği oldukça yüksektir (Tablo 8.2). Aşınan malzeme ise karşıt yüzeye de taşınmıştır.

Al-Sn1000, yüzey karakterinden ötürü oldukça farklı bir davranış göstermiştir. Sürtünme katsayısı 0,25 civarında sabit kalmaktadır. Yüzeyde aşınma meydana gelmemiştir. Şekil 8.35'deki yüzey görüntülerinden ve aşınma izinin üç boyutlu profilinden, yüzeydeki yüksek pürüzlülükteki oksitin bir miktar düzleştiği görülmektedir. Bu pürüzlülüklerin arasına giren yağ, iki yüzeyin kontağını engellemiş, aşınma ve sürtünme düşmüştür.

Ancak Al-Sn1000'in yüzeyindeki bu oksit yapısı karşıt malzemenin yüzeyinde derin çiziklere neden olmuştur (Şekil 8.32.d).



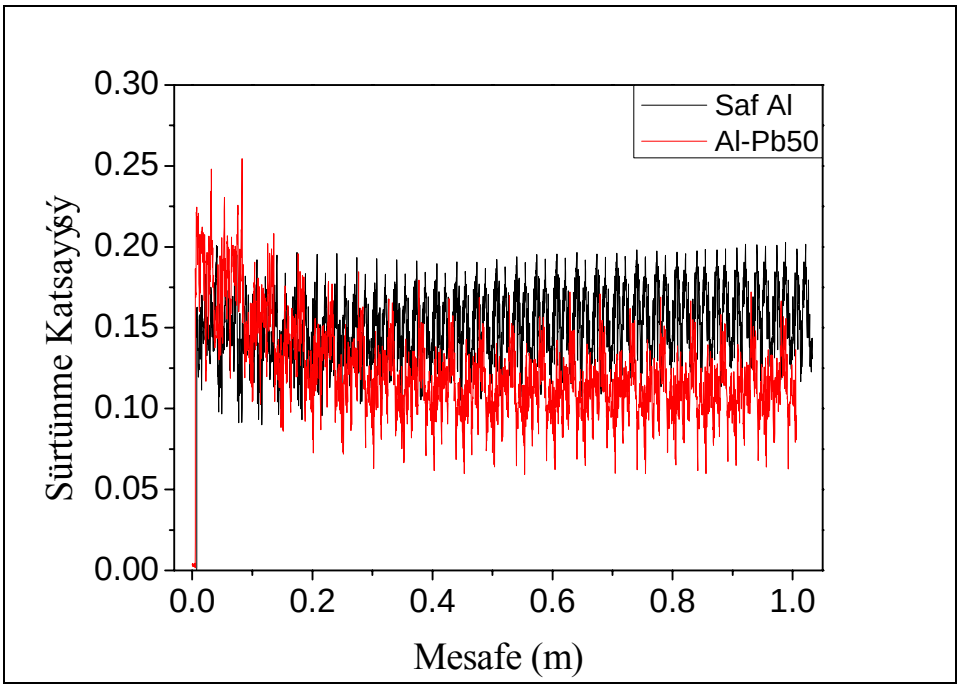
Şekil 8.34: Al-Sn100, Al-Sn1000 ve saf alüminyumun sürtünme katsayılarının değişimi.



Şekil 8.35: Oksidatif ortamda ısıl işlem görmüş Al-Sn1000 yüzeyinin aşınma testi sonrası aşınma izinin görünümü.

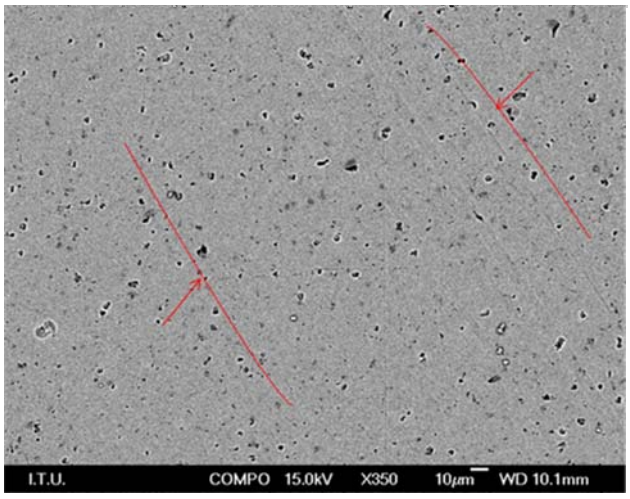
8.4.3 Al-Pb sistemi

Şekil 8.36'da görülen sürtünme katsayısı, Al-Pb50'nin beklenildiği gibi saf alüminyumun davranışına benzer özellik göstermiştir. Aşınma izinin genişliği ve derinliği oldukça azdır. Yüzeydeki oksit yapısı, sürekliliğini korumuş, deney kouşlları bu oksiti aşındırmaya yeterli olmamıştır. Ayrıca, aşındırılamayan oksit tabakası karşıt malzemeyi de çizmemiştir.



Şekil 8.36: Al-Pb50 ve saf alüminyumun sürtünme katsayılarının değişimi.

Şekil 8.37'deki yüzey görüntüsünde görülen çukurların, yağ kaynağı olarak davranması da bu davranışa katkıda bulunmuştur.

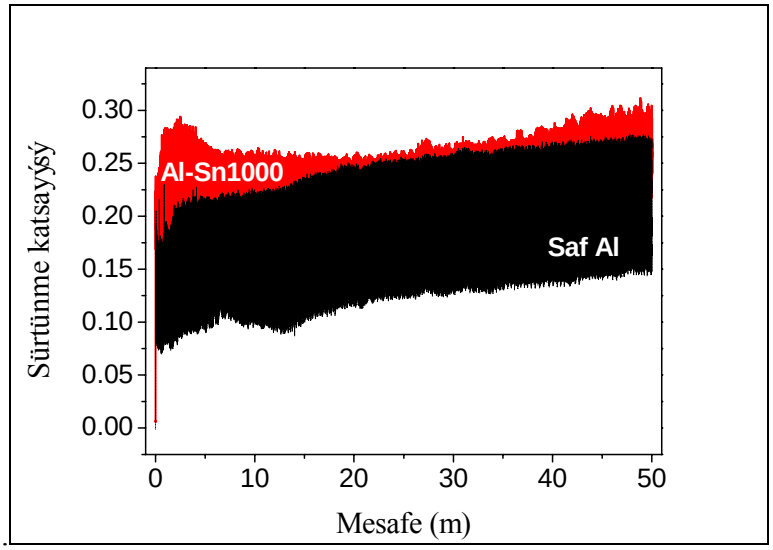


Şekil 8.37: Oksidatif ortamda ısıl işlem görmüş Al-Pb50 yüzeyinin aşınma testi sonrası aşınma izinin görünümü.

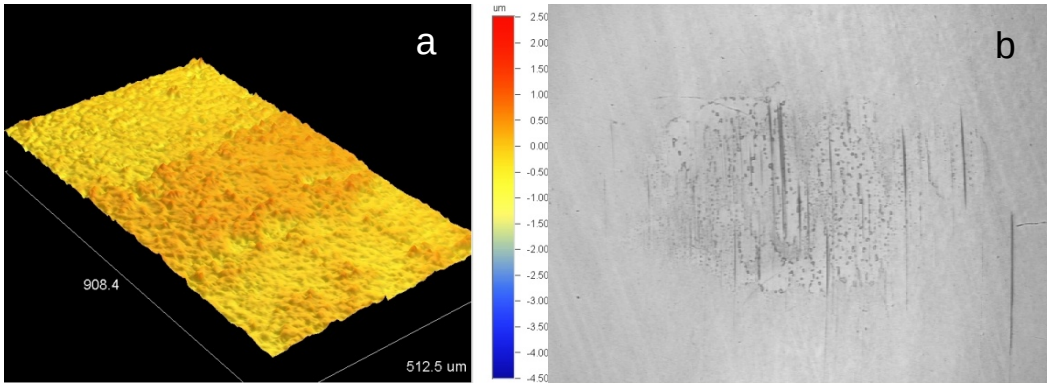
8.4.4 Saf Alüminyum ve Al-Sn1000 Numunelerinin Uzun Mesafede Yapılan Aşınma Testleri Sonuçları

Saf alüminyum ve Al-Sn1000 yüzeyinde, zenginleşme ve oksidasyon mekanizmalarının birlikte görülen etkisi sonucu oluşan kararlı oksit yapısı, 1 m mesafede yapılan deneylerde aşınma ve sürtünmeyi azaltıcı yönde etki göstermiştir. Bu etkinin aynı koşullarda (M50'ye karşı yağlı ortamda, 0,5 N yük, 0,15 cm/s hız) daha uzun mesafedeki değişimini test edebilmek için, 50 m süren deneyler gerçekleştirilmiştir.

Deney sonucunda sürtünme katsayıları (Şekil 8.38) ve aşınma miktarları (Şekil 8.39) birbirine yakın olduğu görülmüştür. Ancak, daha önceki deneylerde de görüldüğü gibi, saf alüminyumun karşıt yüzeyinde önemli bir aşınma görülmezken, Al-Sn1000'in karşıt yüzeyi oldukça aşınmıştır.



Şekil 8.38: Saf alüminyum ve Al-Sn1000'in 50 m mesafedeki deneyleri sırasındaki sürtünme katsayıları.



Şekil 8.39: Al-Sn1000'in karşıt malzemesinin a) üç boyutlu profili ve b) optik mikroskopta görünümü.

9. DENEY SONUÇLARININ İRDELENMESİ

9.1 Zenginleşme Mekanizması Üzerine Etkili Faktörler

Deneysel çalışmalar sonucunda, zenginleşmenin alüminyum içerisindeki iz elementinin özelliklerine ve ısıl işlem parametrelerine ne şekilde etkilendiği irdelenmiştir.

İz elementinin özelliklerinin zenginleşeyi etkilediği faktörler aşağıda detaylı olarak anlatılmıştır.

9.1.1 İz elementinin atom boyutu ve boşlukla bağlanma enerjisi

gerçekleştiği bir olay olarak görülebilir. İz elementinin alüminyum içerisindeki çözünürlüğünün sıcaklıkla değişimine bağlı olarak, sıvı faza geçtikten sonra matristen ayrılacak, malzeme içerisindeki boşluklara bağlanarak kafes içinde migrasyon hareketini yayınma katsayısına bağımlı olarak gerçekleştirecektir. Bu olay empüritenin boşlukla bağlanma enerjisine ve atom boyutuna bağlıdır.

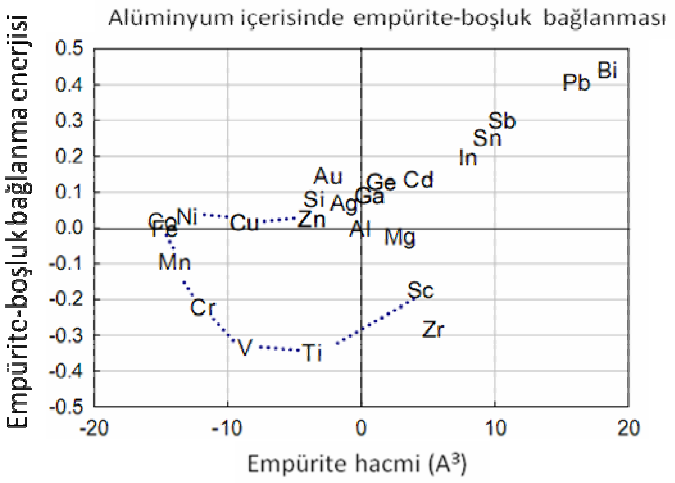
Deney sonuçlarında, kalay ve indiyumun zenginleşmesi gözlenebildiği için bunların mekanizması üzerine yorum yapılabilmektedir. Kurşun için zenginleşme sadece GD-OES analizi sonucu tespit edilmiştir ve daha önceki çalışmalardaki bulgular ışığında kurşunun zenginleşme mekanizması anlaşılmaya çalışılacaktır.

Kalay, indiyum alüminyumun içerisinde oldukça büyük atomlardır. Bunların birçok empüriteye göre boşlukla bağlanma enerjileri oldukça büyüktür. Fakat kurşun daha da büyük atom boyutuna sahiptir. Pb, Bi gibi büyük empüriteler yüksek gerilmeye yol açar ve sistemde istenmeyen seyreltik empürite enerjisine neden olur. Dolayısıyla bu atomlar alüminyum matrisi içinde boşluğa bağlanabilse de çözünürlüğü olmayan elementlerdir [60].

Wolverton [60], alüminyumun içerisindeki X empüritesinin hacim değişimi, saf alüminyumun içine tek bir empürite eklendiğindeki hacim değişimi şeklinde

hesaplanadığında, empüritenin hacmiyle, en yakın komşudaki (NN) boşluk-empürite bağlanma enerjisi hesaplanmıştır (Şekil 9.1).

Alüminyum matrisi içindeki geniş atomlar, etrafını çevreleyen Al atomlarında belirli bir gerilim yaratırlar. Empüritenin hemen bitişiğindeki boşluk, bu büyük empüritenin boşlukta rahatlamasını ve diğer Al atomundan uzaklaşmasını sağlar. En yakın konumdaki boşluk, gerilimin giderir, düşük enerjili empürite-boşluk çifti oluşturur ve boşlukla güçlü bir bağlanma sağlanır.



Şekil 9.1: Alüminyum içerisinde empürite-boşluk bağlanması [60]

9.1.2 Yayınma aktivasyon enerjisi ve yayınma katsayısı

Kalay ve indiyum, 5. Periyot elementleri olarak birçok benzer özellikleriyle birlikte (kristal yapısı, atom büyüklüğü, vs) zenginleşme mekanizması açısından benzerlik göstermesi beklenmektedir. İkisinin alüminyum içerisindeki aktivasyon enerjileri ve yayınma katsayılar Tablo 9.1'da verilmiştir.

Tablo 9.1: Kalay ve İndiyumun 400-600 °C arasında polikristalin alüminyum içerisindeki yayınma aktivasyon enerjisi ve yayınma katsayısı [77]

	Aktivasyon Enerjisi, kcal/mol	Yayınma Katsayısı, cm^2/s
Kalay	28.5	0.245
İndiyum	27.6	0.123

Tablo 9.1'daki değerler bu açıdan karşılaştırıldığında, aktivasyon enerjileri arasında önemli bir fark olmamakla birlikte, kalay çok daha hızlı hareket eder.

Al-Sn1000'deki kalay, Al-In1000'deki indiyumdan bu nedenlerle daha hızlı bir şekilde yüzeye çıkmalıdır. Ancak vakum ortamındaki ısıl işlem sonunda yapılan GD-

OES analizi, indiyumun daha yüksek bir konsantrasyonda olduğu sonucunu vermektedir. Bunun nedeni, yüzey özellikleri farkından kaynaklanan analiz hatasında aranabilir. Analiz sırasında kalay ve indiyumun sıçratma farklılıklarından dolayı doğru bir ölçüm yapılamamış olabilir. Ayrıca, kalay ve indiyumun yüzey ıslatma şekilleri farklı olduğu için, kalay bölgesel adacıklar halinde, indiyum tüm yüzeyde yayılmış haldedir. Analiz yapılan yüzey, adacıkların az olduğu bir alansa, kalay daha az konsantrasyona sahipmiş gibi görülebilir.

Kurşun ise yüzeyde değil, ince bir oksit filminin altında kalmaktadır. Sıcaklık arttıkça tanelerin kesiştiği üçlü kesişim noktalarından ve sınırlarda tane büyümesiyle birlikte serbest halde migrasyon hareketi gerçekleştirecek, "Oswalt ripening" [39, 61] olarak geçen olay sonucu kurşun taneleri büyüme yönünde hareket etmesi beklenir. Ancak bu çalışmada aşınma özellikleri incelendiği ve yüzeydeki konumu önem kazandığı için, oksit filminin altındaki durumu incelenmemiştir.

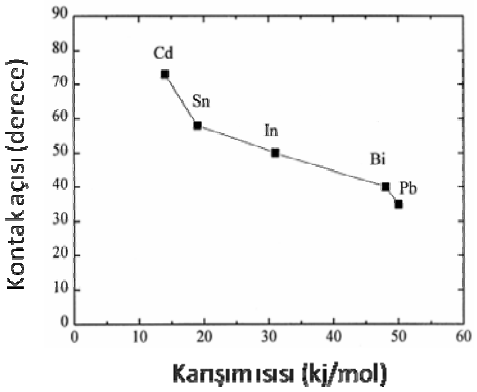
9.1.3 İz elemetinin ergime sıcaklığı

Isıl işlem öncesinde In, Sn ve Pb, alüminyum matrisinin içinde çok ufak boyutlardaki partiküller halinde dağılmıştır. Partikül boyutunun düşmesi, ergime noktasının tek başına saf haldeyken sahip olduğundan daha da düşer. Partikül boyutunun düşmesiyle ergime noktası düşüşü doğru orantılıdır [46, 78].

Sheng ve arkadaşlarının alüminyum içerisinde Sn, In, Pb empüriteleriyle yaptığı çalışmada, nanopartikül/matris arayüzey enerjisinin de ergime noktasının düşüşüne önemli bir rolü olduğu görülmüştür. Ergime, arayüzeyden başlar ve arayüzeylerde büyük miktarda hacim fazlalığı oluşur. Katılaşma ise yine bu arayüzeylerde başlar. Karışım ısısı arttıkça, sıvı partikülün matrisle kontak (ıslatma) açısı düşmektedir (Şekil 9.2). Böylece yüksek enerjili katı/matris arayüzeyinin enerjisi düşer. Nanopartikülün ergimesi, partikül ve matris arasındaki karışım enerjisine bu yüzden bağlıdır. Yüksek karışım ısısı, ayno boyuttaki partiküller için daha düşük ergime noktası anlamına gelir [78].

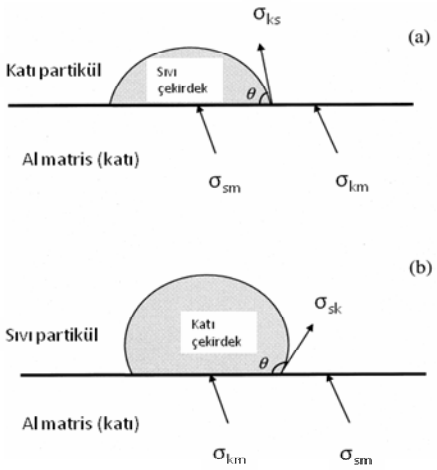
Şekil 9.2'de görüldüğü gibi alüminyum içinde kontak açısı Pb < In < Sn şeklindedir. Ergime noktası da bu doğrultuda düşecektir. Saf haldeki ergime noktaları göz önünde bulundurulduğunda, kurşunun ergime noktası diğer iki elemente yaklaşırken, indiyumun ergime noktası daha da düşer. Isıl işlem sırasında en önce sıvı hale geçen iniyumdur, dolayısıyla alüminyum matristen ayrılması ve yüzeye segrege olması için

daha çok vakti vardır. Al-In1000 ve Al-In100'in vakum ortamında en yüksek zenginleşme göstermesinin nedenlerinden biri olarak bu durum görülebilir.



Şekil 9.2: İkili sistemde partikül/matris arayüzey kontak açısıyla karışım ısısı değişimi [78]

Şekil 9.3.b'den anlaşıldığı üzere, ısıl işlem sonrasında partiküller katılaşırken, belli bir katı-sıvı faz açısı oluşacaktır. Bu kontak açıları düşünüldüğünde, kalay, katılaştıktan sonra kontak açısı en yüksek element olduğu görülür. Nitekim Al-Sn1000'de görülen adacık şeklindeki kalay taneleri ve Al-In1000'de tüm yüzeye yayılan küçük indiyum tanelerinin oluşumu, bu olayla açıklanabilir. Kurşunun bu açıdan yüzeye en fazla yayılan empürite olması beklenir.



Şekil 9.3: a) Ergime sırasında, b) Katılaşma sırasında partikül (sıvı(s)/katı(k))-matris(m) arayüzeyi [78].

9.1.4 İz elementinin alüminyum yüzeyini ıslatma özelliği

Vakum ortamında ısıl işlem yapılan Al-Sn1000 ve Al-In1000'de, kalay ve indiyum alüminyumun üzerindeki partiküllerinin şekilleri, radikal bir farklılık göstermiştir. Kalay taneleri yarı küreler şeklide yüzeyden pürüzlülükler halinde dışarı çıkmıştır.

Eisenmenger ve arkadaşlarının, alüminyum üzerine kalay ve kurşun kaplama çalışmalarının sonucunda [36], kalayın adacıklar halinde bulunduğu ve yüzeyi belli bir açıyla ıslattığı bulunmuştur. İndiyumun ise en önemli özelliklerinde biri, yüzeye yapışması, bulunduğu yüzeyi tamamen ıslatmasıdır. Aradaki bu farklılık, bu çalışmadaki vakumda ısıl işlemin ardından yapılan karakterizasyon sonuçlarında da görülmüş, kalay yüzeyde büyük partiküller şeklinde zenginleşirken, indiyum 100 nm altında küçük taneler halinde zenginleşmiştir.

Ancak bu durum, belli bir çekirdek boyutuna ulaşılmasını gerektirdiği için, konsantrasyonun etkisi önemlidir. Vakumda ısıl işlem görmüş Al-Sn1000'de, yüzeyi parlatılıp oksidatif ortamda ısıl işlem gördüğünde, yüzeyinde vakum ortamındakine göre daha küçük partiküllü kalaylar oluşmuştur.

9.1.5 İz elementinin konsantrasyonu

Deney sonuçlarında, düşük konsantrasyona sahip numunelerde yeterli zenginleşme görülememiştir. Yüzeydeki konsantrasyon, denge ve başlangıç konsantrasyonları arasında farkla orantılıdır. Düşük konsantrasyonlardaki numunelerde zenginleşme GD-OES analizleri sonucu gösterilmiştir; fakat zenginleşen tabaka ya oksit tabakasının içinde ya da altında kalmıştır. 100 ppm'lik numunelerde küçük boyutlardaki kalay ve indiyum, elektron mikroskobunda ancak yüksek büyütmelerde görülebilmiştir.

Yüzeydeki iz elementi konsantrasyonu, ıslatma özelliğini de etkiler. Kalayın adacıklar halinde birikmesi durumu sadece Al-Sn1000'de söz konusudur. İndiyumun tüm yüzeye küçük partiküller halinde yayılabilmesi de Al-In1000 için geçerlidir.

Kurşunun da yüzeyde zenginleşme belirgin bir şekilde görülememesinin nedeni bu yüzdendir.

Zenginleşmenin ısıl işlem parametrelerine bağlı olduğu faktörler ise aşağıdaki gibidir.

9.1.6 Isıl işlem sırasında yeniden kristallenme ve tane büyümesi

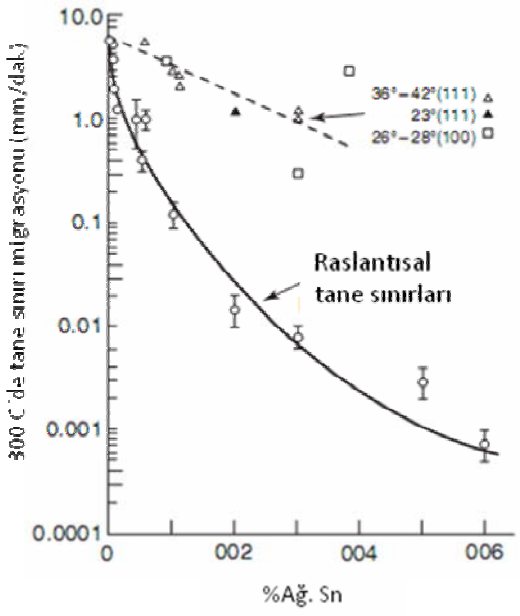
İz elementlerinin segregasyonuyla ilgili çalışmalar, bunların tane sınırları boyunca hareket ettiğini bildirmişlerdir [6, 13]. Ancak buradaki çalışmanın sonunda, iz elementleri sadece tane sınırları boyunca değil tüm yüzeyde görülmüştür. Bu olayın

zenginleşme üzerinde tane sınırı göçü ve tane büyümesiyle ilgisi olduğu düşünülmektedir.

Taneler, bilindiği üzere, ısıl işlem sırasında yeniden kristallenme oluşumuyla boyutlarında bir seri değişim meydana getirirler. İz elementlerinin tane sınırları boyunca hareket ettikleri kabul edilirse, ısıl işlemin başında empüriteler küçük tanelerin sınırlarını kullanacaktır. Isıl işlem devam ederken, taneler büyüdükçe tane sayısı azalır, dolayısıyla tanenin takip ettiği sınır da kısıtlanmış olur. Empürite hareket ederken, tane sınırı göçünun gerçekleşmesiyle empüritenin yolu tıkanır ve tane içerisinde kalır. Taneler en büyük boyutuna geldiğinde ise, artık empürite yolu tıkanmayacaktır ve aynı yolu takip ederek empüriteler yüzeye doğru hareket eder. Böylece yüzeyde büyük partiküller görülebilir. Yani, eğer empüriteler tane sınırları boyunca hareket ediyorsa yeniden kristallenme ve empürite hareketi birbirine paralel gider. Bununla birlikte Sævik ve arkadaşlarının [6] da kurşunu ısıl işlem sonrası oksit ve metal arayüzeyinde bulmaları ve kurşunun zenginleşmesi için yüksek sıcaklık gerekliliği olduğunu açıklamışlardır. Bunun nedeni muhtemelen, düşük sıcaklıkta yeniden kristallenme bir miktar gerçekleşirken yüksek sıcaklıkta tamamen gerçekleşmesidir.

Vakum ortamındaki ısıl işlemden sonra parlatılıp oksidatif ortamda ısıl işlem gören numunelerde bu etki kısmen doğrulanmıştır. Numunelerin vakum ortamındaki ısıl işlem sonunda taneleri iyice büyümüştür ve ardından 300 °C'de oksidatif ortamda yapılan ısıl işlem sırasında taneler fazla büyümeyecek, aynı tane sınırından empürite hareketi devam edecektir. Çalışma sonrasında Al-In1000'de yüzeyde belirli doğrultuda büyük indiyum partikülleri görülmüştür. Vakum ortamında olduğu gibi küçük indiyum partiküllerine ise rastlanmamıştır (Şekil 8.22). Ancak Al-Sn1000'in yüzeyinde oksit oluşumu, böyle bir gözlemi engellemiştir. Oksit tabakasının üzerinde küçük kalay taneleri bulunmuştur (Şekil 8.25.b).

Tane sınırı hareketiyle empürite varlığı arasındaki ilişki, tane büyümesinin engellenip engellenmemesi açısından incelenmiştir. Cahn tarafından yapılmış, klasik bir teori olarak görülen çalışmasında, tek düzlemli bir tane sınırı ele alınmış, bunun empürite atomlarından oluşan bir ideal gaz ortamından dik yönde geçtiği kabul edilen bir sistem incelenmiştir. Empürite atomlarının hareketin yönüne paralel hareket etmesine izin verileceği durumda, tane sınırı tarafından içeri alınacağını ya da tane sınırından atılacağını bildirmiştir [81].



Şekil 9.4: Alüminyum içerisindeki kalayın tane sınırı büyümesine etkisi [44].

Burada görüldüğü gibi (Şekil 9.4), yönlenmemiş tanelerde empürite tane sınırı büyümesini önemli ölçüde etkilerken, alüminyum için (111) ve (100) düzlemlerinde belirli açılarla yönlenmiş tanelerde çok etkili olmamaktadır. Bu çalışmadaki ısıl işlem sonucunda taneler, gözle görülecek şekilde birkaç milimetreye kadar büyümüştür.

Ancak, tane sınırı göçünün empürite hareketine etkisi açısından incelenen bir çalışmaya rastlanmamıştır. Lin ve arkadaşları, ısıl işlem öncesi alüminyumun içerisindeki kurşunun tercihli olarak hadde yönünde biriktiğini bildirmişlerdir [8]. Bu çalışmada da, ısıl işlem öncesi numuneler soğuk haddeden geçmiştir. Bu durum, hadde yönünde uzayan tanelerde empüritelerin deformasyon bantlarında yer almaları şeklinde açıklanabilir. Taneler deformasyon sonrası yüksek enerjili oldukları için, tane büyümesi önemli oranda olacaktır. Dolayısıyla empüritelerin buralardan tane sınırlarıyla birlikte taşınması da etkili olabilir.

9.1.7 Isıl işlem ortamı, basıncı ve sıcaklığı

Oksidatif ortamda yapılan ısıl işlem sonucu, oksijenin varlığı zenginleşmeyi önemli derecede etkilemektedir. Oksijen, yayınma ve ıslatmayı inhibite eden bir faktördür ve kalayın alüminyumun yüzeyini ıslatmasını önlemesi de oksidatif ortamda zenginleşmenin az olmasının nedenidir. Bu durum, oksitlenen alüminyumun üzerine kalay kaplama çalışması yapan Eisenmenger'in çalışmasında görülüp bu şekilde açıklanmıştır [55].

Vakum ortamında ise, 600 °C'de yapılan ısıl işlem sonucu, empüritelerin buhar basınçları oldukça yükseldiği için, buharlaşma noktaları artmıştır. Bu nedenle yüzeye zenginleşen metallerin buharlaşmasının artmış olabieceği düşünülmüştür. Tablo 9.2'de verilen basınç değerlerinde In, Sn ve Pb'nin buharlaşma sıcaklıkları verilmiştir. Çalışılan vakum ortamının basıncı 10^{-6} Torr civarında olduğuna göre, kalay buharlaşmamış, indiyum muhtemelen bir miktar buharlaşmış, kurşun ise kesin buharlaşmıştır.

Tablo 9.2: In, Pn ve Sn için yüksek vakumda buharlaşma noktaları [80]

	Buharlaşma Sıcaklığı	
	10^{-8} Torr	10^{-4} Torr
In	487 °C	742 °C
Pb	342 °C	497 °C
Sn	682 °C	997

Al-Pb50'deki büyük boşlukların ve kurşunun yüzeyde görülememesinin en önemli nedenlerinden biri budur. Ayrıca Al-In100 ve Al-In1000'de de bu çukurcuklar oldukça fazladır. Aynı çukurla Al-Sn1000'de görülmemiştir. Fakat Al-Sn100'de neden görüldüğü tam olarak anlaşılamamıştır.

9.1.8 Isıl işlem süresi

Sævik ve arkadaşlarının çalışmasında [6], metal-oksit arayüzeyi belli bir konsantrasyon doygunluğuna ulaşana kadar kurşun aldığı, süre uzadıkça metalik olarak birikmeye devam ettiğini bildirmişlerdir. Bu çalışmada kurşunun bir saatlik ısıl işlemde, dört saatlik ısıl işleme göre daha fazla zenginleşmesi süre etkisiyle değil mevcut sıcaklık ve ortamla ilgilidir. Dolayısıyla süre tek başına bir parametre değildir.

9.1.9 Isıl işlem sonrası soğutma şekli

Literatürde ısıl işlem sonrasında segrege olan metallerin, sıcaklığın düşmesiyle geri çözünmesini veya yeni segregasyonların oluşmasını önlemek amacıyla numuneler suda soğutulmuştur [5-7, 12, 13]. Ancak bu işlem yüzeyde oksit ve hidroksit benzeri yapıların oluşmasına neden olmaktadır.

Bu çalışmada, vakum ortamında yapılan ısıl işlem sonunda numuneler fırın içinde soğutulmuştur. Numunelerin yüzeylerinde oksit veya hidroksik oluşumu önlenmiştir. Ancak, buharlaşma olması beklenmemesine rağmen boşluk oluşmasının nedeninin

yavaş soğutma nedeniyle yüzeyde biriken kalayın geri gitmesi ve geride boşluk bırakması olarak düşünülse de, benzer boşluklar oksidatif ortamdaki ısıl işlem sonrasında suda soğutunca da görülmüştür.

Ayrıca, oksidatif ortamda ısıl işlem sonrasında görülen Al-Sn1000'in yüzeyindeki kalay oksit, ısıl işlem sırasında da oluşabilmekle birlikte suda soğutma sonucu da oluşmuş olabileceği düşünülmektedir.

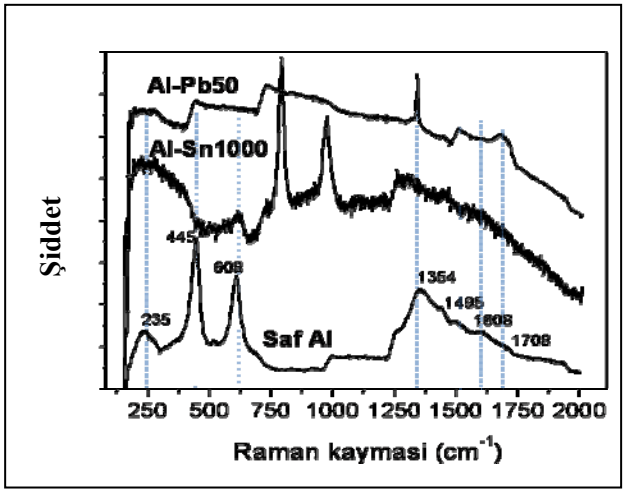
9.2 Oksidasidatif Ortamda Zenginleşme

Yüzeyde alüminyum ile birlikte iz elementinin de oksidasyonunun gerçekleşesi durumunun incelenmesi gerekmektedir. Çünkü Şekil 8.26'da görüldüğü gibi, Al-Sn1000'in Raman spektrumu saf alüminyumdan farklıdır, dolayısıyla oksit karakterleri de değişmektedir. Al-Pb50 ise saf alüminyuma benzer bir yapı göstermektedir. Dolayısyla bu malzemelerde zenginleşme özellikleri GD-OES analizi sonucundan doğru farklı olduğu bilinmektedir. Oksit karakterleri de zenginleşme etkisiyle değişmektedir.

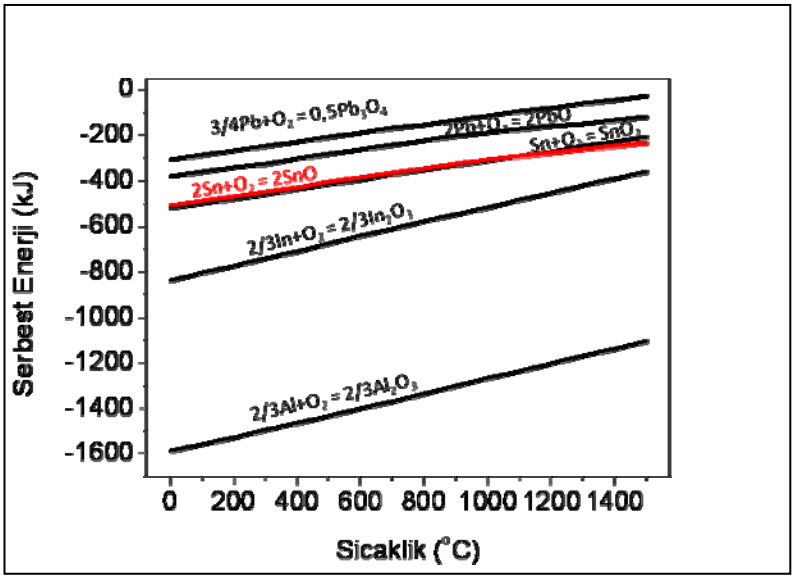
Raman analizleri alfa-Al_2O_3 (corundum), tetragonal SnO_2, kübik In_2O_3 ile karşılaştırılmıştır. Piklerin tam karşılıkları bulunamamış, orjinal verilere en yakın pikler tespit edilmiştir. Farklılıkların oluşum nedeni, iki farklı yapıdan alınan sinyallerin birbirinin spektrumunu etkilemesi olduğu gibi aynı zamanda SnO_2 ve In_2O_3 için yüzeyde bulunduğu halin tane boyutunun nanometre mertebelerinde olmasıdır. Bununla birlikte ısıl işlem sıcaklığına çıkıldığında, kararlı oksit yapılarından farklı yapıda oksit oluşması da göz ardı edilmemelidir.

Bunun için zenginleşme sırasında indiyum, kalay ve kurşunun zenginleşmesi sırasında farklılık göstermelerinin nedenleri araştırılmalıdır.

Oksidatif ortam vakum ortamından durum farklıdır. Ortamda oksijenin varlığı, bu etkilerin doğrudan etkisini değiştirmektedir ve değerlendirirken oksidasyon durumu göz önüne alınmak zorundadır. Bunun için, oksidasyon reaksiyonlarının serbest enerjileri ve oluşma ihtimali olan oksitlerin birbirleri içindeki çözünürlükleri önem kazanmaktadır. Şekil 9.6'deki reaksiyonlara göre, alüminyumdan sonra en aktif metal indiyumdur.



Şekil 9.5: Saf Al, Al-Sn1000 ve Al-Pb50'nin Raman spektrumlarının birbiriyle karşılaştırılması



Şekil 9.6: Ellingham Diyagramında Sn, In ve Pb oksidasyon reaksiyonları

Isıl işlem sonucu GD-OES analizlerinde oksit tabakalarının olduğu görülmüştür. Bu oksit tabakasının sadece alüminyum oksitten oluştuğu yanlış olur, çünkü oksijen indiyumun ve kalayın bulunduğu yere kadar girebilmiştir. Alüminyumun oksijene afinitesi daha yüksek olsa da (Şekil 9.6), oksijenin nufüz edebildiği yerlerde alüminyum oksitlendikten sonra indiyumun ve kalayın da oksitlenmesine yetecek kadar oksijen gaz basıncı ortamda mevcuttur. Bu nedenle alüminyum oksitin yanında başka oksitlerin Raman piklerinin görülebilmesi mümkün olmuştur.

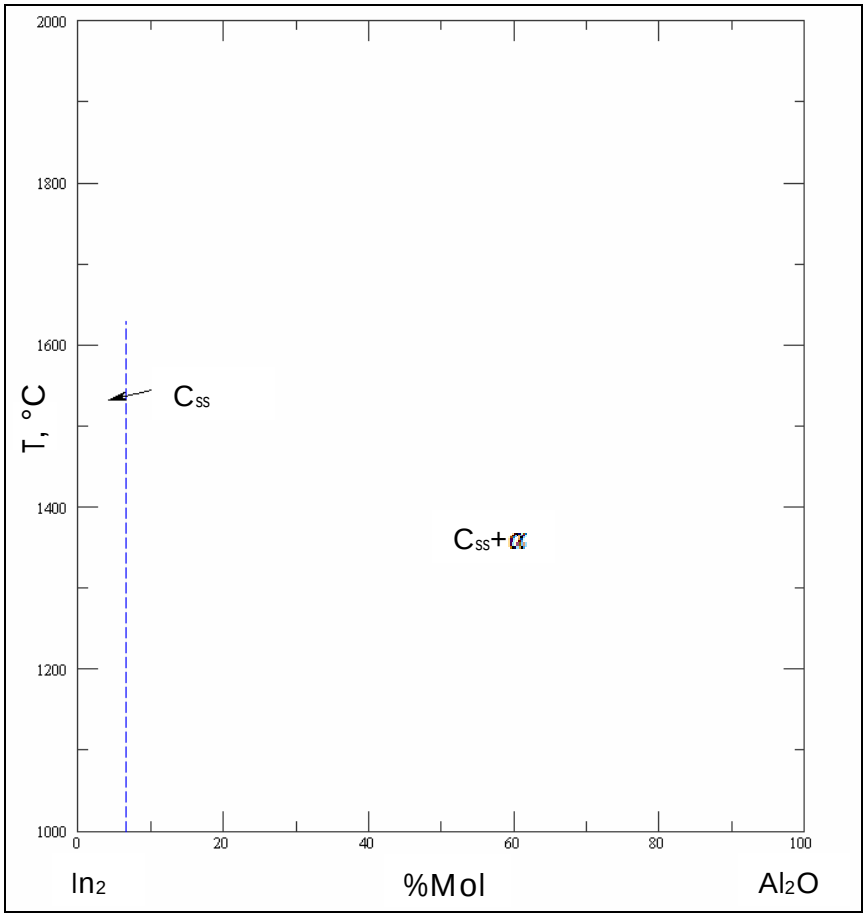
Al-In1000'in yüzeyinin Raman analizi sonucu, indiyum oksite ait pikler zor seçilmekte, alüminyum oksit daha baskın görünmektedir. Alüminyum oksitin daha aktif olmasından dolayı bunun böyle olduğu düşünülebilir. Ancak, Al-Sn1000'den

alınan spektrumda SnO_2'nin daha belirgin görünmesi bu iddiayı çürütür. Kalay oksitlenebiliyorsa, oksidasyon serbest enerjisi daha negatif olduğundan indiyum kalaydan daha önce oksitlenmelidir. Dolayısıyla, neden indiyumun oksitlenmemesi veya az oksitlenmesi değildir. O halde, aradaki bu farklılığın oksit karakterlerinde aranması gerekmektedir. Kalay ve indiyumun her ikisi de alüminyum matrisi içindedir ve aynı konsantrasyona sahip numuneler ele alınmıştır. Bunlar, aynı sistem içerisinde benzer mekanizmayla yayınma hareketini gerçekleştirir. Farklılık yaratan durumlardan biri yayınma hızlarının farkıdır:

Vakum ortamındaki ısıl işlemde önemli olmayan bu farklılık, oksidatif ortamda önem kazanır. Al-Sn1000'deki kalay, indiyumdan daha hızlı bir şekilde yüzeye çıkar. Kalay yüzeye oldukça yakın bir bölgede birikirken, bu arada sadece alüminyum oksitlenir (Şekil 9.6) ve oksijen basıncı yeterli olduğu için alüminyumdan sonra yüzeydeki kalay da oksitlenir. Bu durumda yüzeyde hem Al_20_3 hem de SnO_2 görülür. GD-OES analizinde ise Al-In1000'deki indiyum, kalay kadar olmasa da çok az bir miktarı yüzeye yakındır. Ancak en yüksek indiyum şiddeti alınan bölge (7 nm) kalaya göre (2 nm) daha derindedir. Oksijen profili boyunca indiyuma da rastlandığına göre, alüminyum oksitlendikten sonra indiyumun da oksitlenebileceği mümkündür. Ancak indiyum oksit oluşumu en dış yüzeyde değil, alüminyum oksitle birlikte, malzemenin yüzeyden daha içerilerindedir. In_2O_3 elektronik sanayiinde metallerin yayınmasını engellemek üzere bariyer tabakası olarak kullanılmaktadır. Öyleyse, ısıl işlem sırasında indiyum yüzeye difüze ederken oksijenle ilk temasından itibaren oksitlenmeye başladıysa, daha fazla indiyumun yüzeye çıkmasına izin vermez. Bu tabakanın altında metalik indiyum zenginleşebilir, ama yüzeye yakın yerde oksit tabakasının içinde In_2O_3 ve Al_2O_3 birlikte bulunacaktır. Dolayısıyla yüzeyde indiyum oksit bulunması da engellenecektir.

Oksit karakterini değiştirecek bir diğer durum ise oksit sistemlerinin birbirleri içerisinde çözünürlüğüdür. İndiyum oksit ile alüminyum oksit ikili sisteminin faz diyagramına bakıldığında, bu iki oksitin birbiri içinde çözünürlüğünün bulunduğu ve farklı bir oksit oluşturduğu da görülmektedir. Kalay oksit ile alüminyum oksitin birbiri içinde çözünürlüğü yoktur (Şekil 9.8), böylece iki faz birbirinden ayrışır. Farklı bir oksit oluşmaz, iki sert oksik yüzeyde birlikte bulunur. Alüminyum oksit kalay oksitin yüzeyde bulunmasına engel olmaz. Ancak indiyum oksitin tek başına yüzeyde olması engellenir.

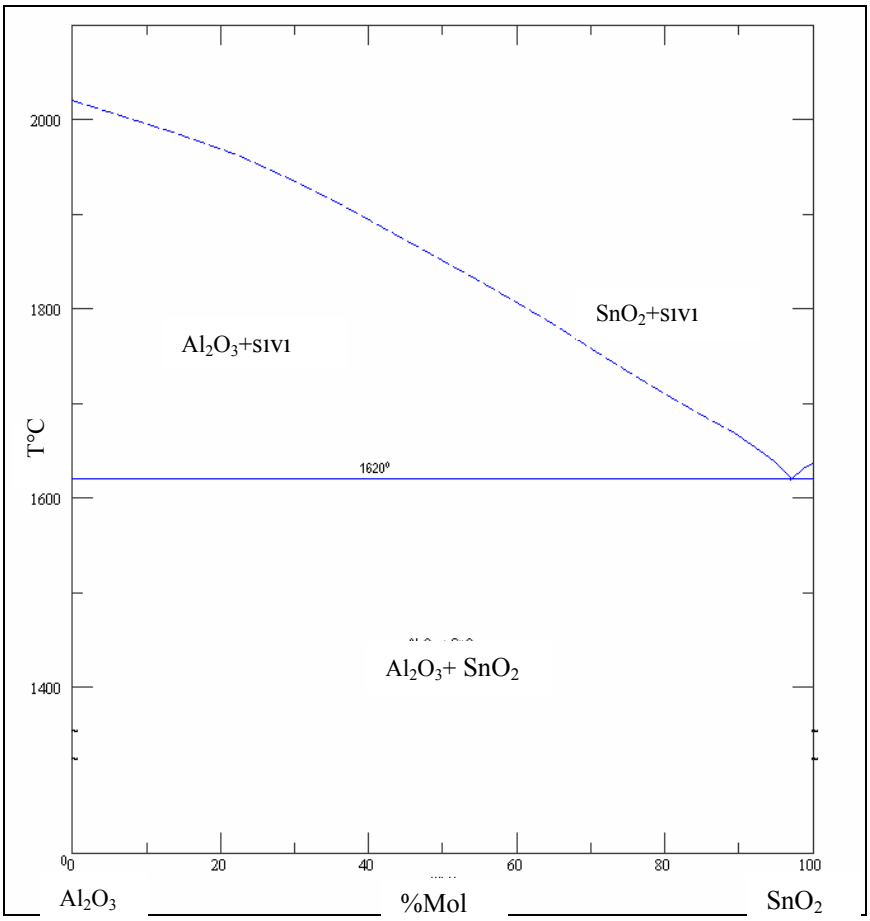
İndiyumun varlığı, oksidasyonun saf alüminyumdaki kadar çok olmasını engeller görünmektedir. Ancak, indiyum oksitlense de alüminyum oksitin altında veya içinde kalır, yüzeye çıkma şansı kalmamıştır.



Şekil 9.7: In_2O_3 -Al_2O_3 ikili faz diyagramı [37].

Bu diyagramda (Şekil 9.7), C_{ss} olarak gösterilen yapı, C-tipi lantanit yapısıdır. Bu yapının bünyesinde Al_2O_3 çözünebilir, ve bir kübik katı çözelti meydana getirir (Cubic Solid Solution (Css)). Bu çözünürlük ise belli bir sınır değerine kadar mümkündür, sınır değer ise %8'dir. Ancak bu diyagrama göre Al_2O_3 içerisinde In_2O_3 çözünürlüğü yoktur, olsa da belirlenemeyecek kadar düşüktür. Eğer oksidatif ortamda ısıl işlem sonucu In_2O_3 içerisinde sınır değerde Al_2O_3 çözünmüşse, mevcut yapı Al-In1000'in yüzeyindeki oksit karakterini değiştirmiş ve Al_2O_3 ile birlikte bu yapı da oluşmuş olabilmektedir. Sınır değerinin üzerinde ise In_2O_3 ve Al_2O_3 diğer fazlar olarak ortaya çıkmıştır. Bu yüzden Raman spektrumu tam olarak In_2O_3 ile örtüşmese de biraz kaymıştır.

Al-Sn100'de kalay yüzeye Al-In100'den daha yakındır, ancak konsantrasyonu düşük olmasının da etkisiyle Al-Sn1000'deki kadar yüzeye yaklaşamaz.



Şekil 9.8: Al_2O_3-SnO_2 ikili faz diyagramı [37].

Kurşun, yüzey merkezli kübik yapıda ve daha büyük atomlara sahip olmasıyla kalay ve indiyumdan farklılık göstermektedir. Yayınma hızı, bu nedenle, Sn ve In'den düşük olmaktadır. Ayrıca, kullanılan numunenin kurşun konsantrasyonunun da düşük tutulmuştur ve zenginleşme de buna göre olacaktır.

Kurşunun zenginleştiğini GD-OES analizi dışında gösterebilen bir analiz sonucu olamamıştır. Kurşunla ilgili yorumlar, bu sonuçlardan yararlanılarak yapılmak durumundadır. Kurşun oksit tabakasının içine dahi ulaşamamakta, oksit tabaksının altında veya bir ara yüzeyde kalmaktadır. Gundersan ve Sævik'in bulguları, kurşunun en zengin olduğu bölgenin oksit ile alüminyum arasındaki bir ara yüzey olduğu yönündedir [6, 12]. Tsubakino [11] ise yaptığı geçirimli elektron mikroskobu çalışmalarında arayüzeyde kurşuna hiç rastlanmadığı, oksit tabakasının tamamen altında kaldığını bildirmektedir.

Oksijen profilinin bittiği yerde Pb profili başladığına göre, kurşunun malzeme içinde oksitlenmeden kaldığı söylenebilir. Dolayısıyla yüzeyde saf alüminyumda olduğuna

yakın alüminyum oksit oluşması beklenebilir. Raman analizi de bu durumu destekler niteliktedir.

9.3 Tribolojik Özellikler

9.3.1 Vakumda ısıl işlem sonucu tribolojik davranış

Optimizasyon deneyleri sırasında yüksek yük ve hızda yapılan deneyler sonrasında bütün numunelerde sürtünme katsayısı 0,3 civarında bulunmuştur. Bu değer literatürde, vakum ortamında aşındırılan saf alüminyuma aittir. Demek ki optimizasyon deneylerinde saf alüminyumun aşınma davranışından farklı bir durum gözlenememiştir.

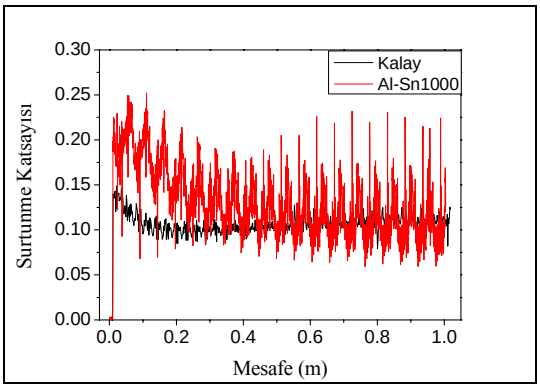
Vakum ortamında ısıl işlem sonucu, optimize edilen koşullarda yapılan deneylerde, yüzeyde zenginleşme tribolojik özellikleri doğrudan etkilemiştir. Saf alüminyumda aşınmayın deneyinin ortalarında başlayan aşınma ile birlikte sürtünme katsayısı da artar. Yüzeyin dışına çıkabilen indiyum ve kalay test sırasında doğrudan rol oynar. Yüzeyin dışında yükseltiler oluşturan kalay plastik deformasyona uğrayarak yüzeye yayılır, yüzeyin içine gömülü olan indiyum ise açıkta kalan kısmıyla saf alüminyuma alternatif yüzey oluşturur ve karşıt malzemeyle kontak sırasında etkindir. Deney 50 kat daha uzun sürdüğünde benzer etki devam edebilmektedir.

En düşük sürtünme katsayısı indiyumlu alaşımlarında gözlenmiştir. Bunun nedeni en yumuşak malzemenin indiyum olmasıdır. Ayrıca nanopartiküller halinde bulunan indiyum, yüzeyde pürüzlülük yaratmaz, mevcut yüzeyde yumuşak noktalar oluşturur. Boyutun küçülmesiyle ergime noktasının düşmesi burada da önem kazanır, ki ergime noktası düştüğü için aşınma sırasında sürtünmede daha da kolay yumuşar.

İndiyum, metalik film olarak çelik üzerine kaplandığında kuru ve yağlı ortamda benzer etkiyi göstermiştir [24]. İyi bir koruyucu metalik film olarak indiyumun varlığının ekstradan yağ kullanmadan da aşınmayı önleyebilmesi beklenebilir. Ancak, yüzeye zenginleşen indiyum tek başına bir film olarak davranamaz. Öncelikle sürekli bir film değildir, alüminyumla birlikte yüzey karakteristiğini belirler. Bu nedenle, indiyum inert olsa da alüminyum oksitlenecek ve abrazif aşınma gerçekleşecektir. İkinci olarak, indiyum tamamen film halinde olabilse bile, indiyumun altındaki alüminyum basma kuvvetine ve kesme gerilimine asla çelik

kadar dayanamayacaktır. Dolayısıyla yüzey davranışı tek başına indiyumun özelliği olarak değil, alüminyumun üzerindeki indiyum olarak irdelenmelidir.

Kalaylı alaşımın sürtünme katsayısı 0,1 civarındadır. Numune yüzeyi, zenginleşme nedeni tamamı kalay filmi gibi davranır. Kalay kaplı teneke için Al-Sn1000 ile aynı koşullarda aşınma deneyi yapılmış, sürtünme davranışının çok benzediği görülmüştür (Şekil 9.9). Al-Sn1000'in başlangıçta yüksek olması, yüzeyindeki kalayın yüksek topografilere sahip olması ve düzleşene kadar geçen sürede yüksek sürtünme vermesinden kaynaklanır. Sonrasında kalay taneleri yüzeye yayılır ve kararlı bir sürtünme davranışı gösterir.



Şekil 9.9: Kalay kaplı teneke ve Al-Sn1000'in aynı koşullarda aşınma testi sonucu sürtünme katsayısı değişimi

9.3.2 Oksidatif ortamda ısıl işlem sonucu tribolojik davranış

Malzemelerin yüzeylerinde oksidasyon söz konusu olunca, aşınma mekanizmaları da oksit karakteriyle oldukça farklılaşmaktadır. Mevcut parametrelerle yapılan aşınma deneylerin sonunda, kararlı ve sert bir yapıda oksit oluşumu aşınmaya olumlu katkı sağlamıştır. Bu yapılarda, sürtünme ve aşınma düşmüş, numune yüzeyinde aşınma ürünü miktarı yok denebilecek kadar az olmuştur.

Bilindiği üzere, alüminyum oldukça yumuşak ve oksijene afinitesi yüksek bir metaldir. Aşınma testleri sırasında da bu özellikleri oldukça baskındır. Bu deneylerde, deney sırasındaki oksidasyon yağ kullanılarak önlenmiştir. Ancak alüminyum tek başına ve metalik olduğu sürece, plastik deformasyonu kaçınılmazdır.

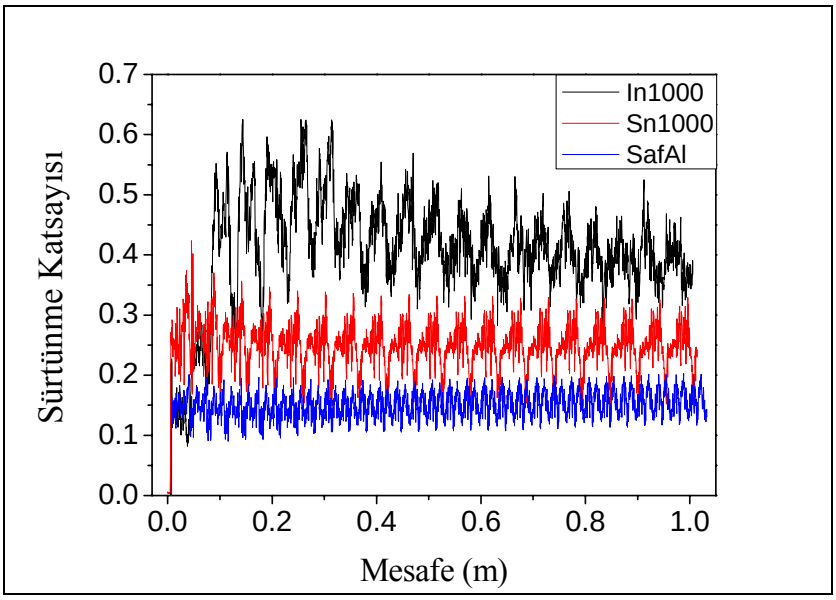
Saf alüminyum, karakterizasyon bölümünde görüldüğü gibi, önemli derecede oksitlenmiştir. Oksit, metal-metal kontağını önlemiş, yumuşak metalin deformasyonunu önlemiştir. Düşük yük, düşük hız ve yağlı ortamda yapılan

deneylerde, oksit tabakasının kırılmamış, oksit yüzeyde aşındırıcı değil bilhassa koruyucu bir rol oynamıştır.

Benzer özellik gösteren Al-Pb50'nin GD-OES analizi sonucu kurşunun yüzeyde yeterince zenginleşemediğini ve Raman analizi sonucu saf alüminyuma benzer bir oksit yapısı oluştuğunu gösterniştir. Buna paralel olarak, aşınma ve sürtünme davranışı da benzemektedir. Kurşunun segregasyonu yüzeye oldukça uzaktadır, oksidasyon ve dolayısıyla aşınma davranışına bir etkisi görülememektedir.

İndiyum, zenginleşmeyi etkileyen faktörlerde tartışıldığı gibi oksidatif ortamda ısıl işlem sonucu çoğunlukla alüminyum oksit tabakasının içinde kalmaktadır. Yüzeydeki oksit tabakasının karakteri, indiyumun yapıya girmesi, burada oksitlenmesi ve alüminyum oksit içinde çözünmesi nedenleriyle saf alüminyumdan farklıdır. In_2O_3 kendi başına yumuşak bir oksittir. Mohs skalasına çizilme sertliği göre 3-4'tür [76]. Ancak In_2O_3 yüzey oldukça azdır, daha çok oluşan oksit tabakasının içinde bulunmaktadır. In_2O_3-Al_2O_3 fazlarının birbirleri içinde çözünürlüğü, farklı karakterde bir oksit oluşumuna neden olmuştur. Bu yapının katı halde oldukça yumuşak olduğu düşünülmektedir. Ayrıca, Al-In100 ve Al-In1000 için konsantrasyon yükselince aşınma özelliklerinin kötüleşmesi ile bu durum arasında bir bağlantı vardır. İndiyum, dolayısıyla indiyum oksit arttıkça oluşan bu yumuşak oksit oluşumu artmaktadır. Dolayısıyla Al-In1000'in aşınma derinliği Al-100'den daha kötü olmuştur.

Kalay için bu durum tam tersidir. Yüksek kalay konsantrasyonu bulunan Al-Sn1000'de, zenginleşmeyi etkileyen faktörlerde tartışıldığı gibi, kalay dış yüzeye çok yakın bir yerdedir. Ayrıca SnO_2'nin Al_2O_3 içinde çözünürlüğü olmaması nedeniyle yüzeyde iki farklı sert oksit birlikte bulunmaktadır. Bu bölümün başında belirtildiği gibi, oksit yüzeyde koruyucu bir işlev görmüştür. Bununla birlikte, iki yapının birlikte oluşturduğu pürüzlü yüzey, yağlı ortamda yapılan deneylerde kaymayı kolaylaştırıcı bölgeler sağlamıştır.



Şekil 9.10: Oksidatif ortamda ısıl işlem gören Al-In1000, Al-Sn1000 ve saf Al için 1 m aşınma deneyi sonunda sürütnme katsayılarının mesafeyle değişimi

1 m mesafede yapılan aşınma testlerindeki sonuçlarda, saf alüminyum ve Al-Sn1000 yüzeyinin oksidasyonu, aşınma davranışında önemli bir rol üstlendiği görülmüştür. Mevcut deney koşullarında (M50'ye karşı yağlı ortamda, 0,5 N yük, 0,15 cm/s hız) oksit tabakasının aşınmasına yeterli olmamıştır. Al_2O_3 ve SnO_2'nin yüzeyde aşındırıcı etki gösteren türde oksitler oldukları bilinmektedir. In_2O_3 yumuşak bir oksit olsa da yağlayıcı özellik gösteremektedir; çünkü Al_2O_3 yapısıyla birliktedir. Bu durumda Al_2O_3 karalı bir oksit tabakası olamaktadır ve aşınma sırasında aşındırıcı etkisini gösterir.

Bu nedenle saf alüminyum ve Al-Sn1000 için yapılan daha uzun mesafedeki deneyler yapılmış, sonuçta bunların yüzeylerinde kararlı görülen oksitin aynı koşullara daha uzun sürede aynı etkiyi gösterebileceği gösterilmiştir.

Al-Sn1000'in yüzeyindeki oksit yapısı, GD-OES analizleri, Raman spektrumları ve aşınma özelliklerinden şu yapıda olduğu söylenebilmektedir: Kararlı ve sert Al_2O_3 ve bunun yüzeyinde SnO_2. Al_2O_3 kararlılığı, yüzeyde belli kalınlığa ulaşabilen ve sürekli bir yapı oluşturan anlamında kullanılmıştır. SnO_2 oksiti ise abrazif bir oksit olarak en dış yüzeyde bulunmaktadır. SnO_2 , Al_2O_3'ten daha sert bir oksit değildir. Mohs skalasına göre Al_2O_3'ün sertliği 9, SnO_2'nin sertliği 6-7 arasındadır. Bu nedenle, numunenin yüzeyinde aşındırıcı bir etki gösteremez. Ancak karşıt malzemeyi aşındırır.

10. GENEL SONUÇLAR

Deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen veriler doğrultusunda, bu çalışmanın genel sonuçları verilmiştir.

1. 50 ppm Pb, 100 ve 1000 ppm In ve Sn içeren alüminyum, ısıl işleme tabi tutulduktan sonra, yüzey karakterizasyonu GD-OES, FEG-SEM ve Raman spektroskopisi yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Isıl işlem, literatürdeki çalışmalara paralel olarak atmosfere açık ortamda yapıldığı gibi, farklı olarak vakum ortamında gerçekleştirilmiştir.
2. Vakum ortamında ($5x10^{-4}$ Pa) 600 °C'de 4 saat boyunca yapılan ısıl işlemler sonucu, 1000 ppm In ve Sn içeren numunelerde önemli ölçüde zenginleşme gerçekleşmiş, zenginleşen metalik indiyum ve kalayın partikül formunda olduğu taramalı elektron mikroskobunda gösterilmiştir. 100 ppm In ve Sn ve 50 ppm Pb içeren numunelerde ise GD-OES analizi sonucu zenginleşme olduğu görülmüş, ancak bunların metalik partikülleri yüzeyde daha az miktarda bulunmuştur. Çalışmada başlangıç konsantrasyonunun zenginleşme açısından önemli olduğu görülmüştür.
3. Vakum ortamındaki ısıl işlem sonrasındaki karakterizasyon sonucu, kalay partikülleri 1000 ppm Sn içeren numunenin tüm yüzeyinde farklı boyutlarda bulunmaktadır. Büyük partiküller 5 μm'yi bulan boyutlarda tümsek adacıklar şeklinde yüzeyde yer almıştır. 1000 ppm In içeren numunede ise maksimum 100 nm civarında yüzeye gömülü partiküller gözlemlenmiştir. Bu farkın, kalay ve indiyumun alüminyumun yüzeyini ıslatma özelliklerindeki farklılıktan kaynaklandığı düşünülmüştür.
4. Zenginleşme mekanizmasında literatürden farklı olarak tane büyümesinin de etkili olabileceği düşünülmüştür. Tane boylarınca göç eden empüriteler, ısıl işlem sırasında gerçekleşen tane büyümelerinden etkilenir. İşlemin sonunda sadece tane sınırlarında değil yüzeyin her tarafında, yani tane içlerinde de, zenginleşmiş partiküller görülmesinin nedeninin bu olması muhtemeldir.

5. Zenginleşmenin gerçekleştiği mekanizmanın elementin (empürite) malzeme içindeki boşluklarla güçlü bir bağ kurarak, sistemin yüzey gerilimini düşürme yönünde tane boylarınca hareketi olduğu göz önüne alındığında, literatürdeki bulgulara uygun olarak kalayın malzeme içinde en hızlı hareket eden element olduğu bulunmuştur. İndiyum da kalay kadar yüzeyde zenginleşebilmektedir; ancak yüzeye en yakın biriken kalaydır. Kurşun ise konsantrasyonunun düşük ve yayınma hızının daha yavaş olması nedeniyle oksit tabakasının altında kalmaktadır.
6. İz elementince zengin tabakanın kalınlığı, 1000 ppm In ve Sn içeren numunelerde maksimum 150 nm civarına çıkabilmektedir. Bu ince tabakanın, alüminyumun aşınma davranışına etkisini gösterebileceği aşınma testi koşullarının tespit edilebilmesi için farklı deney koşullarında deneyler gerçekleştirilmiş, bunların sonuçlarının değerlendirilmesi doğrultusunda deney sistemi optimize edilmiştir. Bu deneylerin sonucunda, önemi azınsanmayacak iki faktör göze çarpmıştır. Bunlardan biri yüzey pürüzlülüğü, diğeri ise alüminyumun oksidasyonudur. Pürüzlülük, saf alüminyum gibi yumuşak bir malzemenin aşınma özelliklerini doğrudan etkilemektedir. Pürüzlülük düştükçe aşınma özelliği iyileşmektedir. Ayrıca, alüminyumun yüzeyi, sınır yağlama koşulunda kalınacak şekilde katkısız yağ ile yağlanınca aşınma sırasındaki oksidasyon önlenebilmiştir.
7. Yüzeyde zenginleşme gerçekleşen alüminyumun tribolojik davranışına katkısıyla ilgili bir çalışmaya rastlanmamıştır. Çalışma, bu anlamda yapılan ilk çalışma niteliğindedir.
8. Isıl işlem gören numunelerin aşınma testleri, 0,5 N yük ile 0,15 mm/s hızla M50 çelik malzemesine karşı yağlı ortamda yapılmıştır. Yüzeyde zenginleşen empüritelerin saf alüminyumun aşınma davranışını doğrudan etkilediği görülmüştür. Bütün numunelerde saf alüminyuma nazaran aşınma ve sürtünme belirgin ölçüde düşmüştür.
9. 1000 ppm Sn ve In içeren numunelerin daha uzun süren aşınma deneyleri sonucu, yüzeye yayılan zenginleşmiş metalik partiküllerin bir film oluşumuna benzer davrandığı ve test süresi uzadığında tribolojik davranışa katkısını sürdürmeye devam ettiği görülmüştür.
10. Oksidatif ortamda yapılan ısıl işlem sonunda yüzey özellikleri, literatürdekine benzer karakterizasyon yöntemleriyle yapılmış olup, farklı olarak Raman

spektroskopisi yardımıyla oksit karakteri üzerine çalışılmıştır. Alüminyum oksit dışında yüzeyde zenginleşen elementlerin de oksidasyona uğrayabileceği görülmüştür. Kalay içerikli numunede SnO_2 spektrumuna yakın spektrum alınmış, alüminyum oksitle birlikte yüzeyde bulunduğu düşünülmüştür. İndiyum içerikli numunelerde ise, indiyum oksitin alüminyum oksit ile etkileşimleri nedeniyle, her iki oksitin varlığının yanında, farklı bir yapının da yüzeyde oluşabileceği ihtimali üzerinde durulmuş, bu düşünce faz diyagramı ile desteklendirilmiştir.

11. GD-OES analizlerine göre, saf alüminyumun yüzeyindeki oksit tabakasının kalınlığının, iz elementi içeren numunelerinkinden daha fazla olduğu görülmüştür.
12. Oksidatif ortamda yapılan ısıl işlem sonucu, numunelerin yüzeylerinde önemli miktarda oksit tabakası meydana gelmiştir. Oksit tabakası, aşınma testinin çok düşük yükle ve çok düşük hızla yapılması nedeniyle aşınmamıştır. Yumuşak oksitlerin oksitlerinin abrazif özellik gösterdiği bilgisinin aksine, bu koşullarda bu tabaka alüminyumun yüzeyini aşınmaya karşı korur niteliktedir.
13. Oksidasyonuna rağmen 1000 ppm Sn içerikli numunenin aşınma özellikleri iyileşmiştir. İndiyum içerikli numunenin ise, yüzey oksit karakteri dolayısıyla aşınmaya uğradığı düşünülmüştür. Kurşun içerikli numune saf alüminyuma benzer bir özellik göstermiştir.

REFERANSLAR

[1] Wernick, S., Pinner, R., Sheasby, P.G., 1987. The Surface Treatment and Finishing of Aluminium and its Alloys, 5th. edition, Vol.1, Redwood Burn Limited, Trowbridge.

[2] Srivatsan, T.S., Vasudevan, S., 2006. Advanced Structural Materials: Properties, Design Optimization and, Applications, Taylor and Francis Group, LLC.

[3] Kim, H.J., 2005. Effects of tribooxidation on sliding behavior of aluminum, *Wear* **259**, 501-505

[4] Kim, H.J, 2007. The structure and composition of aluminum wear debris generated by unlubricated sliding in different environments, *Wear*, **doi:10.1016/j.wear.2006.12.016**

[5] Gundersan, J.T.B., Aytaç, A., Ono, S., Nordlien J.H., Nisancioglu, K., 2004. E□ect of trace elements on electrochemical properties and corrosion of aluminium alloy AA3102, *Corrosion Science,* **46,** 265-283

[6] Sævik, Ø., Yu, Y., Nordlien, J.H. ve Nisancioglu, K., 2005. Characterization of Lead Enrichment on Electrochemically Active AlPb Model Alloy, *Journal of The Electrochemical Society*, **152**, 9, B334-B341, 2005.

[7] Yu, Y., Sævik, Ø., Nordlien, J.H., Nisancioglu, K., 2005. Effect of Annealing Temperature on Anodic Activation of Rolled AA8006 Aluminum Alloy by Trace Element Lead, *Journal of The Electrochemical Society*, **152**, 9, B327-B333.

[8] Lin, W., Tu, G.C., Lin, C.F., Peng, Y.M., 1996. The Effect of Lead Impurity On The DC-Etching Behaviour of Aluminum for Elecetrolytic Capacitor Usage, *Corrosion Science*, **38**, No:6, 889-907.

[9] Aloni, S., Polak, M., 1996. Lead segregation at clean and oxygen-covered surfaces of A1-0.01%Pb solid solution, *Surf. Sci.,* **349**, L123.

[10] Ashitaka, B., Thompson, G.E., Skeldon, P., Wood, G.C., Shimizu, K., 2000. Influence of Thermal and Surface Treatments on Distributions of Lead in Al-Pb Foils, J., *Electrochem. Soc.* **147,** 132.

[11] H. Tsubakino, A. Nogami, T. Yamanoi,2002. Segregation of lead in oxide film of high-purity aluminum containing 100 ppm lead, *Applied Surface Science*, **185**, 298–302

[12] Gundersan, J.T.B., Aytaç, A., Nordlien J.H., Nisancioglu, K., 2004. E□ect of heat treatment on electrochemical behaviour of binary aluminium model alloys, *Corrosion Science*, **46,** 697–714.

[13] Keuong, Y.W., Nordlien, J.H., Ono, S. ve Nisancioglu, **K.,** 2003. *Journal of The Electrochemical Society,* **150**, 11, B547-B551.

[14] Erb, U., Aust, **K.T.,** 1984. Microstructural and Corrosion Behaviour of Aluminium Containing Small Addition of Tin, *Journal of Material Science Letters 3*, 585-587.

[15] E. Raffat ve D. Aberdam, 1979. An auger electron spectroscopy study of tin diffusion and surface segregation in aluminium, in the limit of very small concentration, *Acta Metallurgica*, **27**, 1381-1389.

[16] Erdelyi, G., Freitag, K., Rummel, G.; Mehrer, H., Volume and grain boundary diffusion of implanted ^{113}Sn in aluminium, 1991, *Applied Physics A: Solids and Surfaces*, **53**, N: 4, 297-302.

[17] Hood, G. M., Schultz, R. J., 1971. Indium Diffusion in Aluminum, *Atomic Energy of Canada Limited, Chalk River Nuclear Laboratories, Chalk River, Ontario, Canada Phys. Rev.*, **B 4**, 2339 – 2341, Issue 8.

[18] Graver, B., Sævik, Ø., Yu, Y., Nisancioglu, K., 2006. Passivity Breakdown of Aluminum Alloys by Surface Enrichment of Group IIIA – VA Trace Element, *Passivation of Metals and Semiconductors, and Properties of Thin Oxide Layers,* 627-632.

[19] Pathak , J.P., Torabian, H., Tiwari, S.N., 1997. Antiseizure and antifriction characteristics of A1-Si-Pb alloys, *Wear*, **202**, IM-141.

[20] Pathak , J.P., Mohan, S., 2003. Tribological behaviour of conventional Al–Sn and equivalent Al–Pb alloys under lubrication, *Bull. Mater. Sci.*, **26**, No:3, 315–320.

[21] Lepper, K., James, M., Chashechkina, J., Rigney, D.A., 1997. Sliding behavior of selected aluminum alloys, *Wear*, **203-204**, 4656.

[22] Bhattacharya, V., Chattopadhyay, K., 2004. Microstructure and wear behaviour of aluminium alloys containing embedded nanoscaled lead dispersoids, *Acta Materialia*, **52**, 2293–2304.

[23] Bushe, N.A., Goryacheva, I.G., Makhovskaya, Y.Y., 2003. Effect of aluminum-alloy composition on self-lubrication of frictional surfaces, *Wear*, **254**, 1276–1280.

[24] Bowden, F.P., Tabor, D., 1950. The Friction And Lubrications Of Solids, Oxford University Press, Amen House, London.

[25] Deng, Z., Lovell, M.R., 2000. Effects of lubrication and die radius on the friction behavior of Pb-coated sheet steels, *Wear,* **244,** 41-51.

[26] Zhang, Y. ve Alpas, A. T., 1997. Transition Between Mild And Severe Wear In Aluminium Alloys, *Actu Mater.,* **45**, No:2, 513-528.

[27] Bharat Bhushan (Ed.), 2001. Modern Tribology Handbook, CRC, USA.

[28] Wernick, S., Pinner, R., Sheasby, P.G., 1987. The Surface Treatment and Finishing of Aluminium and its Alloys, ASM International, Ohio, 5th Ed, Vol.1.

[29] Howatson, A.M., Lund P.G., ve Todd, J.D., Engineering Tables and Data, 41.

[30] Chakkingal, U., Aluminium and its alloys, Indian Institute of Technology, Madras, India.

[31] Cayless, R.B.C., 1990. Alloy and temper designation systems for aluminium and aluminium alloys, Metals Handbook Vol. 2, 10th ed., Properties and Selection of Non-ferrous Alloys and Special Purpose Materials, Ohio, USA, ASM International, 15–28.

[32] Feliu Jr, M. J., 2006, Bartolom Surface And Interface Analysis, *Surf. Interface Anal.*, **39**, 304–316.

[33] < en.wikipedia.org> Son ziyaret tarihi: 28-4-2008.

[34] < www.britannica.co.uk > Son ziyaret tarihi: 1-5-2008

[35] Klein, E., Schwarz, B., Eisenmenger-Sittner, C., Tomastik, C., Barnac, P.B., Kovacs, A., 2005. The initial states of wetting and spreading of Sn on Al surfaces, *Vacuum*, **80**, 74–80.

[36] Eisenmenger-Sittner, C., Bangert, H., Bergauer, A., Brenner, J., Störi, H., Barna, P.B., 2003. Solid-state wetting and spreading of tin (Sn) on aluminium interfaces, *Vacuum*, **71**, 253–259

[37] ASM Handbook: Volume 3: Alloy Phase Diagrams

[38] Gladkikh, N.T., Bogatyrenkob, S.I., Kryshtal, A.P., Anton, R., 2003. Melting point lowering of thin metal films (Me= In, Sn, Bi, Pb) in Al/Me/Al film system, *Applied Surface Science*, **219**, 338–346.

[39] Gabrisch, H., Kjeldgaard, L., Johnson, E., Dahmen, U., 2001. Equilibrium Shape And Interface Roughening Of Small Liquid Pb Inclusions In Solid Al, *Acta mater.,* **49,** 4259–4269.

[40] Jae-Hyeok Shim , Hyung-Nae Lee , Heon Phil Ha , Young Whan Cho , Eui-Pak Yoon, 2001. Liquid miscibility gap in the Al–Pb–Sn system, *Journal of Alloys and Compounds*, **327,** 270–274.

[41] Kim, H.M., Kim, T.S., Suryanarayana, C., Chun, B.S., 2000. Microstructure and wear characteristics of rapidly solidified Al–Pb–Cu alloys, *Materials Science and Engineering*, **A287,** 59–65.

[42] Fang, F., Zhu, M., Deng, H.Q., Shu, X.L., Hu, **W.Y.** 2004. Self-diffusion of Al and Pb atoms in Al–Pb immiscible alloy system, *Materials Science and Engineering*, **B 108,** 253–257.

[43] Wu, Z.F., Zeng, M.Q., Ouyang, L.Z., Zhang, X.P., Zhu, M., 2005. Ostwald ripening of Pb nanocrystalline phase in mechanically milled Al–Pb alloys and the influence of Cu additive, *Scripta Materialia*, **53**, 529–533.

[44] Machlin, E., 2007. An Introduction To Aspects Of Thermodynamics And Kinetics Relevant To Materials Science, Columbia University, New York, USA, s. 291-318.

[45] Koehler, J. S., Kino, T., 1967. Diffusion of the solvent and the solute in dilute alloys of face centered cubic metals, *Journal of Physics and Chemistry of Solids***, 28**, Issue 2, Pages 317-323.

[46] Straumal, B.B., Zieba, P., Gust, W., 2001. Grain boundary phase transitions and phase diagrams, *International Journal of Inorganic Materials*, **3,** 1113–1115.

[47] Peter, F. Green, 2005. Kinetics, Transport, and Structure in Hard and Soft Materials, Taylor and Francis Group, LLC.

[48] Badirujjamana, S., Winning, M., 2006. Cyclic motion of [100] twist grain boundaries in aluminium bicrystals, *Scripta Materialia*, **55,** 907–910.

[49] Molodov, D.A., Czubayko, U., Gottstein, G., Shvindlerman, L.S., 1996. The Motion of High Angles Grain Boundaries in Al and Al-Alloys, *Material Science Forum,* **217-222,** 523-528.

[50] Straumal, B.B., Gust, W., Dardinier,L., Hoffmann, J.L., Sursaeva, V.G., Shvindlermanc, L.S., 1997. Abnormal grain growth in Al of different purity, *Materials & Design*, **18**, Nos.4r6, 293-295.

[51] Schaffer, G. B., S. H. Huo, J. Drennan, G. J. Auchterlonie, 2001. The Effect Of Trace Elements On The Sınterıng Of An Al–Zn–Mg–Cu Alloy, *Acta mater.*, **49**, 2671–2678.

[52] Prasad, L.C., Mikula, A., 2006. Surface segregation and surface tension in Al–Sn–Zn liquid alloys, *Physica*, **B 373**, 142–149.

[53] Eisenmenger-Sittner, C., 1999. The application of rate equations to describe nucleation and growth on rough substrates: tin and lead on aluminium, *Journal of Crystal Growth*, **205**, 441-452.

[54] Eisenmenger-Sittner, C., Bangert, H., Bergauer, A., 1998. Kinetic phase separation in sputter-deposited, aluminium—tin films, *Journal of Crystal Growth*, **186,** 151—165.

[55] Eisenmenger-Sittner, C., Bangert, Jooa, H.Y., Barna, P.B., Kovacs, A., 2005. Lamellar growth in sputter-deposited aluminum–tin–aluminum sandwich layers, *Thin Solid Films,* **473,** 9 – 15.

[56] Eisenmenger-Sittner, C., Bangert, Tomastik. C., H.Y., Barna, P.B., Kovacs, A., Misiak, F., 2003. Solid state diffusion of Sn in polycrystalline Al films, *Thin Solid Films*, **433**, 97–102.

[57] Eisenmenger-Sittner, C., Schwarz, B., Tomastik, C., Barna, P.B., Kovacs, A., 2006. Experimental studies of solid state surface wetting of tin (Sn) on aluminium (Al), *Applied Surface Science*, **252**, 5466–5469.

[58] McLean, D., 1957. Grain Boundaries in Metals, Oxford University Press, London.

[59] Lea, C., Seah, M.P., 1977. Kinetics of surface segregation, *Philosophical Magazine*, **35**, Issue 1, 213 – 228.

[60] Wolverton, C., 2007. Solute–vacancy binding in aluminum, *Acta Materialia*, **55,** 5867–5872.

[61] Gabrisch, H., Dahmen, U., Johnson, E., 1998. In Situ Observations of Interaciton of Liquid Lead Inclusions with Grain Boundaries in Aluminium, *Microsc. Microanal.*, **4**, 286.

[62] O'Connor, J.J., Boyd, J., Avallone, E.A., 1968, Standart Handbook of Lubrication Engineering, Mc Graw-Hill, Inc, USA.

[63] Solecki, R. (Ed.), 1988. The Role Of Subsurface Zones in the Wear of Materials, Trans Tech Publications, Switzerland.

[64] Bushe, N.A., Goryacheva, I.G., Makhovskaya, Y.Y., 2003. Effect of aluminum-alloy composition on self-lubrication of frictional surfaces, *Wear*, **254**, 1276-1280.

[65] Rabionowicz, E.,1995. Friction and Wear of Materials, Second Ed., John Wiley&Sons, USA.

[66] Erdemir, A, 2005. A crystal chemical approach to the formulation of self-lubricating nanocomposite coatings, *Surface & Coatings Technology*, **200**, 1792 – 1796.

[67] Pathak, J.P., Tiwari, S.N., Malhotra, S.L., 1986. On the wear characteristics of leaded aluminium bearing alloys, *Wear*, **112**, 341-353.

[68] < www.csm-instruments.com> Son ziyaret 26-4-2008.

[69] Ifeacho, P., Huelser, T., Wiggers, H., Christof Schulz, Paul Roth, Synthesis of SnO_{2-x} nanoparticles tuned between $0 \leq x \leq 1$ in a premixed low pressure H_2/O_2/Ar flame, *Proceedings of the Combustion Institute*, **31**, 2, 1805-1812.

[70] Pinakov, V.I., Stoyanovsky, O.I., Tanashev, Yu., Y., Pikarevsky, A.A., Grinberg, B.E., Dryab, V.N., Kulik, K.V., Danilevich, V.V., Kuznetsov, D.V., Parmon, V.N, 2005**.** TSEFLAR: the centrifugal flash reactor for rapid thermal treatment of powdered materials, *Chemical Engineering Journal,* **107**, 1-3, 157-161.

[71] Štefanić, G., Musić, S., ve Ivanda, M., Thermal behavior of the amorphous precursors of the ZrO_2–SnO_2 system, doi:10.1016/j.materresbull.2007.12.016.

[72] Ghimbeu, C.M., Landschoot, R.C., Schoonman, J., Lumbreras, M., 2007. Preparation and characterization of SnO_2 and Cu-doped SnO_2 thin films using electrostatic spray deposition (ESD), *Journal of the European Ceramic Society*, **27**, 1, 207-213

[73] Risti, M., Ivanda, M., Popovi, S., **Musi, S.,** 2002. Dependence of nanocrystalline SnO_2 particle size on synthesis route, *Journal of Non-Crystalline Solids,* **303**, 2, 270-280

[74] Bhat, M.H., Berry, F.J., Jiang, J.Z., Rao, K.J., 2001. Structure and red-ox chemistry of tin in SnO center dot NaPO3 pseudo-binary glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids,* **291**, 1-2, 93-106

[75] Walker, P. (Ed.), Tarn, W.H. (Ed.), CRC Handbook of Metal Etchants, 1991.

[76] Material Safety Data Sheet, <http://www.espimetals.com/msds's/tinoxidesno.pdf> Son ziyaret 3-5-20008.

[77] Shackelford, James F. (Ed.), 2001. Selecting Thermodynamic and Kinetic Properties, Materials Science and Engineering Handbook Ed. James F. Shackelford, et al., Boca Raton: CRC Press LLC.

[78] Sheng, H.W., Lu, K., Ma, A., 1998. Melting and Freezing Behavioru of the Embedded In Ball-Milled Al-10%WT M (M=In, Sn, Bi, Cd, Pb) Mixture, *Acta Materialia*, **46**, No:14, 5195-5205.

[79] Cahn, JW, 1962. The impurity-drag effect in grain boundary motion, *Acta Metall*urgica, **10**, 789.

[80] Blakely ve Shelton, 1975. Surface Physics of Materials, Vol I, 189-239. Pergamon Press.

[81] Korzhenevskii, A.L., Bausch, R., Schmitz, R., 2006. Stability of grain-boundary motion in the presence of impurities, *Acta Materialia*, **54**, 1595–1596.

[82] K. Razavizadeh, T.S. Eyre, 1983. Oxidative wear of aluminium alloys: Part II Wear **87**, 261.

[83] H. Goto, D.H. Buckley, 1985. The influence of water vapour in air on the friction behaviour of pure metals during fretting, Tribol. Int. **18**, 237–245.

[84] B.N. Pramila Bai, S.K. Biswas, 1986. Effect of load on dry sliding wear of aluminium - silicon alloys, *ASLE Trans.* **29** (1986) 116

[85] H. Goto, M. Ashida, K. Endo, The influence of oxygen and water vapour on the friction and wear of an aluminium alloy under fretting conditions, 1987. *Wear* **118**, 57–72.

[86] R. Antoniou, D.W. Borland, 1987. Mild wear of Al---Si binary alloys during unlubricated sliding, *Mater. Sci. Eng.* **93**, 57–72.

[87] Gravier, N.P., Cutiongco, E.C., Chung, Y.W., 1995. *STLE Tribol. Trans. 1*, 168–175.

[88] R.A. Saravanan, J.-M. Lee, S.-B. Kang, 1999. Dry Sliding Wear Behavior of A356-15 Pct SiC_p Composites under Controlled Atmospheric Conditions, *Met. Mater. Trans.* **30A,** 2523–2538.

[89] B.K. Yen, 1997. Effect of humidity on friction and wear of Al---Si eutectic alloy and Al---Si alloy-graphite composites, *Mater. Sci.* **32,** 821–828.

[90] W.Y.H. Liew, 2006. Effect of relative humidity on the unlubricated wear of metals, *Wear* **260**, 720–727.

EKLER

Ek – A : Alüminyum alaşımlarının tribolojik özellikleriyle ilgili çalışmaların özetleri

Tablo A.1: Alüminyum alaşımlarının tribolojik özellikleriyle ilgili çalışmaların özetleri

	Malzeme	Karşıt Malzeme	Ortam	Sürtünme Katsayısı	Debri karakteristiği
Razavizadeh ve Eyre [82]	Al–Si pim alaşımları	Yüksek karbon çeliği diskler	Hava	Hafif aşınmadan oksidatif aşınma mekanizmasına geçiş	Oksijen içeriği Al_2O_3'ten daha yüksek bulunmuştur (xps data)
Goto ve Buckley [83]	>99.9% aluminyum	Kendiyle eşleşme-kazımalı aşınma	Farklı nem oranlarında hava	Sürtünme katsayısı orta seviyedeki nemde yüksek, maksimum aşınma en yüksek nem ortamında	
Pramila Bai ve Biswas [84]	Al–Si pim alaşımları	EN-24 karbon çeliği disk	% 40 nem içeren hava	Farklı yüklemelerde ani bir hafif-şiddetli aşınma gçeişi yok	Yüksek yüklerde metalik debri transferi daha yüksek olmuştur ve XRD ile kristalin oksit pikleri alınmıştır
Goto ve arkadaşları [85]	Al–Zn–Mg alaşımı		Argon ve düşük ile yüksek nem içeren hava	Argon ve kuru havadaki aşınma davranışı benziyor, nemli havada aşınma yüksek. Sürtünme argon için en yüksek, hava için en düşük	Debri nemli havada siyah, kuru havada gri-siyah, argonda metaliktir.
Antoniou ve Borland [86]	Al–Si pimleri	4130 karbon çeliği diskleri	%45–55 nem içerem hava		Pim yüzeyindeki koyu malzemde ince eş eksenli taneler. Minör bileşeni kristalin alüminyum oksit. Oksidasyon hafif aşınma boyunca önlenemeyen bir mekanizma

Tablo A.1: Alüminyum alaşımlarının tribolojik özellikleriyle ilgili çalışmaların özetleri (davamı)

	Malzeme	Karşıt Malzeme	Ortam	Sürtünme Katsayısı	Debri karakteristiği
Gravier ve arkadaşları [87]	3004 aluminyum pimleri	H13 çelik diskler	Vakumda ve %0-100 nem içeren hava	Denge sürtünme katsayısı neme bağımlı (yaklaşık 0,55). En yüksek nem ortamında 0,8. Nem arttıkça aşınma artıyor.	Asıl debri aluminyum oksit ve bu da çizme ve çift yönlü transfer nedeni.
Lepper ve arkadaşları [21]	1100 Al, Al–Sn, Al–Pb, Al–Bi ve çeşitli alüminyum bileşikleri	52100 çelik pimler	Vakum ve %70-85 nem içeren hava	Sürtünme katsayısı, yüzey pürüzlülüğü, yüzey aşınması miktarı ve hızı, havada vakumdakinden çok daha yüksek. Alaşım bileşiminden çok ortam etkili	XRD ile oksit pikleri alınamamış
Saravanan ve arkadaşları [88]	Al–15 hac.% SiC pimleri	D2 çelik diskler	Argon ve oksijen ortamı	Aşınma hızı oksijen ortamında yüksek	Mekanik karışım tabakası ve debri yüksek oksijen içerikli. Malzemenin kendisinden daha yumuşak ve %53'ten daha yüksek oksijen içeriyor
Yen [89]	Al-Si pimleri	Gri dökme demir diskler	%3-100 nem içeren hava	Sürtünme %100 nemde maksimum, ama aşınma en az	Yüzey filmi ve debri yüksek nemde siyah, tek kristalin pik Fe_2O_3'e ait, kristalin Al_2O_3 yok
Liew [90]	Fe, Cr, Si ve Mn katkılı, BS1474 (98% Al)	Kendiyle eşleşme	%28-80 arası nem içeren hava	Aşınma, nem artışıyla artar	Nemin varlığı kontak bölgesindeki debrinin uzaklaştırılmasını sağlıyor ve metal-metal kontağı sürekli oluyor. Pime transfer olan tabakanın sertliği kristalin alüminadan daha düşük sertlikte.

ÖZGEÇMİŞ

Esma Şenel, 1984 yılında İstanbul'da doğdu. 2002 yılında Kabataş Erkek Lisesi'nden mezun olup aynı yıl İstanbul Teknik Üniversitesi Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde yüksek lisans öğrenimine başladı. 2006 yılında Metalürji ve Malzeme Mühendisi ünvanını alarak lisans öğrenimi tamamladı. İstanbul Teknik Üniversitesi İleri Teknolojiler Anabilim Dalı Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programı'nda yüksek lisans öğrenimine başladı. 1 adet yayınlanmış bilimsel makalesi bulunmaktadır.