



Savunma Sanayisinde Aşırı Koşullara Maruz Kalan Hafif Yapısal Malzemelerin Yüzey Modifikasyonu

Hayrani ULUTÜRK* , Uğur MALAYOĞLU** ve Kadir Cihan TEKİN***

Öz

Bu çalışmada, alüminyum oksit, silisyum oksit, wolfram-titanyum karbür ve titanyum karbür parçacıklar ilave edilerek hazırlanan çözeltilerde, plazma elektrolitik oksidasyon (PEO) yöntemiyle AA7075 alaşımı üzerine seramik kaplamalar geliştirilmiştir. Kaplamaların faz bileşimi x-ışını kırınımı (XRD) yöntemiyle incelenmiştir. Taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile kaplamaların yüzey morfolojisi ve kesitin mikroyapısı incelenmiştir. Enerji dağılımlı x-ışını spektrometresi (EDX) sayesinde kaplamaların kimyasal analizi yapılmıştır. Kaplamaların sertlik değerleri mikroVickers sertlik test cihazıyla ölçülmüştür. Kaplama yapılan altlık alaşımların sürtünme ve aşınma davranışını incelemek amacıyla 100Cr6 çelik ve alüminyum oksit bilyelere karşı kuru kaymalı aşınma testleri yapılmıştır. Aşınma testi sonrası yüzey profilometresiyle aşınma profili çıkarılarak aşınan malzeme hacmi hesaplanmıştır. Yapılan testler sonucunda AA7075 alaşımın yüzey sertliği ve aşınma dayanımının üretilen PEO kaplamalarla önemli ölçüde arttığı gözlenmiştir. Kaplamalar yoğun iç tabaka ve gözenekli üst tabakadan oluşmaktadır. Kaplama sertliğinin altlık/kaplama arayüzüne yakın bölgede yüksek, yüzeye doğru ilerledikçe gözenekliliğin artışından dolayı düştüğü belirlenmiştir. Silisyum oksit parçacık içeren çözeltilerde üretilen kaplamaların diğer kaplamalara göre daha kalın ve pürüzlü olduğu tespit edilmiştir. En düşük aşınma kaybı titanyum karbür içeren çözeltilerde üretilen kaplamada elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: AA7075, Plazma Elektrolitik Oksidasyon, Nanoparçacık, Sertlik, Aşınma.

* Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Nanobilim ve Nanomühendislik Bölümü, hayrani_uluturk@hotmail.com.

** Prof.Dr., Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, u.malayoglu@gmail.com

*** Dr., Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, kadir.tekin@deu.edu.tr .

Surface Modification of Light Alloys Exposed to Excessive Conditions in the Defense Industry

Abstract

In this study, ceramic coatings were developed on AA7075 alloy by plasma electrolytic oxidation (PEO) method in different solutions prepared by adding aluminum oxide, silicon oxide, wolfram-titanium carbide and titanium carbide particles. The phase composition of the coatings was investigated by x-ray diffraction (XRD) method. The surface morphology of the coatings and the microstructure of the cross-section were investigated by scanning electron microscopy (SEM). Chemical analyzes of the coatings were made by means of energy distribution x-ray spectrometry (EDX). The hardness values of the coatings were measured by microVickers hardness tester. In order to examine the friction and wear behavior of the coated substrates, dry sliding wear tests were performed against 100Cr6 steel and alumina balls. After the wear test, the wear profile was obtained by the surface profilometer and the material volume loss was calculated. As a result of the tests, it has been observed that the surface hardness and wear resistance of the AA7075 alloy was significantly increased by the application of PEO coatings. The coatings consist of a dense inner layer and a porous outer layer. It has been determined that the coating hardness increased close to substrate/coating interface while decreasing towards the free surface due to the increased porosity. The coatings produced in silicon oxide particle-containing solutions were found to be thicker and rougher than the other coatings. The lowest wear loss was obtained in the coating produced in titanium-carbide-containing solutions.

Keywords: AA7075, Plasma Electrolytic Oxidation, Nanoparticle, Hardness, Wear.

Giriş

Günümüz endüstrisinin vazgeçilmez bir malzemesi olan alüminyum ve alüminyum alaşımları; yüksek özgül mukavemet, düşük yoğunluk ve kolay şekillendirme gibi özelliklerinden dolayı elektronik, havacılık, savunma sanayisi ve benzeri birçok alanda kullanılmaktadır. Ancak düşük aşınma direnci, alüminyum ve alaşımlarının uygulama alanlarını sınırlamaktadır. Bunun yanı sıra, alüminyum

ve alaşımları kimyasal bileşimlerinden dolayı, korozyona karşı hassastır. Alüminyum alaşımının yukarıda bahsi geçen bu dezavantajlarını minimize etmek için alaşımlandırma, ısıt işlemler ve yüzey kaplama işlemleri uygulanmaktadır (Davis, 1993; Necşulescu, 2011). Bu işlemler arasından yüzey kaplama işlemleri, alüminyum alaşımlarının çevresel etkilere karşı korunabilmesi, yüzey özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır (Shibe ve Chawla 2014).

Seramik kaplamalar, alüminyum ve alaşımlarının, mekanik ve yüzey özelliklerinin geliştirilmesi, alüminyum ve alaşımlarının korozyona, aşınmaya ve yüksek sıcaklığa karşı direncinin artırılması amacıyla kullanılmaktadır. Seramik kaplamalar metaller ile kıyaslandığında daha yüksek sertliğe sahip oldukları için altlık malzemeye yüksek aşınma direnci kazandırır. Ek olarak metal altlığın sahip olduğu kolay şekillendirilebilme ve tokluk gibi bazı özellikleri de korunabilmektedir. Seramik kaplama için kullanılan en yaygın yüzey işlem yöntemleri, anotlama, termal püskürtme, plazma elektrolitik oksidasyon (PEO), kimyasal buhar biriktirme (CVD) ve fiziksel buhar biriktirme (PVD) olarak verilebilir.

Öte yandan PEO veya diğer adıyla mikro ark oksidasyon (MAO), karmaşık şekilli parçaların kaplanmasına imkân veren ve asidik çözelti içermeyen çevreye duyarlı bir kaplama yöntemi olması sebebiyle son yıllarda araştırmacıların ilgi odağı haline gelmiştir. PEO yöntemi, elektrolitik sıvı içerisine daldırılan metallerin ve alaşımlarının yüzeyinde oksit oluşturma ve buna bağlı olarak altlık malzemesinin fiziksel özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla uygulanmaktadır. Bu süreç altlık olarak kullanılan alaşımların yüzeylerinde oksit tabakasının biriktirilmesi ve oksit tabakasının büyümesi şeklinde gerçekleşir. Seramik oksit kaplamanın yüksek sertliği sayesinde altlık metalin aşınma direncinde kayda değer seviyede artış gözlenmektedir (Yerokhin vd.,1999).

PEO yönteminde, proses voltajı, kaplama süresi, elektrolit bileşimi ve nanoparçacıkların ilavesi gibi kaplama özelliklerini etkileyen birçok parametre vardır. Fatimah ve ark.'nın çalışmasında, PEO yöntemi kullanılarak Al6061 alaşımı üzerine oluşturulan kaplamada, SiO₂ ve ZrO₂ nanoparçacıklarının elektrolit içine ilavesiyle çatlakları doldurma ve kaplamalardaki gözenekleri azaltma özelliğine dikkat çekmişlerdir. Nasiri Vatan ve Adabi'nin çalışmasında WC nanoparçacıkların kaplamaların aşınma ve korozyon direncini geliştirdiği

belirtilmiştir. Arunnellaiappan ve ark'nın çalışmasında α -Al₂O₃ nanoparçacıklı PEO numunelerin yüksek korozyon koruması sağladığı belirtilmiştir.

Bu çalışmada; savunma sanayisinde kullanılan AA7075'in PEO yöntemi ile kaplanması, sert ve yüksek aşınma direncine sahip yüzey kaplamaları elde edilmesi hedeflenmektedir. Çözelti içerisine farklı miktarlarda silisyum oksit, alüminyum oksit, wolfram-titanyum karbür ve titanyum karbür parçacıkları ilave edilmiş ve bu parçacıkların kaplama özelliklerine etkisi incelenmiştir.

Malzeme ve Metot

Parçacıkların Boyutsal Ölçümü

Üretici firmadan tedarik edilen parçacıkların boyutsal ölçümü için Malvern Panalytical marka Zetasizer Nano ZS cihazı kullanılmıştır. Dinamik ışık saçılımı ilkesiyle çalışan bu cihazla 0,3 nm ile 10 µm arasındaki nano- ve mikro-boyutlu parçacıkların boyutsal ölçümü yapılmaktadır. Ölçüm öncesinde parçacıkların saf su veya alkol benzeri sıvılar içerisinde topaklanma olmadan dağıtılması gerektiği için alüminyum oksit, titanyum karbür ve wolfram-titanyum karbür parçacıkları, 0,5 g/l sodyum dodesil sülfat (SDS) içeren 50 ml saf su çözeltisine ilave edilerek ultrasonik karıştırıcıyla 10 dakika süresince karıştırılmıştır. Silisyum oksit parçacıkların saf su içerisinde ıslatılabilirliği düşük olduğu için öncelikle etanol içinde spatül yardımıyla mekanik olarak karıştırılmış daha sonra bu karışımın üzerine 0,5 g/l sodyum dodesil sülfat (SDS) içeren 50 ml saf su çözeltisi ilave edilerek ultrasonik karıştırıcıyla 10 dakika boyunca karıştırılmıştır. Parçacıkları içeren çözeltiden belirli bir miktar şırıngayla alınarak cihazın ölçüm kabına aktarılmış ve boyut dağılımı ölçülmüştür.

PEO Kaplama İşlemi

AA7075 alüminyum alaşımından üretilmiş 25 mm çapında silindir çubuk, SiC kesme diski ile 10 mm kalınlığında parçalara ayrılarak altlık numuneleri elde edilmiştir. Numunelerin yüzeyleri sırasıyla 240, 400, 800 ve 1200 grit su zımparasıyla zımparalanıp daha sonra asetonla ultrasonik banyoda temizlenmiş ve sıcak havayla kurutulmuştur. Kaplama ana çözeltisinde 7 g/l sodyum metasilikat pentahidrat (Na₂SiO₃·5H₂O), 4 g/l potasyum hidroksit (KOH) ve 2,7 g/l potasyum

sodyum tartarat tetrahidrat ($C_4H_4KNaO_6 \cdot 4H_2O$) kullanılmıştır. Parçacık takviyeli kaplamaları hazırlamak için, öncelikle 100 ml saf su içerisine parçacıkların topaklanmadan dağılmasını sağlamak amacıyla 0,5 g/l SDS ilave edilmiştir. Hazırlanan bu çözeltiye alüminyum oksit, titanyum karbür ve wolfram-titanyum karbür parçacıkları, 1 g/l ve 3 g/l derişimlerinde ilave edilmiştir. Silisyum oksit parçacıkların saf su içerisinde ıslatılabilirliği düşük olduğu için öncelikle etanol içinde spatül yardımıyla mekanik olarak karıştırılmış daha sonra SDS içeren saf su içerisine diğer nanoparçacıklarla aynı oranlarda ilave edilmiştir. Hazırlanan parçacık ilaveli çözeltiler Bandelin Sonopuls ultrasonik homojenizatör yardımıyla 4 dakika boyunca karıştırılmıştır. Daha sonra parçacık ilaveli çözelti ayrıca hazırlanan ana çözelti içerisine eklenerek 20 dakika boyunca ultrasonik olarak karıştırılmıştır. Kaplama işleminde alternatif akım (AC) kaynağına ve çözelti banyosuna sahip Keronite G2 kaplama ünitesi kullanılmıştır. Kaplama banyosuna daldırılan altlık numuneye 10 dakika süresince 20 A/dm² sabit akım yoğunluğu uygulanmış sonraki 50 dakika boyunca akım yoğunluğu azaltılarak işlem sonlandırılmıştır. İşlem sonrası numune saf suyla yıkanıp sıcak havayla kurutulmuştur. PEO kaplama işlemine ait detaylı bilgiler Tablo 1’de verilmiştir.

Tablo 1. PEO İşleminde Kullanılan Çözeltilerin İçeriği ve Kaplama İşlem Parametreleri

Kaplama Kodu	Parçacık Takviyesi ve Derişimi	Ana Çözelti İçeriği	Kaplama İşlem Süresi	Uygulanan Akım Yoğunluğu
Katkısız	-			
SO-1	Silisyum oksit, 1 g/l	7 g/l sodyum metasilikat pentahidrat, 4 g/l potasyum hidroksit, 2,7 g/l potasyum sodyum tartarat tetrahidrat	60 dakika	20 A/dm ² - 10 dakika <20 A/dm ² - 50 dakika
SO-3	Silisyum oksit, 3 g/l			
AO-1	Alüminyum oksit, 1 g/l			
AO-3	Alüminyum oksit, 3 g/l			
WTC-1	Wolfram-titanyum karbür, 1 g/l			
TC-1	Titanyum karbür, 1 g/l			

Kaplamaların Yapısal İncelemesi

Kaplamaların yüzey pürüzlülüğü Ambios XP-2 yüzey profilometresinde ölçülmüştür. Kaplamaların yüzey morfolojisinin incelenmesi ve arakesit mikroyapı görüntülerinin elde edilmesi için JEOL 6060 taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Kaplanmış numuneler kesme diskiyle kesilip epoksi reçineyle kalıba alınarak arakesit incelemesi için numuneler hazırlanmıştır. Daha sonra zımparalama ve elmasla parlatma işlemlerinden geçirilerek SEM incelemesi öncesinde kesit yüzeyi altın filmle kaplanmıştır. Kaplamaların kimyasal analizi için enerji dağılımlı x-ışını spektrometresi (EDX) kullanılmıştır. Parçacıkların ve kaplamaların faz analizi Rigaku D-Max X-ışını difraktometresiyle yapılmıştır.

Sertlik Ölçümü

Altlık alaşımın ve kaplamaların sertlik değerleri, Shimadzu mikroVickers sertlik cihazında 0,025 kg yük uygulanarak ölçülmüştür. Sertlik ölçümü ara kesit numunelerinde kaplama kalınlığı boyunca belirli mesafe aralıklarında iz vurularak yapılmıştır.

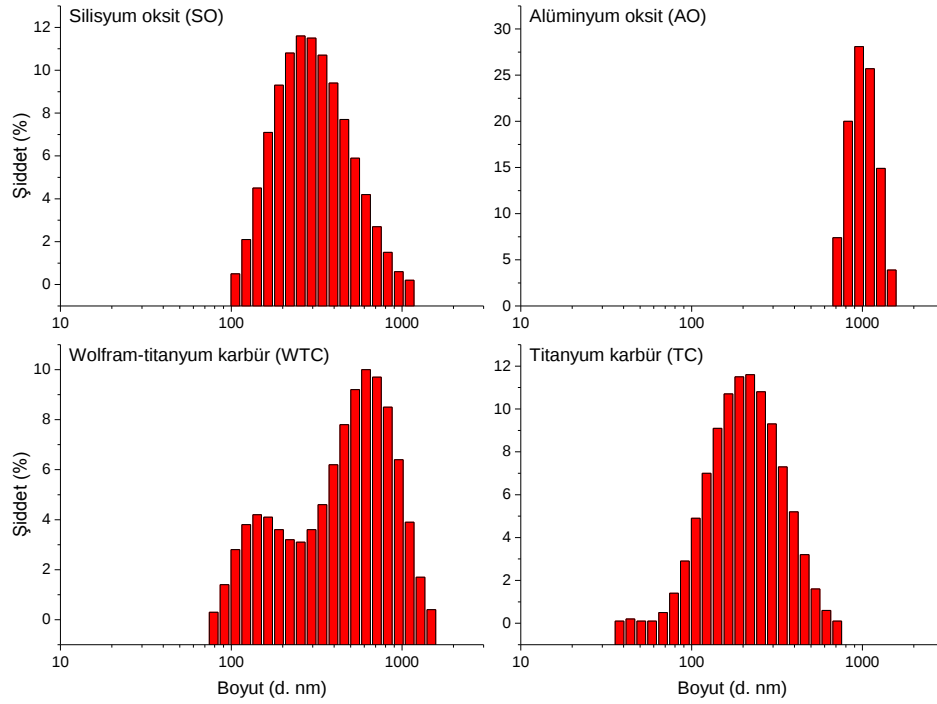
Aşınma Testi

Altlık alaşım ve kaplanmış numunelerin aşınma testlerinde CSM Instruments marka standart tribometre kullanılmıştır. Kuru kaymalı aşınma testleri 10 N sabit yük altında, 10 mm stroke mesafesiyle, 6 mm çapındaki 100Cr6 çelik ve alüminyum oksit bilyelere karşı yapılmıştır. Toplam aşınma mesafesi ve kayma hızı sırasıyla 200 m ve 0,06 m/s olarak belirlenmiştir. Aşınma testi sonrasında altlık numunelerin ve bilyelerin aşınan yüzeyleri optik mikroskop altında incelenmiştir. Kaplanmış numuneyle yapılan aşınma testlerinde, çelik bilye üzerinde oluşan aşınma izinin çapı ölçülerek ASTM G99 test standardına göre hacim kaybı hesaplanmıştır. Altlık alaşımın ve kaplamaların aşınma izinin profili Ambios XP-2 yüzey profilometresiyle çıkarılmış ve aşınma sonrası hacimsel malzeme kaybı hesaplanmıştır.

Test Sonuçları ve Tartışma

Parçacıkların Boyutsal Ölçümü

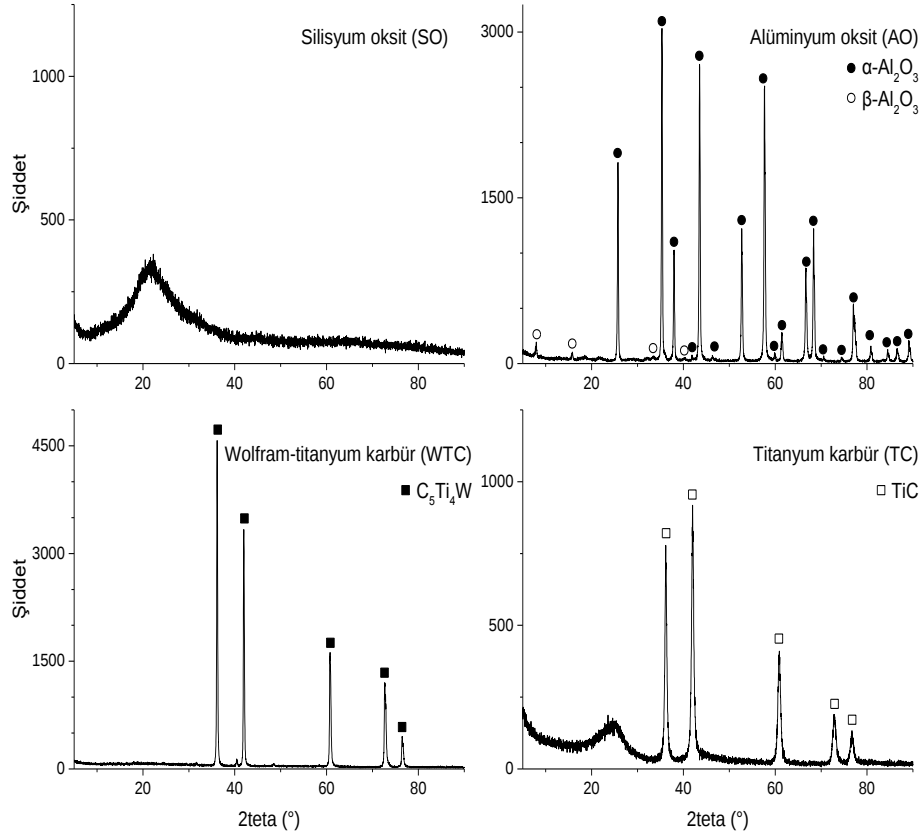
Parçacıkların boyutsal dağılımı ve yüzdeleri Şekil 1’de gösterilmiştir. Silisyum oksit, alüminyum oksit, wolfram-titanyum karbür ve titanyum karbür parçacıkların ortalama boyutları sırasıyla 272 nm, 1493 nm, 417 nm ve 195 nm ölçülmüştür. En düşük parçacık boyutuna sahip malzemenin titanyum karbür olduğu ayrıca diğer malzemelere kıyasla alüminyum oksidin ortalama boyutunun mikro ölçekte olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 1. Parçacıkların Tane Boyutu Analizi Sonuçları

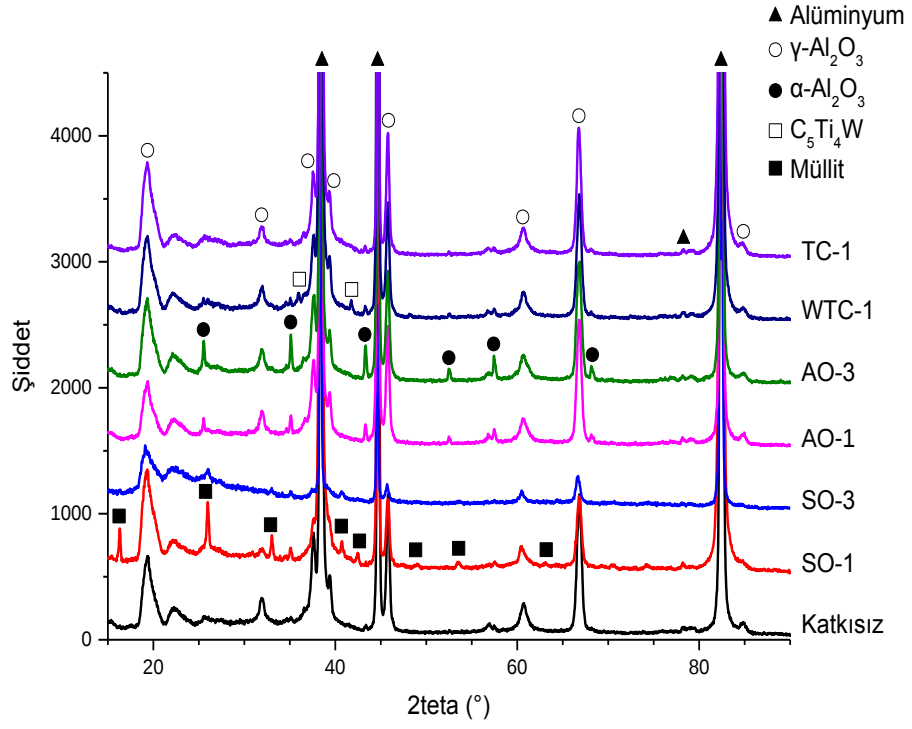
XRD Analizi

Şekil 2'deki parçacıkların XRD analiz sonuçları incelendiğinde, silisyum oksit malzemenin spektrumunda kristalin faza ait herhangi pik olmadığı, sadece 10° - 30° arasında geniş bir tepenin olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuca göre silisyum oksit malzemenin amorf yapıda olduğu ortaya çıkmıştır. Alüminyum oksit malzemenin çoğunlukla α - Al_2O_3 ve çok az miktarda β - Al_2O_3 , titanyum karbür malzemenin TiC , ve wolfram-titanyum karbür malzemenin $\text{C}_5\text{Ti}_4\text{W}$ kristalin faz yapılarına sahip olduğu belirlenmiştir.



Şekil 2. PEO İşleminde Kullanılan Parçacıkların XRD Analizi Sonuçları

PEO kaplama yapılan numunelerin XRD spektrumları ve analiz sonuçları Şekil 3 ve Tablo 2’de gösterilmiştir. X-ışınları kaplamadan geçerek altlık alaşıma ulaşabildiği için XRD spektrumunda alüminyum metale ait pikler görülmektedir. Tüm kaplamalarda, altlık alaşımında bulunan alüminyumun oksitlenerek sinterlenmesi sonucunda yarı-kararlı γ - Al_2O_3 fazının oluştuğu gözlenmiştir. Yarı-kararlı γ - Al_2O_3 fazı 1050 °C sıcaklığın üzerinde termodinamik açıdan kararlı olan α - Al_2O_3 fazına dönüşmektedir (Lamouri vd., 2017). Yapılan analizlerde kararlı α - Al_2O_3 fazına ait piklerin şiddeti γ - Al_2O_3 fazına kıyasla daha az olduğu için kaplama yapısında daha az miktarda bulunduğu tespit edilmiştir. SDS ile çevrelenmiş negatif yüklü alüminyum oksit parçacıkları PEO işlemi sırasında anot yüzeyine yönlendirilerek kaplama içerisine dahil olması sonucunda AO-1 ve AO-3 kaplamaların yapısındaki α - Al_2O_3 miktarının arttığı ortaya çıkmıştır. Silisyum oksit parçacık içeren çözeltide üretilen kaplamalarda, özellikle SO-1 kaplamanın yapısında müllit fazının olduğu tespit edilmiştir. Ana kaplama çözeltisinde sodyum metasilikat pentahidrat olmasına karşın diğer kaplamalarda müllit fazı tespit edilmemiştir. Bu nedenle amorf silisyum oksit parçacıkların kaplama içerisine dahil olup alüminyum oksitle reaksiyona girmesi sonucunda müllit fazını oluşturduğu düşünülmektedir. PEO işleminde plazma deşarjı sırasında plazma termokimyasal ve elektrokimyasal reaksiyonlar meydana gelir. Çözelti içerisindeki yüzey aktif maddeyle çevrelenmiş halde olan amorf silisyum oksit parçacıkları, elektriksel alan kuvvetiyle alüminyum yüzeyine doğru hareket ederek kaplamanın yüzeyinde birikir. Amorf yapıdaki silisyum oksit parçacıklar, plazma deşarjının ürettiği yüksek sıcaklık nedeniyle yarı-kararlı γ - Al_2O_3 fazının içerisine doğru yayılır ve bunun sonucunda müllit ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) fazının oluşması sağlanır (Xin vd., 2006). Diğer taraftan, SO-3 kaplamada, çözelti içerisindeki parçacık derişimi yüksek olduğundan daha fazla amorf silisyum oksidin biriktiği ve kristalin fazlara ait piklerin şiddetinin bu nedenle azaldığı düşünülmektedir. WTC-1 kaplamada çözelti içerisindeki $\text{C}_5\text{Ti}_4\text{W}$ faz yapısındaki parçacıkların faz dönüşümüne uğramadan yapıya dahil olduğu gözlenmiştir.



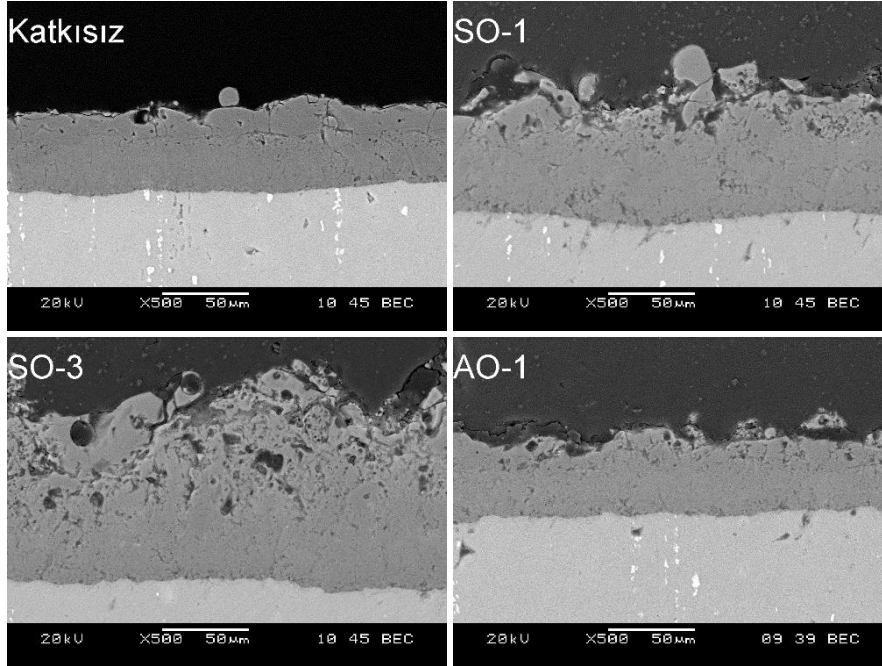
Şekil 3. PEO Kaplamaların XRD Analizi Sonuçları

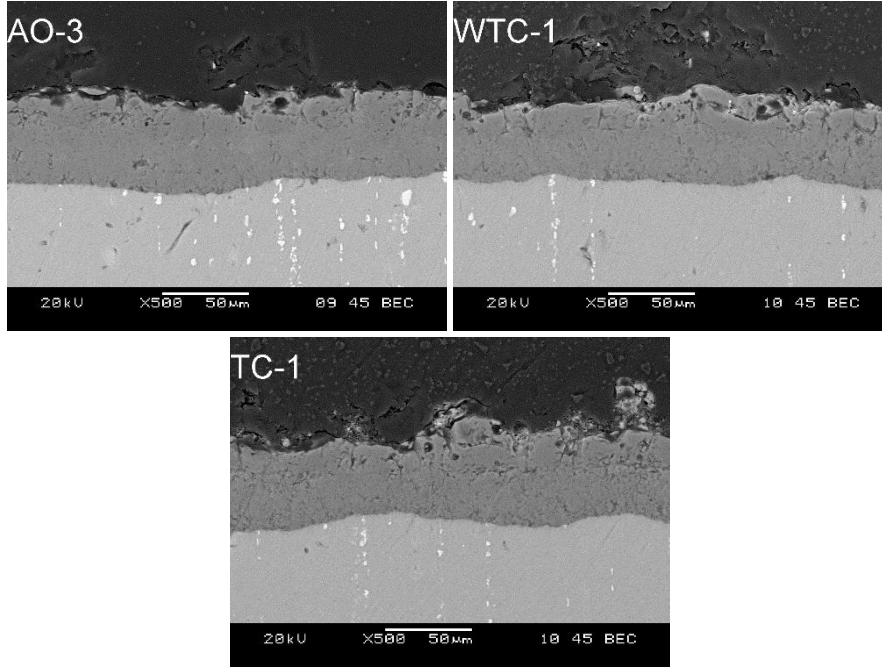
Tablo 2. Elde Edilen XRD Sonuçlarına Göre Kaplamaların İçerdiği Fazlar

Kaplamalar	İçerdiği Fazlar
Katkısız	γ - Al_2O_3 , α - Al_2O_3
SO-1	γ - Al_2O_3 , α - Al_2O_3 , Müllit
SO-3	γ - Al_2O_3 , α - Al_2O_3 , Müllit
AO-1	γ - Al_2O_3 , α - Al_2O_3
AO-3	γ - Al_2O_3 , α - Al_2O_3
WTC-1	γ - Al_2O_3 , α - Al_2O_3 , $\text{C}_5\text{Ti}_4\text{W}$
TC-1	γ - Al_2O_3 , α - Al_2O_3

SEM Analizi

Kaplamaların arakesit görüntüleri Şekil 4’de gösterilmektedir. Kesit görüntülerinden ölçülen kaplama kalınlıkları ve profilometreyle ölçülen pürüzlülük değerleri Tablo 3’de verilmiştir. Kaplamaların geneline bakıldığında, yoğun alt tabaka ile göreceli olarak daha gözenekli ve pürüzlü üst tabakadan meydana geldikleri görülmektedir. Çözeltiye parçacık ilavesi yapılmasıyla yüzey pürüzlülüğünün arttığı gözlenmiştir. Katkısız kaplamayla karşılaştırıldığında, silisyum oksit parçacık içeren çözeltide üretilen kaplamaların kalınlığının önemli ölçüde arttığı ancak diğer parçacık malzemelerin ilavesiyle elde edilen kaplamaların neredeyse benzer kalınlığa sahip oldukları tespit edilmiştir. SO-1 ve SO-3 kaplamalar birbiriyle kıyaslandığında, artan parçacık derişimiyle daha az gözenekli ve kalın bir alt tabakanın oluştuğu, ancak üst tabakanın daha gözenekli ve pürüzlü hale geldiği belirlenmiştir.





Şekil 4. Kaplamaların Arakesit Görüntüleri

Tablo 3. Kaplama Kalınlıkları ve Yüzey Pürüzlülüğü Değerleri

	Katkısız	SO-1	SO-3	AO-1	AO-3	WTC-1	TC-1
Kalınlık(µm)	49,1	64,3	107,3	46,6	49,2	49,1	48,5
Ra(µm)	4,22	8,10	13,03	4,91	5,53	5,91	6,28

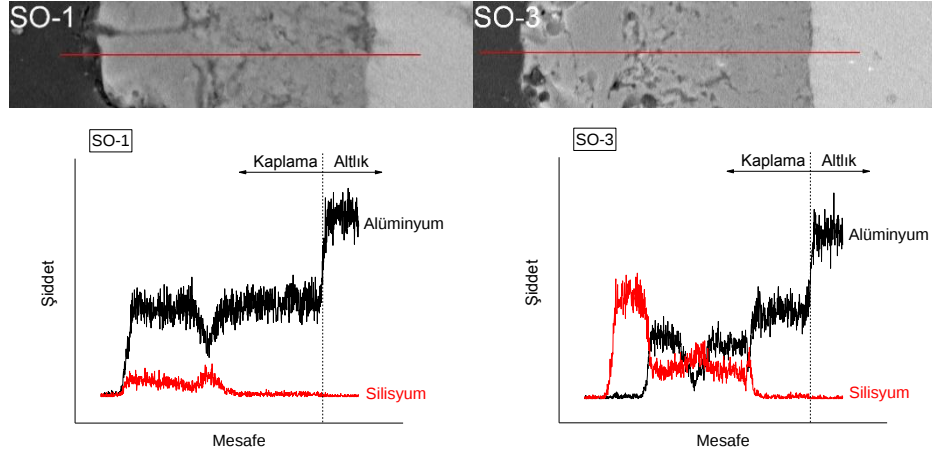
EDX yöntemiyle kaplamaların yüzeyinden alınan kimyasal analiz sonuçları Tablo 4’de verilmiştir. Tüm kaplamalarda silisyum elementinin bulunması ana çözeltideki silikat iyonlarının (SiO_3^{2-}) yüksek oranda yapıya katıldığını göstermektedir. SO-1 ve SO-3 kaplamalarda amorf silisyum oksit silikat iyonlarıyla birlikte yapıya katıldığı için katkısız kaplamaya kıyasla daha yüksek miktarda silisyum içerdiği ve alüminyum içeriğinin azaldığı gözlenmiştir. Çözeltideki $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ parçacıkların oranı arttıkça yapıya dahil olan silisyumun azaldığı diğer taraftan alüminyumun arttığı görülmüştür. WTC-1 ve TC-1

kaplamalarda çözelti içerisinde wolfram ve titanyum içeren parçacıkların yapıya dahil olduğu görülmektedir.

Tablo 4. Kaplamaların Yüzeyinden Alınan EDX Analizi Sonuçları

Element (% ağı.)	Katkısız	SO-1	SO-3	AO-1	AO-3	WTC-1	TC-1
O	18,94	20,5	23,26	19,93	19,52	17,93	18,41
Na	0,61	0,77	0,81	0,24	0,19	0,38	0,81
Mg	1,02	0,56	0,31	0,82	0,78	0,78	0,74
Al	42,37	27,75	16,63	44,73	49,06	36,8	32,29
Si	29,3	42,04	52,03	27,77	23,39	26,69	27,98
K	4,8	5,79	5,58	3,46	4,44	4,17	4,93
Ti	-	-			-	1,16	6,38
Zn	2,96	2,59	1,38	3,05	2,62	2,88	2,24
W	-	-	-		-	4,93	-
C	-	-	-		-	4,28	6,22

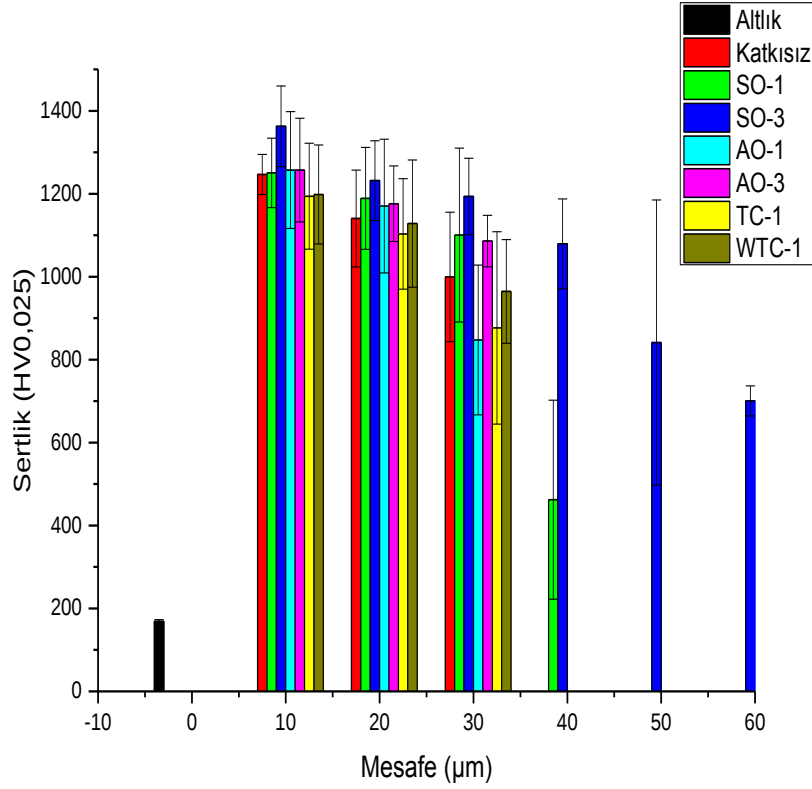
SO-1 ve SO-3 kaplamaların kesiti boyunca alüminyum ve silisyumun miktarının göreceli olarak değişimi Şekil 5’de verilmiştir. Silisyumun yüzeye yakın bölgelerde yüksek oranda bulunduğu ve altlığa doğru ilerledikçe miktarının azaldığı ortaya çıkmıştır. Diğer taraftan alüminyumun silisyuma göre tam tersi bir profile sahip olduğu görülmektedir. Bu sonuçlara bakıldığında, kaplamaların yüzeyine yakın bölgede parçacıkların daha fazla biriktiği ortaya çıkmıştır. Kaplamada plazma deşarjı esnasında altlık malzeme oksitlenir ve ergiyik halde yüksek basıncın etkisiyle çözelti/kaplama arayüzüne doğru hareket eder. Bu esnada çözeltideki iyonlar ve parçacıklar elektriksel alanın etkisiyle plazma deşarj kanalı içerisine doğru hareket ederek plazma içindeki ergimiş oksit malzemeye birleşerek yüzeyde katılaşır ve birikir. Arakesit görüntülerindeki kalınlık artışı ve EDX sonuçları incelendiğinde kaplama içerisine en fazla silisyum oksit parçacıkların dahil olduğu görülmektedir.



Şekil 5. SO-1 ve SO-3 Kaplamaların Kesitinde Kalınlık Boyunca Alüminyum ve Silisyum Miktarının Değişimi

Sertlik Ölçümü Sonuçları

Kaplamaların kesiti boyunca belirli aralıklarla ölçülen mikroVickers sertlik değerleri Şekil 6’te gösterilmiştir. Altlık AA7075 alaşımıyla karşılaştırıldığında, kaplamaların yapısında kristalin seramik fazların bulunması sayesinde sertlik değerlerinin kayda değer oranda arttığı görülmektedir. Kaplamaların altlığa yakın olan bölgesinde sertliğin yüksek, yüzeye yakın bölgelerde ise düşük olduğu belirlenmiştir. Bunun temel sebebi arakesit görüntülerinde görüldüğü üzere kaplama/altlık arayüzeyinden yüzeye doğru ilerledikçe kaplama gözenekliliğinin artmasıdır (Krell ve Schädlich, 2001). SO-1 ve SO-3 kaplamalarda yüzeye yakın bölgede gözeneklilik arttığı için mesafeye bağlı sertlik düşüşü diğer kaplamalara kıyasla daha fazladır. Sertliğin SO-1 ve SO-3 kaplamalarda aşırı düşmesinin diğer bir sebebi olarak yüzeye yakın bölgede amorf silisyum oksit ve müllit fazının oluşumu gösterilebilir. Amorf silisyum oksit (7,12 Gpa) ve müllit (15 Gpa) fazlarının sertliğinin, alüminyum oksit (korund: 23 Gpa) malzemenin sertliğinden daha düşük olduğu bilinmektedir (Kollenberg ve Schneider, 1989; Pitchford vd., 2004; McColm, 1990).

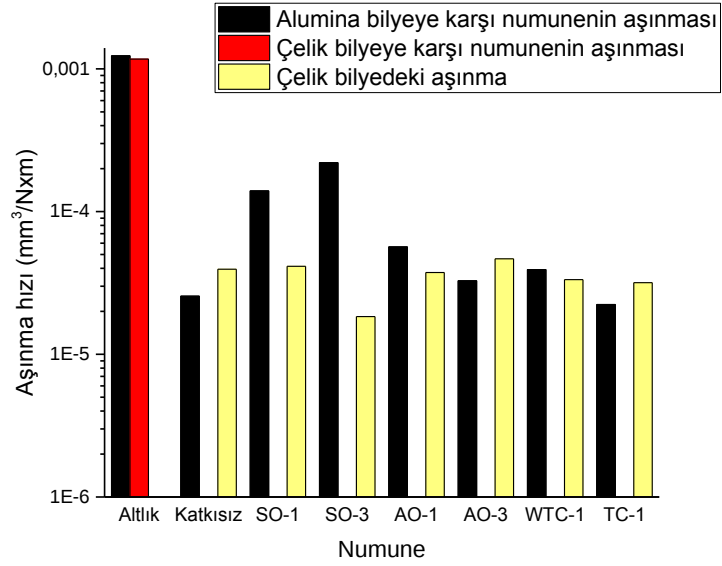


Şekil 6. Kaplamaların Kesitten Kalınlık Boyunca Ölçülen Sertlik Değerleri

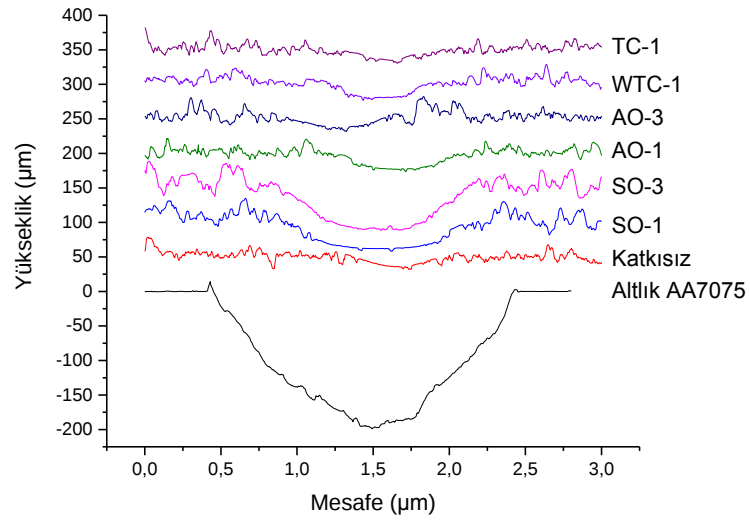
Aşınma Testi Sonuçları

AA7075 altlık alaşımı ile kaplamaların aşınma hızı değerleri ve aşınma izi profilleri sırasıyla Şekil 7 ve Şekil 8’de verilmiştir. Ayrıca aşınma testi sonrasında katkısız kaplama ve altlık alaşımın yüzeylerinde çelik ve alüminyum oksit bilyelerin oluşturduğu aşınma izlerinin optik mikroskop görüntüleri Şekil 9’da gösterilmiştir. Kaplamasız AA7075 alaşımı, çelik ve alüminyum oksit bilyelere kıyasla düşük yüzey sertliğine sahip olduğu için aşınma testi sırasında temas yüzeyinde oluşan kayma gerilmelerinin etkisiyle aşırı plastik deformasyona uğrar

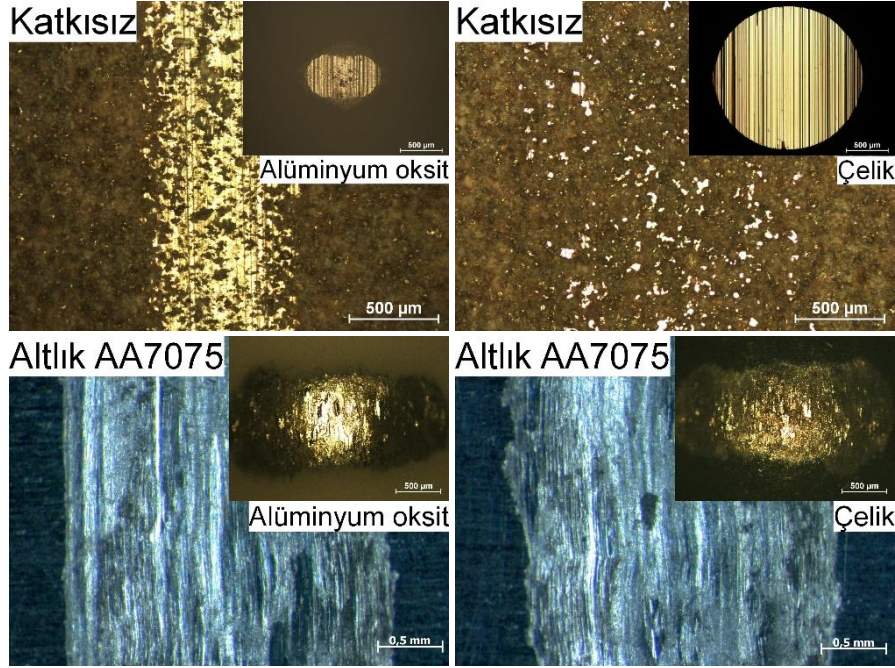
ve adeziv aşınmaya maruz kalır. Buna ilave olarak sert aşındırıcı bilye, abraziv aşınmaya sebep olarak altlıkta ciddi oranda malzeme kaybına yol açmaktadır. Altlık alaşımın yüzeyinde oluşan aşınma izi incelendiğinde abraziv aşınmayı gösteren derin çizikler görülmekte ve izin kenarlarında metal malzemenin plastik deformasyonu sonucunda yığılmaların olduğu tespit edilmiştir. Diğer taraftan kalın ve sert kaplamanın yük taşıma kapasitesi yüksek olduğu için aşınma testi boyunca yüzeye yakın bölgede oluşan kayma gerilmelerini içerisinde tutar. Bunun sonucunda altlık alaşımın bilyeyle temasını önler ve aşınma direncini artırır. Alüminyum oksit bilyenin oluşturduğu aşınma izi profilleri incelendiğinde, tüm kaplamaların aşınma testi boyunca altlık yüzeyinde tutunarak alüminyum alaşımın aşırı malzeme kaybına uğramasını önlediği gözlenmektedir. Alüminyum oksit bilyenin yüzeyinde oluşan iz, aşınma kaybını hesaplamak için uygun geometriye sahip olmamasına rağmen, bilye üzerindeki aşınma yönüne paralel çiziklerin varlığı kaplamanın bilyeyi belli bir miktar aşındırdığını göstermektedir. 100Cr6 çelik bilyeyle yapılan testlerde asıl aşınma kaybının çelik malzemede olduğu görülmüş ancak kaplamanın yüzey profilinde herhangi bir aşırı malzeme kaybı bulgusuna rastlanmamıştır. Aşınma izleri incelendiğinde çelik bilyenin düz ve çizikli bir aşınma yüzeyine sahip olduğu tespit edilmiştir. Bunun temel nedeni sert PEO kaplama üzerinde bulunan çıkıntıların çeliğin yüzeyinden abraziv aşınmayla malzeme koparmasıdır. Çelik bilye aşırı malzeme kaybına uğrarken kaplama yüzeyindeki çıkıntılar düzleşip sadece ihmal edilebilir düzeyde malzeme kaybına uğramaktadır. SO-1 ve SO-3 kaplamaların diğer kaplamalara kıyasla daha fazla malzeme kaybına uğradığı görülmüştür. Bunun nedeni, SO kaplamaların üst tabakasında gözenekliliğin artmasıyla sertliğin düşmesi ve kaplama içindeki kohezyon kuvvetlerinin azalmasıdır. SO haricindeki kaplamaların aşınma hızları benzer olmakla birlikte en düşük aşınma hızı TC-1 kaplamada elde edilmiştir.



Şekil 7. Altık Alaşım, Kaplamaların ve Çelik Bilyenin Aşınma Hızı Değerleri



Şekil 8. Alüminyum Oksit Bilyeye Karşı Yapılan Testlerde Altık AA7075 ve Kaplamaların Yüzeyinde Oluşan Aşınma İzi Profilleri



Şekil 9. Katkısız Kaplama ve Altlık Alaşımın Yüzeylerinde Çelik ve Alüminyum Oksit Bilyelerin Oluşturduğu Aşınma İzlerinin Optik Mikroskop Görüntüleri

Sonuçlar

Alüminyum oksit, silisyum oksit, wolfram-titanyum karbür ve titanyum karbür parçacıklar ilave edilerek hazırlanan çözeltilerde, plazma elektrolitik oksidasyon (PEO) yöntemiyle AA7075 alaşımı üzerine seramik kaplamalar geliştirilmiş, mikroyapı incelemesi, faz analizi, sertlik ölçümü, sürtünme ve aşınma testi başarılı bir şekilde uygulanmış ve sonuçlar aşağıda sunulmuştur.

1. Altlık alaşımı üzerinde oluşturulan katkısız ve parçacık takviyeli PEO kaplamaların kalınlık değerleri 46-107 μm aralığında değişmektedir. En kalın kaplamalar silisyum oksit parçacık takviyeli çözeltilerde üretilmiştir.
2. Kaplamaların yoğun alt tabaka ve gözenekli üst tabakadan oluştuğu belirlenmiştir.
3. Faz analizi sonucunda tüm kaplamalarda $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ve az miktarda $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ olduğu tespit edilmiştir. SO kaplamalarda amorf silisyum oksidin yapıya

katılmasıyla müllit fazının oluştuğu belirlenmiştir. WTC-1 kaplamada çözelti içerisindeki wolfram-titanyum karbür parçacıkların yapısal değişime uğramadan yapıya dahil olduğu ortaya çıkmıştır.

4. Kaplamaların sertlik değerlerinin kaplama/altlık arayüzeyine yakın yoğun tabakada yüksek, yüzeye doğru ilerledikçe artan gözeneklilik sebebiyle düşük çıktığı tespit edilmiştir.

5. PEO kaplamaların altlık alaşımın aşınma direncini önemli ölçüde arttırdığı tespit edilmiştir. Yüksek sertlikte kalın oksit tabakasının yük taşıma kapasitesini arttırdığı ve bu sayede aşınma hızını azalttığı sonucuna varılmıştır.

Extended Summary

Introduction

Aluminum and aluminum alloys, an essential material of today's industry, are widely used in many fields such as electronics, aerospace, defense industries owing to its high specific strength, low density and easy forming. However, low wear resistance limits the application fields of aluminum and its alloys. In addition, aluminum and its alloys are susceptible to corrosion due to their chemical composition. In order to minimize these disadvantages mentioned above, alloying, heat treatment and surface coating processes are applied (Davis, 1993; Necşulescu, 2011). Surface coating processes among these processes are widely used to protect aluminum alloys against environmental influences and to improve surface properties (Shibe and Chawla 2014).

On the other hand, PEO, or micro-arc oxidation (MAO), has become the focus of attention of researchers in recent years as it is an environmentally sensitive coating method that allows the coating of complex shaped parts and does not contain acidic solution. This process includes the deposition and growth of an oxide layer on substrate alloys. Due to the high hardness of the ceramic oxide coating, a significant increase in the wear resistance of the substrate metal is observed (Yerokhin et al., 1999). In this study, ceramic coatings were developed on AA7075 alloy by plasma electrolytic oxidation (PEO) method in different solutions prepared by adding aluminum oxide, silicon oxide, wolfram-titanium carbide and titanium carbide particles.

Materials and Method

Particle Size Measurement

Malvern Panalytical brand Zetasizer Nano ZS device was used for the dimensional measurement of the particles supplied by the manufacturer. Prior to measurement, aluminum oxide, titanium carbide, wolfram-titanium carbide and titanium carbide particles were added into 50 ml of pure water solution containing 0.5 g/l sodium dodecyl sulfate (SDS) and mixed with ultrasonic agitator for 10 min.

PEO Coating Process

Specimens of 10 mm thickness and 25 mm diameter were obtained by cutting a cylindrical bar made of AA7075 aluminum alloy using SiC abrasive disc. The surfaces of the specimens were grinded with 240, 400, 800 and 1200 grit sand papers respectively and then ultrasonically cleaned in acetone and dried with hot air. After specimen preparation, PEO treatment was conducted using a bipolar AC power source.

Structural Analysis of Coatings

The surface roughness of the coatings was measured using the Ambios XP-2 surface profilometer. JEOL 6060 scanning electron microscope (SEM) was used to investigate the surface morphology of the coatings and to obtain the cross sectional images. Energy dispersive x-ray spectrometry (EDX) was used for chemical analysis of coatings. The phase analysis of the particles and coatings was conducted by the Rigaku D-Max X-ray diffractometer.

Hardness Measurement

The hardness values of the substrate alloy and the coatings were measured using Shimadzu microVickers hardness tester with an applied load of 0.025 kg.

Wear Test

Dry sliding wear tests were performed against 100Cr6 steel and aluminum oxide balls with a diameter of 6 mm, at a constant load of 10 N, and with a stroke

length of 10 mm. Total wear distance and sliding velocity were determined as 200 m and 0.06 m/s, respectively.

Test Results and Discussion

Particle Size Measurement

The mean sizes of silicon oxide, aluminum oxide, wolfram-titanium carbide and titanium carbide particles were measured as 272 nm, 1493 nm, 417 nm and 195 nm, respectively.

XRD analysis

According to XRD analysis results, the silicon oxide material was found to be amorphous. It has been also determined that the aluminum oxide material involves mostly α -Al₂O₃ and very little amount of β -Al₂O₃. Titanium carbide and wolfram-titanium carbide materials are consisted of TiC and C₅Ti₄W crystalline phases.

In all coatings, it has been observed that the semi-stable γ -Al₂O₃ phase was formed by oxidation of the aluminum substrate. The semi-stable γ -Al₂O₃ is transformed into a thermodynamically stable α -Al₂O₃ phase above 1050 °C (Lamouri et al., 2017). It has been determined that the amount of α -Al₂O₃ is less than that of γ -Al₂O₃. The negatively charged aluminum oxide particles surrounded by SDS molecules were moved to the anode surface during the PEO process, resulting in an increase in the amount of α -Al₂O₃ in the structure of the AO-1 and AO-3 coatings. Mullite is determined in the coatings produced in the silicon oxide particle-containing solution.

SEM analysis

In general, it has been observed that the coatings consist of a porous and rough outer layer, and a dense inner layer. The surface roughness increased with increased particle concentration in the solution. The presence of silicon in all coatings shows that silicate ions (SiO₃²⁻) in the base electrolyte is highly incorporated into the structure. The incorporation of amorphous silicon oxide particles and silicate ions resulted in increased silicon contents in SO-1 and SO-3 coatings. As the ratio of α -Al₂O₃ particles in the solution increased, the aluminum

content in AO coatings increased. In WTC-1 and TC-1 coatings, it has been observed that wolfram and titanium-containing particles are included in the coating structures.

It has been found that the amount of silicon increased in the regions close to the surface then decreased towards the substrate alloy. According to this, it has been revealed that more particles accumulated in the regions close the coating surfaces.

Hardness Measurement Results

Compared to the substrate AA7075 alloy, it has been observed that the hardness values increased significantly due to the presence of crystalline ceramic phases in coating structures. It has been determined that the hardness of inner layer is higher than the outer layer of coatings. This is related to the increased porosity of the coating close to the surface regions.

Wear Test Results

The uncoated AA7075 alloy has been found to suffer from excessive material loss during the wear test since it has lower surface hardness compared to steel and aluminum oxide balls. On the other hand, the coatings showed considerably lower wear rates than substrate alloy due to their high hardness and high load bearing capacity. It has been observed that the porous outer layer of SO coatings is easily worn out during sliding test and resulted in increased wear rate as compared with other coatings. The lowest wear rate was obtained with TC-1 coatings.

Conclusion

The thickness of the PEO coatings with and without particle-reinforcement ranges from 46 to 107 μm . Thickest coating is produced in silicon oxide particle-containing solution with a concentration of 3 g/l. The coatings are generally consisted of a dense inner layer and porous outer layer. It has been determined that PEO coatings significantly increase the wear resistance of the substrate alloy. The lowest wear rate of coating was obtained with the titanium carbide particle addition into the base solution.

Kaynakça

Kitaplar

- Davis, J.R. (1993). *Aluminum and Aluminum Alloys*. Cleveland: ASM International.
- McColm, I. (1990). *Ceramic Hardness*. New York: Springer US.

Makaleler

- Arunnelliappan, T., Arun, S., Hariprasad, S., Gowtham, S., Ravisankar, B., Rama Krishna, L., Rameshbabu, N. (2018). Fabrication of corrosion resistant hydrophobic ceramic nanocomposite coatings on PEO treated AA7075. *Ceramics International*, 44, 874–884.
- Fatimah, S., Kamil, M.P., Kwon, J.H., Kaseem, M., Ko, Y.G. (2017). Dual incorporation of SiO₂ and ZrO₂ nanoparticles into the oxide layer on 6061 Al alloy via plasma electrolytic oxidation: Coating structure and corrosion properties. *Journal of Alloys and Compound*, 707, 358-364.
- Kollenberg, W., Schneider, H. (1989). Microhardness of Mullite at Temperatures to 1000°. *Journal of the American Ceramic Society*, 72(9), 1739-1740.
- Krell, A., Schädlich, S. (2001). Nanoindentation hardness of submicrometer alumina ceramics. *Materials Science and Engineering: A*, 307(1–2), 172-181.
- Lamouri, S., Hamidouche, M., Bouaouadja, N., Belhouchet, H., Garnier, V., Fantozzi, G., Trelkat, J.F. (2017). Control of the γ -alumina to α -alumina phase transformation for an optimized alumina densification, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 56(2), 47-54.
- Nasiri Vatan, H., Adabi, M. (2017). Investigation of wear and corrosion resistance of nanocomposite coating formed on AZ31B Mg alloy by plasma electrolytic oxidation. *The International Journal of Surface Engineering and Coatings*, 95(6), 308-315.
- Necşulescu, D.A. (2011). The Effects of Corrosion on The Mechanical Properties of Aluminium Alloy 7075-T6. *U.P.B. Sci. Bull. Series B*, 73(1), 223-229.

-
- Pitchford, J.E., Stearn, R.J., Kelly, A., Clegg, W.J. (2004). Effect of Oxygen Vacancies on the Hot Hardness of Mullite. *Journal of the American Ceramic Society*, 84(5), 1167-1168.
- Shibe, V., Chawla, V. (2014). A Review of Surface Modification Techniques in Enhancing the Erosion Resistance of Engineering Components. *International Journal of Research in Mechanical Engineering & Technology*, 4,92-95.
- Xin, S., Song, L., Zhao, R., Hu, X. (2006) Composition and thermal properties of the coating containing mullite and alumina, *Materials Chemistry and Physics*, 97(1), 132-136.
- Yerokhin, A.L., Nie, X., Leyland, A., Matthews, A., Dowey, S.J. (1999). Plasma electrolysis for surface engineering. *Surface and Coatings Technology*, 122, 73–93.