

**SAF VE INKO KATKILI ALÜMİNYUM
NUMUNELERİNİN X-IŞINI KİRİNİMİ YÖNTEMİ İLE
İNCELENMESİ**

Serap KIRIŞ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**OCAK 2006
ANKARA**

**SAF VE INKO KATKILI ALÜMİNYUM
NUMUNELERİNİN X-IŞINI KIRINIMI YÖNTEMİ İLE
İNCELENMESİ**

Serap KIRIŞ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**OCAK 2006
ANKARA**

Serap KIRIŞ tarafından hazırlanan SAF VE INKO KATKILI ALÜMİNYUM NUMUNELERİNİN X-IŐİNİ KİRİNİMİ YÖNTEMİ İLE İNCELENMESİ- adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Kemal ÇOLAKOĞLU

Tez Yöneticisi

Bu alıŐma jürimiz tarafından Fizik Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Necati YALÇIN

Üye : Prof. Dr. Kemal ÇOLAKOĞLU

Üye : Prof. Dr. Süleyman ÖZÇELİK

Üye : Prof. Dr. Basri ÜNAL

Üye : Doç. Dr. Mehmet ÇAKMAK

Bu tez, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygundur.

**SAF VE ÇİNKO KATKILI ALÜMİNYUM
NUMUNELERİNİN X-IŞINI KIRINIMI YÖNTEMİ İLE
İNCELENMESİ
(Yüksek Lisans Tezi)**

Serap KIRIŞ

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Ocak 2006**

ÖZET

Bu çalışmada %99,99 saflıktaki Alüminyum ve bu Alüminyuma 100ppm, 500ppm, 1000ppm, 2000ppm, 3000ppm oranında Zn katkısının etkisi X-Işınlari kırınım yöntemi ile incelendi. Saf ve çinko katkıli numunelere 600 derecede bir saat süre ile ısıli işlem uygulandı. Numunelerin plaka ve toz halinde x-ışınları kırınım desenleri alındı. X-Işını kırınım desenlerinde pik şiddetlerinin incelenmesiyle çinkonun giderek artan oranlarla katkılanmasının, hem ısıli işlem görmemiş, hem ısıli işlem görmüş Al numunelerinde oksitlenme oranını azalttığı tespit edildi. Yüzey işlemi ile Al Plaka numunesinin oksit tabakası temizlendi ve X-ışınları kırınım yöntemi ile incelenerek Al piklerinin şiddetlerinde artış görüldü. Isıli işlem görmüş ve görmemiş numunelerin metal mikroskobu ile yüzey fotoğrafları çekildi ve ısıli işlemin numunelerin yüzeyinde yeni kusurlar oluşturduğu tespit edildi. Sıcaklığın Al numunelerinin kristal yapısına etkisini belirlemek için X-ışınları kırınım yöntemi ile alınan desenlerden a örgü parametresi hesaplandı. Sıcaklığa bağıli olarak a örgü parametresinin lineer artışı gözlemlendi.

Bilim Kodu : 202.1.075
Anahtar Kelimeler : X-Işınları Kırınımı, Alüminyum, ppm, çinko, Isıli İşlem
Sayfa Adedi : 94
Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Kemal ÇOLAKOĞLU

**THE EXAMINATION OF THE PURE ALUMINIUM AND ZINC DOPED
SAMPLES WITH X-RAY DIFRACTION METHOD**

(M.Sc. Thesis)

Serap KIRIŞ

**GAZİ ÜNİVERSİTY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

January 2006

ABSTRACT

In this work, by using X-ray diffraction method, Al pured 99,99 % and the doping effect of Zn in rates of 100ppm, 500ppm, 1000ppm, 2000ppm, 3000ppm on Al were investigated. Thermal process with one hour duration at 600⁰C was applied to the samples. X-ray diffraction patterns of samples both in the form of plate and powder were taken. From these X-ray diffraction patterns using peak intensities, we determined that doping the Al samples with Zn in rising rates decreased the oxidation rates for both thermally processed and unprocessed cases. After cleaning the oxide layer of the Al plate by surface process we examined pure Al plate using X-ray diffraction method, we found that the intensities of Al peaks increased. For samples with thermal process applied and without thermal process were taken surface pictures with metal microscope and it was determined that thermal process caused new defects on the surface of samples. To determine the temperature effects on crystal structure of Al samples, the lattice parameter was measured using X-ray diffraction patterns. It was seen that the lattice parameter shows a linear increase depending on the temperature.

Science Code : 202.1.075

Key Words : X-ray Diffraction, Aluminum, ppm, Zinc, thermal process

Page Number: 94

Adviser : Prof. Dr. Kemal ÇOLAKOĞLU

TEŞEKKÜR

Yapmış olduğum bu tez çalışmasında, öncelikle değerli hocam ve tez danışmanım Prof. Dr. Kemal ÇOLAKOĞLU'na teşekkür ederim. Çalışmalarında bilgi ve deneyimlerinden faydalandığım ve katkılarıyla beni yönlendiren hocam Prof. Dr. Tofiq MAMMADOV'a şükranlarımı borç bilirim.

Deneysel çalışmalarım esnasında, yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Arş.Gör. Mustafa Kemal ÖZTÜRK'e, hoşgörü ve desteklerinden dolayı Türkiye Atom Enerjisi Kurumu'nda çalışan Dr. Şükrü ÇAVDAR ve Halit KORALAY'a, ayrıca tüm katkılarından dolayı Gazi Üniversitesi Fizik Bölümünden Yrd.Doç. Dr. Yasemin ÇİFTÇİ'ye, Gazi Üniversitesi Kimya bölümünden Arş.Gör.Dr. Aylin AYTAÇ'a, tez arkadaşım Ümran ÇOLAK'a ve arkadaşım Havva LOĞA'ya teşekkür ederim.

Yüksek lisans çalışmamı, beni bu günlere getiren her zaman destek ve ilgilerini üzerimde hissettiğim Anne, Babama ve değerli eşim Kemal KIRIŞ'a ithaf ediyorum.

Bu tez, 2001K120590 nolu proje ile DPT tarafından desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER**Sayfa**

| | |
|--|------|
| ÖZET..... | iii |
| ABSTRACT..... | iv |
| TEŞEKKÜR..... | v |
| İÇİNDEKİLER..... | vi |
| ÇİZELGELERİN LİSTESİ..... | ix |
| ŞEKİLLERİN LİSTESİ..... | x |
| SİMGELER VE KISALTMALAR | xiii |
| 1. GİRİŞ..... | 1 |
| 2. X-IŞINLARININ BULUNMASI VE TARİHİ GELİŞİMİ..... | 5 |
| 2.1. X-Işınlarının Üretimi..... | 7 |
| 2.1.1. Sürekli spektrum..... | 8 |
| 2.1.2. Karakteristik spektrum..... | 10 |
| 3. KRİSTALLER..... | 12 |
| 3.1. Birim Hücre ve Bravis Örgüleri..... | 12 |
| 3.2. Bragg Şartı..... | 14 |
| 3.3. X-Işınlarının Elektronlar Tarafından Saçılması..... | 15 |
| 3.4. X-Işınlarının Bir Atom Tarafından Saçılması..... | 16 |
| 3.5. X-Işınlarının Bir Birim Hücre Tarafından Saçılması..... | 16 |
| 4. X-IŞINI DİFRAKTOMETRESİ..... | 18 |
| 4.1. Genel Olarak Difraktometre Geometrisi..... | 18 |
| 4.2. Difraktometre Çemberi..... | 20 |
| 4.3. X-Işını Difraktometresinin Bileşenleri..... | 20 |

Sayfa

| | |
|---|----|
| 4.3.1. X-Işınları kaynağı..... | 20 |
| 4.3.2. Optik sistem..... | 22 |
| 4.3.3. Numune..... | 25 |
| 4.4. X-Işınlarının Tespit Edilmesi ve Şiddetinin Ölçülmesi..... | 26 |
| 4.4.1. Flouresan ekranlar..... | 26 |
| 4.4.2. Fotoğraf filmleri..... | 27 |
| 4.4.3. Sayaçlar..... | 27 |
| 4.5. Standart X-Işınları Kırınım Desenlerinin İncelenmesi..... | 28 |
| 4.6. Bilgi Kaynakları..... | 31 |
| 4.7. X-Işını Güvenliği(Emniyet)..... | 32 |
| 5. ALÜMİNYUM ELEMENTİ..... | 33 |
| 5.1. Alüminyum Elementinin Genel Özellikleri..... | 33 |
| 5.2. Korozyon Kavramı ve Mekanizması..... | 34 |
| 5.2.1. Alüminyumdaki safsızlıkların korozyona etkisi..... | 34 |
| 5.3. Alüminyum ve Alüminyum Alaşımları ile Yapılan Çalışmalar..... | 34 |
| 5.3.1. Alüminyum alaşımlara yapılan ısıl işlemler ve yüzey yapısına etkisi..... | 34 |
| 5.3.2. Alaşım elementlerinin ve safsızlıklarının alüminyum oksit yapısına etkisi..... | 35 |
| 5.3.3. Alüminyuma uygulanan metalürjik yüzey işlemleri..... | 37 |
| 6. MATERYAL VE METHOD..... | 38 |
| 6.1. Kullanılan X-Işını Difraktometresinin Bazı Özellikleri..... | 40 |
| 6.2. Kullanılan Numune ve Hazırlık Aşamaları..... | 43 |
| 6.2.1. Isıl işlem..... | 44 |

Sayfa

| | |
|---|----|
| 6.3. Plaka Numunelerin Kırınım Desenlerinin Alınması..... | 44 |
| 6.3.1. Isıl işlem görmemiş plaka numunelerin X-ışınları kırınım desenleri..... | 46 |
| 6.3.2. Isıl işlem görmüş plaka numunelerin X-ışınları kırınım desenleri..... | 49 |
| 6.4. Yüzey Parlatma İşlemi..... | 52 |
| 6.5. Numunelerin Metal Mikroskopunda Fotoğraflarının Çekilmesi..... | 54 |
| 6.6. Toz Numunelerin Kırınım Desenlerinin Alınması..... | 57 |
| 6.6.1. X-ışınları toz kırınımı ile madde analizi yöntemi..... | 58 |
| 6.6.2. Isıl işlem görmemiş toz numunelerin x-ışınları kırınım desenleri..... | 59 |
| 6.6.3. Isıl işlem görmüş toz numunelerin x-ışınları kırınım desenleri..... | 62 |
| 6.7. Tüm Grafiklerdeki Pik Şiddet ve Açılarının Karşılaştırılması Amacıyla Çizelgelerde Gösterilerek Oksit Piklerindeki Değişimin Belirtilmesi..... | 65 |
| 6.7.1. Çizelgelerde gösterilen oksit ikindeki değişimin grafik yardımıyla gösterilmesi | 68 |
| 6.8. Örgü Parametresinin Hesaplanması..... | 70 |
| 6.8.1. Hesaplanan örgü parametresinin sıcaklığa karşı değişim grafiği..... | 80 |
| 7. DEĞERLENDİRME VE SONUÇ..... | 82 |
| KAYNAKLAR..... | 86 |
| EKLER..... | 90 |
| EK-1. ASTM Kartları..... | 91 |
| ÖZGEÇMİŞ..... | 94 |

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

| Çizelge | Sayfa |
|--|-------|
| Çizelge 3.1. 7 Kristal sistemi..... | 13 |
| Çizelge 4.1. X-ışını tüplerinde yaygın olarak kullanılan hedef elementler ve uygun filtreler..... | 24 |
| Çizelge 6.1. Birimlerin açıklaması..... | 44 |
| Çizelge 6.2. Isıl İşlem görmemiş numunelerin X-Işınları kırınım desenlerindeki pik şiddetleri..... | 66 |
| Çizelge 6.3. Isıl İşlem görmüş numunelerin X-Işınları kırınım desenlerindeki pik şiddetleri..... | 67 |
| Çizelge 6.4. D4 nolu numunenin oda sıcaklığındaki X-ışınları kırınım deseni verileri..... | 71 |
| Çizelge 6.5. D4 nolu numunenin 200 ⁰ C'deki X-ışınları kırınım deseni verileri..... | 73 |
| Çizelge 6.6. D4 nolu numunenin 250 ⁰ C'deki X-ışınları kırınım deseni verileri..... | 74 |
| Çizelge 6.7. D4 nolu numunenin 300 ⁰ C'deki X-ışınları kırınım deseni verileri..... | 76 |
| Çizelge 6.8. D4 nolu numunenin 350 ⁰ C'deki X-ışınları kırınım deseni verileri..... | 77 |
| Çizelge 6.9. D4 nolu numunenin 400 ⁰ C'deki X-ışınları kırınım deseni verileri..... | 79 |
| Çizelge 6.10. Örgü parametresinin sıcaklığa karşı değişimi..... | 80 |

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

| Şekil | Sayfa |
|---|-------|
| Şekil 1.1. CuO-Al alaşımının x-ışınları kırınım deseni(2004)..... | 4 |
| Şekil 2.1. Tek kristal için X-ışınları kırınımı Laue metodu ve Laue saçılma deseni..... | 5 |
| Şekil 2.2. X-ışınlarının elektromagnetik spektrumdaki yeri..... | 6 |
| Şekil 2.3. X-ışınları tüpünün şematik gösterimi..... | 7 |
| Şekil 2.4. Sürekli X-ışınlarının oluşumu..... | 9 |
| Şekil 2.5. Karakteristik spektrumda şiddet dalga boyu ilişkisi (Molibden hedef)..... | 10 |
| Şekil 2.6. Karakteristik X-ışınları oluşumu..... | 10 |
| Şekil 3.1. Kristal Yapı Gösterimleri..... | 12 |
| Şekil 3.2. Bir birim hücre..... | 13 |
| Şekil 3.3. Kristal düzlemlerinden X-ışınlarının saçılması..... | 15 |
| Şekil 4.1. X-ışınları difraktometresinin geometrisi..... | 19 |
| Şekil 4.2. Difraktometrenin şematik gösterimi ile ω, ϕ, ψ eksenleri..... | 20 |
| Şekil 4.3. Yarıkların yerleşimi..... | 22 |
| Şekil 4.5 X-ışınının süzülmesi a) Süzme öncesi b) Süzme sonrası..... | 24 |
| Şekil 4.6. X-ışınları kırınım deseni örneği..... | 29 |
| Şekil 6.1. Kullanılan difraktometrenin genel görünümü..... | 42 |
| Şekil 6.2. Kullanılan difraktometrenin içten görünümü..... | 43 |
| Şekil 6.3. A1 nolu numunenin X-ışınları kırınım deseni..... | 46 |
| Şekil 6.4. A2 nolu numunenin X-ışınları kırınım deseni..... | 46 |
| Şekil 6.5. A3 nolu numunenin X-ışınları kırınım deseni..... | 47 |

| Şekil | Sayfa |
|---|--------------|
| Şekil 6.6. A4 nolu numunenin X-ışınları kırınım deseni..... | 47 |
| Şekil 6.7. A5 nolu numunenin X-ışınları kırınım deseni..... | 48 |
| Şekil 6.8. A6 nolu numunenin X-ışınları kırınım deseni..... | 48 |
| Şekil 6.9. B1 nolu numunenin X-ışınları kırınım deseni..... | 49 |
| Şekil 6.10. B2 nolu numunenin X-ışınları kırınım deseni..... | 49 |
| Şekil 6.11. B3 nolu numunenin X-ışınları kırınım deseni..... | 50 |
| Şekil 6.12. B4 nolu numunenin X-ışınları kırınım deseni..... | 50 |
| Şekil 6.13. B5 nolu numunenin X-ışınları kırınım deseni..... | 51 |
| Şekil 6.14. B6 nolu numunenin X-ışınları kırınım deseni..... | 51 |
| Şekil 6.15 A1 nolu numunenin X-ışınları kırınım deseni. a)Yüzey parlatma işleminden önce b)Yüzey parlatma işleminden sonra..... | 53 |
| Şekil 6.16. Saf Alüminyumun yüzey fotoğrafı..... | 55 |
| Şekil 6.17. Yüzey fotoğrafları a)100ppm, (b)500ppm, (c)1000ppm, (d)2000ppm, (e)3000ppm..... | 55 |
| Şekil 6.18. Yüzey fotoğrafları (a)100ppm, (b)500ppm, (c)1000ppm, (d)2000ppm, (e)3000ppm..... | 56 |
| Şekil 6.19. C1 nolu numunenin X-ışınları kırınım deseni..... | 59 |
| Şekil 6.20. C2 nolu numunenin X-ışınları kırınım deseni..... | 59 |
| Şekil 6.21. C3 nolu numunenin X-ışınları kırınım deseni..... | 60 |
| Şekil 6.22. C4 nolu numunenin X-ışınları kırınım deseni..... | 60 |
| Şekil 6.23. C5 nolu numunenin X-ışınları kırınım deseni..... | 61 |
| Şekil 6.24. C6 nolu numunenin X-ışınları kırınım deseni..... | 61 |
| Şekil 6.25. D1 nolu numunenin X-ışınları kırınım deseni..... | 62 |
| Şekil 6.26. D2 nolu numunenin X-ışınları kırınım deseni..... | 62 |

| Şekil | Sayfa |
|--|--------------|
| Şekil 6.27. D3 nolu numunenin X-ışınları kırınım deseni..... | 63 |
| Şekil 6.28. D4 nolu numunenin X-ışınları kırınım deseni..... | 63 |
| Şekil 6.29. D5 nolu numunenin X-ışınları kırınım deseni..... | 64 |
| Şekil 6.30. D6 nolu numunenin X-ışınları kırınım deseni..... | 64 |
| Şekil.6.31. Isıl işlem öncesinde Al_2O_3 pikinin değişim grafiği..... | 69 |
| Şekil.6.32. Isıl işlem sonrasında Al_2O_3 pikinin değişim grafiği..... | 69 |
| Şekil 6.33. D4 nolu numunenin oda sıcaklığındaki X-ışınları kırınım deseni..... | 71 |
| Şekil 6.34. D4 nolu numunenin $200^{\circ}C$ 'deki X-ışınları kırınım deseni..... | 72 |
| Şekil 6.35. D4 nolu numunenin $250^{\circ}C$ 'deki X-ışınları kırınım deseni..... | 74 |
| Şekil 6.36. D4 nolu numunenin $300^{\circ}C$ 'deki X-ışınları kırınım deseni..... | 75 |
| Şekil 6.37. D4 nolu numunenin $350^{\circ}C$ 'deki X-ışınları kırınım deseni..... | 77 |
| Şekil 6.38. D4 nolu numunenin $400^{\circ}C$ 'deki X-ışınları kırınım deseni..... | 78 |
| Şekil 6.39. D4 nolu numunenin örgü parametresinin sıcaklığa karşı değişim grafiği..... | 80 |

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler

Açıklama

| | |
|-----------------------------|------------------------------|
| c | Işık Hızı |
| d | İki Düzlem Arasındaki Mesafe |
| E | Elektronun Enerjisi |
| f | Atomik Saçılma Faktörü |
| Φ | Faz Farkı |
| h | Planck Sabiti |
| λ | Dalga boyu |
| θ | Düzlemler Arasındaki Aç |

Kısaltmalar

Açıklama

| | |
|--------------|---|
| XRD | X-ışını kırınımı |
| PDF | Toz kırınım deseni |
| TAEK | Türkiye Atom Enerjisi Kurumu |
| JCPDS | Joint Committee on Powder Diffraction standards |
| ICDD | International Centre for Diffraction Data |

1. GİRİŞ

Alüminyum ve alaşımları düşük yoğunluklu olmaları, dış atmosfere karşı dayanıklılık göstermeleri gibi özelliklerden dolayı çok önemlidirler. Çelik ve bakır alaşımlarına göre yoğunluklarının daha az olmaları onları uçak ve otomobil sanayinin ana girdisi yapmıştır. Sıcak, soğuk şekil verilmiş ve dökülmüş parça olarak geniş ölçüde kullanılırlar. Alaşımlama ve ısıl işlem sayesinde, ağırlığa göre alüminyum diğer birçok malzemelerden daha yüksek mukavemetli olmaktadır (1).

Alüminyum çeşitli ortamlarda özellikle havada kolaylıkla oksitlenerek yüzeyi alüminyum oksit ve/veya alüminyum hidroksit ile kaplanır. Alüminyumun yüzeyinde oksijenle oluşturduğu ince ve kapatıcı oksit tabakası meydana gelir. Bu film tabakası korozyon hızını kontrol eder ve metali daha ileri oksidasyondan korur. Bu şekilde oksit tabakası alüminyum ve alüminyum alaşımlarının uzun ömürlü olmasını sağlar (2).

Alüminyum çevreyi en az etkileyen endüstri ürünlerinden birisidir. Alüminyum endüstrisi yeni alaşım teknolojisi gelişmeleri, üretim metotları, ürün tasarımı ve kalite kontrol için araştırma geliştirme çabalarına devam etmektedir (3). Derişik bazlı çözeltiler içinde alüminyumun çözünmesi elektro kimyasal güç kaynaklarında özellikle yakıt pillerinde, alüminyumun kullanılabilceği düşüncesini ortaya çıkarmıştır. Metalleri korozyondan koruma yöntemlerinden biri olan katodik koruma işlemlerinde de anot malzemesi olarak alüminyum kullanılması yüksek enerji sağlaması nedeniyle tercih edilmektedir. Bu nedenle alüminyum alaşımlarının korozyon karakteristiklerinin saptanması ve korozyonun azaltılması önemlidir. Alüminyum aktif bir element olmasına rağmen, bir çok ortamda yüzeyinde koruyucu bir film tabakası meydana gelir. Bu tabaka 20-100Å kalınlıktadır. Böylece metal pasifleşmiş olur. Alüminyum, ihtiva ettiği safsızlıkların miktarı ile orantılı olarak korozyona daha dirençlidir. Yüzeydeki oksit tabakası, elektrik akımını geçirdiğinden yapay olarak kalınlaştırılabilir.

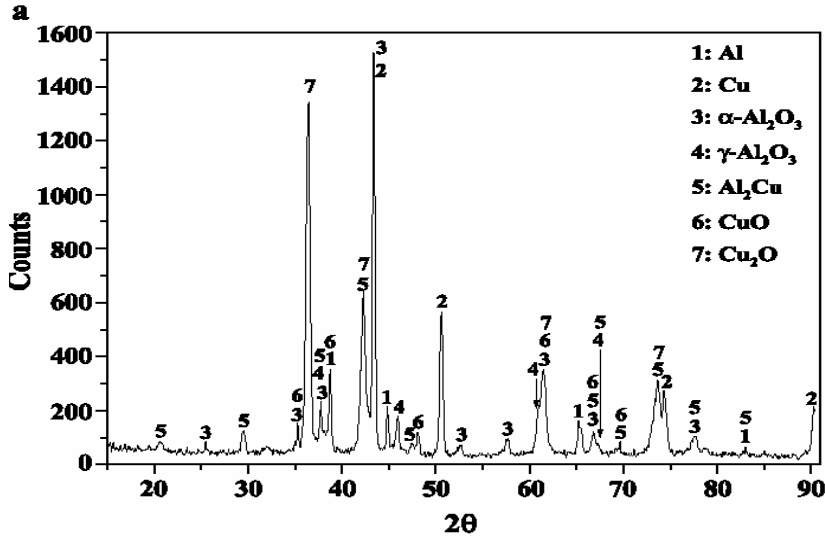
Saf alüminyum, yumuşak ve zayıf olduğundan, bunu dayanıklı hale getirmek için alaşımlandırılır. Diğer uygulamada ise yüksek dayanıklı bir alüminyum alaşımına saf alüminyum giydirilir. Bu uygulama içindeki alaşımı oyuklu korozyon, taneler arası korozyon ve gerilimli korozyona karşı da korur. Alüminyum korozyon ürünleri renksiz ve zehirsizdir. Alüminyum elektrik ve termal iletkenliği iyi olup hafif ve iyi bir dayanıklılık-kütle oranına sahiptir (1).

Alüminyum-çinko alaşımları ile ilgili daha çok son yıllarda olmak üzere araştırma hızı artmıştır. A. J. Brock, G. R. Irani, ve M. J. Pryor (4) birlikte çalışarak 1981 yılında hazırladıkları bir makalede; bizim çalışmamızdan farklı olarak saf alüminyuma daha yüksek oranlarda Zn katılmış Al-Zn alaşımlarının oksitlenme davranışı 475°C-575°C ye kadar 76 Torr basınçtaki kuru oksijende çalışılarak incelenmiştir. Bu çalışmaya göre, oksitlenme ürünleri çift kat olacak şekilde hem amorf ve hem de kristaldeki Al₂O₃'ten oluşur. Tüm sıcaklık ve durumlarda; kristal Al₂O₃ olarak düzensiz bir şekilde sabit kalınlıktaki silindirik kristaller şeklinde gelişir. Amorf film boyunca oksijen difüzyonu ile amorf oksit metal ara yüzeyinden metalin içine doğru kristaller büyür. Kristal fazın üstünde büyüyen amorf oksit, yavaş hızla gelişir. Alaşımdaki 0,1-0,01'e kadar değişen Zn içeriğindeki artış kristal çekirdeklenme yoğunluğunu azaltır ve radyal gelişim hızını arttırır. Yüksek yoğunluklu alüminyum oksit tabakası gelişimi açısından 300°C-350°C sıcaklıklarda kolaylıkla tanımlanır. 300°C'ye kadar mekanik deformasyon yapılsa bile 200 Å kalınlığında bir oksitlenmiş tabaka kalınlığı oluşur. 425°C den sonra Al₂O₃ kristal nükleasyonları, rast gele bir şekilde amorf yüzey ve metal arasında silindirler şeklinde metal yüzeyin içine doğru oluşmaya başlar. Daha sonra bu kristal tabaka oluşuncaya kadar metal yüzeyinde oluşan bu çekirdekçikler birbirlerine değinceye kadar genişleyerek devam eder. Kristal gelişimi sigmoidal gelişim ile açıklanabilir.

Al-Zn alaşımı davranışı saf Alüminyum davranışına çok benzer bir davranış gösterir. Hem amorf hem kristal Al₂O₃ iki katlı tabakası her durumda oluşmaktadır. Kristal tabaka amorf yapı oluşumunu engellememektedir. Zn'nin varlığının kristal tabakaya etkisi oksitlenme oluşum biçimini ve hızını etkilemektedir. Brock ve arkadaşları

tarafından yapılan bu çalışmada alüminyuma çinkonun farklı oranlarda katılarak alaşımlandırılması ve x-ışınları kırınım desenleri yöntemi kullanılmamıştır (4).

2004 yılında Tang Yougen (5) ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada temel olarak, Al hava bataryaları için Al-In alaşımlarına Zn eklenmesinin etkileri incelenmiştir. Alüminyum üstün elektro kimyasal performansından dolayı bataryalar için ideal bir malzemedir. Ana maddesi alüminyum olan alüminyum hava bataryalarının bol bulunması, düşük maliyeti, zararsız olması, yüksek güç yoğunluğu, yüksek enerji yoğunluğu ve benzeri gibi bir çok avantajlı özelliğe sahiptir. Hidrojen bileşimli nikel bataryalara ve lityum iyon bataryalara kıyasla alüminyum hava bataryaları, daha üstün derecede avantajlıdır. Üstelik alüminyumun yüzeyini kaplayan ince bir oksit tabaka, anodik voltaj etkinliğini azaltır: İstenmeyen hücre reaksiyonları artar. Bu nedenle performansını daha iyi bir hale getirmek için son zamanlarda, sıklıkla bazı elementler ppm oranlarında eklenerek araştırmalar yapılmaktadır. Bu çalışmada alüminyum anotlara Zn'nin etkisi incelenmiştir ve şu sonuçlara varılmıştır; Zn eklenerek anodik polarizasyon azaltılabilir. Hidrojen çıkışı düşürülebilir ve elektriksel potansiyeli negatif değerlere kaydırılabilir. Alüminyum hava bataryalara çinko eklenmesinin amacı Al_2O_3 tabakasında boşluk oluşturmak ve bu nedenle dayanıklılığını düşürmektir (5). Literatürde yapılan araştırmalarda alüminyum-çinko alaşımlarındaki oksitlenme ile ilgili olarak birebir bir makaleye rastlanmadığı için, 2004 yılında T.M. Yue (6) ve arkadaşlarının alüminyumun farklı alaşımlarındaki (CuO-Al), x-ışınları kırınım desenleri Şekil 1.1'de oksit pikine örnek teşkil etmesi amacıyla verilmiştir.



Şekil 1.1. CuO-Al alaşımının X-Işınları kırınım deseni (6)

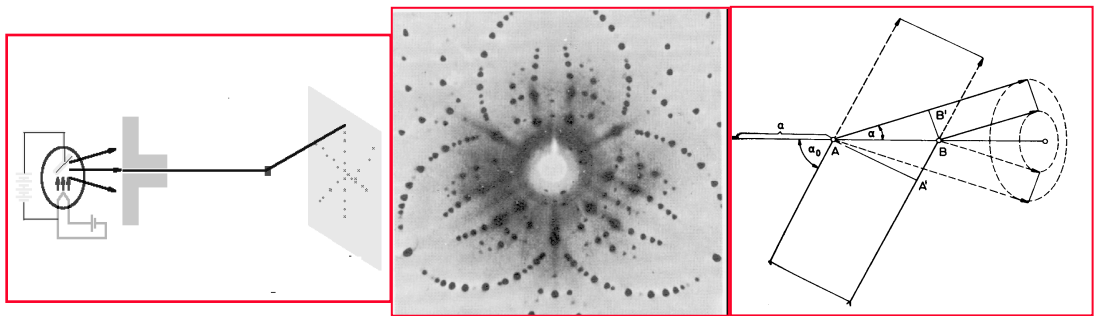
Şekil 1.1’de 3 ve 4 numaralı pikler oksit pikini göstermektedir. CuO miktarı ppm oranından fazla olduğu için alüminyum, alüminyum oksit piklerinin yanı sıra bakır ve bileşiklerinin de pikleri bulunmaktadır (6).

Bu yüksek lisans tezinde Alüminyum ve çinko katkılı alüminyum numunelerinin hem plaka ve hem toz x-ışını kırınım deseni çekimleri yapılmıştır. X-ışınları kırınım desenlerinde pikler incelenmiş ve Al_2O_3 pikleri desenlerde gösterilerek çizelgelere taşınmış, oksitlenme oranındaki farklar incelenmeye çalışılmıştır. Alüminyum ve alaşımları ile ilgili yapılan çalışmalarda araştırılmalara göre, hem ppm oranlarında katkılandırılan hem de x-ışınları yöntemleri ile incelenen çalışmaya rastlanamamıştır. Bu sebeple, alüminyuma eser element oranlarında katılmış çinko katkılı alüminyum numunelerdeki değişimleri, özellikle oksitlenme varlığını x-ışınları kırınımı yöntemi ile göstermek bu çalışmada amaç edinildi.

2. X-IŞINLARININ BULUNMASI VE TARİHİ GELİŞİMİ

1895 yılında Alman Fizikçi Rontgen, madde üzerinde hızlı elektronların çarpışması ile, bilinmeyen özellikte, son derece girici ışınlar meydana getirdiğini gözlemiştir. Daha hızlı elektronların daha girici X-ışınlarına ve bu elektronların daha şiddetli X-ışınlarına yol açtığı tespit edilmiştir. Daha sonraları X-ışınlarının elektromagnetik ışınımlar olduğundan kuşkulandı. Çünkü; hızlı elektronlar yüzeye çarpınca, negatif bir ivme ile yavaşlatılıyor ve ivmelenen elektronlarda elektromagnetik ışınım yayılıyorlardı. İşte bu koşullar altında oluşturulan ışımaya Almanca frenleme ışınması anlamında Bremsstrahlung ışını adı verilmiştir.

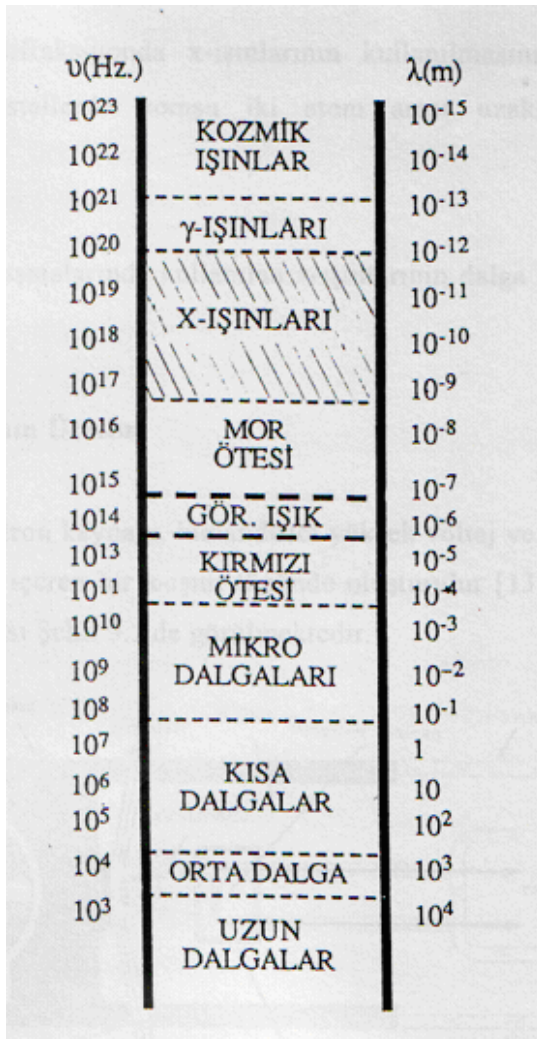
X-ışınlarının dalga özelliği ilk kez 1906 yılında, X-ışınlarının polarizasyonunu göstermeyi başaran Barkla tarafından ortaya konmuştur. X-ışınlarının dalga boyunu ölçmek için 1912 yılında bir yöntem bulundu. Işığın dalga özelliğini göstermek için yarıklar sistemi kullanılır. Yapay yollarla elde edilen yarıkların aralıkları X-ışınlarının dalga boylarından çok büyüktü. Bu nedenle, bu yöntem sonuç vermedi. 1912 yılında Max Von Laue, X-ışınlarının kırınımında kullanılacak yarıklar sisteminin, kristaller olabileceğini önerdi. Laue kristallerdeki atomlar arası uzaklığın X-ışınlarının dalgaboyu mertebesinde olduğunu hatırladı ve X-ışınlarının dalga özelliğine sahip olduğunu, kristallerde kırınım deneyleri ile gösterdi (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. Tek kristal için X-ışınları kırınımı Laue metodu ve Laue saçılma deseni

O yıllarda X-ışınlarının dalga boyu 0.13 Å ile 0.48 Å olarak ölçülmüştür. X-ışınları elektromagnetik spektrumda, γ -ışınları ile mor ötesi ışınlar arasında yer alır (Şekil 2.2) (7).

Bir X-ışınları demeti veya başka herhangi bir elektromagnetik ışınım enerji taşıyıcı ve birim zamanda dalga yayılma doğrultusuna dik birim alandan geçen enerji miktarına şiddet denir. Şiddetin (I) ortalama değeri, dalga genliğinin karesi (A^2) ile orantılıdır. ($I \propto A^2$) şiddet birimi joule/m²/s dir. X-ışınları şiddeti, ışın demetinin fotoğraf filmini karartma derecesi gibi bağıl olarak da ölçülür.



Şekil 2.2. X-ışınlarının elektromagnetik spektrumdaki yeri

1912 yılında "X-ışınlarının kristallerden kırınımı" keşfedilmiştir. Bu keşif sayesinde, katı bir kristalden saçılan X-ışınlarının saçılma açıları ve şiddetleri:

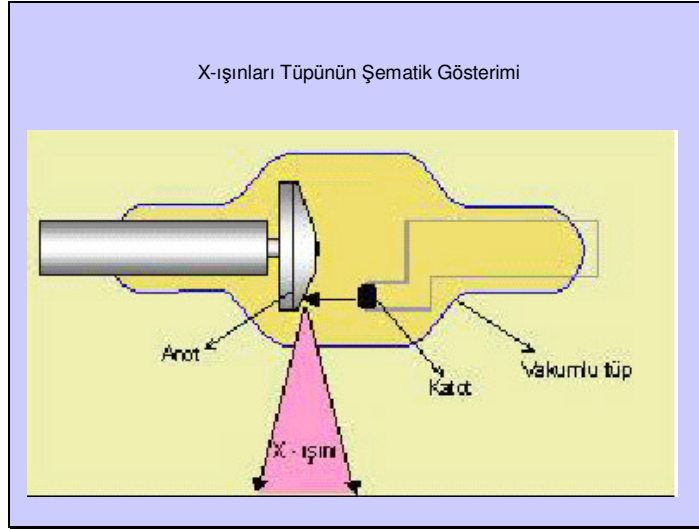
kristal kusurları, tercihli yönelmeler, değişik şekillerde kristalleşme, düzensiz yapılaşma ve kristal yapı hakkında yararlı bilgiler verir (8)

Kristallerden kırınımında X-ışınlarının kullanılmasının nedeni, dalga boylarının, kristallerde komşu iki atom arası uzaklık mertebesinde olmasıdır (9).

Kırınım çalışmalarında kullanılan X-ışınlarının dalga boyları, 0,05-0,25 nm aralığındadır.

2.1. X-ışınlarının Üretimi

X-ışınları, elektron kaynağı, hızlandırıcı yüksek voltaj ve iki metal elektrot (anot ve katot) içeren bir X-ışını tüpünde oluşturulur (10). Tipik bir X-ışını tüpünün iç yapısı Şekil 2.3'de görülmektedir.



Şekil 2.3. X-ışınları tüpünün şematik gösterimi

X-ışınları tüpleri havası alınmış ve bir ucundaki anodu, diğer ucundaki katodundan yalıtılmış tüplerdir.

Yüksek voltaj transformatörünün bir ucu filament, diğer ucu ise hedefe bağlıdır. Filament, ortalama 10-25 mA'lık akım ile ısıtılır ve elektron kaynağı

olarak davranır. Buradan yayılan elektronların çok yüksek hızlarla anoda doğru hızlandırılması için katot, amaca uygun şekilde 30 KV'dan yüksek (kırınım çalışmaları için ortalama 30-40 kV mertebesinde) negatif gerilimde tutulur. Anot, üzerinde ihtiyaca göre bir hedef metal monte edilecek yeri bulunan, su ile sürekli soğutulan ve toprak potansiyelinde tutulan bir bakır bloktur. Elektronların kinetik enerjilerinin büyük bir kısmı (% 99 kadarı) hedefte ısıya dönüştüğünden hedefin soğutulması gerekir. Bu amaçla su soğutma sistemi kullanılır. Filamanın etrafında ise filamanla aynı yüksek (negatif) voltajda tutulan bir küçük metal kutu (odaklayıcı) bulunur. Odaklayıcı, elektronları iter ve onları hedefin odak noktası denilen dar bir alanına odaklar. X-ışınları, elektronların anoda çarptıktan sonra bu odak noktasında oluşur ve her doğrultuda yayılırlar. Oluşan bu X-ışınlar tüpte iki veya daha çok sayıda oluşturulmuş pencerelerden dışarı alınır (8). Bu pencerelerin hava sızdırmayacak şekilde sağlam, fakat aynı zamanda X-ışınlarını geçirebilecek saydam özellikte olması gerekir. Bu nedenle pencereler, genellikle berilyum, alüminyum veya mikadan yapılır (10).

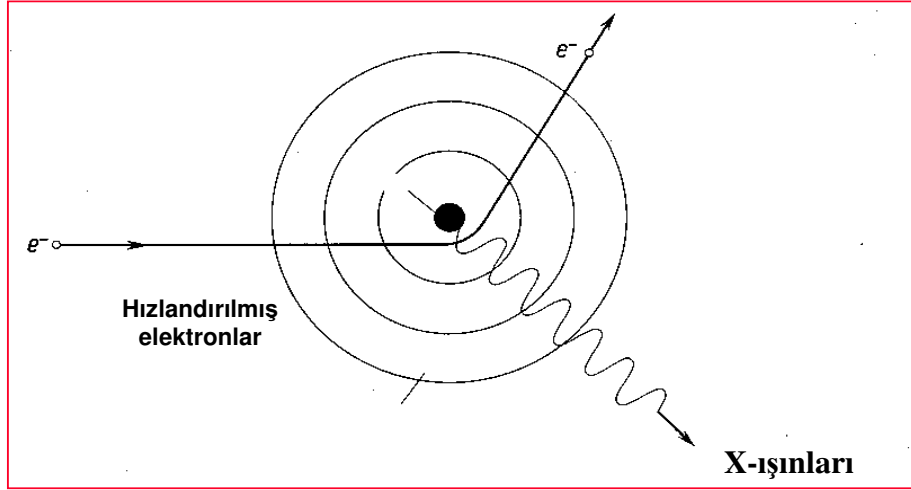
Daha sonraki araştırmalar, X-ışınlarının sürekli X-ışınları ve karakteristik X-ışınları olmak üzere ikiye ayrıldığını gösterdi.

2.1.1. Sürekli spektrum

Elektromagnetik dalgalar, yüklü bir parçacığın ivmeli hareketi sırasında yayınırlar. Bir elektromagnetik dalga olan X-ışınları da yeterince kinetik enerjiye sahip bir elektron demetinin hızının azaltılması sonucu oluşur (8).

X-ışını tütünün katodundan salınan elektronların hızları hemen hemen aynı olmasına rağmen, yavaşlatılmaları hep aynı şekilde olmaz (10). Hızlandırılan elektronlar hedef yüzey üzerinde yönlendirilirler. Yeterince hızlı olan elektronlar, yüzeye çarptığı andan itibaren yüzey maddesinin atomlarının elektronlarından dolayı negatif bir ivme ile yavaşlatılırlar. Bilindiği gibi; ivmeli hareket yapan yüklü parçacıklar elektromagnetik ışınım yayarlar. Elektronlarda yüklü taneciklerdir ve

burada ivmeli hareket yapmaktadırlar. Öyleyse elektronlarda elektromagnetik ışınım yayarlar. İşte bu ışınımlara Sürekli X-ışınları yahut frenleme ışınları denir (7). Şekil 2.4'de sürekli X-ışınlarının oluşumu gösterilmektedir.

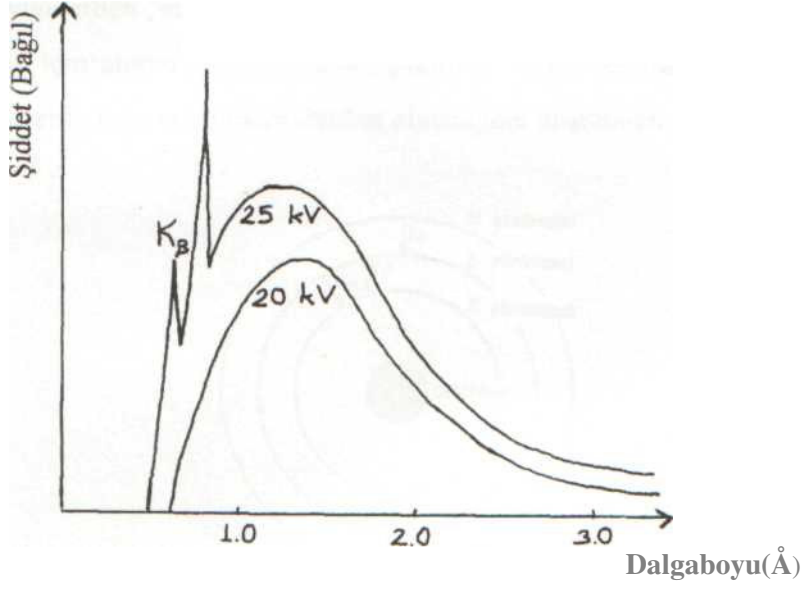


Şekil 2.4. Sürekli X-ışınlarının oluşumu

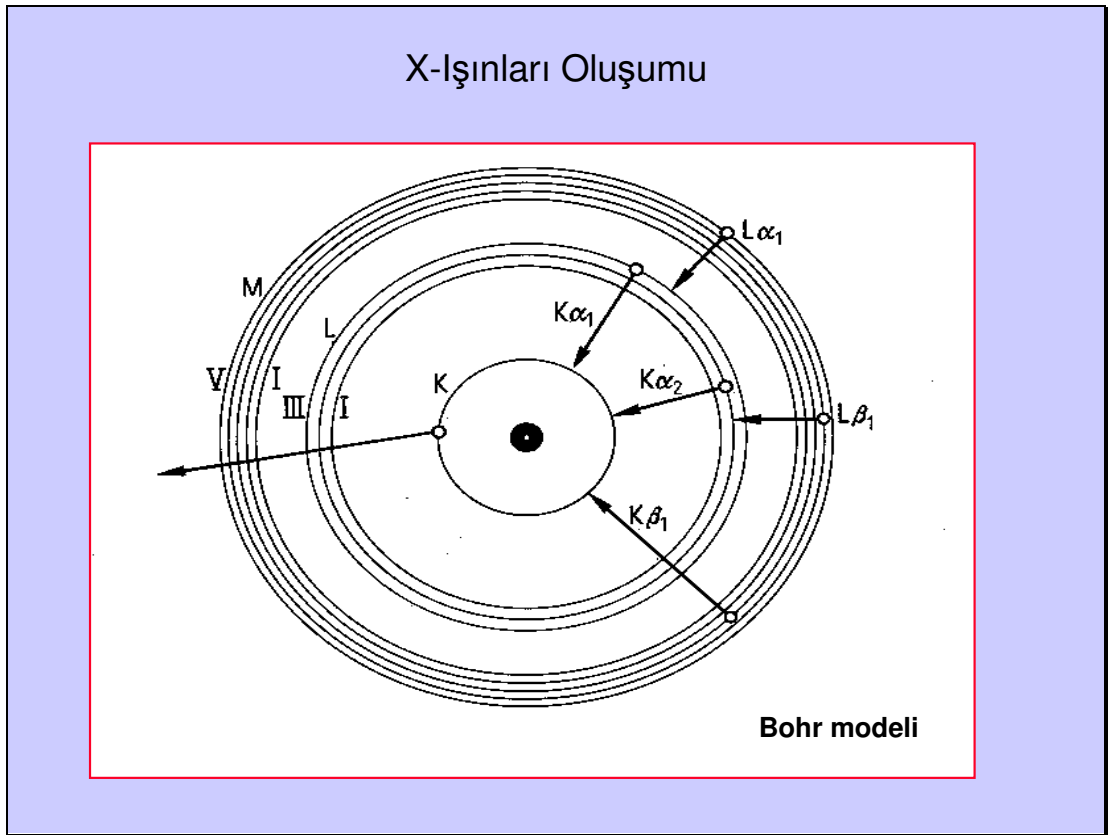
2.1.2. Karakteristik spektrum

Bir X-ışınları tüpünde voltaj belirli bir kritik değerin (bu değer hedef metale bağlıdır) üzerine çıkarılırsa, belirli bazı dalga boylarında sürekli spektruma ek olarak keskin şiddet maksimumları gözlenir. Bunlar çok ince (dar) ve dalga boyları kullanılan hedef metalin (anot) karakteristiği olduğu için bunlara karakteristik çizgiler denir (8). Bu çizgiler K, L, M gibi artan dalga boyları sırasında gruplara ayrılırlar ve kullanılan hedef metalin karakteristik spektrumunu oluştururlar (11).

Karakteristik spektrum oluşumunu etkileyen etkenleri görmek için molibden hedefli X-ışını tüpündeki gerilimin düzenli olarak artırılması ile elde edilen X-ışını spektrumu incelendiğinde Şekil 2.5'deki gibi bir eğri elde edilir.



Şekil 2.5. Karakteristik spektrumda şiddet dalga boyu ilişkisi (Molibden hedef)



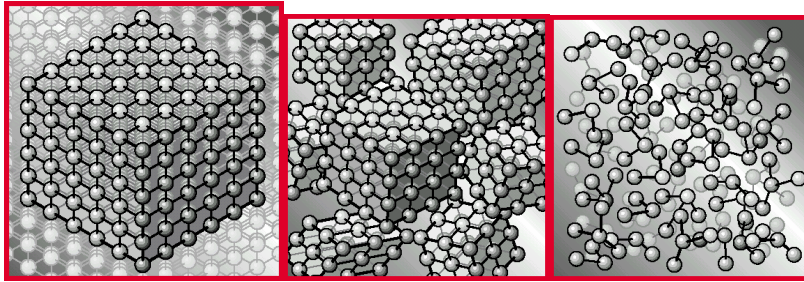
Şekil 2.6. Karakteristik X-ışınları oluşumu

K grubunda birçok çizgi olduğu halde normal bir kırınım çalışmasında, yalnız üç en kuvvetli çizgi kullanılır. Bunlar K_{α_1} , K_{α_2} , ve K_{β} 'dır. Bunlardan α_1 ve α_2 bileşenlerinin dalga boyları birbirine o kadar yakındır ki, eğer ayrılırlarsa K_{α} dubleti, ayrılmazlarsa K_{α} çizgisi olarak adlandırılır (8).

3. KRİSTALLER

3.1. Birim Hücre ve Bravais Örgüleri

Kristal, atom veya atom gruplarından oluşan yapısal bir motifin o kristale ait simetri operasyonları ile, üç boyutlu tekrarı sonucu oluşan düzenli yapı olarak tanımlanabilir. Bu haliyle kristaller, sıvı ve gazlardan ayrılırlar. Çünkü, sıvı ve gazlarda atom veya atom gruplarının yerleşimi, kısa mesafelerde bir düzene sahip iken, uzun mesafelerde bu düzen bozulur. Katıların büyük bir çoğunluğu kristal yapıya sahiptir. Ancak kristal yapıda olmayan katılar da vardır. Bunlarda atomların uzun mesafeli düzeni olmayıp, kısa mesafeli düzeni söz konusudur. Bu tür katılara “Amorf” denir. Kristal yapıya sahip olan bazı sıvılar da mevcuttur.



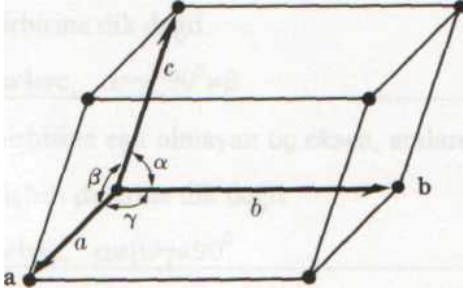
Tek kristal

Poli-kristal

Amorf

Şekil 3.1. Kristal yapı gösterimleri

Kristalin tüm özelliklerini aynen taşıyan en küçük yapı taşıma birim hücre denir. Birim hücrenin şekli ve büyüklüğünü: birim hücre parametreleri olarak adlandırılan, birim hücre kenar uzunlukları (kristalografik eksen uzunlukları) olan a , b , c ve bu kenarlar arasındaki açılar olan α , β , γ parametrelerinin alacağı değerler belirler (Şekil 3.2).



Şekil 3.2. Bir birim hücre

Birim hücre parametrelerinin alabilecekleri farklı değerlere bağlı olarak, doğada bulunan bütün kristalleri temsil edebilmek için, birim hücrelerin yedi farklı şekil ve büyüklükte olduğu görülür. Bunlara yedi kristal sistemi denir (Çizelge 3.1).

Çizelge 3.1. 7 Kristal sistemi

| Sistem | Eksen Uzunlukları ve Açılar |
|-------------|--|
| Kübik | Birbirine dik üç eksen $a=b=c$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ |
| Tetragonal | İkisi eşit olan birbirine dik üç eksen $a=b \neq c$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ |
| Ortorombik | Birbirine dik fakat eşit olmayan üç eksen $a \neq b \neq c$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ |
| Rombohedral | Aralarındaki açılar birbirine eşit üç eşit eksen $a=b=c$, $\alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$ |
| Hexagonal | Aralarındaki açı 120° olan iki eşit eksen ve üçüncüsü ilk ikisinin düzlemine dik $a=b \neq c$, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$ |
| Monoklinik | Birbirine eşit olmayan üç eksen, eksenlerden iki tanesi birbirine dik değil $a \neq b \neq c$ $\alpha=\gamma=90^\circ \neq \beta$ |
| Triklinik | Birbirine eşit olmayan üç eksen, aralarındaki açılar farklı ve hiçbirisi diğerine dik değil $a \neq b \neq c$, $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ |

Yapısal bir motifin üç boyutta tekrarı ile oluşan kristalin, bazı özelliklerinin incelenmesi sırasında kolaylık sağlanması amacıyla, yapısal motiflerin yerine noktalar konur. Böylece hayali üç boyutlu noktalar seti elde edilir ki, buna kristal örgü adı verilir. Nokta örgüdeki her bir nokta özdeş komşuluğa sahiptir

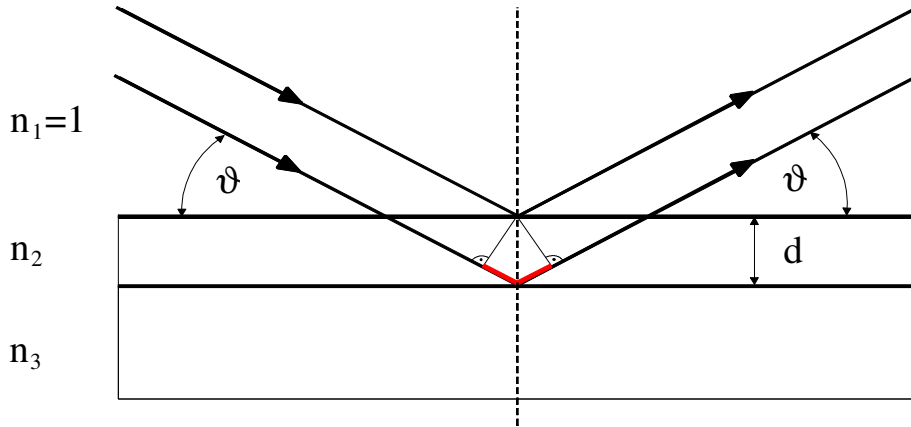
1848 yılında Fransız bilim adamı Bravais, noktaların (atomların) birim hücrelerin köşelerinde bulunması ile oluşan yedi basit birim hücrenin değişik konumlarında (yüzeylerinde, hacim merkezlerinde) da başka noktaların bulunması ile, mümkün en fazla 14 çeşit Bravais örgü olabileceğini bulmuş ve bunu ispatlamıştır. Bu 14 çeşit nokta örgüye, 14 Bravais Örgüsü denir (8).

3.2. Bragg Şartı

Bir kristal üzerine gönderilen X-ışınları demeti, kristal içindeki atomlar tarafından saçılır. Saçılan ışınların yapıcı girişim yaparak, kırınım deseni oluşturabilmesi için: Bragg şartı Şekil 3.3'te gösterildiği gibi bir kristal yapıda yer alan birbirine paralel atomik düzlemler arasında gerçekleşir. Gelen ışınların geliş doğrultusuna dik bir dalga cephesi, paralel yüzeylerde kristalin atomları tarafından saçılmaya uğrar. Gelen ışınların aldıkları yollar birbirine eşit ise farklı iki ışın yansıması aynı fazda olur ve birbirini kuvvetlendirir. Bu durum tüm paralel düzlemler için geçerlidir. Sonuç olarak yol farkının gelen ışının dalga boyunun tam katları olduğu durumlarda saçılan ışınlar yine aynı dalga cephesi üzerinde birbirini kuvvetlendirir. Bragg kanunu $n\lambda=2d\sin\theta$ eşitliği ile ifade edilir.

Bragg kanunu kristal örgüde ortaya çıkan periyodik yapılanmanın sonucudur. Kanun örgü noktalarını dikkate alır. Örgü noktalarına karşılık gelen atomik düzen önemli değildir, bu düzen sadece ortaya çıkacak yansımanın şiddeti üzerinde relatif bir etkiye sahiptir. Bragg yansıması yalnızca, $\lambda \leq 2d$ olması durumunda söz konusudur. Bu sonuç, aynı zamanda neden görülebilir ışık kullanmadığımızın da fiziksel bir açıklamasıdır (12).

$$n \cdot \lambda = 2d \sin \theta$$



Şekil 3.3. Kristal düzlemlerinden X-ışınlarının saçılması

3.3. X-ışınlarının Elektronlar Tarafından Saçılması

Bir kristal üzerine gönderilen X-ışını, bir elektromagnetik dalga olduğundan, yayılma doğrultusuna dik elektrik ve magnetik alanlardan oluşmuştur. Elektron ile karşılaşan X-ışını, elektriksel alanından dolayı, elektronun ivmeli titreşim hareketi yapmasına neden olur. İvmeli hareket eden yüklü parçacıklar, elektromagnetik ışınım yayacaklarından, elektronlar X-ışınlarını saçarlar.

Elektron tarafından X-ışınları her doğrultuda saçılırsa da, saçılan demetin şiddetinin saçılma açısına bağlılığı, Thomson tarafından bulunan bağıntıya göre olmaktadır. Thomson, kütlesi m ve yükü e olan bir elektron üzerine, X-ışınları demeti göndermiş ve elektrondan saçılan ışınımın, elektrondan r kadar uzaktaki şiddetinin, ifadesi Eş.3.2'de verilmiştir.

$$I = I_0 \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right) \left(\frac{e^4}{m^2 r^2} \right) \sin^2 \alpha = I_0 \frac{K}{r^2} \sin^2 \alpha \quad [3.2]$$

Burada μ_0 , SI birim sisteminde değeri $4\pi 10^{-7}$ m.kg/c² olan bir katsayı; I_0 gelen demetin şiddeti; K, bir sabit ve α ise ışının saçıldığı doğrultu ile elektronun ivmelenme doğrultusu arasındaki açıdır.

$$I_p = I_0 \frac{K}{r^2} \left(\frac{1 + \cos^2 \theta}{2} \right) \quad [3.3]$$

Bu denklem Thomson Denklemi olarak bilinir.

3.4. X-ışınlarının Bir Atom Tarafından Saçılması

X-ışını, atomun elektronları tarafından, Thomson denklemine göre koherent olarak saçılır. Atomun çekirdeğinin, yükü nedeniyle, X-ışınının koherent saçılmasına katkıda bulunması beklenirse de, bu mümkün değildir. Çünkü çekirdeğin kütlesi, elektronun kütlesine oranla çok büyük (1836 katı) olduğundan çekirdek, X-ışınının elektriksel alanı içinde dikkate değer bir osilasyon yapamaz.

Saçılmanın ileri doğru ($2\theta=0$) olduğu durumlarda tüm elektronlardan saçılan dalgalar arasında faz farkı olmadığı için, saçılan dalgaların genlikleri direkt olarak toplanır. Bu durumda, atom numarası Z olan bir atomun saçtığı dalganın genliği, bir elektronun saçtığı dalganın genliğinin Z katı kadardır. Fakat bu, diğer doğrultular için doğru değildir. Çünkü elektronların atom içinde farklı konumlarda bulunması nedeniyle, farklı elektronların saçtıkları dalgalar arasında faz farkı vardır.

3.5. X-ışınlarının Bir Birim Hücre Tarafından Saçılması

Kristalden koherent saçılmaya uğramış X-ışını demetinin şiddetine ait bir ifade bulmak için, bağımsız bir atom yerine, kristalin en küçük yapıtaşı olan ve onun tüm özelliklerini aynen taşıyan bir birim hücreden saçılmayı dikkate almak gerekir.

Kırınımın meydana gelmesi için Bragg şartının gerçekleşmesi gerekir. Ancak bazı atomik düzlemlerde, Bragg şartı gerçekleşmesine rağmen, atomların birim hücre içinde değişik konumlarda bulunması nedeniyle, kırınım demetlerinin mevcut olmadığı görülür. Çünkü atomların konumları, kırınıma uğrayan ışınlar arasındaki faz farkını etkiler.

Birim hücredeki tüm atomlar tarafından saçılan dalgaların bileşke genliğine Yapı Faktörü (F) denir. Yapı Faktörü; birim hücredeki tüm atomlardan saçılan dalganın genliğinin, bir elektron tarafından saçılan dalganın genliğine oranı olarak da tanımlanır.

Bir birim hücre, kesirsel koordinatları $u_1v_1w_1$, $u_2v_2w_2$ ve atomik saçma faktörleri f_1, f_2, f_3 olan 1, 2, 3, ...N tane atom içeriyorsa, hkl yansımasına ait yapı faktörü,

$$F = f_1(e^{2\pi i(hu_1 + kv_1 + lw_1)}) + f_2(e^{2\pi i(hu_2 + kv_2 + lw_2)}) + \dots \quad [3.4]$$

İle verilir. Eş. 3.4 genel olarak

$$F_{hkl} = \sum_{n=1}^N f_n e^{2\pi i(hu_n + kv_n + lw_n)} \quad [3.5]$$

gibi yazılır.

Kristallerden kırınıma uğrayan ışın demetlerinin gözlenebilmesi için yapı faktörünün sıfırdan farklı bir değer alması gerekir. Çünkü Bragg şartını sağlayan kırınıma uğramış ışınların şiddetleri $|F|^2$ ile orantılıdır.

Yapı faktörü, birim hücre içindeki atomların konumlarına bağlı olup, birim hücrenin şekli ve büyüklüğünden bağımsızdır (8).

4. X IŞINI DİFRAKTOMETRESİ

4.1. Genel Olarak Difraktometrenin Geometrisi

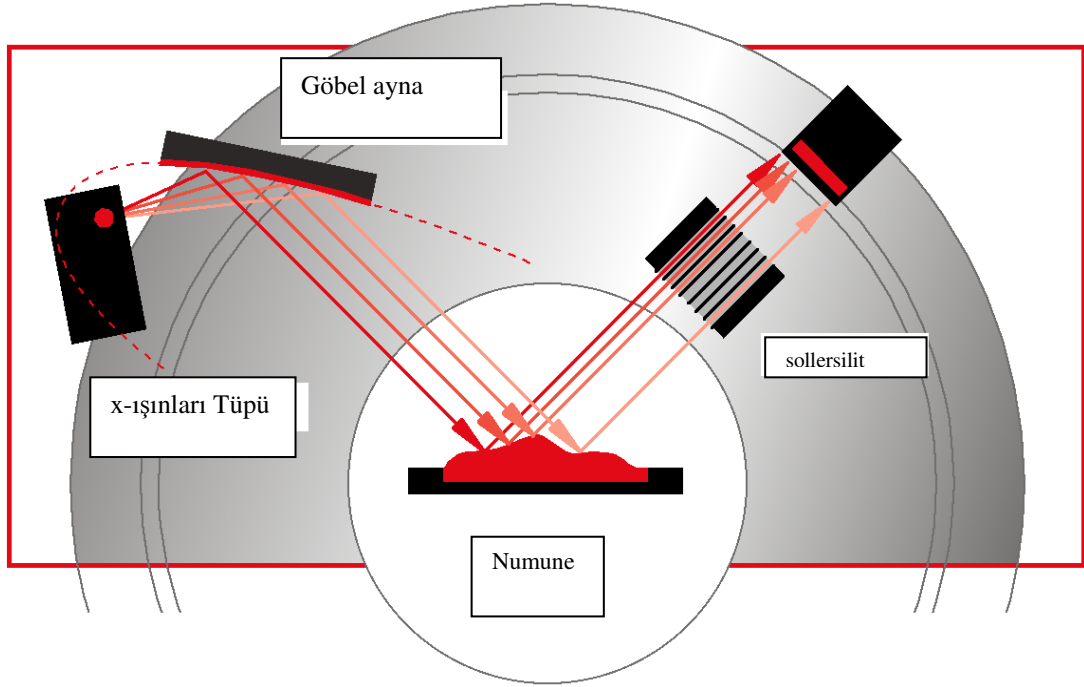
X ışını difraktometresinin üç temel bileşeni vardır:

X-ışını tüpü

Numune

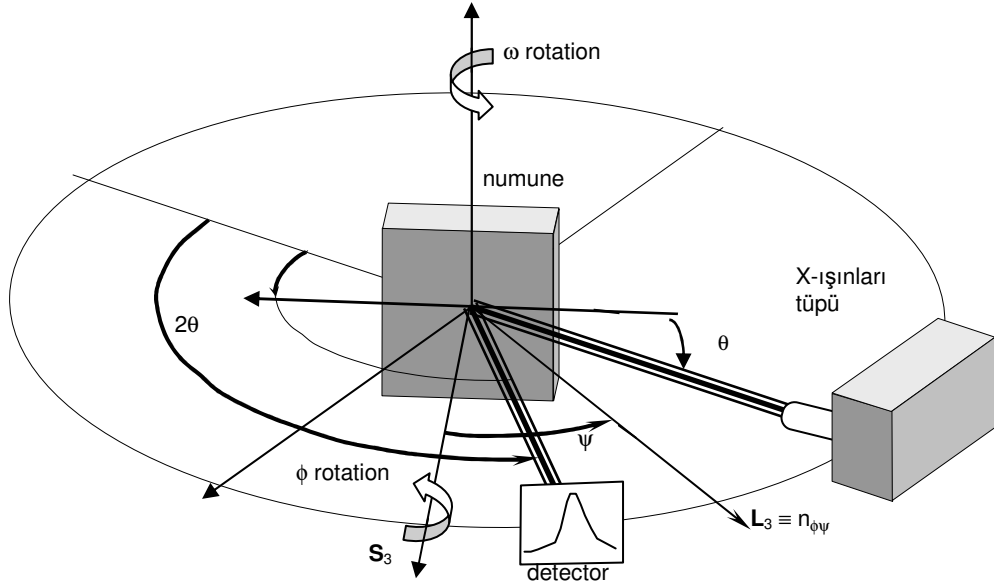
X-ışını dedektörü.

Bunlar, odaklama çemberi olarak bilinen çemberin çevresinde Şekil 4.1’de gösterildiği gibi yer alırlar. Numunenin düzlemi ve X-ışını kaynağı arasındaki açı (θ), Bragg açısıdır (Şekil 4.2). X-ışını kaynağının yönelimi ve dedektör arasındaki açı 2θ ’dir. Bu sebepten bu geometri ile üretilen X-ışını kırınımı deseni θ - 2θ tarama olarak bilinir. θ - 2θ geometrisinde X-ışını kaynağı sabittir ve dedektör istenilen açı aralığında hareket eder. Odaklama çemberinin yarıçapı sabit değildir. Şekil 4.2’den de görülebileceği gibi 2θ azalırken yarıçap artar. θ - 2θ aralığının seçimi (eğer biliniyorsa) materyalin kristal yapısına ve kırınım desenini elde ederken harcamak istediğimiz zamana bağlıdır. Tipik olarak 0° - 170° arasındadır. 30° - 140° ’ye kadar 2θ aralığı tipik bir tarama örneğidir. Bilinmeyen bir numune için, yansımaların konumları belli olmadığından dolayı büyük bir açı aralığı kullanılır.



Şekil 4.1. X-ışınları difraktometresinin geometrisi

θ - θ geometrisinde numunenin merkezinin üstünde zıt yönde düşey düzlemde hem X-ışını kaynağı hem de dedektör hareket eder. X-ışınları kırınım analizinin bazı formlarında numune Ψ eksenini boyunca yatmaktadır. Bu tarama, ω tarama olarak bilinir. ω tarama $\Delta\ell/\ell$ oranına bağlı olarak numunedeki zoru belirlememizi sağlar. Numune Ψ eksenini ve Φ eksenini olarak adlandırılan ortogonal eksen boyunca döndürülebilir. taramanın bu tipi bazen Φ tarama olarak bilinir ve polikristal ince filmleri karakterize etmek için faydalanılır. ω tarama ve Φ çok özel tekniklerdir. Fakat faydalı olmasına rağmen çok yaygın olarak kullanılmazlar.



Şekil 4.2. Difraktometrenin şematik gösterimi ile ω, ϕ, ψ eksenleri

4.2. Difraktometre Çemberi

Şekil 4.1 ve 4.2’de görüldüğü gibi, difraktometre çemberinin merkezinde numune bulunmaktadır. Dedektör ve X-ışınlar kaynağı çemberin çevresinde yer alır. Difraktometre çemberinin yarı çapı sabitlenmiştir. Bu çember *Goniometre* çemberi olarak da adlandırılır. Bu çember difraktometrenin başlıca bileşenidir. Numune tutucuyu da içerir. Difraktometre X-ışınları kaynağı ve dedektörün yerleştirilmiş olduğu, kollara sahiptir. Toz difraktometre goniometrisi dik olarak yerleştirilmiştir, fakat diğer difraktometreler, örneğin ince film çalışmalarında kullanılanlar yatay olarak yerleştirilebilir.

4.3. X-ışınları Difraktometresinin Bileşenleri

4.3.1. X-ışınları kaynağı

X-ışınları havası alınmış bir X-ışını tüpü içerisindeki metal bir anot hedefe yüksek voltajlı elektron demeti yönlendirilerek üretilirler. X-ışınları kaynağının gerilim ve akımı değiştirilebilir. Çalışma elle, cihaz operatörüyle veya kullanılması gereken

değerleri gören bir teknisyen tarafından kontrol edilebilir. Uygun çalışma gerilimleri hedef metale bağlıdır. K elektronları sökümü için kritik uyarı potansiyelinin üzerinde bir değer olması gerekir.

Örneğin:

| | |
|----------|-----------|
| Molibden | 50-55 kV |
| Bakır | 25 -40 kV |
| Demir | 25-30 kV |
| Krom | 25-kV |

En çok kullanılan hedef metal bakırdır ve tipik çalışma şartları 40 kV ve 30 mA'dir.

Radyasyon seçimi, nasıl nüfuz ettiğini de kapsayan çeşitli sebeplere bağlıdır. Numune tarafından emilen X-ışınları tercih edilmez. Gelen bir elektron yeterli enerjiye sahip olduğu zaman atomun K kabuğundan bir elektron sökebilir. Atom temel seviyeye dönerken bir X-ışını yayılır (karakteristik bir X-ışını). Benzer bir şekilde yeterli enerjiye sahip gelen bir X-ışını, aynı zamanda atomun K kabuğundan bir elektron sökebilir. Atom uyarılmış bir seviyededir ve daha sonra yüksek enerji düzeyindeki bir elektron K kabuğundaki boşluğu doldurur. Atom temel seviyesindeki haline döner ve bir X-ışını yayınlanır. Bu durumda yayınlanan radyasyon flüoresans radyasyon olarak bilinir. Tüm yönlerde yayılır ve karakteristik radyasyon gibi aynı dalga boyuna sahiptir.

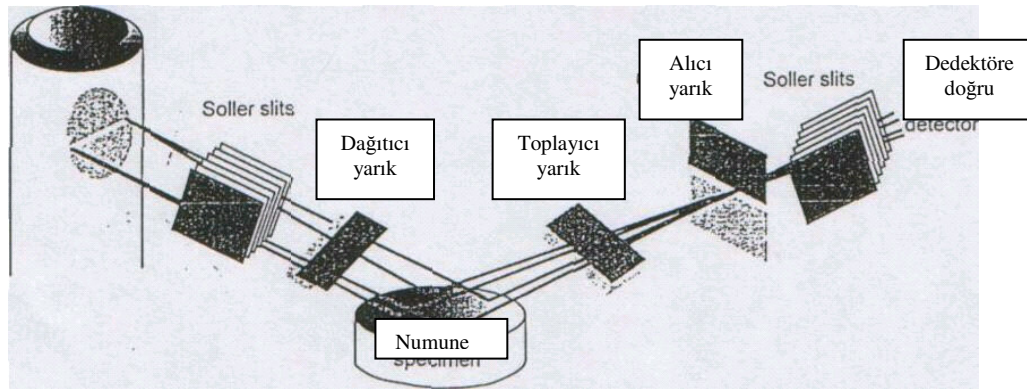
Numunedeki element, hedef metalin çok az altında bir atom numarasına sahipse, X-ışını kuvvetlice emilir. Bu, kırınımına uğramış demetin şiddetinde bir azalmaya ve doğal fon sinyalini arttıran flüoresans radyasyonun büyük miktarlarda olmasına sebebiyet verir. Örneğin demir(atom no:26) içeren bir numune ve 8,04 keV enerjili $\text{CuK}\alpha$ ışınları kullanıyorsak, X-ışınları demir elementinin K kabuğundan bir e^- sökmek için gerekli enerjiye sahiptirler. Çünkü K kabuğundaki bir e^- için kritik iyonlaşma enerjisi yaklaşık olarak 7keV'dur. Sonuç; floresans radyasyonun yayınlanmasıdır. Demir içeren numunedeki ve diğer geçiş elementlerinin flüoresansından kaçınmak için, 5.41 keV enerjili $\text{CuK}\alpha$ radyasyonu(demirdeki K

kabuğunda bir elektron sökmek için gerekli kritik iyonlaşma enerjisinden daha düşüktür) kullanılabilir.

X-ışını spektrumundaki karakteristik çizgilerin şiddeti, uygulanan gerilimdeki bir artışı yükseltir. Fakat akım ve gerilim değerleri kırınım desenindeki yansımaların pozisyonlarını (2θ değerleri) etkilemeyecektir. Yük (gerilim ve akımın oluşturduğu) genellikle, daha uzak aralıklı olan X-ışınları tüpü için en yüksek oranı (2 kW civarında) altında tutulur.

Çoğunlukla X-ışınları dalga boyu değeri sabitlenmiş difraktometreler kullanılır. Yüksek enerji sebebiyle $\text{CuK}\alpha$ dalga boyu kullanılır. Genellikle yüksek enerjisi sebebiyle $\text{CuK}\alpha$ daha elverişlidir (7).

4.3.2. Optik Sistem



Şekil 4.3. Yarıkların yerleşimi

X-ışınları Soller slits olarak adlandırılan bir dizi yarık içinden geçer. Bu yarıklar gelen demeti belirleyen ve ayarlayan (yani paralel hale getirme) aralıklı dizilmiş metal tabakalarla kaplı bir seriden oluşur. Soller slitler tipik olarak 30 mm uzunluğunda ve 0,05 mm kalınlığındadır. İki tabaka arasındaki mesafe 0,5 mm civarındadır. Yarıklar genellikle molibden veya tantal (yüksek emme kapasitelerinden dolayı) gibi yüksek atom numarasına sahip bir metalden yapılırlar.

Bir X-ışınları difraktometrisinde yarıkların düzenlenmesi Şekil 4.3’de gösterilmiştir. Demet numune tarafından kırıldıktan sonra diğer yarık takımının içinden geçer. Toplayıcı yarıklar (dedektörün yalnızca numuneden gelen X-ışınlarını alabildiğine eminsek pik doğal fon oranı düzeltilerek) doğal fon radyasyonunu azaltır.

Demet, dedektörce kabul edilen demet genişliğini belirleyen alıcı yarıktan geçerek bir noktaya yönelir. Yarık genişliğindeki bir artma, kırınım desenindeki yansımaların maksimum şiddetini artırır fakat çözünürlüğün bazı kayıplarına neden olur. Ancak, yansımanın integral şiddetinin (I) son hali, yarık genişliğinden bağımsızdır.

Soller slitlerin diğer bir takımı kırınım demeti tarafındaki alıcı yarıktan sonra, tek renkli ışık kaynağından önce yer alır (7).

X-ışınının süzülmesi:

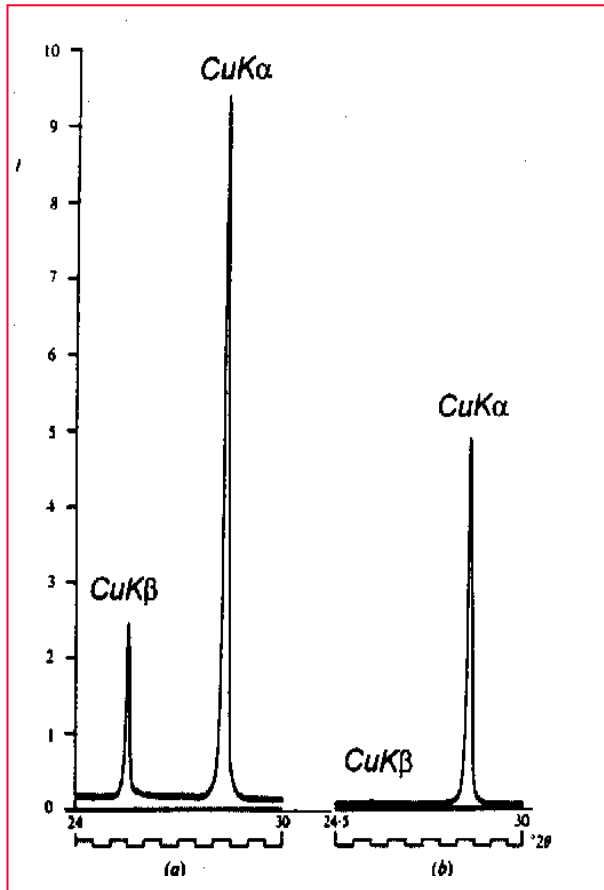
X-ışını kırınım çalışmalarında çoğunlukla tek dalga boylu (tek renkli) ışın kullanılır. Oysa ki, oluşabilecek desenlerde sadece kuvvetli K_{α} radyasyonu değil, beraberinde K_{β} ve sürekli spektrumu da ihtiva eder. Öyle ise, karakteristik spektrumda en şiddetli piki diğerlerinden ayırmak gerekir. Bunun için tüpten saçılan X- ışınları demeti, K soğurma kenarı, K_{α} ve K_{β} dalga boyları arasında bir maddeden yapılmış, bir süzgeçten geçirilir ki K_{β} radyasyonu, K_{α} ’ ya oranla daha çok soğurulur ve K_{α} soğurulmuş olur. Genelde süzgeç elementlerin atom numaraları, hedef elementin atom numarasından bir yada iki küçük seçilir (Çizelge 4.1).

Süzgeç olarak kullanılan maddenin kalınlığı arttıkça, süzgeçten geçirilen demetteki K_{β} ’nin şiddetinin K_{α} ’nın şiddetine oranı da o derece küçük olur. Fakat süzgeçler ne kadar kalın olursa olsun, hiçbir zaman K_{β} ışınlarının tamamını soğuramazlar.

Çizelge 4.1’de bazı hedef elementler için uygun olan süzgeç elementler ve bu süzgeç elementlerin kalınlıkları verilmiştir (8).

Çizelge 4.1. X-ışını tüplerinde yaygın olarak kullanılan hedef elementler ve uygun filtreler

| Hedef Element | K_{α} $\lambda(\text{\AA})$ | Süzgeç Element | Süzgecin Yoğunluğu (g/cm^2) | Optimum Kalınlık |
|---------------|------------------------------------|----------------|--|------------------|
| Cr | 2,2909 | V | 0,009 | 0,016 |
| Fe | 1,9373 | Mn | 0,012 | 0,016 |
| Co | 1,7902 | Fe | 0,014 | 0,018 |
| Ni | 1,6591 | Co | 0,014 | 0,013 |
| Cu | 1,5418 | Ni | 0,019 | 0,021 |
| Mo | 0,7107 | Zr | 0,069 | 0,108 |



Şekil 4.5. X-ışınının süzülmesi
a) Süzme öncesi b) Süzme sonrası

4.3.3. Numune

Genel olarak X-ışını kırınım deneyinde toz kristallerin ince bir tabakası, kırınımına uğramayan düzlemsel bir alt tabakanın yüzeyine yaydırılır ve X-ışınlarına maruz bırakılır. Kullanılan tozun miktarı 1mg'dan az olmalıdır.

Numune ideal olarak az sayıda, eş eksenli rastgele yerleşmiş tanecikleri içermelidir. Taneciklerin boyutu $\leq 50 \mu\text{m}$ olmalıdır (yani toz bir US standard 325 elek örgü içinden geçer.).

Kübik yada hegzagonal gibi yüksek simetrik materyaller için toz taneciklerinin boyutu yaklaşık olarak $> 70 \mu\text{m}$ olabilir. Bu tür kristallerin çeşitli düzlemleri her yansıma katkıda bulunabilir.

Numunenin tümünü temsil eden incelemeler için seçtiğimiz numune çok önemlidir. İki tozun bir karışımını ya da toplanmış bir standardı karakterize ederken, iki tozun tamamıyla karışmış olması gerekir. Aksi takdirde X-ışını kırınım için alınan küçük bir miktar global karışımda olduğu gibi aynı oranda iki tozu içermeyebilir.

Numune aynı zamanda bir çoklukristal malzemenin tabakası ya da filmi olabilir. Örneğin bir alüminyum tabakası yada alt tabaka olarak bir çoklukristal film (çelik üzerinde ince film). Genel olarak toz ve çoklukristal malzemede, tanecikler sıklıkla rastgele yerleşmiştir ve bazı tanecikler örgü düzlemlerinin önemli bir takımından oluşan izinli kırınım için her zaman X-ışını demetine ait uygun bir yönelimde yerleşecektir. d_1, d_2, d_3, \dots aralıklarına sahip kristalin örgü düzlemlerinin her seti, Bragg kanunu uygun olarak θ 'nın arttığı d 'nin azaldığı durumda, $\theta_1, \theta_2, \theta_3, \dots$ farklı açılarında kırılacaklardır. Bu farklı açılarının her birinde kırılmış demetin şiddeti kaydedilir ve bu X-ışını kırınım deseni formundadır.

Eğer numune plaka halinde ise yani tercih edilmiş bir tanecik yönelimi var ise X-ışını kırınım deseninde yansımaların bazıları anormal şiddetli olabilir. Veya bazıları

hiç olmayabilir. Rasgele yönelimli bir toz numuneden elde edilenlere benzeyen yansımaların bağıl şiddetlerinde bir değişim olabilir. Rasgele toz desene sahip plaka bir numuneden elde edilen yansımalara kıyasla tercihli yönelim miktarını belirleyebiliriz. Tabakalar, ince filmler ve oldukça soğuk çalışılmış metaller arasından kolayca yarılmış, tabakalaşmış bir yapıya sahip malzemelerde yaygındır. Plaka halinde bir malzemedan elde edilmiş kırınım desenindeki hatalı yansımaları kaybedemeyiz. Çünkü yapı faktörü tarafından yasaklıdır fakat tanecikler, bu düzlemlerden meydana gelen izinli kırınıma uygun yönde yönelmiş değillerdir. Örneğin tüm taneciklerin [100] yönelimi, numune yüzeyine dik yerleşmiş olan kübik bir malzemede kırınım (100) düzlemlerinden meydana gelir fakat (001) veya (010)'dan meydana gelmez Bu sebeple rasgele yerleşmiş numuneden, plaka numunedeki (100) yansımalarının bağıl şiddetini daha zayıflatıcı bekleriz.

Bir çok numune düzdür. Odaklama çemberine teğet bir düz numune formunun yüzeyini Şekil 4.2'de görebilirsiniz Mükemmel odaklanan bir numune, odaklama çemberinin çevresinin ayarı için eğimli olmalıdır. Genellikle numuneleri bu şartlara uyarlamak imkansızdır. Düz bir numune, kırınıma uğrarken, desende bazı genişlemelere sebebiyet verir. Özellikle 60°den küçük 2θ açılarında, piklerde küçük kaymalar oluşabilir. Bu etkiler gelen desenin yatay bileşeni düşürülerek azaltılabilir fakat bu da şiddette bir azalmaya sebep olur (7).

4.4. X-ışınlarının Tespit Edilmesi ve Şiddetinin Ölçülmesi

Bir bölgede radyasyonun varlığını ve miktarını belirlemek amacı ile floresan ekranlar, fotoğraf filmleri ve sayaçlar kullanılır.

4.4.1. Floresan ekranlar

Floresan ekranlar, bir kartın üzerine sürülmüş az miktarda nikel içeren, ince tabaka halindeki çinko sülfürden oluşmuştur. X-ışınlarının bu kartın üzerine düşürülmesi sonucunda görünür ışık yayınlanır. Floresan ekranlar, gelen X-

ışını demetinin (ana ışın) yerini ve kaçak ışın olup olmadığını belirlemek amacıyla kırınım çalışmalarında kullanılır.

4.4.2. Fotoğraf filmleri

İncelenecek kısım ortada olmak üzere, bir tarafına X-ışınları kaynağı, diğer tarafına da fotoğraf filmi yerleştirilerek oluşturulan düzenek ile bir gölge fotoğrafı ya da radyograf alınır. Fotoğraf filmi üzerine gelen X-ışını miktarı ile film üzerinde oluşan siyahlık derecesi doğru orantılıdır. Böylece X-ışını şiddeti, film üzerindeki karartma derecesine bağlı olarak ölçülür. Bağlı olarak ölçülen bu şiddet bilgisi hassas çalışmalarda yetersizdir (8).

4.4.3. Sayaçlar

X-ışını difraktometresinde üç tip dedektör kullanılır.

- 1- Orantılı sayaç
- 2- Sintilasyon sayacı
- 3- Katıhal sayacı

Toz çalışmalarında kullanılan dedektörlerde çoğunlukla orantılı sayaç bulunur.. Katıhal dedektörünün ise birçok avantajları olmasına rağmen maliyetleri yüksektir. Gazi Üniversitesi “Starlab”da sintilasyon sayacı kullanılmaktadır.

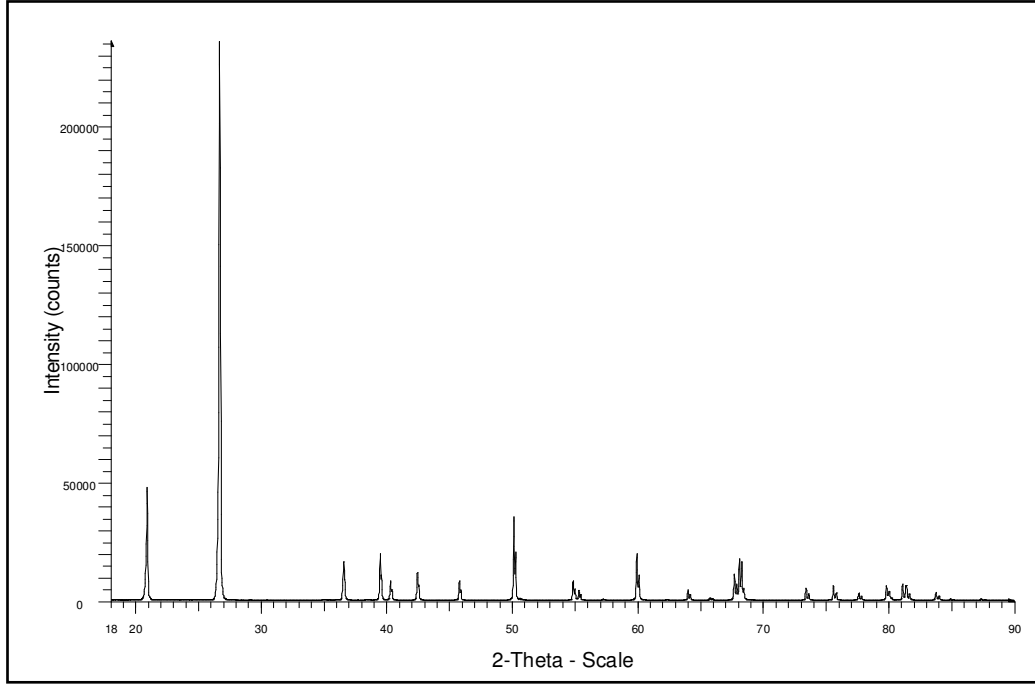
Sintilasyon Sayacı: Sintilasyon dedektöründe, gelen X-ışınlarının flüoresansı için (örneğin; %1 talyum katkılı sodyum iyod) kristal gereklidir. Flüoresans Tl^{+} katkılı NaI kristali için elektromagnetik spektrumun ($\lambda \cong 420$ nm) morötesi bölümündedir. Işığın parlaması (sintilasyon) her X-ışını fotonunun emilmesi için kristalde meydana gelir. Yayılan ışığın miktarı X-ışını şiddetiyle orantılıdır ve fotoçoğaltıcıyla ölçülebilir. Pulsların boyutu emilen X-ışını fotonunun enerjisiyle orantılıdır.

Sintilasyon sayacı X-ışını dalgalı boyları aralığında çok etkili olmasına rağmen, enerji çözünürlüğü katıhal veya orantılı dedektörler gibi iyi değildir. Enerji çözünürlüğü pik genişlikleriyle belirlenir yani daha dar pik daha iyi çözünürlüktür. Sonuç olarak; puls boyutuna bağlı olarak (enerjileri) farklı dalga uzunluklu X-ışını fotonları arasını sintilasyon sayacını kullanarak ayırmak daha zordur.

Özetlenirse numuneden yansıyan X-ışını dedektöre çarpıyor ve orada elektronu uyararak yük taşıyıcısı yaratıyor, böylece bir akım oluşturuyor. Bu akımın ölçülmesiyle gelen ışının şiddeti ve dalga boyu farklı dalga boylarına hassas detektörler tarafından hesaplanabiliyor (7).

4.5. Standart X-Işınları Kırınım Desenlerinin İncelenmesi

Tipik bir X-ışını kırınım deseni Şekil 4.6 da gösterilmiştir. Desen alüminyumdan alınmıştır. Kırınım desenleri bir sürü piklerden oluşur. Pik şiddeti y-ekseninde ve ölçülen kırınım açısı. 2θ x-ekseni üzerinde seçilmiştir ve pikler yansımalara karşılık gelir. Her pik veya yansıma belirli düzlemlerden kırınım yapan X-ışınlarına karşılık gelir. Bu piklerin yükseklikleri (yani şiddetleri) birbirinden farklıdır. Şiddet X-ışını fotonlarının sayısı ile orantılı olup bunlar detektör tarafından 2θ açısıyla sayılmaktadır. Şiddet genellikle keyfi birimlerle ifade edilir, çünkü gerçek şiddeti ölçmek çok zordur. Genellikle piklerin bağıl şiddetleri ve bunların entegre edilmiş şiddetleri arasındaki bağıl farklılıklarla ilgilenilir. Yansımaların şiddeti bir takım faktörlere bağlıdır: bunlar yapı faktörü, gelen ışının şiddeti, yarı genişlik, akım değerleri ve X-ışını kaynağında kullanılan voltaj (potansiyel farkı)dır.



Şekil 4.6. X-ışınları kırınım deseni örneği

Kaydedilen X-ışını kırınım desenleri genellikle bir fona (background) sahiptir. Fon genelde dağılmış ve pikler düz bir hale gelmiştir. Ayrıca en yüksek pik şiddeti kırınım desenindeki diğer piklerden daha büyüktür ve şiddet eksenini çoğu kez, bütün pikler için makul ölçüleri aşmayacak şekilde ayarlanır. Yansımaların şiddeti gerekiyorsa X-ışını kırınım desenleri, şiddet eksenini değiştirilmeden gösterilir. Böylece fon dağılır.

X-ışını kırınım deseninde piklerin yeri filmin kristal yapısına (daha spesifik olarak , birim hücrenin biçimine ve büyüklüğüne) bağlıdır ve böylece filmin kristal yapısı ve örgü parametresi hakkında bilgi elde edilir. Piklerin yeri, kullanılan X-ışınlarının dalga boyuna da bağlıdır.

Eğer kristal yapının simetrisi az ise, pik sayısı artar. Örneğin, kübik yapıya sahip bir malzemenin kırınım deseninde birkaç pik vardır. Simetrisi az olan, örneğin hegzogonal yapıya sahip bir malzemenin kırınım deseninde çok daha fazla pik bulunur.

Kübik malzemelerin kırınım deseni kübik olmayan yapılardan bir bakışta ayırt edilir. Basit kübik ve bcc yapılarda, pikler yaklaşık olarak aynı yerlerdedir. Fcc yapının kırınım deseninde pikler sırayla çiftler ve tekil pikler olarak meydana gelir. Elmas kübik yapıda, pikler sırayla geniş ve dar aralıklarla elde edilir. Bunlar arasındaki farklılıklar yapı faktörü ile yasaklanmış yansımaların sonucunda ortaya çıkar. Önemli olan hangi yansımalara izin verildiğini ve hangilerinin yasaklanmış olduğunu bilmektir.

Tek fazlı malzemede yansımaların şiddetleri bize kristaldeki atomların yerleri hakkında bilgi verir. Piklerin şiddetlerinden atomların yerleri belirlenir Her pikin genişliği, pikin yüksekliğinin tam yarısındaki tam genişlik olarak tanımlanır ve bu genişlik kullanılarak birim hücrenin boyutu ve yapıdaki örgü bozuklukları tespit edilir. Çok düşük 2θ değerlerinde yansıma tek keskin bir pik şeklinde meydana gelir, büyük 2θ değerlerinde yansımalar bir çift pikten oluşur, bunlar dalga boylarındaki yansımalara karşılık gelir. Bragg kanunundan ($\lambda=2d\sin\theta$) pikler θ Bragg açısında ve spesifik d değerinde oluşur. d aynı olsa bile, $K\alpha_1$ ve diğer $K\alpha_2$ için bir θ değeri vardır. Eğer 2θ eksenini büyütürsek herhangi bir açıda α_1 ve α_2 bileşenleri arasında ayrılma da büyür, dolayısıyla 80° 'den düşük 2θ değerlerinde bile, α_1 ve α_2 'yi ayrılabilir.

Pikler her zaman α_1 ve α_2 bileşenlerinden oluşur. Örneğin 2θ açısı 150° olursa, $\text{CuK}\alpha_1$ ve $\text{CuK}\alpha_2$ pikleri arasındaki mesafe 1,08 dir.

Kırınım desenini elde ederken, sadece zaman parametresi değiştirilebilir. Zaman iki faktöre bağlıdır:

1. Desenin içine dahil etmek istediğimiz 2θ değerleri aralığı;
2. Her 2θ değerinde veri toplamak için harcamak istediğimiz süre

Modern aletlerde pik incelemeleri bilgisayarda yapılmaktadır. Her pik için 2θ açılarını FWHM'yi ve integre edilmiş şiddet değerlerini bilgisayar programı

hesaplar. Buna ek olarak, pikin şekli belirlenebilir ve üst üste gelen pikler ayırt edilebilir. Bir çok ticari yazılım programları bulunmaktadır. Bunları kullanarak standart desenler, deneysel olarak gözlenen desenlerle karşılaştırılabilir. Bazı yazılım programları ile aşağıdaki işlemler yapılabilir:

- Örgünün cinsi belirlenebilir
- Birim hücre boyutlarını ölçülebilir
- Örgü parametreleri daha hassas olarak hesaplanabilir (Rietveld metodu)
- Yansıma desenleri ölçülebilir.

4.6. Bilgi Kaynakları

Kristal yapı verileri için en çok kullanılan bilgi kaynaklarından biri (PDF) Toz Kırınım Dosyasıdır. PDF tek-fazlı X-ışını toz kırınım desenlerinin toplamı olup, düzlemler arasındaki uzaklıklar ve bunlara karşılık gelen bağıl şiddetler çizelgeler halinde verilir. Bu dosya malzemenin bazı fiziksel ve kristalografik özellikleri gibi başka bilgileri de içerir. PDF'in başlangıcı 1936'ya dayanır, o zaman Hanawalt ve başkaları yaklaşık 1000 civarında standart X-ışını kırınım desenlerini depo olarak toplamaya başlamıştı. Desenlerin sayısı artmaya başlayınca bilgi toplama American Society for Testing and Materyals (ASTM) de dahil olmak üzere bazı topluluklar tarafından benimsendi. 1969'da bu organizasyon JCPDS(joint committee on powder diffraction standards) adı altında kuruldu. 1978 yılında organizasyonun adı International Centre for Diffraction Data (ICDD) olarak değiştirildi. JCPDS kısaltması hem organizasyonu, hem de desenleri kapsar. 1976 yılında PDF 26.000 tane kırınım deseninden oluşuyordu , şimdi ise 80.000 tane desen vardır. PDF'de elementler, alaşımla, inorganik bileşikler, mineraller, organik bileşikler ve metalik bileşikler yer alır. Ayrıca PDF sürekli olarak güncellenir ve hatalı desenler silinir ve yenilenir. Kullanılan örnek Astm kartları eklerde sunulmuştur.

Önceleri her desenle ilgili bütün detaylar 3"x 5" lik kartlar şeklinde yazılırdı. Daha sonraları bu kartlar bir kitap olarak basıldı. (şimdiki PDF 47 set karttan oluşuyor) ama günümüzde bütün verilerden bir CD-ROM oluşturulmuştur.

4.7. X-Işını Güvenliği (Emniyet)

X-ışını kırımınım aletlerini kullanırken bununla ilgili tehlikelerin (kazaların) da olabileceğini göz ardı etmemek gerekir. Modern X-ışını donanımlar eğer güvenilir bir şekilde kullanılırsa, hiç tehlikeli olmaz. Ama x- ışınları aşırı derecede tehlikelidir ve tedbirli bir şekilde davranmak gerekiyor.

X-ışınları zarar verir, çünkü insan bedeninin içine işleyerek hücrelerin DNA yapısını bozar. Bazen DNA molekülleri sürekli ışımaya maruz kalınmazsa kendilerini onarır. Çoğu zaman moleküller kendilerini onaramaz ve hücreler ölür. Eğer bu süreç derinin yüzeyinde olursa, deri değişerek, kötü bir yanık şeklinde görünür. Fakat DNA molekülleri kopmuş ise, hatalı olarak yeniden birleşirler ve mutasyona uğramış hücreler oluşturarak sonuç kansere kadar gidebilir.

Çoğu X-ışını difraktometresinin güvenlik (emniyet) kafesi vardır. Numuneyi yerleştirirken X-ışını kaynağı açılmadan önce kafes açılır. Numune difraktometrenin içine konduktan sonra kafes kapatılır ve X-ışını kaynağı çalıştırılır. Numuneyi değiştirirken, yine X-ışını kaynağı kapatılır ve kafes açılır. Kaynak kapatıldıktan sonra odada arta kalan X-ışınları bulunmaz. X-ışınları da elektromagnetik bir ışımaya olup, görünür ışık gibidir-yani düğmeye bastığın anda oda karanlık olur.

Laboratuvarların çoğunda ve X-ışını difraktometresinin yanında uyarı levhaları bulunur. Bu levhalarda bir takım güvenlik prosedürleri ve kuralları yazılmıştır. X-ışını difraktometresini kullanılmadan önce ilk olarak bunları dikkatle okumak gerekir (7).

5. ALÜMİNYUM ELEMENTİ

5.1. Alüminyum Elementinin Genel Özellikleri

Metallerin, medeniyetin gelişmesindeki rolleri çok büyüktür. Bu gelişme sürecinde, alüminyum kadar önemli rol oynayan az sayıda metal vardır. Alüminyum kendine has özellikleri ile, çok eski çağlardan beri bilinen, ağaç, bakır, demir ve çelik gibi birçok malzemedan daha büyük öneme sahiptir. 19. yüzyılın ikinci yarısından beri, diğer metallerle karşılaştırıldığında, endüstriyel çapta üretimi yapılan yeni metallerden biri olmasına rağmen, bugün bakır, kurşun, kalay ve çinko gibi tüm demir dışı metallerin toplam kullanımından daha fazla miktarda kullanılır.

Alüminyum'a çeşitli özellikler vermek için çeşitli metallerle karıştırılır. İlave edilen metallere göre sınıflandırma yapılır. Bir alüminyum alaşımı 4 rakamdan oluşan notasyon ile tanımlanır. Amerikan Alüminyum Birliğinin dizayn ettiği çeşitli amaçlar için kullanılan alüminyum alaşımları :

- 1xxx : Alaşımsız alüminyum
- 2xxx : Bakır'lı alüminyum alaşımı
- 3xxx : Manganezli alüminyum alaşımı
- 4xxx : Silisyum'lu alüminyum alaşımı
- 5xxx : Magnezyum'lu alüminyum alaşımı
- 6xxx : Silisyum ve magnezyum'lu alüminyum alaşımı
- 7xxx : Çinko'lu alüminyum alaşımı
- 8xxx : Diğer elementler

Her bir alaşım grubu farklı amaçlar için kullanılmaktadır (13). Buradaki çalışma da farklı ppm oranlarında çinko katılmış alüminyum numuneleri ile çalışılmıştır.

Metallerin korozyon özelliklerinin bilinmesi, onların korozyon direncinin artırılmasını dolayısıyla ekonomik kazancın artırılmasını sağlaması yanında yeni alaşımların dizaynı içinde önemlidir (14).

5.2. Korozyon Kavramı ve Mekanizması

Korozyon, metal ve alaşımların çevreleri ile kimyasal ve elektro kimyasal reaksiyonları sonucu bozunmaları olarak tanımlanır. Ancak bu terim daha çok metal veya alaşımlarının buldukları ortam ile kimyasal reaksiyona girerek metalik özelliklerini kaybetmesi olayı için kullanılır (15).

5.2.1. Alüminyumdaki safsızlıkların korozyona etkileri

Saf alüminyum korozyona karşı dirençlidir fakat saf alüminyumda bulunan çok az sayıda çukur (geniş katot bölgesi sebebiyle) saf olmayan alüminyuma göre çok daha hızlı genişler ve büyür. Alüminyumda mevcut bazı diğer elementler çukur korozyonuna duyarlılığını artırır. Bunun sebebi alüminyumun yüksek kimyasal aktifliği ve alüminyumdaki pek çok elementin oda sıcaklığında sınırlı çözünürlüğüdür (16).

5.3. Alüminyum ve Alüminyum Alaşımları ile Yapılan Çalışmalar

5.3.1. Alüminyum alaşımlara uygulanan ısı işlemler ve yüzey yapısına etkileri

Amorf Al_2O_3 filmi bulunan saf alüminyum $450^\circ C$ 'nin üzerindeki sıcaklıklarda havada veya oksijenli ortamda ısı işleme tabi tutulduğunda, amorf oksit tabakasının kalınlaştığı, buna karşın belli bir süre sonra, $\gamma-Al_2O_3$ çekirdeğinin kristallerinin oksit-metal arayüzeyinde gelişmeye başladığı belirlenmiştir (17-21).

Beck ve arkadaşları (19) yüksek sıcaklıkta çok saf alüminyum oksidasyonunun birlikte ve birbirinden bağımsız yürüyen iki prosesle oluştuğunu göstermiştir. Bunlardan ilki basit parabolik hız kanunlarına göre uzun sürede gelişen amorf Al_2O_3 tabakasının oluşumudur. İkincisi $\gamma-Al_2O_3$ kristallerinin oksit-metal ara yüzeyinde rastgele çekirdek oluşturması, bunların metal içine doğru büyümesi ve daha sonra birleşinceye kadar yana doğru yayılmalarıdır. Amorf filmin, alüminyum iyonlarının

oksit gaz arayüzüne doğru difüzyonu ile, kristal yapının ise amorf filme doğru oksijenin difüzyonu ile geliştiği önerilmiştir. Oksijen göçünün amorf filmde bulunan kafes şeklindeki boşluklar yardımıyla olduğu bildirilmiştir. Bu boşluklar, kristal oluşumu süresince hacim genişlemesi ile amorf filmde yüksek lokal gerginliklere sebep olur. Beck ve arkadaşları amorf oksit-metal arayüzeyinde oluşumu tamamlanmış γ -Al₂O₃ kristallerinin, oluşumu devam eden amorf film üzerinde herhangi bir etkisi olmadığını göstermişlerdir.

Beck ve arkadaşlarından, daha düşük basınçlarda kristal oksit oluşumunu inceleyen Scamas ve Butler (20) başlangıçtaki yüksek kristal gelişme hızının sonlanma nedeninin, kristallerin birleşmesi olmadığını, ancak oluşan kristaller arasındaki etkileşim enerjisinin olabileceği sonucuna varmışlardır. Daha yüksek oksijen basıncında çekirdek yoğunluğunun artabileceğini önermişlerdir.

Eldridge ve arkadaşları (21) ¹⁸O/SIMS analizleri ile oksit-büyümesini incelemiştir. Oksitin büyüme nedeninin, dıştaki amorf Al₂O₃ tabakası boyunca lokal yollarla, oksijen taşınması olduğunu bulmuşlardır.

Shimizu ve arkadaşları (22,23) oksijen difüzyon yolunun veya γ -Al₂O₃ kristal çekirdeklerinin yüzeyde gelişi güzel dağılmadığını, amorf oksit tabakasında tercihli yerlerde oluştuğunu fark etmişlerdir. Oksijen taşınmasının, metali kaplayan amorf oksit tabakasında termal oksitlenme süresince gelişen çatlaklar boyunca moleküler oksijenin difüzyonu ile olabileceğini önermişlerdir.

5.3.2. Alaşım elementlerinin ve safsızlıkların alüminyumun oksit yapısına etkisi

Safsızlık elementleri kadar, alaşım elementleri de oksit gelişimini ve bileşimini etkileyebilir. Dignam (17,18) 250°C ile 450°C sıcaklıkları arasında çok saf alüminyum ve alaşımlarının oksijen açısından reaksiyon hızlarını araştırmış, alüminyuma %1,5 bakır eklenmesinin amorf oksit tabakasının oluşum hızını ve γ -Al₂O₃ kristallerinin çekirdek oluşumu için geçen süreyi artırdığını göstermişlerdir.

Çok az miktarda eklenen silisyumun (% 0,24) oksit film üzerinde bir etkiye sahip olmadığını, fakat kristal yapısının oluşmaya başlaması için kuluçka süresini arttığını bulmuşlardır.

Brock ve Pryor (24) 475 ile 575°C'leri arasındaki sıcaklıklarda Al-Cu alaşımlarının oksitlenmesinin çok saf Al ile benzer olduğunu göstermişlerdir. Buna rağmen % 0,1-4 aralığında artan bakır içeriğinin, γ -Al₂O₃ kristal çekirdek yoğunluğunda ve γ -Al₂O₃ kristalinin alaşım içine doğru büyüme derinliğinde azalmaya sebep olduğu gösterilmiştir. Buna ek olarak bakır eklenmesinin kristal üzerinde amorf filmin büyümesini engellediğini bulmuşlardır.

Brock ve arkadaşları (25) % 0,1-1 arasında çinko miktarındaki artışın Al-Cu alaşımlarındaki gibi benzer oksitlenme davranışı gösterdiğini belirtmişlerdir. Çinkonun bulunması ise γ -Al₂O₃ kristalleri arasında amorf oksit oluşumuna engel olmamaktadır. Brock ve arkadaşlarına göre hem Al-Zn hemde Al-Cu alaşımlarının oksitlenme mekanizması saf alüminyumdan daha karmaşıktır. Bu karmaşıklığın sebebi Al-Cu ve Al-Zn alaşımları üzerinde oluşan kristal oksitin, saf alüminyumda oluşan kristal oksitin aksine katyonların difüzyonuna mükemmel bir bariyer rolü oynamasıdır. Al-Cu alaşımı üzerinde oluşan kristal oksidin yüksek öz direnci kristal oksit yapısı içine giren bakır iyonları vasıtasıyla açıklanmıştır.

Despic ve arkadaşları (26) 10-14 saat 340°C de % 0,0025 gibi çok düşük indiyum içeren alaşımların, tane sınırında indiyumun birikmesi sebebiyle daha aktif hale geldiğini belirtmişlerdir. Buna karşın indiyum miktarındaki artış (% 0,18) bu durumu değiştirmemiştir. Breslin ve Carrol (27) alaşımda bulunan çökelmiş indiyumun, klorürlü çözeltide aktifleşmeye çok az etkin olduğunu göstermişlerdir.

Ayrıca pek çok literatürde (27-34) yüzeyin aktif hale gelmesinin (hot-rolling ile) ısıyla mikro yapıda meydana gelen değişiklikler sonucu olabileceği bildirilmiştir.

5.3.3. Alüminyuma uygulanan metalürjik yüzey işlemleri

Alüminyumun çok farklı bileşime sahip alaşımları onun çok farklı sertlikte olmasını sağlar. Bu sebeple çok farklı ASTM standart metalürjik yüzey hazırlama teknikleri bulunur. Yumuşak alaşımları parlatarak hazırlamak güçtür, çünkü kesme, zımparalama ve parlatma esnasında aşındırıcı (SiC) partiküllerinin yüzeye gömülmesi deformasyona sebep olur.

Sert alaşımları hazırlamak daha kolaydır. Ancak bu alaşımlarda da fazlarda büyük çeşitlilik görülür ve yapı komplekstir. Bu sebeplerden dolayı hem yumuşak hem de sert alaşımlar farklı tekniklerle hazırlanırlar. Alüminyumda kesme, zımparalama, monte etme gibi operasyonlarda ortaya çıkan 150 ile 250 °C gibi düşük sıcaklıklar sebebiyle olabilecek prosesleri bilmek oldukça önemlidir. Yapısal değişiklikler Elektron mikroskobu ile görülebilir.

Lunder ve Nişancıoğlu (14) özellikle alüminyumun çukurcuk korozyonun korozyon testlerinden önce yapılan yüzey işlemlerine duyarlı olduğunu bildirmişlerdir. Alaşımların çukurcuk korozyonunun, işlem görmeyen yüzey ile dağlanmış yüzeyler arasında farklı olduğunu göstermişlerdir. İşlem görmeyen yüzey çukurcuk korozyonuna daha dirençlidir çünkü kalın oksit tabakası ve ince bir matriks tabakası ile kaplıdır. Alkali dağlama ile bu tabaka soyulduğunda katodik bölgeler açığa çıkar ve bu da katodik reaksiyonun hızının artmasına sebep olur. Demir içeren intermetaliklerin ortaya çıkması ile yüzeyin aktif hale geldiği, Mn'nın yüzeyde zenginleşmesi ile de çukurcuk korozyon direncinin arttığı bildirilmiştir.

6. MATERYAL VE METHOD

Fizik artık günümüzde, tıp, biyoloji, kimya gibi tüm bilim dallarının alanlarına girmiş onlara ışık tutan araştırmalarla faydalı olmaktadır. X-ışınları kırınımı ile kimyasal madde analizi diğer analiz yöntemlerine olan üstünlüklerinden dolayı özellikle kristal yapıdaki numunelerin analizine ihtiyaç gösteren uygulamalarda, en iyi bir analiz yöntemi olarak kullanılmaktadır.

X-ışınları kırınımı, maddenin yapısını ve yapısındaki gerek çevresel gerekse yapılan çeşitli işlemlerin etkilerini araştırmak için kullanılan bir yöntemdir ve diğer analiz yöntemlerine göre üstünlükleri vardır. Kristalleşmiş bir numune ister saf ister alaşım isterse bileşik halde bulunsun daima karakteristik bir kırınım deseni oluşturur (35). Bu çalışmada, % 99,99 saflıktaki Alüminyum numuneleri ve bu numuneleri ısıtıl işlem görmüş birer örnekleri X-ışınları kırınım deseni ile araştırılmıştır.

Bu amaç doğrultusunda aşağıdaki işlemlerin yapılması planlandı;

- Saf alüminyum ve 100, 500, 1000, 2000, 3000 ppm oranlarındaki 6 numunenin x-ışınları ile plaka kırınım desenlerinin alınması,
- Isıl işlemin çinko katkılı alüminyum numunelerine etkisini incelemek amacıyla numuneleri, alüminyumun erime sıcaklığı 660°C'ye yakın bir sıcaklık olan 600°C tavlama,
- Tavlama numunelerin kırınım desenlerinin alınması,
- Saf alüminyum numunesinin yüzeyine parlatma işlemi uygulanarak temizlenmiş yüzeyin kırınım deseninin karşılaştırma amaçlı alınması,
- Tabaka halindeki tüm numunelerin metal fotoğrafıyla yüzey fotoğraflarının çekilerek yüzeydeki değişimlerin görülmesi,

- Tavllanmış ve tavlansmamış tüm numuneleri (12 adet) toz haline getirilip x-ışınları toz kırınım desenlerinin alınması,
- Tüm grafiklerdeki pik şiddet ve açılarının karşılaştırılması amacıyla çizelgelerde gösterilerek oksit piklerindeki değişiminin belirtilmesi,
- Seçilen herhangi bir numune için, çeşitli yüksek sıcaklıklarda kırınım deseni alınarak piklerdeki değişimin gözlenmesi ve her bir sıcaklıkta a örgü parametresinin hesaplanarak örgü parametresinin sıcaklığa karşı değişim grafiği oluşturulması.

Öncelikle saf Alüminyum numune ile birlikte değişik oranlarda çinko katılmış numunelerden birer örnek alınarak 6 adet numuneyi 600°C'de oksijenli ortamda 1 saat süreyle fırında tavladık. Elimizdeki tavllanmış ve tavlansmamış toplam 12 numunenin önce plaka kırınım desenleri Gazi Üniversitesi Fizik Bölümünün İleri araştırma laboratuvarı (Starlab)'nda alındı, daha sonra numuneler TAEK (Türkiye Atom enerjisi kurumu)'de demir ege ile toz haline getirilerek toz kırınım desenleri alındı. Birbirleriyle karşılaştırıldı.

Tüm numunelerin metal fotoğraf makinesiyle yüzeylerindeki değişimi görmek amacıyla yüzey fotoğraflarını elde ettik.

Ayrıca tavlansmamış saf Alüminyum numunesine yüzeyinin oksit tabakasından temizleme işlemi uygulandı ve karşılaştırma için X-ışını kırınım deseni alındı.

Daha önceden 600°C'de tavlansmış ppm oranında çinko içeren numune, TAEK'de difraktometrede 200°C-250°C-300°C-350°C-400°C'lere kadar ısıtılarak X-ışını kırınım desenleri alındı ve her sıcaklık için a örgü parametreleri hesaplandı.

Bu işlemlerin ardından, her bir numune için elde edilen kırınım desenleri birbirleri ile karşılaştırılarak yüksek saflıktaki alüminyum elementine, farklı oranlardaki çinko katılımının, ısıl işlemin ve yüzey temizlenmesinin etkisi, kırınım desenlerinin pik

şiddetleri ve açıları, oluşan oksitlenmenin göstergesi olan oksit pikindeki değişimler incelenerek araştırıldı.

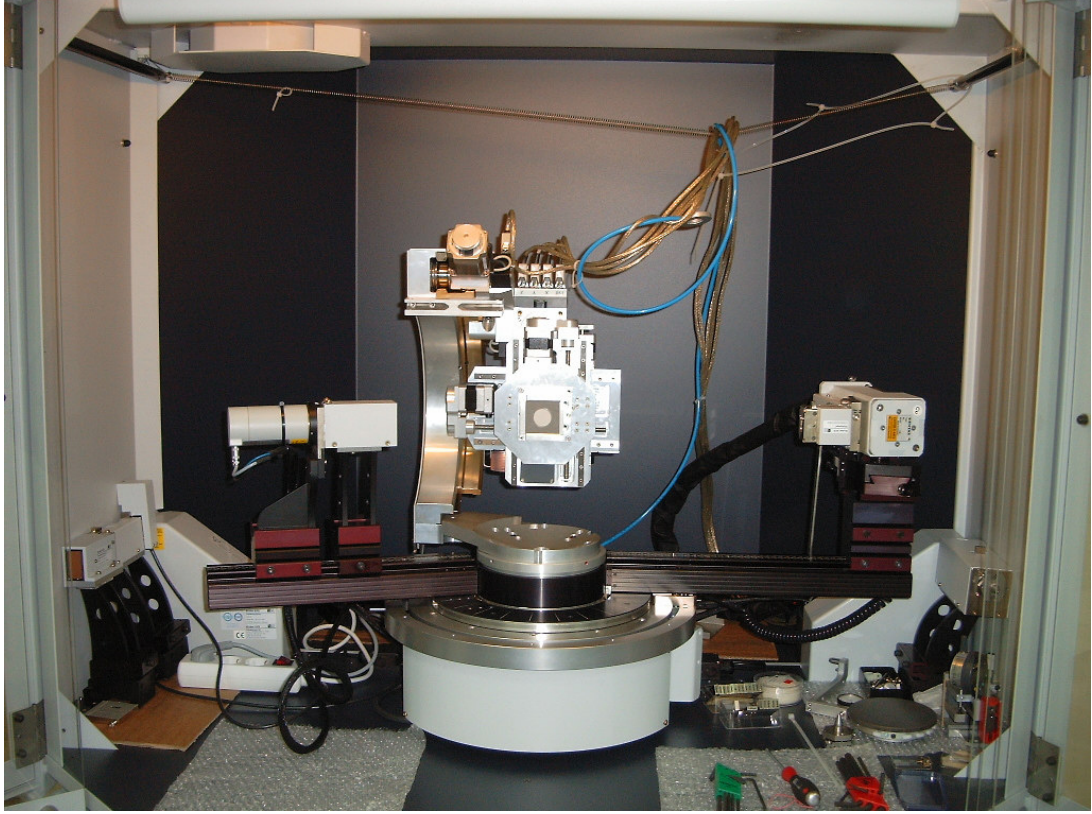
6.1. Kullanılan X-Işınları Difraktometresinin Bazı Özellikleri

| | |
|---|----------------|
| Difraktometre çemberi; | Bruker axs D8 |
| Goniometre; | Dikey/yatay |
| Giriş gerilimi; | 220V |
| Jenaratör gerilimi | 40 kV |
| Jenaratör akımı; | 110 mA |
| Su soğutma sistemi | |
| Otomatik kilitleme sistemi(Güvenlik için) | |
| Hareketli gösterge ünitesi | |
| Sintilasyon sayacı, | |
| Radyasyon | CuK α_1 |
| Monokromatör tipi | Jhannson |
| Monokromatör malzemesi | Ge 111 |
| Odak | line odak |
| Birincil odak uzaklığı | 120mm |
| İkincil odak uzaklığı | 365mm |
| Ölçüm çemberi | 435mm |
| Cu Anot | |
| α_1 dalga boyu; | 1,54060 |
| α_2 dalga boyu; | 1,54439 |
| Şiddet oranı $\left(\frac{\alpha_1}{\alpha_2}\right)$ | 0,5 |
| Başlangıç açısı($2\theta^0$) | 0 |
| Bitiş açısı(θ^0) | 140 |

| | |
|--|--|
| Primer β filtresi | Ni(15 mikron, K_{β} azaltma miktarı %98 K_{α} azaltma miktarı %48) |
| Sekonder β filtresi | Ni(primer β filtresi ile aynı özellikte) |
| 4 Be pencere | |
| Sekonder Monokromatör | Co, Cr, Fe, Cu ayarlı (Cu kullanıldı, gelen ışın şiddeti %60-75 azaldı.) |
| Grafik çizimi ve sonuçların bilgisayarda depolanması | |
| Çıktıların yazıcıdan verilmesi | |



Şekil 6.1. Kullanılan difraktometrenin genel görünümü



Şekil 6.2. Kullanılan difraktometrenin içten görünümü

6.2. Kullanılan Numune ve Hazırlık Aşamaları

Bu çalışmada, % 99,99 saflıktaki Alüminyum numuneleri Hydro Alüminyum A.Ş'den çubuklar halinde sağlanmış ve çekme presi ile plakalar halinde çekilmiştir. Bu işlemden sonra plakalar 600 mm genişliğinde ve 3,2 mm kalınlığa gelmiştir. Bu plakalardan örnek tutuculara uygun boyutlarda kesilerek deneyler yapılmıştır.

Öncelikle saf Alüminyum numune ile birlikte 100, 500, 1000, 2000, 3000 ppm oranlarında çinko katılmış numunelerden birer örneği ısıl işlem görmeden deney için ayırdık, ayrıca 6 adet numuneyi ısıl işleme maruz bıraktık

Birimlere ilişkin açıklamalar aşağıda verilmiştir.

Çizelge 6.1. Birimlerin açıklaması

| Birim | Açık İfade | Üstel İfade | Kütlesel İfade |
|-------|--|-------------|--------------------|
| ppm | Part per million (milyonda bir parça) | 10^{-6} | miligram/kilogram |
| ppb | Part per billion (milyarda bir parça) | 10^{-9} | mikrogram/kilogram |
| ppt | Part per trillion (trilyonda bir parça) | 10^{-12} | nanogram/kilogram |
| ppq | Part per quadrillion (katrilyonda bir parça) | 10^{-15} | pikogram/kilogram |

Bu çalışmada kullanılan ppm oranlarının % olarak değerleri aşağıda verilmiştir.

$$100\text{ppm}=\%0,01$$

$$500\text{ppm}=\%0,05$$

$$1000\text{ppm}=\%0,1$$

$$2000\text{ppm}=\%0,2$$

$$3000\text{ppm}=\%0,3$$

6.2.1. Isıl işlem

Numuneler daha önce sıcaklığı hassas bir şekilde ayarlanan fırına analiz edilecek yüzeyleri üstte kalacak şekilde, fırının sıcaklığının homojen olan bölgesine, yerleştirildi. İstenilen ısıl işlem süresi boyunca fırın sıcaklığı sabit tutuldu. 6 adet farklı oranlarda çinko katılmış numuneleri alüminyumun erime sıcaklığı 660°C 'ye yakın bir sıcaklık olan 600°C 'de oksijenli ortamda 1 saat süreyle fırında tavlandı.

Isıl işlem süresi bittiğinde örnekler fırından çıkarılmış ve soğutulmuştur.

6.3. Plaka Numunelerin Kırınım Desenlerinin Alınması

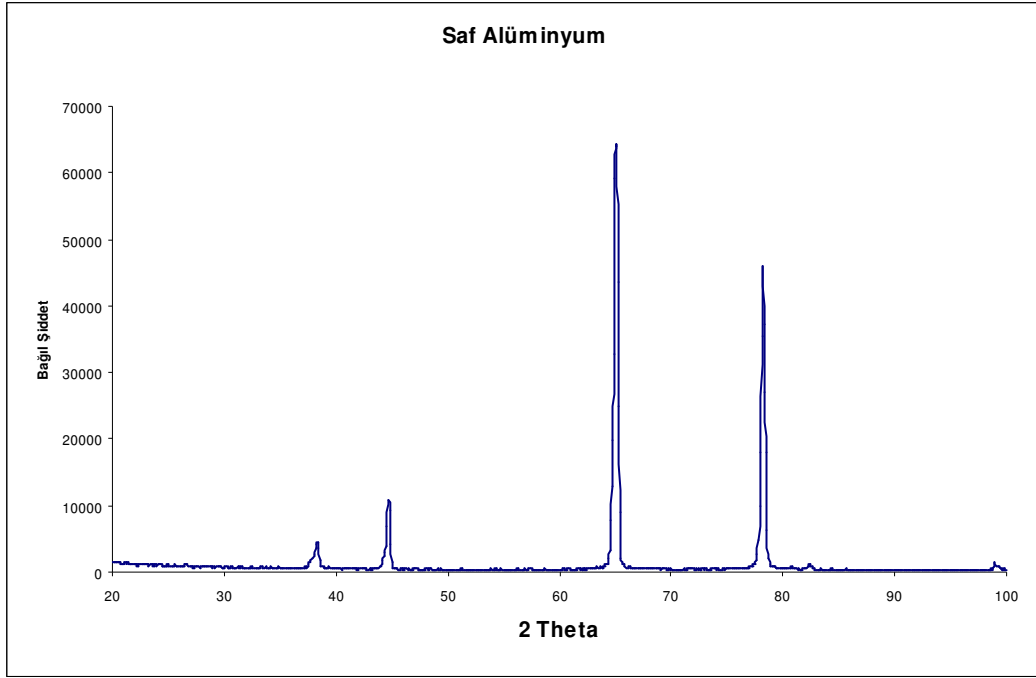
Elimizdeki tavlanmış ve tavlanmamış toplam 12 numunenin önce plaka kırınım desenleri Gazi Üniversitesi Fizik Bölümünün İleri araştırma laboratuvarı (Starlab)'nda alındı, DS Discover modelinde düşey konumda olan tutucuya plaka halinde boyutları 1cm^2 ile 5cm^2 arasında değişen numuneler vakumlama yardımıyla

yerleştirildi. 20 aralığı değişimi 10 dereceden 100 dereceye kadar olan bir aralık için çekimler alındı.

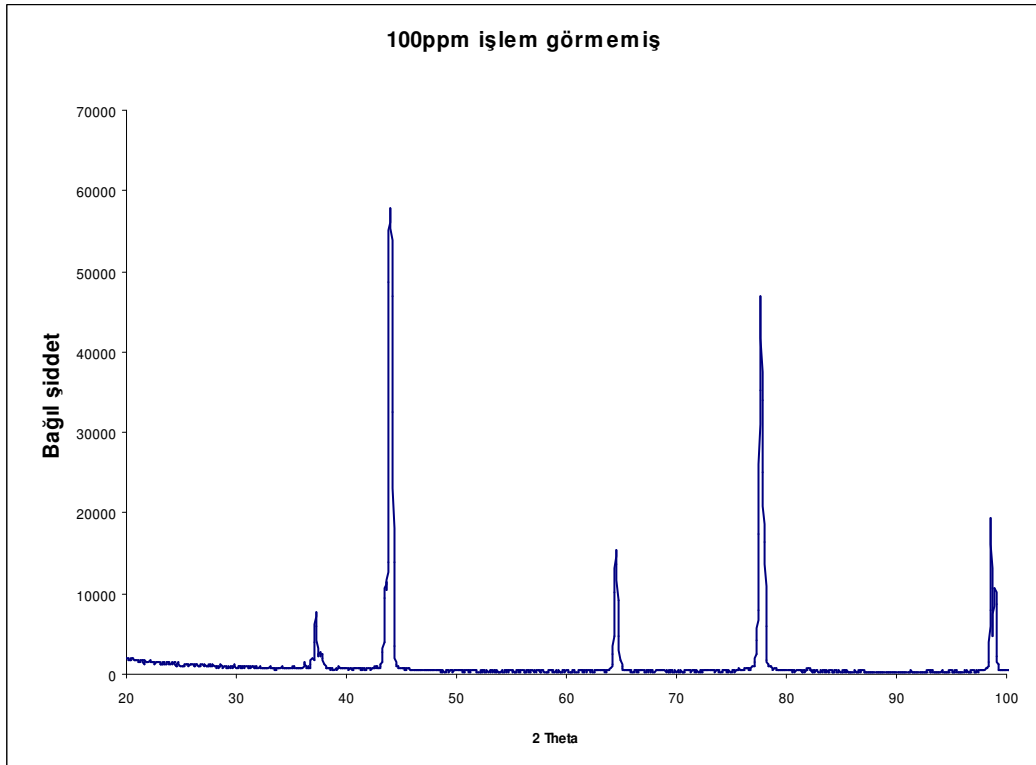
Numunelerimiz pratiklik olması amacıyla aşağıdaki gibi numaralandırıldı.

- A1 Tavlanmamış saf Alüminyum numunesi
- A2 Tavlanmamış 100 ppm çinko katkılı numune
- A3 Tavlanmamış 500 ppm çinko katkılı numune
- A4 Tavlanmamış 1000 ppm çinko katkılı numune
- A5 Tavlanmamış 2000 ppm çinko katkılı numune
- A6 Tavlanmamış 3000 ppm çinko katkılı numune
- B1 600⁰C de tavlannmış saf Alüminyum numunesi
- B2 600⁰C de tavlannmış 100 ppm çinko katkılı numune
- B3 600⁰C de tavlannmış 500 ppm çinko katkılı numune
- B4 600⁰C de tavlannmış 1000 ppm çinko katkılı numune
- B5 600⁰C de tavlannmış 2000 ppm çinko katkılı numune
- B6 600⁰C de tavlannmış 3000 ppm çinko katkılı numune

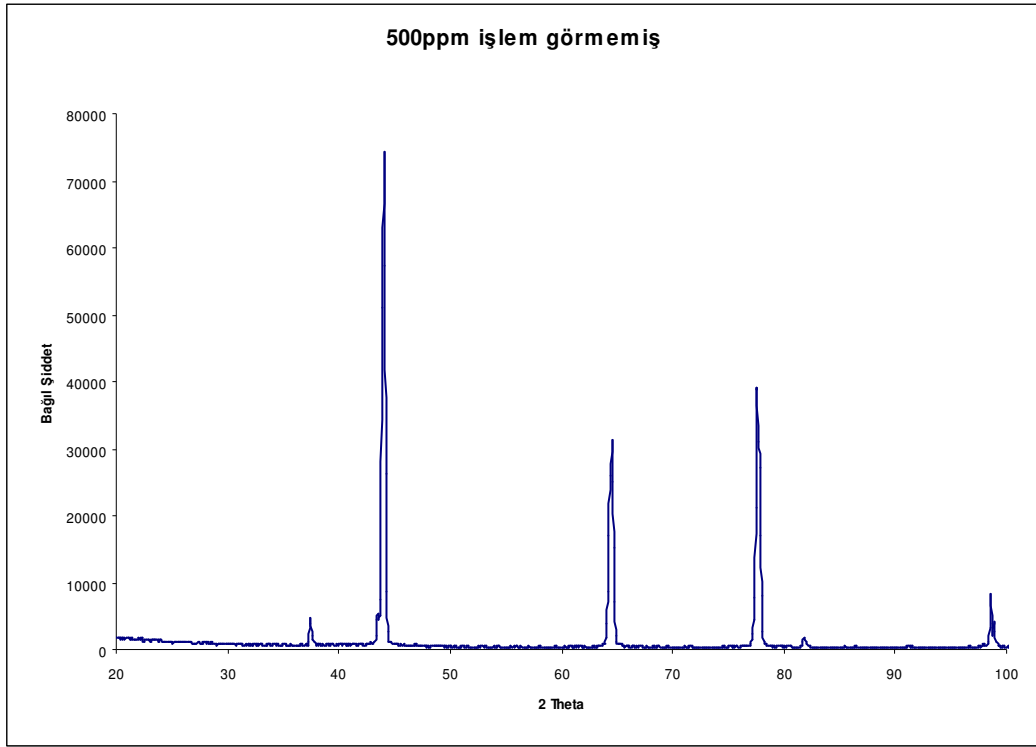
6.3.1. Isıl işlem görmemiş plaka numunelerin X-ışınları kırınım desenleri



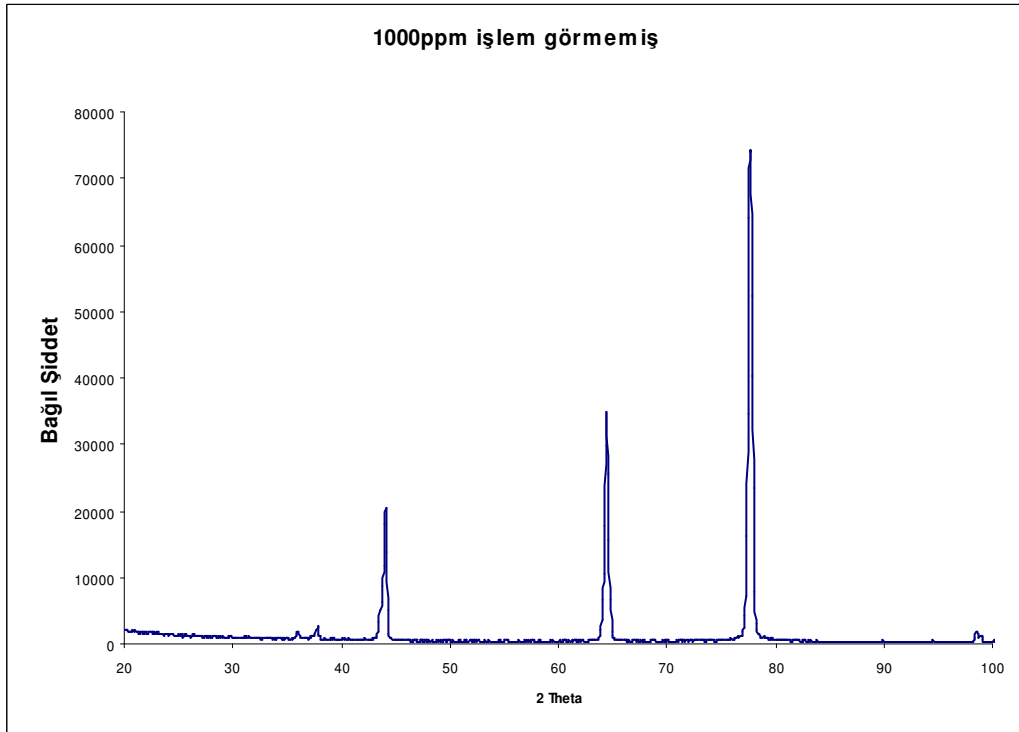
Şekil 6.3. A1 nolu numunenin X-ışınları kırınım deseni



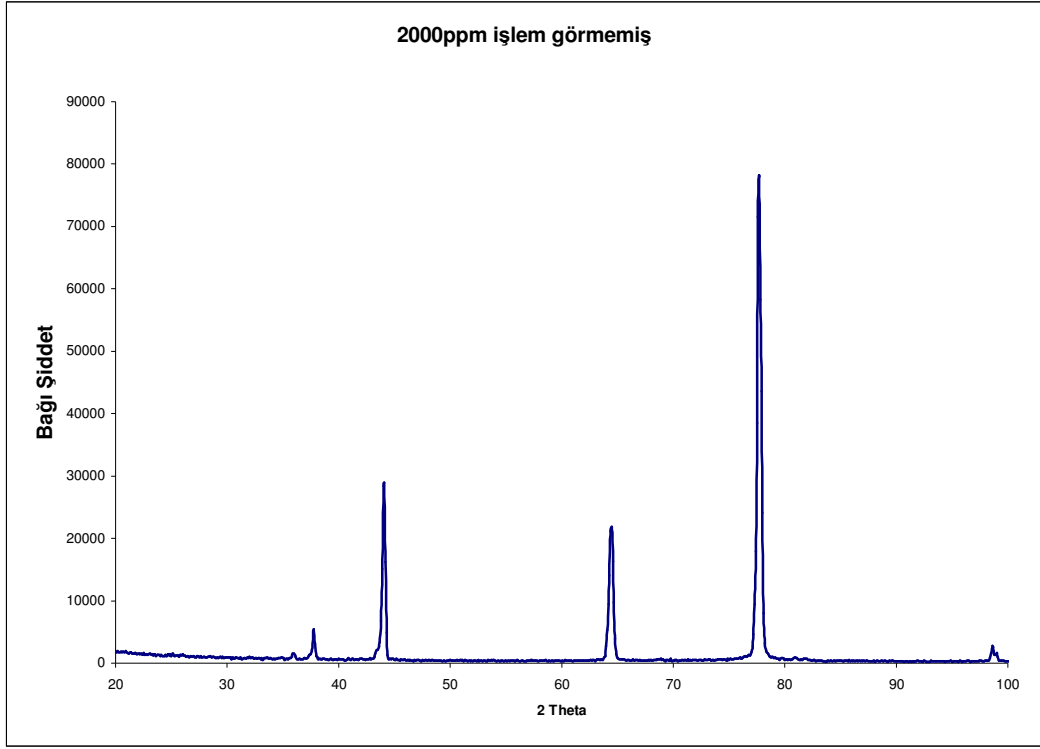
Şekil 6.4. A2 nolu numunenin X-ışınları kırınım deseni



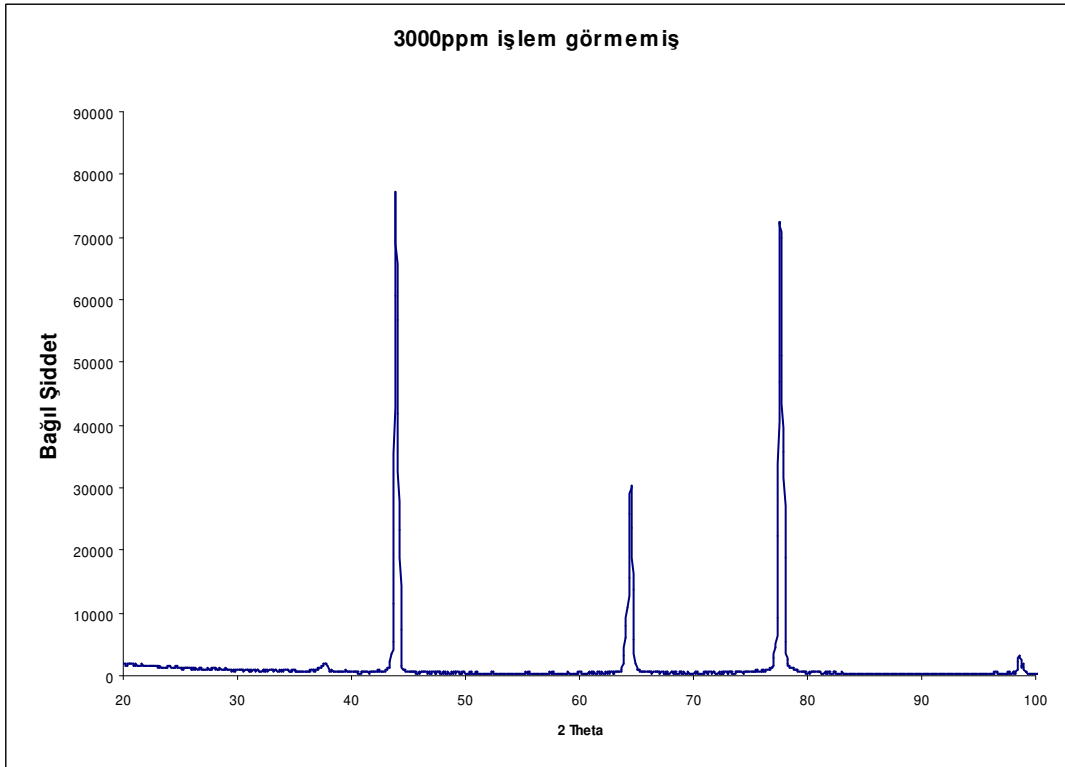
Şekil 6.5. A3 nolu numunenin X-ışınları kırınım deseni



Şekil 6.6. A4 nolu numunenin X-ışınları kırınım deseni

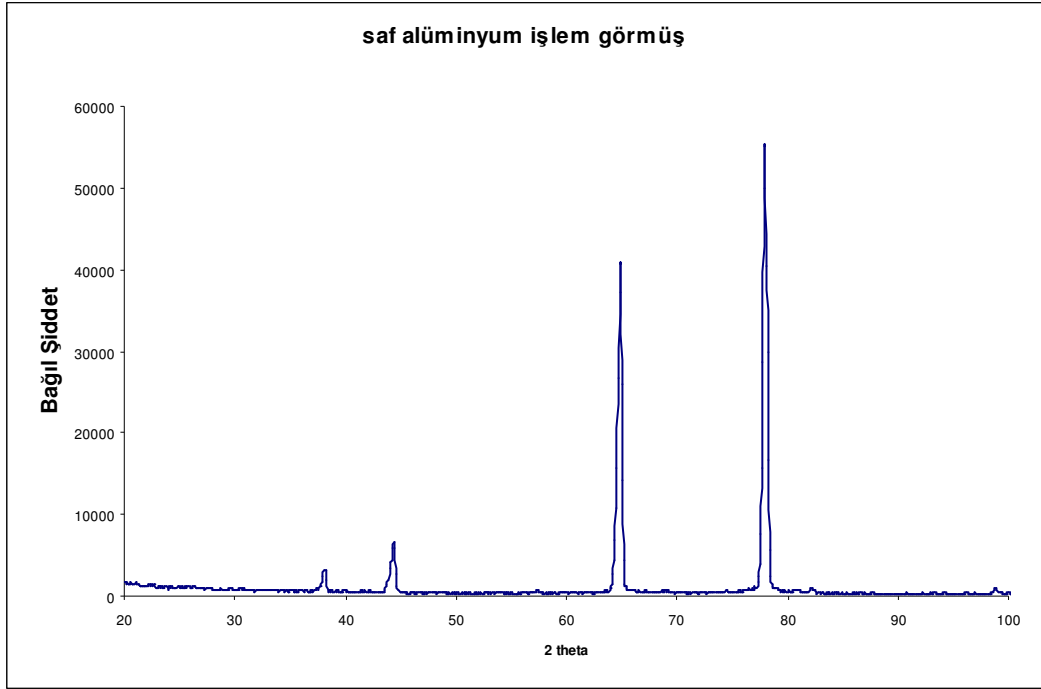


Şekil 6.7. A5 nolu numunenin X-ışınları kırınım deseni

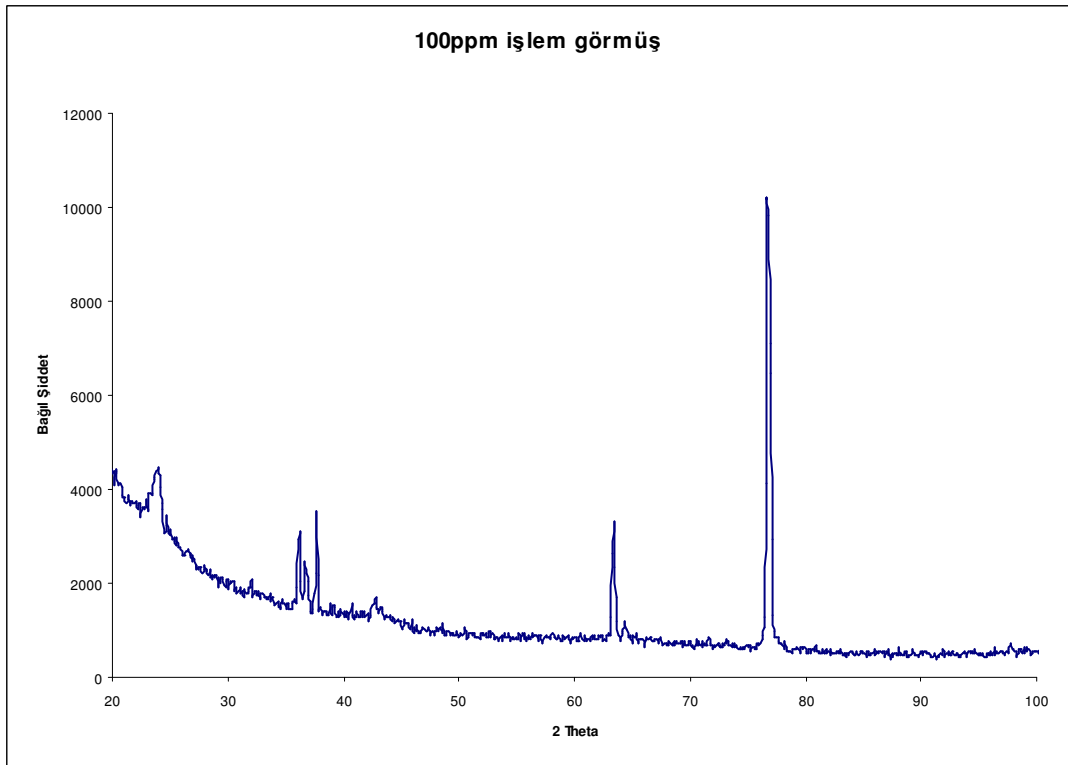


Şekil 6.8. A6 nolu numunenin X-ışınları kırınım deseni

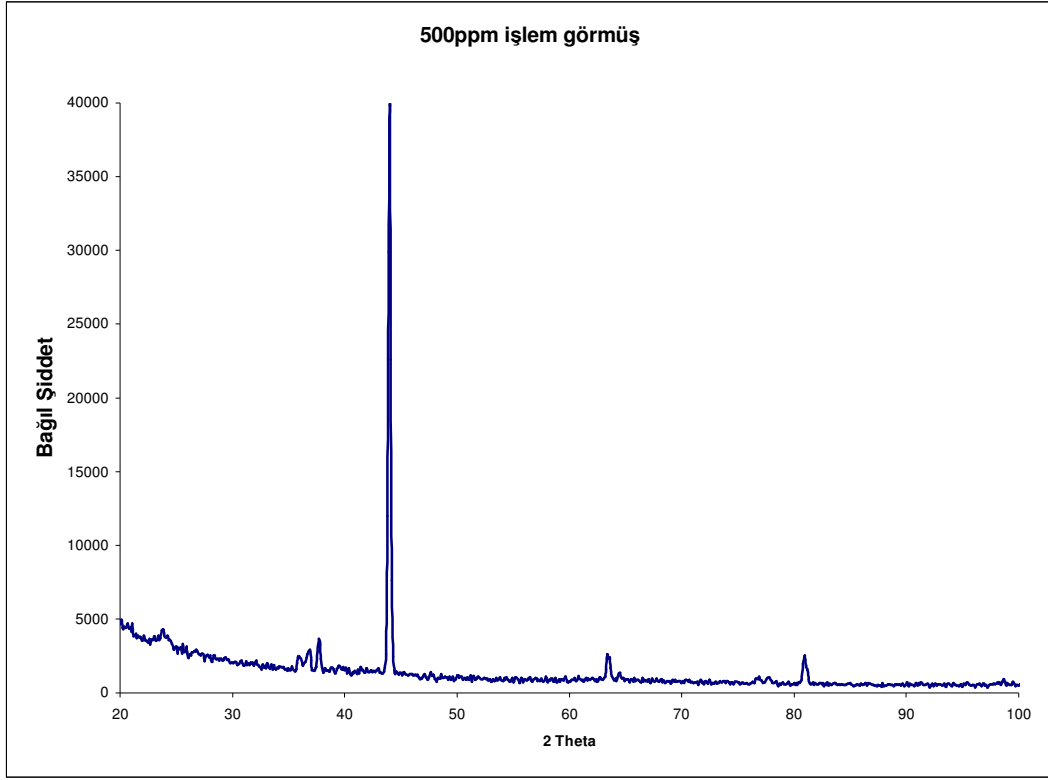
6.3.2. Isıl işlem görmüş plaka numunelerin X-ışınları kırınım desenleri



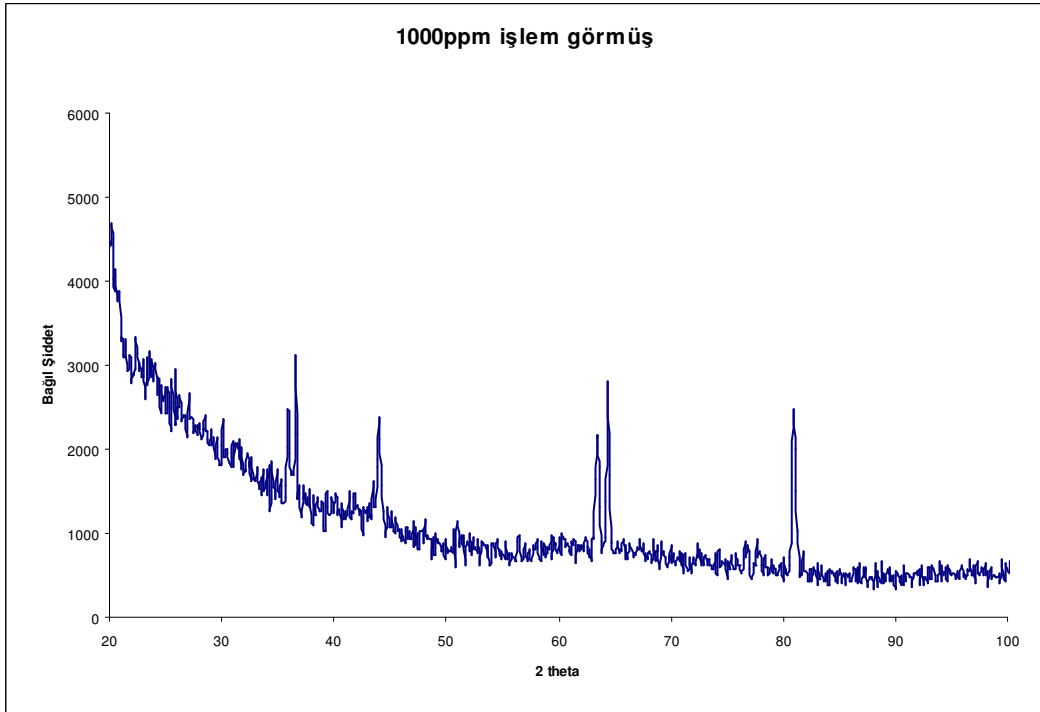
Şekil 6.9. B1 nolu numunenin X-ışınları kırınım deseni



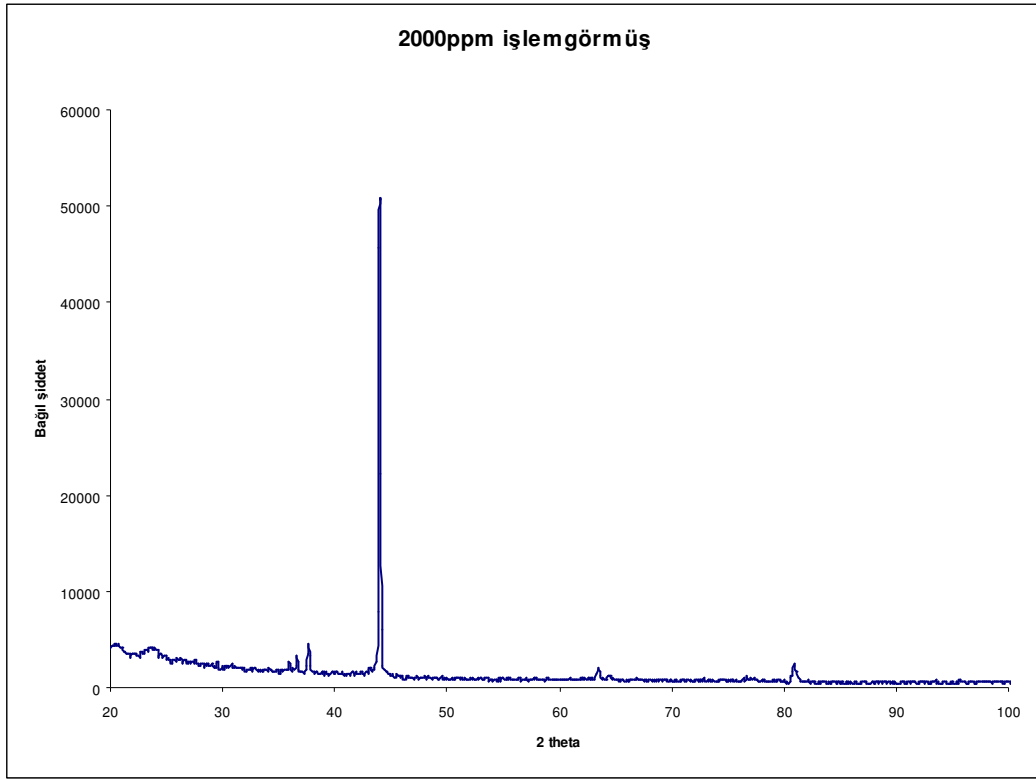
Şekil 6.10. B2 nolu numunenin X-ışınları kırınım deseni



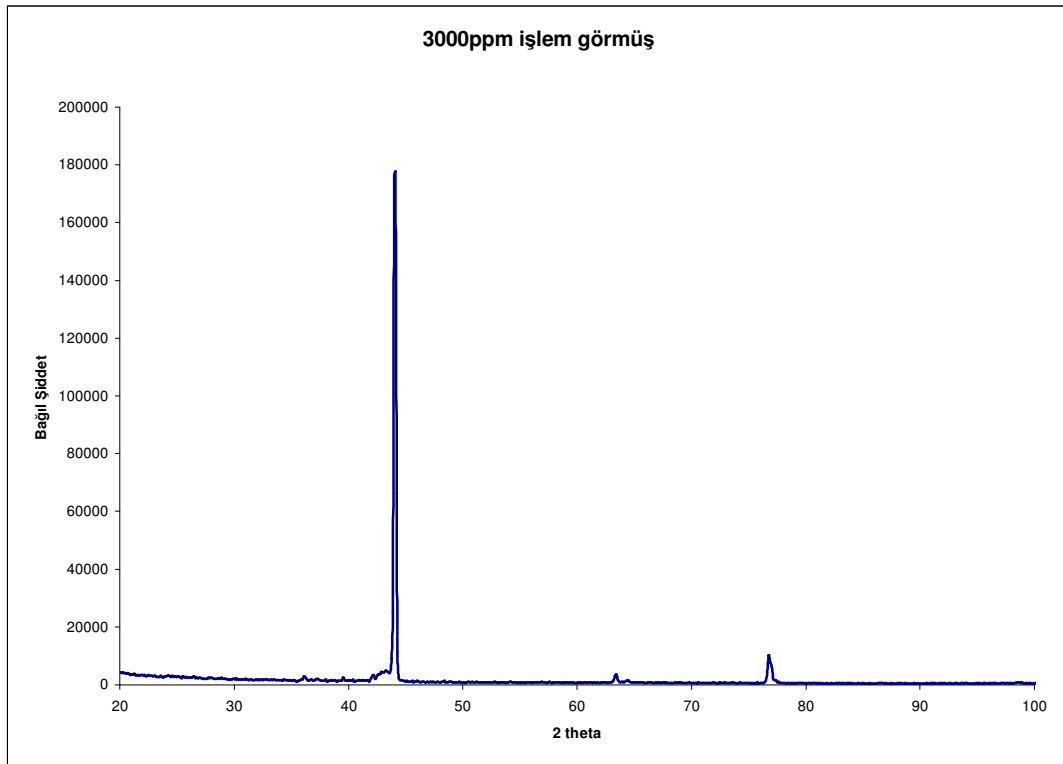
Şekil 6.11. B3 nolu numunenin X-ışınları kırınım deseni



Şekil 6.12. B4 nolu numunenin X-ışınları kırınım deseni



Şekil 6.13. B5 nolu numunenin X-ışınları kırınım deseni



Şekil 6.14. B6 nolu numunenin X-ışınları kırınım deseni

Bulk yani plaka numuneler belirli tercihli yönelimlere sahiptir. X-ışınlarına maruz kaldığında belli düzlemlerin yansıma bilgisini verir. Toz numuneler gibi her düzlemi kuvvetlendirecek birçok yansıma alamayabilir. Bu yüzden, tüm grafiklerde görüldüğü gibi kırınım desenlerinde alüminyumun literatürde bilinen 2θ değerlerindeki piklerinin 20° ve 100° 'ler arasındakileri rahatça görebilmemize karşın şiddet değerleri beklentilerimize uygun çıkmadı. 38° 'deki pikin literatüre göre en şiddetli pik olması beklenirken örnek olarak aşağıda yazılı pikler en şiddetli pikler olarak görülmektedir.

A1 numunesi kırınım deseninde 65° deki pik

A2 numunesi kırınım deseninde 44° deki pik

A3 numunesi kırınım deseninde 44° deki pik

A4 numunesi kırınım deseninde 78° deki pik

A5 numunesi kırınım deseninde 78° deki pik

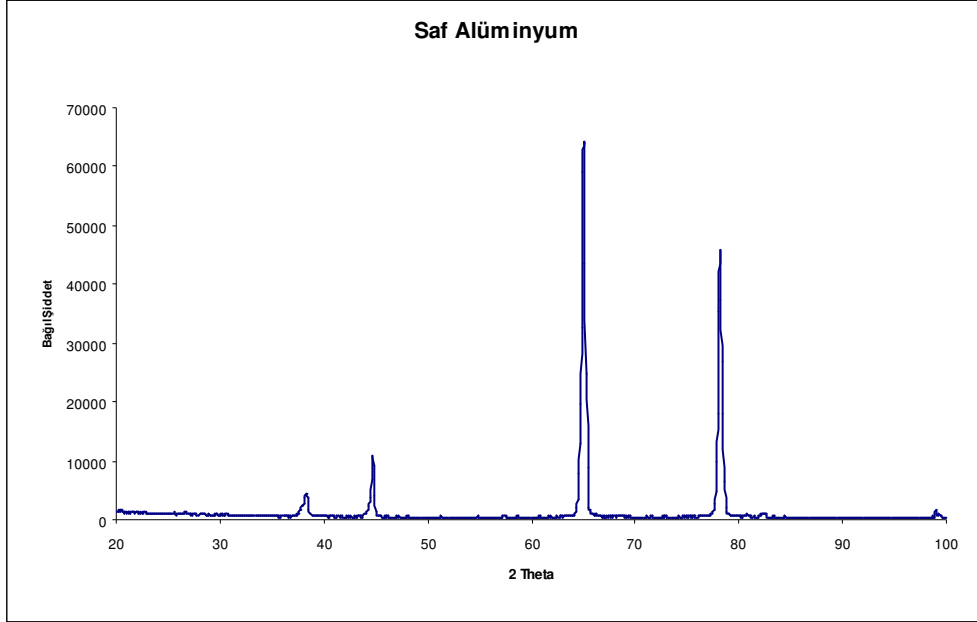
A6 numunesi kırınım deseninde 44° deki pik

Bu sebepten plaka numuneler ile almış olduğumuz desenleri yorumlayarak piklerdeki şiddet farkını alüminyum yüzeyinde oluşan oksit tabakasına bağlamak doğru olmaz. Ayrıca desenlerimizde alüminyum oksidin literatürdeki en şiddetli pikine karşılık gelen 35° derecedeki 2θ değerindeki piki de bahsettiğimiz bu sebepten ve arka fonun fazlalığından dolayı belirgin olarak görülmemektedir. Çalışmaları daha güvenilir ve net sonuçlara ulaştırabilmek için ileriki bölümlerde de ayrıntılı olarak açıklandığı gibi plaka numunelerin bir kısmı toz numune haline getirildi tekrar X-ışınları kırınım desenleri alındı.

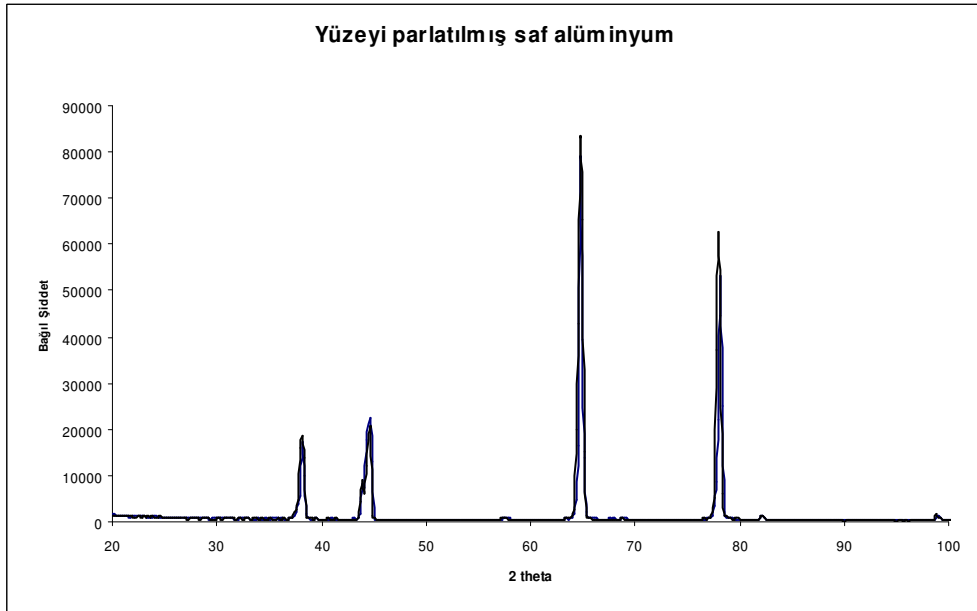
6.4. Yüzey Parlatma İşlemi

İçinde çinko bulunmayan saf haldeki Saf alüminyum numunesinin yüzeyine parlatma işlemi uygulanarak temizlenmiş yüzeyin kırınım deseni karşılaştırma amacıyla alındı.

Mekanik parlatma cihazı ile ayna parlaklığına kadar zımpara kağıdı ile parlatılmıştır. (1200 meshliğe kadar kullanıldı.)



(a)



(b)

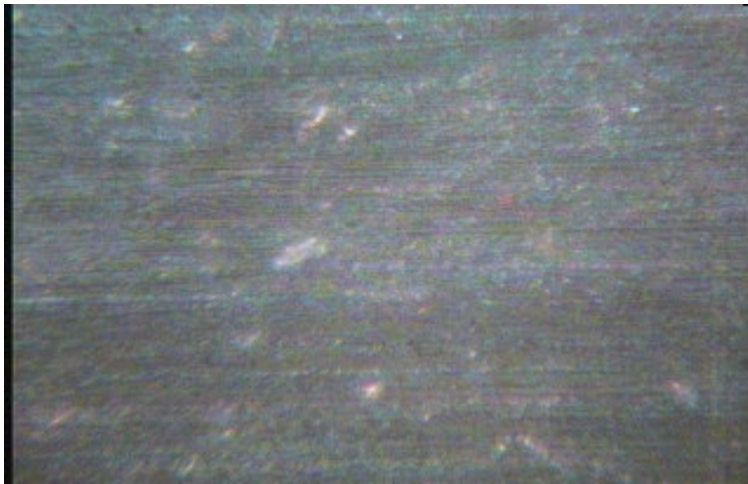
Şekil 6.15. Al nolu numunenin X-ışınları kırınım deseni.

a)Yüzey parlatma işleminden önce b)Yüzey parlatma işleminden sonra

Yüzey parlatma işlemi uygulanan saf alüminyum plaka numunesinde ve parlatma işlemi uygulanmayan saf alüminyum numunesinde 2θ değerleri tamamen birbirini karşılamaktadır. Şiddette farklılık görülmekle birlikte alüminyum oksidin en şiddetli piki her ikisinde belirgin değildir. Yüzeyi parlatılmayan numunede oksit pikini görmeyi beklememize rağmen, daha önce açıklanan sebeplerden dolayı oksit pikleri plaka halindeki numunelerimizde tespit edilememiştir. A1 nolu yani işlem görmemiş saf Alüminyum numunemizin daha ileriki kısımlarda açıkça incelendiği gibi toz çekimleri sonucunda oksit pikleri tespit edilmiştir. Fakat bu iki deseni incelediğimizde yüzey işlemi gören numunemizin alüminyum pik şiddetleri daha büyük değerler vermektedir. Bu sonuç beklentilere uygun çıkmıştır. Çünkü tüm yüzeyi temizlenen ve en önemlisi oksit tabakasından arındırılan numunenin yansımaları daha şiddetlidir

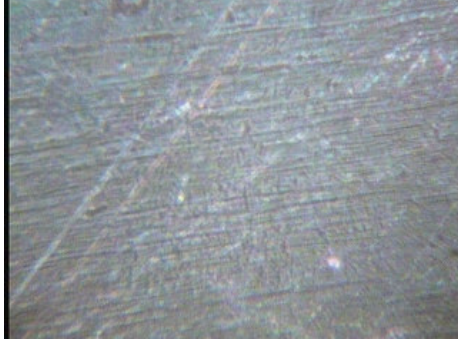
6.5. Numunelerin Metal Mikroskobunda Fotoğraflarının Çekilmesi

Isıl işlem görmemiş ve ısıl işlem görmüş saf alüminyum numune ile birlikte 6 adet 100, 500, 1000, 2000 ile 3000 ppm çinko katılmış numunelerin kimya bölümü laboratuvarında bulunan metal mikroskobu fotoğraf makinesi ile yüzey fotoğrafları çekilerek yüzey değişimleri incelendi. Bu fotoğraflar Şekil 6.16-Şekil. 6.18'de gösterildi.

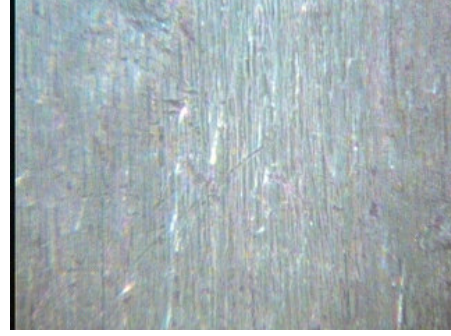


Şekil 6.16. Saf Alüminyumun yüzey fotoğrafı

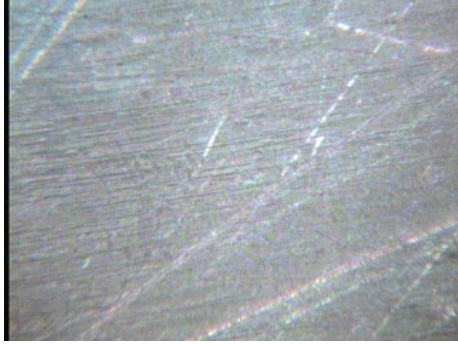
Tavlanmamış numunelerin metal fotoğrafları aşağıda verilmiştir.



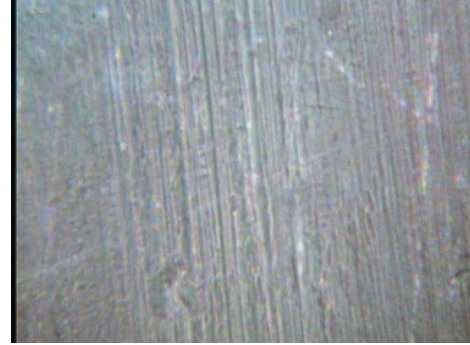
(a)



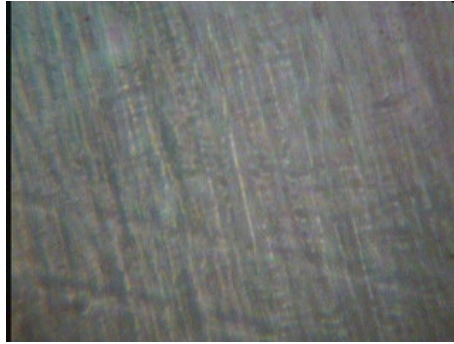
(b)



(c)



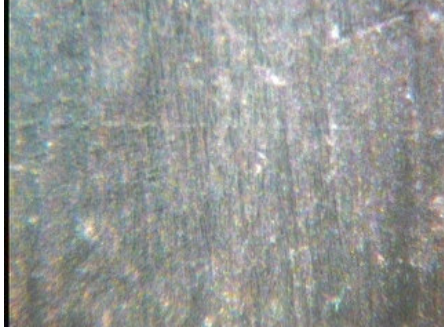
(d)



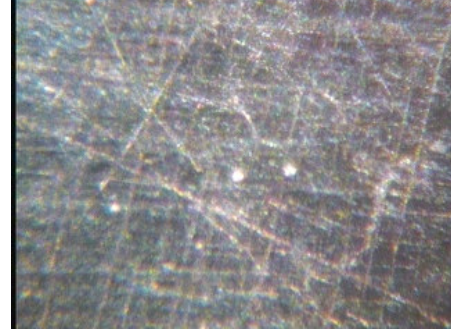
(e)

Şekil 6.17. Yüzey fotoğrafları (a)100 ppm, (b)500ppm, (c)1000ppm, (d)2000ppm, (e)3000ppm

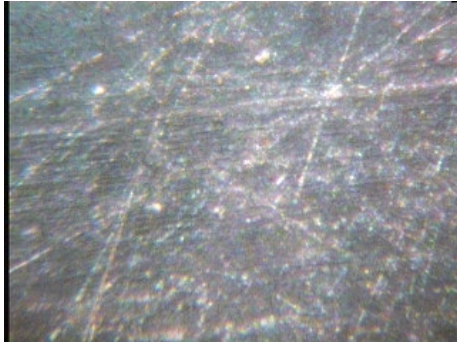
Tavlanmış numunelerin metal fotoğrafları aşağıda verilmiştir.



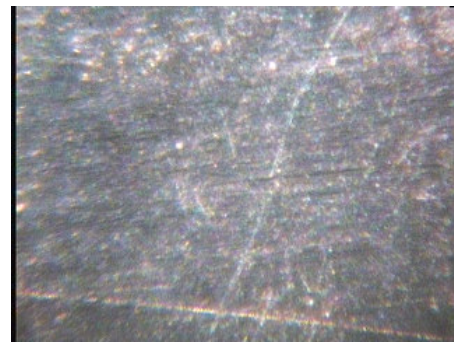
(a)



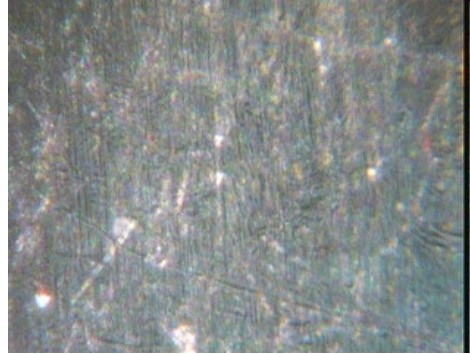
(b)



(c)



(d)



(e)

Şekil 6.18. Yüzey fotoğrafları (a)100 ppm, (b)500ppm, (c)1000ppm, (d)2000ppm, (e)3000ppm

Tavlanmamış numunelerin metal mikroskobu fotoğrafları incelenince Şekil 6.17’de görüldüğü gibi yüzeyleri daha pürüzsüz olduğu tespit edildi.. Tavlanmış numunelerin ise Şekil 6.18’de yüzeylerin de oksitleşme nedeniyle çok sayıda kusurların oluştuğu görülmektedir.

6.6. Toz Numunelerin Kırınım Desenlerinin Alınması

Plaka numuneler belirli tercihli yönelimlere sahiptir. X-ışınlarına maruz kaldığında belli düzlemlerin yansıma bilgisini verir. Fakat tozda ise tercihli yönelimler tamamıyla ortadan kalktığından bütün yönelimlerin yansımalarını almak mümkündür. Bu yüzden numuneler aşınmayan bir havanda iyice incelesiyeye kadar dövülerek yada plakalar bir elmas eğe ile eğelenecek toz haline getirilebilir. Bu çalışmada plaka halindeki numunelerin bir kısmı TAEK’te eğelenecek toz haline getirildi. Eğer toz iyice incelmemiş ise, düşey durumda olan tutucuda numunenin durması mümkün değildir. Bu yüzden böyle numuneler için kullanılan yöntemlerden bir tanesi baskı malzemesi ile pelet haline getirmek , diğer bir yöntem olarak ta, tozu yapıştırıcı özelliği olan bir solüsyon ile tutucuya yerleştirmektir. Tutucu ise difraktometreye vakum ile sabitlenir.

Tutucuda olan numunenin miktarı önemlidir. X-ışınlarının zorlama derinliği numunenin pelet halindeki kalınlığının alt değerinde kalması gerekir. Aksi takdirde titanyum olan alt tabakadan istenmeyen yansımalar alınabilir veya cihazın aparatlarından da yansımalar eklenebilir. Bu çalışmadaki toz filmlerin alındığı, T.A.E.K.’te bulunan D8 Discover difraktometresinde numune tutucusu yatay konumda olduğu için toz numunelerin çekimi daha güvenilir oldu ve böylece numunenin tutucuda sabitlenme problemi ortadan kalktı.

Madde ister saf halde isterse bir kısım bileşiklerin karışımı halinde bulunsun, eğer kristal yapıya sahip ise, her zaman karakteristik bir kırınım deseni oluşturur. Bu karakteristik kırınım deseni, madde analizi yönteminin esasıdır.

Numunelerimizi pratiklik olması amacıyla aşağıdaki gibi numaralandırdık.

- C1 Tavlammamış saf Alüminyum numunesi
- C2 Tavlammamış 100 ppm çinko katkılı numune
- C3 Tavlammamış 500 ppm çinko katkılı numune
- C4 Tavlammamış 1000 ppm çinko katkılı numune
- C5 Tavlammamış 2000 ppm çinko katkılı numune
- C6 Tavlammamış 3000 ppm çinko katkılı numune

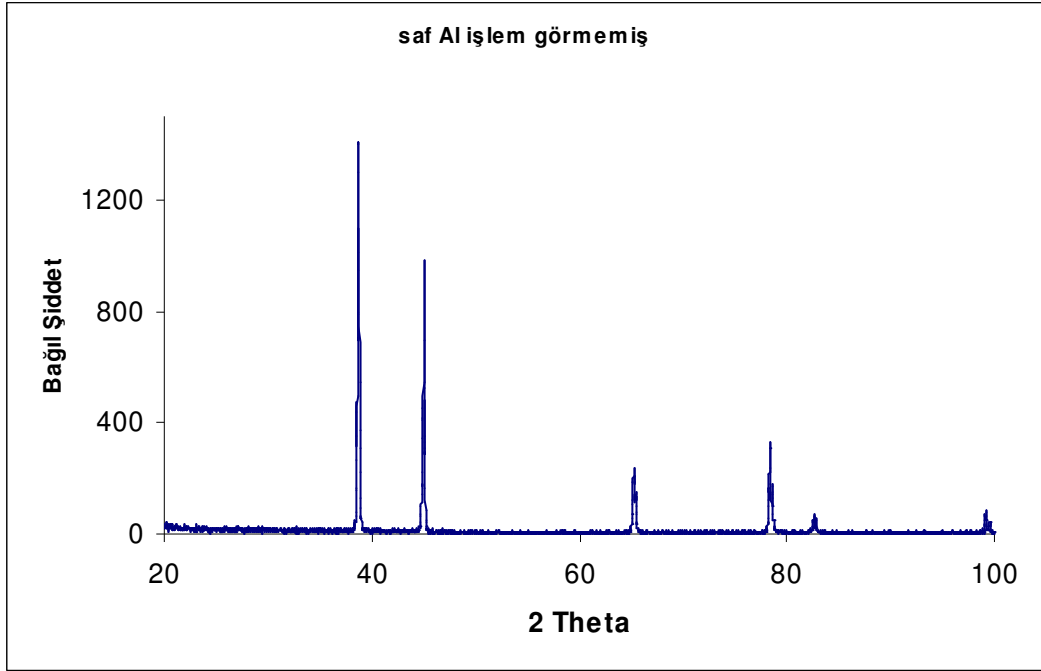
- D1 600°C de tavlammamış saf Alüminyum numunesi
- D2 600°C de tavlammamış 100 ppm çinko katkılı numune
- D3 600°C de tavlammamış 500 ppm çinko katkılı numune
- D4 600°C de tavlammamış 1000 ppm çinko katkılı numune
- D5 600°C de tavlammamış 2000 ppm çinko katkılı numune
- D6 600°C de tavlammamış 3000 ppm çinko katkılı numune

6.6.1. X-ışınları toz kırınımı ile madde analizi yöntemi

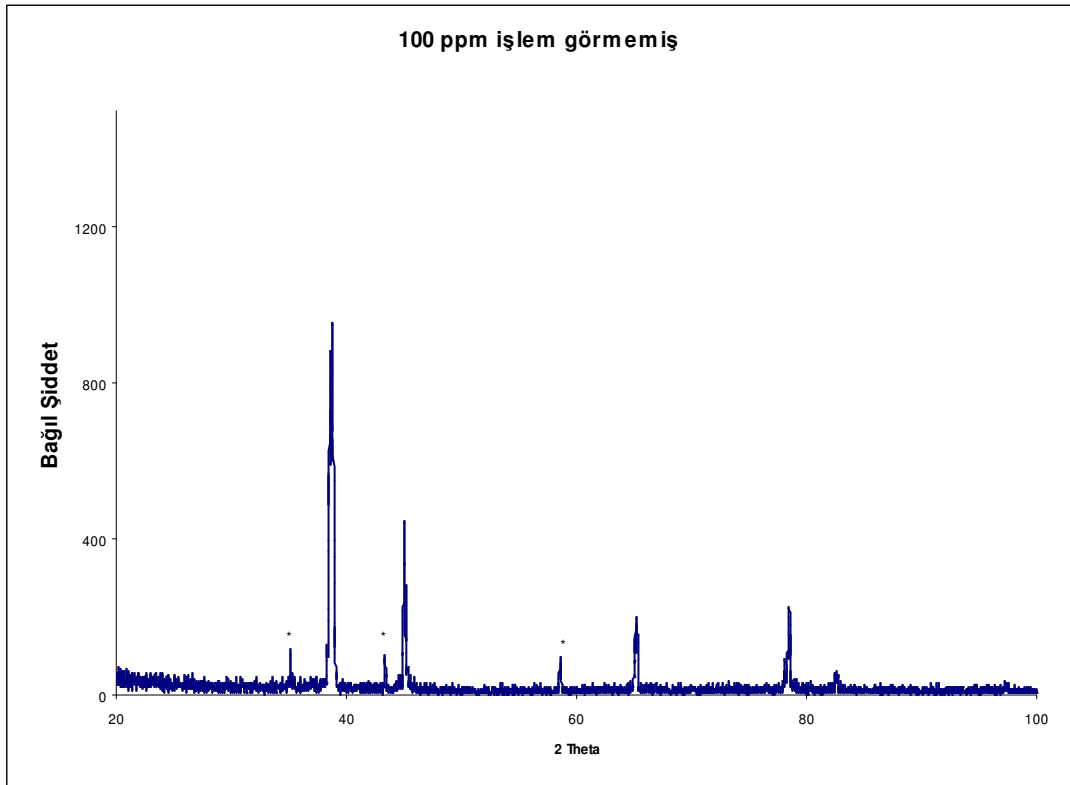
X-ışınları toz yöntemi ile madde analizi, maddenin parmak izi gibi karakteristiği olan, kırınım desenine dayanır.

Numunemizin kırınım deseni elde edildikten sonra desen üzerindeki her pik şiddeti ve 2θ açıları incelenir. X-ışınları Difraktometresinde bulunan eve programından elde edilen A.S.T.M. kaynakları ile karşılaştırarak program yardımıyla hangi piklerin hangi beklenen elemente ait olduğu araştırılır. Daha sonra çıkması gereken pik şiddet ve açılarındaki sapma, azalma ve artış miktarlarının hassas bir şekilde incelenmesi ile farklı numunelerdeki değişim yorumlanmalıdır (8).

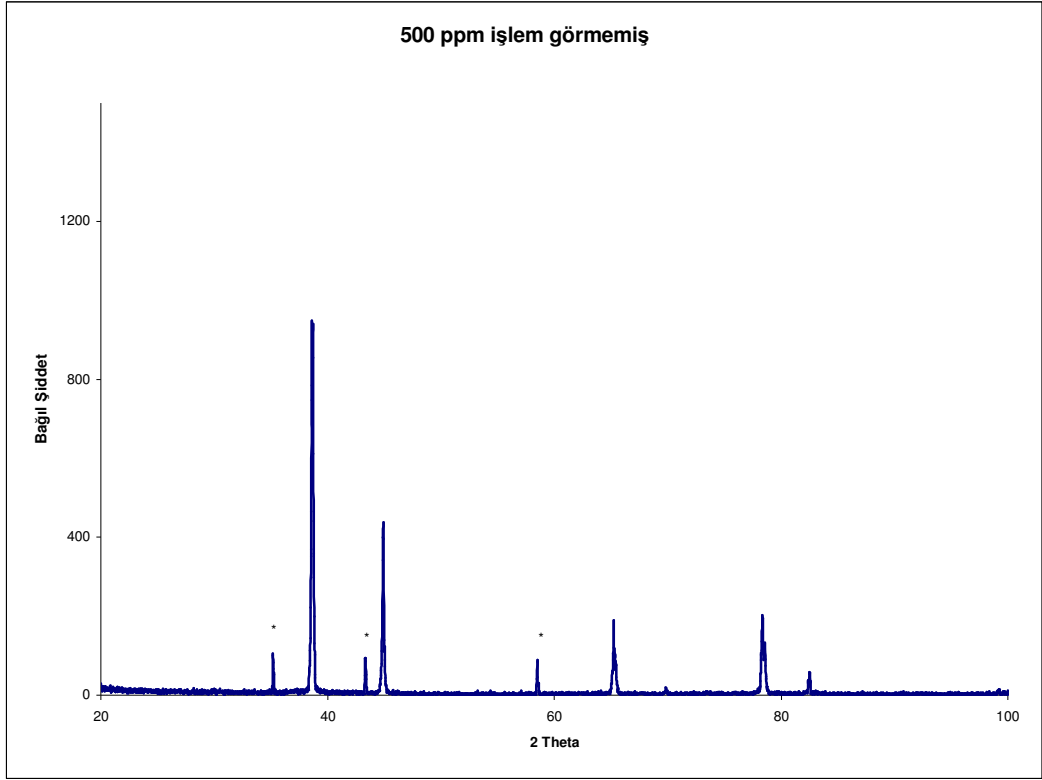
6.6.2. Isıl işlem görmemiş toz numunelerin X-ışınları kırınım desenleri



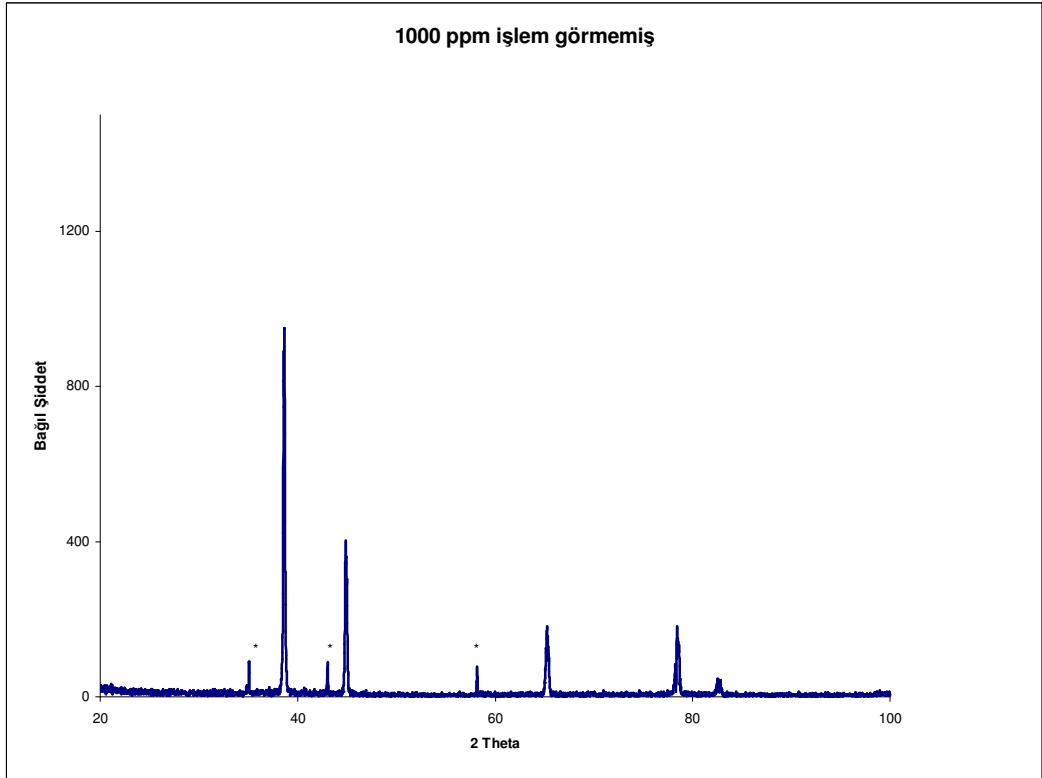
Şekil 6.19. C1 nolu numunenin X-ışınları kırınım deseni



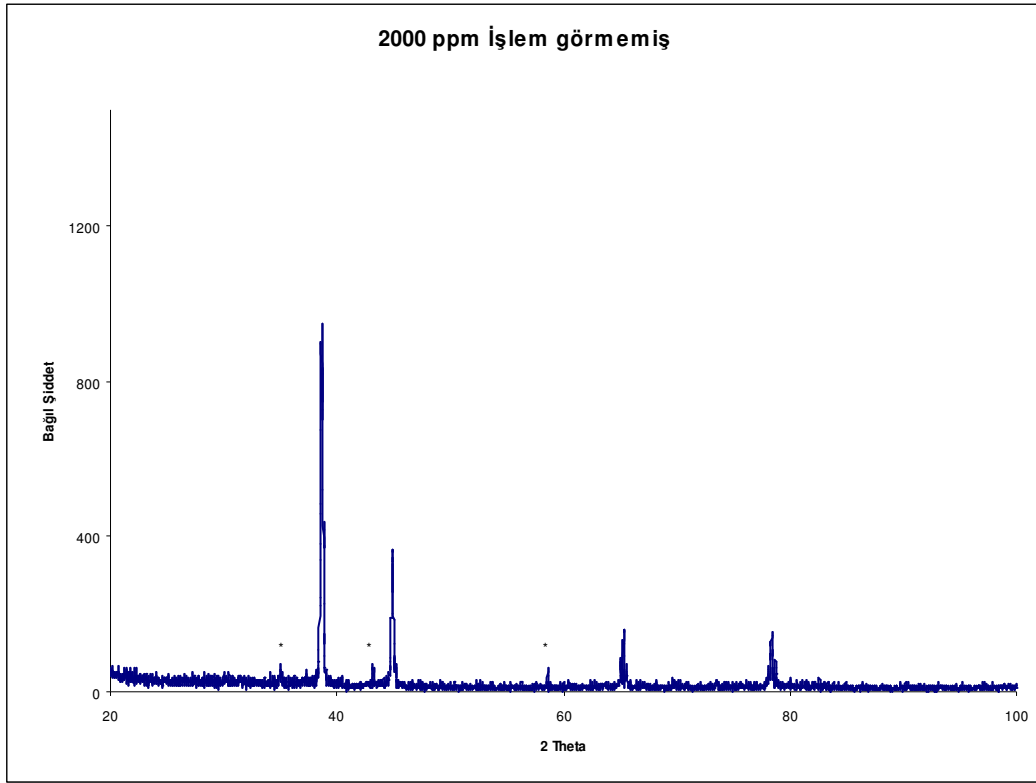
Şekil 6.20. C2 nolu numunenin X-ışınları kırınım deseni



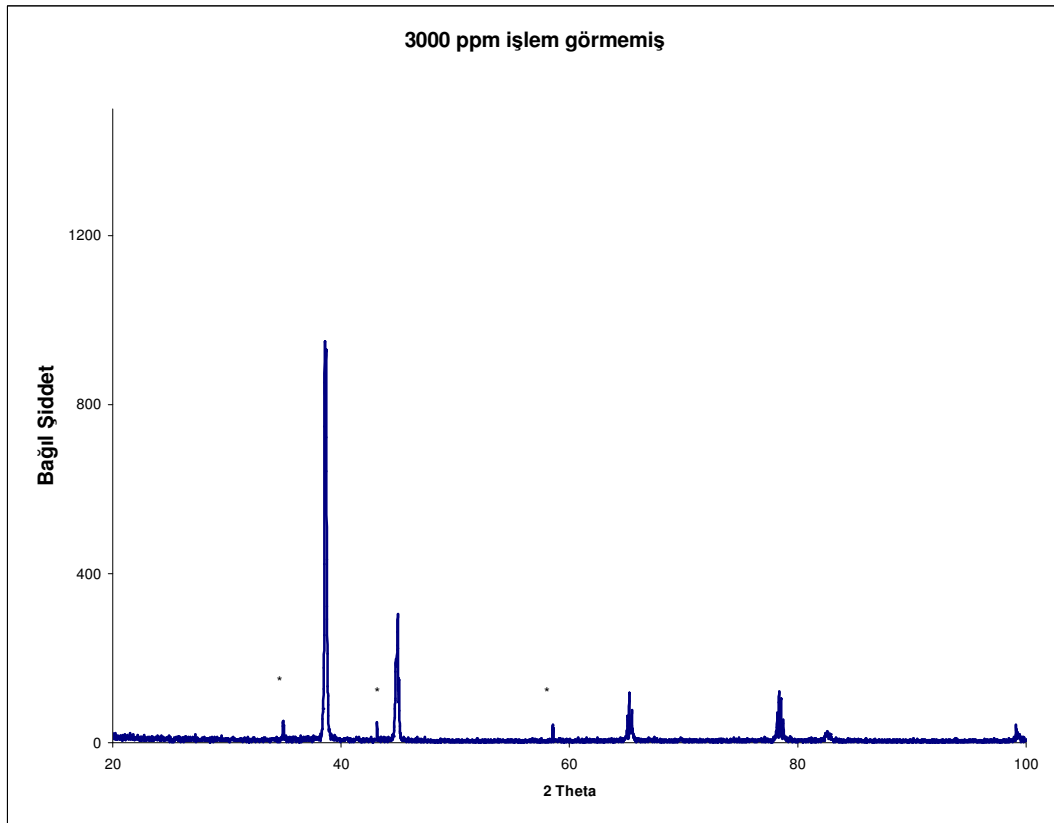
Şekil 6.21. C3 nolu numunenin X-ışınları kırınım deseni



Şekil 6.22. C4 nolu numunenin X-ışınları kırınım deseni

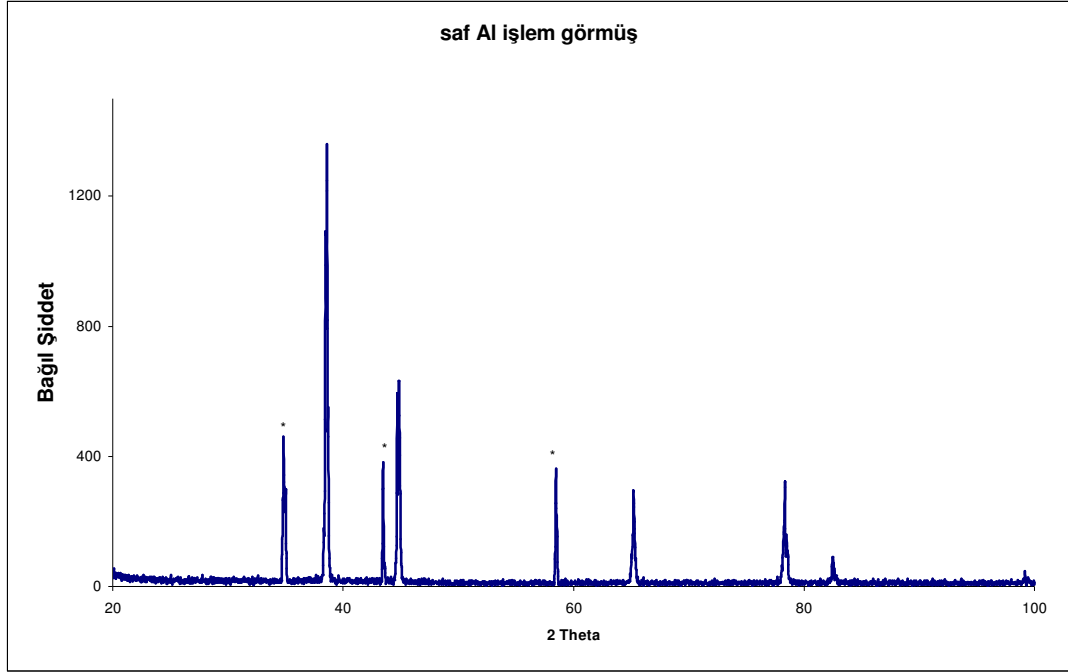


Şekil 6.23. C5 nolu numunenin X-ışınları kırınım deseni

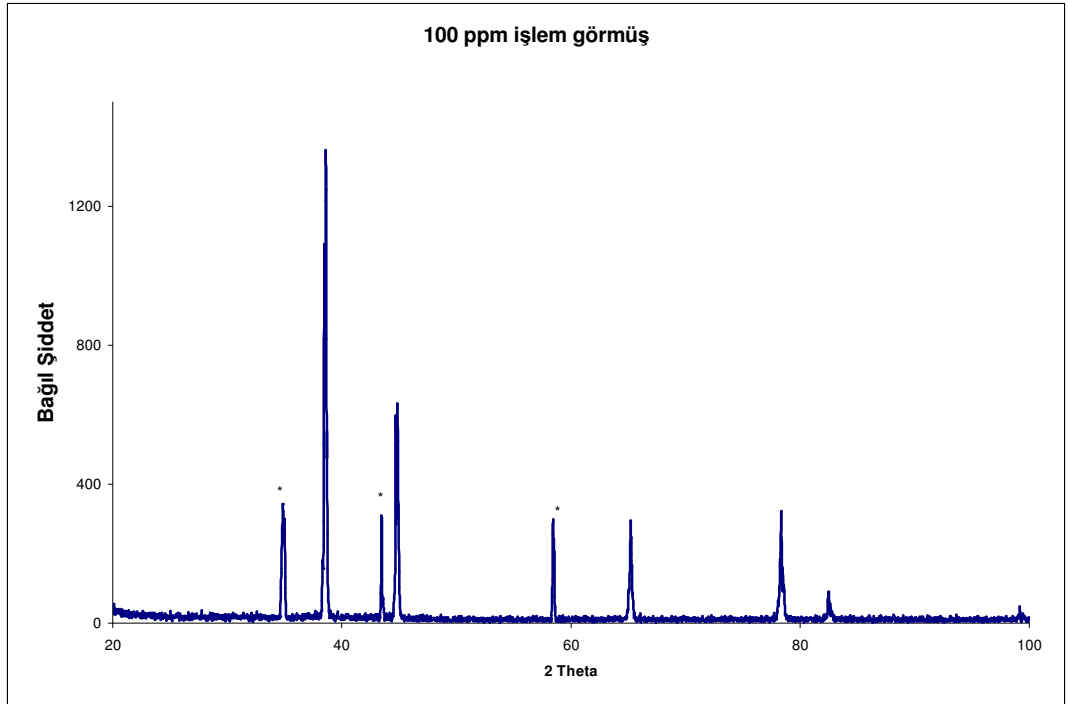


Şekil 6.24. C6 nolu numunenin X-ışınları kırınım deseni

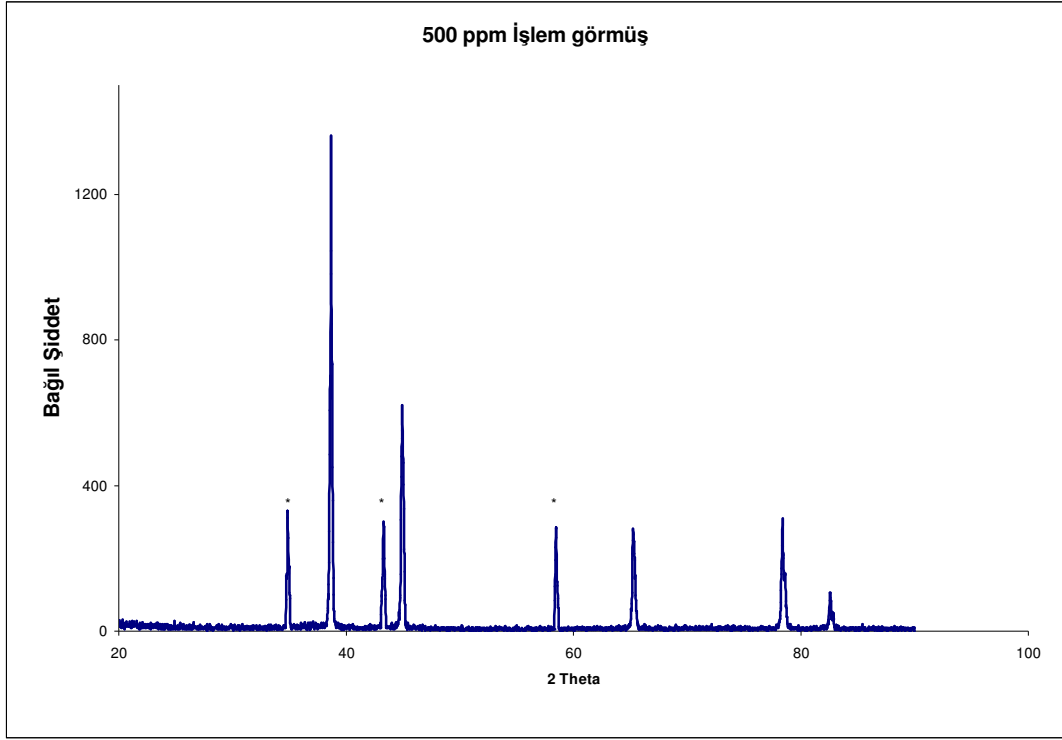
6.6.3. Isıl işlem görmüş toz numunelerin X-ışınları kırınım desenleri



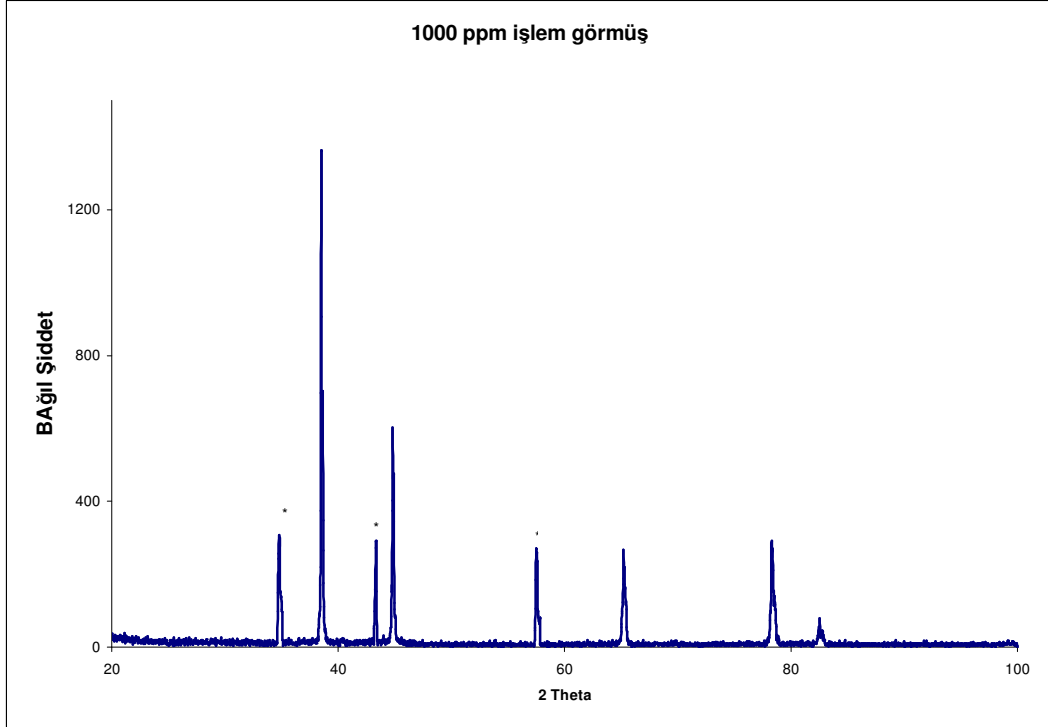
Şekil 6.25. D1 nolu numunenin X-ışınları kırınım deseni



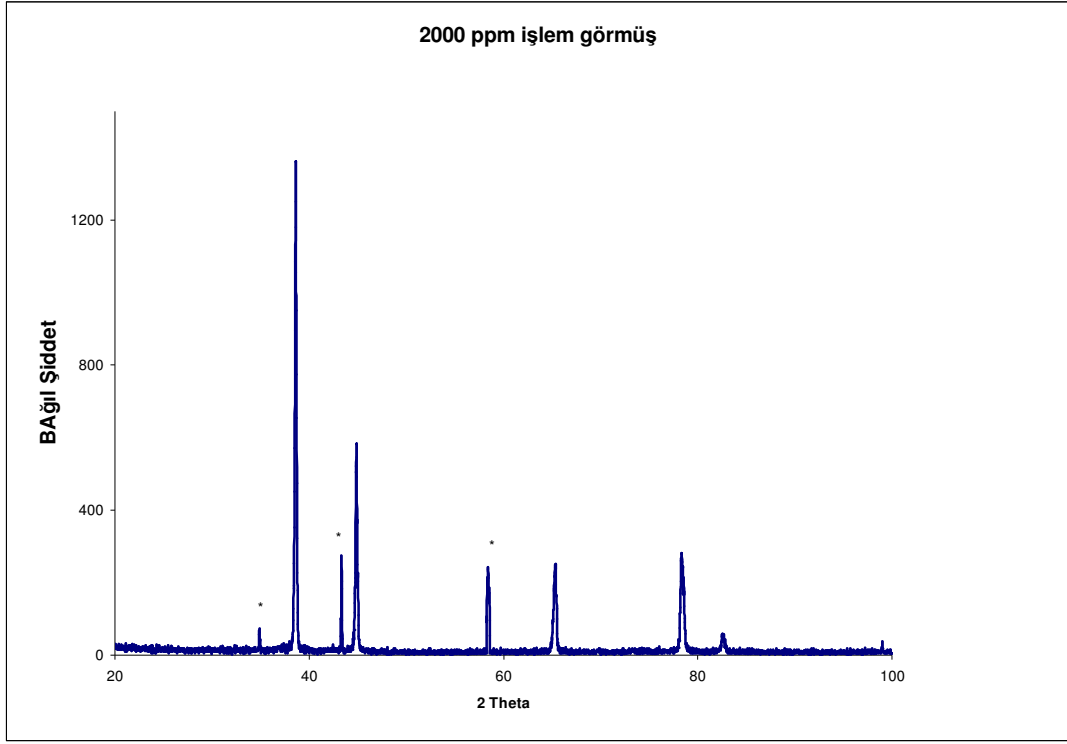
Şekil 6.26. D2 nolu numunenin X-ışınları kırınım deseni



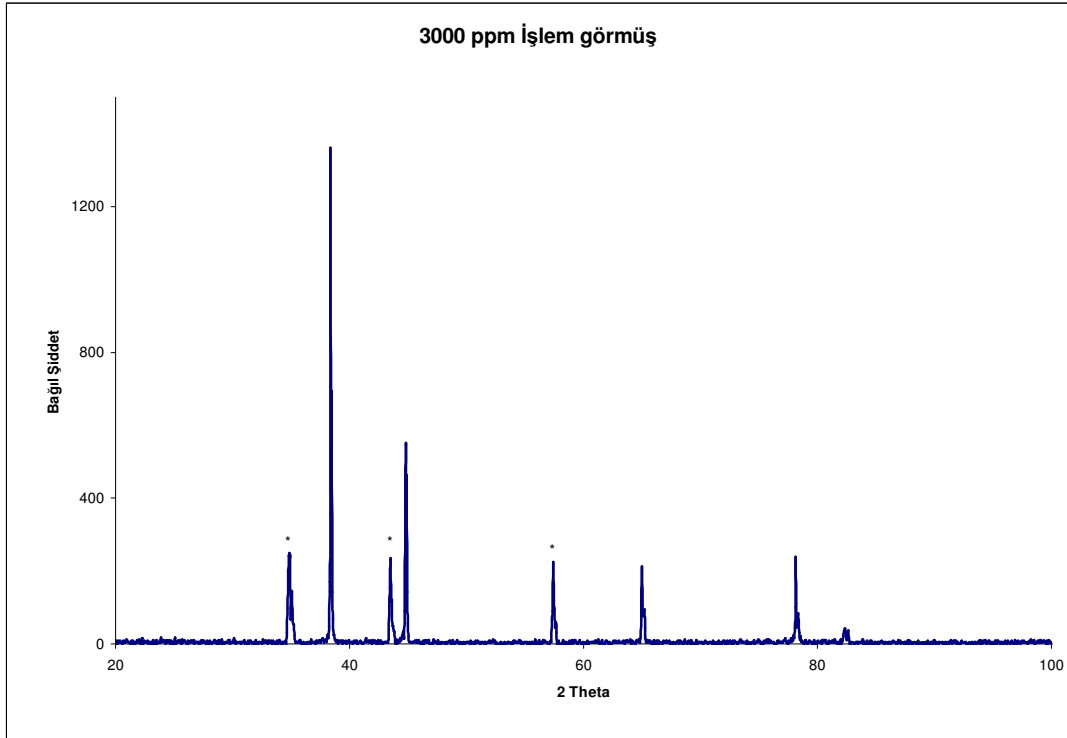
Şekil 6.27. D3 nolu numunenin X-ışınları kırınım deseni



Şekil 6.28. D4 nolu numunenin X-ışınları kırınım deseni



Şekil 6.29. D5 nolu numunenin X-ışınları kırınım deseni



Şekil 6.30. D6 nolu numunenin X-ışınları kırınım deseni

Grafiklerde (*) ile işaretlenmiş pikler literatürle kıyaslandığında alüminyum oksit piklerine karşılık gelmektedir. Diğer pikler alüminyumun kendi pikleridir.

Toz numunelerimiz literatürdeki alüminyum kırınım desenleri ile birebir uyum içinde çıkmıştır. 20 ve 100 derece arasındaki 2θ değerlerinde şiddetleriyle orantılı olarak Çizelge 6.2'de de açıkça gösterildiği gibi alüminyumun 5 adet piki görülmektedir.

Bunun yanı sıra toz numunelerimizin kırınım desenlerinde belirgin bir şekilde alüminyum oksit (Al_2O_3) piklerini görmekteyiz. 35° , 43° ve 57° derecelerde ki 2θ değerlerinde literatüre göre alüminyum oksidin en şiddetli piki alınan kırınım desenlerinde de mevcuttur.

Çinkonun pikleri ne toz ne de plaka numunelerinin kırınım desenlerinde mevcut değildir. Bunun sebebi alüminyuma çinko katkısının ppm oranlarında olmasındandır. Bilindiği üzere X-ışınları kırınım desenleri ppm oranlarındaki katkılı numuneyi algılayamamaktadır. Fakat Zn 'nin varlığını bize değişik oranlardaki Zn katkısının alüminyum ve alüminyum oksit piklerindeki değişimini inceleme imkanı vermiştir. Genel olarak Zn katkı oranı arttıkça alüminyum piklerinin şiddetlerinde ve oksit piklerinin şiddetlerinde bir azalma görülmektedir. Aşağıdaki bölümde çizelgeler yardımıyla bu değişim daha net ve sistematik bir şekilde gösterilerek incelenmiştir.

6.7. Tüm Grafiklerdeki Pik Şiddet ve Açılarının Karşılaştırılması Amacıyla Çizelgelerde Gösterilerek Oksit Piklerindeki Değişimin Belirtilmesi

Yapılan işlemlerin ardından her bir numune için elde edilen kırınım desenleri birbirleri ile karşılaştırılarak yüksek saflıktaki alüminyum elementine, farklı oranlardaki çinko katılımının, ısı işlemin ve yüzey temizlenmesinin etkisi, kırınım desenlerinin pik şiddetleri ve açıları, oluşan oksitlenmenin göstergesi olan oksit pikindeki değişimler incelenerek araştırıldı

Elde edilen tüm kırınım desenleri incelenerek belirli θ açılarındaki piklerde değişimler gözlemlendi ASTM kartları incelendiğinde bu piklerin alüminyum yüzeyinde oluşan oksit piklerine(Al_2O_3) karşılık geldiği görüldü. Bu oksit piklerindeki değişimin daha rahat ve sistematik olarak görülebilmesi için çizelge haline getirildi.

Çizelge 6.2. Isıl İşlem görmemiş numunelerin X-Işınları kırınım desenlerindeki pik şiddetleri

| PİK 2θ | ŞİDDET ORANLARI | | | | | |
|---------------|-----------------|--------|--------|---------|---------|---------|
| | Saf Al | 100ppm | 500ppm | 1000ppm | 2000ppm | 3000ppm |
| *35 | 120 | 118 | 103 | 91 | 73 | 52 |
| *43 | 108 | 103 | 94 | 89 | 70 | 48 |
| *57 | 101 | 98 | 90 | 78 | 60 | 41 |
| 38 | 949 | 949 | 949 | 949 | 949 | 949 |
| 44 | 446 | 445 | 438 | 402 | 361 | 304 |
| 65 | 205 | 202 | 189 | 178 | 153 | 116 |
| 78 | 227 | 225 | 202 | 182 | 155 | 121 |
| 82 | 66 | 63 | 58 | 46 | 36 | 21 |
| 99 | 18,9 | 18 | 15 | 11 | 8 | 5 |

Çizelge 6.3. Isıl İşlem görmüş numunelerin X-Işınları kırınım desenlerindeki pik şiddetleri

| PİK2θ | ŞİDDET ORANLARI | | | | | |
|-------|-----------------|--------|--------|---------|---------|---------|
| | Saf Al | 100ppm | 500ppm | 1000ppm | 2000ppm | 3000ppm |
| *35 | 346 | 343 | 329 | 308 | 280 | 250 |
| *43 | 312 | 310 | 301 | 291 | 273 | 236 |
| *57 | 303 | 299 | 282 | 269 | 242 | 225 |
| 38 | 1361 | 1360 | 1361 | 1361 | 1361 | 1363 |
| 44 | 639 | 631 | 620 | 603 | 582 | 544 |
| 65 | 299 | 292 | 281 | 267 | 250 | 212 |
| 78 | 326 | 320 | 309 | 291 | 279 | 239 |
| 82 | 95 | 90 | 83 | 75 | 58 | 43 |
| 99 | 27 | 24 | 19 | 18 | 12 | 7 |

Çizelgeler incelendiğinde öncelikle ısıl işlem görmemiş, saf ve giderek artan çinko katkılı numunelerde belirli bir düzen göze çarpmaktadır. Al_2O_3 piklerinin literatüre uygun olarak ilk üç şiddetli pikleri kırınım desenlerimizde görülmektedir. Alüminyum elementi herhangi bir işleme maruz bırakılmadan da zamanla ortamdaki etkilenerek özellikle havadaki oksijen ve nem sebebiyle yüzeyinde bir oksit tabakası oluşmaktadır. Bu olay yapılan çalışmada X-ışınları kırınım desenleriyle doğrulanmaktadır. Alüminyumun 20 ve 100 2θ değerlerinde çıkmasını beklenen 35, 44, 65, 78, 82, 99 derecelerdeki piklerin yanı sıra (çizelgelerde * ile işaretlenen) 38, 43 ve 57 2θ değerlerinde de piklerin oluştuğu görülmüştür. Literatürden incelediğimizde bu üç pikin Al_2O_3 'ün en şiddetli üç pik olduğu belirlenmiştir. Bu yüzden elimizdeki numuneleri herhangi bir işleme maruz bırakmadan öncede yüzeyinde oksit tabakası oluşmuştur. Isıl işlem görmemiş çizelgede görüldüğü gibi oluşan oksit piklerinin giderek artan çinko katkısı ile şiddetlerinde bir düşüş meydana gelmiştir. Ppm oranlarında çinko katılımının alüminyumun yüzeyinde oluşan oksit tabakasını engellemekte olduğu görülmektedir. Bilindiği üzere yüzeyde oluşan oksit tabakası yüksek sıcaklıklarda daha kolay kalın bir tabaka halinde alüminyumu kaplamaktadır Çinkonun oksit tabakasına etkisini daha iyi

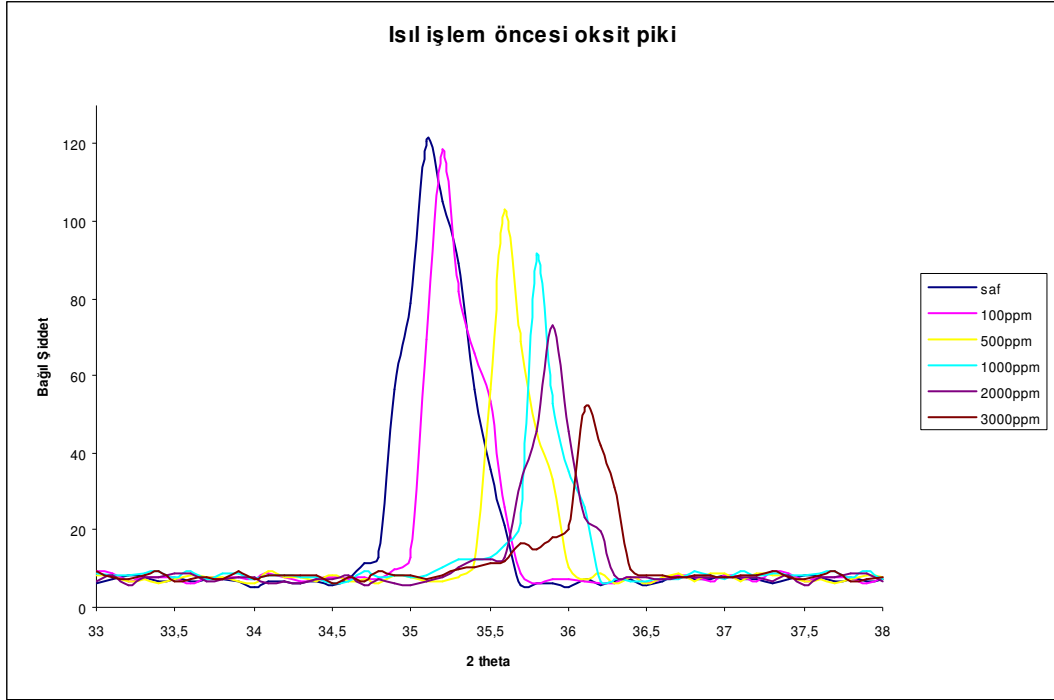
inceleyebilmek ve net bir sonuç elde edebilmek için alüminyum, onun erime sıcaklığı olan 660°C ta yakın bir sıcaklıkta, daha önce anlatıldığı gibi , ısıtma işlemine maruz bırakıldı.

Isıtma işlemi görmüş, saf ve giderek artan çinko katkılı numunelerde çizelgeler incelendiğinde beklenen oksit pikleri yine aynı 2θ değerlerinde görülmektedir. Isıtma işlemi gören numunelerimizde alüminyumun yüzeyinde oluşan oksit tabakası kolayca ve daha kalın oluştuğu için pik şiddetleri daha yüksek çıkmıştır. Örneğin ısıtma işlemi görmemiş saf alüminyum numunesinde 35° deki oksit pikinin şiddeti 120 değerini verirken ısıtma işlemi görmüş saf alüminyumun 35° deki oksit pikinin şiddeti 346 değerini vermektedir. Numunelerdeki ısıtma işlemi farkı yani oksit tabakasının yüksek sıcaklıklarda alüminyumun yüzeyini daha kalın bir tabaka ile kapladığı, elde edilen X- ışınları kırınım desenleri ile belirlenebilmektedir.

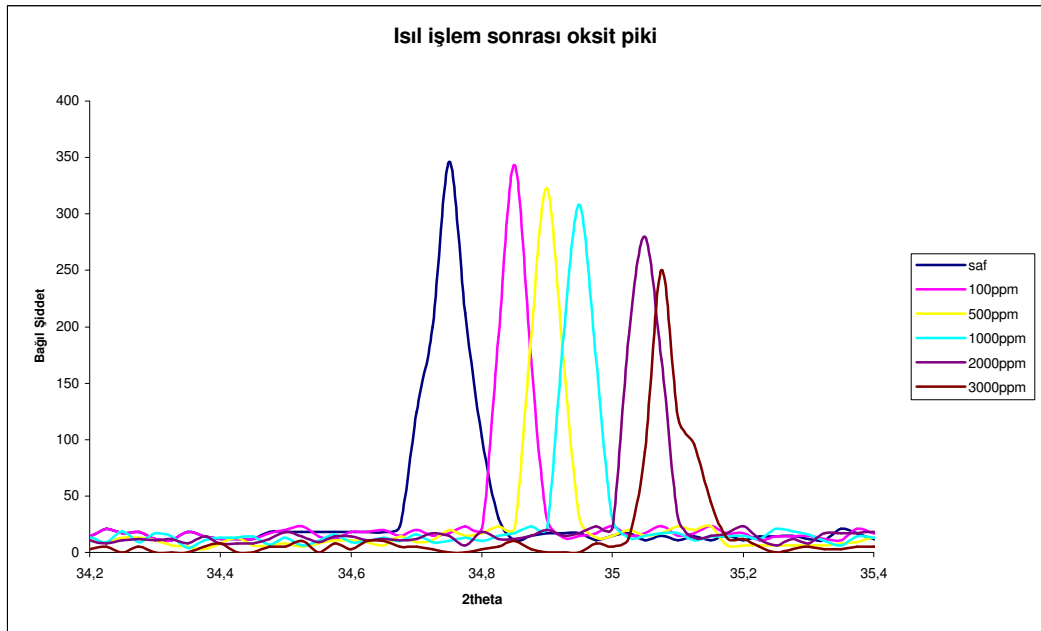
En önemlisi alüminyum numunelerine ppm oranlarında çinko katkısının etkisinin görülmesidir. Isıtma işlemi görmemiş numunelerimizde bu değişim görülmemiş olmasına karşın ısıtma işlemi görmüş numunelerde daha net olarak görülmektedir. Buradan anlaşıldığı üzere alüminyuma 3000 ppm oranlarına kadar katılan çinko katkısı yüzeyinde oluşan oksit tabakasını engellemektedir.

6.7.1. Çizelgelerde gösterilen oksit pikindeki değişimin grafik yardımıyla gösterilmesi

Alüminyumun yüzeyinde oluşan Al₂O₃ oksit piklerinin 2θ açısı değerlerindeki kayma ve şiddetindeki farkların, çinko katılım oranlarına bağlı olarak değişimini grafikleri üst üste getirilerek gösterildi.



Şekil.6.31. Isıl işlem öncesinde Al₂O₃ pikinin değişim grafiği



Şekil.6.32. Isıl işlem sonrasında Al₂O₃ pikinin değişim grafiği

Toz numunelerinin ısıtılma işlemi öncesi ve sonrasında 35 dereceye karşılık gelen, en şiddetli Al_2O_3 pikinin Zn katılımının değişimine göre grafiklerini Şekil 6.30 ve Şekil 6.31 üst üste getirerek gösterildi. Grafiklere bakılınca bir düzen olduğu görülmektedir. Daha önce Çizelge 6.2 gösterdiğimiz bu değişim bir kez de grafik yardımıyla tespit edilmiştir.

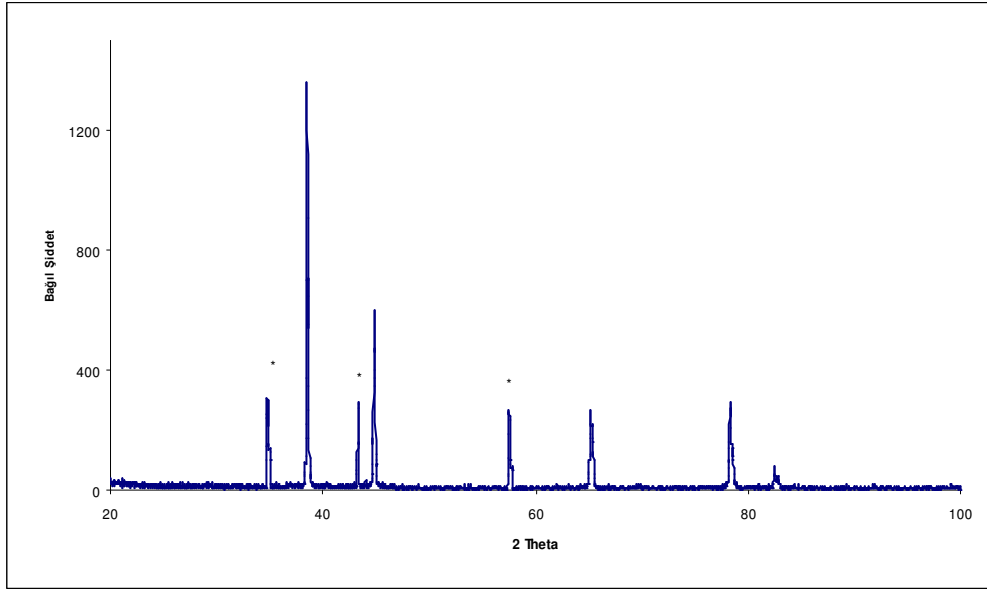
Görüldüğü üzere çinkonun numunelerimizde miktarının artmasıyla oksit pik şiddetlerimizde sağa doğru bir kayma ve şiddet değerinde düzenli bir düşüş vardır. Çinko katılımı alüminyumun yüzeyinde kendiliğinden oluşan (ısıtılma işlemi görmeden çekilen numunelerin kırınım desenlerinde görüldüğü gibi) oksitlenmede ve ısıtılma işlemi uygulandıktan sonraki daha fazla oluşmasına sebebiyet verdiğimiz oksitlenmede azalma meydana gelmektedir. Daha önce literatürden de bilgi verdiğimiz gibi oksitlenme alüminyum yüzeyinde silindirler halinde alüminyum yüzeyinden içe doğru oluşmaktadır. Çinko ile alaşımlandığında çinko yüzeydeki bu oluşumu engellemekte idi. Bizim yaptığımız çalışmada da hem ısıtılma işleminden önce hem 600 derecede tavlandıktan sonra 100, 500, 1000, 2000, 3000 ppm oranlarında katılan çinko katılımında aynı sonuca ulaşılmıştır. Grafiklerde ısıtılma işleminin pikleri daha geniş hale getirdiği ve şiddet değerlerini arttırdığı belirlenmektedir. Maksimum pik ısıtılma işleminden önce 120 değerinde iken ısıtılma işleminden sonra 346 değerine ulaşmıştır.

6.8. Örgü Parametresinin Hesaplanması

Sıcaklık değişiminin Alüminyumun kristal yapısına etkisini incelemek amacıyla X-ışını kırınımı yöntemini kullanarak birim hücre sabitinin sıcaklığa bağlı olarak değişimini inceledik.

Bu amaçla 600°C'de tavllanmış numunelerden örnek teşkil etmesi amacıyla 1000 ppm oranında çinko içeren numune(D4), TAEK'de X-ışınları difraktometresinde 200°C-250°C-300°C-350°C-400°C'lere kadar 5 ayrı yüksek sıcaklık için X-ışını kırınım desenleri alındı. Bu desenler Şekil 'de gösterildi ve her sıcaklık için a örgü parametreleri hesaplandı.

D4 nolu numunenin oda sıcaklığındaki a örgü parametresinin hesabı aşağıdaki gibi yapılmıştır.



Şekil 6.33. D4 nolu numunenin oda sıcaklığındaki X-ışınları kırınım deseni

Çizelge 6.4. D4 nolu numunenin oda sıcaklığındaki X-ışınları kırınım deseni verileri

| 2θ | θ | Sin ² θ | Sin ² θ/Sin ² θ _{min} | (Sin ² θ/Sin ² θ _{min})x3 | h ² +k ² +l ² | hkl |
|--------|--------|--------------------|--|---|--|-----|
| 38,650 | 19,325 | 0,1094 | 1,0000 | 3,0000 | 3 | 111 |
| 44,825 | 22,410 | 0,1453 | 1,3287 | 3,9860 | 4 | 200 |
| 65,225 | 32,610 | 0,2905 | 2,6551 | 7,9654 | 8 | 220 |
| 78,300 | 39,150 | 0,3986 | 3,6430 | 10,9300 | 11 | 311 |
| 82,550 | 41,270 | 0,4350 | 3,9770 | 11,933 | 12 | 222 |

$$a = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad [6.1]$$

$$1. \text{ pik } a = \frac{0,154056}{2 \sin(19,325)} \cdot \sqrt{3} = \frac{0,154056}{0,66185} \cdot 1,73205 = 0,403162$$

$$2. \text{ pik } a = \frac{0,154056}{2 \sin(21,41)} \cdot \sqrt{4} = \frac{0,154056}{0,76246} \cdot 2 = 0,404102$$

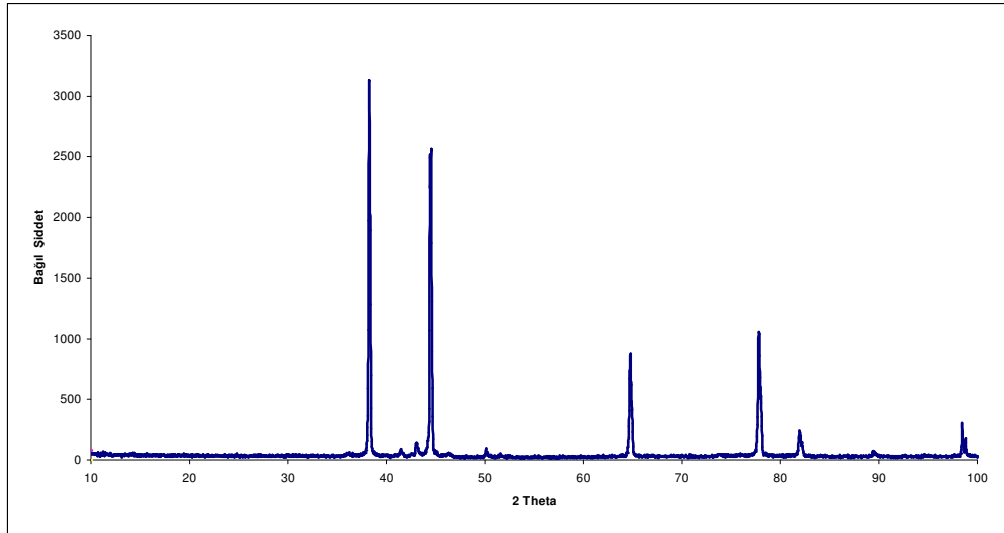
$$3. \text{ pik } a = \frac{0,154056}{2 \sin(32,61)} \cdot \sqrt{8} = \frac{0,154056}{1,077836} \cdot 2,82843 = 0,404269$$

$$4. \text{ pik } a = \frac{0,154056}{2 \sin(39,15)} \cdot \sqrt{11} = \frac{0,154056}{1,262705} \cdot 3,316625 = 0,404644$$

$$5. \text{ pik } a = \frac{0,154056}{2 \sin(41,27)} \cdot \sqrt{12} = \frac{0,154056}{1,319216} \cdot 3,464102 = 0,404532$$

600°C tavllanmış 1000 ppm çinko katkılı numunenin oda sıcaklığındaki a örgü parametresi değeri $a = 0,4041418(\text{nm})$

D4 nolu numunenin 200°C'deki a örgü parametresinin hesabı aşağıdaki gibi yapılmıştır.



Şekil 6.34. D4 nolu numunenin 200°C'deki X-ışınları kırınım deseni

Çizelge 6.5. D4 nolu numunenin 200°C'deki X-ışınları kırınım deseni verileri

| 2θ | θ | Sin ² θ | Sin ² θ/Sin ² θ _{min} | (Sin ² θ/Sin ² θ _{min})x3 | h ² +k ² +l ² | hkl |
|--------|--------|--------------------|--|---|--|-----|
| 38,260 | 19,130 | 0,1091 | 1,0000 | 3,0000 | 3 | 111 |
| 44,530 | 22,260 | 0,1435 | 1,3160 | 3,9470 | 4 | 200 |
| 64,780 | 32,390 | 0,2869 | 2,6302 | 7,8900 | 8 | 220 |
| 77,800 | 38,900 | 0,3942 | 3,6145 | 10,8430 | 11 | 311 |
| 81,970 | 40,980 | 0,4301 | 3,9427 | 11,8280 | 12 | 222 |

a değeri Eş. 6.1 ile hesaplanır.

$$1. \text{ pik } a = \frac{0,154056}{2 \sin(19,13)} \cdot \sqrt{3} = \frac{0,154056}{0,655425} \cdot 1,73205 = 0,40711$$

$$2. \text{ pik } a = \frac{0,154056}{2 \sin(22,26)} \cdot \sqrt{4} = \frac{0,154056}{0,75762} \cdot 2 = 0,40667$$

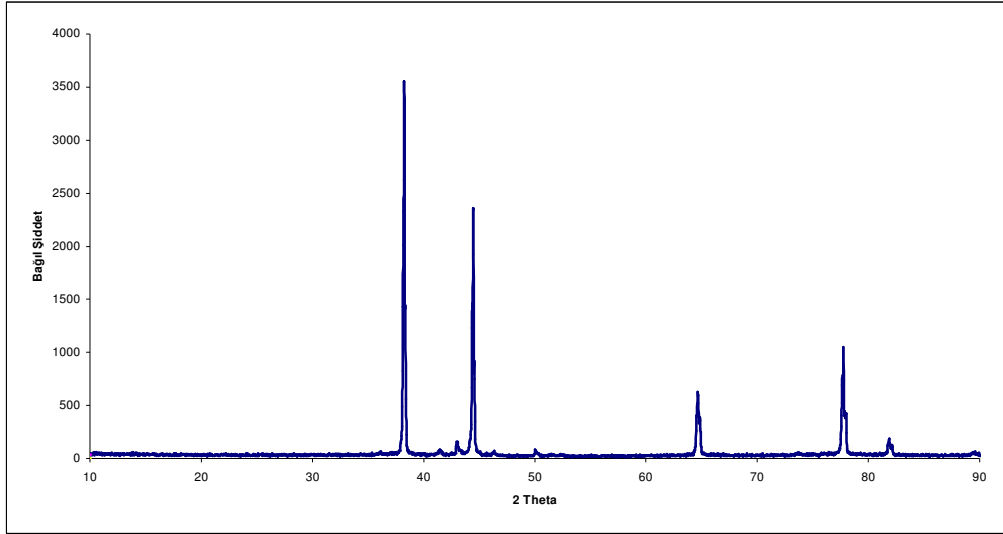
$$3. \text{ pik } a = \frac{0,154056}{2 \sin(32,39)} \cdot \sqrt{8} = \frac{0,154056}{1,071359} \cdot 2,82843 = 0,40671$$

$$4. \text{ pik } a = \frac{0,154056}{2 \sin(38,90)} \cdot \sqrt{11} = \frac{0,154056}{1,25593} \cdot 3,316625 = 0,406827$$

$$5. \text{ pik } a = \frac{0,154056}{2 \sin(40,98)} \cdot \sqrt{12} = \frac{0,154056}{1,3115910} \cdot 3,464102 = 0,406884$$

600°C tavlanmış 1000 ppm çinko katkılı numunenin 200°C'deki a örgü parametresi değeri a = 0,406841(nm)

D4 nolu numunenin 250°C'deki a örgü parametresinin hesabı aşağıdaki gibi yapılmıştır.



Şekil 6.35. D4 nolu numunenin 250°C'deki X-ışınları kırınım deseni

Çizelge 6.6. D4 nolu numunenin 250°C'deki X-ışınları kırınım deseni verileri

| 2θ | θ | Sin ² θ | Sin ² θ/Sin ² θ _{min} | (Sin ² θ/Sin ² θ _{min})x3 | h ² +k ² +l ² | hkl |
|--------|--------|--------------------|--|---|--|-----|
| 38,260 | 19,130 | 0,1091 | 1,0000 | 3,0000 | 3 | 111 |
| 44,470 | 22,235 | 0,1432 | 1,3125 | 3,9370 | 4 | 200 |
| 64,660 | 32,330 | 0,2860 | 2,63215 | 7,8640 | 8 | 220 |
| 77,770 | 38,880 | 0,3940 | 3,6121 | 10,8360 | 11 | 311 |
| 81,880 | 40,940 | 0,4294 | 3,9360 | 11,8069 | 12 | 222 |

a değeri Eş. 6.1 ile hesaplanır.

$$1. \text{ pik } a = \frac{0,154056}{2 \sin(19,13)} \cdot \sqrt{3} = \frac{0,154056}{0,655425} \cdot 1,73205 = 0,40711$$

$$2. \text{ pik } a = \frac{0,154056}{2 \sin(22,23)} \cdot \sqrt{4} = \frac{0,154056}{0,75680} \cdot 2 = 0,40711$$

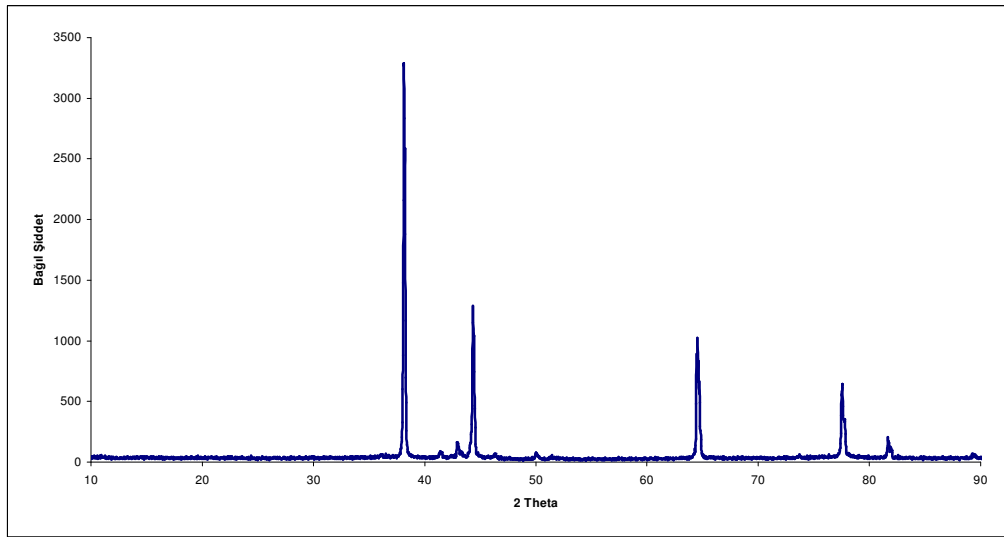
$$3. \text{ pik } a = \frac{0,154056}{2 \sin(32,33)} \cdot \sqrt{8} = \frac{0,154056}{1,06959} \cdot 2,82843 = 0,407386$$

$$4. \text{ pik } a = \frac{0,154056}{2 \sin(38,88)} \cdot \sqrt{11} = \frac{0,154056}{1,255383} \cdot 3,316625 = 0,40700$$

$$5. \text{ pik } a = \frac{0,154056}{2 \sin(40,94)} \cdot \sqrt{12} = \frac{0,154056}{1,310537} \cdot 3,464102 = 0,40721$$

600°C tavllanmış 1000 ppm çinko katkılı numunenin 250°C'deki a örgü parametresi değeri $a = 0,4071632(\text{nm})$

D4 nolu numunenin 300°C'deki a örgü parametresinin hesabı aşağıdaki gibi yapılmıştır.



Şekil 6.36. D4 nolu numunenin 300°C'deki X-ışınları kırınım deseni

Çizelge 6.7. D4 nolu numunenin 300°C'deki X-ışınları kırınım deseni verileri

| 2θ | θ | Sin ² θ | Sin ² θ/Sin ² θ _{min} | (Sin ² θ/Sin ² θ _{min})x3 | h ² +k ² +l ² | hkl |
|--------|--------|--------------------|--|---|--|-----|
| 38,140 | 19,070 | 0,1066 | 1,0000 | 3,0000 | 3 | 111 |
| 44,350 | 22,175 | 0,1424 | 1,3364 | 4,008 | 4 | 200 |
| 64,540 | 32,270 | 0,2850 | 2,6741 | 8,0223 | 8 | 220 |
| 77,590 | 38,795 | 0,3925 | 3,6824 | 11,0473 | 11 | 311 |
| 81,670 | 40,835 | 0,4276 | 4,0109 | 12,0327 | 12 | 222 |

a değeri Eş. 6.1 ile hesaplanır.

$$1. \text{ pik } a = \frac{0,154056}{2 \sin(19,07)} \cdot \sqrt{3} = \frac{0,154056}{0,65674} \cdot 1,73205 = 0,406299$$

$$2. \text{ pik } a = \frac{0,154056}{2 \sin(22,175)} \cdot \sqrt{4} = \frac{0,154056}{0,75487} \cdot 2 = 0,408164$$

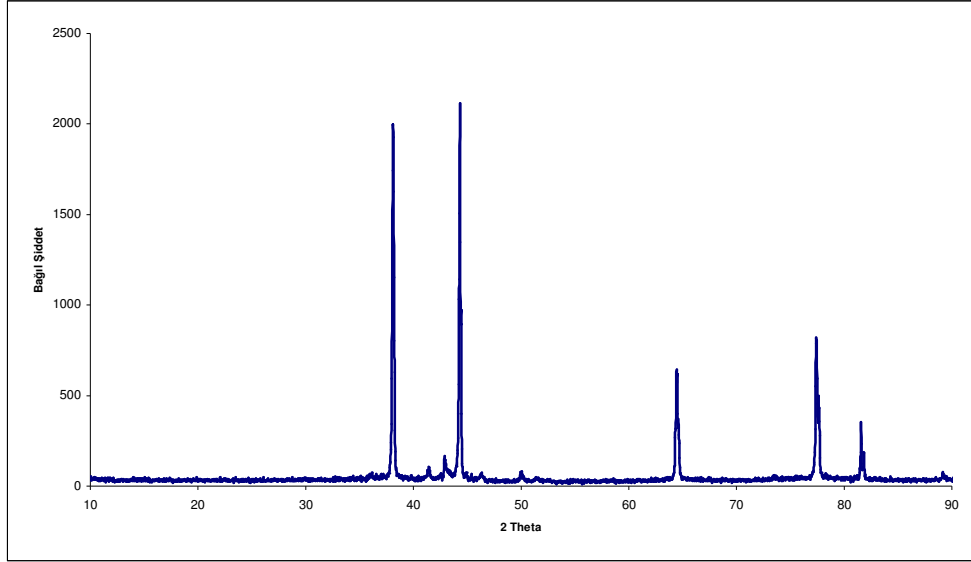
$$3. \text{ pik } a = \frac{0,154056}{2 \sin(32,27)} \cdot \sqrt{8} = \frac{0,154056}{1,067818} \cdot 2,82843 = 0,40805$$

$$4. \text{ pik } a = \frac{0,154056}{2 \sin(38,795)} \cdot \sqrt{11} = \frac{0,154056}{1,253071} \cdot 3,316625 = 0,40775$$

$$5. \text{ pik } a = \frac{0,154056}{2 \sin(40,835)} \cdot \sqrt{12} = \frac{0,154056}{1,310537} \cdot 3,464102 = 0,40721$$

600°C tavlanmış 1000 ppm çinko katkılı numunenin 300°C'deki a örgü parametresi değeri a = 0,4076646(nm)

D4 nolu numunenin 350°C'deki a örgü parametresinin hesabı aşağıdaki gibi yapılmıştır.



Şekil 6.37. D4 nolu numunenin 350°C'deki X-ışınları kırınım deseni

Çizelge 6.8. D4 nolu numunenin 350°C'deki X-ışınları kırınım deseni verileri

| 2θ | θ | Sin ² θ | Sin ² θ/Sin ² θ _{min} | (Sin ² θ/Sin ² θ _{min})x3 | h ² +k ² +l ² | hkl |
|-------|--------|--------------------|--|---|--|-----|
| 38,11 | 19,05 | 0,10659 | 1,0000 | 3,0000 | 3 | 111 |
| 44,32 | 22,16 | 0,14227 | 1,33479 | 4,0044 | 4 | 200 |
| 64,45 | 32,225 | 0,2843 | 2,6677 | 8,0031 | 8 | 220 |
| 77,41 | 38,705 | 0,39101 | 3,6683 | 11,0052 | 11 | 311 |
| 81,58 | 40,790 | 0,42678 | 4,0039 | 12,01198 | 12 | 222 |

a değeri Eş. 6.1 ile hesaplanır.

$$1. \text{ pik } a = \frac{0,154056}{2 \sin(19,05)} \cdot \sqrt{3} = \frac{0,154056}{0,652786} \cdot 1,73205 = 0,40876$$

$$2. \text{ pik } a = \frac{0,154056}{2 \sin(22,16)} \cdot \sqrt{4} = \frac{0,154056}{0,754389} \cdot 2 = 0,408426$$

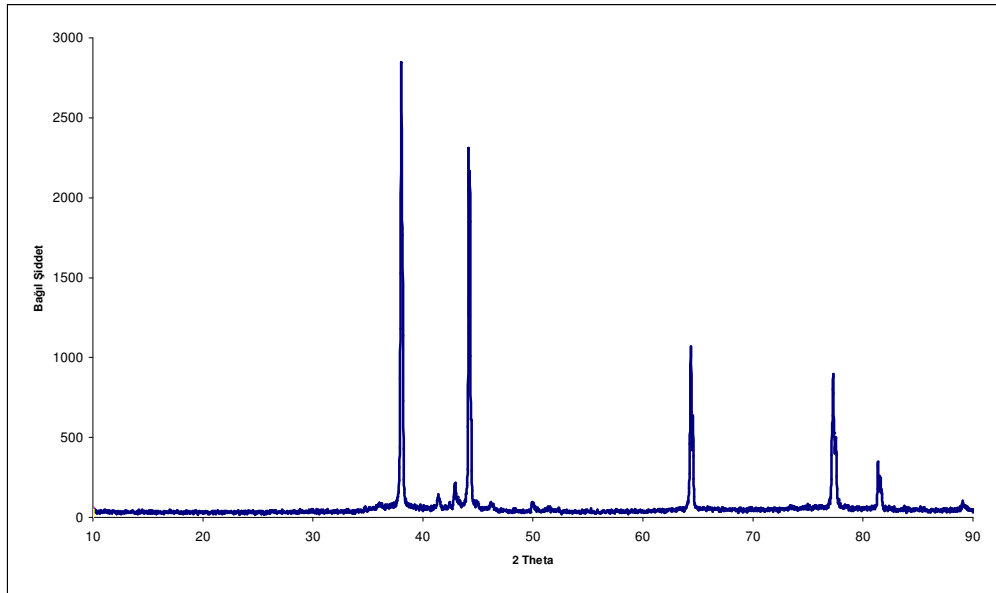
$$3. \text{ pik } a = \frac{0,154056}{2 \sin(32,225)} \cdot \sqrt{8} = \frac{0,154056}{1,06649} \cdot 2,82843 = 0,40857$$

$$4. \text{ pik } a = \frac{0,154056}{2 \sin(38,705)} \cdot \sqrt{11} = \frac{0,154056}{1,250621} \cdot 3,316625 = 0,40855$$

$$5. \text{ pik } a = \frac{0,154056}{2 \sin(40,79)} \cdot \sqrt{12} = \frac{0,154056}{1,306576} \cdot 3,464102 = 0,40844$$

600°C tavllanmış 1000 ppm çinko katkılı numunenin 350°C'deki a örgü parametresi değeri $a = 0,4085492(\text{nm})$

D4 nolu numunenin 400°C'deki a örgü parametresinin hesabı aşağıdaki gibi yapılmıştır.



Şekil 6.38. D4 nolu numunenin 400°C'deki X-ışınları kırınım deseni

Çizelge 6.9. D4 nolu numunenin 400°C'deki X-ışınları kırınım deseni verileri

| 2θ | θ | Sin ² θ | Sin ² θ/Sin ² θ _{min} | (Sin ² θ/Sin ² θ _{min})x3 | h ² +k ² +l ² | hkl |
|-------|--------|--------------------|--|---|--|-----|
| 38,05 | 19,025 | 0,1063 | 1,0000 | 3,0000 | 3 | 111 |
| 44,14 | 22,07 | 0,1418 | 1,33479 | 3,984 | 4 | 200 |
| 64,36 | 32,18 | 0,2836 | 2,6677 | 8,005 | 8 | 220 |
| 77,32 | 38,66 | 0,3902 | 3,6683 | 11,0137 | 11 | 311 |
| 81,37 | 40,768 | 0,4248 | 4,0039 | 11,993 | 12 | 222 |

a değeri Eş. 6.1 ile hesaplanır.

$$1. \text{ pik } a = \frac{0,154056}{2 \sin(19,025)} \cdot \sqrt{3} = \frac{0,154056}{0,65196} \cdot 1,73205 = 0,409277$$

$$2. \text{ pik } a = \frac{0,154056}{2 \sin(22,07)} \cdot \sqrt{4} = \frac{0,154056}{0,751477} \cdot 2 = 0,41000$$

$$3. \text{ pik } a = \frac{0,154056}{2 \sin(32,18)} \cdot \sqrt{8} = \frac{0,154056}{1,065162} \cdot 2,82843 = 0,409080$$

$$4. \text{ pik } a = \frac{0,154056}{2 \sin(32,66)} \cdot \sqrt{11} = \frac{0,154056}{1,249395} \cdot 3,316625 = 0,408955$$

$$5. \text{ pik } a = \frac{0,154056}{2 \sin(40,685)} \cdot \sqrt{12} = \frac{0,154056}{1,303799} \cdot 3,464102 = 0,40931$$

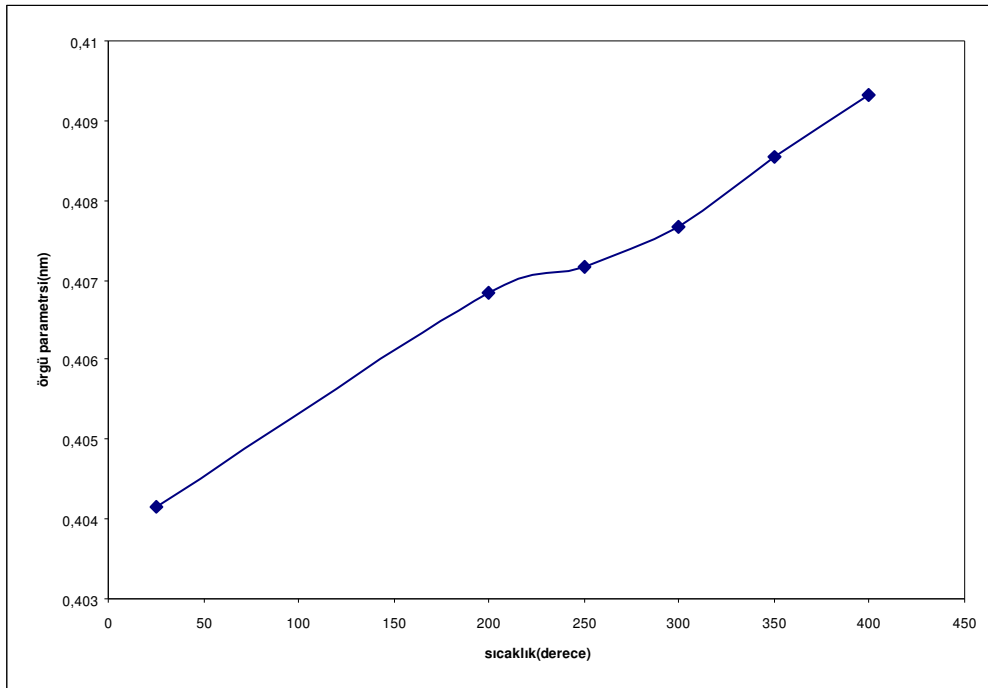
600°C tavlanmış 1000 ppm çinko katkılı numunenin 400°C'deki a örgü parametresi değeri a = 0,4085492(nm)

Çizelge 6.9. Örgü parametresinin sıcaklığa karşı değişimi

| Sıcaklık değerleri | a örgü parametresi (nm) |
|--------------------|-------------------------|
| Oda sıcaklığında | 0,404142 |
| 200 ⁰ C | 0,406841 |
| 250 ⁰ C | 0,407163 |
| 300 ⁰ C | 0,4076646 |
| 350 ⁰ C | 0,408549 |
| 400 ⁰ C | 0,409324 |

6.8.1. Hesaplanan örgü parametresinin sıcaklığa karşı değişim grafiği

Oda sıcaklığı ve 200⁰C-250⁰C-300⁰C-350⁰C-400⁰C'ler 1000 ppm oranında çinko katılmış numunenin için her sıcaklıkta alınan kırınım desenlerinden hesaplanan a örgü parametresinin sıcaklığa karşı değişim grafiği oluşturuldu. Saf Alüminyumun literatürdeki örgü parametresi 0.4049 değerine sahiptir (7).



Şekil 6.39. D4 nolu numunenin örgü parametresinin sıcaklığa karşı değişim grafiği

Grafik incelendiğinde oda sıcaklığı-200-250-300-350 ve 400 dereceye çıkıldıkça numunenin örgü parametresinde bir artış meydana geldiği gözlenmektedir. Yüksek sıcaklık çinko katkılı alüminyumun örgü parametresini etkilemekte ve değerini arttırmaktadır. Saf Alüminyumun literatürdeki örgü parametresi 0,4049 değerine sahiptir (7)

7. DEĞERLENDİRME VE SONUÇ

Bu çalışmada genel olarak saf ve çinko katkılı Alüminyumun hem plaka hem toz X-ışınları kırınım desenleri çekimleri yapıldı. X-ışınları kırınım desenlerinde pikler incelendi ve Alüminyumun yüzeyinde oluşan Al_2O_3 pikleri desenlerde gösterilerek çizelgelere taşındı oksitlenme oranındaki farklar incelendi.

Alüminyum üzerinde yapılan çalışmalarda araştırmalara göre ppm oranlarında katkılanırlan ve X-ışınları yöntemleri ile incelenen çalışmalara rastlanmadı. Bu sebeple, bu yüksek lisans tezinde alüminyuma eser element oranlarında katılmış çinko katkılı numunelerdeki değişimler özellikle oksitlenme varlığı incelenerek X-ışınları kırınımı yöntemi ile araştırıldı.

Elimizdeki tavlannmış ve tavlannmamış toplam 12 numunenin önce plaka kırınım desenleri Gazi Üniversitesi Fizik Bölümünün İleri araştırma laboratuvarı (Starlab)'nda alındı

Plaka numuneler (Bulk) belirli tercihli yönelimlere sahip olduğundan X-ışınlarına maruz kaldığında belli düzlemlerin yansıma bilgisini verir. Toz numuneler gibi her düzlemi kuvvetlendirecek birçok yansıma alamayabilir. Bu yüzden alınan tüm plaka numunelerinin X-ışınları kırınım desenlerinde görüldüğü gibi alüminyumun literatürde bilinen 2θ değerlerindeki piklerinin 20 ve 100 dereceler arasındakileri rahatça görebilmemize karşın şiddet değerleri beklentilerimize uygun çıkmadı. 38° 'deki pikin literatüre göre en şiddetli pik olması beklenirken farklı derecelerdeki piklerin şiddetleri maksimum değer verdi. Bu desenleri yorumlayarak piklerdeki şiddet farkını alüminyum yüzeyinde oluşan oksit tabakası hakkında yorum yapmak mümkün olmadı. Ayrıca desenlerimizde alüminyum oksidin literatürdeki en şiddetli pikine karşılık gelen 35° 'deki 2θ değerindeki piki de bahsettiğimiz bu sebepten ve muhtemelen arka fonun fazlalığından dolayı belirgin olarak görülmemektedir. Çalışmaları daha güvenilir ve net sonuçlara ulaştırabilmek için plaka numunelerin bir kısmı toz numune haline getirildi tekrar X-ışınları kırınım desenleri alındı.

TAEK'te alınan toz numunelerimizin kırınım desenlerinde belirgin bir şekilde alüminyum oksit (Al_2O_3) piklerini görmekteyiz. 35° , 43° ve 57° derecelerde ki 2θ değerlerinde literatüre göre alüminyum oksidin en şiddetli pikleri alınan kırınım desenlerinde de mevcuttur. Toz numunelerimiz literatürdeki alüminyum kırınım desenleri ile birebir uyum içinde çıktı. 20 ve 100 derece arasındaki 2θ değerlerinde şiddetleriyle orantılı olarak Çizelge 6.2'de de açıkça gösterildiği gibi alüminyumun 5 adet, alüminyum oksidin 3 adet piki görülmektedir.

çizelgeler incelendiğinde, öncelikle ısıl işlem görmemiş, saf ve giderek artan çinko katkılı numunelerde belirli bir düzen göze çarpmaktadır. Alüminyum elementi herhangi bir işleme maruz bırakılmadan da zamanla ortamdan etkilenerek özellikle havadaki oksijen ve nem sebebiyle yüzeyinde bir oksit tabakası oluşmaktadır. Bu olay yapılan çalışmada x-ışınları kırınım desenleriyle doğrulanmaktadır. Literatürden incelediğimizde desenlerde çıkan oksit piklerinin Al_2O_3 'ün en şiddetli üç piki olduğu belirlenmiştir. Bu sebepten dolayı anlaşılmıştır ki elimizdeki numuneleri, herhangi bir işleme maruz bırakmadan öncede yüzeyinde oksit tabakası oluşmuştur. Isıl işlem görmemiş numunelerinin sonuçlarının gösterildiği çizelgede görüldüğü gibi oluşan oksit piklerinin giderek artan çinko katkısı ile şiddetlerinde bir düşüş meydana gelmiştir. Ppm oranlarında çinko katılımının alüminyumun yüzeyinde oluşan oksit tabakasını engellemekte olduğu görülmektedir. Bilindiği gibi yüzeyde oluşan oksit tabakası yüksek sıcaklıklarda daha kolay kalın bir tabaka halinde alüminyumu kaplamaktadır. Çinkonun, oksit tabakasına etkisini daha iyi inceleyebilmek ve net bir sonuç elde edebilmek için ısıl işleme maruz bırakılan numunelerin sonuçlarının gösterildiği çizelgeler incelendiğinde beklenen oksit pikleri yine aynı 2θ değerlerinde görülmektedir. Isıl işlem gören numunelerimizde alüminyumun yüzeyinde oluşan oksit tabakası kolayca ve daha kalın oluştuğu için pik şiddetleri daha yüksek çıkmıştır. Numunelerdeki ısıl işlem farkı yani oksit tabakasının yüksek sıcaklıklarda alüminyumun yüzeyini daha kalın bir tabaka ile kapladığı, elde edilen X-ışınları kırınım desenleri ile belirlendi.

En önemlisi alüminyum numunelerine ppm oranlarında çinko katkısı etkisinin görülmesidir. Elde edilen sonuçlara göre belirli bir sistematik düzen olduğu görülmektedir. Çinkonun katkı miktarının artmasıyla oksit piklerinin şiddetlerinde bir azalma meydana gelmektedir. Çizelgeler incelendiğinde bu, tüm pikler için geçerli bir değişimdir. Isıl işlem görmemiş numunelerimizde bu değişim görülmüş olmasına karşın ısıl işlem görmüş numuneler de daha net olarak bu sonuca ulaşılmıştır. Bu çalışmadan elde edilen incelemelere göre alüminyuma 3000 ppm oranlarına kadar katılan çinko katkısı yüzeyinde oluşan oksit tabakasını engellemektedir.

Numunelerimizde çinkonun miktarının artmasıyla oksit pik şiddetlerimizde sağa doğru bir kayma ve şiddet değerinde düzenli bir düşüş vardır. Çinko katılımı alüminyumun yüzeyinde kendiliğinden oluşan oksitlenmede ve ısıl işlem uygulandıktan sonraki daha fazla oluşmasına sebebiyet verdiğimiz oksitlenmede azalma meydana getirmektedir. Daha önce literatürden de bilgi verdiğimiz gibi oksitlenme alüminyum yüzeyinde silindirler halinde alüminyum yüzeyinden içe doğru oluşmaktadır. Çinko ile katıldığında çinko, yüzeydeki bu oluşumu engellemekte idi. Bizim yaptığımız çalışmada da hem ısıl işlemden önce hem 600 derecede tavlandıktan sonra 100, 500, 1000, 2000, 3000 ppm oranlarında katılan çinko katılımında aynı sonuca ulaşılmıştır. Grafiklerde ısıl işlemin pikleri daha geniş hale getirdiği ve şiddet değerlerini arttırdığı belirlenmektedir.

Çinko elementinin pikleri ne toz ne de plaka numunelerinin kırınım desenlerinde mevcut değildir. Bunun sebebi alüminyuma çinko katkısının ppm oranlarında olmasındandır. Bilindiği üzere X-ışınları kırınım desenleri ppm oranlarındaki katkılı numuneyi algılayamamaktadır. Fakat Zn 'nin varlığı bize değişik oranlardaki Zn katkısının alüminyum ve alüminyum oksit piklerindeki değişimini inceleme imkanı vermiştir. Genel olarak Zn katkı oranı arttıkça oksit piklerinin şiddetlerinde bir azalma görülmektedir.

Bu yüksek lisans tezinde yapılan çalışmalardan bir diğeri, yüzey parlatma işleminin etkisinin X-ışınları ile incelenmesi idi. Mekanik parlatma cihazı ile ayna parlaklığına

kadar zımpara kağıdı ile parlatılan saf alüminyum plaka numunesinde ve parlatma işlemi uygulanmayan saf alüminyum numunesinde 2θ değerleri tamamen birbirini karşılamaktadır. Alüminyum piklerinin şiddetinde farklılık görülmekle birlikte, alüminyum oksidin en şiddetli piki her ikisinde belirgin değildir. Yüzey parlatılma işlemi uygulanmayan numunede oksit pikinin görülmesi beklenmesine rağmen plaka numunelerimizde istenen net sonuçlara ulaşabileceğimiz desenler elde edemediğimizden dolayı, oksit pikleri incelenememiştir. Buna rağmen bu iki deseni incelediğimizde, yüzey işlemi gören numunemizin alüminyum pik şiddetleri daha büyük değerler vermektedir. Bu sonuç beklentilere uygun çıkmıştır. Çünkü tüm yüzeyi temizlenen ve en önemlisi oksit tabakasından arındırılan numunenin yansımaları daha şiddetlidir

Ayrıca elimizde bulunan 12 adet numunenin metal mikroskobu fotoğrafları çekildi ve bu fotoğraflar incelendiğinde ısıtılma işleminden önce numunelerin yüzeylerinin daha pürüzsüz olduğu tespit edildi. Tavlanmış numunelerin yüzeylerinde oksitleşme nedeniyle çok sayıda kusurlar oluşmuştur.

Bu yüksek lisans tezinde yapılan çalışmalardan bir diğeri sıcaklık değişiminin alüminyumun kristal yapısına etkisinin X-ışını kırınımı yöntemini kullanılarak birim hücre sabitinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi incelenmesidir. Numune (D4), TAEK'de X-ışınları difraktometresinde oda sıcaklığında, 200°C, 250°C, 300°C, 350°C, 400°C'lere kadar 5 ayrı yüksek sıcaklık için X-ışını kırınım desenleri alındı ve her sıcaklık için a örgü parametreleri hesaplandı. Elde edilen sonuçlara göre oda sıcaklığı, 200, 250, 300, 350 ve 400 dereceye çıkıldıkça numunenin a örgü parametresinde bir artış meydana geldiği gözlenmektedir. Yüksek sıcaklık çinko katkılı alüminyum numunesinin örgü parametresini etkilemekte ve değerini arttırmaktadır.

KAYNAKLAR

1. Büyüksağış, A., “Al - Cu Alaşımlarının Korozyonuna İkili Üçlü Bağ İçeren Alkollerin Etkisi”, Doktora Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü* Ankara, 1-5 (2003).
2. Trethewey K. R. and Chamberlain J. “Corrosion for science and engineering” *Corrosion Science*,38: 8, 1425-1426 (1995).
3. Sheasby J. S., Cohen A, JiaH C. D, “Wear of aluminium and Al-Si alloys in single-pass sliding against glass”, *Wear*, 133:2, 343-354 (1989).
4. Brock A. J., Iranive G. R., Proyor M. J., “The Kinetics of the Oxidation of Aluminum-zinc Alloys in Oxygen at High Temperature.” *Oxidation materials*, 15:1-2 (1981).
5. Yougen T., Lingbin L., Herbert W.R., Laiven W., Baiyun H., “The effect of zinc on the aluminum anode of the aluminum-air battery” *Journal of Power Sources* 138:313-318,(2004).
6. Yue T. M., Huang K. J., Man H. C., “Laser cladding of Al₂O₃ coating on aluminium alloy by thermite reactions” *Surface&Coatings Technology* 194: 232-237(2005).
7. Suryanarayana C.,Grant Norton M., “X-Ray Diffraction”, *Plenum Pres*, Newyork and London,1-5 (1998).
8. Cullity, B. D., “Elements Of X-RayDiffraction”, *Addison Wesley Publishing Company*, Inc., London, 22, (1978).
9. Whittaker, E. J. W. ,”Elements of X-Ray Diffraction” *Addison Wesley Publishing Company*, Inc., London, 3, (1978).
10. Carpenter, Gene B., “Principles of Crystal Structure Determination”, *Brown University W.A.Benjamin*, Inc., London, 25, (1969).
11. Nuffield, E.W., “X-ray Diffraction Methods”, *John Wiley and Sons*, Inc., London, 32, (1966).
12. Durlu, T. N., “Katıhal Fiziğine Giriş”, *Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü*, Ankara, 24-25 (1992).
13. Seri O. and Furumata K., “Effect of Al-Fe-Si intermetallic compound phases on initiation and propagation of pitting attacks for aluminium 1100”, *Materials and Corrosion*, 53:111-120 (2002).

14. Lunder O. and Nişancıoğlu, “The Effect of Alkaline-Etch Pretreatment on the pitting Corrosions of Wrought aluminum”, *Corrosion Science*, 44:414-422 (1988)
15. Aksüt A.A., “İnhibitörler ve Bunların Korozyonu önleme Mekanizmaları” *Standart Ekonomik ve Teknik Dergisi*, 249: 18 (1982).
16. Godond Hung.P., Jepson W.B., Bothwell M.R. and Kane Robert L., “The Corrosion of Light Metals” *John Wiley and Sons.Inc.*, Newyork London, Sydney 1,30 (1980).
17. Dignam M.J. , “Oxide Films on Aluminum I.Ionic Conduction and Structure”, *J.Electrochem Soc.*, 109:184-191 (1962).
18. Dignam M.J. , “Oxide Films on Aluminum II. Kinetics of Formation in Oxygen”, *J. Electrochem Soc.*, 109:192-198, (1962).
19. Beck A. F., Heine M. A., Caule E. J. And Pryor M. J., “The Kinetics of Oxidation of Al in Oxygen at High Temperature”, *Corros. Sci.*, 7:1 (1967).
20. Scamans G. M and Butler E.P., “In Situ Observations of Crystalline Oxide Formation During Aluminum and Aluminum Alloy Oxidation”, *Metalurgical Transactions. A*, 6A: 2055 (1975).
21. J. I. Eldridge, R. J. Hussey, D. F. Mitchell and M. J. Graham, “Thermal Oxidation of single – Crystal Aluminum at 550°C”, *Oxid. Met.*, 30, 301 (1988).
22. Shimizu K., Kobayashi K., Thompson G. E. and Wood G. C., “The Apparent Induction Period for γ - Al_2O_3 Development in Thermal Oxide Films on Aluminum” *Oxid. Met.* ,36:1 (1991).
23. Shimizu K., Furneaux R. C., Thompson G. E. and Wood G. C., Gotoh A. and Kobayashi K., “On the Nature of Easy Paths for the Diffusion of Oxygen in Thermal Oxide Films on Aluminum”, *Oxid. Met.*, 35: 427 (1991).
24. Brock A. J. and Pryor M. J., “The Kinetic of The Oxidation of Aluminum Copper Alloys in Oxygen at High Temperature”, *Corros. Sci.*, 13: 199 (1973).
25. Brock A. J., Irani G. R. and Pryor M. J., “The Kinetic of The Oxidation of Aluminum- Zinc Alloys in Oxygen at High Temperature”, *Oxid. Met.*, 15:77 (1981).
26. Despic A.R., Drazic D. M., Purenovic M.M. and Cikovic N., “Electro Properties of Aluminium Alloys Containing Indium Gallium and Thallium”, *J. Appl. Electrochem.*, 6:527 (1976)

27. Breslin C. B. and Carroll W. M., “The effects of Indium Precipitates on The Electrochemical Dissolution of Al- In Alloys”, *Corros. Sci.*, 34: 1099-1109 (1993).
28. Leth-Olsen H. and Nişancıoğlu K., “ Filiform Corosion of Aluminum Sheet I. Corrosion Behaviour of Painted Material”, *Corros. Sci.*, 40:1179 (1998).
29. Leth-Olsen H., Afseth A. and Nişancıoğlu K., “Filiform Corosion of Aluminium Sheet II. Electrochemical and Corrosion Behaviour of Bare Substrates” *Corros. Sci.*, 40:1195 (1998).
30. Leth-Olsen H., Nordlien J. H. and Nişancıoğlu K., “Filiform Corosion of Aluminium Sheet III. Microstructure of reactive Surfaces”, *Corros. Sci.*, 40: 2051 (1998)
31. Keuong Y. W., Nordlien J. H. and Nişancıoğlu K., “ Characterization of Electrochemically Active Surface Layers on Rolled Commercial Alloys AA8006 and AA5182 Aluminum”, *J. Electrochem. Soc.*, 148, B497 (2001).
32. Keuong Y. W., Ono S., Nordlien J. H. and Nişancıoğlu K., Abstract No. 542, Meeting Abstracts, Vol. 2001 Joint International Meeting, 200th Meeting of The Electrochemical Society, 52nd Meeting of the International Society Of Electrochemistry, Sep. 2-7, 2001, San Francisco, *The Electrochemical Society, Inc.*, Pennington, N. J.(2001).
33. Afseth A. Nordlien J. H., Scamans G. M. and Nişancıoğlu K., “Effect of Heat Treatment on Filiform Corrosion of Aluminium alloy AA3005”, *Corros. Sci.*, 43: 2093 (2001).
34. Afseth A. Nordlien J. H., Scamans G. M. and Nişancıoğlu K., Influences of Heat Treatment Surface Conditioning on Filiform Corrosion of Aluminium Alloys AA3005 and AA5754”, *Corros. Sci.*, 43: 2359 (2001).
35. “Powder Difrraction File of Inorganik Phases” Çeviri.Sümer, A., *İstanbul Teknik ÜniversitesiMatbaası*, Gümüşsuyu, 110-116,(1966).

EKLER

EK-1
ASTM kartları

| <i>Pattern</i> : 4-787 | | <i>Radiation</i> = 1.540598 | | <i>Quality</i> : High | | |
|--|----------------------------|-----------------------------|----------|-----------------------|----------|----------|
| Al | | 2θ | l | h | k | i |
| | | 38.473 | 100 | 1 | 1 | 1 |
| | | 44.740 | 47 | 2 | 0 | 0 |
| | | 65.135 | 22 | 2 | 2 | 0 |
| | | 78.229 | 24 | 3 | 1 | 1 |
| | | 82.438 | 7 | 2 | 2 | 2 |
| | | 99.081 | 2 | 4 | 0 | 0 |
| | | 112.045 | 8 | 3 | 3 | 1 |
| | | 116.573 | 8 | 4 | 2 | 0 |
| | | 137.462 | 8 | 4 | 2 | 2 |
| <i>Lattice</i> : Face-centered cubic | <i>Mol. weight</i> = 26.98 | | | | | |
| <i>S.G.</i> : Fm-3m (225) | <i>Volume [CD]</i> = 66.40 | | | | | |
| <i>a</i> = 4.04940 | <i>Dx</i> = 2.699 | | | | | |
| <i>Z</i> = 4 | <i>I/cor</i> = 3.62 | | | | | |
| <p><i>COLOR</i> : Light gray metallic <i>SAMPLE PREPARATION</i> : The material used for the NBS sample was a melting point standard sample of aluminum prepared at NBS, Gaithersburg, Maryland, USA. <i>ANALYSIS</i> : The chemical analysis (%): Si 0.011, Cu 0.006, Fe 0.007, Ti 0.0001, Zr 0.003, Ga 0.004, Mo 0.00002, S 0.0001, Al 99.9+ (by difference). <i>TEMP. OF DATA COLLECTION</i> : Pattern taken at 25 C. <i>GENERAL COMMENTS</i> : Mineral species of doubtful validity, Am. Mineral., 65 205 (1980). <i>ADDITIONAL PATTERN</i> : See ICSD 64700 (PDF 85-1327). <i>DATA COLLECTION FLAG</i>: Ambient.</p> | | | | | | |

Şekil Ek 1.1. ASTM Kartı

| Pattern : 75-921 | | Radiation = 1.540598 | | | | | Quality : C |
|--|--------------|-----------------------------|----------|----------|----------|----------|--------------------|
| $(Al_2O_3)_{1.333}$ | | 2th | l | h | k | l | |
| Aluminum Oxide | | 39.482 | 5 | 1 | 1 | 1 | |
| | | 45.912 | 100 | 2 | 0 | 0 | |
| | | 66.951 | 94 | 2 | 2 | 0 | |
| | | 80.599 | <1 | 3 | 1 | 1 | |
| | | 84.992 | 9 | 2 | 2 | 2 | |
| Lattice : Face-centered cubic | | Mol. weight = 135.91 | | | | | |
| S.G. : Fm-3m (225) | | Volume [CD] = 61.63 | | | | | |
| a = 3.95000 | | Dx = 3.662 | | | | | |
| | Z = 1 | l/cor = 1.09 | | | | | |
| ICSD COLLECTION CODE : 030267 TEST FROM ICSD : No R value given. TEST FROM ICSD : At least one TF missing. DATA COLLECTION FLAG: Ambient. | | | | | | | |

Şekil Ek 1.2. ASTM Kartı

| Pattern : 81-1667 | | Radiation = 1.540598 | | | | |
|---|--|-----------------------------|----------|----------|----------|----------|
| Al ₂ O ₃ | | 2th | l | h | k | i |
| Aluminum Oxide | | 25.572 | 68 | 0 | 1 | 2 |
| | | 35.146 | 100 | 1 | 0 | 4 |
| | | 37.768 | 47 | 1 | 1 | 0 |
| | | 41.674 | 1 | 0 | 0 | 6 |
| | | 43.345 | 96 | 1 | 1 | 3 |
| | | 46.168 | 2 | 2 | 0 | 2 |
| | | 52.542 | 47 | 0 | 2 | 4 |
| | | 57.491 | 92 | 1 | 1 | 6 |
| | | 59.727 | 2 | 2 | 1 | 1 |
| | | 61.116 | 3 | 1 | 2 | 2 |
| | | 61.297 | 8 | 0 | 1 | 8 |
| | | 66.504 | 35 | 2 | 1 | 4 |
| | | 68.193 | 52 | 3 | 0 | 0 |
| | | 70.403 | 1 | 1 | 2 | 5 |
| | | 74.290 | 1 | 2 | 0 | 8 |
| | | 76.868 | 15 | 1 | 0 | 10 |
| | | 77.227 | 9 | 1 | 1 | 9 |
| | | 80.404 | 1 | 2 | 1 | 7 |
| | | 80.678 | 6 | 2 | 2 | 0 |
| | | 83.199 | 1 | 0 | 3 | 6 |
| | | 84.335 | 4 | 2 | 2 | 3 |
| | | 85.118 | <1 | 1 | 3 | 1 |
| | | 86.329 | 3 | 3 | 1 | 2 |
| | | 86.488 | 3 | 1 | 2 | 8 |
| | | 88.986 | 6 | 0 | 2 | 10 |
| Lattice : Rhombohedral | | Mol. weight = 101.96 | | | | |
| S.G. : R-3c (167) | | Volume [CD] = 254.95 | | | | |
| a = 4.76000 | | Dx = 3.985 | | | | |
| c = 12.99300 | | //cor = 1.01 | | | | |
| Z = 6 | | | | | | |
| ICSD COLLECTION CODE : 073076 TEMPERATURE FACTOR : ATF REMARKS FROM ICSD : REM DEN. REMARKS FROM ICSD : REM THE. DATA COLLECTION FLAG: Ambient. | | | | | | |

Şekil Ek 1.3. ASTM Kartı

| Pattern : 4-831 | | Radiation = 1.540598 | | Quality : Hig | | |
|--|-------------------------------|-----------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Zn | | 2θ | <i>l</i> | <i>h</i> | <i>k</i> | <i>l</i> |
| Zinc, syn / Zinc | | 36.297 | 53 | 0 | 0 | 2 |
| | | 38.993 | 40 | 1 | 0 | 0 |
| | | 43.232 | 100 | 1 | 0 | 1 |
| | | 54.337 | 28 | 1 | 0 | 2 |
| | | 70.058 | 25 | 1 | 0 | 3 |
| | | 70.862 | 21 | 1 | 1 | 0 |
| | | 77.029 | 2 | 0 | 0 | 4 |
| | | 82.105 | 23 | 1 | 1 | 2 |
| | | 83.767 | 5 | 2 | 0 | 0 |
| | | 86.560 | 17 | 2 | 0 | 1 |
| | | 89.923 | 3 | 1 | 0 | 4 |
| | | 94.903 | 5 | 2 | 0 | 2 |
| | | 109.132 | 8 | 2 | 0 | 3 |
| | | 115.803 | 6 | 1 | 0 | 5 |
| | | 116.390 | 11 | 1 | 1 | 4 |
| | | 124.054 | 5 | 2 | 1 | 0 |
| | | 127.492 | 9 | 2 | 1 | 1 |
| | | 131.847 | 2 | 2 | 0 | 4 |
| | | 138.218 | 1 | 0 | 0 | 6 |
| | | 138.955 | 9 | 2 | 1 | 2 |
| Lattice : Hexagonal | Mol. weight = 65.38 | | | | | |
| S.G. : P63/mmc (194) | Volume [CD] = 30.43 | | | | | |
| a = 2.66500 | Dx = 7.136 | | | | | |
| c = 4.94700 | Dr = 7.050 | | | | | |
| Z = 2 | U_{cor} = 3.80 | | | | | |
| <p>SAMPLE SOURCE OR LOCALITY : Sample from New Jersey Zinc Company, Sterling Hill, New Jersey, USA. TEMP. OF DATA COLLECTION : Pattern taken at 26 C. MELTING POINT : 420 deg. OPTICAL DATA : B=2.58 COLOR : Bluish white ANALYSIS : Spectroscopic analysis shows faint traces of Pb, Cu, Mg, Si. DATA COLLECTION FLAG: Ambient.</p> | | | | | | |

Şekil Ek 1.4. ASTM Kartı

ÖZGEÇMİŞ

Bu tez çalışmasını yapan Serap KIRIŞ 13 Nisan 1975 tarihinde İzmit'te doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini İzmit'te tamamladı. 1998 yılında Ankara Üniversitesi Fen fakültesi Fizik Bölümünden Fizikçi unvanı alarak mezun oldu. 2003-2003 eğitim-öğretim yılı bahar döneminde halen devam ettiği, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü İleri Teknolojiler A.B.D.'da yüksek lisans programına başladı.Evli ve bir çocuk annesidir.