

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YERLİ BAZALTLARDAN ÜRETİLEN CAM-SERAMİK
ESASLI TOZLARIN PLAZMA SPREY
KAPLAMALARDA KULLANILABİLİRLİĞİNİN
ARAŞTIRILMASI**

DOKTORA TEZİ

Met. Yük. Müh. Günhan BAYRAK

Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Şenol YILMAZ

Şubat 2009

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ


**YERLİ BAZALTLARDAN ÜRETİLEN CAM-SERAMİK
ESASLI TOZLARIN PLAZMA SPREY KAPLAMALARDA
KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**


DOKTORA TEZİ


Met. Yük. Müh. Günhan BAYRAK


Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ ve MALZEME MÜHENDİSLİĞİ


Bu tez 14 / 01 /2009 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.


Prof. Dr. Cuma BİNDAL
Jüri Başkanı


Prof. Dr. Serdar Salman
Üye


Doç. Dr. Volkan GÜNAY
Üye


Doç. Dr. Şenol YILMAZ
Üye


Doç. Dr. Ugür ŞEN
Üye

ÖNSÖZ

Bu doktora tezinin yürütülmesi ve sonuçlandırılmasında değerli fikir ve tecrübeleriyle büyük katkı sağlayan, çalışmalarımnda her türlü yardımı gösteren ve beni yönlendiren saygıdeğer hocam sayın Doç. Dr. Şenol YILMAZ 'a çok teşekkür ederim. Ayrıca, çalışmalarımın her aşamasında yakından ilgilenen, her zaman destek ve yardımlarını gördüğüm, fikir ve önerilerinden faydalandığım Doç. Dr. Uğur ŞEN'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarım sırasında her türlü imkânlarından yararlandığım Sakarya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölüm Başkanlığına, başta Bölüm Başkanı sayın Prof. Dr. Cuma BİNDAL' olmak üzere tüm Bölüm öğretim üyelerine teşekkürü bir borç biliyorum. Plazma sprey kaplama çalışmalarındaki yardımları nedeniyle Yüksek Lisans Danışmanım Prof. Dr. Fevzi YILMAZ'a, her zaman bana destek olan Endüstri Mühendisliği Bölüm Başkanı Prof. Dr. Harun TAŞKIN'a, İktisat Bölüm Başkanı Prof. Dr. Salih ŞİMŞEK'e ve Enformatik Bölüm Başkanı Prof. Dr. Orhan TORKUL'a da teşekkür ederim.

Ayrıca, çalışmalarım katkılarından dolayı başta Arş. Gör. Ediz ERCENK, teknikerler Ersan DEMİR, Metin GÜNAY ve Ebubekir ÇEBECİ'ye, Metalurji Mühendisi İbrahim KAHYA'ya, Hasan Ayhan YILDIZ'a, Hasan TUTKUN'a, Fuat Kayış'a ama en önemlisi her şeye rağmen sürekli desteğini yanımda bulduğum babam Emekli Öğretmen ve yazar Yunus BAYRAK'a, annem Ayşe BAYRAK'a ve kardeşlerim Gülhan BAYRAK, Arzu KİRAZ ve Güneş KILINÇ'a yürekten teşekkür ve minnetlerimi sunarım. Ayrıca her zaman destekçim ve yardımcım olan hayat arkadaşım Eşim Serpil BAYRAK'a da sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Günhan BAYRAK

İÇİNDEKİLER

| | |
|--|------|
| ÖNSÖZ..... | ii |
| İÇİNDEKİLER | iii |
| SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ..... | viii |
| ŞEKİLLER LİSTESİ | x |
| TABLolar LİSTESİ..... | xvi |
| ÖZET..... | xix |
| SUMMARY..... | xx |
| | |
| BÖLÜM 1. | |
| GİRİŞ VE AMAÇ | 1 |
| | |
| BÖLÜM 2. | |
| VOLKANİK KAYAÇLAR..... | 5 |
| 2.1. Giriş..... | 5 |
| 2.2. Kayaçlar | 6 |
| 2.3. Bazalt..... | 11 |
| | |
| BÖLÜM 3. | 16 |
| CAM VE CAM-SERAMİKLER | 16 |
| 3.1. Giriş..... | 16 |
| 3.2. Cam | 16 |
| 3.2.1. Camın tarihçesi..... | 17 |
| 3.2.2. Camların tanımı..... | 20 |
| 3.2.3. Cam malzemelerin üretimi..... | 22 |
| 3.2.3.1. Hammaddelerin hazırlanması..... | 22 |
| 3.2.3.2. Ergitme..... | 23 |

| | |
|--|----|
| 3.2.3.3. Şekillendirme..... | 25 |
| 3.2.3.4. Tavlama..... | 26 |
| 3.2.4. Cam türleri ve camların uygulama alanları..... | 26 |
| 3.2.4.1. Silika camı (kuvars camı)..... | 26 |
| 3.2.4.2. Boro-silikat camları..... | 27 |
| 3.2.4.3. Alümina-silikat camları..... | 27 |
| 3.2.4.4. Soda-kireç camı..... | 28 |
| 3.2.4.5. Kurşun alkali camlar..... | 28 |
| 3.2.4.6. Kırılmaz camlar..... | 28 |
| 3.2.4.7. Halojen camlar..... | 29 |
| 3.2.4.8. Kalkojen camlar..... | 29 |
| 3.2.4.9. Metalik camlar..... | 30 |
| 3.2.4.10. Fiber optik kablo camları..... | 31 |
| 3.2.4.11. Optik camlar..... | 32 |
| 3.3. Cam-Seramikler..... | 33 |
| 3.3.1. Giriş..... | 33 |
| 3.3.2. Cam-seramiklerin tarihçesi..... | 33 |
| 3.3.3. Cam-seramiklerin bilimsel önemi..... | 35 |
| 3.3.4. Cam-seramiklerin teknolojik önemi..... | 36 |
| 3.3.5. Cam-seramik üretimi..... | 38 |
| 3.3.5.1. Klasik cam-seramik üretim yöntemi..... | 38 |
| 3.3.5.2. Toz yöntemleri ile cam-seramik üretimi..... | 43 |
| 3.3.6. Isıl işlem prosesiyle fiziksel özelliklerde meydana gelen değişimler..... | 44 |
| 3.3.7. Cam-seramik üretiminde kullanılan çekirdeklendiriciler ve özellikleri..... | 44 |
| 3.3.8. Cam-seramik sistemleri..... | 47 |
| 3.3.8.1. $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ sistemi (L.A.S)..... | 47 |
| 3.3.8.2. $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ sistemi(M.A.S)..... | 49 |
| 3.3.8.3. $\text{Li}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$ sistemi..... | 50 |
| 3.3.8.4. Alkali içermeyen yüksek ZnO'li sistemler..... | 51 |
| 3.3.8.5. $\text{Li}_2\text{O} - \text{ZnO} - \text{SiO}_2$ sistemi..... | 51 |
| 3.3.8.6 $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ Cam – seramik sistemi..... | 52 |

| | |
|--|----|
| 3.3.9. Endüstriyel atıklardan cam-seramik üretimi..... | 53 |
| 3.3.10. Doğal kayalardan elde edilen cam-seramikler..... | 54 |
| 3.3.11. Cam-seramiklerin kullanım alanları..... | 58 |
| | |
| BÖLÜM 4. | |
| TERMAL SPREY KAPLAMALAR..... | 64 |
| 4.1. Giriş ve Tarihçe..... | 64 |
| 4.2. Termal Sprey İşlemleri ve Teknikleri..... | 65 |
| 4.2.1. Alev spreyleme yöntemleri..... | 68 |
| 4.2.1.1. Toz kullanılarak alevle spreyleme..... | 68 |
| 4.2.1.2. Tel kullanılarak alev spreyleme..... | 68 |
| 4.2.1.3. HVOF..... | 69 |
| 4.2.1.4. D-Gun (Detonasyon tabancası)..... | 70 |
| 4.2.2. Elektrik ark spreyleme işlemi..... | 71 |
| 4.2.3. Plazma ark prosesleri..... | 72 |
| 4.2.3.1. Vakum plazma..... | 72 |
| 4.2.3.2. Gator-Gard püskürtme yöntemi..... | 73 |
| 4.2.3.3. Radyo frekanslı plazma spreyleme yöntemi..... | 74 |
| 4.2.3.4. Atmosferik plazma spreyleme..... | 75 |
| 4.3. Atmosferik Plazma Spreyleme..... | 75 |
| 4.3.1. Plazmanın tanımı..... | 75 |
| 4.3.2. Plazma spreyleme yönteminin prensipleri..... | 78 |
| 4.3.3. Plazma spreyleme parametreleri..... | 81 |
| 4.3.4. Plazma kaplamaların temel özellikleri..... | 85 |
| 4.3.4.1. Mikroyapı özellikleri..... | 85 |
| 4.3.4.2. Porozite ve yoğunluk özellikleri..... | 86 |
| 4.3.4.3. Yapışma ve iç gerilme özellikleri..... | 86 |
| 4.3.4.4. Kaplama kalınlığı ve mukavemet özellikleri..... | 86 |
| 4.3.4.5. Termal genişleme ve termal iletkenlik..... | 87 |
| 4.3.5. Plazma spreyleme kaplamaların endüstriyel uygulama alanları..... | 90 |
| | |
| BÖLÜM 5. | |
| DENEYSEL ÇALIŞMALAR..... | 93 |

| | |
|--|-----|
| 5.1. Giriş..... | 93 |
| 5.2. DeneY Programı..... | 94 |
| 5.3. DeneYlerde Kullanılan Hammaddeler..... | 95 |
| 5.3.1. Bazalt kayaçları..... | 95 |
| 5.3.2. DeneYlerde kullanılan çelik altlık malzeme..... | 97 |
| 5.3.3. Kaplamalarda kullanılan ara bağlayıcı..... | 98 |
| 5.4. DeneYlerde Kullanılan Cihazlar..... | 99 |
| 5.4.1. Plazma spreY kaplama ünitesi..... | 99 |
| 5.4.2. X-Işınları difraksiyon analizi..... | 100 |
| 5.4.3. Diferansiyel termal analiz..... | 102 |
| 5.4.4. Kaplamaların kontrollü kristalizasyon ısıY işlemleri..... | 103 |
| 5.5. Kristallenme Kinetiği..... | 104 |
| 5.6. Yapışma Mukavemeti..... | 107 |
| 5.7. Metalografik Çalışmalar..... | 108 |
| 5.7.1. Optik mikroskop..... | 109 |
| 5.7.2. Taramalı elektron mikroskopu (SEM)..... | 109 |
| 5.8. Sertlik DeneYi..... | 110 |
| 5.9. Kırılma Tokluğu..... | 112 |
| 5.10. Aşınma DeneYleri..... | 113 |

BÖLÜM 6.

| | |
|---|-----|
| DENEYSEL SONUÇLAR VE İRDELENMESİ..... | 117 |
| 6.1. Giriş..... | 117 |
| 6.2. Kaplama İşlemi Ve Yapısal Özelliklerin Tayini..... | 117 |
| 6.3. Metalografik İnceleme..... | 119 |
| 6.4. X Işınları Difraksiyon Analizi..... | 124 |
| 6.5. Kristalizasyon Kinetiği..... | 138 |
| 6.6. Yapışma Mukavemeti..... | 141 |
| 6.7. Bazalt Esaslı Cam-seramik Kaplamaların Sertlik Değerleri..... | 146 |
| 6.8. Bazalt Esaslı Cam-seramik Kaplamaların Kırılma Toklukları..... | 149 |
| 6.9. Aşınma DeneYleri..... | 150 |

| | |
|---------------------------|-----|
| BÖLÜM 7. | |
| SONUÇLAR VE ÖNERİLER..... | 163 |
| 7.1. Sonuçlar..... | 163 |
| 7.2. Öneriler..... | 166 |
| KAYNAKLAR..... | 167 |
| ÖZGEÇMİŞ..... | 181 |

SİMGELER VE KISALTMALAR

| | |
|-----------------|--|
| A | : Çekirdeklenme sıcaklığı |
| a | : Köşegen ortalaması |
| AISI | : American steel and iron institute |
| ASTM | : American society for testing and materials |
| B | : Maksimum kristalizasyon sıcaklığı |
| c | : Çatlak yarı uzunluğu |
| CAS | : CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ |
| CMAS | : CaO-MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ |
| DSC | : Diferansiyel taramalı kalorimetre |
| DTA | : Diferansiyel termal analiz |
| E _a | : Kristallenme aktivasyon enerjisi |
| E _c | : Viskoz akış aktivasyon enerjisi |
| G | : Sistemin serbest enerjisi |
| H | : Sistemin entalpisi |
| HV | : Vicker's sertlik değeri |
| HVOF | :Yüksek hızlı oksitasyon |
| I _c | : Kristal fazların alanı |
| I _t | : Paternin altında kalan toplam alan |
| K | : X ışınları hesaplamalarında kullanılan sabit sayı |
| k | : Reaksiyon hız sabiti |
| K _{ic} | : Kırılma tokluğu |
| LAS | : LiO ₂ -Al ₂ O ₃ -SiO ₂ |
| n | : Kristallenme türünü tanımlayan üssel değer (Avrami parametresi) |
| ø | : Akıcılık |
| P | : Yük |
| R | : Gaz sabiti |

| | |
|----------|---|
| S | : Sistemin entropisi |
| T | : Sıcaklık |
| T_g | : Cam geçiş sıcaklığı |
| T_p | : Kristallenme sıcaklığı |
| T_y | : Yumuşama sıcaklığı |
| V | : Frekans faktörü |
| V_a | : Kristallenme frekans faktörü |
| V_c | : Viskoz akış frekans faktörü |
| X | : t zamanından sonra kristallenme hacim oranı |
| X_c | : Kristallenme miktarı |
| XRD | : X ışını difraksiyonu |
| β | : Isıtma hızı |
| η | : Viskozite |
| L | : Hasar iz kalınlığı |
| r | : Aşındırıcı bilye yarıçapı |
| S | : Hasar alanı |
| V | : Hasar hacmi |
| R | : Aşınma iz yarıçapı |
| Θ | : Kesme açısı |
| d | : Hasar derinliği |
| W | : Aşınma hızı |

ŞEKİLLER LİSTESİ

| | | |
|-------------|--|----|
| Şekil 2.1. | Yeryüzünde en çok bulunan mineraller | 5 |
| Şekil 2.2. | Volkanik kayaçların dünya haritası üzerinde gösterimi | 7 |
| Şekil 2.3. | Hızlı soğumuş volkanik kayaçlar ve yavaş soğumuş plutonik kayaçlar | 8 |
| Şekil 2.4. | SiO ₂ ve diğer oksitlerin miktarına bağlı olarak volkanik kayaçların adlandırılması | 8 |
| Şekil 2.5. | (a) Obsidyen, (b) Pomza | 9 |
| Şekil 2.6. | Granit | 9 |
| Şekil 2.7. | Gabro | 10 |
| Şekil 2.8. | Diorit | 10 |
| Şekil 2.9. | Bazalt | 11 |
| Şekil 2.10. | Staffa adasında bulunan devler kaldırımı | 13 |
| Şekil 2.11. | Boyabat bazaltlarından görünüş | 14 |
| Şekil 3.1. | M. Ö 1 ila 2. yüzyılda yapıldığı sanılan antik bir cam kase | 18 |
| Şekil 3.2. | El yapımı Venedik camları | 18 |
| Şekil 3.3. | (a) Camlaşma özelliği gösteren bir malzemenin hacim sıcaklık ilişkisi, (b) Camlaşma özelliği gösteren malzemelerde soğuma hızı ile cam geçiş sıcaklığının değişimi | 21 |
| Şekil 3.4. | Sıcaklığın fonksiyonu olarak camın viskozitesini logaritmik eğrisi | 25 |
| Şekil 3.5. | Fiber optik kablo camları | 31 |
| Şekil 3.6. | Işığa duyarlı camlar | 34 |
| Şekil 3.7. | Çeşitli malzemelerin termal genişleme davranışları | 37 |
| Şekil 3.8. | Cam-seramiklerin iki kademeli kontrollü kristalizasyon ısıl işlemi | 40 |

| | | |
|-------------|--|----|
| Şekil 3.9. | Cam-seramiklerin tek kademeli kontrollü kristalizasyon ısıl işlemi | 41 |
| Şekil 3.10. | Amorf cam yapısının ısıl işlemle kristal yapı haline dönüşmesi ... | 41 |
| Şekil 3.11. | Dilatometrik genleşme metoduna göre T_g ve T_y sıcaklıklarının tesbiti | 42 |
| Şekil 3.12. | Kristalizasyon gösteren bir camın DTA eğrisi | 42 |
| Şekil 3.13. | TiO_2 ilavesi ile T_g ve T_c 'nin değişimi | 45 |
| Şekil 3.14. | Cr_2O_3 ilavesiyle DTA eğrisindeki değişim | 46 |
| Şekil 3.15. | Farklı çekirdeklendiricilerin ilavesi ile DTA eğrilerinin değişimi | 47 |
| Şekil 3.16. | L.A.S. cam- seramik mikro yapıları | 48 |
| Şekil 3.17. | $Li_2O - Al_2O_3 - SiO_2$ sisteminde cam oluşum bölgesi | 48 |
| Şekil 3.18. | $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ sisteminde (% mol) cam oluşum bölgesi ... | 49 |
| Şekil 3.19. | $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ cam-seramik mikroyapı fotoğrafları | 50 |
| Şekil 3.20. | $Li_2O - MgO - SiO_2$ sisteminde (% mol) cam oluşum bölgesi | 50 |
| Şekil 3.21. | $ZnO - Al_2O_3 - SiO_2$ sisteminde (% mol) cam oluşum bölgesi | 51 |
| Şekil 3.22. | $Li_2O - ZnO - SiO_2$ sisteminde (% mol) cam oluşum bölgesi | 52 |
| Şekil 3.23. | $BaO - Al_2O_3 - SiO_2$ cam – cam oluşum bölgesi | 53 |
| Şekil 3.24. | Plazma sprej kaplama yöntemiyle kaplanmış $BaO - Al_2O_3 - SiO_2$ cam-seramiklerinin (a) optik mikroskop ve (b) SEM mikro yapı görüntüsü | 53 |
| Şekil 3.25. | Cam-seramik kaplamaların kullanım alanları | 59 |
| Şekil 3.26. | Savunma ve mutfak eşyası olarak kullanılan bazı cam-seramik ürünler | 59 |
| Şekil 3.27. | a) Plaka, b) Oluk, c) Dirsek şeklinde üretilen bazalt cam-seramikleri | 60 |
| Şekil 3.28. | Boru şeklinde üretilen bazalt cam-seramikleri | 60 |
| Şekil 3.29. | Volkanik bazalt kayacından elde edilen yalıtım yünleri | 61 |
| Şekil 3.30. | Cam-seramik malzemeden üretilen teleskop aynası | 62 |
| Şekil 4.1. | Termal sprej kaplama teknolojisinin tarihsel gelişimi | 65 |
| Şekil 4.2. | Termal sprej işleminin temel şeması | 66 |
| Şekil 4.3. | Toz kullanılarak alev spreyleme | 68 |
| Şekil 4.4. | Tel kullanılarak alev spreyleme | 69 |

| | | |
|-------------|---|----|
| Şekil 4.5. | HVOF spreyleme proses şeması | 69 |
| Şekil 4.6. | HVOF tekniğiyle yapılmış NiAl intermetalik kaplama | 70 |
| Şekil 4.7. | D-Gun Kaplama prosesinin Şeması | 71 |
| Şekil 4.8. | Elektrik ark spreyleme prosesi | 71 |
| Şekil 4.9. | (a) LPPS proses düzeneği (b) Plazma oluşturma mekanizması şeması | 72 |
| Şekil 4.10. | LPPS tekniği ile yapılmış FeAl kaplama | 72 |
| Şekil 4.11. | Radyofrekansı (RF) çift indüksiyonlu plazma spreylama prosesi | 74 |
| Şekil 4.12. | Nötr bir atomun şematik gösterimi | 76 |
| Şekil 4.13. | Farklı partiküllerin basitleştirilmiş bir modeli | 76 |
| Şekil 4.14. | Gaz moleküllerinin ayrışması | 77 |
| Şekil 4.15. | İyonizasyon ve plazma gazının oluşumu | 77 |
| Şekil 4.16. | Plazma spreyleme işleminin şematik gösterimi | 79 |
| Şekil 4.17. | Tipik plazma gazlarının sıcaklığın fonksiyonu olarak entalpi değerleri | 79 |
| Şekil 4.18. | Plazma tabancası ve kaplama prosesinde kullanılan ekipmanlar .. | 80 |
| Şekil 4.19. | Yttria ile stabilize zirkonya (Y-PSZ) kaplamada açık porozitenin plazma gücü ve püskürtme mesafesi ile değişimi | 82 |
| Şekil 4.20. | Püskürtme açısıyla porozitenin değişimi | 83 |
| Şekil 4.21. | Plazma spreylama kaplama teknolojisi, bileşenler ve parametreler | 84 |
| Şekil 4.22. | Atmosferik plazma spreylama kaplama tekniği ile üretilmiş bazalt esaslı kaplama SEM mikroyapısı | 85 |
| Şekil 4.23. | Plazma spreylama yöntemiyle kaplanmış vücut implantı | 91 |
| Şekil 4.24. | Dental implant malzemeler | 91 |
| Şekil 5.1. | Bazalt kayaçlarının direk kaplama tozu olarak kullanılması ile cam-seramik esaslı kaplamalar üretim akım şeması | 95 |
| Şekil 5.2. | Bazaltların öğütülmesinde kullanılan halkalı değirmen | 96 |
| Şekil 5.3. | Kaplamada kullanılan bazalt tozlarının SEM mikro yapısı | 97 |
| Şekil 5.4. | Deneysel çalışmalarda altlık olarak kullanılan AISI 1040 çelik numunelerin şekil ve boyutları | 98 |
| Şekil 5.5. | METCO 3M Metco Perkin Elmer, 3MB-II atmosferik plazma spreylama ünitesi | 99 |

| | | |
|-------------|---|-----|
| Şekil 5.6. | Plazma sprey kaplama işlemiyle elde edilen numuneler | 100 |
| Şekil 5.7. | X - ışını difraksiyon analiz cihazı | 101 |
| Şekil 5.8. | Isıl İşlemde kullanılan protherm tüp fırını | 104 |
| Şekil 5.9. | Yapışma mukavemeti ölçümünün şematik gösterimi | 107 |
| Şekil 5.10. | Yapışma mukavemeti testlerinin gerçekleştirildiği DARTEC çekme cihazı | 108 |
| Şekil 5.11. | Taramalı elektron mikroskobu (SEM) | 110 |
| Şekil 5.12. | Vickers sertlik izi ve elmas uç | 111 |
| Şekil 5.13. | Vickers sertlik izinin mikroskopta Görünümü | 111 |
| Şekil 5.14. | Kırılma tokluğunun ölçümünde kullanılan tipik bir indentasyon çatlağı | 112 |
| Şekil 5.15. | Kırılma tokluğu ölçümlerinin yapıldığı mikrosertlik cihazı | 113 |
| Şekil 5.16. | Ball on disk aşınma cihazı | 115 |
| Şekil 6.1. | Bazalt esaslı tozlardan atmosferik plazma kaplama sistemiyle üretilen kaplamanın kesitten (a) Optik mikroyapı (b) SEM görüntüsü | 117 |
| Şekil 6.2. | Kaplama tabakasının X ışınları difraksiyon paterni | 118 |
| Şekil 6.3. | Plazma sprey kaplanmış bazalt camının 5 °C/dak. Isıtma hızıyla elde edilmiş DTA eğrisi | 119 |
| Şekil 6.4.. | 800°C 'de (a) 1 saat, (b) 2 saat, (c) 3 saat ve (d) 4 saat süre ile kristalizasyon ısıl işlemine tabi tutulmuş bazalt esaslı cam-seramik kaplamaların optik mikroyapı görüntüleri | 120 |
| Şekil 6.5. | 800° C'de (a) 1 saat (b) 3 saat süre ile kristalizasyon ısıl işlemine tabi tutulmuş cam-seramiklerin SEM mikroyapı görüntüleri | 121 |
| Şekil 6.6. | 900°C 'de (a) 1 saat, (b) 2 saat, (c) 3 saat ve (d) 4 saat süre ile kristalizasyon ısıl işlemine tabii tutulmuş bazalt esaslı cam-seramik kaplamaların optik mikroyapı görüntüleri | 122 |
| Şekil 6.7. | 900° C'de (a) 1 saat (b) 3 saat süre ile kristalizasyon ısıl işlemine tabi tutulmuş cam-seramiklerin SEM mikroyapı görüntüleri | 122 |
| Şekil 6.8. | 1000°C 'de (a) 1 saat, (b) 2 saat, (c) 3 saat ve (d) 4 saat süre ile kristalizasyon ısıl işlemine tabii tutulmuş bazalt esaslı cam-seramik kaplamaların optik mikroyapı görüntüleri | 123 |

| | | |
|-------------|---|-----|
| Şekil 6.9. | 1000° C’de (a) 1 saat (b) 3 saat süre ile kristalizasyon ısıl işlemine tabi tutulmuş cam-seramiklerin SEM mikro yapı görüntüleri | 123 |
| Şekil 6.10. | 800°C sıcaklıkta (a) 1 saat, (b) 2 saat, (c) 3 saat ve (d) 4 saat süreyle kontrollü kristalizasyon ısıl işlemine tabi tutulan kaplamaların X ışınları difraksiyon analizi | 126 |
| Şekil 6.11. | 800°C sıcaklıkta kontrollü kristalizasyon ısıl işlemine tabi tutulmuş bazalt esaslı cam-seramik kaplamaların X ışınları paternleri | 127 |
| Şekil 6.12. | 900°C sıcaklıkta (a) 1 saat, (b) 2 saat, (c) 3 saat ve (d) 4 saat süreyle kontrollü kristalizasyon ısıl işlemine tabii tutulan kaplamaların X-ışınları difraksiyon analizi | 129 |
| Şekil 6.13. | 900 °C sıcaklıkta kontrollü kristalizasyon ısıl işlemine tabi tutulmuş bazalt esaslı cam-seramik kaplamaların X ışınları paternleri | 130 |
| Şekil 6.14. | 1000°C sıcaklıkta (a) 1 saat, (b) 2 saat, (c) 3 saat ve (d) 4 saat süreyle kontrollü kristalizasyon ısıl işlemine tabii tutulan kaplamaların X-ışınları difraksiyon analizi | 132 |
| Şekil 6.15. | 1000°C sıcaklıkta kontrollü kristalizasyon ısıl işlemine tabi tutulmuş bazalt esaslı cam-seramik kaplamaların X ışınları paternleri | 133 |
| Şekil 6.16. | Isıl işlem sıcaklık ve süresine göre kristallenme yüzdesinin değişimi | 137 |
| Şekil 6.17. | Plazma sprej yöntemiyle kaplanmış bazalt esaslı cam-seramiklerin DTA Eğrileri | 138 |
| Şekil 6.18. | Plazma sprej kaplanmış basalt esaslı camların kristallenme aktivasyon enerjisinin $\ln T_p^2/\beta - 1/T_p$ grafiğinden belirlenmesi | 139 |
| Şekil 6.19. | Plazma sprej kaplanmış bazalt esaslı camların viskoz akış aktivasyon enerjisinin $\ln T_g^2/\beta - 1/T_g$ grafiğinden belirlenmesi | 140 |
| Şekil 6.20. | 800 °C de 1, 2, 3, 4 saat ısıl işlem yapılmış numunelerin yapışma testi sonrası görünüşü | 142 |

| | | |
|-------------|---|-----|
| Şekil 6.21. | Kontrollü kristalizasyon ısıl işlem sıcaklık ve süresine bağlı olarak yapışma mukavemetinin değişimi | 144 |
| Şekil 6.22. | 1000 °C’de 1saat ısıl işlem görmüş kaplamanın kırık yüzey SEM mikroyapısı | 144 |
| Şekil 6.23. | 900 °C’de 1 saat ısıl işlem görmüş kaplamanın yapışma testi sonrası SEM mikroyapısı | 145 |
| Şekil 6.24. | Bazalt esaslı cam-seramik kaplamaların (a) Isıl işlem sıcaklık ve süresine bağlı olarak sertlik değişimi, (b) Buna bağlı olarak elde edilen sertlik değişim grafiği | 148 |
| Şekil 6.25. | Plazma spreycaplama yöntemi ile üretilen bazalt esaslı cam-seramik kaplamaların kırılma tokluğu grafiği | 149 |
| Şekil 6.26. | (a) Aşınma deneyi, (b) Ball-on-disk yöntemi | 151 |
| Şekil 6.27. | Aşındırıcı Al ₂ O ₃ bilye | 151 |
| Şekil 6.28. | 0.1m/s hız aşındırılmış numuneler | 151 |
| Şekil 6.29. | 0,1 m/s hızda 2,5 N yükteki sürtünme katsayısının kayma mesafesine bağlı olarak değişimi | 152 |
| Şekil 6.30. | 0,1 m/s hızda 5 N yükteki sürtünme katsayısının kayma mesafesine bağlı olarak değişimi | 152 |
| Şekil 6.31. | 0,1 m/s hızda 7,5 N yükteki sürtünme katsayısının kayma mesafesine bağlı olarak değişimi | 153 |
| Şekil 6.32. | 0,3 m/s hızda 2,5 N yükteki sürtünme katsayısının kayma mesafesine bağlı olarak değişimi | 153 |
| Şekil 6.33. | 0,3 m/s hızda 5 N yükteki sürtünme katsayısının kayma mesafesine bağlı olarak değişimi | 154 |
| Şekil 6.34. | 0,3 m/s hızda 7,5 N yükteki sürtünme katsayısının kayma mesafesine bağlı olarak değişimi | 154 |
| Şekil 6.35. | 0,5 m/s hızda 2,5 N yükteki sürtünme katsayısının kayma mesafesine bağlı olarak değişimi | 154 |
| Şekil 6.36. | 0,5 m/s hızda 5 N yükteki sürtünme katsayısının kayma mesafesine bağlı olarak değişimi | 155 |
| Şekil 6.37. | 0,5 m/s hızda 7,5 N yükteki sürtünme katsayısının kayma mesafesine bağlı olarak değişimi | 155 |

| | | |
|-------------|---|-----|
| Şekil 6.38. | Sürtünme katsayısının yük ile değişimi | 156 |
| Şekil 6.39. | Yük ve hız ile sürtünme katsayısı değişimi kontur diyagramı | 157 |
| Şekil 6.40. | Değişik sürtünme hızlarında aşınma hızının uygulanan yüke bağlı olarak değişimi | 158 |
| Şekil 6.41. | Yük ve hız ile aşınma hızının değişimini gösteren kontur diyagramı | 159 |
| Şekil 6.42. | Sürtünme hızına bağlı olarak spesifik aşınma hızının değişimi ... | 160 |
| Şekil 6.43. | 900°C sıcaklıkta 1 saat ısıtılmış cam-seramik malzemenin 0,1 m/sn hızda 2.5 N yükte farklı büyütme hızlarında aşınma izleri | 161 |
| Şekil 6.44. | 900°C sıcaklıkta 1 saat ısıtılmış cam-seramik malzemenin 0,1 m/sn hızda 5 N yükte farklı büyütme hızlarında aşınma izleri | 161 |
| Şekil 6.45. | 900°C sıcaklıkta 1 saat ısıtılmış cam-seramik malzemenin 0,1 m/sn hızda 7,5 N yükte farklı büyütme hızlarında aşınma izleri | 162 |

TABLolar LİSTESİ

| | | |
|------------|---|-----|
| Tablo 2.1. | Kimyasal analizi yapılan ilk bazalt bileşimi (% Ağırlıkça) | 12 |
| Tablo 2.2. | Bazalt çeşitleri ve kimyasal bileşimleri (% Ağırlıkça) | 13 |
| Tablo 2.3. | Türkiye’de bulunan başlıca bazalt kaynakları ve bileşimleri (% Ağırlıkça) | 15 |
| Tablo 3.1. | Farklı çekirdeklendirici ilaveleri | 46 |
| Tablo 3.2. | Tipik bazalt bileşimi | 55 |
| Tablo 3.3. | Tipik riyolit bileşimi | 56 |
| Tablo 3.4. | Tipik andezit bileşimi | 56 |
| Tablo 3.5. | Tipik granit bileşimi | 57 |
| Tablo 3.6. | Tipik gabro bileşimi | 57 |
| Tablo 3.7. | Tipik diorit bileşimi | 58 |
| Tablo 3.8. | Cam-seramik sistemleri ve kullanım alanları | 63 |
| Tablo 4.1. | Termal sprej işlemlerinin karşılaştırılması | 67 |
| Tablo 4.2. | En çok kullanılan arakaplama malzemeleri | 89 |
| Tablo 4.3. | Plazma sprej tekniği ile üretilen kaplamaların kullanım alanları | 92 |
| Tablo 5.1. | Kaplamada kullanılan bazalt tozlarının kimyasal bileşimi | 96 |
| Tablo 5.2. | Plazma sprej kaplama tekniği ile bazalt esaslı cam-seramik kaplama işleminde kullanılan AISI 1040 çeliğinin kimyasal bileşimi | 97 |
| Tablo 5.3. | Ara bağlayıcı ve bazalt esaslı toz malzemelerin kaplanmasında kullanılan proses parametreleri | 100 |
| Tablo 5.4. | n değerine bağlı olarak kristallenme mekanizmalarının değişimi | 106 |
| Tablo 5.5. | Aşınma hızı hesaplamalarında kullanılan değişkenler ve bağıntılar | 116 |
| Tablo 6.1. | XRD analizinde bulunan fazlar ve bu fazların ASTM kart numaraları | 134 |

| | | |
|------------|---|-----|
| Tablo 6.2. | Kristalizasyon ısıl işlem süresi ve sıcaklığına bağlı olarak bazalt esaslı cam-seramik kaplamalarda kristalizasyon yüzdesi | 137 |
| Tablo 6.3. | Plazma sprej kaplanmış bazalt camlarının DTA eğrilerinden elde edilen cam geçiş sıcaklığı ve ekzotermik pik sıcaklık değerleri | 139 |
| Tablo 6.4. | Plazma sprej kaplanmış bazalt camlarının n değerleri | 140 |
| Tablo 6.5. | Isıl işlem sıcaklık ve süresine bağlı olarak kaplamaların adhezyon ve kohezyon mukavemetleri | 143 |
| Tablo 6.6. | Plazma sprej yöntemiyle kaplanmış cam-seramik kaplamaların sertlik değerleri | 146 |
| Tablo 6.7. | Plazma sprej kaplama yöntemi ile üretilen bazalt esaslı cam-seramik kaplamaların ısıl işlem sıcaklık ve süresine bağlı olarak kırılma tokluğu değerlerinin değişimi | 149 |
| Tablo 6.8. | Cam-seramik kaplamaların aşınma deneyi sonuçları | 158 |

ÖZET

Anahtar Kelimeler: Bazalt, Plazma Sprey Kaplama, Cam-Seramik, Kinetik, Aşınma

Bu çalışmada, Konya yöresi bazaltı kullanılarak cam-seramik malzeme üretilmiş ve elde edilen kaplamaların yapısal ve mekanik özelliklerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. 53 ± 45 μm boyutunda bazalt tozlar plazma sprej kaplama tekniği ile kaplanarak ani soğuma etkisiyle camlaştırılmıştır. Üretilen kaplamalar kontrollü kristallenme ısıtma işlemiyle cam seramik kaplamalara dönüştürülmüştür. Elde edilen kaplamaların X ışınları difraksiyon analizi (XRD) ile amorf yapıda olduğu tespit edilmiştir. Kaplamalar, diferansiyel termal analiz (DTA) ölçümlerinden elde edilen sonuçlar yardımıyla, argon atmosferinde kristalizasyon ısıtma işlemine tabi tutularak cam-seramik elde edilmiştir.

DTA sonuçlarından faydalanılarak 800 °C, 900 °C ve 1000 °C sıcaklıklarda direkt ısıtma yöntemiyle kristalizasyon işlemleri yapılmış, sürenin kristallenmeye etkisini görmek amacıyla her bir sıcaklıkta 1-4 saat süre ile ısıtma işlemleri gerçekleştirilmiştir. Mikroyapı incelemelerinde kaplama-matris ara yüzeylerinde herhangi bir ayrılmanın olmadığı görülmüştür.

XRD analizleri sonucunda cam-seramik kaplamaların, Ojit, Fe-diopsit, Anortit ve Andezin fazlarından oluştuğu tespit edilmiştir. Kristallenme miktarının % 36-97 arasında değişmektedir.

Kinetik çalışmalardan kristallenme ve viskoz akış aktivasyon enerjileri 324 kJ mol^{-1} ve 364 kJ mol^{-1} olarak belirlenmiştir. Sertlik ve kırılma tokluğunun uygulanan ısıtma işlem sıcaklık ve süresine bağlı olarak, $1009 \text{ Hv}_{0.05} - 1295 \text{ Hv}_{0.05}$ ve $2.2 \text{ MPa.m}^{1/2} - 3.8 \text{ MPa.m}^{1/2}$ değerleri arasında değiştiği saptanmıştır. Aşınma deneylerinde uygulanan yük ve hızın artışına bağlı olarak aşınma hızının arttığı belirlenmiştir.

Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar, bazaltların plazma sprej kaplama yöntemiyle kaplanabileceğini ve ısıtma işlemiyle kristallendirilerek cam-seramik kaplamaların elde edilebileceğini göstermiştir.

THE INVESTIGATION OF USAGE OF GLASS-CERAMIC BASED POWDERS PRODUCED FROM DOMESTIC BASALTS IN PLASMA SPRAY COATINGS

SUMMARY

Key Words: Basalt, Plasma Spray Coating, Glass-Ceramics, Kinetic, Wear

In this study we aimed to determine structural and mechanical properties of basalt provided from Konya source, glass-ceramics were produced and coated on AISI 1040 steel substrate by plasma spray technique. Basalt powders with size of $-53 + 45 \mu\text{m}$ coated on steel substrate amorphous ceramic was manufactured by sudden cooling. The coatings obtained were transformed into glass ceramics by controlled heat treatment. The amorphous structure of coatings was verified by XRD analysis. Glass-ceramics using DTA analysis results by exposed to crystallization heat treatment in argon atmosphere were obtained.

Using DTA results crystallization treatments were performed at 800, 900 and 1000 °C by direct heating method and to see effect of heat treatment every heat treatment was performed for 1-4 hours.

Augite, ferrian-diopside, anorthite and andesine phases formed in coating were verified by XRD analysis. The degree of crystallinity of the glass-based basalt coating has changed between 36 % and 97 %.

Crystallization and viscous flow activation energies of the glass coating were determined as 324 kJ mol^{-1} and 364 kJ mol^{-1} . The hardness basalt-based glass-ceramic coatings were changing between $1009 \text{ HV}_{0.05}$ and $1295 \text{ HV}_{0.05}$. The fracture toughness of the coating layers ranged from $2.2 \text{ MPa m}^{1/2}$ to $3.8 \text{ MPa m}^{1/2}$. Wear tests of the coatings revealed that depending on increase in velocity and load the wear rate increased.

In the present study, results obtained from the studies showed that basalt was able to use for glass-ceramic coating by means of plasma spray coating treatment and controlled crystallization heat treatment.

BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ

Teknolojideki ilerleme yüzey işlemlerindeki gelişmeleri de beraberinde getirmiştir. Yüzey işlemleri, kaplama ve yüzey dönüşüm işlemleri olarak sınıflandırılabilir. Kaplama, metal yüzeyine bir element veya bileşiğin biriktirilmesi suretiyle koruyucu bir tabaka elde edilmesini ifade eder. Yüzey dönüşüm işlemlerinde ise yüzeyin iç yapısının ve bileşiminin değiştirilmesi söz konusudur [1]. Termal sprey yoluyla kaplama teknikleri, çeşitli endüstriyel alanlarda yaygın olarak kullanılan yöntemlerdendir [2]. Termal sprey kaplama tekniğinde toz veya tel halindeki kaplama malzemeleri, bir sprey tabancasında yanıcı, yakıcı ve taşıyıcı gazların eşliğinde püskürtülerek altlık üzerinde kaplama oluşturulur.

Bu grupta yer alan teknikler; alev, ark, plazma, detanasyon tabancası ve HVOF (yüksek hızlı oksijen asetilen) sprey sayılabilir [3]. Bu yöntemlerin içerisinde en fazla kullanılan ise plazma sprey yöntemidir. İşlem parametrelerinin esnek ve geniş bir spektrumdaki malzeme ve bileşenlerinin kullanımına izin vermesi bu yöntemi çok kullanılan bir yöntem durumuna getirmiştir [2].

Kaplama malzemesinin plazma gazı içerisinde geçirilerek ergimiş halde kaplanacak malzeme üzerine püskürtülmesi “plazma sprey kaplama tekniği” adını alır. Bu teknikte, kaplanacak toz bir gaz eşliğinde gönderilmektedir. Plazma sprey kaplama tekniğinde argon, hidrojen ve azot gibi gazlar kullanıldığından, kaplanacak malzemenin oksitlenmesi en az seviyede olmaktadır. Bu tekniğin en önemli avantajı yüksek plazma sıcaklığı sayesinde ergime sıcaklığı çok yüksek olan malzemelerin kaplamada kullanılmasına imkân vermesidir [4]. Kaplama sırasında oluşan yüksek sıcaklık yardımıyla kristalin oksitlerden camsı kaplamaların üretiminde de plazma sprey tekniği uygulanabilmektedir [5-7].

Genellikle endüstriyel plazma sprey kaplama uygulamalarında, altlık ile kaplama arasında iyi bir termal genleşme uyumu sağlanması amacı ile bağ tabaka kullanılır. Aksi takdirde, oluşacak büyük termal gerilmeler kaplamada çatlamalara ve üretim sırasında ayrılmalara neden olur [8].

Mineral toplulukları olan kayalar oluşumları sırasındaki doğal ortamı yansıtırlar. Kayalar, tek bir mineralden oluşabileceği gibi (mermer, kuvarsit), birden fazla mineralin bir araya gelmesinden de (bazalt, granit) oluşabilir. Bazaltlar; bazaltik lavlar, çatlaklar, yarıklar veya bir volkan bacası aracılığıyla yeryüzüne çıkarak yayılan magmatik kayalardır. Bazalt kayaları sert, yüksek çekme mukavemetli ve özellikle alkalilere karşı kimyasal direnci yüksektir. Bu özellikler ile betonlarda ve karayollarında dolgu malzemesi olarak kullanılmakla beraber, endüstride aşınmaya ve korozyona dirençli cam-seramik malzemelerin üretiminde, mineral yününde, ses ve ısı yalıtımında kullanılmaktadır. Bazalt cam-seramiklerin kimyasal dayanımı da oldukça yüksektir [9-11].

Çok bileşenli oksit sistemleri olan cam-seramik malzemeler, kristallenmeye uygun camların çekirdeklendiricilerle kontrollü olarak kristallendirilmesi ile üretilen çok kristalli malzemelerdir. Cam-seramik malzeme üretimindeki amaç, kullanılan çekirdeklendiriciler ile ısı işlem sıcaklık ve süresinin optimize edilerek, amorf olarak üretilen camın mikro yapısında ince taneli ve düzenli olarak dağılmış kristallerin elde edilmesidir. Bu malzemelerin üretilmesinde kullanılan başlangıç malzemesi (cam) geleneksel cam üretim teknikleri ile şekillendirilir. Cam içerisinde çökelen kristallerin boyutlarının küçük olması cam-seramik malzemelerin tokluk, darbe dayanımı, aşınma gibi mekanik özelliklerini iyileştiren en önemli etkidir.

Cam seramikler, kristallenmeye uygun camların çekirdeklenme ve kristal büyütme aşamalarından oluşan kontrollü kristalizasyonu ile üretilen malzemelerdir. Kristalizasyon cam içerisinde kristal fazların çekirdeklenme ve büyümelerini sağlayan uygun ve dikkatli bir ısı işlem programı ile sağlanır. Bu tür malzemelerin mikroyapıları sinterleme yolu ile üretilen seramiklerin mikroyapılarına benzer ve bundan dolayı cam-seramik malzemeler esas anlamda seramik malzeme sınıfına

girer. Bu tür malzemelere cam-seramik isminin verilmesi, mikroyapılarının cam malzemeden kristallendirme sonucu oluşmuş olmasından kaynaklanmaktadır. [12].

Kullanılacağı yerin hizmet şartlarına göre geliştirilen cam-seramikler çoğunlukla saf malzemelerin karıştırılması ile üretilmekle beraber doğal kayalardan (bazalt) ve metalurjik atıklardan da (curuf, uçucu kül) üretilmektedir [12-18].

Cam-seramikler; metallere göre daha yüksek aşınma ve korozyon dayanımına sahiptir. Ayrıca camlarla karşılaştırıldığında daha üstün tokluk ve darbe direncine sahip olduğu görülmektedir. Cam-seramik malzemeler sahip oldukları bu üstün özellikleri nedeniyle mutfak malzemesi ve yer döşemesi gibi günlük kullanımlarının yanında, füze başlığı biomalzeme, teleskop aynası ve koruyucu seramik kaplamalar gibi birçok ileri teknoloji alanlarında kullanılabilmektedir [12, 19, 20].

Yüksek mukavemeti ve iyi aşınma direnci endüstriyel uygulamalar için bazalt cam-seramiklerini ucuz ve potansiyel bir malzeme yapmaktadır. Bazalt cam-seramikleri boru, plaka ve dirsek şeklinde pnömatik ve hidrolik sistemlerde, siklon ve separatörlerde, kanallı ve zincir taşıyıcılarda, silolarda, mikserlerde, tanklarda ve küspe makinelerinde kullanılabilmektedir. Bazalt cam-seramikleri bugün özellikle toz veya çamur taşıma ünitelerinin çok olduğu demir-çelik, çimento, yakıt santralleri gibi tesislerde geniş uygulama alanı bulmaktadır [21,22].

Plazma sprej kaplamalarla ilgili birçok çalışma yapılmasına rağmen, bazalt kayaları gibi doğal hammaddelerin plazma sprej kaplamalarda uygulanabilirliğine yönelik henüz geniş kapsamlı bir araştırma yapılmamıştır. Doğal volkanik bazalt kayaları toz şekline getirildiği zaman plazma sprej kaplama tozu olarak kullanılabilmektedir. Camsı amorf fazda üretilebilecek bazalt kaplamalar uygun ısı ile işlemlerle kristallendirilip, cam-seramiğe dönüştürülebilmektedir [5, 23-25].

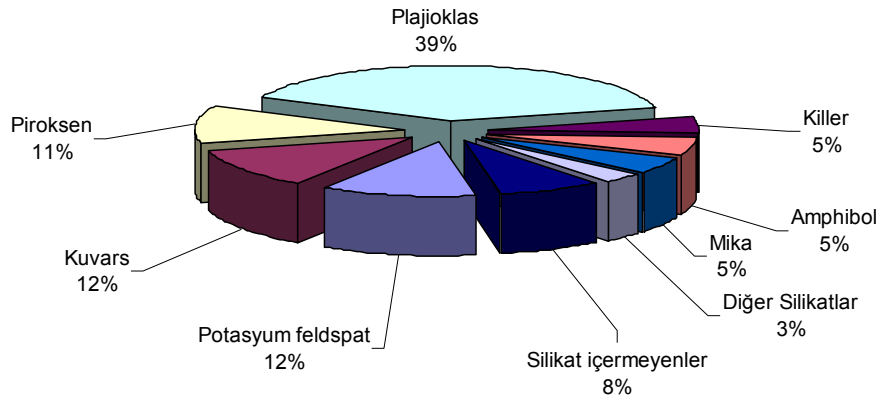
Bu çalışmada, ülkemizde oldukça yüksek miktarlarda bulunan doğal volkanik bazalt kayalarından plazma sprej kaplama tekniği ile çekirdeklendirici kullanmaksızın cam-seramik kaplamaların üretim koşullarının araştırılması ve özelliklerinin incelenmesi hedeflenmiştir. Buradan elde edilecek sonuçlar bazalt kayalarının

plazma sprej kaplama tozu olarak kullanılmasında ve bazalt esaslı cam-seramik kaplamaların geliştirilmesinde etkili olacaktır.

BÖLÜM 2. VOLKANİK KAYAÇLAR

2.1. Giriş

Oluşumları sırasındaki doğal ortamı yansıtan bir belge niteliğinde olan kayaçlar mineral topluluklarıdır. Kayaçlar tek bir mineralden oluşabileceği gibi (mermer, kuvarsit), birden fazla mineralin bir araya gelmesiyle de oluşabilir (granit, bazalt). Yeryüzünde en çok görülen mineraller bulunuş yüzdelerine göre Şekil 2.1 de verilmiştir [25].



Şekil 2.1. Yeryüzünde en çok bulunan mineraller [26]

Yerkabuğunun jeolojik gelişiminin izleri bu kayaçlar üzerinde işlenmiştir ve dolayısıyla, yeryüzü tarihinin doğal belgeleri sayılmaktadır [25].

2.2. Kayaçlar

Yeryüzünü meydana getiren kayaçlar çeşitli minerallerin karışımlarından oluşmaktadır. Kayaçlar oluşumlarına göre üç grupta incelenebilirler. Bunlar; metamorfik kayaçlar, tortul kayaçlar ve volkanik kayaçlardır.

Metamorfik kayaçlar, çok yüksek basınç altında ilk şekillerini kaybedip başka bir şekle giren kayaçlardır. Adını yunanca “metamorphosis” değişimden almaktadır. Bu tür kayaçlar derli toplu ve mineralleri kristalleşmiş kayaçlardır. Örneğin, kireç taşları değişime uğrayarak mermer haline gelmektedir [27].

Tortul kayaçlar, su altında biriken maddelerin katılaşmasından meydana gelmektedir. Örneğin, kumtaşları nehirler yoluyla sürüklenen daha eski dağ ve kayaların parçalarının sıkışmasından meydana gelmektedir [28].

Volkanik kayaçlar, erimiş magmanın soğumasıyla meydana gelmiş kayaçlardır. Bu kayaçlara “ignesiuous” kayaçlar da denmektedir [27].

Yeraltında ve yeryüzünde ergiyik haldeki magmanın sonradan soğuyarak katılaşması sonucunda oluşan bütün kayaçlar, volkanik kayaçlar ailesine girmektedir. Şekil 2.2.’de volkanik kayaçların en yoğun bulunduğu yerler dünya haritası üzerinde gösterilmektedir [26].



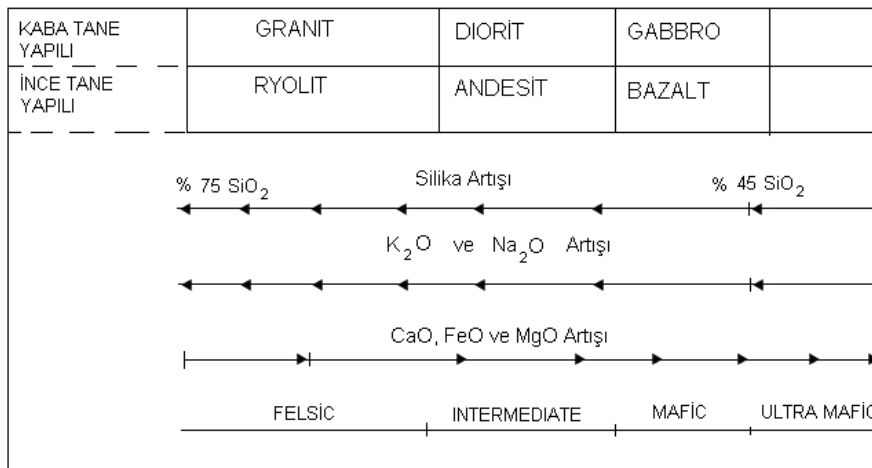
Şekil 2.2. Volkanik kayaçların dünya haritası üzerinde gösterimi [26]

Yerkabuğu altında erimiş halde bulunan magma yeryüzündeki çatlaklardan dışarı çıkarak volkanları oluşturmaktadır. Bu volkanik faaliyetler sonucunda iki tür kayaç oluşumuna rastlanmaktadır. Bunlardan ilki, dış püskürük (extrusive) adı verilen yanardağ püskürmesiyle yeryüzüne çıktıktan sonra soğuyup, katılarak volkanik kayaçları oluştururlar. Bu tür volkanik kayaçların içerisinde camsı görünümde olan obsidyen, pomza taşı ve bazalt bulunmaktadır. Bu kayaçlar, çok hızlı bir şekilde soğumaya maruz kaldıklarından sert ve ince taneli bir yapıya sahiptirler. İkinci grup ise iç püskürük (intrusive) kayaçlar ismi verilmektedir. Yerkabuğunun altında magmanın yavaş soğumasıyla meydana gelen bu kayaçlara plutonik kayaçlar adı verilmektedir. En önemli temsilcisi ise granittir. Şekil 2.3'de hızlı soğumuş ince taneli volkanik kayaçlar ve yavaş soğumuş plutonik kayaçlar görülmektedir [26, 28].



Şekil 2.3. Hızlı soğumuş volkanik kayaçlar ve yavaş soğumuş plutonik kayaçlar [26]

Ayrıca, magmanın hızlı soğuması ile oluşan volkanik kayaçlar bileşimlerinde bulunan SiO_2 , CaO , MgO , Fe-Oksitler, Na_2O , K_2O gibi oksitlerin miktarına göre de isimlendirilmektedir. Bu durum Şekil 2.4’de ifade edilmiştir.



Şekil 2.4. SiO_2 ve diğer oksitlerin miktarına bağlı olarak volkanik kayaçların adlandırılması [26]

Volkanik kayaçların bir kısmı yanardağlardan püsküren erimiş maddenin yeryüzüne çıkar çıkamaz soğuyup katılaşmasından meydana gelmektedir. Bunlara yanardağ taşı

adı da verilmektedir. En önemlisi, gri ya da siyah renkte olan ince taneli sert bazalt kayalardır.

Volkanik kayalardın diğer bir çeşidi de yanardağ lavlarının henüz kristalleşmeye vakit bulamadan soğumaya yüz tutmasından meydana gelen obsidyen adındaki koyu parlak bir taştır (Şekil 2.5, (a)). Pomza da yanardağlardan fışkırın ve içinde gaz kabarcıkları bulunan lavlardır (Şekil 2.5, (b)) [26, 28].



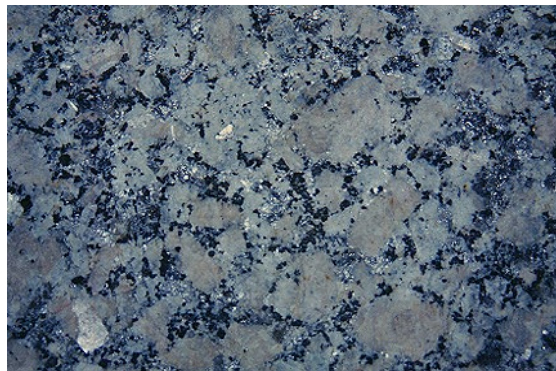
(a)



(b)

Şekil 2.5. (a) Obsidyen, (b) Pomza [26]

Magmanın yavaş soğumasından meydana gelen plutonik kayalardın kristalleri iridir ve kaba tane yapısına sahiptir. En çok bilinen plutonik kayacđ olan granit iri dokuludur ve kuvars, feldspat ve mika gibi minerallerden meydana gelir (Şekil 2.6) [26, 28].



Şekil 2.6. Granit [29]

Gabbro adı verilen diğerk bir plutonik kayaçta feldspat veya mika bulunduğu halde kuvars bulunmamaktadır. Genel olarak koyu gri ya da siyah renkte ve sağlam bir yapıya sahip olan gabbro; piroksen ve kalsiyumca zengin plajioklas içermektedir. Ayrıca gabbroya, bazaltın kaba taneli hali de denilmektedir (Şekil 2.7).



Şekil 2.7. Gabbro [26]

Volkanik ve plutonik kayaç grupları arasında silika içeriklerine göre ortada yer alan “Diorit” ve “Andesit” isimindeki kayaçların kristalleri genel olarak plutonik kayaçlardan küçük, fakat volkanik kayaçlardan büyüktür. Diorit bazalta benzese de, bazalta göre daha kaba tanelidir (Şekil 2.8) [26, 28].



Şekil 2.8. Diorit kayaç [26]

2.3. Bazalt

Şekil 2.9'da görülen bazalt yaklaşık olarak 3 gr/cm^3 yoğunluğa sahiptir ve plajyoklas, piroksen ve olivin kristalin fazları içeren bir volkanik kayadır [30].



Şekil 2.9. Bazalt [31, 32]

Bazalt terimi önce plinny [28] tarafından kullanılmış olup Etiyopya dilinde siyah kelimesinden türetilmiştir. Petrografik terim olarak ilk kullanımı ise Angricola [28] tarafından Sakson kayaçlarını ifade etmek için kullanılmıştır. R. A Daly tarafından 1925 yılında yapılan analizde bazalt bileşimi Tablo 1.1'de verilmiştir [28].

Bazalt yüksek basma mukavemeti, alkalilere karşı yüksek direnci, yüksek termal yalıtkanlığı, kanserojen yada diğer sağlık sakıncaları içermemesi, inert olması sayesinde dış etkenlerden etkilenmemesi, asit gibi korozyif kimyasallara karşı yüksek

direnci, iyi yorulma dayanımı ve elektro-manyetik direnci sayesinde pek çok alanda kullanılmaktadır.

Tablo 2.1. Kimyasal analizi yapılan ilk bazalt bileşimi [28]

| Bileşik | Yüzde Ağırlıkça Miktarı (%) |
|--------------------------------|-----------------------------------|
| SiO ₂ | 49,3 |
| Al ₂ O ₃ | 14,1 |
| Fe ₂ O ₃ | 3,4 |
| FeO | 9,9 |
| MgO | 6,4 |
| CaO | 9,7 |
| Na ₂ O | 1 |
| TiO ₂ | 2,6 |
| MnO | 0,2 |
| P ₂ O ₅ | 0,5 |
| Toplam | 100 |

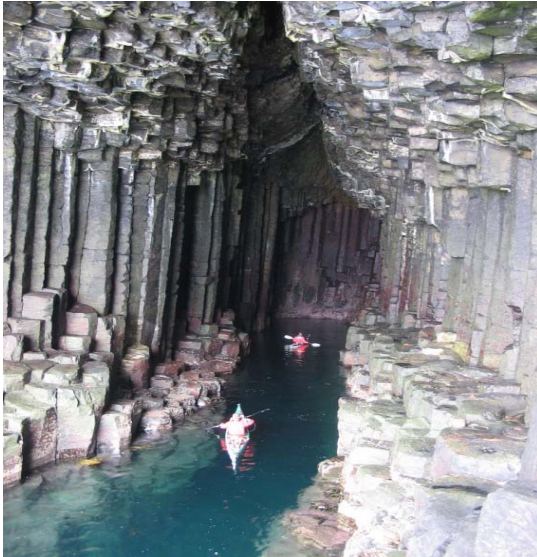
Bazaltın çok dayanıklı malzeme olması, geçmişten günümüze kadar gelen pek çok eserle karşımıza çıkmasına neden olmuştur. Bunların başında dünyaca ünlü Mikerinos piramiti, yapımı 1000 yıl süren Nan madol kenti, antik yazıların çözülmesinde şifre çözücü olarak kabul edilen Rosetta taşı olmak üzere bu ünlü eserlerin hepsinin ortak noktası bazalt taşından üretilmiştir [33-37]. Ayrıca, Ağrı dağının ilk 4000 metresi de bazalttan oluşmaktadır [38, 39].

Dünyadaki en ünlü bazalt kütlelerinin başında Kuzey İrlanda kıyılarında ve Batı İskoçya açıklarında bulunan Staffa adasında Fingel mağaralarında bulunan Devler Kaldırımı'dır. (Şekil 2.10) [40, 41].

Bazaltlar başlıca toleyitik, alkali ve olivin olmak üzere 3 gruba ayrılmaktadır (Tablo 2.2) [10, 30, 39].

Tablo 2.2. Bazalt çeşitleri ve kimyasal bileşimleri (% Ağırlıkça) [10, 30, 39]

| Bileşim | Toleit | Olivin Bazaltı | Alkali Bazalt |
|--------------------------------|----------------------|------------------|-----------------|
| Oksit | Westfield (A.B.D) | Kilauea (Hawaii) | Uganda (Afrika) |
| SiO ₂ | 51,6 | 51,36 | 44,45 |
| Al ₂ O ₃ | 14,1 | 13,33 | 11,74 |
| TiO ₂ | 1 | 2,76 | 2,58 |
| Fe ₂ O ₃ | 4,4 | 3,14 | 2,06 |
| FeO | 8,4 | 8,34 | 8,95 |
| MnO | 0,2 | 0,23 | 0,16 |
| MgO | 6,4 | 6,41 | 13,32 |
| CaO | 9,3 | 11,53 | 10,24 |
| Na ₂ O | 3,2 | 2,19 | 2,54 |
| K ₂ O | 1,2 | 0,43 | 2,92 |
| P ₂ O ₅ | 0,2 | 0,26 | 0,62 |



Şekil 2.10. Staffa adasında bulunan devler kaldırımı [40, 41]

Yine, dünyadaki en ünlü bazalt kütlelerinden biri ülkemizde yer alan Boyabat bazalt kütleleridir.

Boyabat bazaltı, Türkiye'de hatta dünyada ender olarak görülebilecek volkanik yapıları içermesi nedeniyle ülkemiz açısından oldukça önem taşımaktadır. Yer yer 15 metreyi aşan dikine gelişmiş sütunsal çatlakların aşınarak yüzey vermesi bu doğa harikasının ortaya çıkmasını sağlamıştır (Şekil 2.11). Lavın soğumasıyla birlikte, akma yönüne dik olarak gelişen ve genelde beşgen veya altıgen gibi çokgen geometrik şekillerde sütunlardan meydana gelmektedir. Çokgen eksenlerinin uzunluğu 50 cm ye kadar erişebilmektedir [42].



Şekil 2.11. Boyabat bazaltlarından görünüş [43-46]

Ülkemiz, Boyabat yöresi dışında da bazalt kaynakları açısından oldukça zengin olup Tablo 2.3’de ülkemizde bulunan başlıca bazalt kaynakları ve bu kaynaklara ait kimyasal bileşimler gösterilmiştir [10].

Tablo 2.3. Türkiye’de bulunan başlıca bazalt kaynakları ve bileşimleri (% Ağırlıkça) [10]

| Oksit | Manisa Yöresi (Kula) | Konya Yöresi (Acıgöl) | Erciyes Dağı (Akdere) | Doğu Anadolu (Nemrut Kayaçları) |
|--------------------------------|-------------------------|--------------------------|--------------------------|------------------------------------|
| SiO ₂ | 47,5-48,24 | 50,13 | 47,5 | 46,55 |
| Al ₂ O ₃ | 18,52-20,95 | 17,6 | 18,04 | 13,23 |
| Fe ₂ O ₃ | 3,29-4,75 | 2,49 | 3,13 | 1,9 |
| FeO | 5,2-6,32 | 5 | 6,41 | 7,14 |
| CaO | 7,56-8,37 | 11,26 | 10,35 | 18,9 |
| MgO | 4,36-5,54 | 7,09 | 7,18 | 7,88 |
| Na ₂ O | 5,08-7,66 | 4,04 | 3,5 | 2,96 |
| K ₂ O | 0,69-2,31 | 0,91 | 0,49 | 1,26 |
| P ₂ O ₅ | 0,13-0,97 | 0,18 | 0,22 | 0,22 |
| H ₂ O | 0,02-0,46 | 0,16 | - | 0,36 |
| TiO ₂ | - | - | 1,36 | 2,29 |
| MnO | - | - | 0,14 | 0,18 |

BÖLÜM 3. CAM VE CAM-SERAMİKLER

3.1. Giriş

Cam ve cam-seramikler, seramik malzemeler grubunda yer almaktadır. Başlıca uygulamaları arasında pencere camı, mutfak malzemeleri, mercekler ve fiberglas olan camlar, amorf yapıda olup ana bileşeni SiO_2 'dır. Tipik soda kireç camı % 70 SiO_2 olmak üzere geriye kalan kısmı Na_2O (soda) ve CaO (kireç) olmaktadır.

Pek çok inorganik camlar yüksek sıcaklıklarda ısıl işlemlere tabii tutularak kristalin hale dönüştürülebilmektedir. Gerçekleştirilen bu prosese “kristalizasyon” , bu proses sonucunda elde edilen ince taneli kristal yapıya da cam-seramik adı verilmektedir [47]. Amorf yapıdan cam-seramik hale dönüşüm TiO_2 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 oksitler veya Au, Pt gibi kıymetli metaller çekirdeklendiriciler kullanılarak sağlanmaktadır [48-50]. Çok iyi derecede biyo-uyumluluğa sahip olan bu malzemeler özellikle dental uygulamalarda ve diğer implantlarda da kullanılabilir [51].

3.2. Cam

Camlar, en genel anlamada aşırı soğumuş sıvı olarak adlandırılır. Böyle tanımlanmasındaki en büyük etken kristal yapıya sahip olmamalarıdır [52]. Camların geçirmiş olduğu evrimle birlikte yeni tanımlar da ortaya çıkmıştır. Bunlar, “kristallenme olmaksızın bir sıvının katılaşmasıyla elde edilen malzemeler”, “kristal olmayan katılar” veya “kimyasal bileşimine bakılmadan bir sıvının aşırı soğutulmasıyla elde edilen tüm katılar” gibi tanımlarla birlikte ASTM (American Society For Testing Material) tarafından cam, “kristallenme olmaksızın rijit koşullara soğutulmuş inorganik ergime ürünü” olarak resmen tanımlanmıştır [53, 54].

3.2.1. Camın tarihçesi

İnsanın cam yapmayı ne zaman keşfettiği tam olarak bilinmemektedir. Ancak insanoğlunun, bugünkü anlamda olmasa da, camı kendi yararına kullanması, camın keşfinden çok daha eskilere dayanmaktadır. İlk kullanılan camlar, doğanın kendisi tarafından oluşturulmuş camlardır. Camsı yapıda bir volkanik kayaç olan obsidyen'i avcı topluluklar balta, bıçak, ok ucu ve benzeri aletleri yapmak için kullanmışlardır. Bugün bunların kalıntılarına arkeolojik kazılarda dünyanın birçok yerinde rastlanmaktadır.

İlk camın yapılmış olabileceği yerler arasında Anadolu, Mezopotamya, Mısır ve İran'ın adları geçmektedir. M ve G Payton 1976'da camın M.Ö 3000 yıllarında Anadolu'da yapılmış olabileceğini belirtmektedir. Camın ilk keşfedildiği yer neresi olursa olsun, en eski cam kalıntıları daha çok Mısır'da bulunmuştur ve bunlardan en eskilerinin yaklaşık 4000 yıl önce yapıldığı tahmin edilmektedir. İlk camın gelişmesinin seramiğin gelişmesi ile yakından ilişkili olabileceğini düşünebiliriz. İlk seramik sırlarının bundan 12000 yıl önce Mısır'da, ilk sırlı seramiğin de yine M.Ö. 4000 yıllarında Mısır'da üretildiği sanılmaktadır.

İnsan tarafından yapılan ilk camlar dekoratif amaçlarla kullanılmıştır. Mısır'da boncuk yapımı yaygındı, bilhassa turkuaz mavisi boncuklar popülerdi. Mısırın en gelişmiş döneminden 18. firavunlar döneminden (M.Ö. 1570- 1370) günümüze çarpıcı güzellikte cam eserler kalmıştır [55]. Şekil 3.1'de M. Ö 1 ila 2. Yüzyılda yapıldığı sanılan antik bir cam kase görülmektedir [56]. Mısırdan sonra cam, Roma imparatorluğu döneminde Avrupa'ya da yayılmış ve cam üretimi artmıştır. Cam işçiliğinin gelişmesinde M.Ö. 1. yüzyılda camın üfleme çubuğu ile şekillendirilmesinin keşfi önemli bir rol oynamıştır.



Şekil 3.1. M. Ö 1 ila 2. Yüzyılda yapıldığı sanılan antik bir cam kase [56]

İlk düz cam Roma döneminde üretilmiştir. Roma imparatorluğunun parçalanması, Avrupa'da cam ustalarını birbirinden koparmış, bu da yerel yeni teknolojilerin gelişmesiyle sonuçlanmıştır. Alkali kaynağı olarak kullanılan deniz bitkilerinin külleri yerine orta Avrupa'da daha çok potasyum içeren odun külleri kullanılmaya başlanmıştır. Doğuda 10. yüzyıla kadar İskenderiye camcılığın merkezi olmuştur. Bunu 15. yüzyıla kadar Şam sürdürmüştür. 1402'de Timur şehri alıp yaktıktan sonra, bütün cam ustalarını Semerkant'a götürmüştür. Ayrıca İslamiyet'ten sonra camcılık İranda da gelişmiştir. Avrupa'da ise, Bilhassa 11.yüzyıldan sonra Venedik camcılığın merkezi olmuştur. Bunda 1202 yılında İstanbul'un haçlılar tarafından işgali üzerine buradaki ustaların Venedik'e gitmiş olmasının rolü olabileceği belirtilmektedir.



Şekil 3.2. El yapımı Venedik camları [57]

1292 yılında yangın tehlikesine karşı Venedik camcılarını Murano adasına taşınmıştır. Murano camcılığı günümüzde de ünlüdür [55]. Şekil 3.2’de el yapımı Venedik camları görülmektedir [57]. 16. yüzyıldan sonra Venedik camcılığı bütün Avrupa’ya yayılmış ve orta ve kuzey Avrupa’nın Antwerp, Köln, Bohemia ve Londra gibi şehirleri önemli camcılık merkezleri haline gelmişlerdir. Örneğin 1618 yılında İngiltere’de cam üretiminde 4000 kişi çalışıyordu. Camcılığın Avrupa’ya yayılması cam teknolojisini geliştirmiş, bileşim ve dekor tekniği yönünden önemli gelişmeler gerçekleştirilmiştir. 1675 yılında İngiltere’de George Ravenscroft, potasyumlu cama kurşun oksit ilavesi ile meşhur İngiliz kristalini geliştirmiştir. 1680 yılında Bohemia’da ergitici olarak potas içeren geleneksel camlara kalker flaksların ilavesiyle dekora uygun şeffaf bir cam elde edilmiş ve bu, bütün orta Avrupa’ya yayılmıştır. İngiltere’deki cam üretim tesislerinde yüksek kalite kurşunlu kristal camından sofrta takımları üretilmiştir. İsveç, artistik cam kristal mamulleri ile ünlüdür. Sanayi çağının başlaması ile cam üretim teknolojisini gelişimi de büyük oranda hızlanmıştır. 18. yüzyılın sonlarında, Avrupa’da karbonize maden suyu üretiminin artmasına bağlı olarak şişe talebi artmış ve ağaç kalıpların kullanılması ile şişe üretimi yaygınlaşmıştır. 1825 yılında cam presi geliştirilmiştir

Türkler camı, Anadolu Selçukluları zamanından itibaren kullanmaya başlamışlardır. Fakat Türklerdeki cam sanayii, 16. yüzyıldan itibaren büyük gelişim kazanmıştır. Modern anlayışta ilk cam fabrikası ancak Cumhuriyetin ilânından sonra 17 Şubat 1934’ te kurulmuştur. İstanbul’da Paşabahçe’de kurulan Şişe ve Cam Fabrikası kaydettiği önemli gelişmelerle şişe ve züccaciye eşyası süs eşyası yapımında önemli ilerlemeler sağlamış ve Türkiye’nin cam ihtiyacının Çayırova’da kurulan yeni fabrika ile birlikte büyük ölçüde karşılar bir duruma gelmiştir [55, 58-60].

Cam malzemesi, teknolojiye hızlı ilerlemeler sonucunda, bilimsel çalışmaların katkısıyla cam teknolojisi de olağan üstü gelişmiş ve 20. yüzyılda çok yaygın kullanılan bir malzemeye dönüşmesine neden olmuştur.

3.2.2. Camların tanımı

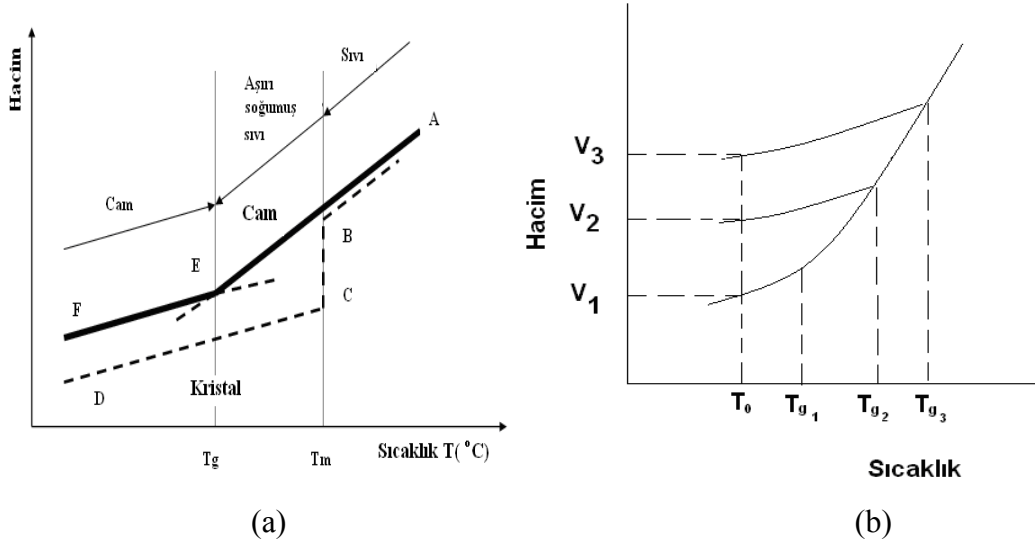
Camlar, seramik ailesinde önemli bir grup oluşturmakta olup, genel olarak oksit, oksit olmayan ve metalik camlar olmak üzere üç gruba ayrılır. Pek çok farklı kimyasal sistemde cam oluşturmak mümkündür. Bu sistemlerin içinde en ekonomik grup ise oksit camlardır.

Son zamanlarda bilimsel tekniklerdeki sürekli gelişmeler ile camların sadece ergitme soğutma yöntemi ile üretilmediği; sol-jel, reaktif püskürtme, buhar biriktirme gibi metotlarla da camların elde edilebileceği görülmüştür [10, 19, 53]. Bu yöntemlerde üretilen camlar, eritime soğuma yöntemi ile elde edilen camlarla aynı kimyasal bileşime ve genellikle aynı özelliklere sahiptir [53].

Camlar organik veya inorganik esaslı olabilir. Hatta metalik esaslı camlar da vardır. Organik camlara örnek olarak bazı polimerler gösterilebilir: Polietilen ve polistren gibi polimerik organik bileşikler, etilen glikol ve gliserol gibi bazı basit organik bileşikler organik cam yapabilirler. İnorganik camlar, oksitleri (Al_2O_3 , SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , Zr_2O_5 , SbO_3 , V_2O_5 , GeO_2), sülfürleri (As_2S_3 , Sb_2S_3), halojenürleri (BeF_2 , AlF_3 , $ZnCl_2$), nitratları (KNO_3 , $Ca(NO_3)_2$), sülfatları ($KHSO_4$), karbonatları (K_2CO_3 , $CaCO_3$, $MgCO_3$) ve bazı metalik alaşımları (Ni-Cr, Fe-Ni, Pb-Si) içerebilmektedir. Buradan anlaşılacağı gibi, camlar geniş bir malzeme grubunu oluştururlar. Günlük yaşantıda kullanılan cam eşyalar, teknolojiye kullanılan cam malzemeler (teknik camlar, cam fiberler) oksit esaslı camlar olup, bunlarda mükemmel bir cam yapıcı olan SiO_2 daima ana bileşendir. Silikanın camlaşma özelliği çok iyi olduğundan cam üretiminde oldukça önemli bir yeri vardır. Bu nedenle oksit esaslı camlar genellikle silikat camlar olarak bilinirler. Camların çok geniş bir malzeme grubu oluşturduğu bu örneklerden rahatça anlaşılabilir. Bardak, tabak, şişe, pencere camı, ampul gibi cam eşyalar, teknik camlar, cam elyaflar gibi teknolojik cam malzemeler oksit esaslı cam olup hepsinde ana bileşen daima mükemmel cam yapıcı bileşik olan silikadır [61-65].

Ergitme-soğutma yöntemi ile cam üretiminde cam oluşumu genellikle erimiş sıvıdan katılaştırma ile gerçekleştirilmektedir. Cam yapısı sıcaklığa bağlıdır. Camları

kristalin malzemelerden ayıran bir diğer önemli nokta da kesin bir ergime noktası göstermemesi olup, camlaşma özelliği taşıyan bir malzemenin kristalin, amorf ve sıvı durumlardaki hacim-sıcaklık diyagramı Şekil 3.3'te verilmiştir [19].



Şekil 3.3. (a) Camlaşma özelliği gösteren bir malzemenin hacim sıcaklık ilişkisi, (b) Camlaşma özelliği gösteren malzemelerde soğuma hızı ile cam geçiş sıcaklığının değişimi [19].

Camlaşabilen bir malzeme A noktasından itibaren soğutulduğunda B noktasına kadar sıvı halde olup sıcaklık azaldıkça hacmi de düşmektedir. Hacimdeki bu düşüş C noktasına kadar devam eder. Bu sıcaklık T_m , yani katılaşmanın başladığı sıcaklıktır. Eğer ortamda kristallenmeyi sağlayacak çekirdekler ve yeterli zaman varsa B–C noktaları arasında kristallenme aşaması gerçekleşip malzeme kristal hale dönüşür. Sıcaklığın düşmeye devam etmesiyle de D noktasına kadar hacim düşmesi gerçekleşir. Ancak sıvı yüksek sıcaklıktan kristallenme olmaksızın soğutulduğunda camlaşabilen malzeme bu defa A–E ve E–F doğrultusunu takip eder. Hem ısı büzülme, hem kısmen serbest hareketli atomların daha sık dizilme eğilimi nedeniyle, sıcaklık düştükçe hacim azalır. T_g sıcaklığına geldiği zaman katılaşma biter. Bu şekilde yüksek soğutma hızıyla malzeme soğutulduğunda kristallenmeye zaman bulamayacağından, atomlar düzensiz olarak oluşturdukları cam yapısını koruyarak, serbest hareket kabiliyetlerini kaybederler. Ayrıca bu durumda, viskozite değerleri de çok yüksek değerlere ulaşacağından (10^{12} - 10^{13} poise) malzeme katı gibi bir davranış gösterir. A – E ve E – F doğrultularının eğimleri oldukça farklıdır. Buradaki E noktası T_g yani cam geçiş sıcaklığı veya dönüşüm sıcaklığı olarak adlandırılır. T_m

ve T_g sıcaklıkları arasındaki cisme aşırı soğumuş sıvı adı verilir. Şekil 3.3. (b)'deki gibi sıvının yüksek sıcaklıktan kristallenme olmaksızın soğuma hızı arttırılırsa cam geçiş sıcaklığı artacaktır. Camın T_0 sıcaklığındaki özgül hacmi üç farklı soğuma hızına bağlı olarak V_1 , V_2 , veya V_3 olacaktır [19, 66].

3.2.3. Cam malzemelerin üretimi

Cam malzeme üretimi dört aşamadan meydana gelir. Bunlar sırasıyla;

1. Hammaddelerin hazırlanması
2. Ergitme
3. Şekillendirme
4. Tavlama, işlemlerini içermektedir.

3.2.3.1 Hammaddelerin hazırlanması

Camın üretimi öncelikle, içinde bulunması gereken oksitleri sağlayacak hammaddelerin uygun miktarda tartımı ve birbiri ile karışımı ile başlamaktadır. Bu kademeye “harman hazırlama” kademesi adı verilir. Cam üretiminde kullanılan başlıca hammaddeler; kuvars, kalker, dolomit, soda, borik asit, feldspat ve cam kırığıdır. Bunların dışında yardımcı hammaddeler de kullanılabilir. Örnek verilecek olursa, üretilecek camlara istenilen renklerin kazandırılabilmesi için çeşitli renklendirici oksitler ilave edilmektedir. Örneğin camlara; bakır yeşilimsi mavi; nikel, mavi-kahverengi; krom, yeşil; altın, kırmızı renk kazandırmaktadır.

Ticari bir cam harmanında 7–12 arasında değişik hammadde kullanılabilir. Bu hammaddelerden miktarca fazla olan kum, soda, kalker, dolomit, feldspat, boraks gibi maddelere ana hammaddeler, diğerleri ise daha az miktarlarda kullanıldıklarından yardımcı hammaddeler olarak adlandırılmaktadır. Bunlar sağladıkları fonksiyona göre;

- a) Afinasyon maddeleri: As_2O_3 , $NaNO_3$, Na_2SO_4 , $CaSO_4$, $NaCl$, CaF_2
- b) Renksizleştiriciler: $ZnSeO_3$, CoO , CeO_2

- c) Renklendiriciler: Fe, Co, Ni, Mn, Cu, Cr, V, gibi maddelerin oksitleri veya tuzları
- d) Oksidan maddeler: NaNO_3 , çeşitli sülfatlar, As_2O_3
- e) Redükleyici maddeler: Karbon, sülfür ve kükürt

Yardımcı hammaddeler az miktarlarda kullanılmalarına rağmen yüksek miktarda etkileri olmaktadır. Bu yüzden hatalı miktarlarda kullanılmaları camlarda ciddi sorunlara neden olmaktadır. Ana ve yardımcı hammaddelerin dışında diğer bir önemli girdi malzemesi de cam kırıklarıdır. Cam kırığı enerji sarfiyatını azaltmasına rağmen, kimyasal veya fiziksel özelliklerinden kaynaklanacak bazı sorunlar çıkarabilmektedir. Cam kırıklarının kimyasal kompozisyonu, tane iriliği ve temizliği kullanılabilirliğinin önemli şartlarıdır. Çok ince veya kalın cam kırıkları ergime sırasında problemler çıkardığından tane aralığı 2 – 2,5 cm civarında olmalıdır [58, 67, 68].

Camın bileşimine girecek ana hammaddelerin her şeyden önce yabancı maddelerden arındırılıp iyi şekilde öğütülmeleri gerekir. Öğütülecek cam türüne göre belirli miktarlarda (cam bileşimine giren oranlarda) alınıp, karıştırıldıktan sonra eritmek üzere fırına sevk edilir. Ana hammaddelerin hazırlanması aşaması ve buna bağlı alt işlemler yönünden cam üreten tesis farklılıklar gösterebilmektedir. Tesisin tek tip ya da birden fazla cam türü üretmesi halinde, bu farklılıkların görünmesi kaçınılmaz olacaktır.

Tek tip cam üreten tesislerde öğütülmüş ana maddeler silolarda depolanır. Siloların alt taraflarındaki kapakları açılmak suretiyle istenilen miktarlarda malzeme terazili bir arabaya alınır. Tek tip cam üreten tesislerde silo sayısı çeşit yönünden daha azdır. Değişik türlerde cam üreten tesislerde ana madde sayısı artacağından, silo sayısı da buna bağlı olarak daha fazla olması gerekecektir [59, 62, 67, 68].

3.2.3.2. Ergitme

Cam malzeme üretiminin ikinci aşaması ergitme işlemidir. Yüzyıllar boyunca ısıtıldığı zaman camlaşabilen malzemelerin ergitilmesi, odun ile ısıtılan fırınlarda yapılmıştır. Günümüzde ergitme işlemi, kapasitesi maksimum 2 ton olan

krozelerden, kapasitesi 1000 ton dolayındaki havuz fırınlara kadar değişebilen farklı yöntem ve imkânlarla yapılmaktadır. Fırınlarda kullanılan ateşe dayanıklı malzemeler silika, alümina, zirkon gibi yüksek nitelikli refrakterler olmaktadır. Camın ergitilmesinde kullanılacak fırınlar seçilirken, işletmenin cam üretim şekli göz önüne alınmaktadır. Örneğin tek tür cam üretimi yapan bir işletmede (pencere camı) ürün miktarı önem kazanacağından kapasitesi ve debisi yüksek bir fırına ihtiyaç duyulacaktır. Değişik türlerde cam üretilecek bir işletmede ise, cam türleri önem kazanacağından ve her türlü camın da bileşimi farklı olabileceğinden çok sayıda krozeye ihtiyaç duyulacaktır. İşte bu nedenle cam fabrikalarında Havuz fırın ve Potalı fırın (kroze) olmak üzere iki tür fırın karşımıza çıkacaktır [58, 59, 62, 67].

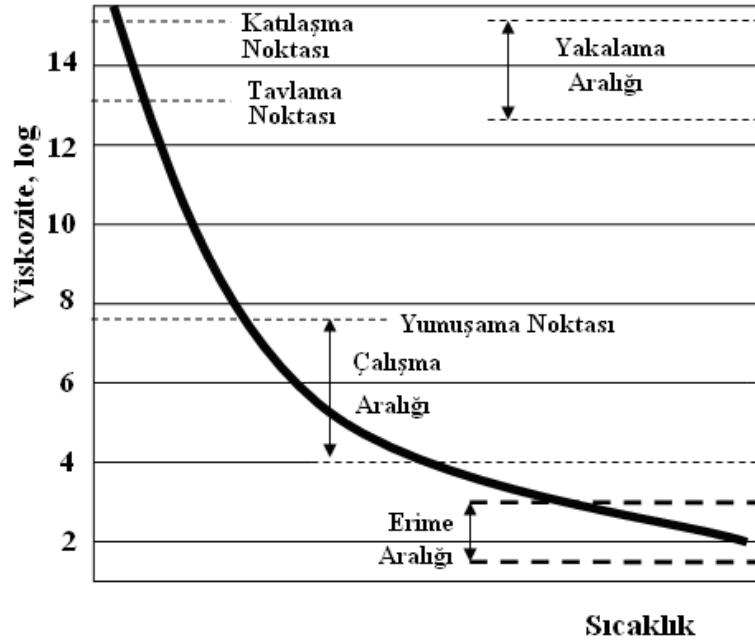
Ergimiş cam hamurunun biçimlendirme açısından en önemli özelliği viskozite'sidir. Camın ergimiş halinden camın katı haline kadar viskozitesi değişiklikler gösterir. Başka bir deyişle cam hamuru değişik sıcaklıklarda değişik viskoziteye sahip olduğundan camın biçimlendirilmesi ile ilgili olarak değişik sıcaklık derecelerinin hangi viskoziteye ya da değişik viskozite değerlerinin hangi sıcaklık derecelerine karşılık geldiğinin bilinmesi zorunludur [69].

Viskozite; akışkanların akmaya karşı gösterdikleri dirençtir. Aynı koşullar altında viskozitesi düşük olan sıvılar, viskozitesi yüksek olan sıvılara göre daha hızlı akarlar. Viskozitenin tesri ise "akıcılık" olarak adlandırılmaktadır. Viskozite; η ile akıcılık ise; δ ile gösterildiğinde aralarında ilişki,

$$\eta=1/ \delta \quad (3.1)$$

formülü ile verilmektedir.

Viskozitenin birimi, g/cm.s ya da Poise'dir [69]. Camın viskozitesi, ergime sıcaklığında 10^2 poise, tavlama sıcaklığında 10^{14} poise ve cam soğutulduğunda ise 10^{20} poise civarlarındadır. Şekil 3.4'te sıcaklığın fonksiyonu olarak camın viskozitesini logaritmik olarak veren eğri görülmektedir.



Şekil 3.4. Sıcaklığın fonksiyonu olarak camın viskozitesini logaritmik eğrisi [67]

3.2.3.3. Şekillendirme

Ana maddenin hazırlanması ve eritme aşamalarından sonra sıra dinlendirilmiş cam hamuru şekillendirilir. Ancak soda kireç cam ile yapılacak ürünlerin şekillendirilebilmesi için sıcaklığın erime sıcaklığının altına düşürülmesi (yaklaşık 1100°C) gerekir. Camın bu sıcaklıkta sahip olduğu viskozite “çalışma sıcaklığı” olarak adlandırılır. Bu viskozite kabaca bal, kıvamına benzetilebilir. Camların şekillendirilmesinde;

1. Üfleme (şişirme)
2. Dökme-silindirme
3. Çekme
4. Yüzdürme
5. Presleme

Yöntemleri kullanılmaktadır [58, 62, 67, 68].

3.2.3.4. Tavlama

Cam malzeme üretiminin dördüncü aşaması olan tavlama, şekillendirmeyi izleyen ve zorunlu olan bir işlemdir. Amacı, üretim sırasında cam soğurken meydana gelen bir takım iç gerilmeleri, ısıtılardan geçirerek yok etmektir. Tavlama işlemi tepeden ısıtılan sürekli bir kanal içinde camı yeniden ısıtarak (cam geçiş sıcaklığının üzerine), iç gerilmelerin giderilmesi sağlanıncaya kadar bekletmek ve daha sonra da yavaş yavaş soğutarak uygulanır. Sıcaklığın düşürülmesi belirli bir soğutma programına göre yapılır. Bu şekilde tavlama suretiyle oluşan iç gerilmeler giderilmiş olur. Bazı biçimlendirme yöntemlerinde (örneğin: üfleme yöntemi) biçimlendirme sırasında camın soğuması nedeniyle yeniden ısıtılması gerekebilir [58, 59, 67, 68].

3.2.4. Cam türleri ve camların uygulama alanları

Hayatımızın vazgeçilmez bir parçası olan cam malzemeler çok geniş bir alanda kullanılmaktadır. Evlerde kullandığımız düz camlardan, optik ürünlere, laboratuvar malzemelerinden, süs eşyalarına daha pek çok yerde cam kendisine uygulama alanı bulmaktadır. Cam bileşimi malzemenin özelliğini doğrudan etkilediği için uygulama alanlarını, camın bileşimi ve üretim yöntemleri belirlemektedir.

3.2.4.1. Silika camı (Kuvars camı)

% 99'un üzerinde SiO_2 içerir. Yapı $(\text{SiO}_4)^{4-}$ tetrahedralarından oluşur. Silika tetrahedraları gelişmiş güzel dizildikleri için yapıda 3-4 Å boyutunda boşluklar bulunur. Bu nedenle silika camının yoğunluğu düşüktür ($2,21 \text{ g/cm}^3$). Ayrıca bağlar arası ısıtılarda titreşimin düşük olması sebebiyle ısıtılarda genleşme katsayısı çok düşüktür (5×10^{-7}). Kuvvetli Si-O bağları nedeni ile mukavemeti ve kimyasal dayanımı çok iyidir. Lazer reflektörü, özel laboratuvar cihazları ve kromlarının yapımında kullanılmaktadır [47, 55, 58, 68, 70].

3.2.4.2. Boro-silikat camları

B_2O_3 tek başına cam yapabilir. B^{+3} oksijen ile çevrili olup bağlar Si-O bağına göre zayıftır. Bu nedenle camın ısıl genişleme katsayısı yüksek ve mukavemeti düşüktür. Silika camına B_2O_3 ilave edildiğinde B atomu $(SiO_4)^{-4}$ tetrahedrasında Si atomu yerine geçebilir. Bor atomunun +4 koordinasyon sayısına geçmesi için + bir yüke ihtiyacı vardır. Bu da yapıya Na^+ ilavesi ile sağlanır. Bu durum ısıl genişleme katsayısını önemli ölçüde etkiler. Isıl genişleme katsayısı önce düşer, ancak belli bir Na_2O miktarından sonra tekrar artar. Bunun nedeni, fazla miktarda Na_2O ' nun anyon-kasyon bağlarını (Si-O) kopararak köprü yapmayan oksijen oluşturmalarıdır.

Boro-silikat camları % 70-80 SiO_2 , % 10-25 B_2O_3 , % 1-4 Al_2O_3 , % 4-5 Na_2O bileşimindedir.

Örneğin Borcam olarak isimlendirilen camın bileşimi % 79 SiO_2 , % 13,5 B_2O_3 , % 3 Al_2O_3 , % 4,5 Na_2O şeklindedir. Bu camın ısıl genişleme katsayısı 30×10^{-7} mm/mm °C olup, kimyasal dayanıklılığı yüksek ve iyi elektrik yalıtkanlığına sahiptir. Ancak Borcam'ın işlenmesi zordur. Genellikle laboratuvar gereçleri, ısıya dayanıklı mutfak eşyası ve özel ampul yapımında kullanılır.

% 96 SiO_2 ve % 3 B_2O_3 bileşimi Vycor camı olarak bilinir. Çok düşük ısıl genişleme katsayısına sahip olup (8×10^{-7} mm/mm °C), yüksek kimyasal dirence sahiptir. Özel laboratuvar gereçlerinin üretiminde, pişirme ve kurutma kapları olarak kimya endüstrisinde, uzay araçlarının pencerelerinde ve roket başlıklarında kullanılır [47, 55, 68, 70].

3.2.4.3. Alümina-silikat camları

Alüminyum +3 yüklü ve çapı Si^{+4} 'e göre biraz büyük olmasına rağmen $(SiO_4)^{-4}$ tetrahedrasında Si atomu yerine geçebilir. Yapıda yük dengesizliği toprak alkali oksitler ile giderilince kimyasal dayanımı yüksek, ısıl genişleme katsayısı düşük ($30-40 \times 10^{-7}$ mm/mm °C) ve yüksek sıcaklığa dayanıklı cam elde edilir.

Bu camlara B_2O_3 'de katılabilir. Örneğin, % 50-60 SiO_2 , % 0-10 B_2O_3 , % 20-40 Al_2O_3 , % 5-30 CaO bileşimli geniş bir aralıkta değişen camlar boro-silikat camlarından daha yüksek sıcaklığa dayanır. Bu camlar özellikle yüksek güç içeren elektronik tüp, projeksiyon ampulleri ve yüksek güçlü verici lambalarında kullanılırlar. Ancak, üretimleri zordur [55, 71].

3.2.4.4. Soda-kireç camı

Dünyada en çok üretilen cam türü olup, bileşimi yaklaşık olarak ; % 70 SiO_2 , % 15 Na_2O , % 10 CaO , % 5 K_2O 'dir. Genellikle düz cam üretiminde, züccaciye, şişe, pencere camı, cam plakalar ve ampul yapımında kullanılır. Isıl genişleme katsayısı 70×10^{-7} mm/mm °C 'dir. BaO içeren bileşimleri optik cam yapımında kullanılır.

Bu camlarda sodyum (Na_2O) yerine potas (KOH) bulunacak olursa, potas camı adını alır. Potas camları genel olarak sofrta ve mutfak takımları yapımında kullanılır. Daha parlak olup ışığı daha fazla yansıtırlar [55, 68, 71].

3.2.4.5. Kurşun-alkali camlar

Cama PbO katkısı yumuşama noktasını alkalilerden daha çok düşürür, kırılma indisini ve elektrik iletkenliğini azaltır. Kristal camlar yüksek termal genişleme katsayılarına sahiptir, ayrıca yoğunlukları da yüksektir ($3-5$ g/cm³). Yüksek elektrik direncine sahip olan kristal camların yansıtma indeksleri normal cama göre daha yüksektir. Genel bileşimi % 30-70 SiO_2 , % 18-65 PbO , % 5-20 Na_2O veya K_2O olan kurşun alkali camlar, daha çok kristal, optik cam, x-ışınlarının absorbe edilmesi gereken yerlerde ve termometre yapımında kullanılır. Kurşun camları düşük yumuşama sıcaklığına sahip, yüksek yoğunlukta, parlak ve oldukça pahalı camlardır. Yapım kolaylığı bu camların avantajlarından [55, 68, 71].

3.2.4.6. Kırılmaz camlar

Genellikle her biri 3mm olan cam plakalar arasına polivinil butaral plastiğinden yapılmış levhalar konularak elde edilen camlardır. Gerekli emniyet şartlarına göre

cam kalınlığı, kat sayısı, araya konulan plastik kalınlığı değişir. Kırılmaz camların yapımında temiz cam plakalar ile yine plastik temiz levhalar kullanılır. Bu plakalar üst üste konularak gerek iyi yapışması ve gerekse hava kabarcığı kalmaması için 115-150°C sıcaklıkta ve 6-15 kg/cm² basınç altında preslenir. Cam, bir otoklav içerisinde, yüksek sıcaklık ve hidrolik basınç etkisine bırakılır. Bunun amacı, iç tabakaları çok yakın temasa getirmektir ve bundan sonra, üç katlı bir cam levhanın kenarları, suya dayanıklı bir bileşik tarafından kapatılır. Gerekli emniyet şartlarına göre cam kalınlığı ve kat sayısı artırılır. Kırılmaz emniyet camları genel olarak;

- a) Oto camları, vagon camları, emniyet camları
- b) Askeri amaçlarla kurşun geçirmez camlar olarak kullanılır.

Kurşun geçirmez camlar, kırılmaz camlarla aynı prensiple yapılırsa da cam ve araya konulan plastik levha sayısı fazladır. Bu camların yapımında ayrıca camlar hafif kavisli yapılarak cama çarpan kurşunun kayarak etkisinin azalması sağlanır.

Kurşun geçirmez camlar bankalarda, savaş uçaklarında, basınç deneme cihazlarında ve denizaltı gözetleme cihazlarında yaygın olarak kullanılır [47, 55, 68, 72].

3.2.4.7. Halojen camlar

BeF₂, ZnCl₂, ZrF₄, HfF₄, KCl-BCl₃, AgCl, AgBr, PbBr gibi çeşitli halojen bileşikleri de cam oluştururlar. Halojenler, elektronegativiteleri en yüksek olan elementlerdir. Bu nedenle halojen camların en önemli dezavantajları kristallenmeye yatkınlıkları ve suya veya neme karşı hassasiyetleridir. Buna rağmen özellikle optik özellikleri yönünden ilginçtirler. Özellikle çok düşük kayıplı fiber optik kablo yapımı için, özellikle florür camları (örneğin ZrF₄ ve HfF₄) üzerinde durulmaktadır [47, 55, 68].

3.2.4.8. Kalkojen camlar

Bileşimini kalkojen elementler (S, Se, Te, Ge, Si, As, Sb) bulunmakta olup, gerek yapıları, gerekse yapıyı oluşturan atomlar arası bağların nitelikleri yönünden, diğer cam sistemlerinden farklı camlardır. Kovalent bağlı malzemeler olup, cam yapıcı

atomların atom numaraları arttıkça; camın dielektrik iletkenliği düşer ve cam, bağların tipi ve görünüş yönünden metalik özellik kazanır. Birçoğu yarı iletken özelliğe sahip olup, bilhassa, optik ve elektrik özellikleri yönünden önemlidirler. Kızıl ötesi bölgedeki geçirimleri yüksek olup, bu özelliklerinden dolayı teknolojik öneme sahiptirler. Kalkojen camların optik özellikleri, bileşimdeki empuritelere karşı çok hassas olup, kullanılan elementlerin saflığı ve ergitme işlemi sırasında sistemin temizliği, bilhassa oksijenin uzaklaştırılması çok önemlidir. Genellikle yalıtılmış silika tüpler içinde üretilirler. Kalkojen camlar, optik ve elektrik özellikleri yönünden önemlidir. Kızıl ötesi bölgedeki geçirimleri yüksek olup, bu özelliklerinden dolayı da teknolojik öneme sahiptirler.

Kalkojen camlar termal algılama sistemlerinde kullanılmaktadır. Selenyum camları da fotokopi makinalarında yaygın olarak uygulama alanı bulmuştur. Optik özellikleri iyi olmakla birlikte, mekanik özellikleri zayıf camlardır [47, 55, 68].

3.2.4.9. Metalik camlar

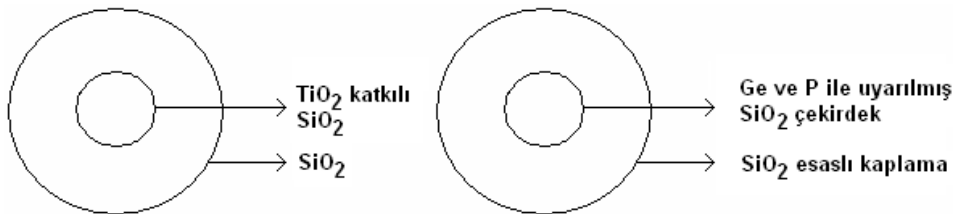
Son yıllarda cam konusundaki en önemli buluşlardan biri, birçok metal alaşımının camsı yapıda elde edilebileceğinin anlaşılmasıdır. Metalik ergiyiklerin, kristallenmeyi önlemek için oksit cam ergiyiklerine göre çok daha hızlı soğutulmaları gerekir. Bu nedenle, malzemenin kalınlığı boyunca ısının çok hızlı uzaklaştırılabilmesini sağlayabilmek için metalik camlar, sadece çok ince tabaka veya band şeklinde üretilebilirler.

Çeşitli yöntemlerle metalik cam oluşturmak mümkünse de, en yaygın kullanılan yöntem sıvı fazdan soğuk bloklü ergiyik savurma (Chill Block Melt Spinning) yöntemidir. Bu yöntemle kristallenme tehlikesi olmadan değişik bileşimlerde metal - metal (Fe, Co, Ni, vs.) ve metal - metalloid (B, P, C, Si) metalik camlar elde edilebilir. La - Ni - Cu, Mg - Y - Cu - Ni, Zr - Ni - Cu - Al ve Zr - Ti - Cu - Be sistemleri ile de yeterli hızda soğutma ile camsı metallerin elde edilebileceği belirlenmiştir.

Metalik camlar özellikle manyetik özellikleri yönünden büyük ilgi görmüştür. Manyetik olarak çok yumuşak karakterde olduğundan, çok düşük bir manyetik alan uygulamak sureti ile kolayca manyetik hale getirilebilirler. Manyetik kayıpları da çok düşüktür. Bu özellikleri ile elektrik ve elektronik alanında, transformatör çekirdeği, ses ve görüntü kayıt cihazı kafası ve manyetik anahtar olarak önemli uygulama yeri bulmuşlardır [55, 68] .

3.2.4.10. Fiber optik kablo camları

Günümüzde haberleşmede en yaygın olarak kullanılan iletişim ortamı olarak fiber optik kablo öne çıkmaktadır. Fiber optik kablo bir çekirdek ve bunu çevreleyen kabuktan oluşmaktadır. Çekirdek, kablo boyunca uzanır ve ışık sinyalinin taşıyıcısıdır. Kabuk ise çekirdeği kuşatarak ışık sinyallerinin çekirdek içinde kalmasını sağlar. İlk üretilen fiber optik kablolar TiO_2 katkılı SiO_2 çekirdek ve SiO_2 kabuk kullanılmıştır. Ancak Ti^{+4} ün Ti^{+3} e indirgenmesi ve bunun neden olduğu UV soğurumu sebebiyle günümüzde Germanyum (Ge) veya Fosforla (P) uyarılmış çekirdek ve SiO_2 kabuk tercih edilmektedir (Şekil 3.5). Fiber optik kablolar, konuşmaları ve bilgileri iletmek için geleneksel bakır kablolar üzerinde daha yavaş hareket eden elektrik sinyalleri yerine ışık sinyallerini kullandığından, geleneksel bakır kablolarla göre 150.000 kat daha fazla bilgi taşıma kapasitesine sahiptir. Telefon hatları, ses ve görüntü iletişimindeki kablolar, kablolu TV yayınlarının aktarımı, internet ve data transfer hatları fiber optik kablo camlarının kullanım yerlerine örnek olarak verilebilir [55, 73].



Şekil 3.5. Fiber optik kablo camları [73]

3.2.4.11. Optik camlar

Optik cihazların ve aletlerin yapımında kullanılan optik camlar için kırılma indeksi ve dağılımı çok önemlidir ve iyi kontrol edilmek zorundadır. Optik camların başlıca iki türünden biri olan Crown camı, bir soda camıdır. İlk defa 17. yüzyılda İngiltere’de geliştirilen flint camı ise kurşunlu camdır (kristal) ve kırma indisi daha yüksektir. Bu iki tür camdan yapılan mercekler birbirine yapıştırılarak, tek bir merceğin optik kusurlarını taşımayan mercek sistemleri elde edilir. Merceklerde kullanılan bu iki temel türe, 1930’lardan bu yana geliştirilen yeni türler eklenmiştir. Bunlar arasında borosilikatlı Crown camları, baryumlu Crown camları, baryumlu Flint camları ile borat ve fosfat camları sayılabilir. Ayrıca nadir toprak elementleri ve flor taşıyan optik camlar da üretilmektedir. Günümüzde kırılma indisi 1,4 ile 2 arasında değişen ve ışığı ayırma özellikleri birbirinden çok farklı olan optik camlar elde edilebilmektedir. Optik camlarda arzu edilen önemli özelliklerden biri de, yüksek fiziksel ve kimyasal homojensizlik, renksizlik ve yüksek optik geçirimdir. Kristal camlarında olduğu gibi K_2O ve PbO optik camlar içinde önemli bileşenlerdir. İçinde kurşun bulunan bu camların en büyük özelliği yüksek saflıkta olmalarıdır. İçlerinde yabancı madde kalırsa ışınları saptırır. Optik camların eritilmesinde, defalarca kullanılabilen platin astarlı potalardan yararlanılır. Bunlar çok az aşınırlar ve kirlenmeye engel olurlar.

Optik camların sağlanması gereken özellikler sırasıyla,

1. Bileşimleri, istenilen optik özellikleri gerçekleştirecek şekilde olmalıdır.
2. Yeterli derecede düşük viskozitede cam üretebilmelidir.
3. Uzun bir süre tavlansa bile, camsı karakterini kaybetmemelidir.
4. Renk giderici madde kullanılmaksızın, mümkün olduğu kadar renksiz bir ürün vermelidir.
5. Kabarcıksız ve çukursuz olmalıdır.
6. İklim koşullarına dayanabilmeli ve farklı iklim koşulunda uzun bir süre kullanılabilir [55, 70].

3.3. Cam-Seramikler

3.3.1. Giriş

Çok bileşenli oksit sistemleri olan cam-seramik malzemeler, kristallenmeye uygun camların çekirdeklendiricilerle kontrollü olarak kristallendirilmesi ile üretilen çok kristalli malzemelerdir. Cam-seramik malzeme üretimindeki amaç, kullanılan çekirdeklendiriciler ile ısıtma sıcaklık ve süresinin optimize edilerek, amorf olarak üretilen camın mikro yapısında ince taneli ve düzenli olarak dağılmış kristallerin elde edilmesidir. Bu malzemelerin üretilmesinde kullanılan başlangıç malzemesi (cam) geleneksel cam üretim teknikleri ile şekillendirilir. Cam içerisinde çökelen kristallerin boyutlarının küçük olması cam-seramik malzemelerin tokluk, darbe dayanımı, aşınma gibi mekanik özelliklerini iyileştiren en önemli etkidir [12, 74].

3.3.2. Cam-seramiklerin tarihçesi

Pek çok camın kristallendirilebileceği ya da devitrifiye edilebileceği bilinmesine rağmen, pratikte cam-seramiklerin gelişimi son yıllara dayanmaktadır. Bu konudaki ilk girişim Fransız kimyacı Reamur tarafından 1730'lu yıllarda camlardan çok kristalli malzemeler elde edilebilmesi çalışmalarıdır. Reamur, yapmış olduğu çalışmalarında cam şişelerin kum ve alçıtaşı karışımına gömülüp yüksek sıcaklıkta uzun süre tutulması halinde opak porselene benzeyen çok kristalli seramiğe dönüştüğünü göstermiştir. Ancak Reamur, camları çok kristalli seramiklere dönüştürebilmesine rağmen, gerçek cam-seramik üretimi için gerekli olan kontrollü kristalizasyonu başaramamıştır. Uyguladığı tekniklerle elde ettiği malzemeler düşük mekanik mukavemete sahipti ve ısıtma sırasında distorsiyonlar meydana geliyordu.

Reamur'un bu çalışmalarının üzerinden 200 yıl sonra Amerika Birleşik Devletleri'ndeki Corning Glass Work şirketinde gerçekleştirilen çalışmalar cam-seramiklerin bugünkü mevcut durumuna ışık tutmuştur. Buradaki ilk önemli adım, ışığa duyarlı camların keşfi olmuştur. Camlara Cu, Ag, ve Au ilave edilerek ısıtma işlemi uygulanırsa, bu camlarda çok küçük kristaller yapıda çökelmektedir. Bu işlemin hızını arttırmak için, ısıtma işlemi başlamadan önce cama ultraviyole ışık uygulanır.

Seçimli uyarım yapılarak camdan maske, negatif ya da fotoğraf imajı üretilmiştir [12].

Sonraki gelişmeler, ışığa duyarlı camların uyarılmış bölgelerde daha önceki kristallerin üzerine daha fazla kristal çökmesiyle opaklaştırılabildiğini göstermiştir. Şekil 3.6'da ışığa duyarlı camlar görülmektedir. Fakat bu çalışmalarda üretilen kristallenme sadece belirli bölgelerde olduğundan tam olarak cam-seramik kabul edilmemiştir.



Şekil 3.6. Işığa duyarlı camlar [75].

S. D. Stookey, Corning Glass Works'deki çalışmalarında ışığa duyarlı camın normal ısı işlem sıcaklığından daha yüksek sıcaklığa ısıtıldığı zaman ergimeden çok kristalli opak seramiğe dönüştüğünü göstermiştir. Elde edilen bu malzemelerin mekanik özellikleri ısı ve elektrik yalıtkanlığı camın ilk halinden daha iyiydi. Buradaki cam, cam-seramiğe dönüşümü yapıda distorsiyon olmadan yalnızca boyutlarda çok küçük değişim olarak elde edilmiştir. Söz konusu bu malzeme ilk gerçek cam-seramik olarak kabul edilmiştir. Yapıdaki küçük metalik kristaller matrisin amorf halden kristal hale dönmesi için çekirdeklenme merkezi etkisini göstermektedir. Çok fazla sayıda çekirdeğin ortamda bulunması ve bunların yapıda uniform dağılımı kristal büyümesinde uniform olarak ilerlemesini gerçekleştirmiştir. Meydana gelen kristal iskelet camın sıcaklığı arttırıldığında rijitliğini muhafaza etmesini sağlamaktadır [12].

Işığa duyarlı metallerin, camların kontrollü kristalizasyonu için çekirdeklendiricilerin, katalizör olarak uygulanmasındaki başarı, değişik türde yeni

çekirdeklendirici katalizörlerin kullanılmasının da önünü açmıştır. Bu son metotlar genellikle, koloidal partiküllerin cam içinde çekirdeklenme merkezi etkisi göstererek kristallerin cam içersinde çökeltmesiyle bağlantılıdır. S.D. Stookey çekirdeklendirici olarak TiO_2 kullanarak geniş oranda cam bileşimleri geliştirmiştir.

Mc Millan ve arkadaşları ise camların kontrollü kristalizasyonu için metalik fosfatların da kullanılabileceğini bulmuştur. Daha sonraki devam eden pek çok çalışmayla da, farklı ülkelerdeki araştırmacılar cam-seramik üretimi için çok farklı tipte çekirdeklendirici katalizörler bulmuşlardır [12].

3.3.3. Cam-seramiklerin bilimsel önemi

Cam-seramik malzemelerin araştırılması ve geliştirilmesi aşırı soğumuş sıvılardaki çekirdeklenme ve kristallenme çalışmalarıyla yakından ilgilidir. Bu çalışmalar için de en elverişli ortam, camlardır. Cam benzeri sıvıların viskozitelerinin yüksek olması, çekirdeklenme ve kristal büyümesini kontrol eden mekanizma olan difüzyonla atomik olarak yeniden düzenlenmesine göre yavaş gerçekleşecektir. Sıcaklık azaltıldığında viskozite hızla yükseleceğinden, hızlı soğutma yapılarak kristalizasyon durdurulabilir. Nitekim kristal büyümesinin çeşitli safhaları ve gelişimleri, hızlı soğutma uygulanarak genel kontrol metodlarıyla takip edilebilir.

Kristal çekirdeklenme ve büyüme çalışmaları, amorf faz ayrışmasıyla yakından ilgilidir. Bu konu hem faz ayrışması, hem de cam özelliklerin modifikasyonunun, yapısal değişikliğe eşlik etmesidir. Bundan başka, önceki faz ayrışmasının camın kristalizasyonuna ait etkisi, cam-seramiklerin biçimlendirilmesi ve camın kararlılığı açısından büyük önem taşır. Kimyasal bileşimi, kimliği, kristallenme derecesi, amorf cam halinden hemen hemen tamamıyla cam-seramik haline dönüşümünü etkilemektedir [12].

Cam-seramik sistemlerindeki temel çalışmalar malzeme biliminin diğer alanlarını da ilgilendirmektedir. Çünkü bu malzemeler başka malzeme sınıflarıyla elde edilemeyecek olan birçok fiziksel özelliklerin kombinasyonlarını bünyesinde barındırmaktadır. Cam ile ilgilenen araştırmacılar için cam-seramiklerin gelişimi,

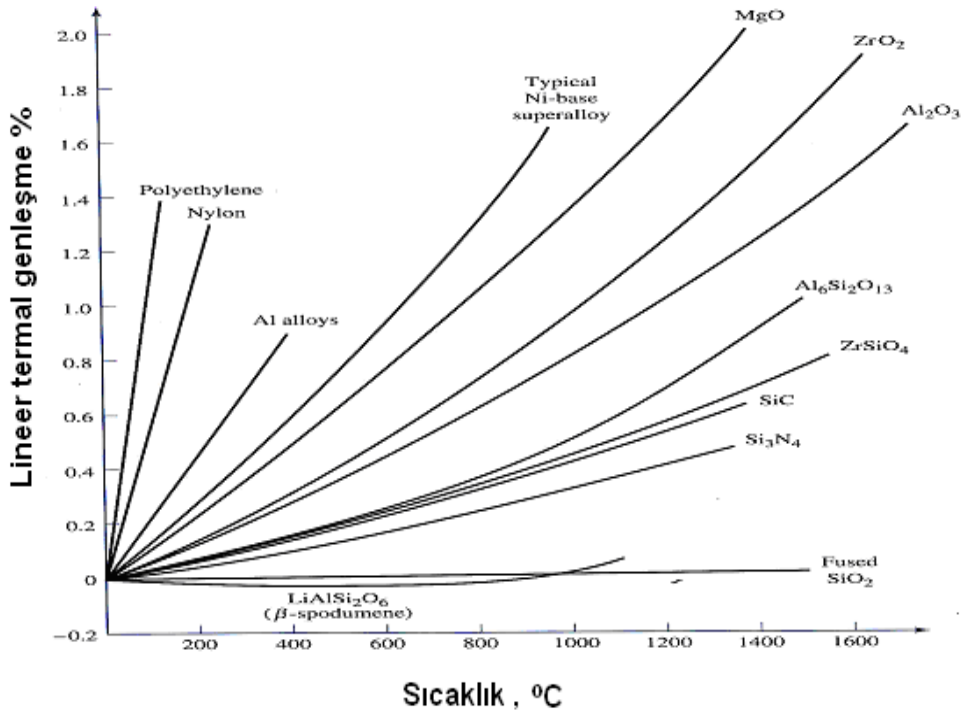
büyük ilgi alanı haline gelmiştir. Cam üretim ve şekillendirme yöntemlerini kapsamına alan cam-seramikler, aynı zamanda değişik tipteki cam ve cam bileşimlerinin geliştirilmesi sonucunda yeni cam-seramik türlerinin araştırılmasını da teşvik etmiştir. Cam-seramik malzemelerin gelişmesi, geleneksel cam ve bunların üretim prosesleri gelişimine de önemli katkıları olmuştur. Malzemelerin kimyasal bileşimleri değişmeden kontrollü ısı işlem şartları değiştirilerek, mevcut kristal fazlar da değiştirilebilmekte ve farklı kristallografik bileşimler de elde edilebilmektedir.

Teknolojinin gelişmesiyle birlikte artan sanayi atıklarının değerlendirilmesi sadece bugünler için değil yarınlarımızı da etkilemesi açısından büyük önem taşımaktadır. Demir çelik yüksek fırın ve kupol ocağı curufları, cam fabrikalarının atıkları, filtre tozları, termik santral atık uçucu külleri ve doğal volkanik kayaçların cam-seramik malzemelerin üretiminde kullanımına yönelik pek çok araştırma yapılmaktadır. Bu tür malzemelerin birbirleriyle değişik oranlarda kombinasyonu ve çeşitli çekirdeklenicilerin ilavesiyle elde edilecek cam-seramik malzemeler değişik özelliklere sahip yeni malzemelerin elde edilmesine imkân sağlaması açısından bilimsel çalışmalar için son derece büyük önem arz etmektedir [12].

3.3.4. Cam-seramiklerin teknolojik önemi

Cam-seramik üretim proseslerinde ilk aşama camın hazırlanmasıdır. Cam elde edildikten sonra bu malzemeye belirli fazların çekirdeklenmesi ve büyümesini sağlayacak olan kontrollü bir ısı işlem uygulanarak çok kristalli bir seramik ürün elde edilir. Bu yöntem geleneksel seramiklerin üretim tekniğinden farklı olmasının yanı sıra, önemli avantajlara da sahiptir. Ergimiş cam homojen şartlarda elde edilebileceğinden kimyasal bileşiminin homojen olması cam-seramikte de aynı homojenliği yakalamaya yardımcı olacaktır. Ana camın homojenliği, kristallenme sonucunda cam-seramik malzemedeki çok iyi tane dağılımı ve porozitesiz yapıda olmasını sağlayacaktır. Bu ayrıca yüksek mekanik özelliklerin ve ilave olarak iyi elektrik yalıtım karakteristiklerinin elde edilmesine de yardımcı olacaktır. Kontrollü ısı işleminin geniş bileşim aralığındaki ve bu sayede kontrollü oranlarda değişik tipte kristallerin elde edilebilmesine imkân tanınması, cam-seramik prosesinin önemli

özelliğidir. Bunun sonucunda cam-seramiklerin fiziksel karakteristikleri de kontrollü bir şekilde değiştirilebilmektedir. Bu olay, değişik ihtiyaçlara göre cam-seramiklerin elde edilebilmesi katkısını sağlayacaktır. Örneğin, cam-seramiklerin ısıl genleşmeleri geniş aralıklarda değişebilmektedir. Metallerin ısıl genleşme katsayılarına çok yakın cam-seramikler olduğu gibi, çok küçük genleşme katsayılarına sahip ve yüksek termal şok direncine sahip cam-seramikler elde edilebilmektedir. Şekil 3.7’de çeşitli malzemelerin termal genleşme katsayıları gösterilmektedir. Şekilde görüldüğü gibi pek çok oksit ve oksit olmayan seramik malzemeler yüksek sıcaklıklarda büyük termal genleşme gösterirken, önemli cam-seramik sistemlerinden birisi olan $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ (β -spodumene) cam-seramik malzemenin ne kadar düşük bir genleşme değerlerine sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 3.7. Çeşitli malzemelerin termal genleşme davranışları [71]

Cam işlem prosesleri (haddeleme, çekme, presleme ve üfleme) geleneksel seramiklere uygulanan klasik metotlara göre bazı avantajlara sahiptir. Bundaki en büyük etken, camın yüksek hızla üretim yapan otomatik makinelerde biçimlendirmeye uygun malzeme olmasıdır. Oysa seramiklere uygulanan çamur döküm ya da ekstrüzyon gibi klasik şekillendirme yöntemleri, cam şekillendirme

yöntemlerinden daha düşük hızlardadır. Bundan başka geleneksel seramiklerde distorsiyon ve çatlama önlemek için uzun süren kurutma ve sinterleme işlemlerine ihtiyaç duyulurken, cam-seramik üretiminde böyle işlemler uygulanmasına gerek yoktur. Geleneksel seramiklerde kompleks şekilli, boşluklu ve ince kesitli parçaların üretimi zordur. Bunun nedeni, bu parçaların sinterlenmesi esnasında hacimce % 40 – 50 mertebelerine varan büyük ölçüde boyutsal değişimler ve distorsiyonlar olmaktadır. Oysaki cam-seramiklerin üretiminde yeterli bir akışkanlığa sahip camdan kompleks şekilde parçalar dökümle daha kolay elde edilebilmektedir. Döküm işlemi sonrasında uygulanacak olan kontrollü ısıl işlem esnasında meydana gelen boyut değişiklikleri oldukça küçük değerlerdedir. Diğer bir avantajı da, cam-seramik üretim prosesleri ince kesitli parçalarda daha başarılıdır. Geleneksel seramikler çok kırılabilir yapıda olduğundan, ince kesitli geleneksel seramiklerin kullanımını cam-seramik malzemeler kadar başarılı olamamaktadır [12].

3.3.5. Cam-seramik üretimi

Klasik cam üretim yöntemlerinden faydalanılarak cam-seramik malzemeler üretilebileceği gibi alternatif yöntemlerle de cam-seramik malzeme üretilebilmektedir. Bunların başında termik santral uçucu külleri, çelik üretimi atıkları olan curuflardan, metallerin hidrometalurjik üretimden çıkan atıklar olan çamurlar gibi yüksek silika içeren endüstriyel atıklardan cam-seramik malzeme üretilebilmektedir. Bunun yanı sıra sol-jel sentezi ve plazma sprey kaplama yöntemi kullanılarak üretilen amorf kaplamalara ısıl işlem uygulanarak cam-seramik malzeme üretimi gerçekleştirilebilmektedir [76-78].

3.3.5.1. Klasik cam-seramik üretim yöntemi

Klasik cam-seramik üretimi üç aşamadan oluşmaktadır. Bunlar, homojen bir camın hazırlanması, istenilen şeklin verilmesi ve cam-seramiğe dönüşmesi için kontrollü ısıl işlem prosesi uygulanarak kristalizasyon işleminin gerçekleştirilmesidir.

a) Cam üretimi

Cam-seramik üretiminin ilk aşaması, cam-seramik üretmeye uygun bileşimde camların üretilmesidir. Burada en önemli nokta, hammaddelerin basit bileşimde olması, yüksek saflık ve ekonomik olması önemlidir. Söz konusu hammaddelerin hazırlanması, karıştırılması ve ergime sıcaklıkları da mutlaka göz önüne alınmalıdır. Üretilen cam-seramiğin fiziksel ve mekanik özellikleri cam hammaddesiyle doğrudan bağlantılı olduğundan, yapıda bulunacak küçük miktarlardaki empüriteler bile elde edilecek cam-seramik malzemelerin özelliklerini olumsuz yönde etkilemektedir. Bu yüzden cam üretiminde kullanılacak olan hammaddelerin de yüksek saflıkta olması büyük önem taşımaktadır [12].

Camın ana bileşeni olan silika (SiO_2) % 99,5 ve daha fazla saflıktaki kuvars kumundan sağlanmaktadır. Geleneksel cam sistemlerinde silikaya ilaveten alüminyum, bor, kalsiyum, potasyum ve sodyum gibi elementlerin oksitlerinin karışımı ile elde edilmektedir. Klorürlü ve florürlü hammaddelerde cam üretiminde kullanılabildiği gibi, CaO , MgO , Na_2O , K_2O , BaO gibi cam bileşenleri karbonat minerali şeklinde ilave edilebilmektedir. Örneğin, lityum esaslı cam seramiklerin üretimi için cam harmanına ilave edilen lityum karbonatlıdır (Li_2CO_3). Hammaddeler tartılıp karıştırıldıktan sonra cam fırında ergitilirler. Ergitme küçük çaplı üretimler için potalarda, büyük çaplı üretimler için ise tank fırınlarda cam bileşimine bağlı olarak 1250 – 1600 °C sıcaklıkları arasında yapılmaktadır. Fırın refrakterleri olarak yüksek kaliteli mullit bazlı refrakterler, mullit – zirkon refrakterleri ve bazı özel bileşimler için platin potalar kullanılmaktadır [10].

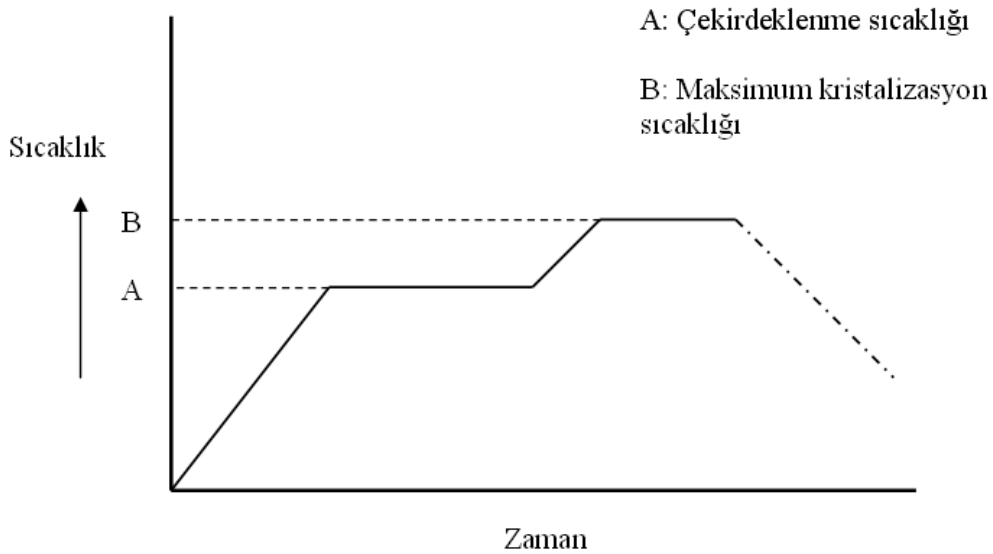
b) Camın şekillendirilmesi

Camlar şekillendirilirken kullanılabilecek en basit teknik döküm yöntemidir. Diğer yöntemler ise çekme, haddeleme, presleme ve üfleme yöntemleri olmaktadır. Camlar üretilirken soğuma esnasında oluşabilecek gerilimleri önlemek için kristalizasyon işleminden önce mutlaka gerilme giderme tavlama yapılmalıdır [10].

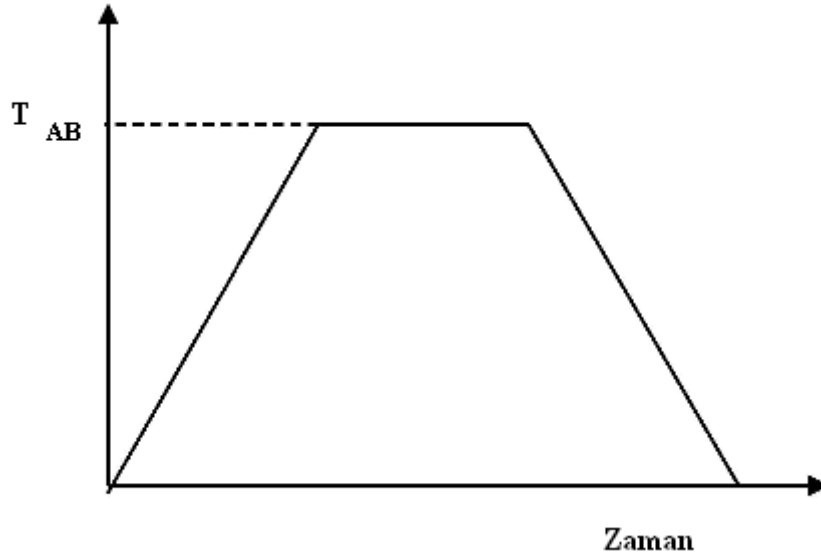
c) Camların kontrollü kristalizasyon ısıl işlemi

Cam-seramik üretimindeki kontrollü kristalizasyon ısıl işleminin amacı, cam yapısını camın orijinal halinden daha iyi özelliklere sahip olan kristalin yapıdaki seramiğe dönüştürmektir. Burada geliştirilmek istenen en önemli özellikler mekanik özellikler olup, başlıca mukavemet ve aşınma özellikleri olmaktadır.

Cam-seramik üretimi için kontrollü kristalizasyon ısıl işlemiyle çok sayıda ve ince taneli kristaller oluşturmak amaçlanmaktadır. Bu yüzden ısıl işlem sırasındaki ısıtma ve soğutma hızı büyük önem taşımaktadır. Şekil 3.8'de görüldüğü gibi cam-seramiklerin kristalizasyon ısıl işlemi, kristal yapının elde edilebilmesi için genellikle iki kademeli bir ısıl çevrimden oluşmaktadır. Fakat çekirdeklenme ve kristal büyüme sıcaklıklarının birbirine yakın olduğu cam-seramik sistemlerinde Şekil 3.9'da görülen tek kademeli ısıl işlem uygulanabilmektedir. Camların bileşimine göre değişen çekirdeklenme ve kristalizasyon (kristal büyümesi) sıcaklıklarında tutma zamanları tecrübe gerektirmekte olup hassas bir şekilde kontrol edilmesi gerekmektedir. Kontrollü kristalizasyon ısıl işlemi ilk aşama, camın çekirdeklenme sıcaklığına kadar ısıtılmasıdır. Normalde 2–10 °C /dk'lık ısıtma hızı uygulanarak oluşabilecek çatlaklar ve distorsiyonlar önlenmiş olur.

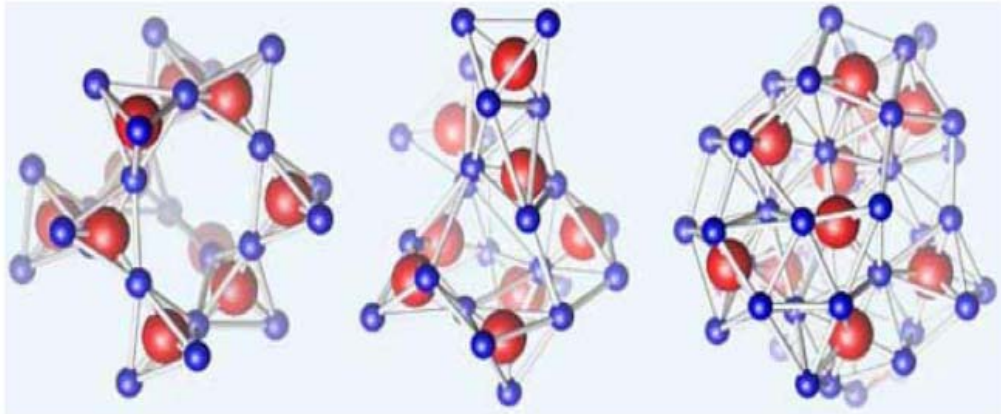


Şekil 3.8. Cam-seramiklerin iki kademeli kontrollü kristalizasyon ısıl işlemi [12]



Şekil 3.9. Cam-seramiklerin tek kademeli kontrollü kristalizasyon ısıl işlemi [76]

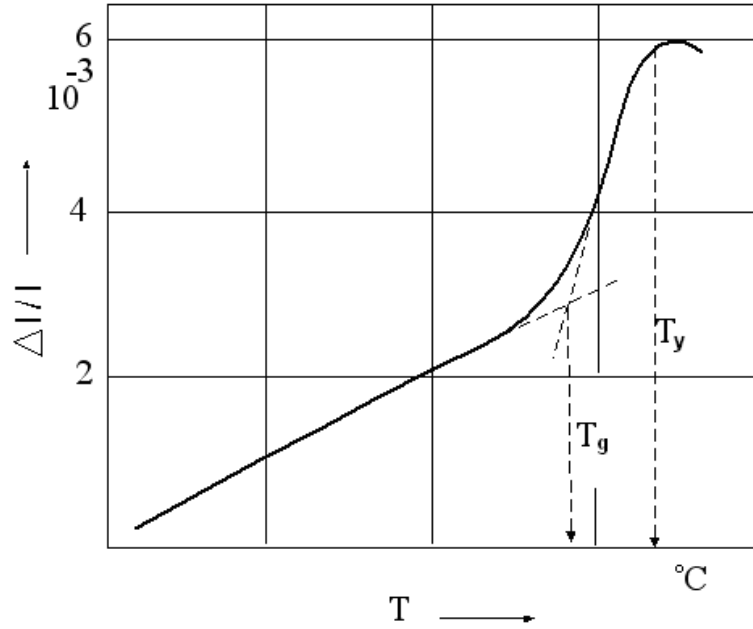
Çekirdeklenme ısıl işleminden sonra kristallerin büyümesi için cam kontrollü bir hızla daha yüksek sıcaklığa ısıtılarak belirli bir süre bu sıcaklıkta tutulur. Kristal büyütme sıcaklığı, yine parçada distorsiyon oluşturmayacak bir hızda yapılmalıdır [12]. İyi bir ısıl işlem prosesi ile bazı durumlarda kristal boyutu 50 – 100 nm arasında olabilmesine karşılık, genelde ortalama $1\mu\text{m}$ tane boyutlu mikroyapılar elde edilebilmektedir [15]. Şekil 3.10'da şematik olarak cam-seramik dönüşümü gösterilmiştir.



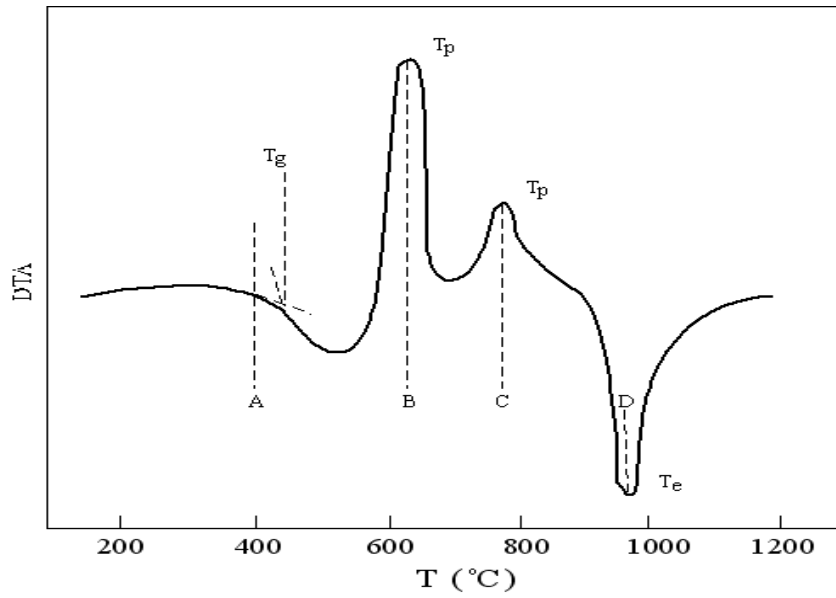
Şekil 3.10. Amorf cam yapısının ısıl işlemle kristal yapı haline dönüşmesi [79]

Camların kontrollü ısıl işlem ile cam-seramiğe dönüştürülmesinde kullanılan cam geçiş (T_g), kristallenme sıcaklıkları (T_p) ile yumuşama noktasının (T_y) tespitinde

genellikle Şekil 3.11 ve 3.12’de verilen dilatometre ve diferansiyel termal analiz (DTA) eğrilerinden yararlanır [10, 11]. Karakteristik sıcaklıkların nasıl belirlendiği eğriler üzerinde gösterilmiştir.



Şekil 3.11. Dilatometrik genişleme metoduna göre T_g ve T_y sıcaklıklarının tesbiti [80]



Şekil 3.12. Kristalizasyon gösteren bir camın DTA eğrisi (A:tavlama sıcaklığı, B ve C:kristal fazların ekzotermik pikleri, D: ilk eritmenin endotermik etkisi) [80].

3.3.5.2 Toz yöntemleri ile cam-seramik üretimi

Alternatif bir cam-seramik üretim yöntemi tekniğidir ve tozların preslenip sinterlenmesi ile gerçekleşmektedir. Bu yöntemin geleneksel seramiklere göre farkı başlangıçtaki tozların amorf yapıda olmasıdır. Bu yöntemde fırınlarda ergitilmiş sıvı cam su içersine dökülerek hızlı bir şekilde soğutulur. Küçük taneler halinde elde edilen camlar öğütülerek 1–30 µm arasında değişen tane boyutunda toz haline getirilir.

Preslenen cam tozlarının sinterlenmesiyle cam-seramik üretiminde iki yol izlenmektedir. İlk yöntemde preslenen kompakt cam malzeme camsı bir yapı olacak şekilde sinterlendikten sonra ısıl işlem uygulanır. İkinci yöntemde ise, sinterleme adımı için kullanılan aynı pişirme süreci boyunca kontrollü çekirdeklenme ve kristallenme meydana gelmektedir. Tozların direkt sıcak preslenmesiyle de bir safhada cam-seramik üretmek mümkündür.

Yeni bir cam-seramik malzeme üretim yöntemi olan sol-gel, malzeme biliminde ve seramik mühendisliğinde geniş olarak kullanılan sulu-kimyasal reaksiyon tekniği ile gerçekleştirilmektedir. Camların ve cam-seramiklerin diğer bir üretim yöntemi ise sol-jel tekniğidir. Bu yöntemin geleneksel cam üretiminden farkı; yüksek sıcaklıklarda eriyikten değil, oda sıcaklığında çözeltilerden yola çıkılmasıdır. Sol-jel yöntemiyle elde edilen amorf tozların preslenip sinterlenmesiyle cam-seramik üretilir. Sol-jel ile üretilen cam tozlarından cam-seramik üretiminde, yukarıda bahsedilen presleme + sinterleme + ısıl işlem, presleme + sinterleme veya sıcak presleme yollarından birisi izlenir.

Sol-jel prosesinin avantajları şöyledir.

- a. Üretimde uygulanacak olan sıcaklık diğer geleneksel yöntemlere göre daha düşük olmaktadır.
- b. Volatilizasyon, korozyon veya çeşitli safsızlıklar gibi bileşim değişiklikleri bu yöntemde olmamaktadır.
- c. Çok geniş kompozisyona sahip cam-seramik ürünler, hatta klasik yöntemlerle üretilmeyen cam-seramikler bu yöntemle üretilebilmektedir.

Bu yöntemin dezavantajları ise;

- a. Floküle olmadan homojen bir “sol” işleminin yapılamaması
- b. “Jel” sinterleme esnasında çok şiddetli küçüleceğinden üretilen malzemede distorsiyon olma ihtimali [76, 78].

3.3.6. Isıl işlem prosesiyle fiziksel özelliklerde meydana gelen değişimler

a. Yapılan kontrollü kristalizasyon ısıl işlem prosesi sonucu meydana gelen en belirgin değişim camın saydam görünümünden opak kristalin malzeme haline dönüşümüdür.

b. Kontrollü kristalizasyon ısıl işlem prosesi sonucu malzemede meydana gelen diğer bir fiziksel değişim yüzey pürüzlülüğü olup, cam-seramikler gözle incelenirse oldukça pürüzsüz oldukları görülür. Ancak elektron mikroskobu ile yapılan incelemelerde yüzeylerin amorf haldeki kadar pürüzsüz olmadığı görülmüştür.

c. Kontrollü kristalizasyon ısıl işlem prosesi esnasında hacimde meydana gelebilecek küçük değişimler nedeniyle bazen cam-seramiğin özgül ağırlığı genelde orijinal cama göre değişiklik gösterebilmektedir. Ancak bu değişiklik % 3 ‘ü aşmamaktadır.

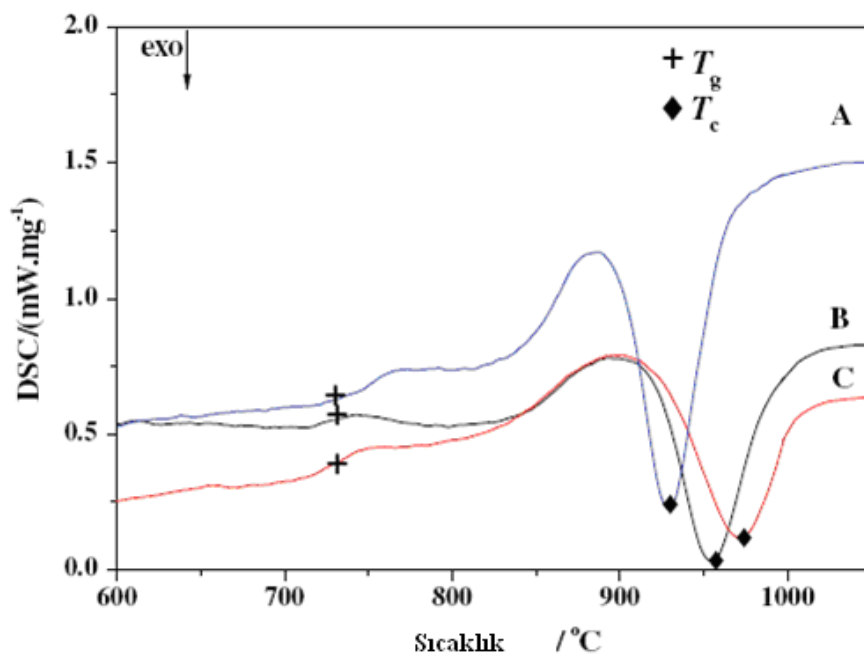
d. Kontrollü kristalizasyon ısıl işlem prosesi sonucu değişen diğer önemli bir özellik malzemenin ısıl genleşme katsayısıdır [12].

3.3.7. Cam-seramik üretiminde kullanılan çekirdeklendiriciler ve özellikleri

Çekirdeklendiriciler kontrollü kristalizasyon sırasında çekirdeklenme merkezi etkisi göstereceğinden, cam içerisinde kolloidal boyutlarda partiküller halinde homojen olarak dağılması, cam-seramik üretmek için kullanılan çekirdeklendiricilerden beklenen başlıca özelliktir.

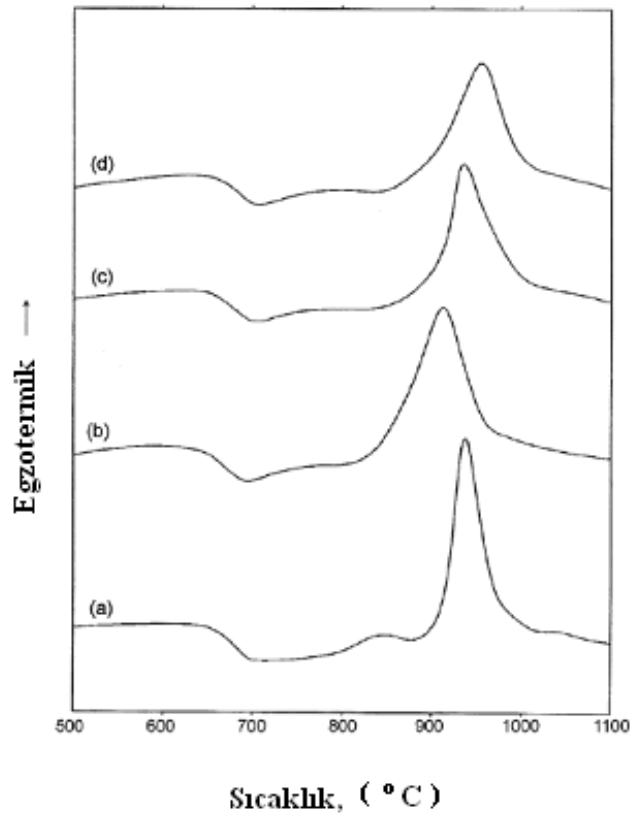
Cam-seramik üretiminde çekirdeklendirici olarak metaller veya oksitlerin kullanılması ile beraber, metaller daha çok renklendirici olarak camlarda kullanılır. Cu , Au, Ag ve Pt grubu nadir metaller kullanılır [48, 81, 82].

Cam-seramiklerde çekirdeklendirici olarak en çok kullanılan oksitler TiO_2 , P_2O_5 ve ZrO_2 olup çekirdeklenme etkileri esas olarak katı halde faz ayrışmasına neden olmalarıdır [83, 84]. Şekil 3.13'te çekirdeklendirici olarak TiO_2 ilave edildiğinde T_g ve T_c değerlerinin değişimi görülmektedir.



Şekil 3.13. TiO_2 ilavesi ile T_g ve T_c 'nin değişimi A-) %5 TiO_2 ilavesi, B-) %8 TiO_2 ilavesi, %10 TiO_2 ilavesi [83]

Cam içerisinde çözülmüş durumda olan bu oksitler faz ayrışması sırasında genellikle bir oksit bileşiği şeklinde kristallenir ve diğer fazların büyümeleri için çekirdeklenme merkezi etkisi gösterir. TiO_2 , P_2O_5 ve ZrO_2 'nin yanı sıra bazı sistemlerde Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , MoO_3 , WO_3 de çekirdeklenme etkisi göstermektedir [20, 84-86]. Şekil 3.14'te Cr_2O_3 ilavesi ile DTA eğrilerindeki değişim görülmektedir.

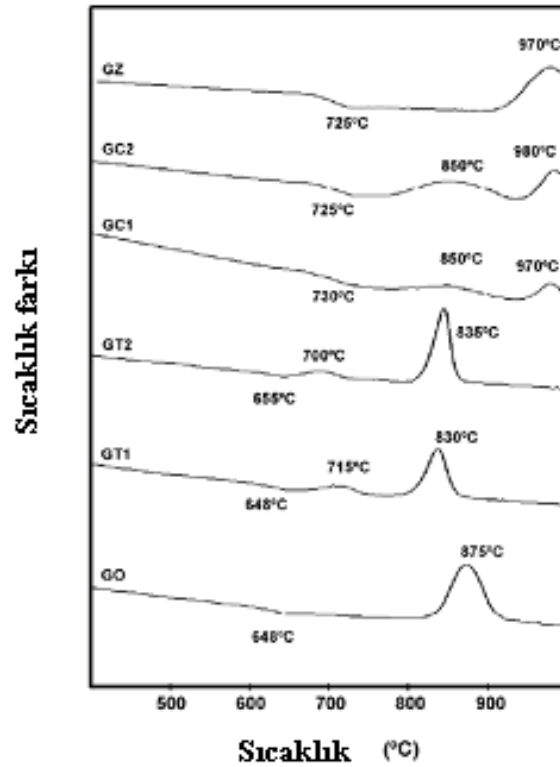


Şekil 3.14. Cr_2O_3 ilavesiyle DTA eğrisindeki değişim a) ilavesiz, b) % 0.5 Cr_2O_3 ilavesi, c) % 1.5 Cr_2O_3 [48]

Tablo 3.1’de ilave edilecek farklı çekirdeklendirici miktarları görülmektedir. Bu çekirdeklendirici ilavesi ile DTA eğrilerinde görülen değişim Şekil 3.15’te görülmektedir [82].

Tablo 3.1. Farklı çekirdeklendirici ilaveleri [82]

| Cam | Çekirdeklendirici % | | |
|--------|---------------------|-------------------------|----------------|
| | TiO_2 | Cr_2O_3 | ZrO_2 |
| G_0 | | | |
| GT_1 | 3.0 | | |
| GT_2 | 6.0 | | |
| GC_1 | | 0.5 | |
| GC_2 | | 1.0 | |
| GZ | | | 3.0 |



Şekil 3.15. Farklı çekirdeklendiricilerin ilavesi ile DTA eğrilerinin değişimi [82]

3.3.8. Cam-seramik sistemleri

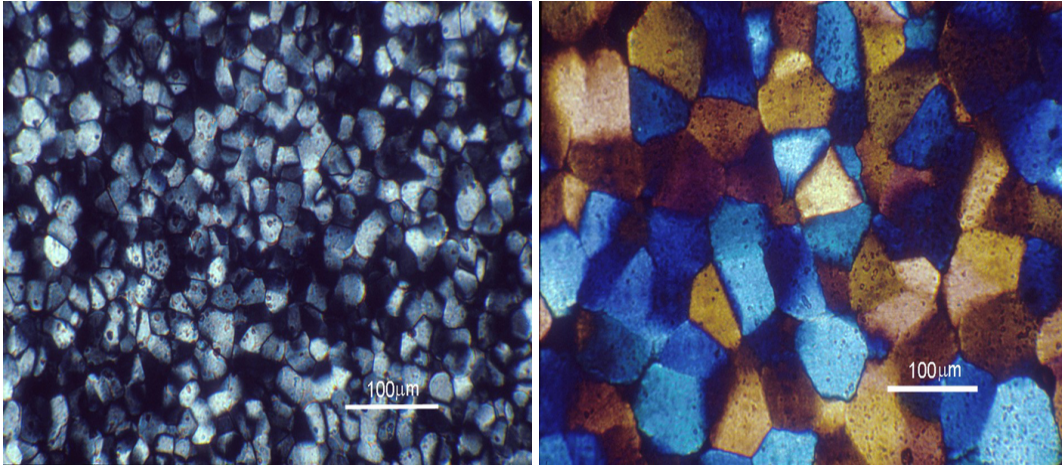
En çok bilinen, teknolojik ve ticari öneme sahip başlıca cam-seramik sistemleri şöyledir.

3.3.8.1. $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ sistemi (L.A.S)

Cam-seramik sistemleri arasında en fazla ticari öneme sahip olan cam-seramik malzeme grubudur. Bu gruba kısaca L.A. S cam-seramik de denilmektedir. Bu gruba mensup cam-seramik malzemelerin en önemli özelliği çok düşük genleşme katsayısına sahip olmaları ve dolayısıyla termal şok dirençlerinin de oldukça yüksek olmasıdır. Bu sistemdeki malzemelerin en çok karşılaşılabileceğimiz ticari isimleri, Corning's, Corning Ware, Owen Illinois, CER – VİT, PPG's Herculit olmaktadır.

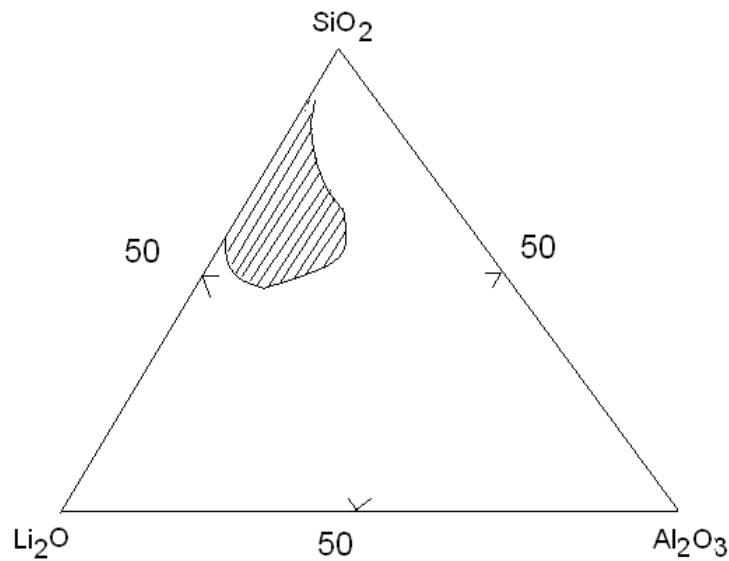
Bu sistemdeki cam-seramik malzemeleri “fused silika” malzemedan bile daha düşük termal genleşme katsayısına sahip olmasını sağlayan, kristallendirilmiş malzemedan

var olan β -spodumene ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$) ve β -eucryptite ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) kristal fazlarıdır. Bu sistemdeki ticari kompozisyonlar değişik oranlarda rastlanırsa da ağırlıkça bileşimi yaklaşık, Li_2O (2,6), Al_2O_3 (18,0), SiO_2 (70,0) ve TiO_2 (4,5) mertebelerindedir [12, 19]. Şekil 3.16 (a) ve (b) 'de değişik ısıl işlem ve sıcaklık süresinde tutulmuş L.A.S cam seramik malzemelerin mikro yapıları görülmektedir [87].



Şekil 3.16. L.A.S. cam- seramik mikro yapıları [87]

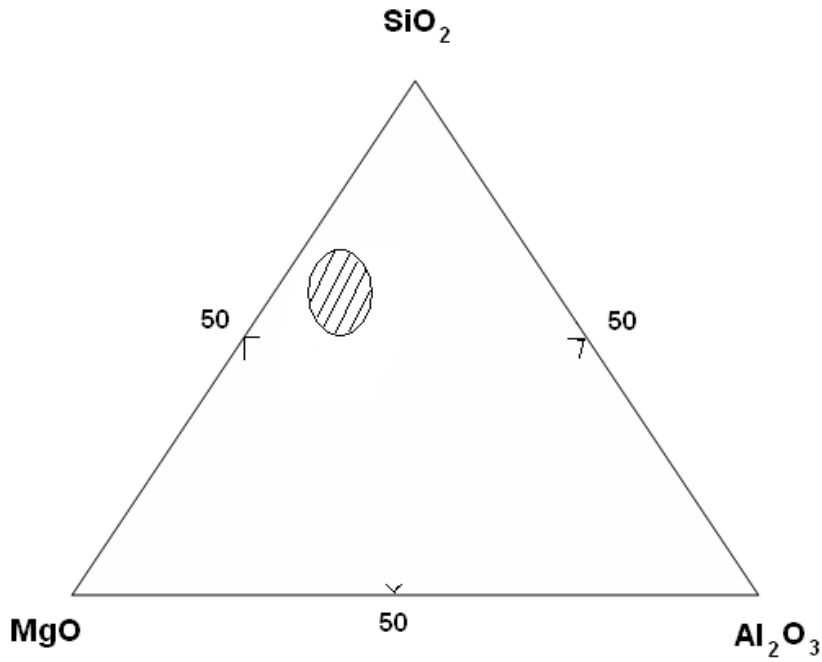
Çekirdeklendirici olarak TiO_2 ve ZrO_2 değişik oranlarda kullanıldığında değişik özelliklerle karakterize edilebilen başka fazlar da elde edilebilmektedir [19]. Şekil 3.17'de $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ sisteminde cam oluşum bölgesi görülmektedir [12].



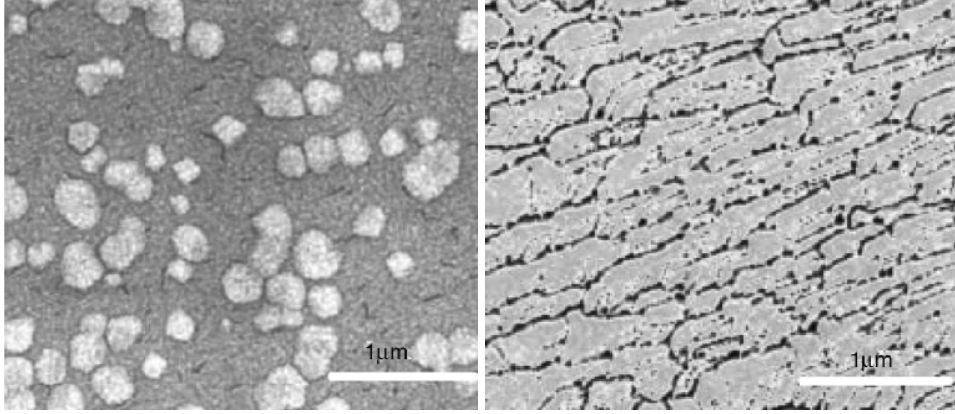
Şekil 3.17. $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ sisteminde cam oluşum bölgesi [12]

3.3.8.2. MgO – Al₂O₃ – SiO₂ sistemi (M.A.S)

MAS cam-seramik sistemindeki malzemeler alkali metal iyonları içermediğinden elektrik direnci ve mekanik mukavemeti oldukça yüksektir. Sahip olduğu bu yüksek mukavemet kordiyerit fazının (2MgO–2Al₂O₃–5SiO₂) var olmasından kaynaklanmaktadır. MAS sisteminde kordiyerit fazından başka klintoenstatit (MgO.SiO₂), kristobalit (SiO₂), forsterit (2MgO.SiO₂), mullit (3Al₂O₃.2SiO₂), ve spinel (MgO.SiO₂) fazları da görülmektedir. Cam özelliklerini modifiye etmek için bazen az miktarda alkali ilavesi yapılabilir. Çekirdeklendirici olarak TiO₂ (% 7–15), P₂O₅ (%0,5–6) ve klintoenstatit fazının oluşumu için ise genellikle ZrO₂ kullanılmaktadır. Şekil 3.18’de MgO – Al₂O₃ – SiO₂ sisteminde cam oluşum bölgesi, Şekil 3.19’da da bu sisteme ait cam-seramik mikroyapıları verilmiştir [12].



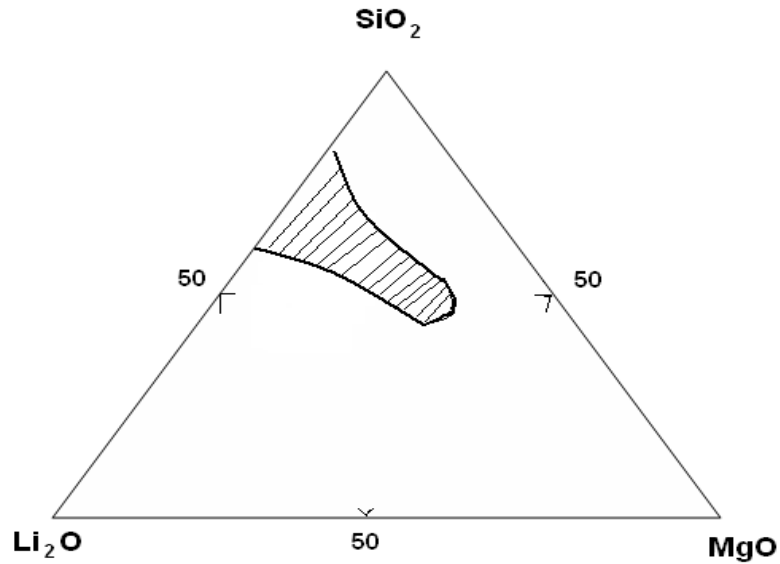
Şekil 3.18. MgO – Al₂O₃ – SiO₂ sisteminde (% mol) cam oluşum bölgesi [12]



Şekil 3.19. MgO – Al₂O₃ – SiO₂ cam-seramik mikroyapı fotoğrafları [88]

3.3.8.3. Li₂O – MgO – SiO₂ sistemi

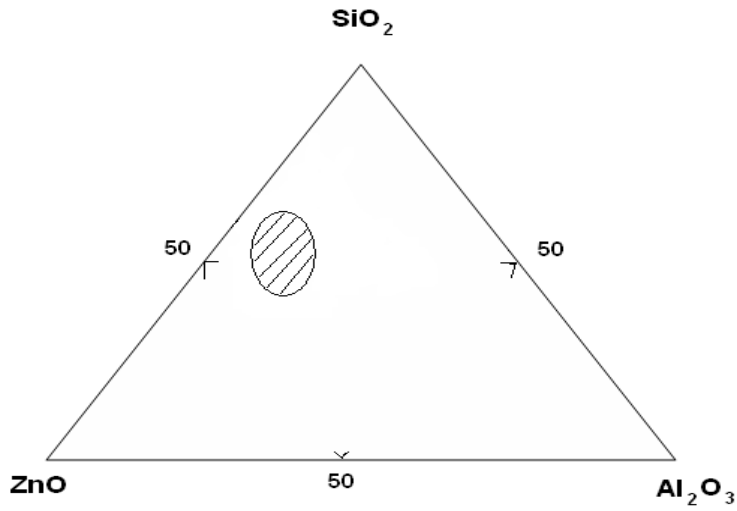
Bu sistemdeki cam-seramiklerde bazı bileşimlerde ısıl genleşme katsayıları oldukça yüksek olmaktadır. Metalik fosfatların kristalizasyon çekirdeklendiricisi olarak kullanıldığı camların bileşimi SiO₂ (% 51-58), MgO (% 2-27), Li₂O (% 9-27) ve P₂O₅ (% 0,5-6) ağırlık yüzdesi aralığında değişmektedir. Şekil 3.20’de Li₂O-MgO-SiO₂ sisteminde cam oluşum bölgesi görülmektedir [12].



Şekil 3.20. Li₂O-MgO-SiO₂ sisteminde (% mol) cam oluşum bölgesi [12]

3.3.8.4. Alkali içermeyen yüksek ZnO'li sistemler

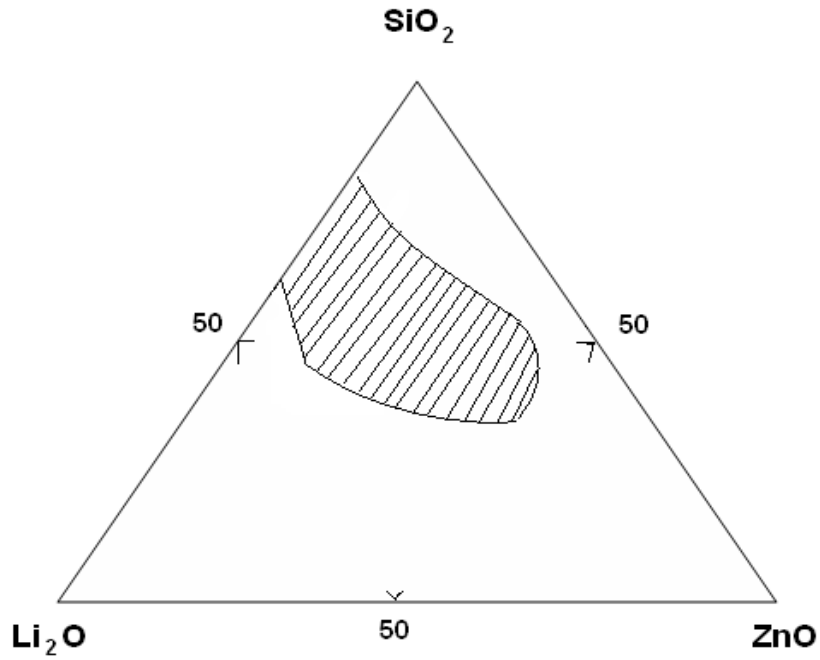
ZnO-Al₂O₃-SiO₂ sisteminde zaman zaman SiO₂, B₂O₃ ile yer değiştirmektedir. Bu tür cam-seramiklerin akma özellikleri iyi olduğu için özel kaplamalarda kullanılmaktadır. ZnO-Al₂O₃-SiO₂ cam-seramik sisteminin cam oluşum bölgesi Şekil 3.21'de verilmiştir [12].



Şekil 3.21. ZnO – Al₂O₃ – SiO₂ sisteminde (% mol) cam oluşum bölgesi [12]

3.3.8.5. Li₂O–ZnO–SiO₂ sistemi

Li₂O–ZnO–SiO₂ sistemindeki cam-seramikler yüksek mekanik mukavemetle birlikte geniş aralıkta değişebilen termal genleşme özelliklerine sahiptir. Au, Ag ve Cu gibi metaller veya metalik fosfatlar çekirdeklendirici olarak kullanılırlar. Ana bileşenlerinin ağırlık yüzdeleri SiO₂(% 43-81), ZnO (% 10-59), Li₂O (%10-27) arasında değişmektedir. Bu bileşenler % 90'ı geçtiğinden kalan bileşenler alkali metal oksitler (Na₂O, K₂O), toprak alkali metal oksitler (MgO, BaO, CaO), Al₂O₃, B₂O₃ ve PbO olabilmektedir. Çekirdeklendirici olarak P₂O₅ (% 0,5 – 6), Au (% 0,02 – 0,03), AgCl (% 0,02 – 0,03) veya Cu₂O (% 0,5 – 1) kullanılabilir. Li₂O-ZnO-SiO₂ cam-seramik sisteminin cam oluşum bölgesi Şekil 3.22'de gösterilmiştir [12].

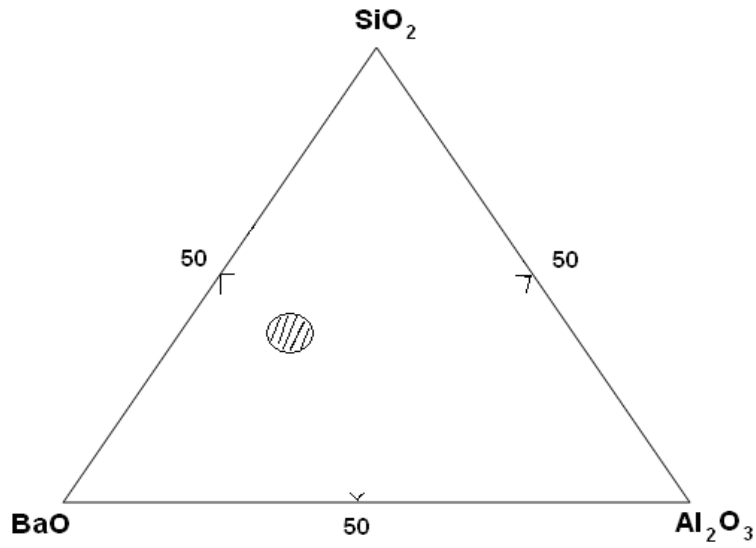


Şekil 3.22. $\text{Li}_2\text{O-ZnO-SiO}_2$ sisteminde (% mol) cam oluşum bölgesi [12]

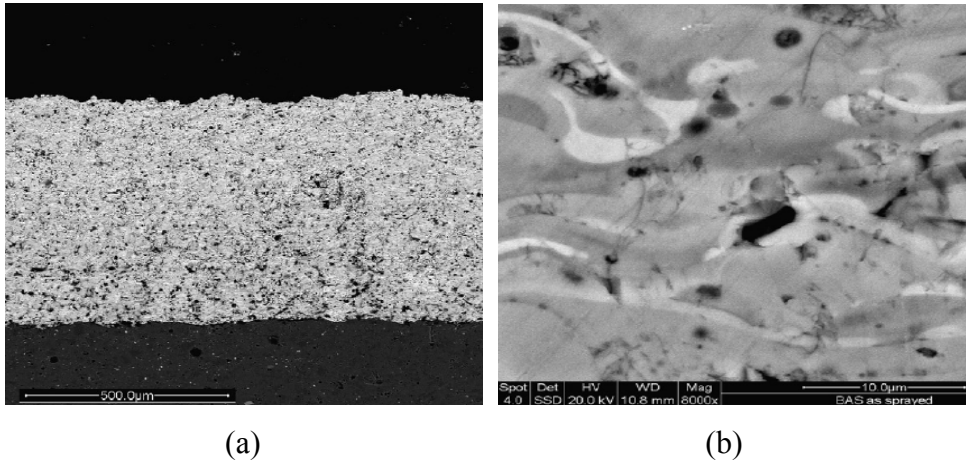
3.3.8.6. $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ cam-seramik sistemi

Bileşimi % 40-42 BaO, % 17-19 Al_2O_3 , % 40-42 SiO_2 civarlarında olup genelde çekirdeklendirici olarak TiO_2 tercih edilmektedir. Bu cam-seramik sisteminde yapıda hâkim olan ana fazlar Selsian ve BaTiO_3 olmaktadır. Yüksek mukavemet ve termal şok dirençlerinden dolayı özellikle mutfak eşyalarında tercih edilmektedir [12, 89].

Şekil 3.23'de $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ sisteminde cam oluşum bölgesi [12], Şekil 3.24'de $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ cam-seramik malzemesinin optik ve SEM mikroskoplarındaki mikrografları görülmektedir [89].



Şekil 3.23 BaO-Al₂O₃-SiO₂ Cam – cam oluşum bölgesi [12]



Şekil 3.24 Plazma sprej kaplama yöntemiyle kaplanmış BaO – Al₂O₃ – SiO₂ cam-seramiklerinin (a) optik mikroskop ve (b) SEM mikroyapı görüntüsü [89]

3.3.9. Endüstriyel atıklardan cam-seramik üretimi

Yüksek fırın curufları, yüksek silikat içeriğinden dolayı atıklardan cam-seramik malzeme üretimi için önemli bir uygulama alanıdır. Demir çelik üretim tesislerinden elde edilen curuflar, yüksek miktarlarda CaO, SiO₂ ve MgO ve az miktarda da MnO ve Fe₂O₃ içermektedir. Bu konuda ilk girişimler British Iron and Steel Research Association tarafından 1960'lı yıllarda ele alınmıştır. “Slagceram” olarak bilinen bu cam-seramik malzemeler, klasik iki kademeli kristalizasyon ısıl işlemi ile elde

edilmiştir. Yüksek fırın curuflarından cam-seramik malzeme üretiminde genel olarak TiO_2 çekirdeklendirici olarak kullanılmaktadır. Çekirdeklendirici kullanılmadığında yüzey kristalizasyonu mekanizması hakim iken, çekirdeklendirici ilavesiyle hacim kristalizasyonu mekanizması etkili olmaktadır [76].

Termik santral atıklarında iki tür kül ile karşılaşmaktadır. Bunlar uçucu küller ve dip külleri(bottom ash) olmaktadır. Termik santral atık küllerinin % 80'i uçucu küllerdir. Geriye kalan % 20 'lik dip külleri ise fırının tabanından elde edilmektedir. Uçucu kül, termik santrallerde pülverize kömürün yanması sonucu meydana gelen baca gazları ile taşınarak siklon veya elektro-filtrelerde toplanan önemli bir yan üründür. Kömürün yüksek sıcaklıklarda yanması sonucu meydana gelen ergimiş malzeme soğuyarak gaz akışı ile kısmen veya tamamen küresel şekilli kül taneciklerine dönüşmektedir. Bu kül tanecikleri çok ince olup (0,5-150 μm), baca gazlarıyla sürüklenmeleri nedeniyle uçucu kül olarak adlandırılırlar. Seyitömer termik santralından elde edilen uçucu küllerin tipik bileşimi % 44,58 SiO_2 , % 22,54 Al_2O_3 , % 9,85 Fe_2O_3 , % 6,76 CaO , % 8,98 MgO şeklinde olmaktadır. Erol ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmalarda katkısız ve katkılı uçucu küller klasik iki kademeli yöntemini kullanarak 1550°C'de uçucu külleri eriterek katkısız olarak kristalizasyon ısıl işlemine tabii tuttuğunda, yapılan DTA analizlerinde çekirdeklenme sıcaklığı 728°C ve kristal büyüme sıcaklığı da 980°C olarak tespit etmişlerdir. Yapıda hakim olan faz ise Al-diopsit ($Ca(Mg,Al)(Si,Al)_2O_6$) olmaktadır [76, 90, 91].

3.3.10. Doğal kayalardan elde edilen cam-seramikler

Bazalt:

Doğal kayalardan cam-seramik elde edilmesine en elverişli kayaların başında bazalt gelmektedir. Bileşimindeki SiO_2 miktarı % 45-52 aralığında değişmektedir. Bazaltik lavlar volkanik faaliyetlerle yeryüzüne çıkmaktadır. Yeryüzünün 2,5 milyon km^2 'den fazla alanını bazaltlar örtmektedir. Bazalt lavlar oldukça akıcı özellikte olmaları yüzünden çok geniş alanlara yayılmıştır.

Bazalt cam-seramikleri, bazalt kayaların 1300-1500 °C’lerde mullit veya ZAS ($ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2$) esaslı refrakterlerle kaplı fırınlarda ergitilip kalıplara dökülmesi ve ısı ile işleme kristallendirilmesi ile elde edilir. Yüksek mukavemeti, termal kararlılığı ile iyi aşınma direnci ve özellikle alkali ortamlardaki kimyasal dayanıklılığı endüstriyel uygulamalar için bazaltı, cam-seramik üretiminde kullanılabilir hale getirmiştir [74, 89]. Cam-seramik konusunda önemli çalışmaları olan Voldan’a göre Bazaltik kayalardan cam-seramik malzeme üretilebilmesi için bileşiminin Tablo 3.2 ‘de ki aralıkta yer alması gerektiği belirtilmiştir [14].

Tablo 3.2. Tipik bazalt bileşimi

| | % Ağırlık |
|--------------------------------|---|
| SiO ₂ | 43,5-47,0 |
| Al ₂ O ₃ | 11,0-13,0 |
| CaO | 10,0-12,0 |
| MgO | 8,0-11,0 |
| Kalan | P ₂ O ₅ , FeO, Fe ₂ O ₃ , MnO |
| | Na ₂ O, K ₂ O, TiO ₂ |

Bazalt cam-seramikleri genellikle ojit [$CaFeMg(SiO_3)$] ve diopsit [$CaMg(SiO_3)_2$] kristal fazlarını içermekte olup, literatürde bu fazlar diopsidik ojit şeklinde tek faz olarak da isimlendirilmektedir [74, 89]. Klasik cam-seramik üretiminde kristallenmenin gerçekleşmesi için çekirdeklendirici kullanılması gerekli iken, bazalt cam-seramiklerinde çekirdeklenme görevini bileşiminde bulunan demir oksitler sağlamaktadır [74].

Riyolit:

Bileşim granite benzemekle beraber, magmanın çok hızlı soğumasıyla meydana gelen kayalardır. Bu yüzden ince tane yapılıdır. Tipik bileşimlerinde SiO₂ miktarı %70’in üzerinde olmaktadır. İçerdiği yüksek SiO₂ nedeniyle kolayca camlaşabilmektedir. Riyolitten üretilen cam-seramikler nükleer atıkların depolanmasında kullanılmaktadır [92, 93]. Tipik bileşimi Tablo 3.3’te verilmektedir.

Tablo 3.3. Tipik Riyolit bileşimi [28]

| | % Ağırlık |
|--------------------------------|-----------|
| SiO ₂ | 72,1 |
| Al ₂ O ₃ | 10,2 |
| Fe ₂ O ₃ | 3,40 |
| FeO | 2,40 |
| MgO | 1,30 |
| CaO | 1,40 |
| Na ₂ O | 3,50 |
| K ₂ O | 3,50 |
| TiO ₂ | 0,40 |

Andezit:

Bileşiminde orta seviyelerde (%52 - 63) SiO₂ bulunan volkanik kayaç türüdür. Bileşim olarak diorite benzemektedir. Yapısında bulunan SiO₂ sayesinde kolayca camlaşabilmektedir. Magmanın hızlı soğumasıyla oluşur ve ince tane yapısına sahiptir. Tipik bileşimi Tablo 3.4'te verilmektedir [28].

Tablo 3.4. Tipik andezit bileşimi [28]

| | % Ağırlık |
|--------------------------------|-----------|
| SiO ₂ | 56,20-62 |
| Al ₂ O ₃ | 17,4-17,5 |
| Fe ₂ O ₃ | 3,70-2,90 |
| FeO | 3,40-1,60 |
| MgO | 2,50-0,60 |
| CaO | 5,20-1,10 |
| Na ₂ O | 5,0-6,60 |
| K ₂ O | 3,60-5,90 |
| TiO ₂ | 1,0-0,40 |

Granit:

Magmanın yavaş soğumasıyla meydana gelen orta büyüklükte taneler içeren yüksek SiO₂ bileşimine sahip kayaç türüdür. Granit pembe ile koyu gri arasında değişen renklerde rastlanmaktadır. Bileşiminde çok yüksek miktarlarda SiO₂ bulunması

nedeniyle kolayca camlaşabilmektedir. Tipik bileşimi Tablo 3.5'te verilmektedir [28].

Tablo 3.5. Tipik granit bileşimi [28]

| | % Ağırlık |
|--------------------------------|-----------|
| SiO ₂ | 72,04 |
| Al ₂ O ₃ | 14,42 |
| K ₂ O | 4,12 |
| Na ₂ O | 3,69 |
| CaO | 1,82 |
| FeO | 1,68 |
| Fe ₂ O ₃ | 1,22 |
| MgO | 0,71 |
| TiO ₂ | 0,3 |
| P ₂ O ₅ | 0,12 |
| MnO | 0,05 |

Gabro:

Yeşilimsi ve koyu renklere bulunan gabro bileşim olarak bazalta benzese de, yavaş soğumaya maruz kaldığından kaba tane görümlü kayalardır. Taneler gözle görülebildiği gibi çoğu zaman 1 mm'den büyük taneler içermektedir. Tipik bileşimi Tablo 3.6'da verilmektedir [28, 94]. Yapısında bulunan SiO₂ nedeniyle kolayca camlaşabilen ve cam-seramik malzeme üretilebilen bir doğal kayadır.

Tablo 3.6. Tipik gabro bileşimi

| | | |
|--------------------------------|------|------|
| SiO ₂ | 48,2 | 50,4 |
| Al ₂ O ₃ | 17,9 | 28,3 |
| Fe ₂ O ₃ | 3,2 | 1,1 |
| FeO | 6 | 1,1 |
| MgO | 7,5 | 1,3 |
| CaO | 11 | 12,5 |
| Na ₂ O | 2,5 | 3,7 |
| K ₂ O | 0,9 | 0,7 |
| TiO ₂ | 1 | 0,2 |

Diorit:

Bileşimi andezite benzerlik göstermekle beraber magmanın yavaş soğumasıyla meydana gelen iri taneli kayaç türüdür. Gri veya koyu gri renktedir. Bileşiminde %55-62 civarında SiO_2 bulunması nedeniyle kolayca camlaşabilmektedir.. Tipik bileşimi Tablo 3.7’de verilmektedir [28].

Tablo 3.7. Tipik diorit bileşimi [28]

| | |
|-------------------------|------|
| SiO_2 | 56,8 |
| Al_2O_3 | 16,7 |
| Fe_2O_3 | 3,2 |
| FeO | 4,4 |
| MgO | 4,2 |
| CaO | 6,7 |
| Na_2O | 3,4 |
| K_2O | 2,1 |
| TiO_2 | 0,8 |

3.3.11. Cam-seramiklerin kullanım alanları

Mühendislik seramikleri arasında önemli bir yer tutan cam-seramik ailesi vakum, sızdırmazlık, elektronik, mutfak eşyaları, biyomedikal malzemeler, savunma gibi pek çok alanda kullanım imkanı bulabilmektedir. Özellikle son yıllarda dental ve ortopedik implantlarda kullanılmaktadır. Tablo 3.8’de cam-seramik sistemleri ve kullanım alanları görülmektedir. Ayrıca kaplama olarak ta kullanılan cam-seramiklerin kaplama uygulamaları Şekil 3.25’de görülmektedir [95-97].



Şekil 3.25 Cam-seramik kaplamaların kullanım alanları [96]

En geniş uygulama alanı olan cam-seramikler genleşme katsayısı 0 yada çok küçük olan spodümen ya da kordierit kristalleştirilerek elde edilmektedir. Şekil 3.26 (a)'da başlığında cam-seramik kullanılan Terrier füzesinin USS Harry E. Yarnell DLG-17 gemisinden ateşlenmesi gösterilmektedir. Şekil 3.26 (b)'de ise mutfak eşyalarında kullanılan yüksek sıcaklıklara dayanıklı düşük termal genleşme özellikli malzemeler görülmektedir [98].



(a)



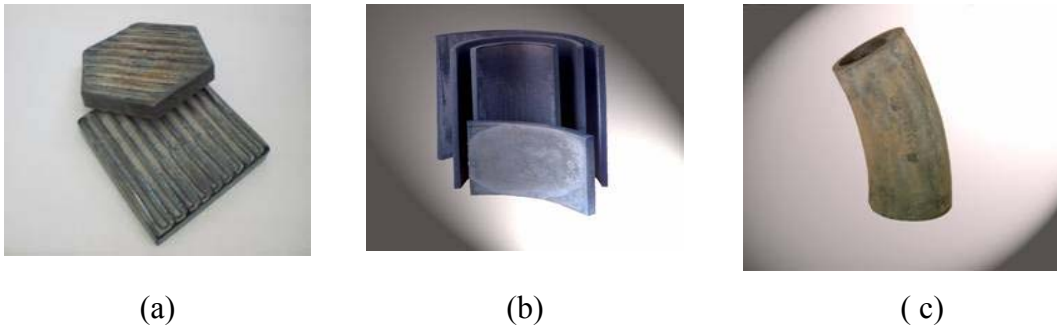
(b)

Şekil 3.26. Savunma ve mutfak eşyası olarak kullanılan bazı cam-seramik ürünler [98]

Mutfak eşyaları, biçim değiştirmeyen teleskop aynaları; radyatörler, kimya sanayisi aygıtları, kimyasal mekanik ve ısı dayanımı yüksek her tür eşya. Cam-seramikler

geçirgenliği yüksek yarı saydam ya da saydam yalıtkanlardır. Bir mika türünün yani flogopitin kristallerini içeren cam-seramikler metaller gibi işlenebilir. Ucuz hammaddelerden üretilen cam-seramikler, yüksek mekanik ve aşınmaya karşı dayanımları nedeniyle inşaatlarda yapı malzemesi olarak kullanılmaktadır. Yüksek fırın cürufurundan üretilen cam-seramiklerden döşemelerde ve çeşitli kaplamalarda yararlanır. Öte yandan cam-seramik oluşturan bileşimler kaynak camları biçiminde de kullanılır [99].

Bazalt cam-seramikleri boru, plaka ve dirsek şeklinde (Şekil 3.27 ve 3.28) pnömatik ve hidrolik sistemlerde, siklon ve seperatörlerde, kanallı ve zincir taşıyıcılarda, silolarda, mikserlerde ve tanklarda kullanılmaktadır [21].



Şekil 3.27. a) Plaka, b) Oluk, c) Dirsek şeklinde üretilen bazalt cam-seramikleri [100]



Şekil 3.28. Boru şeklinde üretilen bazalt cam-seramikleri [100]

Günümüzde binalarda yalıtımın ön plana çıkmasıyla bazaltın önemli bir kullanım alanı daha ortaya çıkmıştır. Volkanik bazalt kayalardan üretilen taş yünlerinin ısı,

ses ve yangın yalıtımında en üst seviyede tasarruf sağladığı belirtilmektedir. Bazaltın kayacının 1400 °C sıcaklıklarda ergitilerek püskürtülerek, bakalitle karıştırıldıktan sonra özel bir işlemle geçirilerek elyaf haline getirilmektedir. Isı yalıtımı, ses yalıtımı, akustik yönden sağlam bir ortam ve yangın yalıtımı sağlayan bu yeni izolasyon malzemesi ayrıca oldukça mukavemetli bir yapıya da sahiptir. Bazalt kayalardan elde edilen taş yünleri ne kadar su emerse emsin yine de yapısında genişleme daralma gibi boyutsal değişiklikler olmamaktadır. İnorganik yapısından dolayı da çürüme veya küflenmeye maruz kalmaz. Bunun yanında zamanla bozulmayıp, elyaf yapısından ötürü pas da tutmamaktadır. Dış cephede yalıtım malzemesi olarak kullanılır, havalandırılmalı cephelerde yangın güvenliği için kullanılabilir. Kalınlıkları 3 cm den başlayarak 12 cm ye kadar giden genelde 120x60 cm lik dikdörtgen yüzeyler şeklinde üretilir. Her ne kadar lifli yapıda gözükse de sert bir yapısı vardır ve kolay parçalanmaz [101, 102]. Şekil 3.29'da volkanik bazalt kayacından elde edilen yalıtım yünleri görülmektedir.



Şekil 3.29. Volkanik bazalt kayacından elde edilen yalıtım yünleri [103, 104]

Bazalt cam-seramikleri; oluk, plaka, boru ve dirsekler şeklinde elektrik santrallerinde, buhar kazanı tesisatlarında, basınçlı su ve sıvıların nakledildiği yerlerde, şeker üretim endüstrisinde, gıda üretim fabrikalarında, demir-çelik, çimento ve yakıt santralleri gibi toz ve çamur taşıma ünitelerinin çok olduğu tesislerde yaygın olarak kullanılmaktadır [105].

Bu uygulamalarda kullanılan metallerin servis ömrü kısa olmaktadır. Bu da zaman kaybına ve parçaların değiştirilmesinden kaynaklanan yüksek maliyetlere neden olmaktadır. Bazalt cam-seramiklerin ilk maliyetleri metallere göre oldukça yüksek olmasına rağmen, servis ömürlerinin uzun olması önemli bir avantaj sağlamaktadır

[21, 22]. Cam-seramik malzemelerin en çok tercih edildiği kullanım alanlarından biri de çok düşük termal genleşme özelliklerinin istenildiği özel uygulamaları olmaktadır. Bunların en başında teleskop aynaları ve ring lazer uygulamaları gelmektedir. Şekil 3.30'da Şili'de kullanılan ve L.A.S. tipi cam-seramik malzemedен üretilmiş teleskop aynası görölmektedir [106].



Şekil 3.30. Cam-seramik malzemedен üretilen teleskop aynası [106]

Tablo 3.8. Cam-seramik sistemleri ve kullanım alanları [10, 22, 106]

| Cam-seramik sistemi (Çekirdeklendirici) | Yapıda hâkim olan ana faz | Özellikleri | Kullanım alanları |
|---|---|-------------------------|--|
| BaO – Al ₂ O ₃ – SiO ₂ (TiO ₂) | Selsian | Yüksek mukavemet | Mutfak eşyaları |
| | BaTiO ₃ | Termal şok direnci | |
| Li ₂ O – Al ₂ O ₃ – SiO ₂ (P ₂ O ₅) | Li ₂ O – 2SiO ₂ | Dielektrik özellikler | Elektronik yalıtım |
| | | Kimyasal direnç | Optik kodlama |
| Li ₂ O – Al ₂ O ₃ – SiO ₂ (ZrO ₂ , TiO ₂) | B – kuvars | Düşük ısıl genleşme | Mutfak eşyaları |
| | B – Ökriptit | Saydamlık | Fırın üstleri |
| | B – Spodümen | Yüksek sıcaklık direnci | Teleskop aynaları |
| MgO – Al ₂ O ₃ – SiO ₂ (TiO ₂ , P ₂ O ₅) | Kordiyerit | Radar geçirgen | Füze başlığı |
| | | Düşük ısıl genleşme | Radar kubbesi |
| | | Yüksek mukavemet | |
| PbO – ZnO – B ₂ O ₃ – SiO ₂ (F) | Rankinit | Isı ve vakum yalıtımı | Kapasitör |
| | | | Mikro-elektronik devreler |
| SiO ₂ – Al ₂ O ₃ – CaO (ZnO) | Wollastonit | Kimyasal dirençli | Dış cephe malzemesi |
| | | Sert ve mukavemetli | |
| SiO ₂ – Al ₂ O ₃ – MgO (TiO ₂) | Mg – Al titanat | Aşınma direnci yüksek | İnşaat malzemesi |
| | | Sert ve mukavemetli | |
| | | | |
| SiO ₂ – CaO – Na ₂ O (P ₂ O ₅) | Apatit | Kimyasal direnç | Vücut protezleri |
| | | İnsan vücuduna uyumlu | İmplantlar |
| | | Mukavemetli | Dişçilik |
| SiO ₂ – Al ₂ O ₃ – MgO – CaO (Fluorit, Sülfür, oksit) | Ojit, diopsit, wollastonit, anortit, piroksen | Yüksek aşınma direnci | Pompa, boru, dış cephe malzemesi, yer karosu |
| | | Sert ve mukavemetli | |
| | | Kimyasal direnç | |
| SiO ₂ – Al ₂ O ₃ – MgO – K ₂ O (F) | Flogopit | Dielektrik özellikler | İzolator |
| | Mika | Talaş kaldırmaya | Hermetik eklemler |
| | | elverişlilik | Elektro-teknoloji |

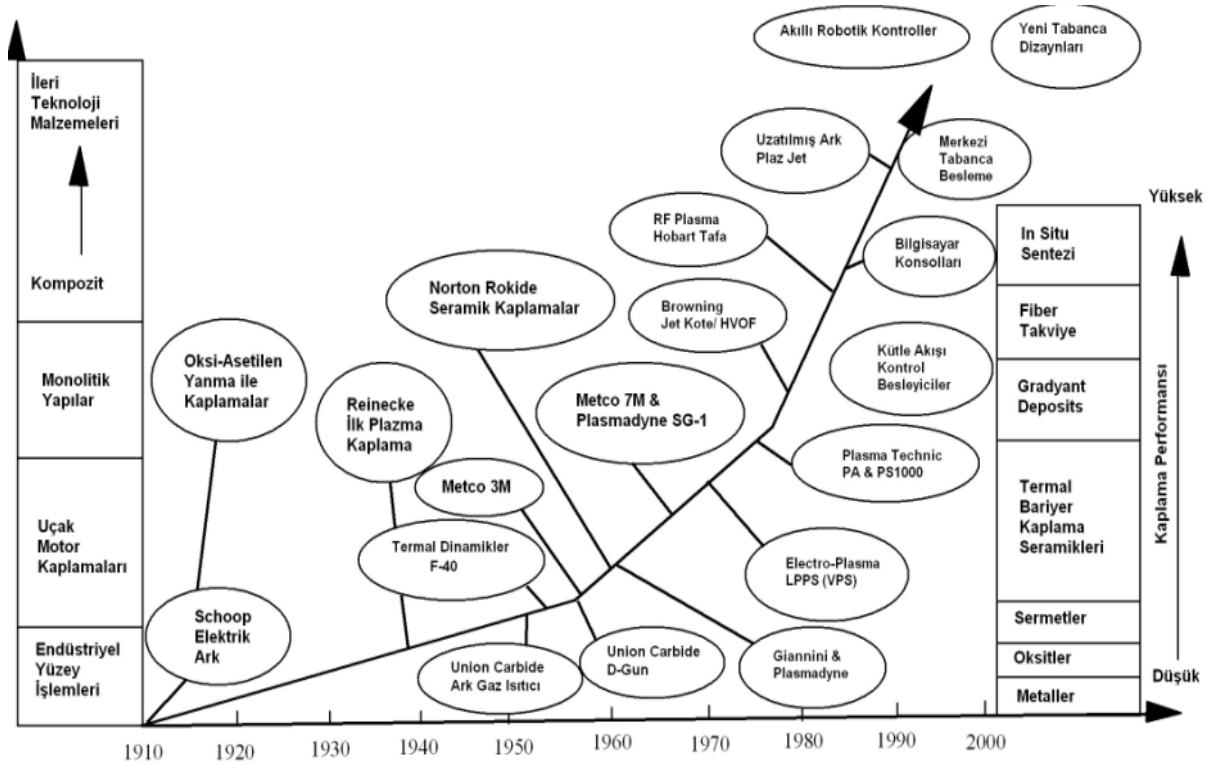
BÖLÜM 4. TERMAL SPREY KAPLAMALAR

4.1. Giriş ve Tarihçe

Termal spreycaplama uygulamalarıyla seramik ve cam-seramik kaplamalar, modern gaz türbinlerindeki önemli stratejik parçaları, oksidasyondan, sıcak korozif ortamlardan korumak ve ömrünü uzatmak için tercih edilmektedir [107]. Termal spreycaplamalarıyla ilgili ilk kayıt, 1882 – 1889 yılları arası M. U. Schoop (Zürich, İsviçre) tarafından patentleştirilmiştir. Bu patent kurşun ve kalay tel beslemesiyle modifiye edilmiş oksiasetilen kaynak tabancasıyla tanımlanmıştır. Sonraki tabancalar, toz malzemelere uyarlanacak şekilde modifiye edilmiştir.

Tozlar genişletilmiş sıcak jet alevi içinden geçerek hız kazandırılıp, kaplanacak yüzeye çarptırılarak katılaştırılır. Bu şekilde tozlar üst üste biriktirilerek kaplama elde edilir. Elektrik ark spreycaplamada Schoop tarafından 1908 yılında patentleştirilmiştir ve pek çok metalinde bu şekilde spreylenebileceği açıklanmıştır. Çelik, paslanmaz çelik ve çinko, tel ark metal kaplamayla özelliklerinin artırılarak ekipmanların daha da geliştirilmesine katkı sağlanmıştır.

Çok bilinen uygulama olan çinko kaplama altlık malzemeyi korozyondan korumak amacıyla yapılmaktadır. Bu da metal kaplama endüstrisinin başlangıcı olmuştur [108]. Şekil 4.1’ de Termal spreycaplama teknolojisinin tarihsel gelişimi görülmektedir.



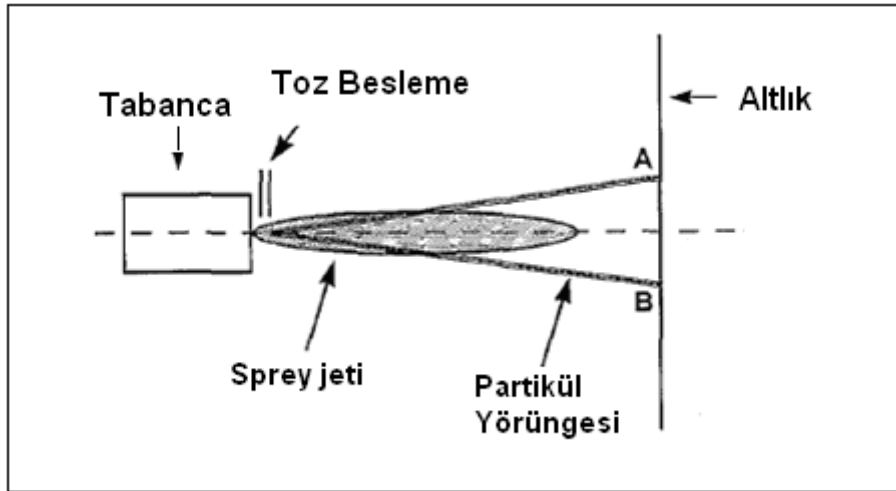
Şekil 4.1. Termal sprey kaplama teknolojisinin tarihsel gelişimi [108]

4.2. Termal Sprey İşlemleri ve Teknikleri

Termal sprey işlemleri, metalik ve metalik olmayan kaplamaların gerçekleştirilmesi için yararlanılan kaplama işlemleri grubunu ifade etmek için kullanılan özel bir terim olup, bu işlemler 3 büyük kategori içinde gruplandırılmaktadır.

1. Flame (alev) sprey işlemleri
2. Elektrik ark sprey işlemleri
3. Plazma ark sprey işlemleri

Bu enerji kaynakları kaplanacak malzemeyi ısıtarak (toz, tel veya çubuk) ergimiş veya yarı ergimiş hale getirmek için kullanılır. Sonuçta ısıtılan partiküller hızlandırılıp diğer bir taşıyıcı gaz veya atomizasyon jeti yardımıyla hazırlanmış olan yüzeye doğru fırlatılır (Şekil 4.2). Bu partiküllerin yüzeye çarpmasıyla yassılaşıp yüzeye yapışır. Sonraki gelen partiküllerde üst üste birikerek kalınlaşır ve yüzeyde kaplama tabakasını oluşturur. Splat adı verilen bu partiküller çok yüksek hızda örneğin 10^6 K/s soğuma hızına maruz kalır.



Şekil 4.2. Termal sprej işleminin temel şeması [109]

Termal sprej işlemlerinin önemli bir avantajı, kaplamalar üretmek için son derece geniş çeşitte malzemelerin kullanılabilmesidir. Kullanılan malzemeler herhangi bir bozunmaya uğramadan hemen ergir. İkinci büyük avantajı ise pek çok termal sprej uygulamalarında kaplama işlemi esnasında altlık malzemeyi fazla ısıtmadan yapılabilmesidir. Bu yüzden altlık malzemeler yüksek sıcaklık noktalarında özellikleri değişmeden ve termal distorsiyona uğramadan kaplama işleminin yapılabilmesidir. Üçüncü avantajı ise yıpranmış veya hasar görmüş parçaların yeniden kaplanması esnasında parçanın özellikleri ve ölçülerinde değişmemesidir.

Termal sprej işlemleri alev spreyleme, elektrik ark sprej ve plazma ark sprej üyelerini üç büyük gruba ayırdıktan sonra bu grupları da kendi içlerinde başka alt gruplara ayırmak mümkündür. Termal sprej işlemlerinin ticari önem taşıyanlarının bazıları Tablo 4.1.'de verilmiştir [108].

Tablo 4.1'de termal sprej kaplama yöntemlerinin parametreleri ve elde edilen kaplamaların karakteristikleri mukayese edilmektedir. Tercih edilmesi gereken termal sprej metodunun seçiminde göz önüne alınacak başlıca unsurlar;

- Arzu edilen kaplama malzemesi
- Yeterli olabilecek kaplama performansı
- Ekonomiklik
- Parça boyutu ve portatifiği

Tablo 4.1. Termal sprey işlemlerinin karşılaştırılması [108]

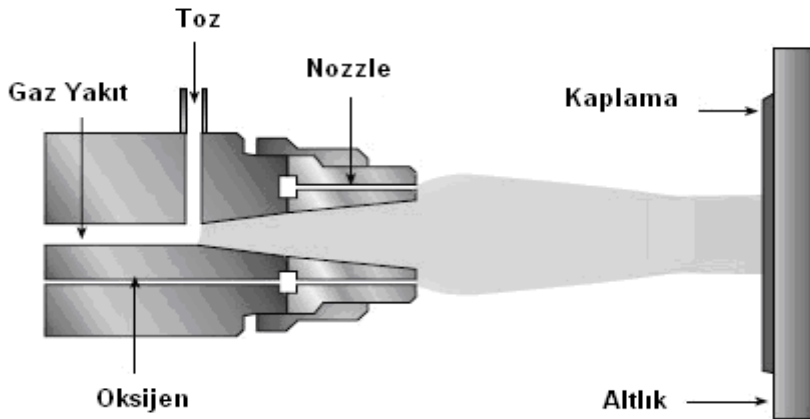
| Kaplama Prosesi | Gaz Akışı m ³ /saat | Alev veya Plazma çıkış Sıcaklığı °C | Partikül Çarpma Hızı m/s | Kaplamanın Altlığa Bağlanması | Oksit İçeriği % | Maksimum Sprey Hızı kg/saat | Güç kW | Ergitme için gereken enerji kW/kg |
|------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|--------------------|--------------------------------|-----------|--------------------------------------|
| Flame Tozu | 11 | 2200 | 30 | Düşük | 6 | 7 | 25 – 75 | 11 – 22 |
| Flame Teli | 71 | 2800 | 180 | Orta | 4 | 9 | 50 – 100 | 11 – 22 |
| HVOF | 28 – 57 | 3100 | 610 – 1060 | Çok Yüksek | 0,2 | 14 | 100 – 270 | 22 – 200 |
| Detonasyon Tabancası | 11 | 3900 | 910 | Çok Yüksek | 0,1 | 1 | 100 – 270 | 220 |
| Tel Ark | 71 | 5500 | 240 | Yüksek | 0,5 – 3 | 16 | 4 – 6 | 0,2 – 0,4 |
| Geleneksel Plazma | 4,2 | 5500 | 240 | Yüksek | 0,5 – 1 | 5 | 30 – 80 | 13 – 22 |
| Yüksek Enerjili Plazma | 17 – 28 | 8300 | 240 – 1220 | Çok Yüksek | 0,1 | 23 | 100 – 250 | 9 – 13 |
| Vakum Plazma | 8,4 | 8300 | 240 – 610 | Çok Yüksek | ppm seviyesinde | 10 | 50 – 100 | 11 – 22 |

4.2.1. Alev spreyleme yöntemleri

Alev spreyleme yöntemlerinde, düşük hızda toz ve tel kullanılarak yapılmakta olup, yüksek hızlı işlemlerde ise HVOF ve D-Gun uygulamalarını içermektedir.

4.2.1.1. Toz kullanılarak alevle spreyleme

Bu işlemden toz besleme stoku oksijen-yakıt alevine gönderilerek ergitilip iş parçasına püskürtülmektedir (Şekil 4.3). Partikül hızı nispeten yavaş olup (<100 m/s), biriktirilen kaplamanın bağ mukavemeti yüksek hızlı işlemlerden (D-Gun ve HVOF) genelde daha düşüktür. Bu yöntemle kaplamada fazla miktarda porozite olup, bağ mukavemeti de oldukça düşüktür. Sprey hızı genelde 0,5 – 9 kg/saat değerleri arasında değişmektedir. Bu yöntem düşük ergime sıcaklığına sahip tozlarda tercih edilebilecek olup, nispeten iyi sonuçlar alınabilmektedir [107, 109, 110].

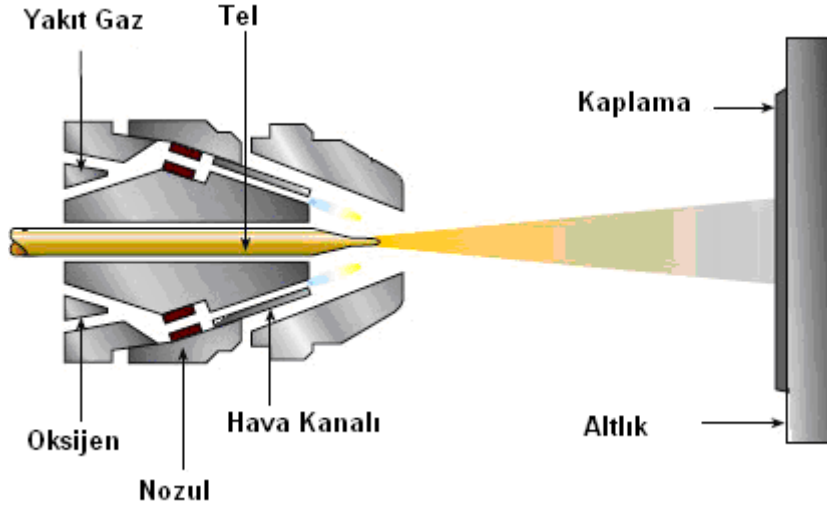


Şekil 4.3. Toz kullanılarak alev spreyleme [111]

4.2.1.2. Tel kullanılarak alev spreyleme

Tel alev spreylemede alevin birincil fonksiyonu beslenen malzemeyi eritmek içindir. Havanın akışı sonra ergimiş malzemeyi parça üzerine atomize ederek kaplama işlemi gerçekleştirilmiş olur (Şekil 4.4). Sprey hızı paslanmaz çelikte 0,5–9 kg/saat değerleri arasında değişmektedir. Yine düşük ergime noktasına sahip malzemeler, örneğin çinko ve kalay alaşımları oldukça yüksek hızlarda spreylenebilmektedir. Altlık malzemenin sıcaklığı 95–205 °C sıcaklıkları arasında değişebilmektedir.

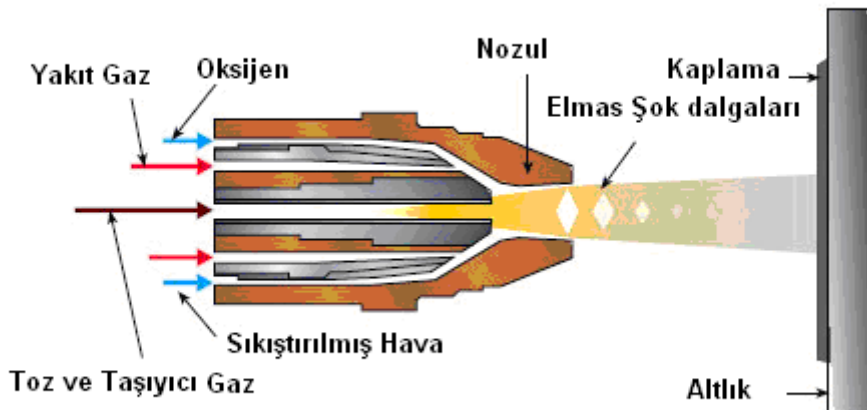
Bunun nedeni uygulanan enerjinin büyük kısmı daha çok ısıtma için kullanılmaktadır [107, 110, 111].



Şekil 4.4. Tel kullanılarak alev spreyleme [111]

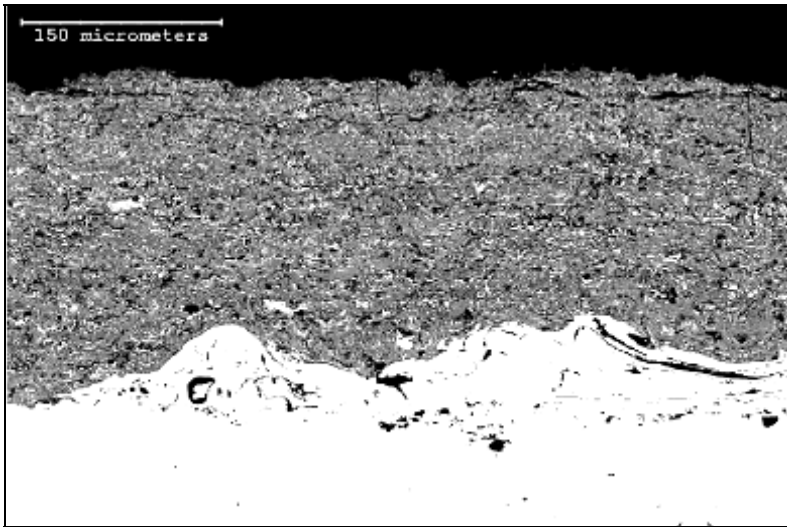
4.2.1.3. HVOF (Yüksek hızlı oksî-yakıt)

HVOF' ta bir gaz yakıt (Hidrojen, propan veya propilen) ve oksijen 2500–3100 °C sıcaklık aralığındaki yakma jetini oluşturmada kullanılır. Yanıcı gazın yardımıyla 650 m/s gibi çok yüksek hızlara ulaşabilen kısmen ergimiş tozlar, altlık malzeme yüzeyine çok yüksek hızla çarparak katılaşır ve kaplamayı oluşturur (Şekil 4.5).



Şekil 4.5. HVOF spreyleme proses şeması [111]

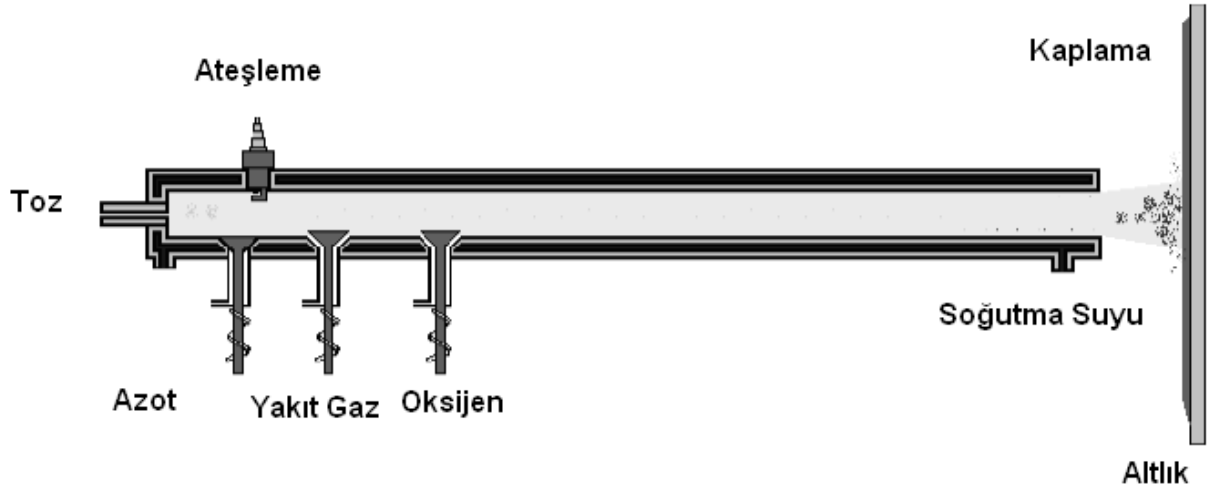
Bu işlemle elde edilen kaplamalar çok yoğun olup, gözenek sayısı da düşük seviyelerdedir. Kaplama yüzeyi de daha az pürüzlü olan bu kaplama prosesinde ayrıca bağ mukavemeti de çok yüksek olup işlem esnasında oksitlenme riski daha azdır. HVOF işleminin kaplama hızı 2,3–14 kg/saat arasında değişmektedir. HVOF kaplama prosesinde altlık malzemeye ısı geçişi diğer püskürtme yöntemlerine göre daha fazla olduğundan soğutma sistemi daha büyük önem taşımaktadır [110-113]. Bu yöntemle elde edilen bir kaplama örneği Şekil 4.6 'da görülmektedir [114].



Şekil 4.6. HVOF tekniğiyle yapılmış NiAl intermetalik Kaplama [114]

4.2.1.4. D–Gun (Detonasyon tabancası)

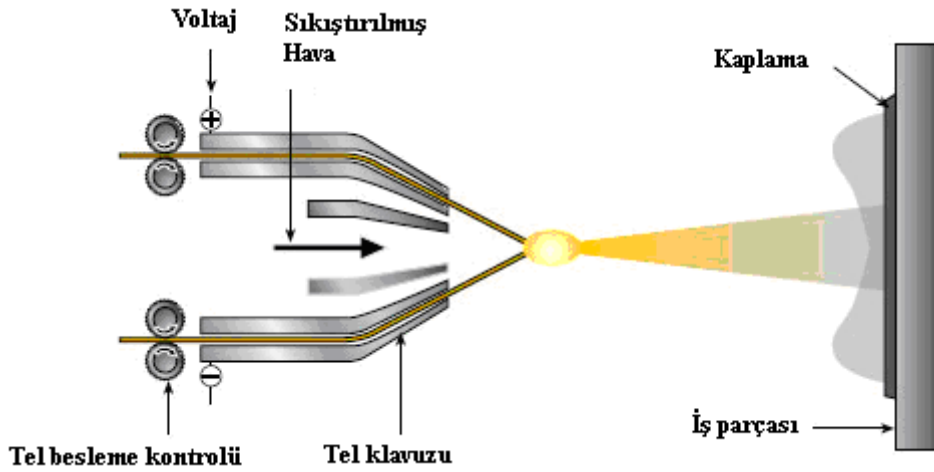
Bu sistemde bir püskürtme namlusu içerisinde reaksiyon gerçekleştirilip bir gaz yakıtın (örneğin asetilen olabilir) oksijenle birlikte yakılması ile ortaya çıkan ısı kullanılmaktadır. Bu ısı ve detonasyon dalgalarıyla, kaplanacak olan toz ergitilerek süpersonik bir hızla altlık malzeme yüzeyine çarptırılması sonucu kaplama elde edilmektedir (Şekil 4.7). Kaplama tozunu ergitmek için gerekli olan ısı enerjisi gaz yakıtın yakılması sonucu sağlanır. Bağ mukavemeti oldukça yüksek olan bu işlemde, kaplamalar yoğun olup, gözenek miktarı da çok azdır. Bu sistem özellikle karbür esaslı kaplamalar için geliştirilmiş olup, plazma ve HVOF sistemlerine göre daha az enerji ve gaz sarfiyatlıdır. Ancak 150 desibel seviyelerinde yüksek gürültü seviyesinden dolayı kaplama ortamında çok iyi ses izolasyonuna ihtiyaç vardır [110, 115, 116].



Şekil 4.7. D-Gun kaplama prosesinin şeması [110, 115, 116]

4.2.2. Elektrik ark spreyleme işlemi

Elektrik ark spreyleme işleminde bir tabanca içinde iki adet tel elektrot mevcuttur. Bu iki tükenebilen elektroda güç kaynağı ile çok yüksek doğru akım uygulanarak ark oluşturulur. Oluşan arkın etkisiyle ergiyen metal tabanca içine uygulanan yüksek basınçtaki hava ile malzeme yüzeyine püskürtülerek kaplama işlemi gerçekleştirilir. Bu proseste enerji oldukça efektif kullanılır. Çünkü giren enerjinin tamamı metali eritmek için harcanır. Spreyleme hızı birincil olarak uygulanan akıma, elektrotların iletkenliği ve ergime noktasının bir fonksiyonu olarak değişmektedir. Genellikle malzemeler bakır veya demir esaslı alaşımlar, 100 A/saat doğru akımda 4,5 kg spreyleme yapılabilir. Çinko ise 100 A/saat'de 11 kg spreylenebilir. Altılık malzemenin sıcaklığı oldukça düşüktür. Çünkü sıcak gaz jeti altılık üzerine direkt etki etmemektedir. Elektrik ark spreyleme işleminde inert gazlar kullanılarak kontrollü atmosfer sağlanabilir [108].



Şekil 4.8. Elektrik ark spreyleme prosesi [111]

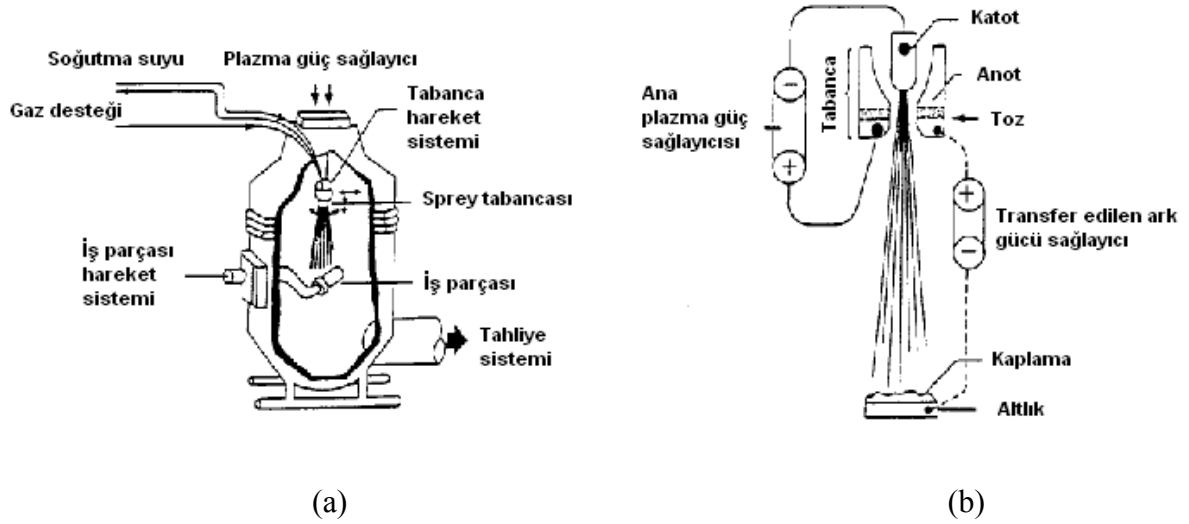
4.2.3. Plazma ark prosesleri

Geleneksel plazma spreyleme işlemi genelde Atmosferik plazma spreyleme (APS) olarak adlandırılmaktadır. Plazma sıcaklığı 6000 – 15000 °C sıcaklıkları arasında değişir. Bu sıcaklıklarda bilinen bütün malzemeler eriyebilir. Plazmayı oluşturmak için bir inert gaz (tipik argon veya bir argon hidrojen karışımı) doğru akım arkı ile süper ısıtılarak elde edilir. Toz beslemesi taşıyıcı gaz ile tabancaya getirilir ve plazma jeti ile iş parçasına hızlandırılır. Altlık malzemenin sıcaklığı 90–200 °C aralığındadır. Ticari plazma spreyleme tabancaları 20–200 kW aralıklarında çalışmaktadır. Bu yüzden spreyleme hızı tabanca dizaynı, plazma gazlarının toz enjeksiyon şeması ve malzeme özellikleri, yani partikül karakteristikleridir. Bunlarda partikül boyutu, boyut dağılımı, erime noktası, morfoloji ve yoğunluğuna bağlıdır [108].

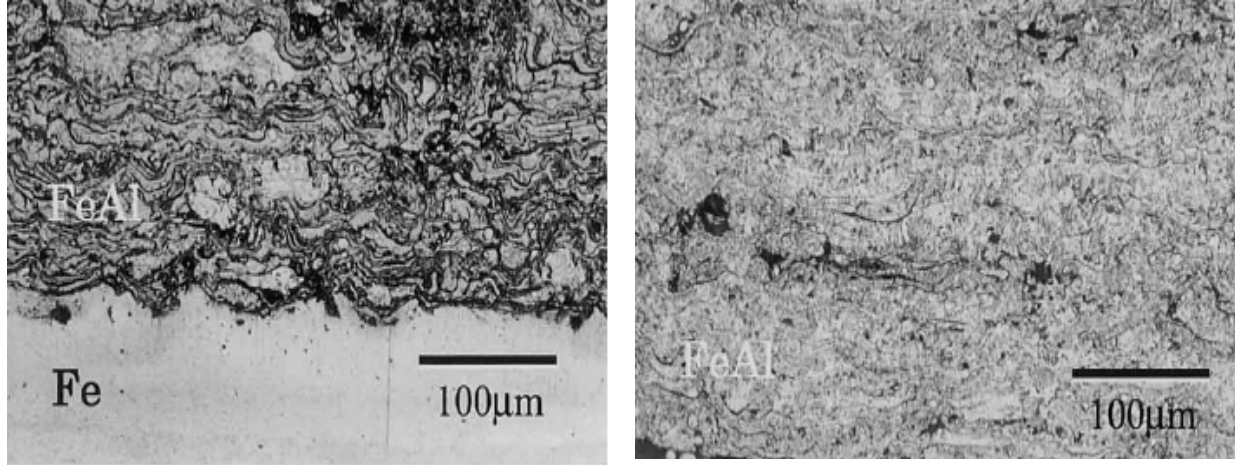
4.2.3.1. Vakum plazma

Vakum plazma spreyleme (VPS) işlemi olarak da adlandırılır. LPPS (Low Pressure Plasma Spray), Sulzer Metco firması tarafından ticari olarak markalanmıştır. Bu işlemde modifiye edilmiş plazma spreyleme tabancası kullanılır. 10–50 kPa aralığında basınç uygulanmaktadır. Düşük basınçta plazma çapı geniş ve uzun hale gelmektedir. Kaplanacak tozlar nozuldan yüksek hızdaki gazla plazma jetinden geçerek altlık malzeme yüzeyine kaplanır. Plazma alevinin boyu 20 cm mertebesine uzamakta ve

yoğun bir kaplama elde edilmektedir (Şekil 4.9) [51, 108, 117]. Şekil 4.10'da LPPS tekniği ile üretilmiş olan Fe-Al esaslı kaplama görülmektedir.



Şekil 4.9. (a) LPPS proses düzeneği (b) plazma oluşturma mekanizması şeması [118]



Şekil 4.10. LPPS tekniği ile yapılmış FeAl kaplama [119]

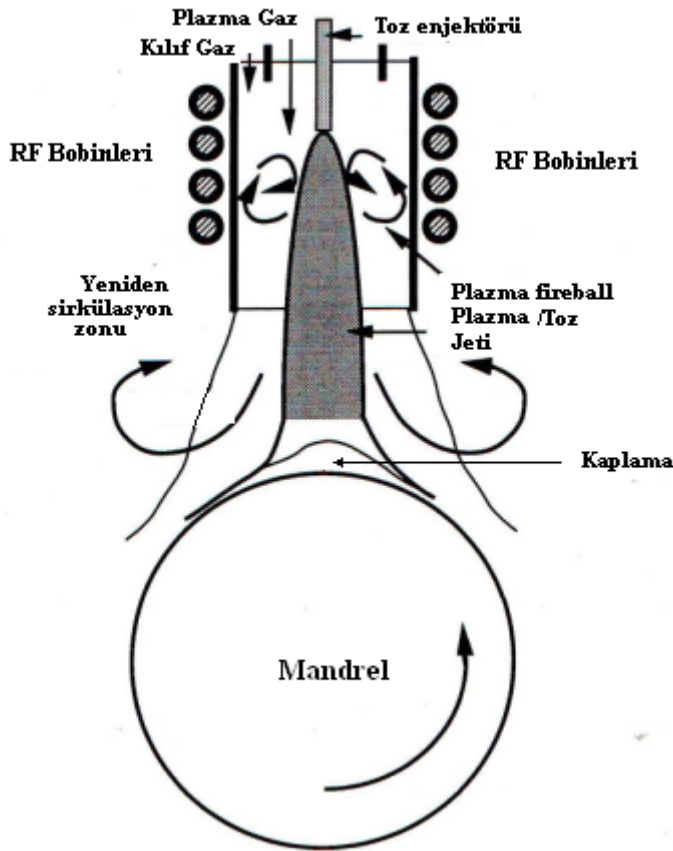
4.2.3.2. Gator-Gard püskürtme yöntemi

Bu plazma sprej kaplama yöntemi 1970'li yıllarda Pratt ve Whitney tarafından geliştirilmiştir. Gator-Gard standart plazma sprej tabancasının modifiye edilmesiyle çok yüksek hızlarda toz partiküllerinin sahip olduğu kinetik enerji ile malzeme yüzeyine çarpması sonucu yoğun kaplamalar elde edilmiştir. Bu yöntemin en büyük

avantajı WC/Co kaplamalarda WC dekarbürizasyonunu klasik plazma sprej porselerine göre daha az seviyelere indirilmesini olmuştur. Bu prosesle karbür kaplamalarda detonasyon tabancası (D-gun) yöntemine eşdeğer veya daha iyi kaplamalar elde edilebilmiştir. Burada plazma jeti oluştururken Helyum gazından faydalanılmaktadır [108].

4.2.3.3. Radyo frekanslı plazma sprej yöntemi

1960'lı yıllardan beri ticari olarak kullanılan bu yöntemde çift radyo frekanslı bobinleri kullanılır ve büyük boyuta sahip kaplama tozlarında tercih edilir. Şekil x.x de gösterilen RF plazma tabancası bir reaktör tüpü içinde 450 KHz ila 4MHz arasında RF alanı uygulanır. Oluşan ark kuvars reaktör tüpü içindedir. Ark gazları olarak azot, argon, helyum ve hidrojen gazlarından bir veya birkaçı kullanılır [108].



Şekil 4.11. Radyo frekanslı (RF) çift indüksiyonlu plazma sprej prosesi [108]

4.2.3.4. Atmosferik plazma sprej kaplama

Bölüm 4.3'te detaylı olarak anlatılacak olan atmosferik plazma sprej yönteminin prensibi kısaca, wolfram katot ve bakır anot arasında oluşturulacak elektrik arkından geçen plazma gazları 6000 ila 15000°C arasında sıcaklığa sahip plazma huzmesini oluşturmaktadır. Bu plazma huzmesinden geçen kaplama tozları kısmen eriyerek altlık malzeme üzerine hızla çarptırılarak kaplama işlemini gerçekleştirilmesi esasına dayanır.

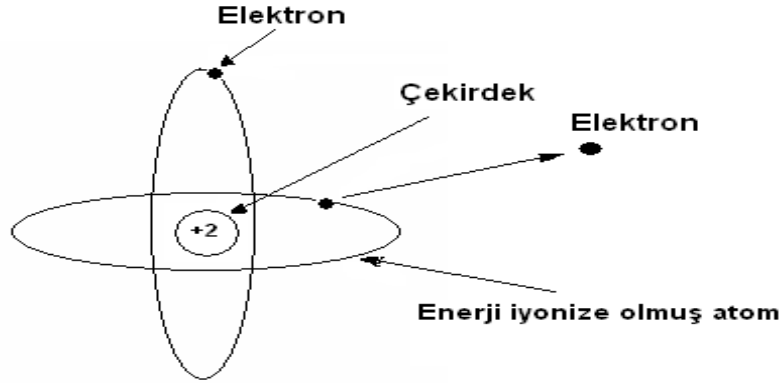
4.3. Atmosferik Plazma Sprej Kaplama

4.3.1. Plazmanın tanımı

Gazlar atomlardan ve atomların bir araya gelmesiyle molekül şeklinde oluşur ve bunlar birbirlerinden ayrı durumdadırlar. Plazma da aynı gazları içerse de, bu halde, gazlar moleküllerinden ayrılarak, dissosiyeye olmaktadır. Gazlar ısıtıldıklarında klasik fizik ve termodinamik yasalarını izlerken, plazma bu klasik yasaları izlemediğinden maddenin dördüncü hali olarak kabul edilmektedir.

Plazma durumunu incelemek için gazları oluşturan atom ve moleküllerin durumu değerlendirilmelidir. Şekil 4.12' de nötr bir atom şematik olarak görülmektedir.

Şekil 4.12 ' de görüldüğü gibi bu atomda iki pozitif elektrik yükü vardır ve çekirdek etrafında dönen iki elektronla nötr haldedir. Bu durumdaki atoma yeterince enerji uygulanırsa en azından bir elektron yörüngesinin dışına atılır. Bu işlem için gerekli enerji ise, o atom için iyonizasyon enerjisi olarak isimlendirilir.

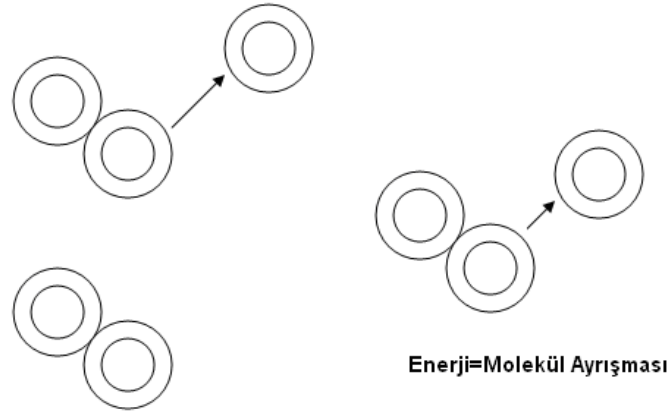


Şekil 4.12. Nötr bir atomun şematik gösterimi [120]

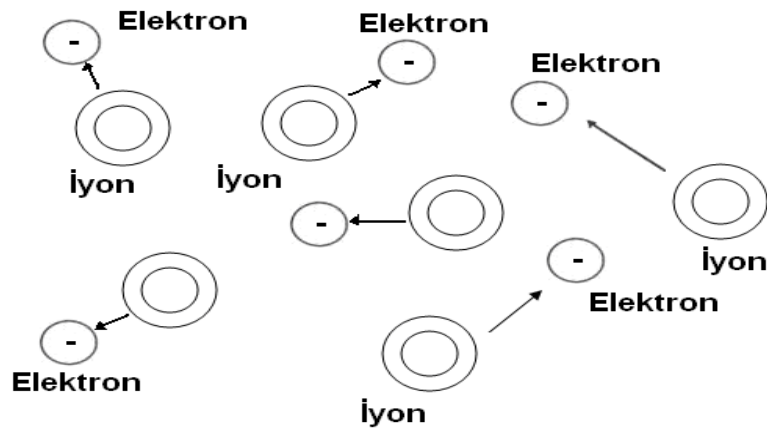
İki veya daha fazla nötr atom bir araya gelerek molekülü oluşturur ve tek bir parça olarak kabul edilir. Şekil 4.13' te gösterildiği gibi, iki atom bir araya gelerek molekül meydana getirir. Bu ise diatomik gazlar dediğimiz azot veya hidrojen gibi gazlardaki durumu ifade etmektedir. Şekil 4.14' te ise azot gibi diatomik gaz moleküllerinin ayrıştığı 4 molekül görülmektedir. Yeterli enerji uygulanırsa, moleküller gerilerinde atom bırakacak şekilde ayrılırlar ve bu olay dissosiyasyon yani ayrışma olarak tanımlanır. Daha fazla enerjinin uygulanması ile bu atomlardan en az bir elektron ayrılarak Şekil 4.15' te görüleceği gibi plazma oluşur. Böylece atomlar iyonize edilmiş olurlar ve sonuç olarak elde edilen elektrikçe nötr olan gaz plazma olarak adlandırılır. Burada gerçekleşen reaksiyon ise, $N_2(g) = 2N(g) = 2N(g)^{++} 2e^{-}$ şeklindedir [120, 121].



Şekil 4.13. Farklı partiküllerin basitleştirilmiş bir modeli [120]



Şekil 4.14. Gaz moleküllerinin ayrışması [120]



Şekil 4.15. İyonizasyon ve plazma gazının oluşumu [120]

Plazma; bütünüyle elektriksel olarak nötr olan ve rasgele doğrultularda hareket eden pozitif ve negatif yüklü parçacıklar topluluğudur. Plazma içindeki yüklü parçacıklar birbirinden bağımsız hareket ederken, sistem bütünüyle sanki yüksüzdür. Bu nedenle plazma içindeki parçacıkların hareketi bireysel değil kolektiftir [122].

İlk bakışta plazma, maddenin gaz haline yakın gözükmektedir. Bu nedenle plazma halini, gaz halinden ayıran temel özellikler aşağıda sıralanmıştır.

A - Gazlar elektriği iletmezler. Plazma ise elektriksel nötralitesine rağmen, iyi bir elektriksel iletkendir. Bazen bakır veya gümüşten bile daha iyi iletkenlerdir.

B - Gazlar nötral parçacıklardan oluşur. Bu nedenle elektrik ve manyetik alanlarla etkileşmez. Plazma ise elektriksel nötralitesine rağmen, elektrik ve manyetik alanlarla etkileşir.

C - Plazma halinde kimyasal reaksiyonlar, gaz halinden daha büyük hızlarda gerçekleşir.

D- Plazma içinde yüklü parçacıklar arasındaki Coulomb çekim kuvvetleri çok uzak mesafelerde bile etkilidir. Bu nedenle plazma içindeki her parçacık civarındaki tüm parçacıklarla sürekli etkileşim halindedir. Gaz halinde parçacıklar arasındaki Coulomb etkileşimi ancak iki parçacık yarıçapı toplamı uzaklığında gerçekleşir. Bu uzaklıklar dışında parçacık etkileşmesi yok sayılır.

E - Gazların boş olan her şeyi doldurma özelliğine karşılık, plazmalarda bir araya toplanma eğilimi vardır.

F - Plazma elektromanyetik dalgalarla etkileştiği gibi, kendisi de elektromanyetik alan oluşturmaktadır [122].

4.3.2. Plazma sprej yönteminin prensipleri

Plazma sprej kaplama işleminin gerçekleştirildiği sistem ve toz püskürtmede kullanılan tabanca ve işlem şematik olarak Şekil 4.16'da gösterilmiştir.

Plazma sprej kaplama sistemi başlıca 6 ünitelerden oluşmaktadır. Bunlar;

a – Güç ünitesi

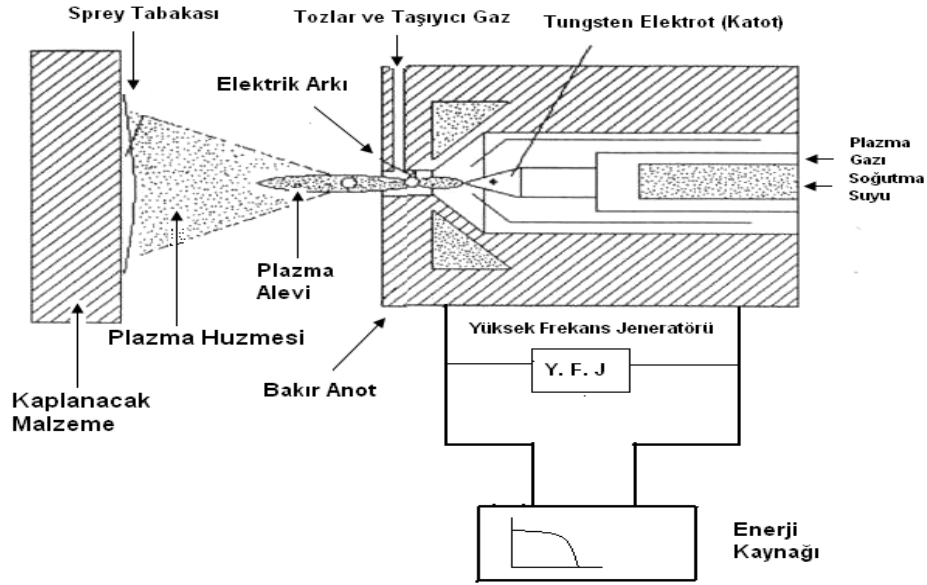
b – Gaz ünitesi

c – Toz besleme ünitesi

d – Soğutma sistemi

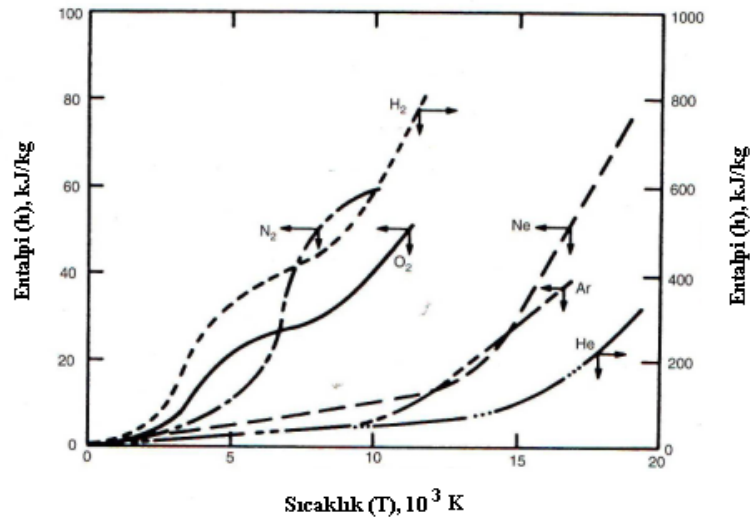
e – Sprej tabancası

f – Kontrol ünitesi



Şekil 4.16. Plazma spreyleme işleminin şematik gösterimi [51, 123]

Plazma spreyl yönteminde gereken enerji için güç ünitesi tarafından sağlanan doğru akım, elektrik arkı nozul ile elektrot arasında oluşur. Burada katot Wolfram, anot ise Bakırdır. Anot ve katot arasında oluşturulacak olan elektrik arkı sisteme girecek olan plazma gazlarını 6000 – 16000 °C sıcaklık aralığına kadar ısıtarak iyonize hale (plazma) getirir. Böylece yüksek sıcaklıktaki plazma huzmesi tabancanın nozulundan çıkar. Buradaki plazma gazları olarak Hidrojen, Azot, Argon veya Helyum kullanılabilir. Şekil 4.17’de plazma gazlarının sıcaklığa bağlı olarak entalpi değişimi verilmiştir [108].



Şekil 4.17. Tipik plazma gazlarının sıcaklığın fonksiyonu olarak entalpi değerleri[108]

Azot gazı ile yaklaşık 10000 °C sıcaklık elde edilebilirken Helyum gazı ile yaklaşık 13000 °C sıcaklığı elde edilebilmektedir. Bu sistemde kullanılacak olan kaplama tozları plazma alevine taşıyıcı gaz ile süspansiyon halinde beslenir. Yüksek sıcaklığın etkisiyle eriyen tozlar kaplama yapılacak yüzeyin üzerinde hızlı bir şekilde katılarak, sonrasında katılan tozlar üst üste birikerek kaplama elde edilir. Sistemde çok yüksek sıcaklıklara maruz kalan spray tabancasının zarar görmemesi için yüksek tazyikli bir su soğutma ünitesi kullanılmaktadır. Şekil 4.18’de plazma spray kaplama prosesinde kullanılan plazma tabancası ve diğer ekipmanlar görülmektedir.



Şekil 4.18. Plazma tabancası ve kaplama prosesinde kullanılan ekipmanlar [111]

Plazma spray kaplama sisteminin enerjisini sağlayan güç ünitesi kaplama kalitesini doğrudan etkilemektedir. İlk zamanlarda 40kW’lik güç üniteleri kullanılırken son yıllarda 120-200KW’lik güç üniteleri kullanılmaktadır. Böyle yüksek güç üniteleri kullanıldığında plazma tabancasından çıkan kaplama tozları altlık malzeme yüzeyine daha hızlı çarpması sağlanarak, bu sayede daha yoğun kaplama kalitesi elde edilebilmektedir [108].

Plazma spray kaplama tekniğinin sağlamış olduğu en büyük avantajlar aşağıda verilmiştir.

1. Sahip olduğu çok yüksek sıcaklık nedeniyle ergime noktası yüksek olan pek çok malzeme bu yöntemle kaplanabilmesine olanak tanımaktadır.

2. Diğer bir avantajı da kaplama esnasında kullanılan Argon, hidrojen ve azot gibi plazma gazları sayesinde malzemenin oksitlenmesi en az seviyelere inmektedir
3. Diğer klasik üretim yöntemlerine göre spreylenen kaplama malzemesinin ergitme, sentezleme ve yoğunlaşma aşamalarının tek bir proseste gerçekleşmesidir.
4. Plazma sprej yöntemi ile tüp, boru gibi büyük boyutlu seramik parçaların üretimi,
5. NiAl gibi intermetalik malzemelerin üretimi
6. Roket nozulları gibi karmaşık şekilli parçaların üretimine imkan tanımaktadır.
7. Klasik üretim yöntemleri ile tungsten veya molibden nozullar gibi karmaşık şekilli parçalar için çok pahalı kalıp gereksinimi varken, plazma sprej yönteminde böyle zor parçaların seri olarak üretilmesine imkan kılmaktadır. [51, 120, 124, 125].

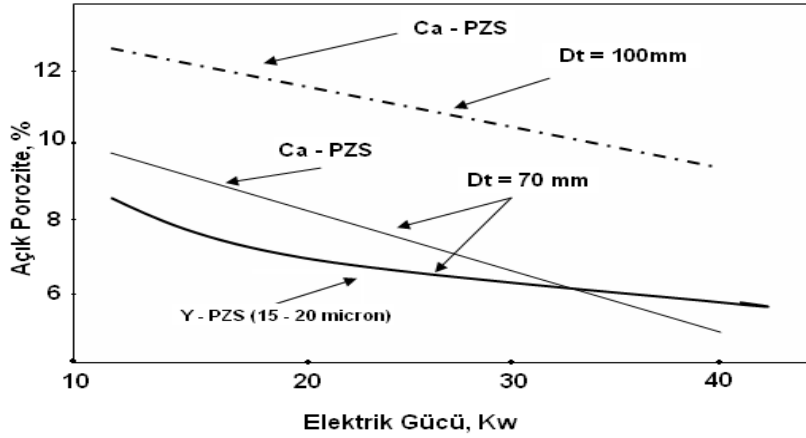
4.3.3. Plazma sprej parametreleri

Plazma sprej kaplama işlemine etki eden parametreler aşağıda verilmiştir:

- a – Tabanca ile kaplanacak malzeme arasındaki mesafe
- b – Toz boyutu
- c – Toz boyutu dağılımı
- d – Tabancanın gücü
- e – Gaz karışımlarının bileşimi
- f – Kaplanacak yüzeyin sıcaklığı (ön ısıtma)
- g – Toz besleme hızı

Bu parametreler, kalıntı gerilmelere, porozite miktarına, morfolojisine, oksitlerin ve porozitenin kaplama içindeki dağılımına etki ettiğinden kaplamanın mukavemetinde etkin rol oynamaktadır. Şekil 4.19'da püskürtme mesafesine bağlı olarak kaplamada oluşan porozite miktarı görülmektedir. Kaplamanın sertliği, aynı zamanda porozite miktarı ile yakından ilgilidir. Minimum porozitede sertlik değeri 700 Vicker's iken, poroziteli kaplamada 300 vicker's değerinin altına düşebilmektedir. Plazma sprej

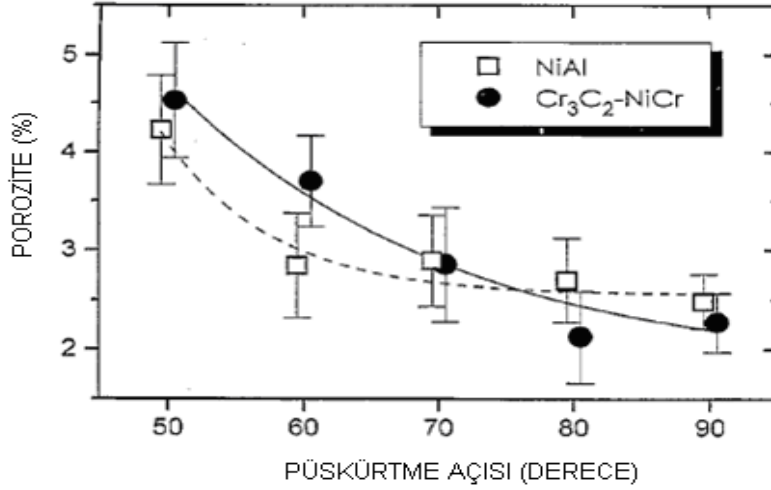
kaplamada oluşan porozitenin %10 kadarı kapalı olup, geriye kalan açık porozitedir. Açık poroziteler korozif çözelti ve gazların kaplamaya nüfus etmesinden dolayı altlık malzemesinin zarar görmesine neden olurlar. Diğer taraftan özellikle katmanlar arasında yer alan yüzeye paralel boşlukları kaplamanın yapışmasına olumsuz yönde etki etmektedir [51].



Şekil 4.19. Yitria ile stabilize zirkonya (Y-PSZ) kaplamada açık porozitenin plazma gücü ve püskürtme mesafesi ile değişimi [51]

Diğer taraftan, kaplamanın iyi yapışabilmesi için kaplanacak yüzeyin pürüzlü olması; oksit, yağ, kir ve tozlardan arındırılması gerekmektedir. Yüzey pürüzlendirilmesi genellikle kum veya alümina gibi bir aşındırıcı tozun, kaplanacak yüzeye basınçlı hava ile püskürtülmesiyle sağlanmaktadır. Bu işleme “kumlama” adı da verilmektedir. Kumlama haricinde mekanik olarak ta yüzey hazırlama işlemi yapılabilir. Bu işlemde torna veya planya tezgâhlarından yararlanılarak, kaplanacak olan malzemeye vida yada özel yarıklar açılarak, kaplama tozlarının kaplanacak malzeme üzerinde tutunabilmesini teşvik etmektedir. Bunun haricinde yüzeye ara kaplama uygulamak ta bir çeşit yüzey pürüzlendirme işlemi olarak kabul edilmektedir. Plazma sprej kaplama prosesinin önemli parametrelerinden biri de püskürtmede kullanılan toz boyutu dağılımıdır. Termal sprej uygulamalarında 5-200 μm aralığında toz kullanılabilirse de daha çok tercih edilen boyut 20-100 μm ‘dur. Atmosferik plazma sprej kaplam için ise tavsiye edilen kaplama tozu ortalama boyutu 50 μm olmaktadır. Toz karışımında yer alan çok ince partiküller, plazma sıcaklığında kolayca buharlaşmaktadır. İri taneler ise ergimeden kaplanacak yüzeye yapışır ve yapının poroziteli olmasına neden olur [51, 108, 110].

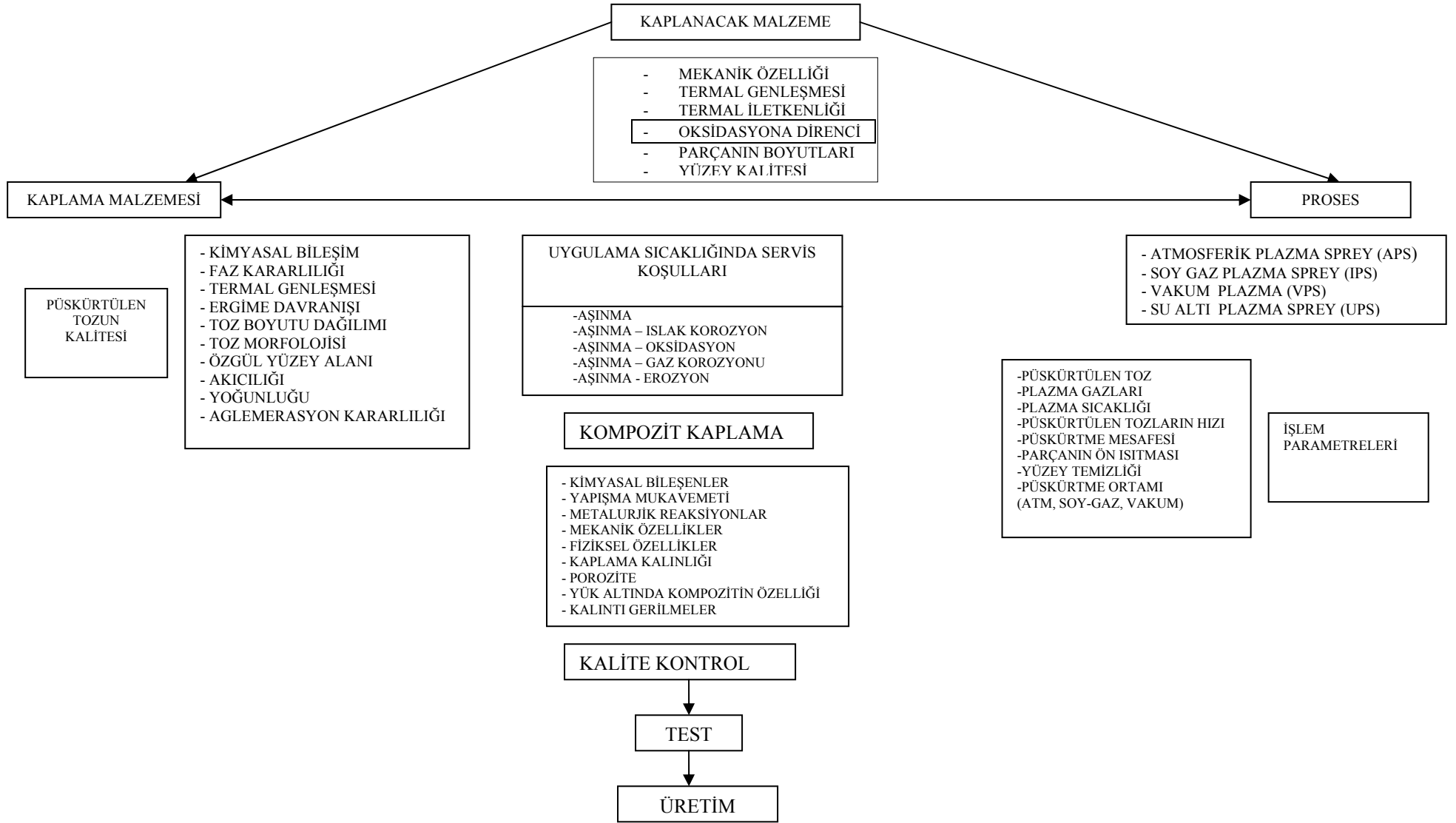
Ayrıca plazma tabancasının altlık malzemeye olan açısı da önemli olmaktadır. Yapılan kaplamanın kalitesini etkileyen önemli parametrelerden porozite miktarı, açı ile değişmektedir. (Şekil 4.18) [109].



Şekil 4.20. Püskürtme açısıyla porozitenin değişimi [109]

Şekilde 4.20’de görüldüğü gibi en iyi kaplama özellikleri 90° açıda elde edilmekte olup, bu açıda porozite miktarı daha az olmaktadır [109].

Şekil 4.21’de plazma sprej kaplama işleminin belli başlı bileşenleri ve bunlara etki eden parametreler genel hatları ile gösterilmiştir. Belirli kaplama işlemi için tespit edilen işlem parametrelerinin bir kısmı, plazma sprej kaplama işlemi yapan kişiyle de bağlantılıdır. Kaplama kalitesine bu parametrelerin etkisini en aza indirmek için, son yıllarda püskürtme işlemi, bilgisayar kontrollü plazma sprej kaplama sistemlerinde gerçekleştirilmektedir [51].



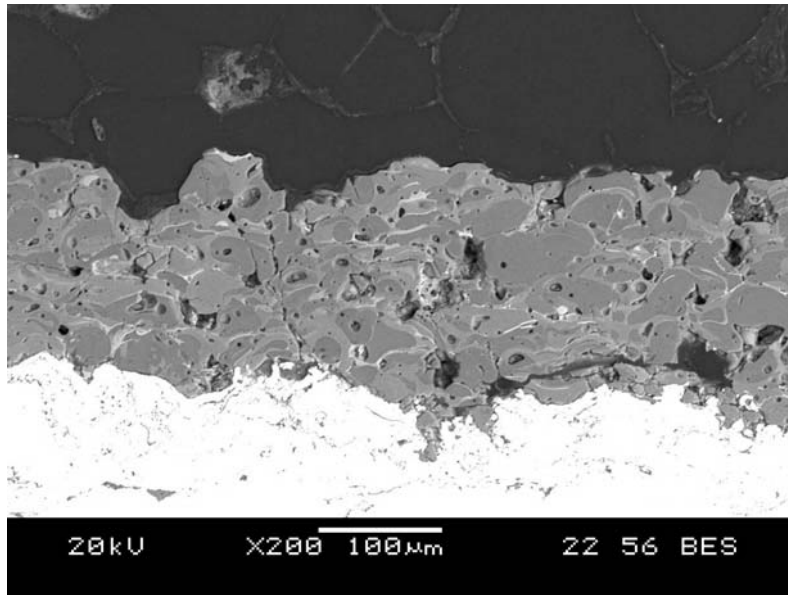
Şekil 4.21. Plazma Sprey Kaplama Teknolojisi, Bileşenler ve Parametreler [51]

4.3.4. Plazma kaplamaların temel özellikleri

Herhangi bir uygulamada kullanılacak kaplamaların mekanik özelliklerinin ve yük altında gösterdiği davranışların bilinmesi malzeme seçimi ve kullanımı açısından büyük önem taşımaktadır. Kaplamaların temel özellikleri aşağıda kısaca açıklanmıştır.

4.3.4.1. Mikroyapı özellikleri

Plazma huzmesi içerisinde eritilen partiküller, yüzey gerilimlerinin sonucu olarak küresel şekillerde bulunur. Eriyen partiküller; sıvı damlacıklar halinde altlık yüzeyine çarptığı anda yüzeye yayılarak ince tabaka yapısı meydana getirir. Katılma hızı yaklaşık oldukça yüksek olup soğuma hızına bağlı olarak kristalin veya amorf yapılarda katılma olur. Plazma spreylere kaplama tabakaları homojen değildir ve farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptir. Kaplama tozları, kaplama işlemi esnasında faz dönüşümüne uğrayabilmektedir. Eritilen partiküllerden elde edilen kaplama yapısı yarı kararlıdır. Bir kaplama tabakasında proses şartlarına bağlı olarak; erimemiş partiküller, inklüzyonlar, oksitler, mikroboşluklar ve gözenekler bulunabilir [123].



Şekil 4.22. Atmosferik plazma spreylere kaplama tekniği ile üretilmiş bazalt esaslı kaplama SEM mikroyapısı

4.3.4.2. Porozite ve yoğunluk özellikleri

Porozite, sprey yoluyla üretilen kaplamaların karakteristik özelliğidir. Yüksek güce sahip ünitelerde üretilen kaplama tabakaları daha yoğun olup, daha büyük hızla altlığa yapışır. Porozite, kaplamalarda altlık-kaplama tabakası arasında yapışma mukavemetini azaltırken, kaplamanın kırılmasını artırmaktadır. Termal bariyer kaplamalarda ise, ısı yalıtımı için porozitenin fazla olması arzu edilir. Genellikle plazma kaplamaların yoğunluğu teorik yoğunluktan daha düşüktür. Yoğunluk seçilen kaplama yöntemine (APS, VPS, LPPS) göre % 85–93 arasında değişmektedir [123-126].

4.3.4.3. Yapışma ve iç gerilme özellikleri

Plazma sprey kaplamaların altlık üzerine yapışması, pürüzlendirilmiş yüzeylerde mekaniksel etkiyle, Van der Waals kuvvetleri ve difüzyon ile gerçekleşir. Metal esaslı tozlardan üretilen kaplama tabakaları, seramik esaslı kaplamalara göre daha fazla yapışma mukavemetine sahiptir.

Kaplama tabakaların heterojen yapısı, kontrol edilemeyen parametreler (nem, sıcaklık vb.) kaplama tabakası ile altlık termal genleşmelerinin farklı olması ve tozların farklı ergime sıcaklıkları nedeniyle kaplama tabakasında iç gerilmeler meydana gelir. Ayrıca kaplamaların çok hızlı soğumasıyla oluşan iç gerilmeler de kaplamada çatlak başlangıcına neden olabilir. Kaplama işlemi öncesinde kaplanacak altlığın bir ön ısıtmaya tabi tutularak kaplama işleminde meydana gelebilecek iç gerilmeleri azalmaktadır [123, 125].

4.3.4.4. Kaplama kalınlığı ve mukavemet özellikleri

Kaplamaların mukavemetine etki eden en önemli faktörlerden birisi kaplamanın kalınlığıdır. Artan kaplama kalınlığı ile tabakadaki kalıntı gerilme adı verilen iç gerilmeler artmaktadır. Tabaka içerisindeki bu kalıntı gerilmelerin artışı, kaplamanın altlıktan koparak ayrılmasını teşvik etmektedir. Kaplamaların mukavemeti artan kaplama kalınlığı ile azalma gösterir. Ayrıca, kaplama tabakalarının elastisite

modülünde artışlar, yüksek porozite ve oksit içeriği mukavemeti olumsuz yönde etkiler. Tabaka lamelleri arasındaki kohezyon kuvveti, kaplamanın mukavemetini ifade etmektedir [123, 127, 128].

4.3.4.5. Termal genleşme ve termal iletkenlik

Yüksek sıcaklıklarda kullanılan roket nozulları ve gaz türbinlerinin yanma odalarında kullanılan seramik kaplamaların gösterdiği termal genleşme davranışları, kaplamalardan beklenen performansın elde edilmesinde bilinmesi en temel özelliktir.

Plazma sprej kaplamaların kalitesini etkileyen diğer bir faktör ise kaplama malzemesi ile altlık malzeme arasındaki termal genleşme katsayılarının uyumudur. Özellikle metal-seramik kaplama çiftlerinde termal genleşme katsayılarındaki uyumsuzluk sprej işlemi esnasında kalıntı gerilmeler oluşmasına ve de kaplamanın altlık malzemedan ayrılmasına neden olabilmektedir. Bundaki en büyük etken metalik olan altlık malzemenin termal genleşme katsayısı, seramik kaplamanın genleşme katsayısından büyük olması böyle sıkıntıların doğmasına neden olmaktadır. Kaplama işlemini riske edecek bu önemli sorunun çözülmesi için genelde ara kaplama uygulanmaktadır. Seramik kaplama malzemesinin termal genleşme katsayısından daha düşük yada yakın değerlere sahip alaşımlar ara kaplama olarak kullanılmaktadır [123]. Bunların en başında gelen nikel alaşımları olup Ni-%5Al bu ara kaplamaların en popülerleri olmaktadır.

1. Ara tabaka ile iyi bağlanma özelliği gösterebilen malzemeler

- a- Çelikler
- b- 300 ve 400 serisi paslanmaz çelikler
- c- Sertleştirilmiş alaşımlı çelikler
- d- Monel
- e- Nikel ve Nikel esaslı alaşımlar
- f- Kobalt ve kobalt alaşımlar
- g- Krom-Nikel alaşımları
- h- Dökme demir ve dökme çelik
- i- Titanyum ve Titanyum alaşımları

2. Ara tabaka ile iyi bağlanma özelliği göstermeyen malzemeler

- a- Alüminyum ve alüminyum alaşımları
- b- Bakır ve bakırca zengin alaşımlar
- c- Molibden
- d- Tantal
- e- Niyobyum
- f- Tungsten
- g- Polimerler
- h- Ahşap
- i- Cam
- j- Seramikler

Termal sprej kaplamalarda bağlanma mekanizması, henüz kapsamlı bir şekilde çalışılmamıştır. Ancak, düşünülen birçok mekanizmanın yanında sadece füzyon difüzyonunun kendi kendine bağlanan kaplamalar için tekrar edilen işlemler olduğu gösterilmektedir. Sıcak olarak gönderilen parçacıklar malzeme yüzeyine temas ettiğinde soğumakta ve bu etkiyle altlık malzemenin yüzeyine tutunmaktadır. Eğer uygulanan sıcaklık altlık malzemeyi eritmek için yeterince yüksek ise, mikroskobik ölçekte yüzeyde alaşımlama olacaktır. Eğer ergime gözükmezse etkileşim yüksek sıcaklık katı hal difüzyonu ile ancak yine alaşımlama ile gerçekleşecektir. Difüzyonun derecesi metalurjik olarak altlık malzemenin ve kaplamanın ön ısıtmasına bağlıdır. Öncelikle kaplanacak malzemeyi yüksek sıcaklığa çıkardıktan sonra kaplamanın yapılması mikroskopik ölçüde difüzyonla gerçekleşen alaşımlamanın olabirliğini arttıracaktır. Aksi durumda kaplama altlık etkileşimi azalacaktır. Çok yüksek sıcaklıklara ısıtılması durumunda oksit oluşumu sebebiyle ağırlıkta bir artışa neden olacak ve bu da kaplama yapışmasına zarar verecektir [108].

Plazma sprej kaplama uygulamalarında ana kaplamadan önce kaplanan arakaplamanın sağladığı avantajlar aşağıda verilmiştir:

1. İnce altlık malzemelerde yüzey pürüzlendirilmesi esnasında distorsiyon veya bozulmaları önlemektedir.

2. Farklı termal genleşme katsayılarına sahip malzemeler (altlık metal, kaplama seramik) kaplanması işlemlerinde
3. Altlık malzemeyi korozyon ve oksidasyon problemlerinden korumak için
4. Kaplama malzemesi kalınlığı sınırlı olan durumlarda ekstra kalınlık sağlamak için ara kaplama uygulama
5. Sert altlık malzemelerin yüzey pürüzlendirilmesi işleminin efektif olarak yapılamadığı durumlarda
6. Bağlanma hatalarına karşı ilave emniyet sağlamak için pürüzlendirilmiş altlık malzeme yüzeyine ara kaplama uygulanmaktadır

Ara kaplama kalınlıkları son araştırmalara göre 75-125 μ m civarında olması önerilmektedir. Bu işlem yapıldıktan sonra yüzey zaten yeteri kadar pürüzlendirilmiş olacağından tekrar yüzey pürüzlendirme işlemine gerek kalmamaktadır [108].

Ara kaplamalar tel veya toz püskürtme işlemiyle, plazma, HVOF ve ark sprej uygulamalarında gerçekleştirilebilmektedir. Bu sayede termal sprej kaplamalar için önemli bir sorun olan altlık malzeme ile kaplama malzemesi arasındaki termal uyumsuzluğun olumsuz etkileri en aza indirgenerek kaplama işlemi daha verimli yapılabilmektedir.

Bazı tipik malzemeler, bu malzemelerin kimyasal bileşimleri ve servis sıcaklıkları Tablo 4.2’de verilmiştir [108].

Tablo 4.2. En çok kullanılan arakaplama malzemeleri [108]

| Kaplama | Tel | Toz | Servis Sıcaklık °C |
|-------------------|-----|-----|--------------------|
| Molibden | (+) | (+) | 315 |
| 80 Ni-20 Al | (-) | (+) | 845 |
| 90 Ni-5 Mo- 5 Al | (-) | (+) | - |
| 95 Ni-5Al | (+) | (+) | 845 |
| 95 NiCr-5 Al | (+) | (+) | 980 |
| 95 FeNi-5 Al | (+) | (+) | 1200 |
| 90 FeNi-5 Mo- 5Al | (-) | (+) | 650 |

4.3.5. Plazma sprej kaplamaların endüstriyel uygulama alanları

Plazma sprej kaplamalar aşınma, erozyon, kavitasyon, korozyon direnci ve termal bariyer özelliklerinin istendiği alanlarda kullanım alanı bulmaktadır.

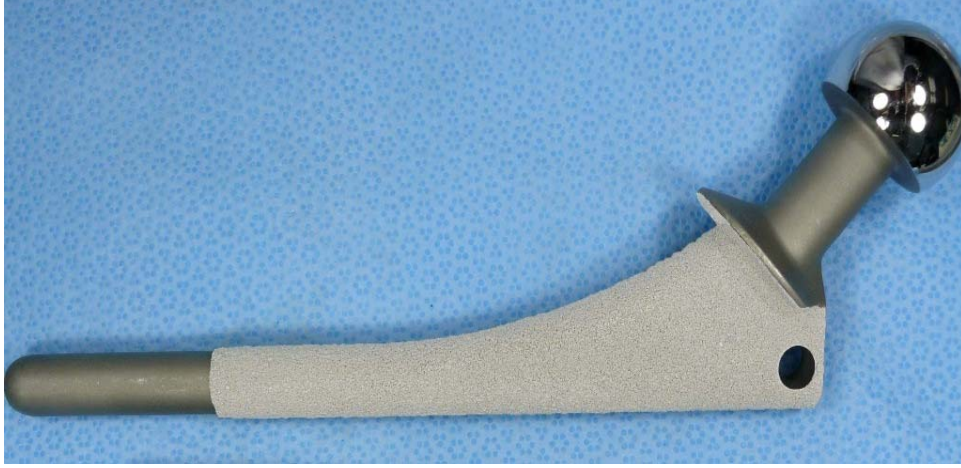
Ayrıca plazma sprej kaplama, parçaların servis ömürlerini tamamladıktan sonra onarımı amacıyla veya çalışmakta olan parçaların üretim anında kaplanmadan servise sunulmuş ancak hasar görmüş parçaların onarımı ve servis ömrünü arttırmak amacıyla da kullanılabilir. Zor çalışma şartları altında malzemelerin servis ömrünü uzatmak için, plazma sprej tekniği ile oksit, intermetalik, karbür, nitrid ve borür esaslı kaplamalar tercih edilmektedir [108, 126, 127].

Bunun yanı sıra Son yıllarda plazma sprej kaplama yöntemiyle kaplanmış malzemeler dental ve vücut implantları olarak çok sık kullanılmaya başlanmıştır [129, 130].

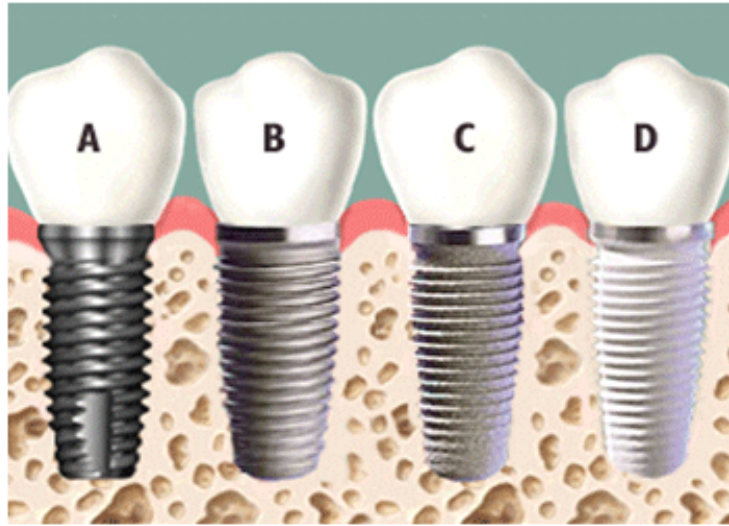
Hasar görmüş parçaların onarımı prosesinde ise, hasarlı parça önce aşındırılarak veya korozyondan faydalanılarak yüzeyi kaplamaya hazır hale getirilir. Normal onarım prosedürü, onarıma giren malzemenin yüzeyinde arzu edilmeyen kalıntıların aşındırılarak temizlenmesini içerir. Ancak bu sırada zarar görmüş bölgeler kadar, zarar görmeyen kısımlarda da aşınma olur. Burada amaç, yeni kaplama işleminde homojen bir yüzeyi sağlamaktır. Bu sebeple de yüzeyde zaman zaman hasarlı bölgelerin haricinde zarar görmeyen bölgelerde aşındırılabilir. Aşındırma sırasında parçanın kesitini azaltığımız için parçanın maksimum çekme mukavemetini azaltacağımızı göz önüne alınmalıdır.

Kaplanan malzeme orijinal malzemenin mukavemetini, kaplama sonrasında eski ölçülerine gelmesine rağmen sağlayamayacaktır. Yüzeyin aşındırılması kum püskürtme, taşlama veya ara bağlayıcı ile aşındırılacak yüzeyin derinliğine ve kaplanacak malzemenin seçimine bağlı olarak gerçekleştirilir [108].

Şekil 4.23 ve Şekil 4.24’te plazma sprej kaplama yöntemiyle kaplanmış bazı implant malzemeler görülmektedir. Tablo 4.2’de plazma sprej tekniği ile üretilen kaplamaların kullanım alanları görülmektedir [129, 130].



Şekil 4.23. Plazma sprej kaplama yöntemiyle kaplanmış vücut implantı [129]



Şekil 4.24. Dental implant malzemeler a-) İşlenmiş Titanyum, b-) Asitle dağlanmış Titanyum, c-) Plazma spreyle kaplanmış Titanyum, d-) Hidroksi-apatit kaplanmış Titanyum [130]

Tablo 4.3 Plazma sprey tekniği ile üretilen kaplamaların kullanım alanları [126, 127, 131]

| Kullanım sektörü | Kullanım amacı | Uygulanan malzemeler | Kaplama türü |
|-----------------------------|---|--|--|
| Otomotiv Endüstrisi | Aşınma, termal bariyer, korozyon direnci | Dizel motorların valflerinde | $Al_2O_3 + TiO_2 + Y_2O_3$ |
| Kimya Endüstrisi | Aşınma ve korozyon direnci | Bıçaklar, tüpler, brü-lör, şaftlar ve soğutma sistemleri | MoCrBSi, $Al_2O_3 + TiO_2$ $ZrSiO_4$ |
| Hidrolik Makineler | Aşınma, erozyon, kavitasyon ve korozyon direnci | Pompa ve şaftlar Şaftların sızdırmazlık contaları | $Al_2O_3 + TiO_2$, $ZrSiO_4$ Cr_2O_3 |
| Cam Endüstrisi | Termal bariyer, abrasif ve korozyon direnci | Cam presleme mandreller ve cam yapıcı çubuklar | $Al_2O_3 + TiO_2$ $ZrSiO_4$ ZrO_2 |
| Uçak ve Uzay Endüstrisi | Yüksek sıcaklıktaki gaz korozyon direnci | Uçak gaz türbinlerinin yanma odaları, türbin panelleri | Termal bariyer esaslı kaplamalar, TiBC |
| Nükleer Endüstri | Termal bariyer ve aşınma direnci | Termokupl, güç jeneratörleri, yakıt elemanları | $Al_2O_3 + MgO$ Al_2O_3 $Cr_2C_3 + NiCr$ |
| Kağıt Endüstrisi | Aşınma | Kurutma silindirleri | Mo-NiCr |
| Termik Elektrik Santralleri | Sıcak gaz korozyon direnci | Gaz türbin kanatları | MoCrAlY |

BÖLÜM 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1. Giriş

Dünyamızın her geçen gün enerji kaynaklarının tükenmesi ve üretim sırasında çevreyi kirleten unsurların daha da artması doğal kaynaklardan yararlanılma çabalarının artmasını sağlamaktadır. Bu yüzden volkanik olaylarla meydana gelen doğal kayaçların değerlendirilmesi büyük önem kazanmıştır. Yerkabuğunun 2,5 milyon km² den fazlasını örtmekte olan bazalt, ülkemizde de büyük rezervlere sahiptir. Sahip olduğumuz bu değerlerin en iyi şekilde değerlendirilmesi ve ülkemiz ekonomisine katkı sağlaması, bu çalışmadaki amaçlardan bir tanesidir. Bazalt esas olarak Si₂O, Al₂O₃, MgO, CaO ve demir oksitler (FeO, Fe₂O₃) 'den meydana gelmektedir. Bunların dışında bileşim az miktarda Na₂O, K₂O, P₂O₅, MnO ve TiO₂ oksitlerini de içermektedir.

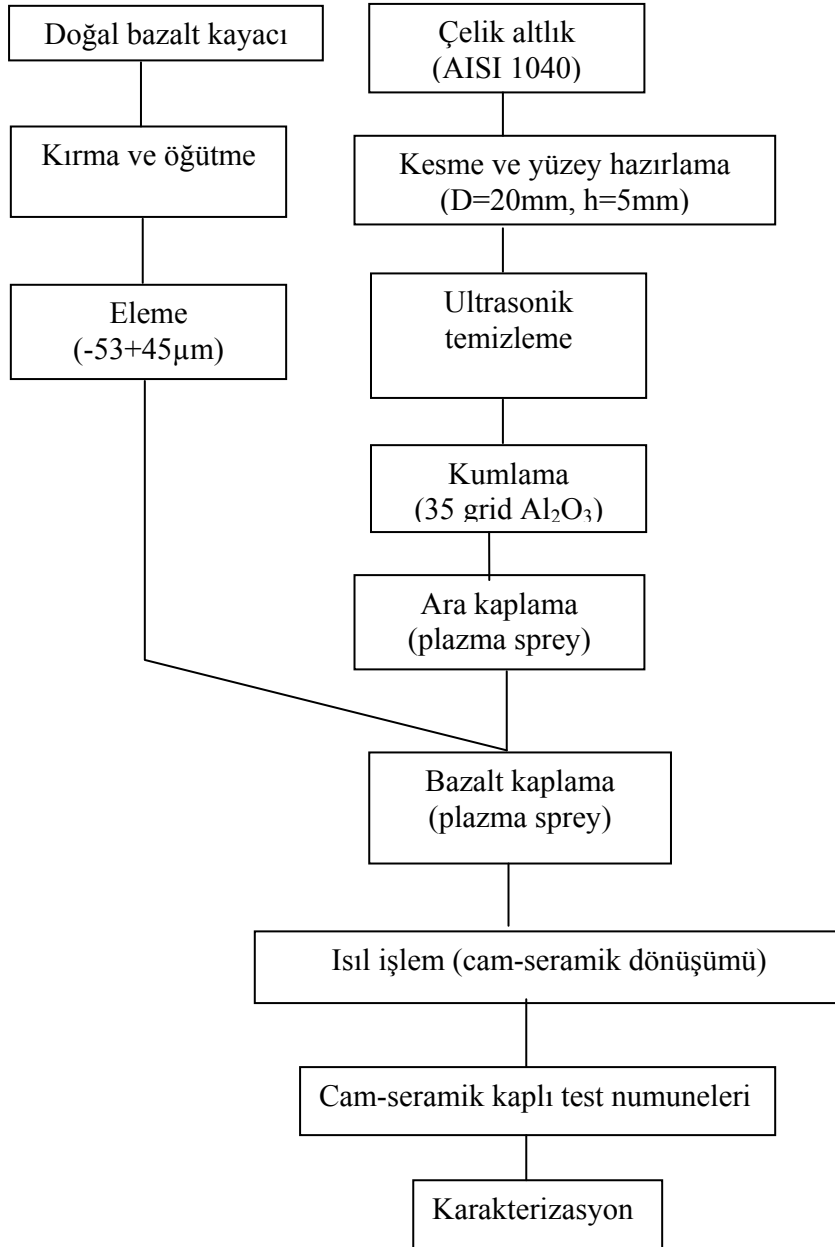
Termal sprej işlemleri alev, elektrik ark ve plazma ark enerjisinden yararlanılarak kaplanacak malzemenin ergitilerek altlık malzemeye taşıyıcı gaz yardımıyla taşınması ilkesine dayanmaktadır. Bu tekniğin avantajları; son derece geniş yelpazede malzemelerin kullanılabilmesi, kaplamada kullanılan malzemelerin herhangi bir bozunmaya uğramadan hemen ergimesi, pek çok termal sprej uygulamalarında kaplama işlemi esnasında altlık malzemenin fazla ısıtılmadan yapılabilmesidir. Bu yüzden altlık malzemeler yüksek sıcaklıklarda özellikleri değişmeden ve termal distorsiyona uğramadan kaplama işlemi yapılabilir. Ayrıca yıpranmış veya hasar görmüş parçaların onarım amacıyla yeniden kaplanması esnasında parçanın özellikleri ve ölçülerinde değişme olmaksızın kaplamanın gerçekleştirilmesi ülke ekonomisine büyük katkılar sağlanmaktadır.

Çalışmanın ana amacı; ülkemiz Konya yöresi doğal volkanik bazalt kayaçlarından plazma sprej kaplama yöntemiyle çekirdeklendirici ilavesi olmaksızın cam-seramik esaslı kaplamaların üretilmesi ve kaplamaların karakterizasyonlarının gerçekleştirilmesidir.

5.2. Deney Programı

Bu çalışmada, Konya yöresinden elde edilen bazalt malzemeler, AISI 1040 çeliği üzerine plazma sprej kaplama tekniği kullanılarak kaplanmıştır. Kaplama işlemi öncesinde bazalt esaslı kayaçlar halkalı değirmende öğütülmüş ve elenerek $-53 + 45$ μm tane boyutuna sahip tozlar plazma sprej kaplama işleminde kullanılmıştır. AISI 1040 çeliğinden 20 mm çapında ve 5 mm yüksekliğinde hazırlanan çelik altlıklar, altlık-kaplama arasında kuvvetli bir mekanik bağ sağlamak amacıyla, aseton ve etil alkolle yağ ve organik kir gibi istenmeyen maddelerden temizlendikten sonra kumlama ile oksitlerin kaldırılması sağlanmış ve yüzey pürüzlendirilmiştir. Bu işlem 35 gritlik Al_2O_3 aşındırıcı kullanılarak, kumlama tabancası ile metal yüzeyine 90° lik bir açı ile gerçekleştirilmiştir. Kumlanan altlıklar, altlık-kaplama arasında termal genişleme uyumunun sağlanması için $-88 + 45$ μm tane boyutuna sahip Ni- % 5 Al (METCO 450 NS) bağ tabaka ile kaplanmıştır. Altlıklar bağ tabaka ile kaplandıktan sonra aynı kaplama parametreleri ile bazalt tozları numuneler üzerine kaplanmıştır. Kaplama sonrası yapılan X-ışınları difraksiyon (XRD) analizi sonucunda amorf oldukları görülen kaplamalar, Diferansiyel termal analiz (DTA) ölçümlerinde elde edilen sonuçlar yardımıyla kristalizasyon ısıl işlemine tabi tutularak cam-seramik elde edilmiştir. Deneysel çalışma planı şekil 5.1'de verilmiştir.

Üretilen bazalt esaslı cam-seramik kaplamaların kristalizasyon kinetiği, kristallendirme sıcaklığı ve süresine bağlı olarak sertlik, aşınma ve kırılma tokluğu gibi mekanik özellikleri, yapışma mukavemetleri, faz analizleri ve metalografik incelemeleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.1. Bazalt kayalarının direk kaplama tozu olarak kullanılması ile cam-seramik esaslı kaplamalar üretim akım şeması

5.3 Deneylerde Kullanılan Hammaddeler

5.3.1. Bazalt kayaları

Plazma sprej kaplama tekniği ile bazalt esaslı cam-seramik kaplama işleminde kullanılan Konya yöresinden temin edilen bazaltlar kullanılmıştır. Yaş analiz yöntemiyle kimyasal analizleri yapılan bazaltların analiz sonuçları Tablo 5.1’de verilmiştir.

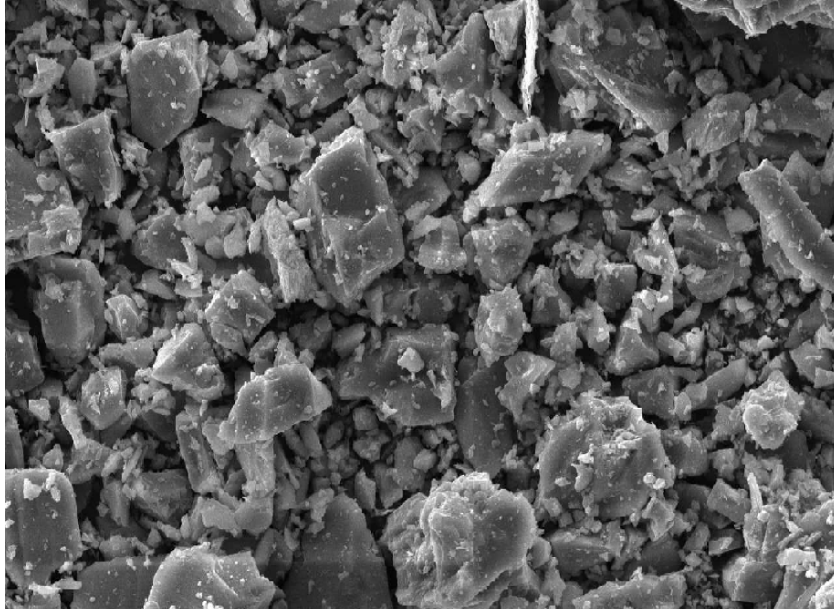
Tablo 5.1 Kaplamada kullanılan bazalt tozlarının kimyasal bileşimi

| Oksit | % Ağırlıkça |
|--------------------------------|----------------|
| SiO ₂ | 45,88 |
| Al ₂ O ₃ | 18,2 |
| Fe ₂ O ₃ | 9,95 |
| CaO | 9,28 |
| MgO | 6,62 |
| K ₂ O | 1,64 |
| Na ₂ O | 4,76 |
| P ₂ O ₅ | 1,04 |
| K.K. | 2,63 |

Kaplama işlemi öncesinde bazalt esaslı kayaçlar, Retch marka halkalı değirmende (Şekil 5.2) öğütülmüştür. Değirmende öğütme işlemi sonrasında bazalt tozları Octagon 200 Test Sieve Shaker elek setinde elenerek $-53 + 45 \mu\text{m}$ aralığında tane boyutunda olacak şekilde kaplamaya hazır hale getirilmiştir. Kaplama tozlarının taramalı elektron mikroskobu (SEM) mikroyapı fotoğrafı Şekil 5.3'de gösterilmektedir.



Şekil 5.2. Bazaltların öğütülmesinde kullanılan halkalı değirmen



Şekil 5.3. Kaplamada kullanılan bazalt tozlarının SEM mikro yapısı

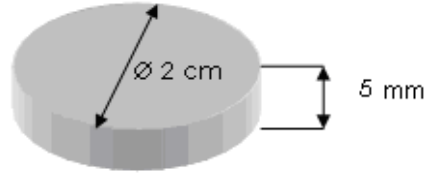
5.3.2 Deneşlerde kullanılan çelik altlık malzeme

Plazma spreş kaplama tekniği ile bazalt esaslı cam-seramik kaplama işleminde altlık malzeme olarak AISI 1040 çeliği kullanılmıştır. Deneşlerde kullanılan çelik malzemenin kimyasal bileşimi Tablo 5.2’de verilmektedir.

Tablo 5.2. Plazma spreş kaplama tekniği ile bazalt esaslı cam-seramik kaplama işleminde kullanılan AISI 1040 çeliğinin kimyasal bileşimi

| Element | % Ağırlıkça |
|---------|-------------|
| C | 0,410 |
| Si | 0,200 |
| Mn | 0,740 |
| P | 0,024 |
| S | 0,032 |
| Cr | 0,028 |
| Mo | 0,019 |
| Ni | 0,021 |
| V | 0,001 |

AISI 1040 çeliğinden 20 mm çapında ve 5 mm yüksekliğinde hazırlanan çelik altlıklar (Şekil 5.4) , altlık-kaplama arasında kuvvetli bir mekanik bağ sağlamak amacıyla aseton ve etil alkolle yağ ve kir gibi istenmeyen maddelerden temizlendikten sonra, yüzeyde var olan oksitler temizlenmekte ve pürüzlendirilmektedir. Bu işlem 35 gritlik Al_2O_3 aşındırıcı kullanılarak ve kumlama tabancası metal yüzeyine 90° 'lik bir açı ile tutularak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.4. Deneysel çalışmalarda altlık olarak kullanılan AISI 1040 çelik numunelerin şekil ve boyutları

5.3.3. Kaplamalarda kullanılan ara bağlayıcı

Bazalt esaslı tozların plazma sprej kaplama işleminde altlık malzemeye daha iyi bağlanması, altlık-kaplama termal genleşme uyumu ve ısıl işlemler sırasında kaplamanın altlık malzemedan ayrılmaması için, SULZER-METCO- firmasının ürünü olan METCO NS 450 (Ni-5%Al) ara bağlayıcı tozu kullanılmıştır.

Ara bağlayıcı olarak METCO NS 450 (Ni-5%Al) seçilmesinin nedeni aşağıda açıklanmıştır.

1. AISI 1040 çeliğinin termal genleşme katsayısı 13.6×10^{-6} , bazalt malzemesinin termal genleşme katsayısı $5.1 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ iken Ni-%5Al ara kaplamanın termal genleşme katsayısı $16.03 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ dir [10, 30, 108]. Ni-%5Al ara kaplamanın termal genleşme katsayısının hem bazalt hemde AISI 1040 çeliği ile uyum içersinde olması
2. Oksidasyon direncinin yüksek olması ve 845°C sıcaklığına kadar güvenle kullanılabilmesi
3. Nikel alaşımlarının tokluk özelliklerinin iyi olması, çelik matriks ve seramik esaslı kaplamaların iyi yapışması

4. Atmosferik plazma sprej kaplamalarda uygulanabilirliğinin kolay ve problemsiz olması

5.4. Deneylerde Kullanılan Cihazlar

5.4.1. Plazma sprej kaplama ünitesi

Kaplama işlemleri, Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Plazma Sprej Kaplama laboratuvarında manuel (yarı robotik) olarak çalışan, 40 kW'lık bir güç ünitesi ve 3 MB tipi bir plazma tabancasına sahip Metco Perkin Elmer, 3MB-II marka atmosferik plazma sprej kaplama sistemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Cihazın görüntüsü Şekil 5.5 de verilmiştir.



Şekil 5.5. METCO 3M Metco Perkin Elmer, 3MB II atmosferik plazma sprej kaplama ünitesi

Ara bağlayıcı (METCO NS 450) ve bazalt esaslı toz malzemelerin kaplanmasında kullanılan proses parametreleri Tablo 5.5'te, kaplama sonrası kaplanmış numunelerin resimleri de Şekil 5.6'da verilmiştir.



Şekil 5.6. Plazma sprey kaplama işlemiyle elde edilen numuneler

Tablo 5.3. Ara bağlayıcı ve bazalt esaslı toz malzemelerin kaplanmasında kullanılan proses parametreleri

| | |
|---------------------------------|---|
| Kaplanacak ana malzeme (altlık) | AISI 1040 çeliği |
| Kaplama tozu | Bazalt (-53 + 45 μm) |
| Bağ tabaka | Ni- % 5 Al (METCO 450 NS) (-88 + 45 μm) |
| Plazma tipi | Ar + H ₂ |
| Argon akış hızı (lt/dk) | 50 |
| Hidrojen akış hızı (lt/dk) | 15 |
| Plazma akımı (A) | 500 |
| Ark voltajı (V) | 64 – 70 |
| Plazma tabanca tipi | METCO 3 MB |
| Sprey mesafesi (mm) | 130 |
| Nozul ve elektrot | W katot – Cu anod |
| Enjektör açısı | 90 ° |
| Toz besleme oranı (gr/dk) | 39 |
| Toz Taşıyıcı gaz (lt/dk) | 3 – 6 |

5.4.2. X-Işınları difraksiyon analizi

Plazma sprey kaplama yöntemiyle kaplanan bazalt kaplamaların camsı amorf veya kristalin yapısını tespit etmek amacıyla XRD analizleri yapılmıştır. XRD analizleri, kontrollü kristalizasyon ısıl işlemi sonrası cam-seramik kaplamalarda oluşan fazların tespiti için de yapılmıştır. XRD çalışmalarında, dalga boyu $\lambda=1.54056$ olan CuK_{α}

ışın demeti kullanılarak tarama açısı (2θ) 20-60 ° arasında olacak şekilde 2 °/dk. tarama hızında RIGAKU XRD D/MAX/2200/PC marka x-ışınları difraktometresi kullanılmıştır. Difraksiyon diyagramları üzerinde yapılan ölçme ve hesaplamalarda düzlemler arası mesafeden (d değeri) hareket edilerek, kaplama yapısında mevcut fazlar tanınmıştır. Faz analizleri, x-ışınları difraksiyonlarının ASTM kartları ile karşılaştırılması sonucu ve MDI JADE 7.0 bilgisayar programı yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.7’de çalışmalarda kullanılan x-ışınları difraktometresinin fotoğrafı görülmektedir.



Şekil 5.7. X - ışını difraksiyon analiz cihazı

Ayrıca XRD analiz sonuçlarından Eşitlik 5.1’de yer alan formül kullanılarak, plazma sprey tekniği ile üretilen bazalt esaslı cam-seramik kaplamaların kristallenme yüzdesi hesaplanmıştır [132-134].

$$X_c = K \cdot \frac{I_c}{I_t} \quad (5.1)$$

Burada X_c , kristallenme miktarını, K x ışınları hesaplamalarında kullanılan sabit bir sayıyı, I_c kristal fazların alanını ve I_t ise paternin altında kalan toplam alanı ifade etmektedir.

5.4.3. Diferansiyel termal analiz

Bir maddenin belli bir sıcaklık programı altında özelliklerinde meydana gelen değişikliklerin incelenmesi, tepkimede absorblanan veya açığa çıkan ısının ölçülmesi için kullanılan metotların hepsine termal analiz metotları (TA) denir. Termal analiz metotları polimerlerin, alaşımların, killerin, minerallerin komplekslerinin, tuzların, tuz karışımlarının, incelenmesinde kullanılır. Termal analizler sabit bir basınç altında gerçekleştirildikleri için geçerli olan termodinamik eşitliği Gibbs-Helmholtz eşitliğidir [135].

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (5.2)$$

5.2 dekleminde,

G = Sistemin serbest enerjisi

H = Sistemin entalpisi

S = Sistemin entropisi

T = Sıcaklık (K)'dir.



şeklindeki bir tepkimede $\Delta G=0$ ise sistem dengededir. ΔG negatif ise reaksiyon kendiliğinden oluşur. ΔG pozitif ise tepkime gerçekleşmeyecektir. Sıcaklığın bağımsız olduğu yöntemlerde Gibbs-Helmholtz eşitliğinin türevi alınır;

$$\frac{d(\Delta G)}{dT} = -\Delta S \quad (5.4)$$

denklemleri elde edilir.

Bu durumda ΔS negatif ise sıcaklığın artması ile ΔG negatif olacaktır, eğer ΔS pozitif ise sıcaklığın azaltılması ile ΔG negatif olacaktır. Sonuçta ΔG sıcaklık ayarlaması ile negatif hale getirilip reaksiyonun kendiliğinden oluşması sağlanacaktır.

Termal analiz metodlarından en çok kullanılanlar

- a. Termogravimetri
- b. Diferansiyel tarama kalorimetrisi
- c. Diferansiyel termal analiz (DTA)
- d. Termometrik titrasyonlar

olup, çalışmamızda DTA analizleri gerçekleştirilmiştir.

DTA, örnek ısıtılırken, soğutulurken, ya da sabit bir sıcaklıkta tutulurken absorblanan ya da adsorblanan enerji miktarını ölçer [136].

Diferansiyel tarama kalorimetrisinde örnek ve referans maddesine aynı sıcaklık uygulanırken, örnekte meydana gelecek bir değişiklik anında örneğe veya referansa elektrik devre yardımı ile dışarıdan ısı eklenerek her ikisinde aynı sıcaklıkta kalması sağlanır [135]. Elde edilen DTA eğrileri, numune entalpisinin zamana göre değişiminin (dH/dT) sıcaklığa karşı çizilen grafiklerdir [137].

Camsı amorf yapıda üretilen kaplamaların cam seramik kaplamalara dönüştürülebilmesi için gerekli olan kristalleşme sıcaklığının tespiti ve kristalleşme kinetik çalışmaların gerçekleştirilmesi amacıyla, diferansiyel termal analiz (DTA) analiz işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, Sakarya üniversitesi Metalurji ve Malzeme mühendisliği bölümünde bulunan TA Q -600 marka diferansiyel termal analiz (DTA) cihazı ile 20-1100°C sıcaklık aralığında 5, 10 ve 15 °C/dk ısıtma hızlarında DTA analizleri gerçekleştirilmiştir.

5.4.4. Kaplamaların kontrollü kristalizasyon ısıl işlemleri

Çalışmamızda amorf yapıdaki bazalt kaplamanın kristalleşme davranışlarını tespit etmek amacıyla DTA'dan elde edilen sonuçlar kullanılarak, kaplamalara değişik sıcaklık ve sürelerde kristalizasyon ısıl işlemleri uygulanmıştır. DTA eğrileri üzerinde görülen endotermik pik değeri çekirdeklenme sıcaklığı, ekzotermik pik değeri ise kristal büyütme sıcaklığı hakkında bilgi vermektedir [138]. Amorf yapıda üretilen bazalt esaslı cam kaplamaların kontrollü kristalizasyonu DTA eğrilerinden hareketle, oda sıcaklığından 5°C/dk. ısıtma hızında 800, 900 ve 1000 °C sıcaklıklara kadar ısıtma ve bu sıcaklıkta 1–4 saat süre ile argon atmosferinde bekletilerek

gerçekleştirilmiştir. İşlem sonrasında parçalar fırında soğutulmuştur. Kristallenme ısı işlemleri için Şekil 5.8’de gösterilen Protherm marka ($1200\pm 1^\circ\text{C}$ hassasiyette) tüp fırın kullanılmıştır.



Şekil 5.8. Isıl işlemde kullanılan Protherm tüp fırını

5.5. Kristallenme Kinetiği

Amorf halde gerçekleştirilen bazalt esaslı kaplamaların cam seramiğe dönüştürülmesi için gerekli olan kristalizasyon ısı işleminde kristallenme kinetiği (kristallenme için gerekli olan enerji) farklı ısıtma hızlarında gerçekleştirilen DTA eğrilerinden faydalanılarak gerçekleştirilmiştir. Kinetik çalışmalarda temel olarak Johnson-Mehl-Avrami (JMA) eşitliğine dayanan [23, 139-141], eşitlik 5.5 ile 5.11 arasında verilen formüller kullanılarak camsı amorf yapıda elde edilen kaplamaların cam-seramiğe dönüşebilmeleri için gerekli aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Bu amaçla $5^\circ\text{C}/\text{dk}$, $10^\circ\text{C}/\text{dk}$ ve $15^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızlarında elde edilen DTA eğrileri kullanılmıştır. Aktivasyon enerjisinin tespitinde kullanılan Johnson-Mehl-Avrami (JMA) eşitlik 5.5’te verilmiştir;

$$X = 1 - \exp[-(kt)^n] \quad (5.5)$$

Denklemin logaritmasının alınması ve yeniden düzenlenmesi ile de,

$$\ln[-\ln(1-X)] = n\ln k + n\ln t \quad (5.6)$$

denklemini elde edilir. Bu denklemlerde,

$X = t$ zamanından sonra kristallenme hacim oranı

n = kristallenme türünü tanımlayan üssel değer (Avrami parametresi)

k = reaksiyon hız sabiti'dir.

Reaksiyon hız sabiti k 'nın sıcaklıkla olan ilişkisi genellikle Arrhenius denklemi ile ifade edilir:

$$k = V \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (5.7)$$

Bu denklemin logaritmasının alınmasıyla da,

$$\ln k = \ln V - \left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (5.8)$$

Denklemini elde edilir. Burada,

V = frekans faktörü

E_a = kristallenme aktivasyon enerjisi

R = Gaz sabiti (8,314 j/mol K)

T = Sıcaklık (K)'dir.

Aktivasyon enerjisi E_a kullanılarak Avrami parametresi, (n) Augis ve Bennet tarafından geliştirilen eşitlik 5.9 yardımıyla hesaplanabilmektedir [141, 142].

$$n = \left(\frac{2,5}{\Delta T}\right) \left(\frac{T_p^2}{E_a/R}\right) \quad (5.9)$$

Burada ΔT , maksimum kristallenme sıcaklığının yarısındaki genişliği ifade etmektedir. T_p ise kristallenme pik sıcaklığıdır [11, 23, 80, 139, 140, 142-144]. Ayrıca keskin ve sivri T_p piki (küçük ΔT , büyük n) hacim kristallenmesini işaret ederken, geniş pik (büyük ΔT , küçük n) ise yüzey kristallenmesinin olacağını göstermektedir [143]. Tablo 5.6'da çeşitli kristalizasyon mekanizmaları için n değerleri verilmiştir.

Tablo 5.4. n değerine bağlı olarak kristallenme mekanizmalarının değişimi [11, 23, 80, 142-144]

| Kristallenme mekanizması | | n |
|--------------------------|----------------------|---|
| Hacim Kristallenmesi | - Üç boyutlu büyüme | 4 |
| | - İki boyutlu büyüme | 3 |
| | - Tek boyutlu büyüme | 2 |
| Yüzey kristallenmesi | | 1 |

Amorf camı tabakanın kristallenme aktivasyon enerjisi JMA denkleminin geliştirilmiş bir hali kullanılarak hesaplanmıştır. Kissenger, JMA denkleminde yola çıkarak termal analizlerden elde edilen farklı ısıtma hızları (β) ile bu hızlardan elde edilen DTA eğrilerinden tespit edilen kristallenme pik sıcaklıkları (T_p)' nı kullanarak kristallenme aktivasyon enerjisinin (E_a) tespiti eşitlik 5.10 kullanılarak hesaplanmıştır [11, 23, 80, 139-141].

$$\ln\left[\frac{T_p^2}{\beta}\right] = \ln\left[\frac{E_a}{R}\right] - \ln V_a + \frac{E_a}{RT_p} \quad (5.10)$$

Mahadevan ve arkadaşları tarafından viskoz akış aktivasyon enerjisinin (E_c) elde edilmesi için, Eşitlik 5.11 denklemleri uyarlanmıştır [11, 23, 80, 139-143].

$$\ln\left[\frac{T_g^2}{\beta}\right] = \ln\left[\frac{E_c}{R}\right] - \ln V_c + \frac{E_c}{RT_g} \quad (5.11)$$

Eşitlik 5.10 ve 5.11 denklemlerinde,

T_g = cam geçiş sıcaklığı

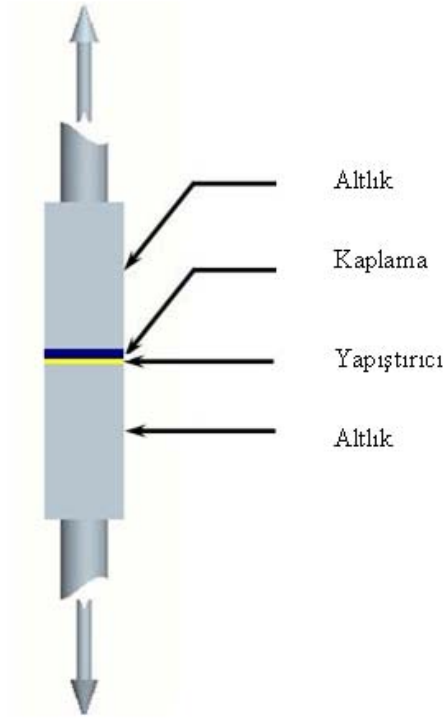
V_a = kristallenme frekans faktörü

V_c = viskoz akış frekans faktörü'dür.

5.6. Yapışma Mukavemeti

Plazma spreylere kaplama işleminde kaplama tabakası altlık malzemeye mekanik bağlanmayla yapışmaktadır. Seramik kaplamaların, altlık malzemeye yapışması ve üzerinde delaminasyona uğramadan kalabilmesine kohezyon adı verilmektedir. Mekanik bağlanmadaki kohezyon kuvveti ne kadar yüksekse altlık malzemeden ayrılması da o kadar zordur. Yapışma testi bu sebeple kaplamanın performansını ölçme açısından çok önemlidir.

Bazalt esaslı cam seramik kaplamalar ASTM C-633 standardına göre yapışma testine tabii tutulmuştur [145-147]. Şekil 5.9 da görüldüğü gibi, kaplanmış numuneler polimer esaslı yapıştırıcı ile yapıştırılmıştır.



Şekil 5.9. Yapışma mukavemeti ölçümünün şematik gösterimi [145-147]

Yapıştırılan numuneler çekme cihazında (Şekil 5.10) 0.5 mm/dk hız ile çekilmiş ve kaplamanın koptuğu gerilme değeri kaydedilmiştir.



Şekil 5.10. Yapışma mukavemeti testlerinin gerçekleştirildiği DARTEC çekme cihazı

DARTEC çekme cihazında çene şekli numuneleri çekmeye uygun hale getirildikten sonra, çekme deneyi ile yapışma mukavemeti testleri gerçekleştirilmiştir. Çekme esnasında uygulanan kuvvet cihaza bağlı bilgisayarla tespit edilmiş ve elde edilen veriler kullanılarak cam-seramik kaplamaların kopma mukavemetleri ölçülmüştür.

Test sonunda kopan numunelerin yüzeylerinde meydana gelen adhesif ve kohesif kırılmalar ve ayrılmaların, makro ve mikro yapı incelemeleri yapılmış ve kopmanın kaplama bölgesinden, ara kaplamadan veya yapıştırıcıdan olup olmadığı tespit edilmiştir. Ayrıca taramalı elektron mikroskopunda (SEM) cam-seramik kaplamaların kopma yüzeyleri incelenmiştir. Yapışma testi sonrasında kaplama yüzeylerinde kalan ve ayrılan kaplama miktarları milimetrik kâğıt yardımıyla tespit edilerek adhesyon ve kohezyon yüzdeleri hesaplanmıştır [8, 145].

5.7. Metalografik Çalışmalar

Sertlik, kırılma tokluğu, optik mikroskop ve SEM incelemeleri için metalografik yöntemlerle numuneler hazırlanmıştır. Metalografik numune hazırlama işlemlerinde öncelikle kaplama tabakalarının kesitten incelenebilmesi için numuneler bakalit kalıplara alınmıştır. Metalografik inceleme amacıyla 120, 240, 400, 600, 800 ve 1000

meş'lik zımparalarla bakalite alınan numune yüzeyleri zımparalanmış ve 1µm 'lik alümina pasta ile parlatma işlemine tabi tutulmuştur.

5.7.1. Optik mikroskop

Malzemelerin içyapılarını incelemek için optik mikroskoplar kullanılmaktadır. Optik mikroskoplar ışık yansımından yararlanarak malzemelerin incelenmesine yardımcı olmaktadır. Metal mikroskobu ile numunelerdeki fazların özellikleri, dağılımları, tane sınırları, kayma bantları, ikizler, porozite, kalıntı ve çatlaklar kolayca ayırt edilebilmektedir [148].

Optik mikroyapı incelemelerinde kaplama tabakası, ara bağlayıcı ve matris bölgelerinin tespiti, kaplama kalınlıklarının optik mikrometre vasıtasıyla ölçülmesi ve kaplama matris ara yüzeylerinin incelenmesi amacıyla Nikon EPIPHOT 200 optik mikroskobu kullanılmıştır. Kalınlık ölçümlerinde en az beş ölçümün ortalaması alınmıştır.

5.7.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Elektron mikroskobu malzemelerin 5 ile 500.000 büyütme arasında incelenmesi amacıyla kullanılan bir mikroskoptur. SEM ile metal malzemelerde yapılabilecek her türlü katkı ve faz değişiklikleri, metal-metal, iletken-yarı iletken, yarı iletken-yarı iletken tabakaların temas özellikleri, kristal yapıların temas özellikleri, bio-teknolojik numunelerin incelenmesi yapılabilmektedir. Ayrıca tozların, seramik ve diğer malzemelerin yüzey ve kesitlerinin, yüksek büyütme oranları morfolojik ve kimyasal analizi için kullanılmaktadır. Malzeme yüzeyi ve kesitinde bulunan her türlü hatalar rahatlıkla incelenebilir ve nano boyutunda bölgelerin kimyasal analizleri, faz haritalaması, renkli kompozisyon görüntülemesi vb. yapılabilir. İkincil elektron ve geri saçılan elektron görüntü sistemi taramalı elektron mikroskobu; tamamen bilgisayar kontrollü, dijital işlemcili ve bor-uranyum arası tüm elementleri kapsayan EDX sistemi ile noktasal element analizi yapılabilmektedir [137].

Kaplamada kullanılan bazalt tozlarının ve bazalt esaslı cam seramik kaplamaların mikroyapılarının incelenmesi ile kaplama tabakalarının yapışma mukavemetlerinin belirlenmesi sırasında kaplamaların hasar yüzeylerinin incelenmesinde Şekil 5.11.'de gösterilen taramalı elektron mikroskobu (JEOL 6060 LV) cihazı kullanılmıştır.



Şekil 5.11. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

5.8. Sertlik Deneyi

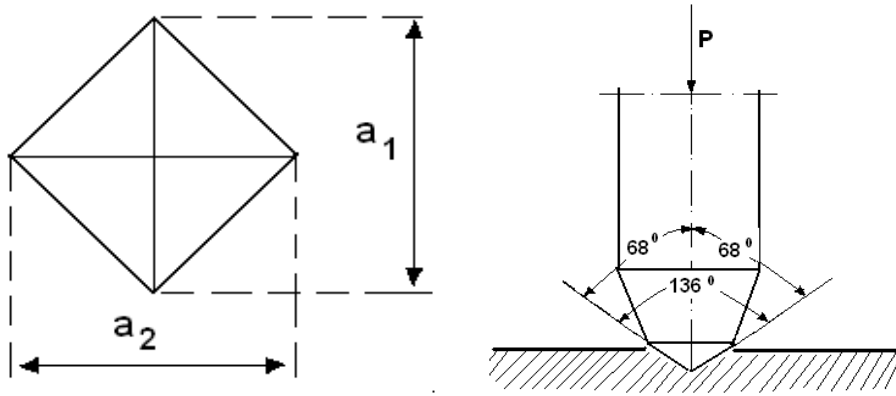
Vickers sertlik ölçümünde, malzemeye piramit elmas uç batırılarak bu uca malzemenin göstermiş olduğu dirençten hareket edilir. Elmas uç malzemeye yük etkisiyle batırıldığında, yüzeyde eşkenar dörtgen, piramit şeklinde bir iz kalmaktadır. Sertlik uca uygulanan kuvvetin, meydana gelen iz alanına bölümü ile elde edilmektedir. İz alanı piramit tepesinin meydana getirdiği dört üçgen alanından hareket edilerek hesaplanabilir. Trigonometrik bağıntılardan yararlanıldığında Eşitlik 5.12 elde edilir. Bu izin köşegenlerinin ortalaması, ilgili formüle yerleştirildiğinde, malzemenin Vickers cinsinden sertlik değeri elde edilir [149].

$$\text{Vickers sertlik değeri, } VSD = \frac{1.814 \times P}{a^2} \quad \left(\frac{\text{Kg}}{\text{mm}^2} \right) \quad (5.12)$$

Burada P, kg cinsinden yük ve a köşegen ortalaması olup

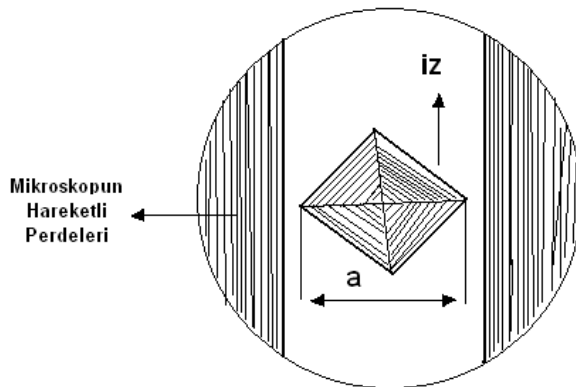
$$a = \frac{(a_1 + a_2)}{2} \quad (5.13)$$

Şeklinde. Seramik malzemelerin sertlikleri parlatılmış yüzey üzerinde Vickers sertlik testi ile ölçülür (Şekil 5.12 ve 5.13). Vickers sertlik ölçümünde Şekil 5.12’de de görülebileceği gibi elmas ucun tepe açısı 136° olan elmas piramit uç kullanılır [149].



Şekil 5.12. Vickers sertlik izi ve elmas uç [149]

Günümüzdeki pek çok sertlik cihazı mikroskobun hareketli perdeleri sayesinde bu izi ölçerek ilgili formülü kullanarak sertlik değerini otomatik vermektedir.

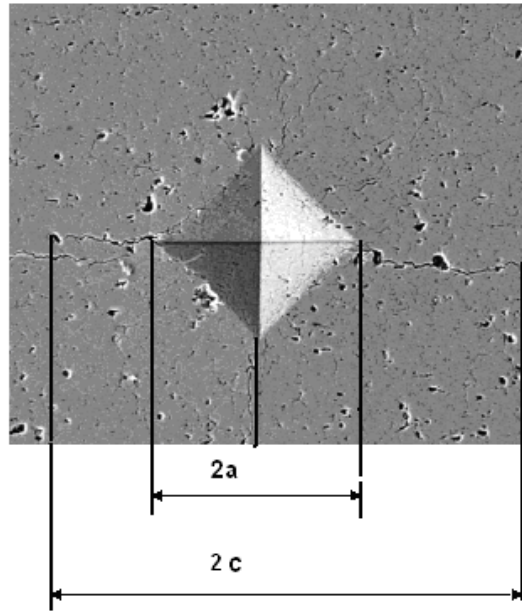


Şekil 5.13. Vickers sertlik izinin mikroskopta görünümü [149]

Bazalt cam ve cam-seramik kaplamaların sertlik ölçümleri FutureTech FM 700 marka mikrosertlik cihazında Vickers sertlik ucu kullanılarak, 50 gr yük altında gerçekleştirilmiştir. Her bir sertlik değeri metalografik olarak hazırlanan numunelerin kesitinden en az 5 ölçümün ortalaması alınarak gerçekleştirilmiştir.

5.9. Kırılma Tokluğu

Kırılma tokluğu, malzemelerin çatlak ilerlemesine karşı gösterdiği direnç olarak ifade edilir ve “ K_{Ic} ” simgesi ile gösterilir. Vickers sertlik ucu ile P yükü uygulandığı zaman, Şekil 5.14’de görüldüğü gibi malzeme üzerinde 2a boyutunda bir iz bırakırken, 2c uzunluğunda da çatlak oluşumuna neden olmaktadır [150].



Şekil 5.14. Kırılma tokluğunun ölçümünde kullanılan tipik bir indentasyon çatlaklığı [124]

Vickers sertlik testi ile oluşturulan çatlakların uzunluğu üzerinde malzemenin kırılma tokluğunun, indentasyon kalıntı gerilmelerinin ve indentasyon yükünün etkisi bulunmaktadır [151]. Bazalt cam-seramik kaplamaların kırılma tokluğu ölçümlerinde Şekil 5.15’te görülen Future-Tech FM 700 Vickers sertlik ölçüm cihazından yararlanılarak indentasyon yöntemi 100 gr yük ve 15 saniye ile yapılan testlerle kırılma toklukları belirlenmiştir.



Şekil 5.15. Sertlik ve kırılma tokluğu ölçümlerinin yapıldığı mikrosertlik cihazı

İndentasyon yöntemiyle kırılma tokluğu ölçümü, Vickers sertlik deneylerine tabii tutulan numunelerde vickers izinin yanında çatlaklar oluşturularak çatlağın boyu ölçülmesi ve uygun formülde yerine konulması esasına dayanmaktadır.

Evans-Charles yaklaşımına göre malzemeye uygulanan P yükü malzeme yüzeyinde $2c$ boyutunda çatlak oluşturmuş ve ($c \gg a$) ise, bu malzemenin kırılma tokluğu bulmak için Eşitlik 5.14'ten yararlanılabilmektedir. Buna göre Kırılma tokluğu, (K_{ic});

$$K_{ic} = 0,0824 \frac{P}{c^{3/2}} \quad (5.14)$$

Bağlantısından hesaplanabilmektedir. [89, 152].

5.10. Aşınma Deneyleri

Birbirlerine temas ederek hareketli yüzeylerin birbirleri üzerinde maddesel kayıplara neden olması olayı olarak tanımlanabilmektedir. En çok karşılaştığımız Aşınma türleri başlıca 2 çeşit olup, bunlar;

- a – Abrasif Aşınma
- b – Adhesif Aşınma

olmakla beraber her ikisinin de çok sayıda alt grubu vardır [150, 153].

a) Abrasif Aşınma: Sert partikül veya sert yüzey kabarıklıklarının katı yüzeylerde hareket etmesi sonucu oluşur. Abrasyonun gelişmiş ülkelerde, ulusal üretimin % 1 – 4 ünü tükettiği tespit edilmiştir. Abrasyon temas türlerine göre sınıflandırılır. Bunlar sırasıyla;

1. Aşındırıcı veya abrasif bir yüzey boyunca kaydığına oluşan aşınma
2. Abrasif iki yüzey arasında hapsediğinde meydana gelen aşınma'dır.

Abrasif aşınma proseslerinde yüzeyden oluşan malzeme kaybı kırılma, yorulma, ergime ve kazınma ile olmaktadır. Ancak abrasif aşınma mekanizması komplekstir. Bazen bir mekanizma veya birçok mekanizma ile de oluşabilir.

b) Adhesif Aşınma: Malzeme kaybı herhangi bir abrasif kayıp değilse, oksidasyonla malzeme transferi yoksa adhesif aşınma gerçekleşmektedir. Adhesif aşınma kaba bir yaklaşımla sürtünmeli aşınma olarak da isimlendirilir. Bu tür aşınma olayında malzemeler belli noktalardan birbirlerine kısmen yapışarak sürtünürler. Bu iki yüzeyin birbiri üzerinde yapışarak kayması sonucunda oluşan aşınma türü adhesif aşınma olmaktadır. Burada iki yüzeyin birbirinde temas ettiği noktalarda bağ mukavemeti önemlidir. Benzer metaller (Fe ve bileşikleri) bağ mukavemeti çok yüksek olmaktadır. Benzer olmayan metallerde bu iki metal arasındaki adezyon düşük olacağından bağ mukavemeti düşük olacaktır. Hangi maddenin bir başka maddeyi tam olarak aşındırabileceği kesin olarak söylenememektedir. Sert malzemeler her zaman yumuşak malzemeleri ortamdan uzaklaştırılmaz, yumuşak malzemeler de sert malzemeleri aşındırabilir. Aşınma prosesinde kayma hızı ve sıcaklık da aşınma hızını etkilemektedir [150, 153].

Bazalt cam-seramik kaplamaların aşınma deneyi ASTM G-99 standardına uygun olarak ball-on-disk aşınma cihazında 0.1 m/s, 0.3 m/s ve 0.5 m/s sürtünme hızlarında, 2.5 N, 5 N ve 7.5 N yükler altında oda sıcaklığında (21-23 °C) ve % 32-41 Rh bağıl nemli ortamda gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.16.'da aşınma deneylerinde kullanılan Ball-on Disk aşınma cihazının fotoğrafı görülmektedir.



Şekil 5.16. Ball on disk aşınma cihazı

Aşınma deneylerinde, aşındırıcı bilye olarak 9 mm çapında Al_2O_3 bilye kullanılmıştır. Aşınma deneylerine başlamadan önce numune yüzeyleri 1200 mesh'lik zımpara kağıdı ile pürüzleri giderilerek daha sonra etil alkolle iyi temizlenip kurutulmuştur. Daha sonra ASTM G99 standardına göre deneyler gerçekleştirilmiştir. Deney sonrasında numuneler Nikon EPIPHOT 200 optik mikroskopunda yardımıyla geometrik hesaplama yöntemiyle aşınma miktarları tesbit edilmiştir. Aşınma deneyleri sonucunda aşınma hızı hesaplamalarında kullanılan değişkenler ve bağıntılar Tablo 5.5'te verilmiştir.

Tablo 5.5. Aşınma hızı hesaplamalarında kullanılan değişkenler ve bağıntılar [10]

| Aşınma Değişkeni | Birim | Tanımı |
|------------------|--------------------|---------------------------|
| L | mm | Hasar iz kalınlığı |
| r = 3 | mm | Aşındırıcı bilye yarıçapı |
| S | mm ² | Hasar alanı |
| V | mm ³ | Hasar hacmi |
| R | mm | Aşınma iz yarıçapı |
| θ | (rad) | Kesme açısı |
| d | µm | Hasar derinliği |
| W | mm ³ /m | Aşınma hızı |

The diagram illustrates the geometry of a wear scar. A circular abrasive ball with radius r is shown in contact with a horizontal sample surface. The contact length is L . The radius of the wear scar is R . The angle of the wear scar is θ . Labels include 'Aşındırıcı Bilye' (Abrasive Ball), 'Numune' (Sample), and 'R'.

| | |
|-------------------------------------|--|
| $\theta = 2 \arcsin(L/2r)$ | $S = (1/2) r^2 (\theta - \sin \theta)$ |
| $V = 2\pi(R+L/2)S$ | $d = (1/2)[2r - (4r^2 - L^2)^{1/2}]$ |
| $W = V / \text{Toplam iz uzunluğu}$ | $W = 2 \pi(R+L/2)S / 2 \pi r \times \text{devir sayısı}$ |

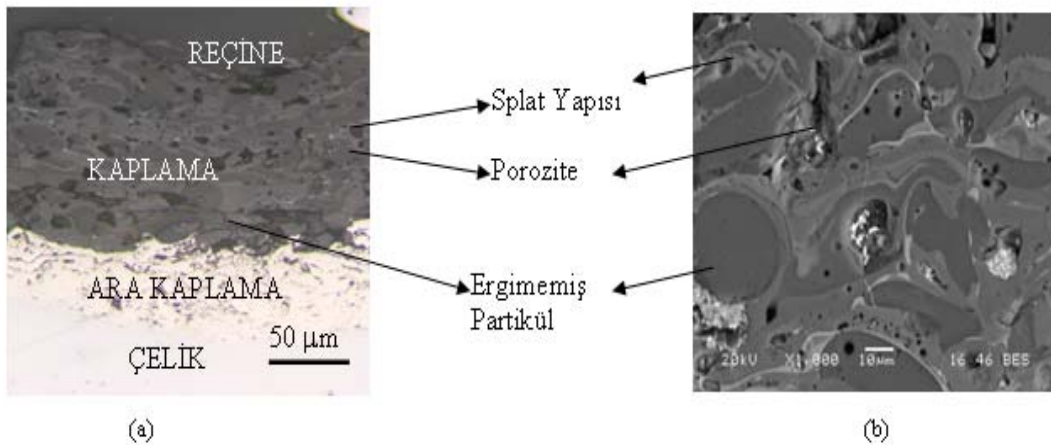
BÖLÜM 6. DENEYSEL SONUÇLAR VE İRDELEME

6.1. Giriş

Bu çalışmada ülkemizde bulunan bazaltlardan, Konya yöresinden temin edilen bazaltlar cam- seramik kaplama amacıyla kullanılmıştır. Bazalt kayaçlar kırma, öğütme, eleme işlemlerini takiben atmosferik plazma sprej kaplama tekniği ile çelik malzemeler üzerine kaplanmıştır. Kaplanmış haliyle amorf yapıda olan bazalt kaplama kristalizasyon ısı işlemleriyle cam-seramiğe dönüştürülmüş, yapısal ve mekanik özellikleri araştırılmıştır.

6.2. Kaplama İşlemi Ve Yapısal Özelliklerin Tayini

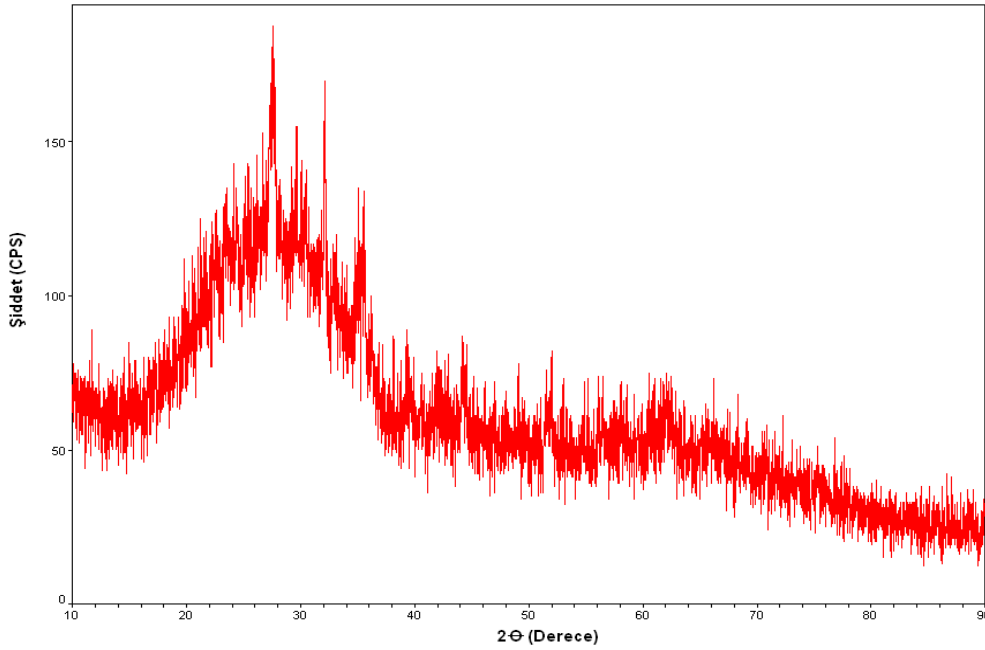
Bölüm 5.2’de hazırlanış şekli belirtilen bazalt kaplama tozların ve Tablo 5.5’de verilen kaplama parametreleri kullanılarak elde edilen, bazalt esaslı cam kaplama tabakasının kesitten optik mikroyapı fotoğrafı Şekil 6.1’ de gösterilmiştir.



Şekil 6.1 Bazalt esaslı tozların atmosferik plazma kaplama sistemiyle üretilen kaplamanın kesitten (a) optik mikroyapısı (b) Kaplama tabakasının SEM mikroyapısı

Şekil 6.1’de kaplama tabakası, ara bağlayıcı ve matris optik mikroyapı fotoğrafında açık bir şekilde görülmektedir. Kaplama tabakası çoğunlukla homojen, kompakt ve düz bir yapı sergilemektedir. Kısmen poroziteli bir yapı sergileyen kaplama tabakası içerisinde plazma sprej kaplamanın tipik özelliklerinden olan splat yapıları belirgin olarak görülmektedir. Bununla birlikte ergimeden kalan kısmi toz partiküllerinin varlığı da kaplama tabakasında yer almaktadır. Plazma sprej kaplamalarla ilgili yapılan çalışmalarda da kaplama yapısının splat yapısından meydana geldiği, bir miktar porozite ile birlikte ergimeden kalan toz partiküllerinin de olduğu ifade edilmiştir [145, 154-158].

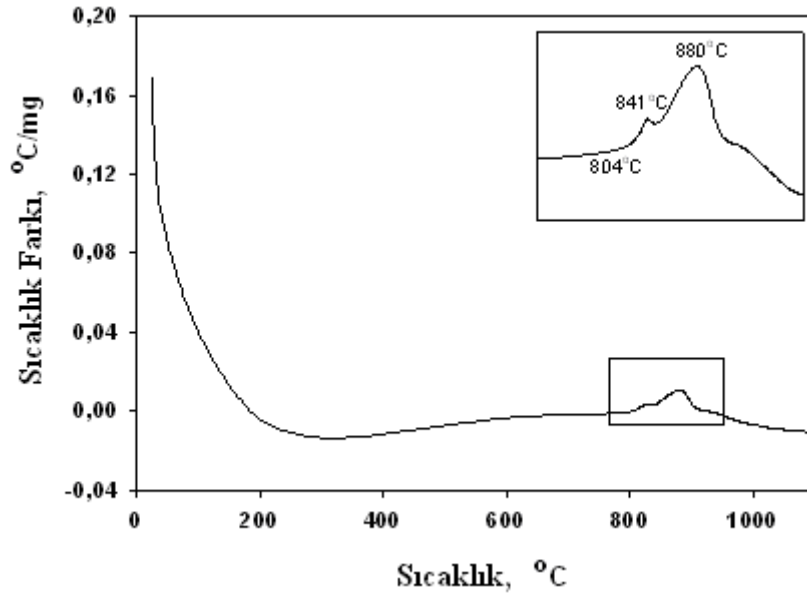
Kaplama tabakası üzerinde yapılan x-ışınları çalışmasında elde edilen x-ışınları difraksiyon analizleri kaplamanın genel olarak amorf yapıda olduğunu göstermektedir. (Şekil 6.2).



Şekil 6.2. Kaplama tabakasının X ışınları difraksiyon paterni

Şekil 6.2 den de görüldüğü gibi, kaplama işlemi sonrası kaplama tabakasında amorf yapının hakim olduğu ve böylece kaplama tabakasının camsı yapıda olduğu tespit edilmiştir. Bu durum bazalt esaslı tozların plazma kaplama işlemi sırasında ergidiğini ve kaplama işleminin gerçekleşmesi sırasında ani katılarak camsı fazı oluşturduğunu göstermektedir.

Cam-seramik malzeme üretiminde ilk adım cam üretimi olup, ikinci adım ise, üretilen camın kontrollü ısıl işlemi yapılarak kristalizasyonunun gerçekleştirilmesidir. Bazalt esaslı kaplama tozlarının atmosferik plazma spray kaplama tekniği ile kaplama işlemi sonrasında, camsı yapıda elde edilen kaplama tabakasının kristalizasyon sıcaklığını tespit etmek amacıyla, Bölüm 5.4.3’de detaylı olarak ele alınan Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ölçümü gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.3’de 5°C/dk ısıtma hızı ile taranan DTA eğrisi görülmektedir. Bu diyagram üzerinde yer alan endotermik ve ekzotermik pikler vasıtasıyla cam geçiş sıcaklığı 804°C, kristalene sıcaklıkları da 841 °C ve 880 °C olarak tespit edilmiştir. Bu sıcaklıklar yardımıyla cam-seramik dönüşümü için gerekli olan kristalizasyon ısıl işlem sıcaklıkları 800 °C, 900 °C ve 1000 °C olarak belirlenmiş ve bu sıcaklıklarda direkt ısıtma yöntemiyle tek kademeli kristalizasyon ısıl işlemleri gerçekleştirilmiştir. Kristalizasyon ısıl işlemlerinin yapılmasında sürenin kristallenmeye etkisini görmek amacıyla her bir sıcaklıkta 1-4 saat süre ile ısıl işlemler gerçekleştirilmiştir.



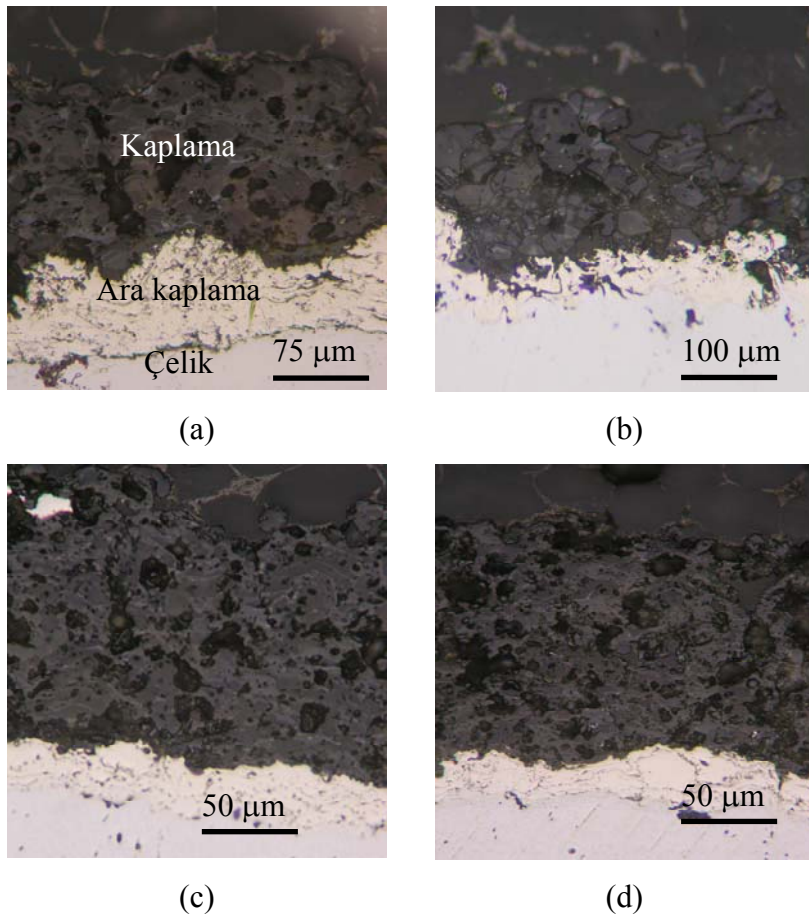
Şekil 6.3. Plazma spray kaplanmış bazalt camının 5 °C/dak. Isıtma hızıyla elde edilmiş DTA eğrisi

6.3. Metalografik İnceleme

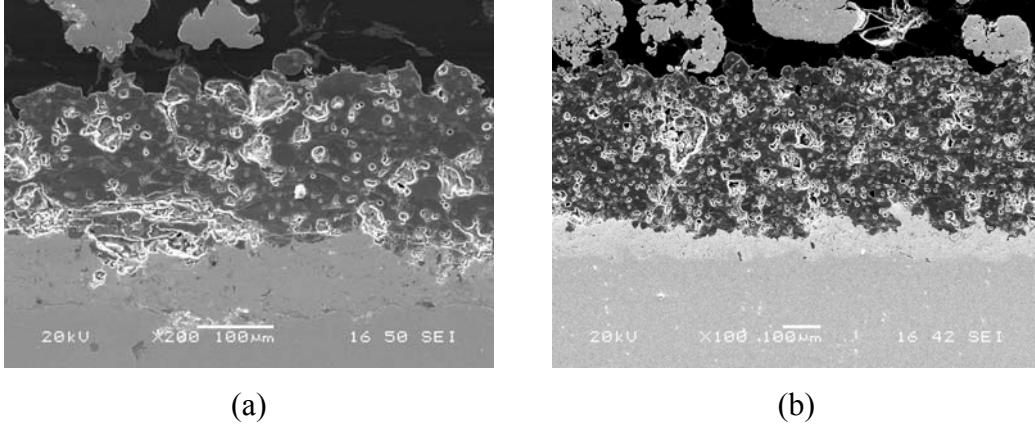
Plazma spray kaplama tekniğiyle kaplanmış numunelerin sırasıyla 800°C, 900°C ve 1000°C sıcaklıklarda, 1-4 saat süreyle argon atmosferinde kontrollü kristalizasyonları gerçekleştirilmiştir. Bazalt esaslı cam-seramik kaplamaların optik

ve SEM mikroyapı görüntüleri ısıtılma sıcaklıkları ve sürelerine bağlı olarak, Şekil 6.4-6.9. arasında görülmektedir.

Optik mikroyapı incelemelerinden de görüleceği gibi, kristalizasyon ısıtılma işleminin sıcaklık ve süresine bağlı olarak, 800 °C ve 900 °C sıcaklıklarda işlem süresine bağlı olarak kaplama tabakası matrise iyi baęlanmıŐtır ve kaplama-matris ara yüzeyinde herhangi bir ayrılma görülmemektedir. Ancak 1000 °C sıcaklıklarda yapılan işlemlerde sürenin artışına bağlı olarak kaplama tabakası ile bağ tabaka arasında kısmi ayrılmaların olduğu saptanmıştır. 1000 °C sıcaklıkta yapılan işlemlerde kaplama tabakasındaki kısmi ayrılmalar muhtemelen bağ tabaka ile kaplama tabakası arasındaki termal genleşme katsayılarının farklılıkları sebebiyle oluşan çekme basma gerilmelerinin farkından kaynaklanmaktadır [129, 159, 160].



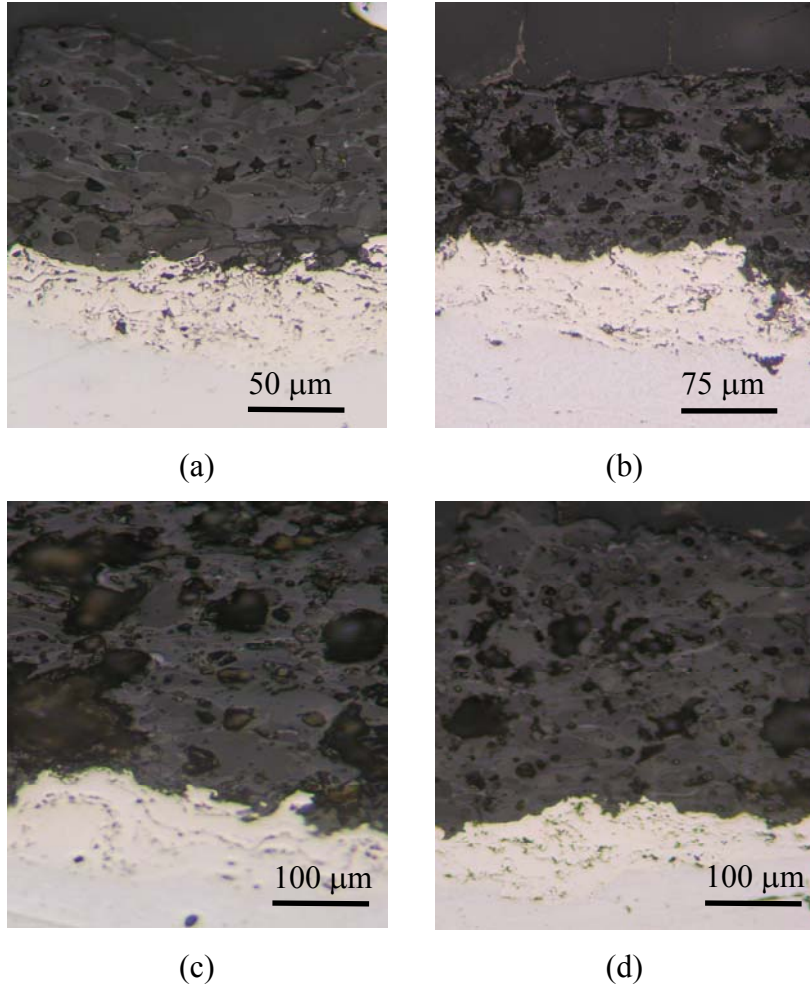
Şekil 6.4 800°C 'de (a) 1 saat, (b) 2 saat, (c) 3 saat ve (d) 4 saat süre ile kristalizasyon ısıtılma işlemine tabi tutulmuş bazalt esaslı cam-seramik kaplamaların optik mikroyapı görüntüleri



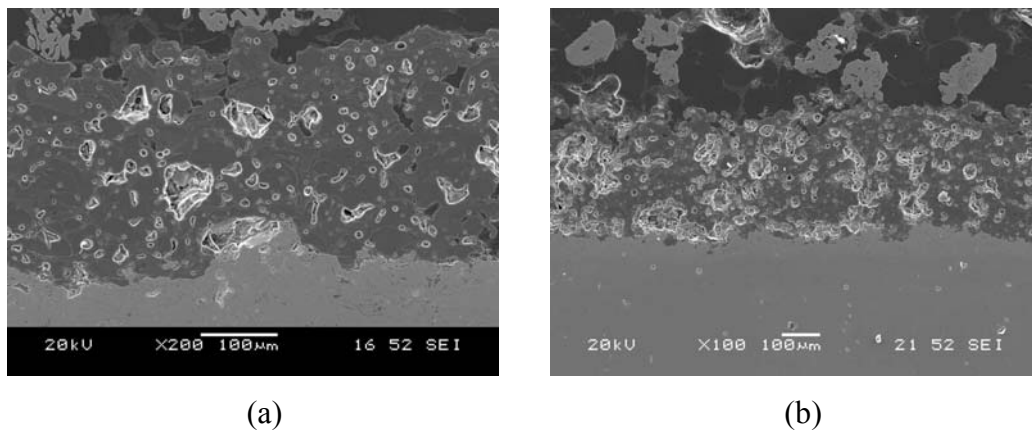
Şekil 6.5. 800° C’de (a) 1 saat (b) 3 saat süre ile kristalizasyon ısıl işlemine tabi tutulmuş cam-seramiklerin SEM mikroyapı görüntüleri

Mikroyapı incelemelerinden kaplama tabakasının bazı poroziteler içerdiği splat yapılarının varlığı ve ergimemiş partiküllerin varlığı görülmektedir. Bunlar plazma sprej kaplamalarda görülen temel yapılar olup, kaplama kalitesini direkt etkilemektedir.

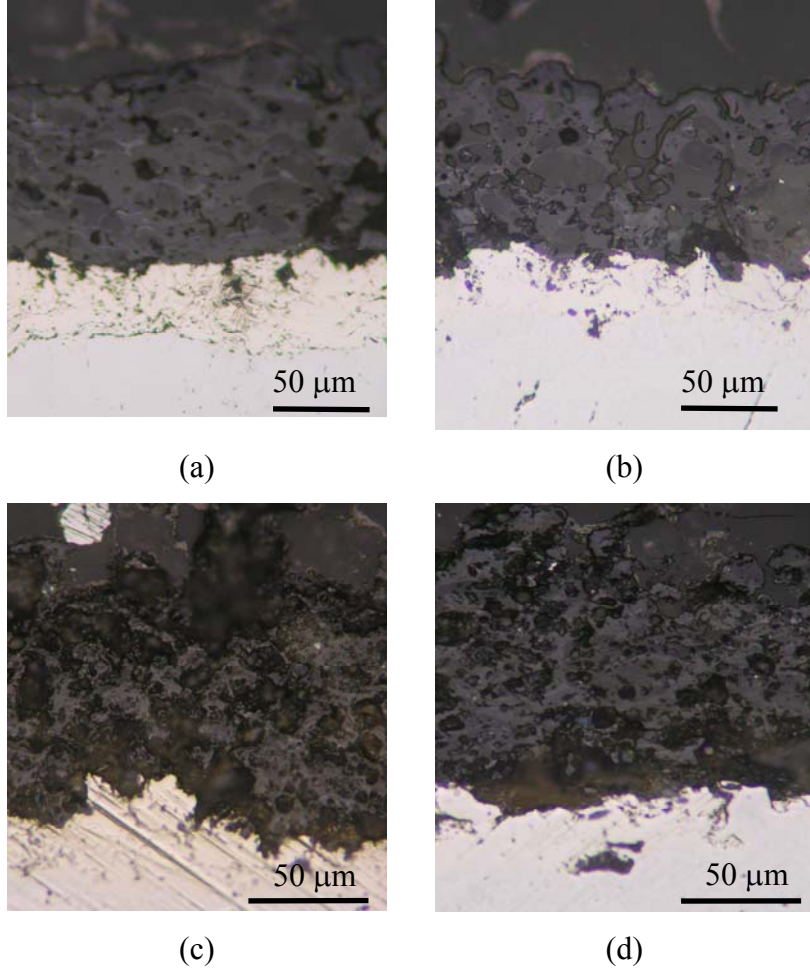
Çelik ve arkadaşlarının çalışmasından da görüldüğü gibi, termal sprej kaplamalarda tam ergimiş partiküller diğer tanelere daha iyi yapışarak kaliteli kaplamayı oluşturmakta, ergimemiş partiküller ve porozitelerin varlığı da taneler arası bağlanmayı düşürmektedir ve kaplamanın bağ mukavemetinde düşmelere sebep olmaktadır [129]. Sampath ve arkadaşları, Küçük ve arkadaşları ile Wang ve arkadaşları tarafından daha önce yapılan çalışmalarda [159-161] belirtildiği gibi, plazma sprej kaplamalarda görülen poroziteler kaplamanın kalitesini doğrudan etkilemektedir. Porozite miktarı ne kadar az olursa, o kadar yoğun kaplamalar elde edilmektedir. Ayrıca yapıdaki poroziteler splat tabakaları arasında gerilmeler oluşturmaktadır. Bu olay kaplama tabakasında kalıntı gerilmeler meydana gelmesine neden olmaktadır. Kaplama işlemi sonrasında yapıdaki kalıntı gerilmeler kaplama kalınlığını da sınırlamaktadır [159-161].



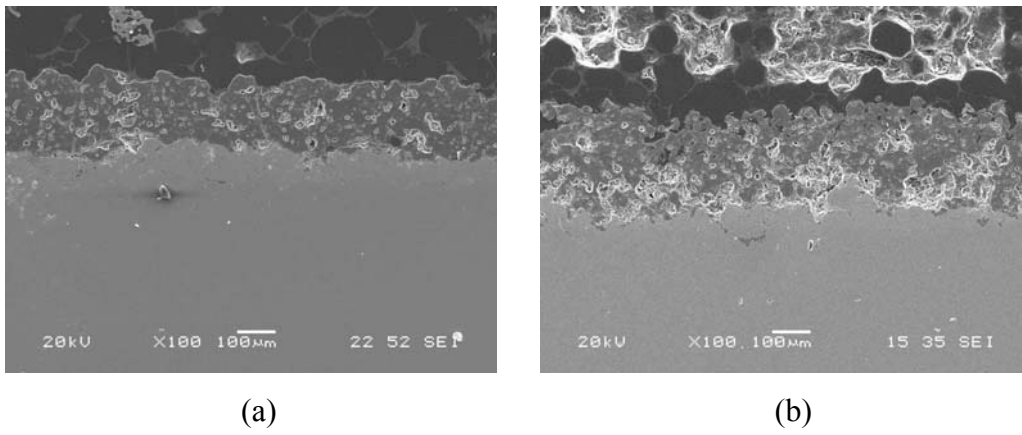
Şekil 6.6. 900°C 'de (a) 1 saat, (b) 2 saat, (c) 3 saat ve (d) 4 saat süre ile kristalizasyon ısıl işlemine tabii tutulmuş bazalt esaslı cam-seramik kaplamaların optik mikroyapı görüntüleri



Şekil 6.7. 900° C'de (a) 1 saat (b) 3 saat süre ile kristalizasyon ısıl işlemine tabii tutulmuş cam-seramiklerin SEM mikro yapı görüntüleri



Şekil 6.8. 1000°C 'de (a) 1 saat, (b) 2 saat, (c) 3 saat ve (d) 4 saat süre ile kristalizasyon ısıl işlemine tabii tutulmuş bazalt esaslı cam-seramik kaplamaların optik mikroyapı görüntüleri



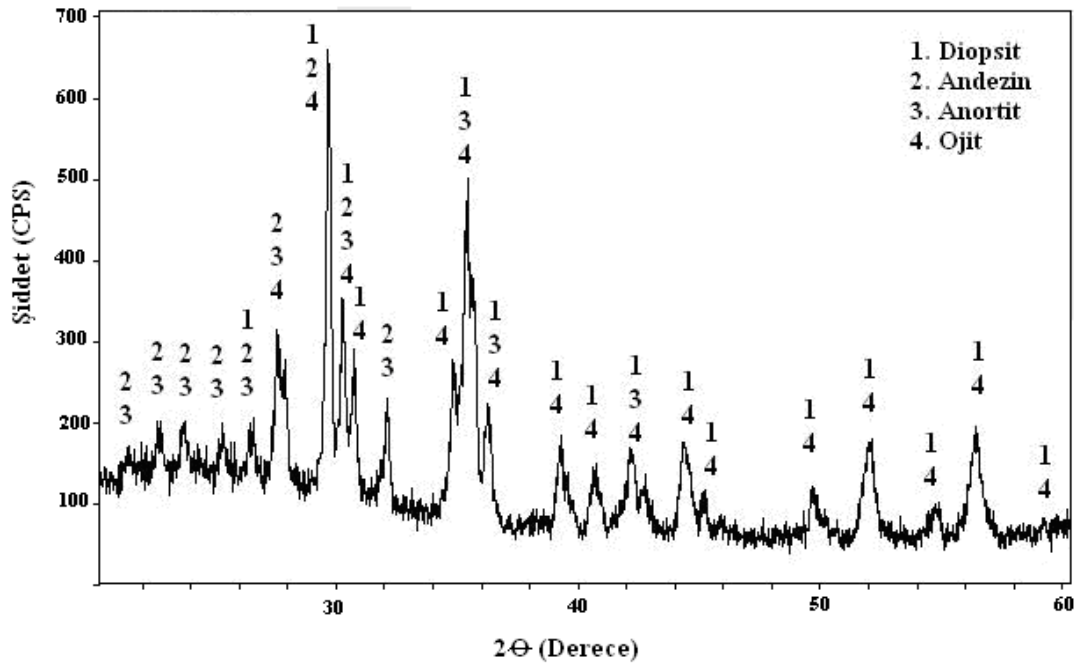
Şekil 6.9. 1000° C'de (a) 1 saat (b) 3 saat süre ile kristalizasyon ısıl işlemine tabii tutulmuş cam-seramiklerin SEM mikro yapı görüntüleri

6.4. X Işınları Difraksiyon Analizi

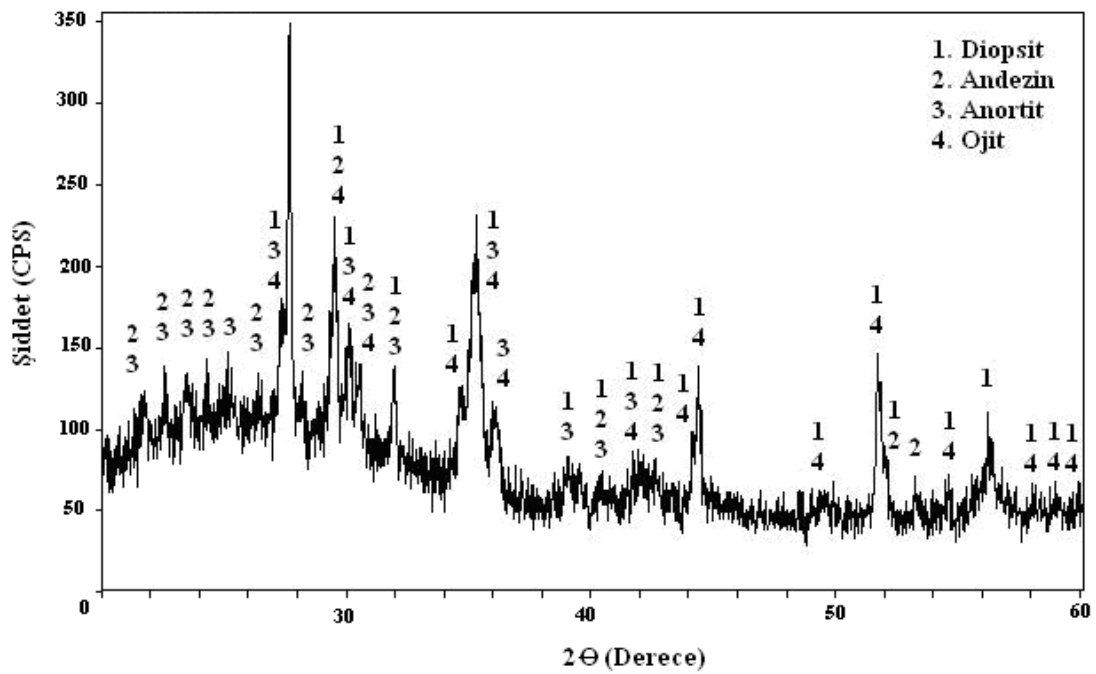
Bilindiği gibi x-ışınları difraksiyonu kristalin fazların tespitinde en çok kullanılan yöntemdir. Plazma sprej kaplama tekniği ile gerçekleştirilen bazalt esaslı kaplamaların kontrollü kristalizasyon ısıl işlem öncesi (Şekil 6.2) ve 800, 900 ve 1000°C sıcaklıklarda 1, 2, 3 ve 4 saat süreyle argon atmosferinde tek kademeli kontrollü kristalizasyon ısıl işlemine tabii tutulmuş numunelerin camsı amorf veya kristalin yapısını tespit etmek amacıyla XRD analizleri yapılmıştır. XRD analizleri, kontrollü kristalizasyon ısıl işlemi sonrası cam-seramik kaplamalarda oluşan fazların tespiti için de yapılmıştır.

Difraksiyon diyagramları üzerinde yapılan ölçme ve hesaplamalarda düzlemler arası mesafeden (d değeri) hareket edilerek, kaplama yapısında mevcut fazlar tanınmıştır. Faz analizleri, x-ışınları difraksiyonlarının ASTM kartları ile karşılaştırılması sonucu ve MDI JADE 7.0 bilgisayar programı yardımıyla gerçekleştirilmiştir.

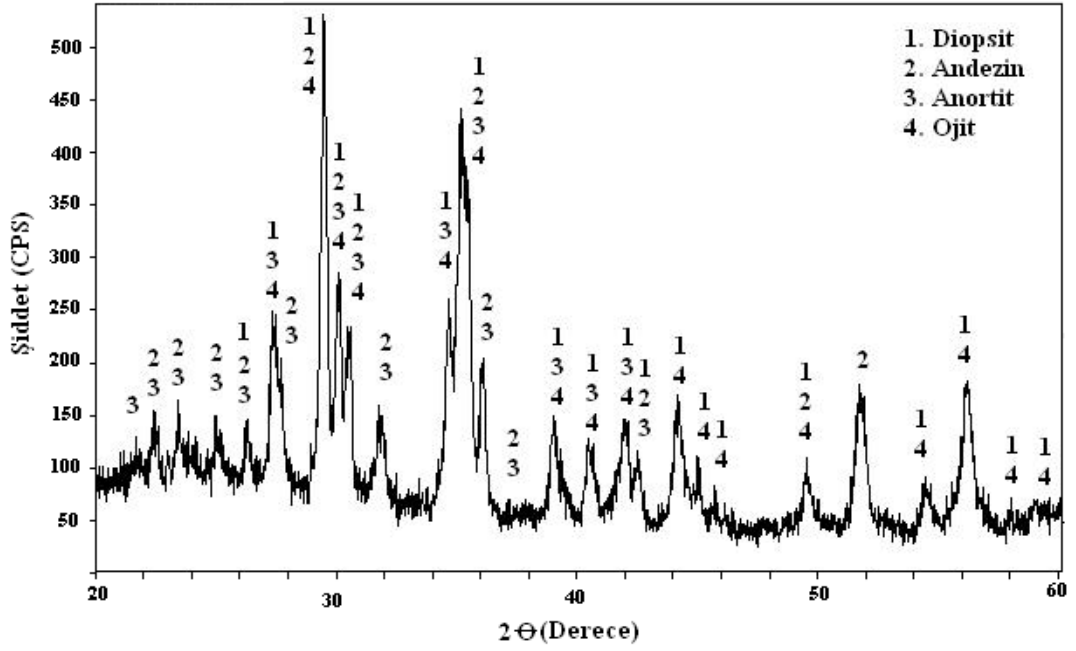
X-ışınları difraksiyon analizleri sonuçları Şekil 6.10–6.15’de ve Tablo 6.1’de görülmektedir.



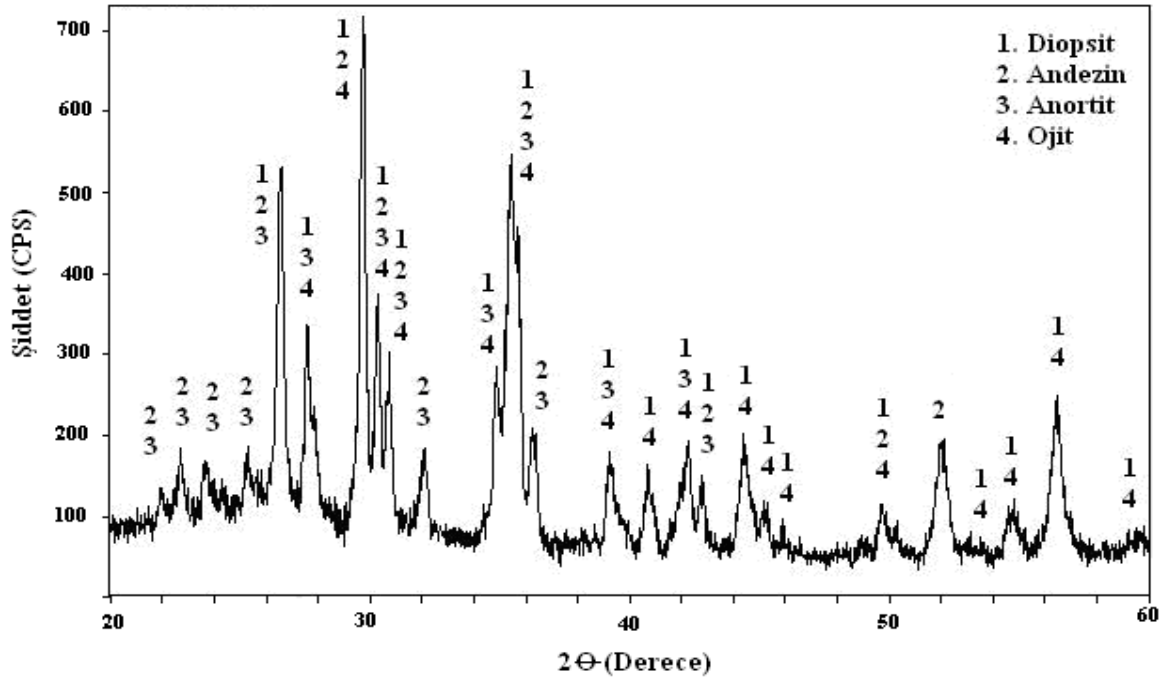
(a) 800°C – 1 saat XRD



(b) 800°C – 2 saat XRD

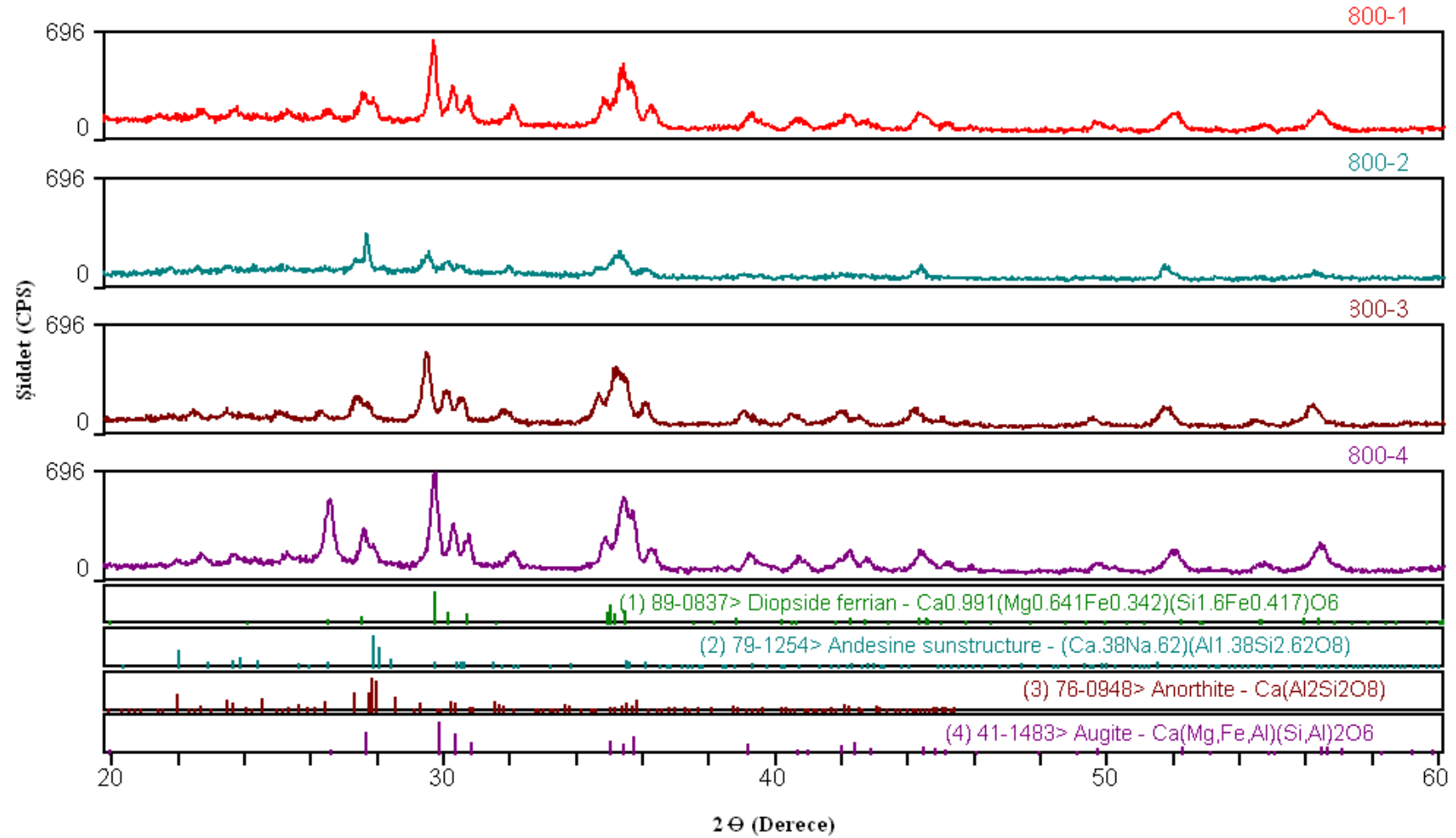


(c) 800°C – 3 saat XRD

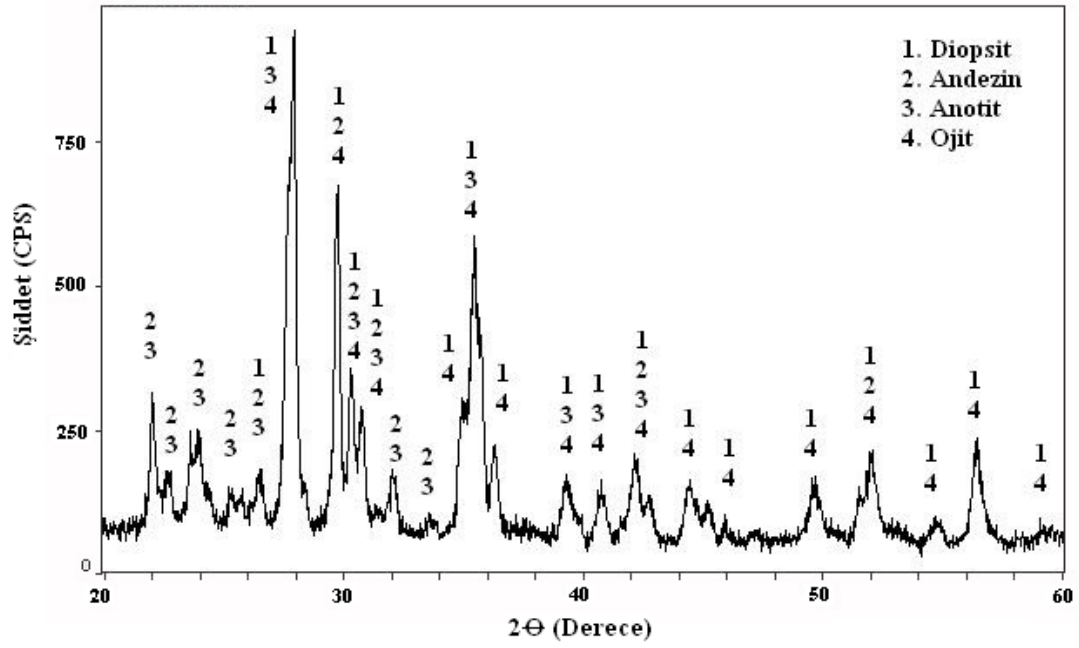


(d) 800°C – 4 saat XRD

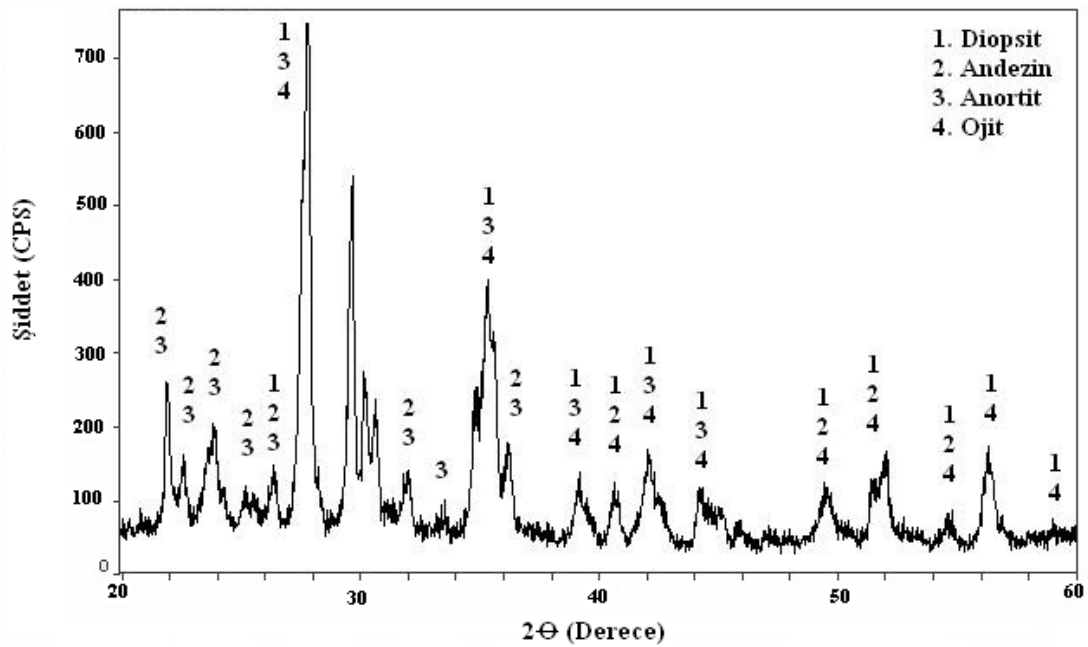
Şekil 6.10. 800°C sıcaklıkta (a) 1 saat, (b) 2 saat, (c) 3 saat ve (d) 4 saat süreyle kontrollü kristalizasyon ısıl işlemine tabii tutulan kaplamaların X-ışınları difraksiyon analizleri



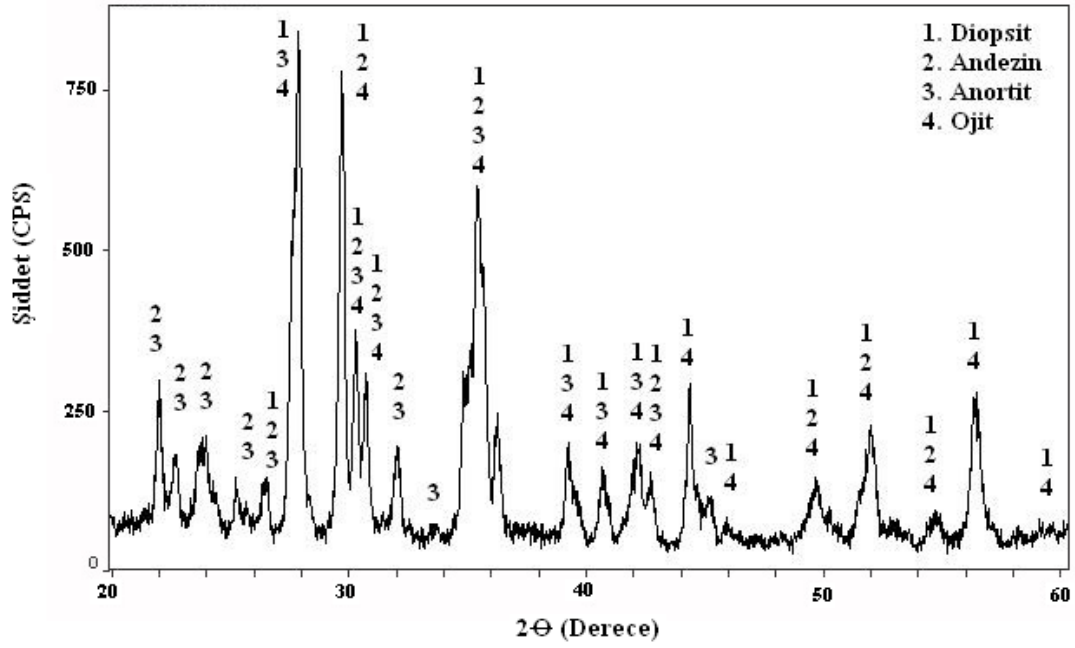
Şekil 6.11. 800°C sıcaklıkta 1-4 saat süreyle kontrollü Kristalizasyon ısıl işlemine tabi tutulmuş bazalt esaslı cam-seramik kaplamaların X ışınları analizlerinin toplu gösterimi



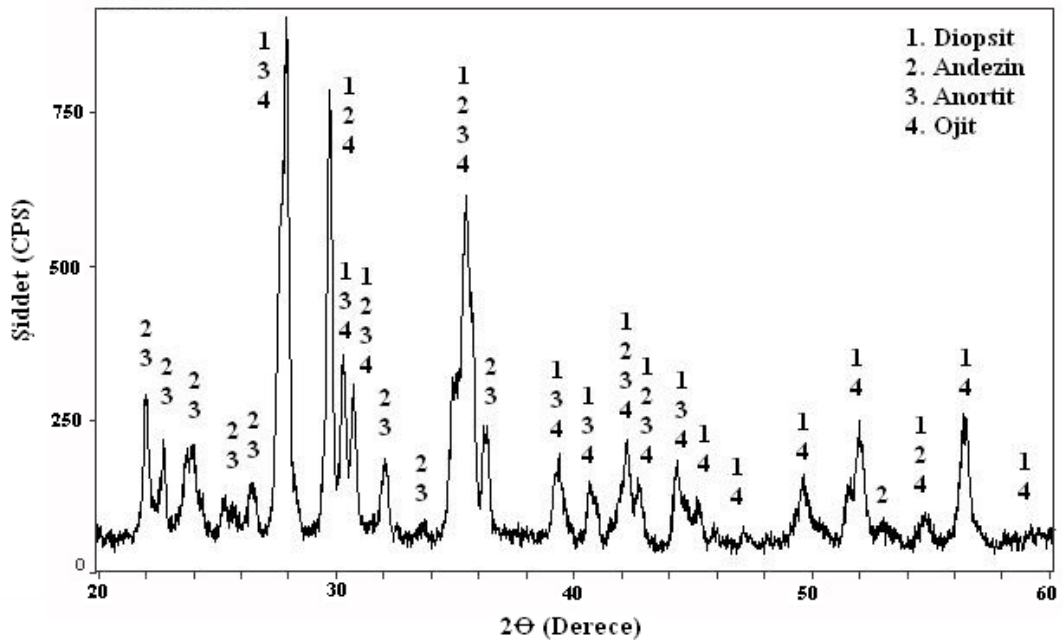
(a) 900°C – 1 saat



(b) 900°C – 2 saat

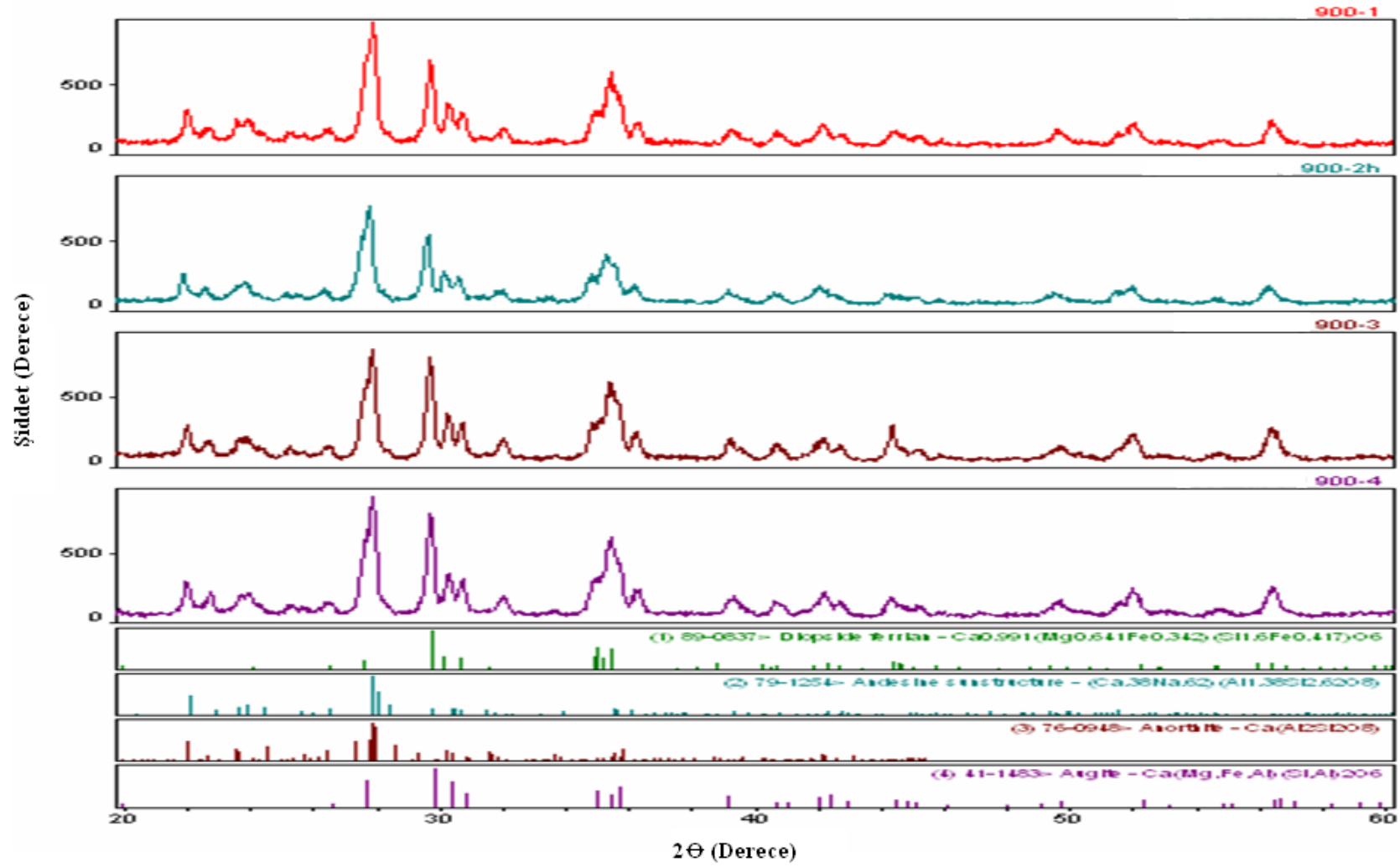


(c) 900°C – 3 saat

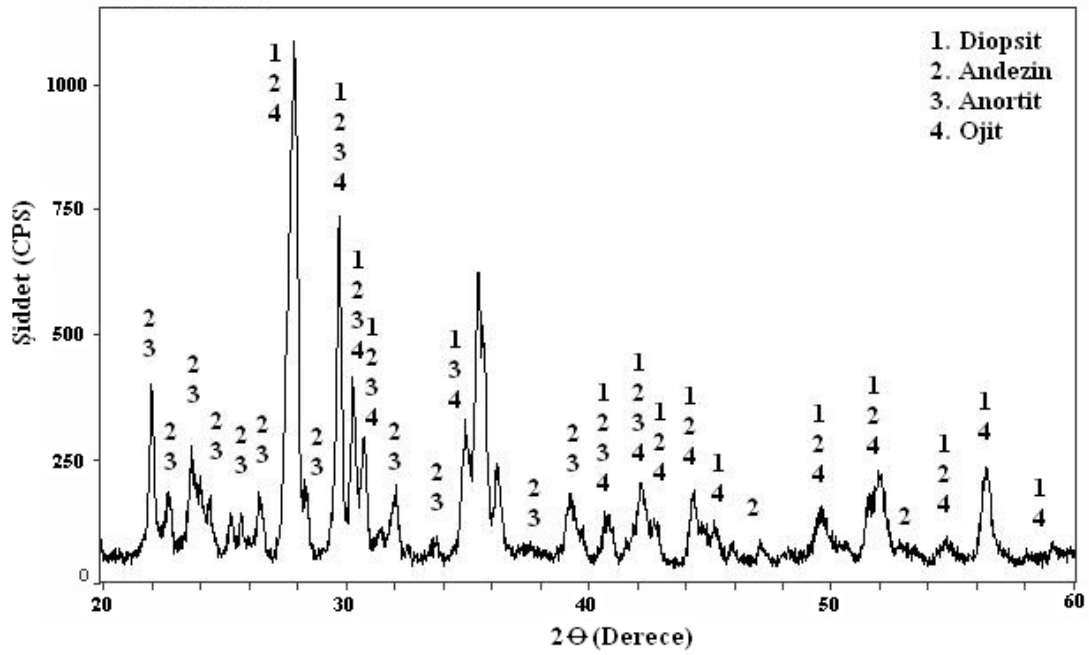


(d) 900°C – 4 saat

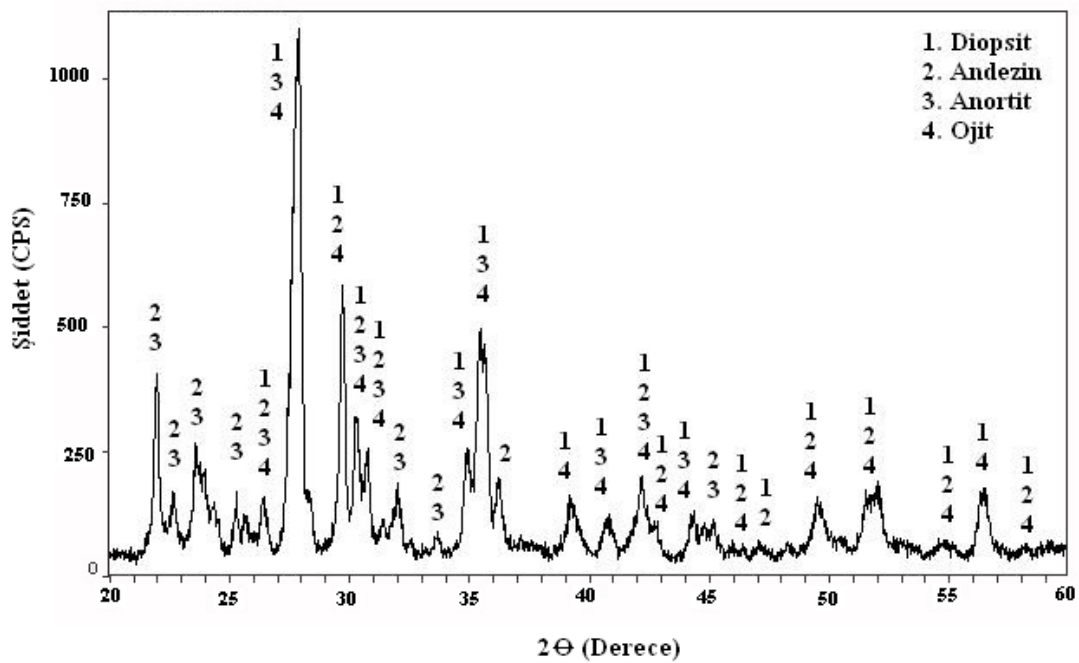
Şekil 6.12. 900°C sıcaklıkta (a) 1 saat, (b) 2 saat, (c) 3 saat ve (d) 4 saat süreyle kontrollü kristalizasyon ısıl işlemine tabii tutulan kaplamaların X-ışınları difraksiyon analizleri



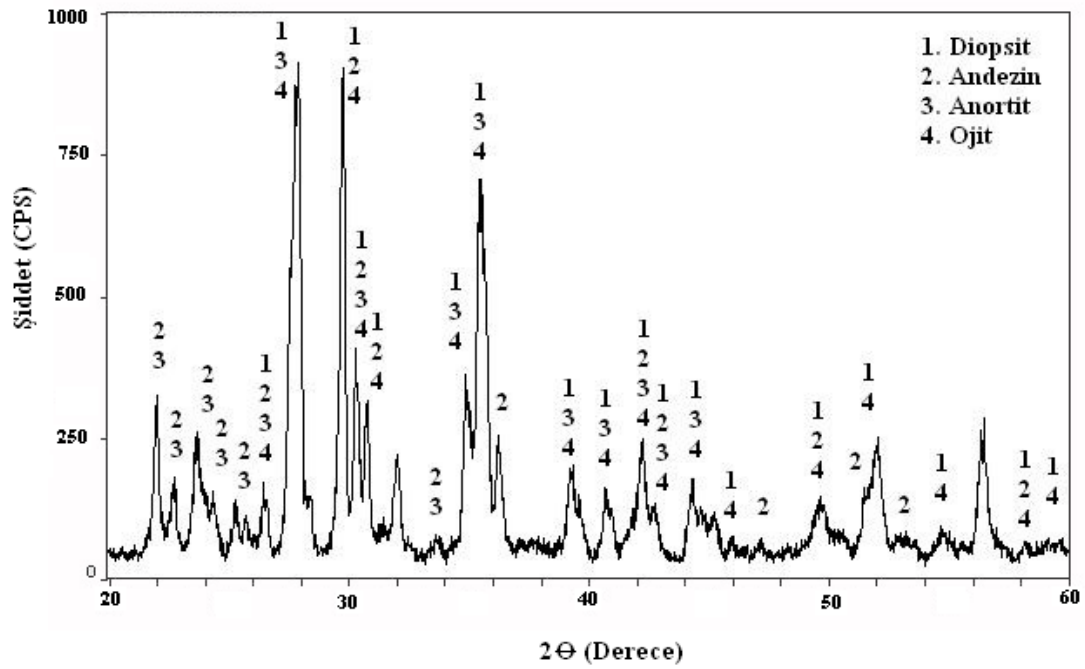
Şekil 6.13. 900°C sıcaklıkta 1-4 saat süreyle kontrollü Kristalizasyon ısıl işlemine tabi tutulmuş bazalt esaslı cam-seramik kaplamaların X ışınları analizlerinin toplu gösterimi



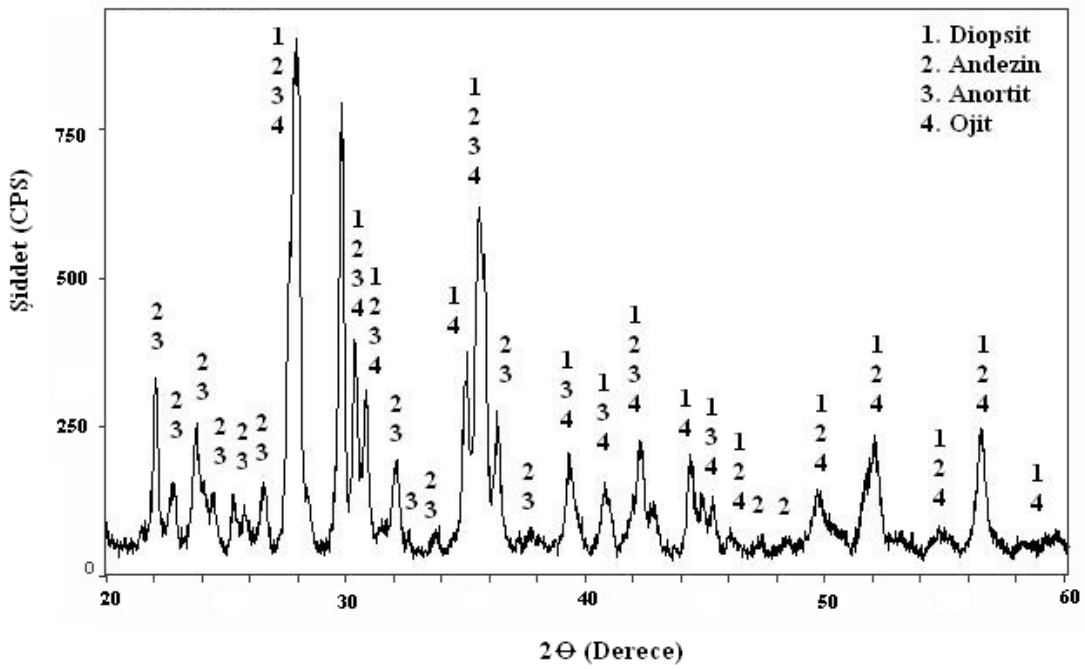
(a) 1000°C – 1 saat



(b) 1000°C – 2 saat

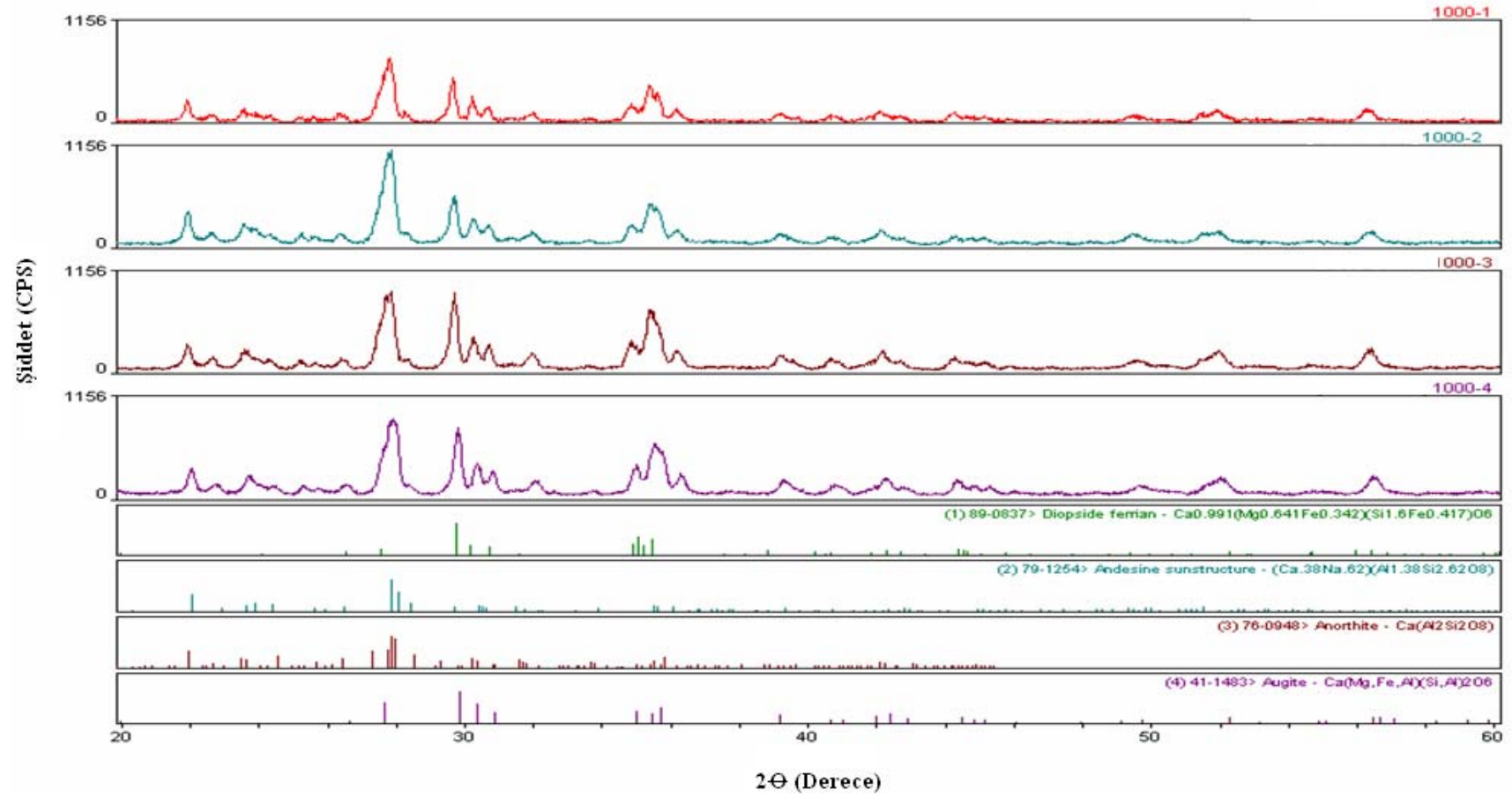


(b) 1000°C – 3 saat



(d) 1000°C – 4 saat

Şekil 6.14. 1000°C sıcaklıkta (a) 1 saat, (b) 2 saat, (c) 3 saat ve (d) 4 saat süreyle kontrollü kristalizasyon ısıl işlemine tabii tutulan kaplamaların X-ışınları difraksiyon analizleri



Şekil 6.15. 1000°C sıcaklıkta 1-4 saat süreyle kontrollü kristalizasyon ısıl işlemine tabi tutulmuş bazalt esaslı cam-seramik kaplamaların X ışınları analizlerinin toplu gösterimi

Tablo 6.1. XRD analizinde bulunan fazlar ve bu fazların ASTM kart numaraları

| Isıl işlem sıcaklık ve süresi | Kristal fazlar | ASTM kart no |
|-------------------------------|--|--------------|
| Cam (ısıtılmamış) | Camsı amorf yapı | - |
| 800 °C – 1 saat | Ojit [(CaFeMg)SiO ₃] | 41-1483 |
| | Fe-diopsit [Ca _{0.991} (Mg _{0.641} Fe _{0.342})(Si _{1.6} Fe _{0.417})O ₆] | 89-0837 |
| | Anortit [Ca(Al ₂ Si ₂ O ₈)] | 76-0948 |
| | Andezin [(Ca _{0.38} Na _{0.62})(Al _{1.38} Si _{2.62} O ₈)] | 79-1254 |
| 800 °C – 2 saat | Ojit [(CaFeMg)SiO ₃] | 41-1483 |
| | Fe-diopsit [Ca _{0.991} (Mg _{0.641} Fe _{0.342})(Si _{1.6} Fe _{0.417})O ₆] | 89-0837 |
| | Anortit [Ca(Al ₂ Si ₂ O ₈)] | 76-0948 |
| | Andezin [(Ca _{0.38} Na _{0.62})(Al _{1.38} Si _{2.62} O ₈)] | 79-1254 |
| 800 °C – 3 saat | Ojit [(CaFeMg)SiO ₃] | 41-1483 |
| | Fe-diopsit [Ca _{0.991} (Mg _{0.641} Fe _{0.342})(Si _{1.6} Fe _{0.417})O ₆] | 89-0837 |
| | Anortit [Ca(Al ₂ Si ₂ O ₈)] | 76-0948 |
| | Andezin [(Ca _{0.38} Na _{0.62})(Al _{1.38} Si _{2.62} O ₈)] | 79-1254 |
| 800 °C – 4 saat | Ojit [(CaFeMg)SiO ₃] | 41-1483 |
| | Fe-diopsit [Ca _{0.991} (Mg _{0.641} Fe _{0.342})(Si _{1.6} Fe _{0.417})O ₆] | 89-0837 |
| | Anortit [Ca(Al ₂ Si ₂ O ₈)] | 76-0948 |
| | Andezin [(Ca _{0.38} Na _{0.62})(Al _{1.38} Si _{2.62} O ₈)] | 79-1254 |
| 900 °C – 1 saat | Ojit [(CaFeMg)SiO ₃] | 41-1483 |
| | Fe-diopsit [Ca _{0.991} (Mg _{0.641} Fe _{0.342})(Si _{1.6} Fe _{0.417})O ₆] | 89-0837 |
| | Anortit [Ca(Al ₂ Si ₂ O ₈)] | 76-0948 |
| | Andezin [(Ca _{0.38} Na _{0.62})(Al _{1.38} Si _{2.62} O ₈)] | 79-1254 |
| 900 °C – 2 saat | Ojit [(CaFeMg)SiO ₃] | 41-1483 |
| | Fe-diopsit [Ca _{0.991} (Mg _{0.641} Fe _{0.342})(Si _{1.6} Fe _{0.417})O ₆] | 89-0837 |
| | Anortit [Ca(Al ₂ Si ₂ O ₈)] | 76-0948 |
| | Andezin [(Ca _{0.38} Na _{0.62})(Al _{1.38} Si _{2.62} O ₈)] | 79-1254 |
| 900 °C – 3 saat | Ojit [(CaFeMg)SiO ₃] | 41-1483 |
| | Fe-diopsit [Ca _{0.991} (Mg _{0.641} Fe _{0.342})(Si _{1.6} Fe _{0.417})O ₆] | 89-0837 |
| | Anortit [Ca(Al ₂ Si ₂ O ₈)] | 76-0948 |
| | Andezin [(Ca _{0.38} Na _{0.62})(Al _{1.38} Si _{2.62} O ₈)] | 79-1254 |

Tablo 6.1.(Devam) XRD analizinde bulunan fazlar ve bu fazların ASTM kart numaraları

| | | |
|------------------|--|---------|
| 900 °C – 4 saat | Ojit [(CaFeMg)SiO ₃] | 41-1483 |
| | Fe-diopsit [Ca _{0.991} (Mg _{0.641} Fe _{0.342})(Si _{1.6} Fe _{0.417})O ₆] | 89-0837 |
| | Anortit [Ca(Al ₂ Si ₂ O ₈)] | 76-0948 |
| | Andezin [(Ca _{0.38} Na _{0.62})(Al _{1.38} Si _{2.62} O ₈)] | 79-1254 |
| 1000 °C – 1 saat | Ojit [(CaFeMg)SiO ₃] | 41-1483 |
| | Fe-diopsit [Ca _{0.991} (Mg _{0.641} Fe _{0.342})(Si _{1.6} Fe _{0.417})O ₆] | 89-0837 |
| | Anortit [Ca(Al ₂ Si ₂ O ₈)] | 76-0948 |
| | Andezin [(Ca _{0.38} Na _{0.62})(Al _{1.38} Si _{2.62} O ₈)] | 79-1254 |
| 1000 °C – 2 saat | Ojit [(CaFeMg)SiO ₃] | 41-1483 |
| | Fe-diopsit [Ca _{0.991} (Mg _{0.641} Fe _{0.342})(Si _{1.6} Fe _{0.417})O ₆] | 89-0837 |
| | Anortit [Ca(Al ₂ Si ₂ O ₈)] | 76-0948 |
| | Andezin [(Ca _{0.38} Na _{0.62})(Al _{1.38} Si _{2.62} O ₈)] | 79-1254 |
| 1000 °C – 3 saat | Ojit [(CaFeMg)SiO ₃] | 41-1483 |
| | Fe-diopsit [Ca _{0.991} (Mg _{0.641} Fe _{0.342})(Si _{1.6} Fe _{0.417})O ₆] | 89-0837 |
| | Anortit [Ca(Al ₂ Si ₂ O ₈)] | 76-0948 |
| | Andezin [(Ca _{0.38} Na _{0.62})(Al _{1.38} Si _{2.62} O ₈)] | 79-1254 |
| 1000 °C – 4 saat | Ojit [(CaFeMg)SiO ₃] | 41-1483 |
| | Fe-diopsit [Ca _{0.991} (Mg _{0.641} Fe _{0.342})(Si _{1.6} Fe _{0.417})O ₆] | 89-0837 |
| | Anortit [Ca(Al ₂ Si ₂ O ₈)] | 76-0948 |
| | Andezin [(Ca _{0.38} Na _{0.62})(Al _{1.38} Si _{2.62} O ₈)] | 79-1254 |

Şekil 6.10'dan 6.15'e kadar Bazalt esaslı malzemelerden üretilen cam-seramik malzemelerin kristalizasyon sıcaklık ve sürelerine bağlı olarak x-ışınları difraksiyon ve analizleri görülmektedir. Şekil 6.10'da 800°C'de 1 ila 4 saat süre ile kristalizasyon ısıl işlemine tabi tutulan kaplamaların x ışınları difraksiyon ve analizleri verilmektedir. Şekil 6.2 de kaplamanın gerçekleştirildiği haliyle çekilen x ışınları difraksiyon paternlerinde yapının amorf olduğu, amorf pikinin varlığıyla tespit edilmiştir. Çok düşük seviyelerde tamamen ergimeyen bazalt tozlarından kaynaklanan kristalin piklerin varlığı görülebilmektedir. 800°C'de yapılan kristalizasyon ısıl işlemi sonrasında, kristalin piklerin varlığı, sürenin artışına bağlı

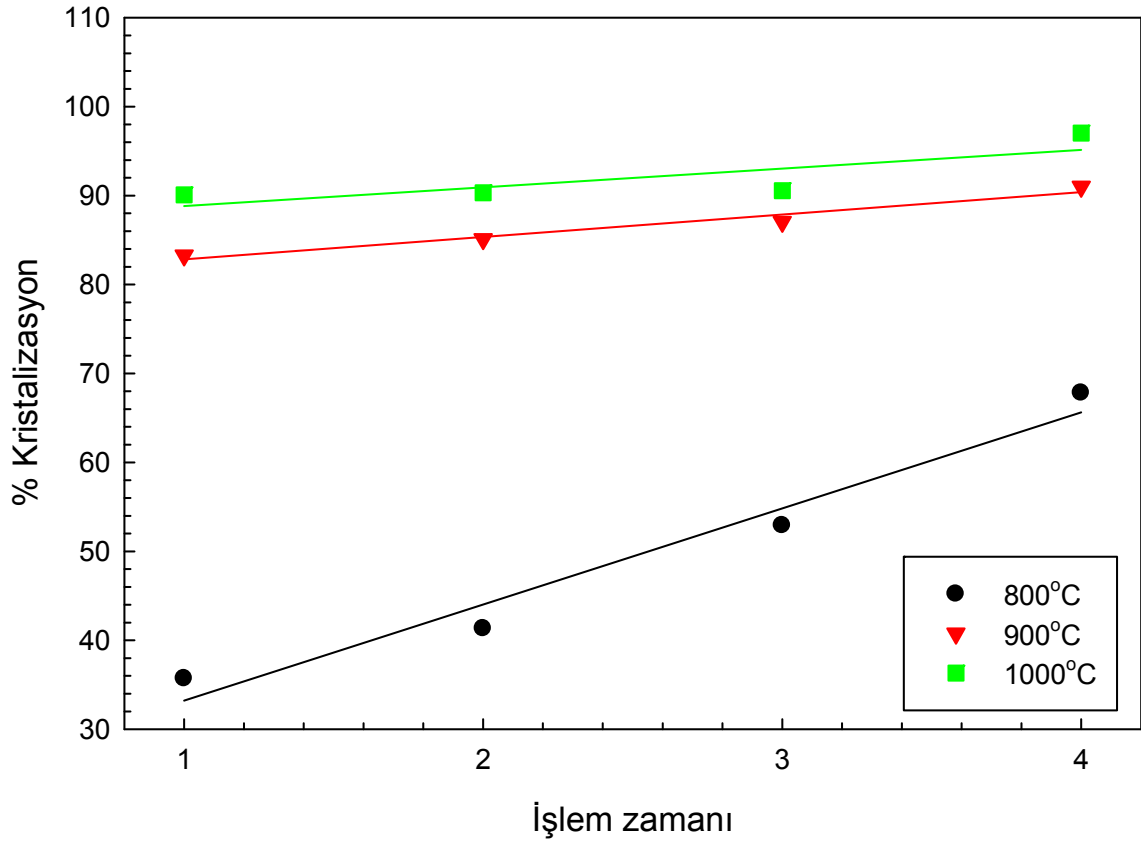
olarak da pik şiddetlerinin arttığı ve amorf pikin şiddetinin azaldığı tespit edilmiştir. Yine, 900°C ve 1000°C’de yapılan çalışmalarda sürenin artışına bağlı olarak kristallenme miktarının arttığı görülmüştür.

X-ışınları difraksiyon analizleri sonucunda ASTM kartları ve Pdf kayıtlarından, cam-seramik kaplamaların içerdiği ojit $[(CaFeMg)SiO_3]$, Fe-diopsit $[Ca_{0.991}(Mg_{0.641}Fe_{0.342})(Si_{1.6}Fe_{0.417})O_6]$, anortit $[Ca(Al_2Si_2O_8)]$ ve andezin $[(Ca_{0.38}Na_{0.62})(Al_{1.38}Si_{2.62}O_8)]$ fazlarından oluştuğu tespit edilmiştir. 800°C ve 900°C’de yapılan ısıl işlemlerde kristalizasyon ısıl işlem süresinin artışına bağlı olarak bu dört fazın da şiddetlerinin arttığı görülmektedir. 1000 °C ‘de yapılan kristalizasyon ısıl işlemlerinde ise, sürenin artışına bağlı olarak, fe-diopsit ve ojit fazlarının artışı buna karşılık andezin ve anortit fazlarının azaldığı x-ışınları difraksiyon analizlerinde görülmektedir. Buradan hareketle, bazalt esaslı kaplamalarda kristalizasyon ısıl işleminin öncelikle bu dört fazında miktarının artışına, sonrasında ise kristallenme gerçekleşip süre artışıyla anortit ve andezinin fazlarının pik şiddetleri azalmaya diopsit ve ojit fazlarının pik şiddetlerinin de ise artışa neden olduğu düşünülmektedir. Sonuçlar literatürle uyum içinde olup Yılmaz ile [10], Beall [22], Znidarsic [162] ve Bolelli ile arkadaşlarının [89] yapmış olduğu çalışmalarda bazalttan üretilen cam-seramiklerde de benzer fazlar bulunmuştur [163].

X-ışınları difraksiyon analizleri incelendiğinde ısıl işlem öncesi hemen hemen tamamıyla amorf yapıda olan kaplama tabakası 800°C de yapılan kristalizasyon ısıl işleminde sürenin artışına bağlı olarak amorf pikinin azalmasına, buna karşılık kristalin piklerin artışına sebep olmuştur. Yine kristalizasyon ısıl işleminin sıcaklığının artışına bağlı olarak amorf pikinin azaldığı ve kristalin piklerin arttığı görülmektedir. Yani kristalizasyon sıcaklığı ve süresinin artışına bağlı olarak kristalizasyon yüzdesi artış göstermektedir. Eşitlik 5.1’de görülen formül gereğince x ışınları difraksiyon paternleri üzerinde yapılan çalışmalarda kristalizasyon ısıl işlem süresi ve sıcaklığına bağlı olarak kristallenme miktarının % 36 ile % 97 arasında değiştiği hesaplanmıştır (Tablo 6.2 ve Şekil 6.16).

Tablo 6.2. Kristalizasyon ısııl işlem süresi ve sıcaklığına bağılı olarak bazalt esaslı cam-seramik kaplamalarda kristalizasyon yüzdesi

| Zaman (Saat) | Kristalizasyon (%) | | |
|-----------------|--------------------|-------|--------|
| | 800°C | 900°C | 1000°C |
| 1 | 35,67 | 83,27 | 90,09 |
| 2 | 41,30 | 85,10 | 90,30 |
| 3 | 52,90 | 87,05 | 90,53 |
| 4 | 67,80 | 91,00 | 97,02 |



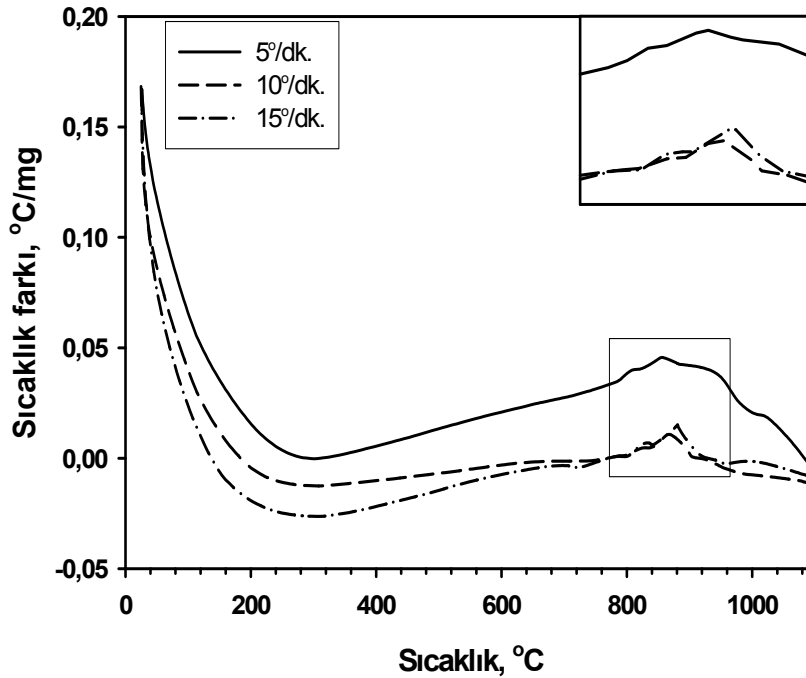
Şekil 6.16. Isıl işlem sıcaklık ve süresine göre kristallenme yüzdesinin değışimi

Isıl işlem yapılmadan önce amorf halde bulunan kaplamalar sıcaklığın ve sürenin etkisiyle kristal hale dönüşmektedir.

Şekil 6.16' da görüldüğü gibi ısıtma sıcaklığı arttıkça kristallenme yüzdesi de artmaktadır. Aynı şekilde ısıtma süresi arttıkça kaplamalarda kristallenme yüzdesi artmaktadır. Yapılan literatür araştırmalarında benzer çalışmalara rastlanmıştır olup, Lusvarghi ve arkadaşları, plazma sprey kaplama tekniğiyle üretilen CAS [164] ve CMAS [89], esaslı cam-seramik kaplamalarda ısıtma sıcaklığı ve süresine bağlı olarak kristallenme miktarının arttığını tespit etmişlerdir.

6.5. Kristalizasyon Kinetiği

Bazalt esaslı plazma sprey kaplamaların x-ışınları difraksiyon (XRD) analizinde tüm numunelerin camsı amorf yapıda olduğu görülmüştür. Cam-seramik dönüşümü için uygulanacak ısıtma sıcaklıklarının belirlenmesi için amorf kaplamalara Diferansiyel Termal Analiz (DTA) cihazında analiz yapılmıştır. DTA analizi için amorf kaplama kırılarak altlıktan kaldırılmış ve öğütülerek $-30\ \mu\text{m}$ boyutuna getirilmiştir. DTA analizi, açık atmosferde 5, 10 ve 15 °C/dk ısıtma hızlarında oda sıcaklığından 1100 °C'ye kadar toz numunelerin ısıtılması ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.17'de bazalt esaslı kaplamanın DTA eğrileri görülmektedir.



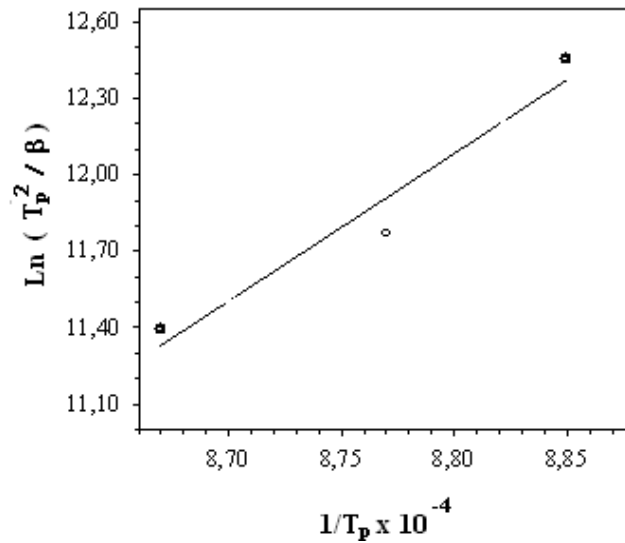
Şekil 6.17. Plazma sprey yöntemiyle kaplanmış bazalt esaslı cam-seramiklerin DTA eğrileri

Kinetik çalışmalarda cam olarak elde edilen kaplamaların cam-seramiğe dönüşebilmeleri için gerekli aktivasyon enerjilerinin hesaplanmasında Bölüm 5.5’de bahsedilen eşitlikler [23, 139-141] (Eşitlik 5.5-5.11) kullanılmıştır. DTA eğrilerinden elde edilen cam geçiş (T_g) ve kristallenme pik sıcaklıklarından (T_p) faydalanılmış olup, değerler Tablo 6.3’te verilmiştir.

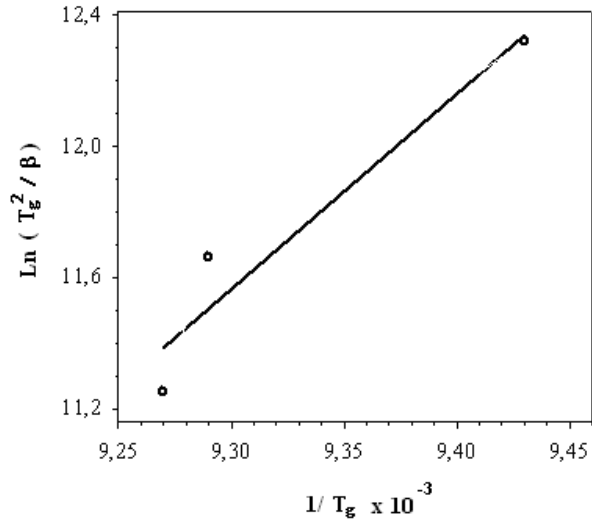
Tablo 6.3. Plazma sprej kaplanmış bazalt camlarının DTA eğrilerinden elde edilen cam geçiş sıcaklığı ve ekzotermik pik sıcaklık değerleri

| Isıtma hızı, β (K/dak) | Pik sıcaklıkları (K) | | K(ΔT) |
|---------------------------------|----------------------|-------|-----------------|
| | T_g | T_p | |
| 5 | 1060 | 1129 | 44 |
| 10 | 1076 | 1140 | 34 |
| 15 | 1078 | 1153 | 31 |

Augis-Bennet eşitliği kullanılarak (Eşitlik 5.9) hesaplanan n değerleri Tablo 6.4’te verilmektedir. $\ln T_p^2/\beta$ ile $1/T_p$ (Şekil 6.18.) ve $\ln T_g^2/\beta$ ile $1/T_g$ (Şekil 6.19.) arasında grafik çizildiğinde lineer bir doğru elde edilmektedir. Şekil 6.18’deki grafikteki eğrinin eğimi E_a/R değerini ve ordinatı kestiği nokta (V_a) değerini vermektedir. Yine Şekil 6.19 ‘da grafikteki lineer doğrunun eğimi (E_c/R) değerini, y eksenini kestiği nokta da (V_c) değerini vermektedir. Bu değerler Augis–Bennet eşitliğinde yerine koyularak avrami parametresi yani “ n ” değerleri hesaplanmaktadır.



Şekil 6.18. Plazma sprej kaplanmış bazalt esaslı camların kristallenme aktivasyon enerjisinin $\ln T_p^2/\beta$ - $1/T_p$ grafiğinden belirlenmesi



Şekil 6.19. Plazma sprej kaplanmış bazalt esaslı camların viskoz akış aktivasyon enerjisinin $\text{Ln}T_g^2/\beta - 1/T_g$ grafiğinden belirlenmesi

Şekil 6.18 ve 6.19 üzerinden yapılan hesaplamalardan aktivasyon enerjileri (E_a , E_c) ve frekans faktörleri (V_a , V_c) tespit edilmiş ve

$$E_a = 324 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$E_c = 364 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$V_a = 3.56 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$$

$$V_c = 4.01 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$$

olarak hesaplanmıştır.

Tablo 6.4. Plazma sprej kaplanmış bazalt camlarının n değerleri

| Isıtma hızı, β (K/dak) | n | Mekanizma |
|------------------------------|------|---|
| 5 | 1,85 | Hacim çekirdeklenmesi, tek boyutlu büyüme |
| 10 | 2,45 | Hacim çekirdeklenmesi, iki boyutlu büyüme |
| 15 | 2,74 | Hacim çekirdeklenmesi, iki boyutlu büyüme |

DTA’da uygulanan ısıtma hızına bağı olarak elde edilen grafiklerden n değerinin 1.85–2.74 değerleri arasında değiştiği bulunmuştur. Bulunan bu sonuçlar, amorf olarak elde edilen camı kaplamada, ısı işlemler sonucunda bir ve iki boyutlu kristal büyümesi ile hacim kristallenmesinin olduğunu göstermekle beraber, DTA eğrilerinde egzotermik piklerin yayvan olması plazma sprej kaplamada bazalt esaslı tozlardan ergimeden kalan partiküllerin olması ve splatlar arasında porozitelerin kalması yüzey kristallenmesini destekleyen özelliklerdir. Bu durumda yüzey kristallenmesinin hakim olduğu düşünülebilir.

Kristallenme ve viskoz akış aktivasyon enerjileri 324 kJ mol^{-1} ve 364 kJ mol^{-1} , olarak tespit edilmiştir. Yılmaz ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen çalışmada [10, 11], bazaltın ergitilerek dökümü ile cam üretimi ve sonrasında kristalizasyon işlemiyle cam-seramik elde edilebileceği bulunmuştur. Bu çalışmada, $E_a = 238 \text{ kJ mol}^{-1}$ olarak tespit edilmiş, n değerlerinin de 1.85–2.74 arasında değişim gösterdiği bulunmuştur. Sonuçlar bu çalışmada elde edilen sonuçlarla benzerlik göstermemiştir. Bu çalışmada elde edilen aktivasyon enerjileri daha yüksek değerlerdir. Bu da göstermektedir ki, plazma sprej kaplama tekniğiyle üretilen camlar, klasik ergitme, döküm ve kristalizasyon ısı işlemleriyle üretilen camlara göre daha zor kristallenmektedir. Bunun sebebi kristallenmeyi aktive edecek ve destekleyecek kristalin faz kalıntılarının plazma sprej kaplama yöntemiyle elde edilen kaplamalarda daha az bulunması, plazma alevinin sıcaklığının çok yüksek olması sebebiyle özellikle ergimiş partiküllerin yüzeyinde düşük buhar basıncına sahip olan ve kristallenmeyi destekleyen oksitlerin yüzeysel olarak buharlaşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

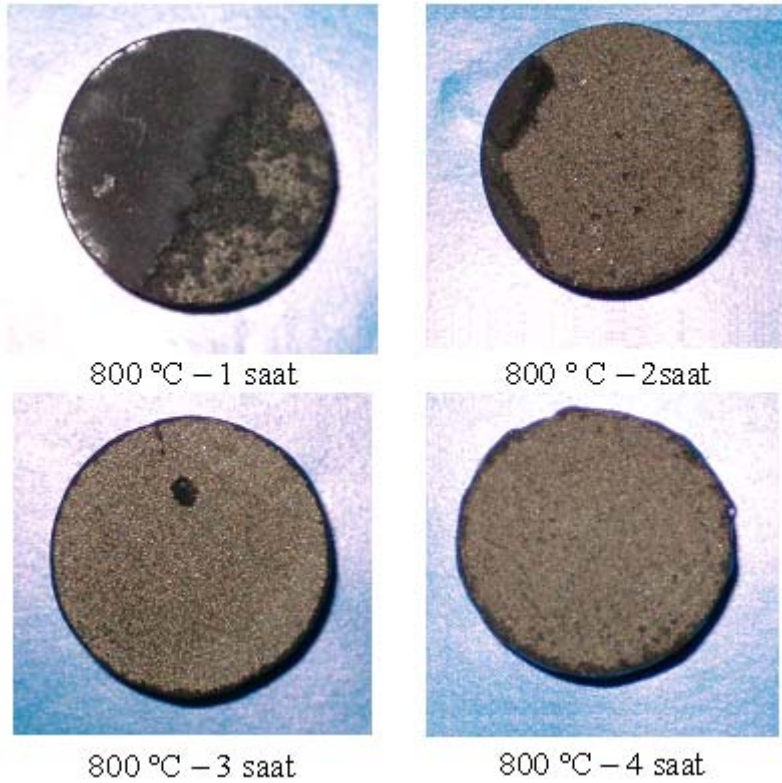
6.6. Yapışma Mukavemeti

Atmosferik plazma sprej kaplama yöntemiyle bazalt tozlarıyla kaplanmış bazalt cam-seramik kaplamalar ASTM C-633 standardına göre yapışma testine tabii tutularak yapışma mukavemetleri tespit edilmiştir. Kaplamanın yapışma mukavemeti adhesiv ve koheziv mukavemetlerin bir karışımıdır [145]. Test sonrası kaplamaların yüzeylerinin makro fotoğrafları çekilmiştir.

Şekil 6.20 de, 800 °C’de farklı sıcaklıklarda kristallendirilen cam-seramik kaplamaların yapışma testi sonrası makro fotoğrafları verilmiştir.

Şekilde, 1 saat ısıl işleme tabii tutulan numunede kopma kısmen yapıştırıcıdan kısmen kaplamadan gerçekleşmiştir. 2 saat ısıl işleme tabii tutulmuş numunede ise kopma kaplamadan gerçekleşmiş olup, kısmen küçük bir kaplama parçası kalmıştır. 3 saat ısıl işleme tabii tutulmuş numunede yine kaplamadan kopma gerçekleşmiş, daha az kaplama parçaları kalmıştır. 4 saat ısıl işlem görmüş numunede ise kopma tamamen kaplama üstünden gerçekleşmiştir ve çok küçük noktalar şeklinde kaplama numune yüzeyinde kalmıştır.

Kaplamanın yapışma tipi olarak numune yüzeyinde tutunan kohezyon, numune yüzeyinden kaldırılan ise adhezyon olarak isimlendirilmektedir [145]. Yapışma mukavemeti arttıkça numune yüzeyinde kalan kaplama miktarı ve kohezyon yüzdesi artmaktadır.



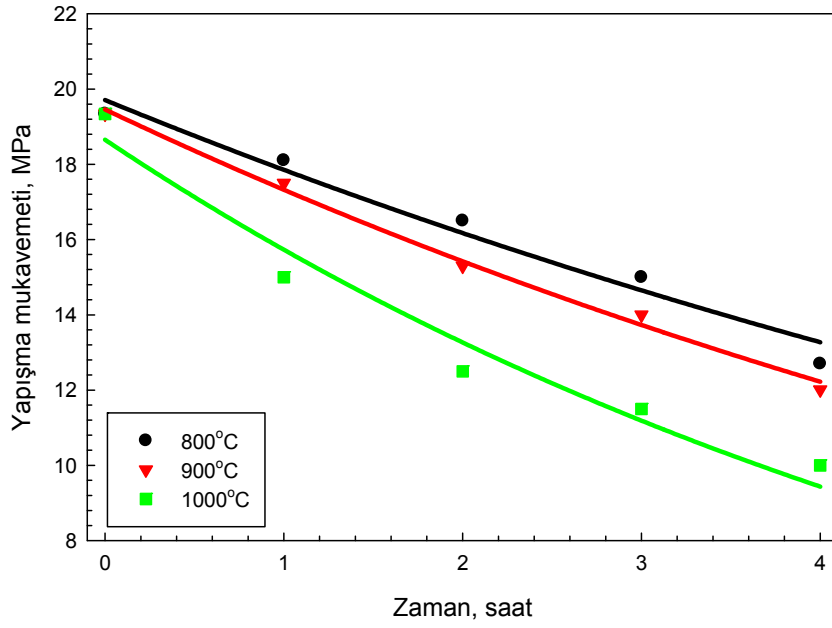
Şekil 6.20. 800 °C de 1, 2, 3, 4 saat ısıl işlem yapılmış numunelerin yapışma testi sonrası görünüşü

Yapışma testi sonrasında milimetrik kağıt yardımıyla numune yüzeyinde kalan kaplamanın adezyon ve kohezyon miktarları belirlenmiştir. Kaplamaların yapışma tipi ve yapışma mukavemeti Tablo 6.5 ve Şekil 6.20' de verilmiştir.

Cam-seramik dönüşümü için yapılan ısı işlem sıcaklık ve süresi arttıkça yapışma mukavemeti azalmaktadır. En yüksek yapışma mukavemeti 18.10 MPa ile 800°C de 1 saat ısı işlem görmüş bazalt cam-seramik kaplamalarda tespit edilmiştir. Her ne kadar argon atmosferi altında ısı işlem gerçekleştirildiyse de kısmen oksitlenme ve kısmense kaplama ve altlık malzemenin termal genleşme özelliklerindeki farklılıklardan dolayı yapışma mukavemetinin sıcaklık ve süre artması ile düştüğü düşünülmektedir (Şekil 6.21).

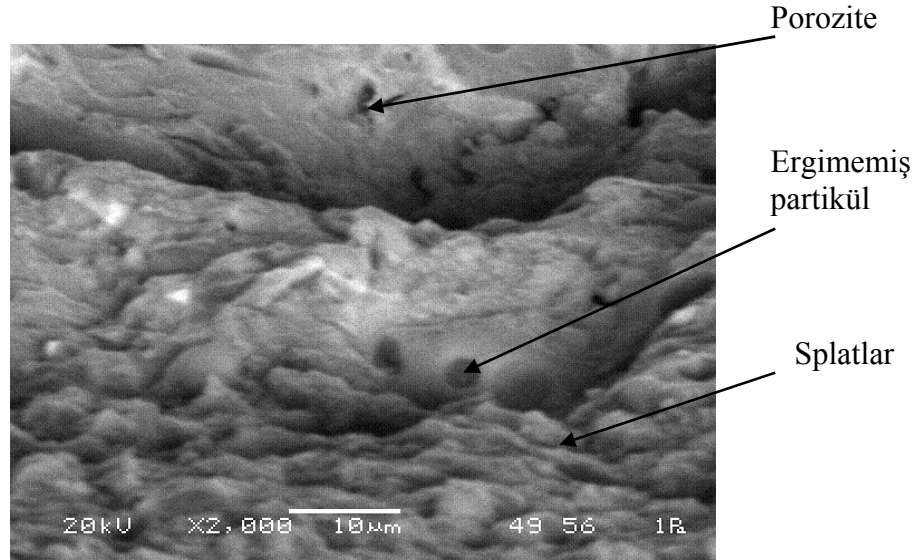
Tablo 6.5. Isıl işlem sıcaklık ve süresine bağlı olarak kaplamaların adezyon ve kohezyon mukavemetleri

| Isıl İşlem Sıcaklık ve Süresi (°C – Saat) | Kaplamanın Yapışma Tipi | | Yapışma Mukavemeti (MPa) |
|---|-------------------------|------------|--------------------------|
| | % Adhezyon | % Kohezyon | |
| 800 – 1 | 12,44 | 87,56 | 18,10 |
| 800 – 2 | 79,90 | 21,10 | 16,50 |
| 800 – 3 | 83,98 | 16,02 | 15,00 |
| 800 – 4 | 87,95 | 12,05 | 12,70 |
| 900 – 1 | 75,14 | 24,86 | 17,50 |
| 900 – 2 | 79,56 | 20,44 | 15,30 |
| 900 – 3 | 83,98 | 16,02 | 14,00 |
| 900 – 4 | 87,95 | 12,05 | 12,01 |
| 1000 – 1 | 82,14 | 17,86 | 15,00 |
| 1000 – 2 | 91,70 | 8,30 | 12,50 |
| 1000 – 3 | 94,64 | 5,36 | 11,50 |
| 1000 – 4 | 98,77 | 1,23 | 10,00 |
| Isıl İşlemsiz numune | | | 19,34 |
| Yapıştırıcı | | | 38,70 |



Şekil 6.21. Kontrollü kristalizasyon ısı işlem sıcaklık ve süresine bağlı olarak yapışma mukavemetinin değişimi

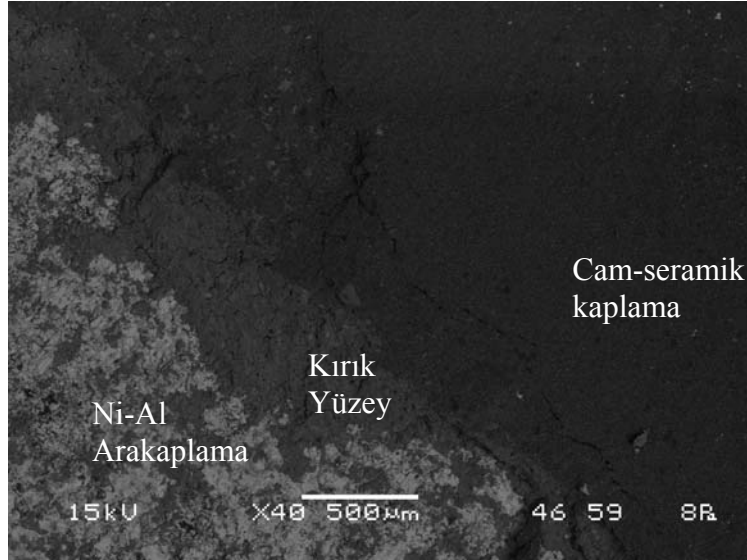
Şekil 6.22’de 1000°C’ de 1 saat ısı işlem tabii tutulan bazalt kaplamaya ait kırık yüzey SEM mikroyapısı verilmiş olup, plazma spreyl kaplamaların karakteristik yapısı olan katmanlı yapı (splat), ergimemiş partiküller ve bir miktar poroziteye de rastlanmıştır.



Şekil 6.22. 1000 °C’de 1saat ısı işlem görmüş kaplamanın kırık yüzey SEM mikroyapısı

900 °C’de 1 saat ısı işlem görmüş ve yapışma testine tabii tutulmuş bazalt esaslı cam-seramik kaplamanın kırık yüzey SEM mikroyapı görüntüsü Şekil 6.23’te

gösterilmiştir. Şekilde Ni-Al ara kaplama, kaplamanın kırık yüzeyi ve kaplama aynı anda görülmektedir.



Şekil 6.23. 900 °C’de 1 saat ısıtma işlemi görmüş kaplamanın yapışma testi sonrası SEM mikroyapısı

Yapılan literatür incelemelerinde plazma sprej kaplamaların ASTM-C633 standardına göre yapışma testi deneylerinde farklı sonuçlar alınmakla beraber, 10 – 70 MPa arasında değişen bağ mukavemeti değerlerine rastlanmaktadır [8, 145, 165-169]. Ancak, literatürlerde bağ mukavemeti değerlerindeki değişiklikler, daha çok kullanılan altlık malzemeler ve bağ tabakası ile plazma sprej kaplama parametrelerindeki farklılıklardan kaynaklanmaktadır. Literatür incelemelerinde, Liu X. ve arkadaşları [166] tarafından yapılan wollastonit esaslı tozların plazma sprej yöntemiyle kaplanması ile elde edilen kaplamalarda yapışma mukavemetleri 27.4 MPa değerlerindedir. Xue W. ve arkadaşları [168] tarafından yapılan diopsit esaslı tozların plazma sprej yöntemiyle kaplanmış kaplamalarda yapışma mukavemeti değeri ise 32.5 MPa değerlerindedir. Ancak bu iki çalışmada da, Ti-6Al-4V altlık malzemesi kullanılmıştır. Plazma sprej kaplama yöntemiyle kaplanmış bazalt esaslı cam-seramik kaplamaların ASTM-C633 standardına göre yapılan yapışma testinde yapışma mukavemeti değerleri ısıtma işlemi görmeden önce 19.34 MPa değerlerinde iken, uygulanan kontrollü kristalizasyon ısıtma işlemi sıcaklık ve süresine bağlı olarak 10-18.1 MPa değeri arasında değişim göstermiştir. Yine yapılan literatür

araştırmalarında, Bindal ve arkadaşları [145] tarafından gerçekleştirilen çalışmada, AISI 316L eliği üzerine plazma spre yöntemi ile Al_2O_3 kaplanarak elde edilen kaplamalarda yapışma mukavemeti 20 MPa değerinde olup, bu çalışmada elde edilen yapışma mukavemetleri değeri ile uyum göstermektedir.

6.7. Bazalt Esaslı Cam-Seramik Kaplamaların Sertlik Değerleri

Bazalt esaslı cam-seramik kaplama tabakasının, bağ tabakanının ve altlığın sertlik değerleri 50 gr yük uygulanarak lmlştr. Yapılan bu ölümlerin sonuçları Tablo 6.6'te gösterilmektedir.

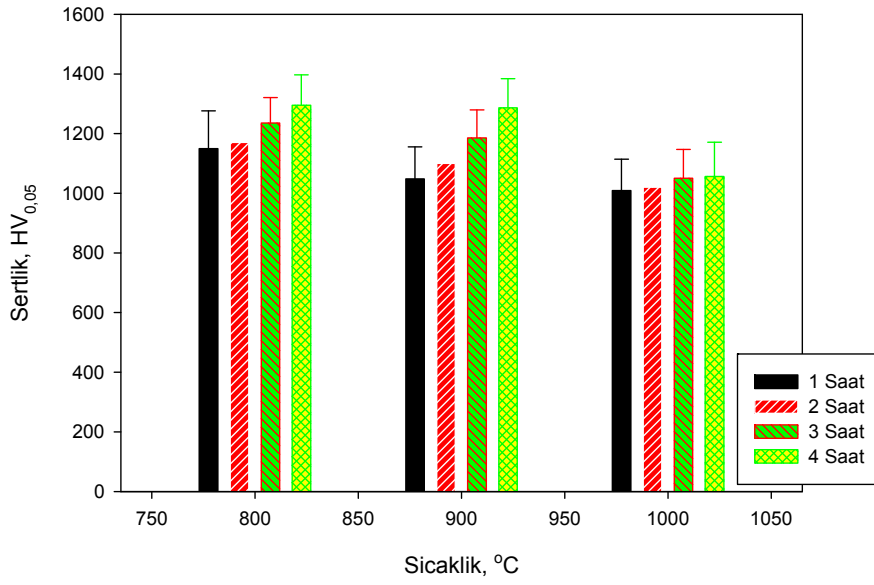
Cam-seramik dönüşümü için uygulanan kontrollü kristalizasyon ısıl işlemi sıcaklık ve süresine bağlı olarak 1009 $HV_{0.05}$ ve 1295 $HV_{0.05}$ arasında değişen sertlik değerleri tespit edilmiştir. Isıl işlemsiz kaplamanın sertliği ise $435\pm70 HV_{0.05}$ 'dir.

Tablo 6.6. Plazma spre yöntemiyle kaplanmış cam-seramik kaplamaların sertlik değerleri

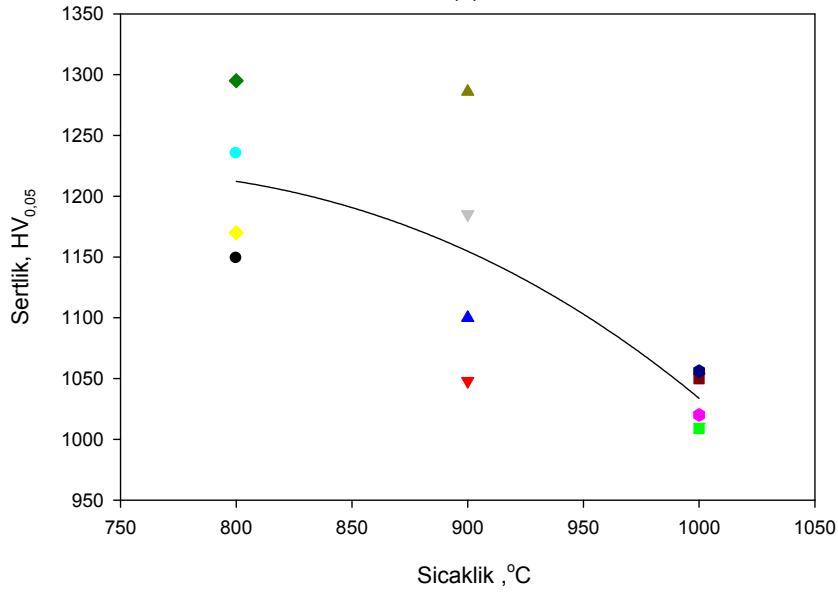
| Isıl işlem süresi → | 1 Saat | 2 Saat | 3 Saat | 4 Saat |
|------------------------|----------|----------|---------|----------|
| Isıl işlem sıcaklığı ↓ | | | | |
| 800 °C | 1149±127 | 1170±95 | 1235±86 | 1295±102 |
| 900 °C | 1048±107 | 1100±112 | 1185±94 | 1286±98 |
| 1000 °C | 1009±105 | 1020±108 | 1050±97 | 1056±115 |

Tablo 6.6'de gösterilen sertlik değerlerine göre plazma spre kaplama yöntemiyle kaplanmış bazalt esaslı cam-seramik kaplamaların kontrollü kristalizasyon ısıl işlem sıcaklık ve süresine bağlı olarak sertlik değerleri ve işlem sıcaklığına bağlı olarak kaplama tabakasının sertlik değişim trendini gösteren grafikler Şekil 6.24'de görülmektedir. Őekilden de görüldüğü gibi 800 °C ve 900 °C sıcaklıklarda yapılan kristalizasyon ısıl işlemlerinde elde edilen sertlik değerleri benzerlik gösterirken,

1000 °C sıcaklığında yapılan kristalizasyon ısıl işlemlerinde elde edilen sertlik değerleri daha düşük çıkmıştır. XRD analizlerinde elde edilen fazlardan da anlaşılacağı üzere 800 °C ve 900 °C’de ojit, diopsit, anortit ve andezin fazlarının birlikte olduğu ve işlem süresine bağlı olarak pik şiddetlerinin bütün fazlarda arttığı gözlenmiştir. Oysa 1000°C sıcaklıkta kristalizasyon ısıl işlemine tabii tutulan kaplamaların XRD paternlerinde ojit ve diopsitin fazlarının ısıl işlem süresinin artmasına bağlı olarak pik şiddetlerinin arttığı buna karşılık anortit ve andezin fazlarının pik şiddetlerinin azaldığı gözlenmiştir. Muhtemelen kaplama tabakasındaki bu faz değişimi sertlik değerlerindeki azalmada etkili olmuştur. Sertlik değerleri 800 °C’de 1149 HV_{0,05} ila 1295 HV_{0,05}, 900 °C’de 1048 HV_{0,05} ila 1286 HV_{0,05} değerleri arasında değişirken, 1000 °C’de yapılan kristalizasyon ısıl işlemine tabii tutulan bazalt esaslı cam-seramik kaplamalar da ise, 1009 HV_{0,05} ila 1056 HV_{0,05} arasında değiştiği görülmektedir. Yapılan literatür araştırmalarında benzer sonuçlara rastlanmış olup, Lusvarghi ve arkadaşlarının [170], plazma spreycaplama tekniğiyle üretilmiş CAS esaslı cam-seramik kaplamalarda, ısıl işlemsiz kaplamaların, ısıl işlem sıcaklık ve süresiyle sertliklerinin arttığı gözlemlenmiştir. Sonuçlar bu çalışmada elde edilen sonuçlarla uyum içersindedir. Ancak bazalt esaslı cam-seramiklerde oluşan fazlarla benzer fazlar içeren uçucu kül esaslı cam-seramik malzemelerde rastlanan sertlik değerleri geniş yelpazede dağılım göstermektedir. Örneğin Öveçoğlu ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada [171], 2599 Hv sertlik değerinin bulunduğu ileri sürülürken Boccacini’nin [76] yapmış olduğu çalışmada sertlik değeri 1020 Hv belirtilmiştir. Genel olarak diopsit fazının hakim olduğu cam-seramik sistemlerinde sertlik değerleri 440-1020 HV arasında değişim göstermektedir [76, 172].



(a)



(b)

Şekil 6.24. Bazalt esaslı cam-seramik kaplamaların ısıtma işlem sıcaklık ve süresine bağlı olarak sertlik değişimi ve buna bağlı olarak elde edilen sertlik değişim trendi

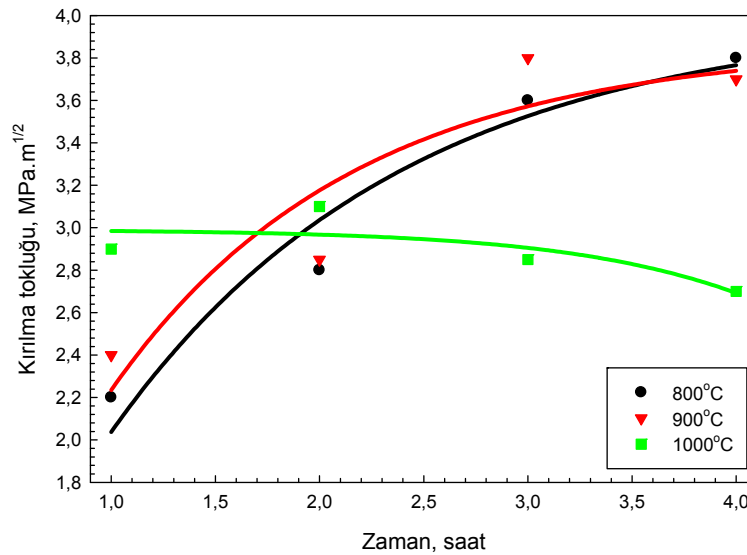
Tablo 6.6 ve Şekil 6.24 (a) ve (b)'den de görüleceği gibi bazalt esaslı cam-seramik kaplamaların kristalizasyon sıcaklığı ve süresine bağlı olarak sertlik değerlerinin, 1295±102 ila 1009±105 HV_{0.05} arasında değiştiği tespit edilmiştir.

6.8. Bazalt Esaslı Cam-Seramik Kaplamaların Kırılma Toklukları

Bazalt esaslı cam-seramik kaplamaların kontrollü kristalizasyon ısıl işlem sıcaklık ve süresine göre, kırılma tokluğu değerleri Tablo 6.7’de gösterilmektedir. Kırılma tokluğu değerlerine göre çizilen grafik Şekil 6.25’de gösterilmektedir.

Tablo 6.7. Plazma sprey kaplama yöntemi ile üretilen bazalt esaslı cam-seramik kaplamaların ısıl işlem sıcaklık ve süresine bağlı olarak kırılma tokluğu değerlerinin değişimi

| Isıl İşlem Süre - Saat | Kırılma Tokluğu, MPa.m ^{1/2} | | |
|---------------------------|---------------------------------------|-------|--------|
| | 800°C | 900°C | 1000°C |
| 1 | 2,2 | 2,4 | 2,9 |
| 2 | 2,8 | 2,85 | 3,1 |
| 3 | 3,6 | 3,8 | 2,85 |
| 4 | 3,8 | 3,7 | 2,7 |



Şekil 6.25. Bazalt esaslı cam-seramik kaplamaların kırılma tokluğu değerlerinin kristalizasyon sıcaklığı ve süresine bağlı olarak değişimi

Şekil 6.25’ten görüldüğü gibi, 800 °C ve 900°C sıcaklıklarda yapılan kristalizasyon ısıl işlemi sonucunda işlem süresinin artmasına bağlı olarak kırılma tokluğu değerleri parabolik bir davranışla artış göstermektedir. 1000°C’de ise işlem ve süresi kırılma tokluğu değerini önemli ölçüde değiştirmemektedir. XRD çalışmalarında 800 °C ve 900°C’de yapılan ısıl işlemlere bağlı olarak kristallenme miktarının arttığı, buna

karşılık amorf yapının azaldığı gözlemlenmiştir. Kristallenme miktarı arttıkça kırılma tokluğu değerleri artış göstermiştir. 1000°C sıcaklıkta yapılan ısıl işlemlerde ise 1 saat sürede bile kristallenmenin tamamlanmış olması, süreye bağlı olarak faz yüzdelerinin değişmesi sebebiyle kırılma tokluğu değerleri önemli ölçüde değişim göstermemiştir. Yine 1000°C’de yapılan işlemlerde işlem süresinin uzamasına bağlı olarak 800 °C ve 900°C sıcaklıklarda yapılan ısıl işlemler sonucunda elde edilen kaplamaların kırılma tokluğu değerlerinden daha düşük çıkmıştır. Bunun sebebi olarak, 1000°C’de yapılan ısıl işlemlerde faz yapısında görülen değişimlerden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bazalt esaslı cam-seramik kaplamalarda kırılma tokluğu değerleri 800 °C, 900 °C ve 1000°C sıcaklıklarda gerçekleştirilen kristalizasyon işlemlerinin süresine bağlı olarak sırasıyla 2,2 MPa.m^{1/2} ila 3,8 MPa.m^{1/2} ve 2,4 MPa.m^{1/2} ila 3,7 MPa.m^{1/2} ve 2,7 MPa.m^{1/2} ila 3,1 MPa.m^{1/2} değerleri arasında değişmektedir.

Yapılan literatür incelemelerinde camsı amorf yapıların kırılma toklukları değerleri 1–2 MPa.m^{1/2} değerleri arasında değişirken cam-seramik malzemelerin kırılma tokluğu değerlerinin 2,5 – 4 MPa.m^{1/2} değerleri arasında değiştiği görülmüş olup [151], plazma sprej kaplama yöntemiyle üretilmiş bazalt esaslı cam–seramik kaplamaların kırılma tokluğu değerleri kontrollü kristalizasyon ısıl işlemi sıcaklık ve sürelerine bağlı olarak 2,2 ile 3,8 MPa.m^{1/2} değerleri arasında değiştiği görülmüştür (Tablo 6.7.). Lusvarghi ve arkadaşları [89, 173] tarafından gerçekleştirilen çalışmada cam–seramik kaplamaların kırılma toklukları 2,6–2,75 arasında değişen değerlere rastlanmış olup, bu değerler 900 ve 1000 °C kontrollü kristalizasyon ısıl işlem sıcaklıklarında 30 dakika ve 45 dakika arasında değişen sürelerde gerçekleştirilen bu çalışmadaki kırılma tokluğu değerleri, plazma sprej kaplama yöntemiyle üretilmiş bazalt esaslı cam-seramik kaplamaların kırılma tokluğu değerleri ile uyum içerisindedir.

6.9. Aşınma Deneyleri

Plazma sprej kaplama tekniği ile üretilen ve 900 °C’de 1 saat süre ile kristalizasyon ısıl işlemine tabii tutulan bazalt esaslı cam-seramik kaplamalar, 0,1 m/s, 0,3 m/s ve 0,5 m/s sürtünme hızlarında, 2,5N, 5N ve 7,5N yükler altında 20-23 °C sıcaklık

aralığında %35 nem içeren atmosferik şartlarda aşınma deneylerine tabii tutulmuşlardır. Aşınma deneylerinde Ball on Disk yöntemi uygulanmıştır. Şekil 6.26'da gösterilen aşınma cihazı şematik olarak gösterilmektedir. Aşındırıcı bilye olarak 9 mm çapında Al_2O_3 bilye kullanılmıştır (Şekil 6.27).



Şekil 6.26. Ball-on-Disk aşınma cihazının şematik gösterimi



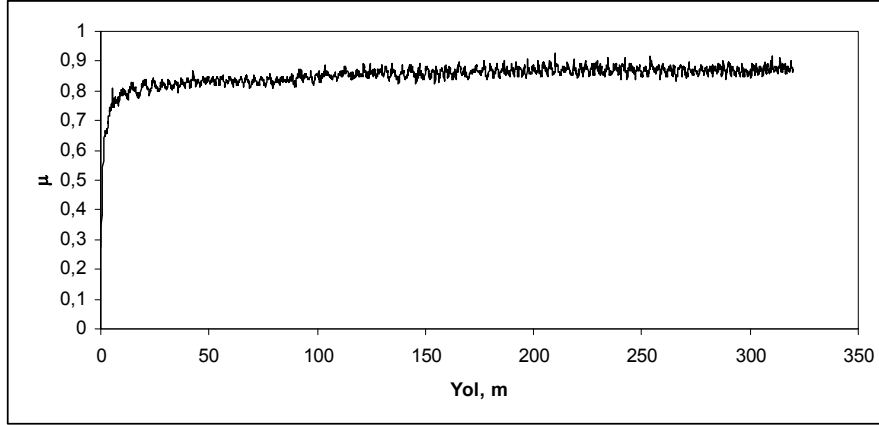
Şekil 6.27. Aşındırıcı Al_2O_3 bilye

Plazma sprej kaplama yöntemiyle üretilen bazalt esaslı cam-seramik kaplamaların aşınma deneyinde, Şekil 6.28'de 0,1 m/s hızda 2,5N, 5N ve 7,5N yüklerde 320 m kayma mesafesinde aşınma deneyine tabii tutulan numunelerin fotoğrafları verilmiştir. Aşınma izleri numune üzerinde belirgin olarak görülmektedir.

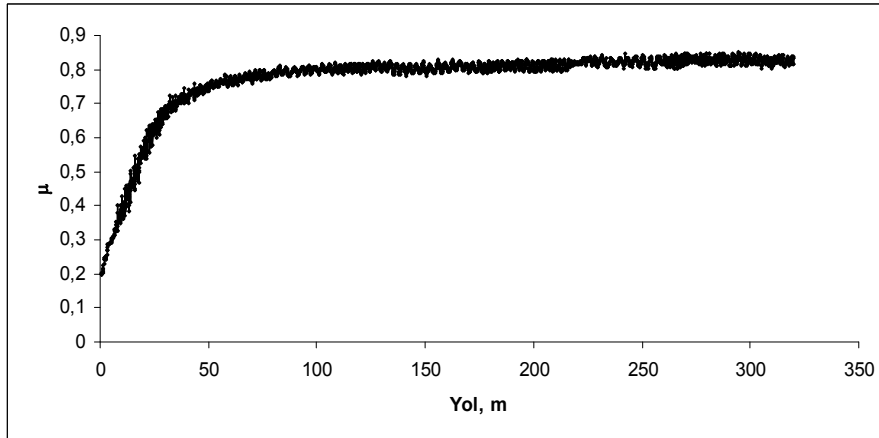


Şekil 6.28. 0.1m/s hızda aşındırılmış numuneler

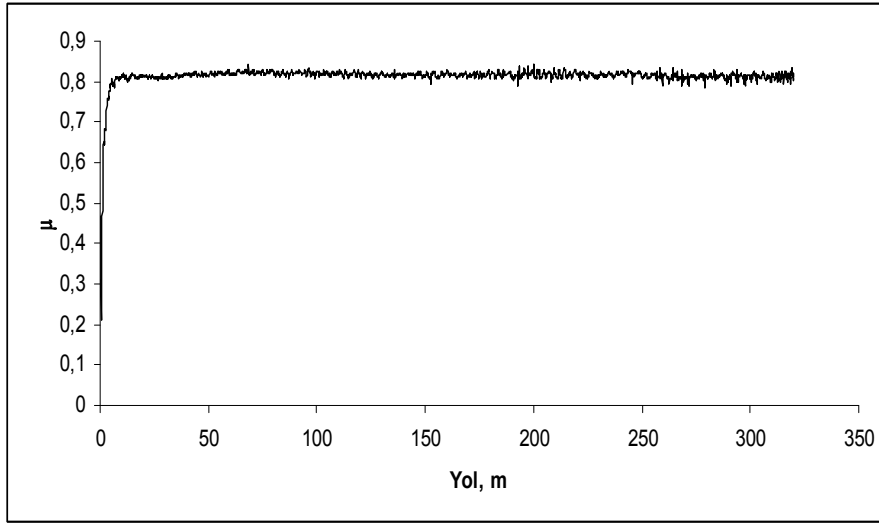
Şekil 6.29-6.31 sırasıyla 0,1 m/s hızda 2,5N, 5N ve 7,5N yüklerde, Şekil 6.32-6.34 0,3 m/s hızda 2,5N, 5N ve 7,5N yüklerde ve Şekil 6.35-6.37 0,5 m/s hızda 2,5N, 5N ve 7,5N yüklerde 320 m sürtünme mesafesinde elde edilen sürtünme katsayısı eğrileri görülmektedir.



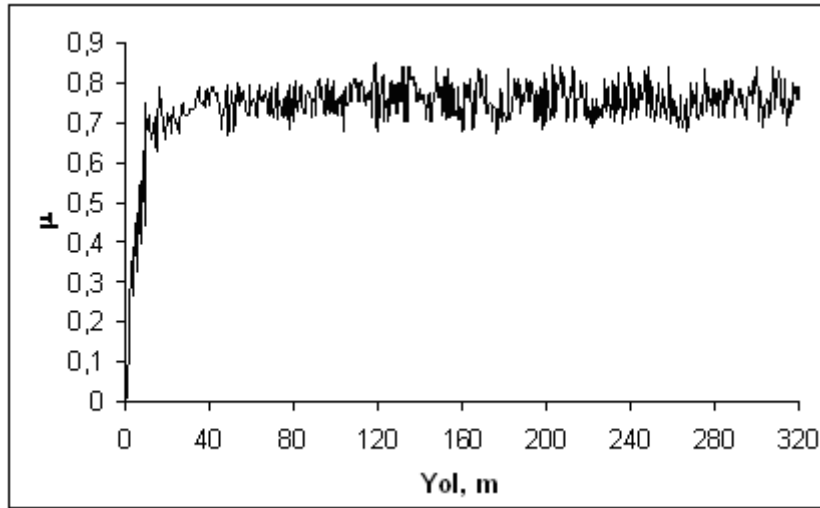
Şekil 6.29. 0,1 m/s hızda 2,5 N yükteki sürtünme katsayısının kayma mesafesine bağlı olarak değişimi



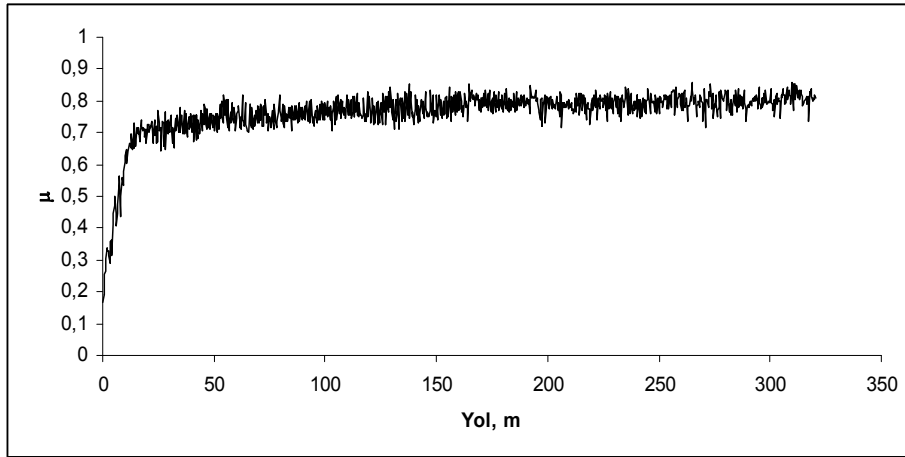
Şekil 6.30. 0,1 m/s hızda 5 N yükteki sürtünme katsayısının kayma mesafesine bağlı olarak değişimi



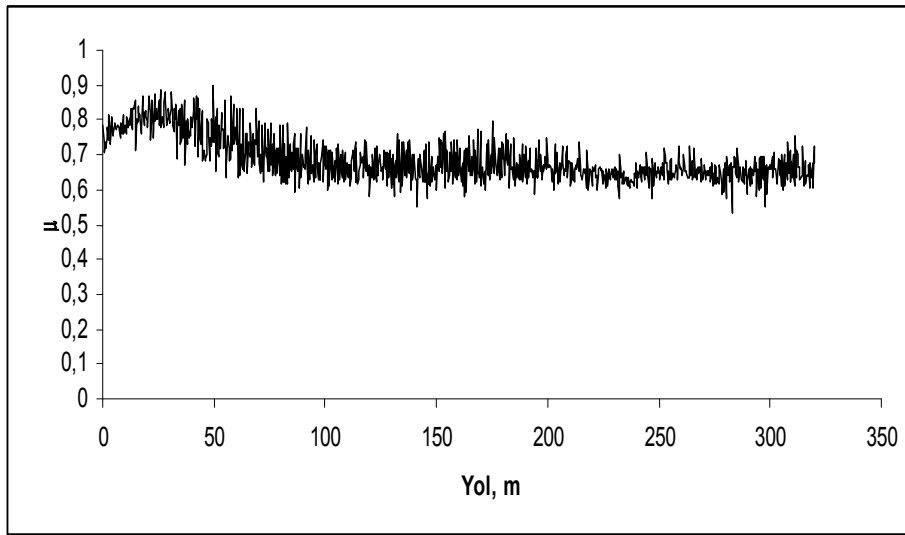
Şekil 6.31. 0,1 m/s hızda 7,5 N yükteki sürtünme katsayısının kayma mesafesine bağlı olarak değişimi



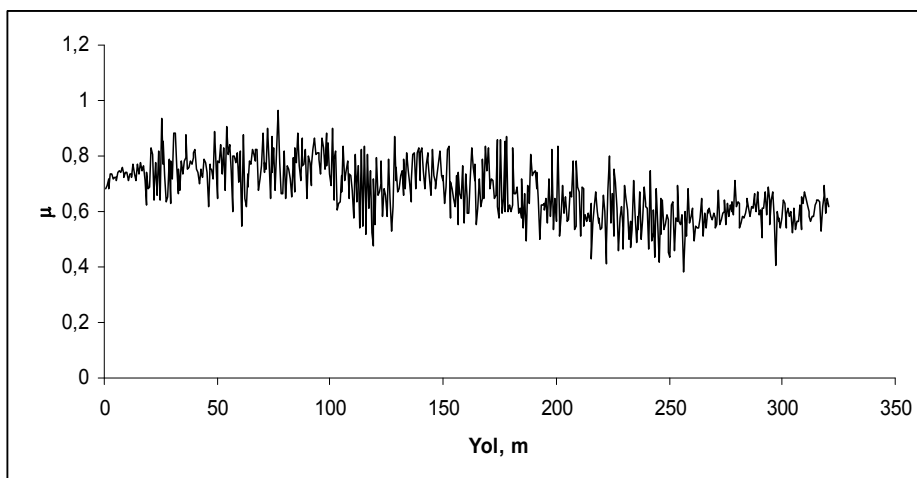
Şekil 6.32. 0,3 m/s hızda 2,5 N yükteki sürtünme katsayısının kayma mesafesine bağlı olarak değişimi



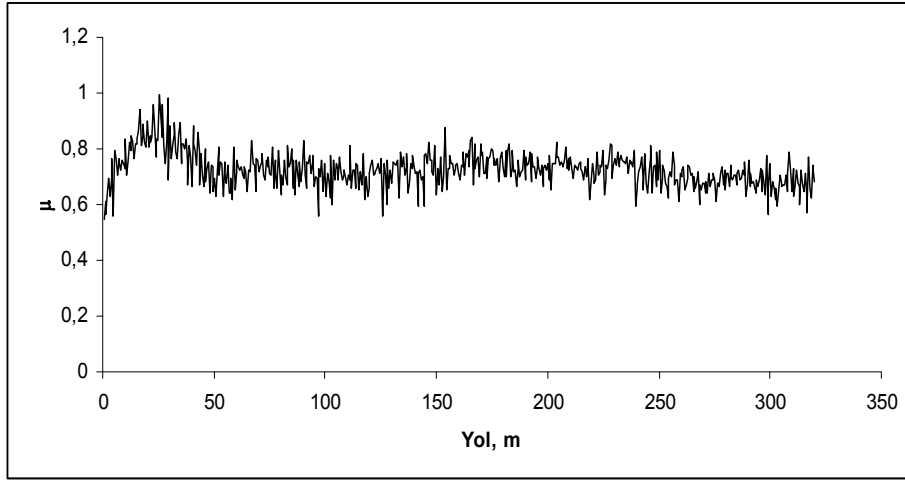
Şekil 6.33. 0,3 m/s hızda 5 N yükteki sürtünme katsayısının kayma mesafesine bağlı olarak değişimi



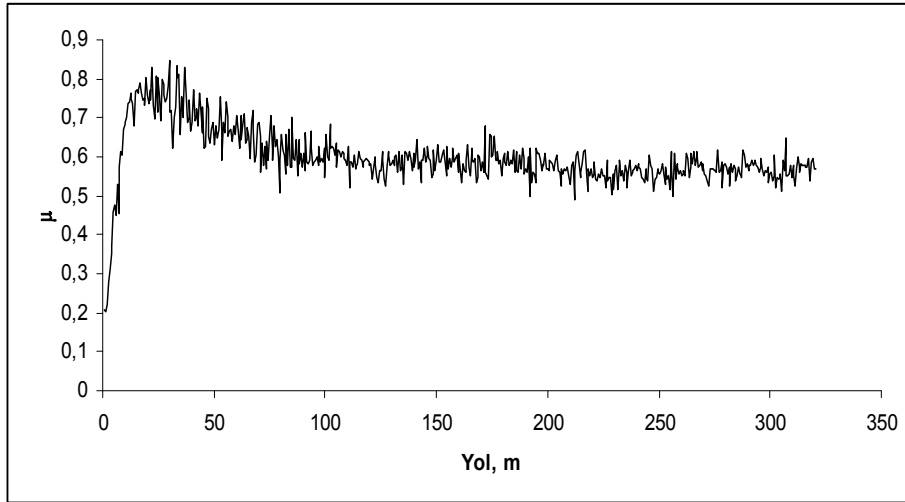
Şekil 6.34. 0,3 m/s hızda 7,5 N yükteki sürtünme katsayısının kayma mesafesine bağlı olarak değişimi



Şekil 6.35. 0,5 m/s hızda 2,5 N yükteki sürtünme katsayısının kayma mesafesine bağlı olarak değişimi

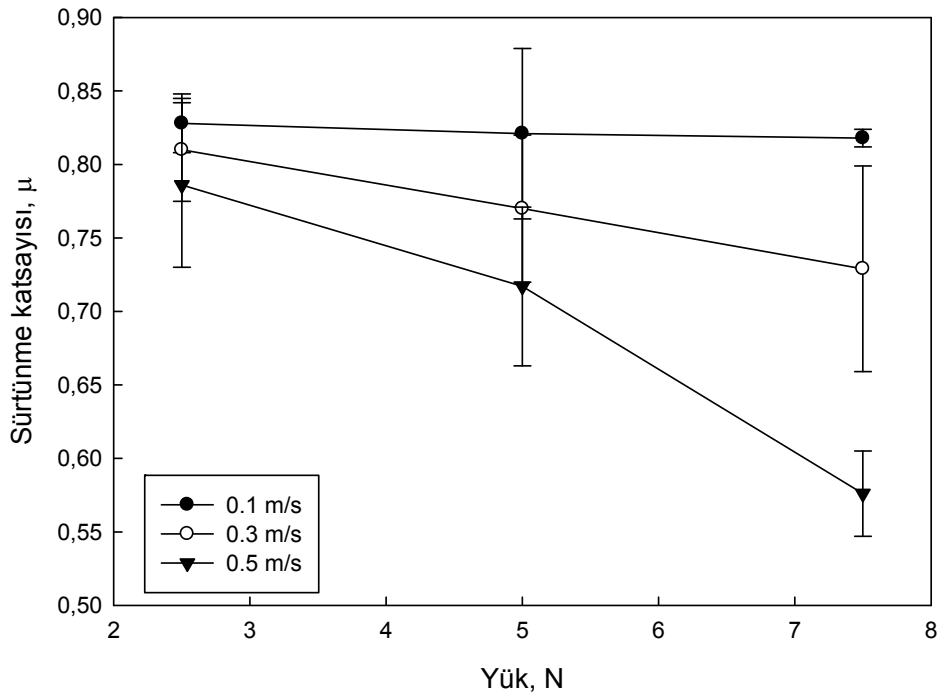


Şekil 6.36. 0,5 m/s hızda 5 N yükteki sürtünme katsayısının kayma mesafesine bağlı olarak değişimi



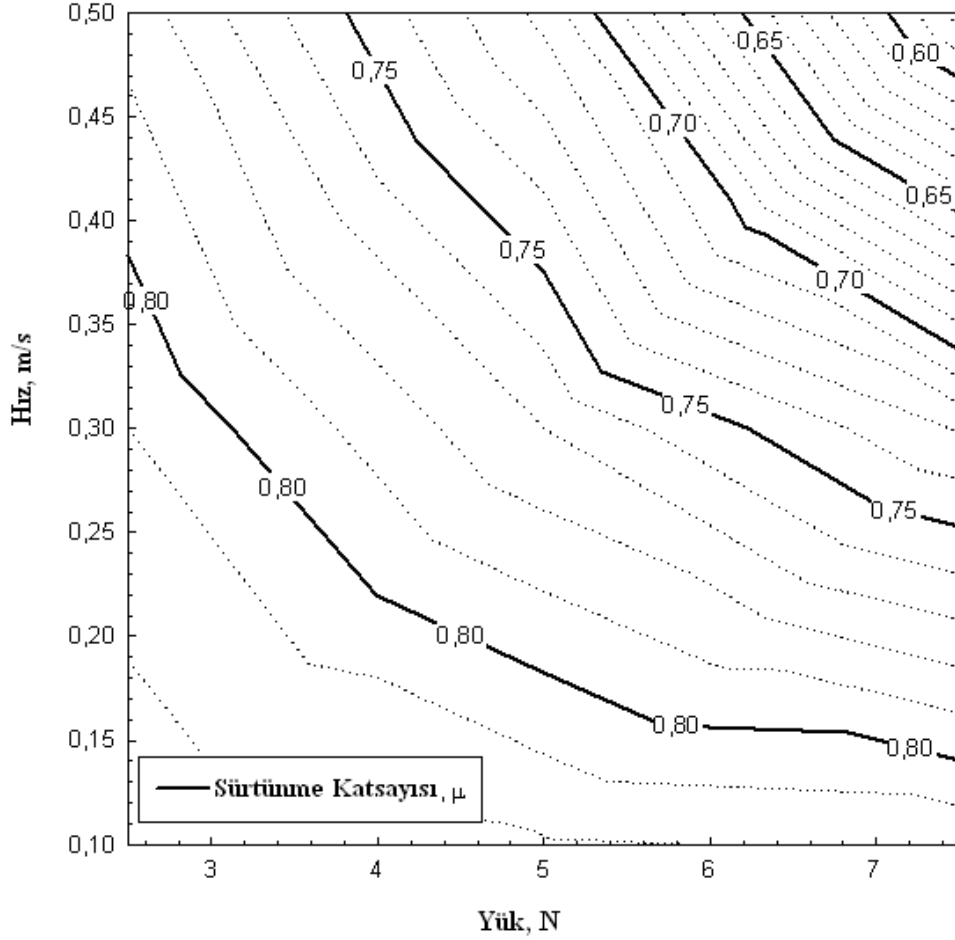
Şekil 6.37. 0,5 m/s hızda 7,5 N yükteki sürtünme katsayısının kayma mesafesine bağlı olarak değişimi

Grafiklerden de görüldüğü üzere 40 m mesafeye kadar sürtünme katsayısı değerleri deneyin başlangıcında artış göstermekte ve takiben lineer bir hal almaktadır. Aşınma deneyleri sırasında aşındırıcı bilye ile kaplama arasında kaplama tabakasının yüzeyindeki pürüzlülükler bu aşamada aşınmakta ve takiben sürtünme katsayısı lineer davranmaktadır. Şekil 6.29- 6.37'den hesaplanan ortalama sürtünme katsayısı değerleri Şekil 6.38'de ve Tablo 6.8'de verilmektedir. Ortalama sürtünme katsayısı değerleri sürtünme hızı ve aşınma yüklerine bağlı olarak 0,576 ila 0.828 arasında değişim göstermektedir.



Şekil 6.38. Sürtünme katsayısının yük ile değişimi

Şekil 6.38’de görüldüğü gibi, artan sürtünme hızına ve aşınma yüküne bağlı olarak sürtünme katsayısı değerleri düşüş göstermektedir. 2,5N yük altında yapılan aşınma deneylerinde sürtünme hızının 0,1 m/s’den 0,5 m/s ‘ye artmasıyla sürtünme katsayısı 0,828’den 0,786’ya , 5N yük altında yapılan aşınma deneylerinde sürtünme hızının 0,1 m/s’den 0,5 m/s ‘ye artmasıyla sürtünme katsayısı 0,821’den 0,717’ye ve 7,5N yük altında yapılan aşınma deneylerinde sürtünme hızının 0,1 m/s’den 0,5 m/s ‘ye artmasıyla sürtünme katsayısı 0,818’den 0,576’ya düştüğü görülmektedir. Bolelli ve arkadaşları, sürtünme hızının artışına bağlı olarak aşınma hızının arttığını rapor etmişlerdir [89]. Yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar Bolelli ve arkadaşlarının sonuçlarıyla uyum sergilemektedir. Şekil 6.39’da sürtünme katsayısının aşınma yükü ve sürtünme hızına bağlı olarak değişimini gösteren kontur diyagramı görülmektedir.



Şekil 6.39. Yük ve hız ile sürtünme katsayısı değişimi kontur diyagramı

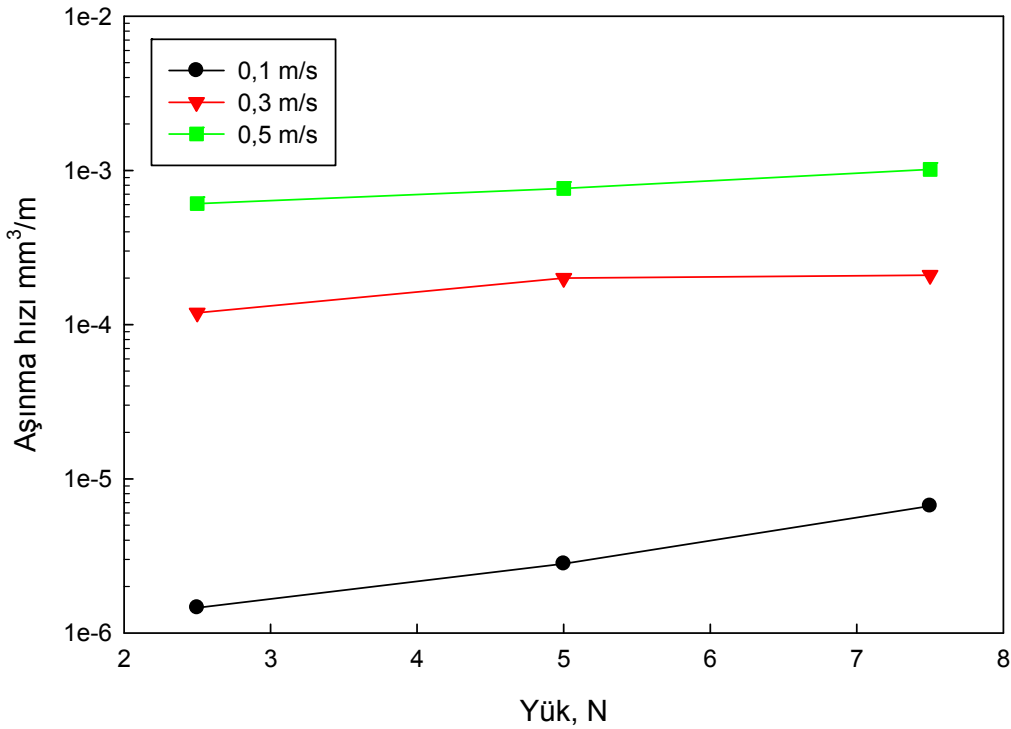
Şekil 6.39 iki amaç için kullanılabilir. Bunlardan ilki belirlenen sürtünme hızı ve yüküne bağlı olarak, sürtünme katsayısının tahmini, ikincisi sabit bir sürtünme katsayısı değeri için uygulanacak yük ve sürtünme hızının tespit edilmesidir. Diyagram artan yük ve hızla sürtünme katsayısının düştüğünü göstermektedir.

Tablo 6.8.'de aşınma deneyleri sonucunda elde edilen sürtünme katsayısı değerleri, hacimsel kayıp ve aşınma hızı değerleri uygulanan yük ve sürtünme hızına bağlı olarak verilmiştir.

Tablo 6.8. Cam-seramik kaplamaların aşınma deneyi sonuçları

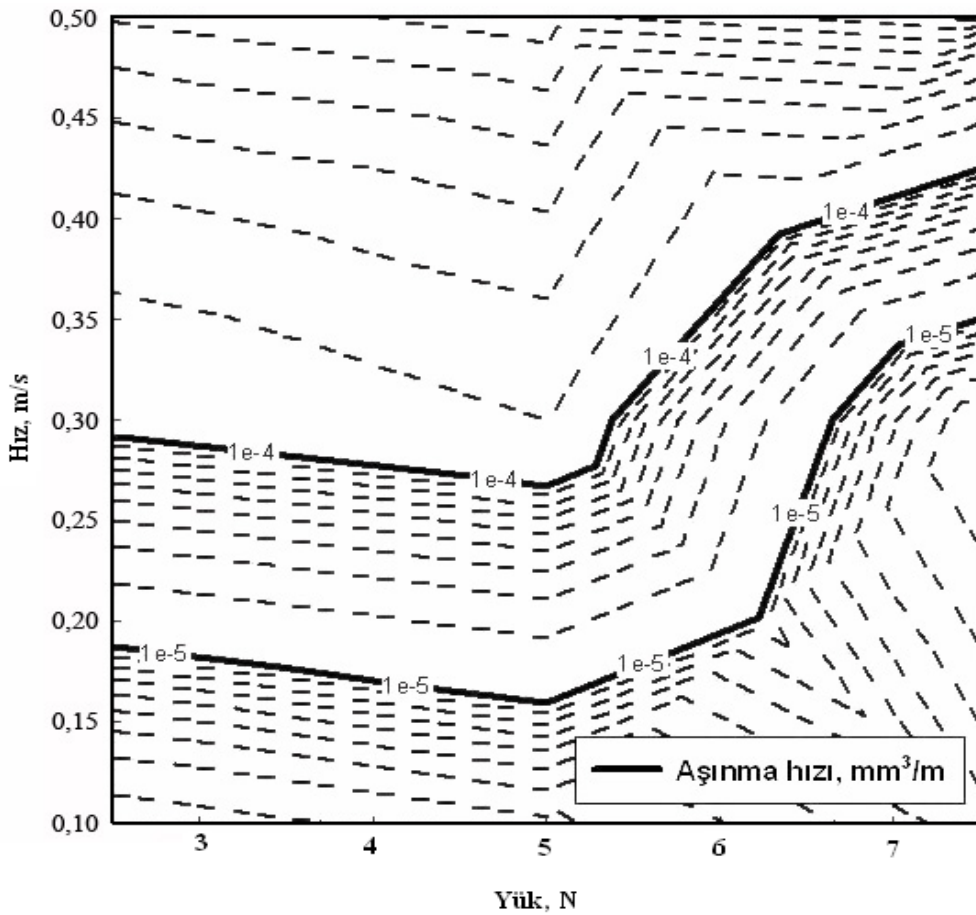
| Hız (m/s) | Yük (N) | Sürtünme katsayısı (Ortalama) | Hacimsel kayıp (mm ³) | Aşınma hızı (mm ³ /m) | Spesifik aşınma hızı (mm ³ /Nm) |
|-----------|---------|-------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|--|
| 0,1 | 2,5 | 0,828±0,02 | 0,0005 | 1,458x10 ⁻⁶ | 7,738 x10 ⁻⁷ |
| 0,1 | 5,0 | 0,821±0,058 | 0,0009 | 2,813 x10 ⁻⁶ | |
| 0,1 | 7,5 | 0,818±0,006 | 0,0021 | 6,667 x10 ⁻⁶ | |
| 0,3 | 2,5 | 0,810±0,035 | 0,0381 | 1,191 x10 ⁻⁴ | 3,278 x10 ⁻⁵ |
| 0,3 | 5,0 | 0,770±0,05 | 0,0640 | 2,000 x10 ⁻⁴ | |
| 0,3 | 7,5 | 0,729±0,07 | 0,0670 | 2,094 x10 ⁻⁴ | |
| 0,5 | 2,5 | 0,786±0,056 | 0,1947 | 6,083 x10 ⁻⁴ | 1,48 x10 ⁻⁴ |
| 0,5 | 5,0 | 0,717±0,054 | 0,2447 | 7,646 x10 ⁻⁴ | |
| 0,5 | 7,5 | 0,576±0,029 | 0,3247 | 1,015 x10 ⁻³ | |

Tablo 6.8'deki değerlerden hareket ederek 0,1 m/s, 0,3 m/s ve 0,5 m/s hızlarda, aşınma hızının uygulanan yüke göre grafiği çizilmiştir (Şekil 6.40).



Şekil 6.40 Değişik sürtünme hızlarında aşınma hızının uygulanan yüke bağlı olarak değişimi

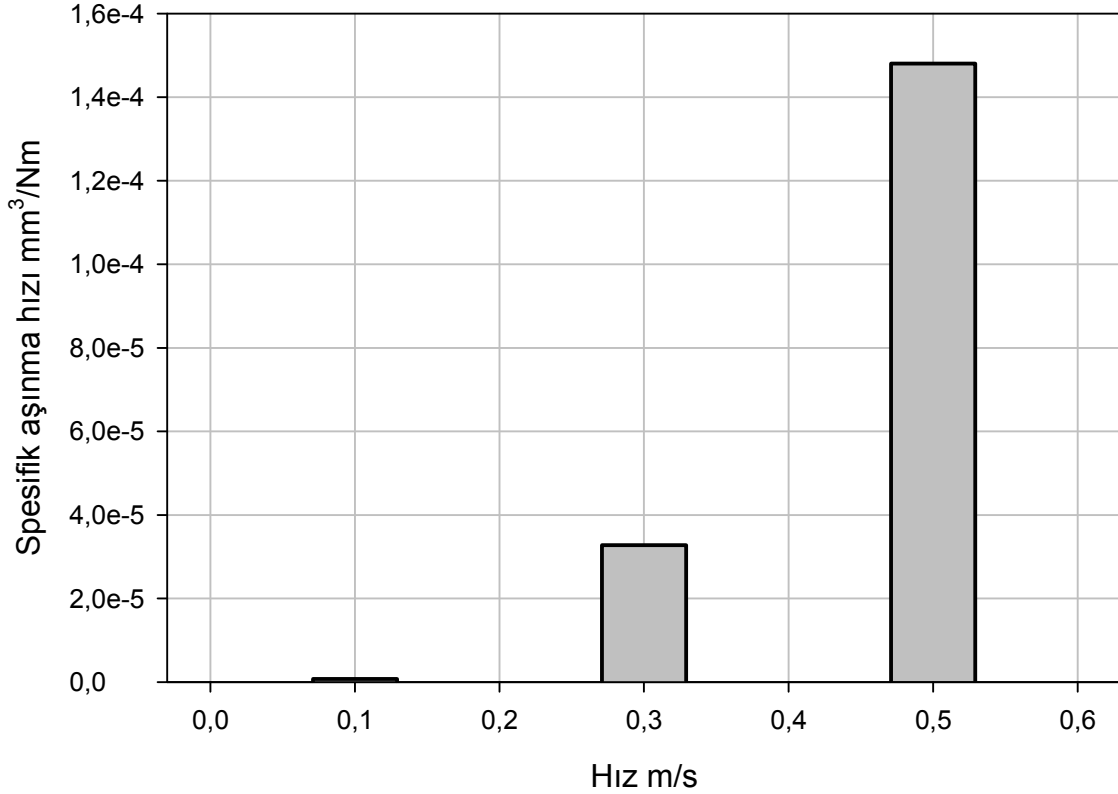
Grafikten de görüleceği gibi aşınma deneylerinde uygulanan sürtünme hızının ve uygulanan yükün artışına bağlı olarak aşınma hızı artış göstermiştir. 0,1 m/s hızla yapılan aşınma deneylerinde uygulanan yüke bağlı olarak aşınma hızı değerleri, $1,458 \times 10^{-6}$ mm³/m ile, $6,667 \times 10^{-6}$ mm³/m arasında, 0,3 m/s sürtünme hızında $1,191 \times 10^{-4}$ mm³/m ile, $2,094 \times 10^{-4}$ mm³/m arasında ve 0,5 m/s sürtünme hızında $6,083 \times 10^{-4}$ mm³/m ile, $1,015 \times 10^{-4}$ mm³/m arasında değişim göstermektedir. Şekil 6.41'de aşınma hızının uygulanan yüke ve sürtünme hızına bağlı olarak değişimini gösteren kontur diyagramı görülmektedir.



Şekil 6.41. Yük ve hız ile aşınma hızının değişimini gösteren kontur diyagramı

Şekil 6.41 iki amaç için kullanılabilir. Bunlardan ilki, belirlenen sürtünme hızı ve uygulanan yüke bağlı olarak aşınma hızının belirlenmesi, ikincisi, sabit bir aşınma hızı değeri için uygulanacak yük ve sürtünme hızının tespit edilmesidir. Diyagram da uygulanan yük ve sürtünme hızına bağlı olarak aşınma hızının arttığı görülmektedir.

Şekil 6.40'daki eğrilerin eğiminden spesifik aşınma hızları hesaplanmıştır. Bu değerler Tablo 6.8'de verilmiş ve grafiği Şekil 6.42'de gösterilmektedir.

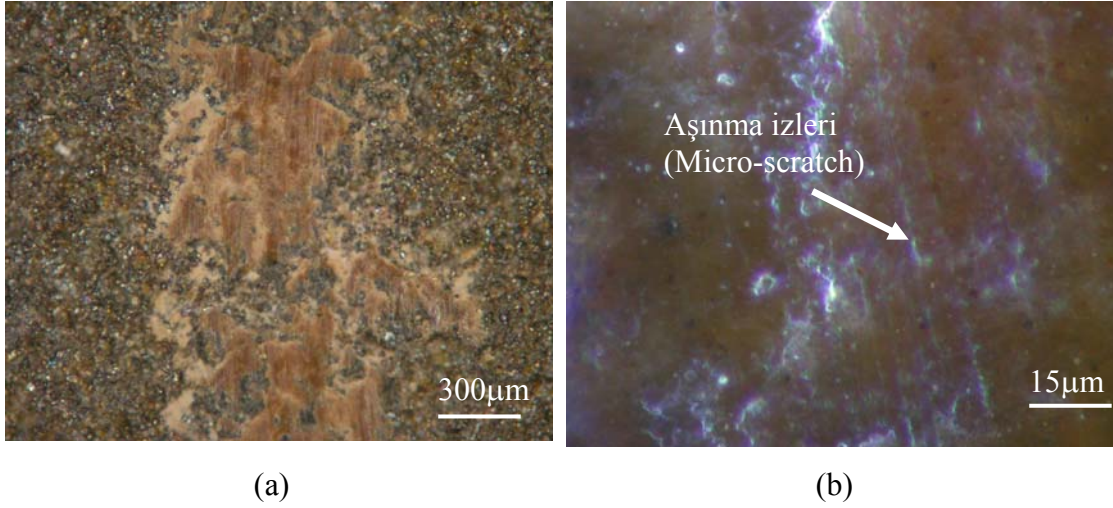


Şekil 6.42 Sürtünme hızına bağlı olarak spesifik aşınma hızının değişimi

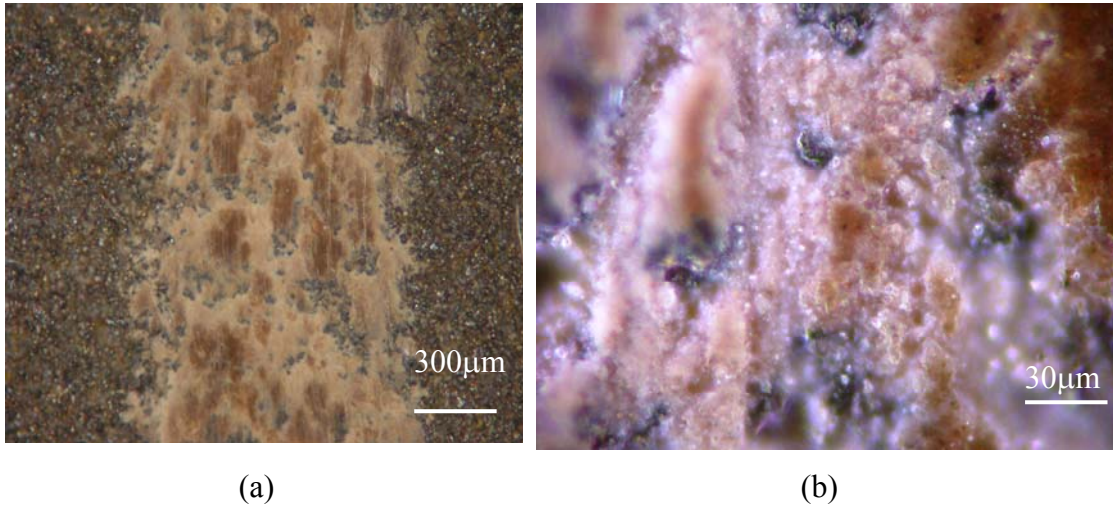
Şekil 6.42'den görüldüğü gibi, sürtünme hızının artmasına bağlı olarak, spesifik aşınma hızının önemli ölçüde arttığı görülmüştür.

Yapılan literatür incelemeleri sonucunda, Park ve arkadaşları [174] çalışmalarında MgO–CaO–SiO₂–P₂O₅–F cam-seramik sisteminin tribolojik davranışını incelemiş ve 0,1 m/s hızla gerçekleştirilen aşınma deneylerinde, $1,8 \times 10^{-4} \text{mm}^3/\text{Nm}$ spesifik aşınma hızı tespit etmişlerdir. Plazma sprej kaplama yöntemiyle üretilmiş bazalt esaslı cam-seramik kaplamaların spesifik aşınma hızı ise 0,1 m/s hızında yapılan aşınma deneylerinde $7,738 \times 10^{-7} \text{mm}^3/\text{Nm}$ 'dir. Ayrıca, Bolelli ve arkadaşları [175], plazma sprej kaplama yöntemiyle üretilen CMAS kaplamalar için aşınma deneylerinde 0,1 ve 0,2 m/s hızları seçerek aşınma deneyleri gerçekleştirmiş ve sürtünme hızının artmasına bağlı olarak aşınma hızının arttığını belirtmişlerdir. Bolelli ve arkadaşlarının

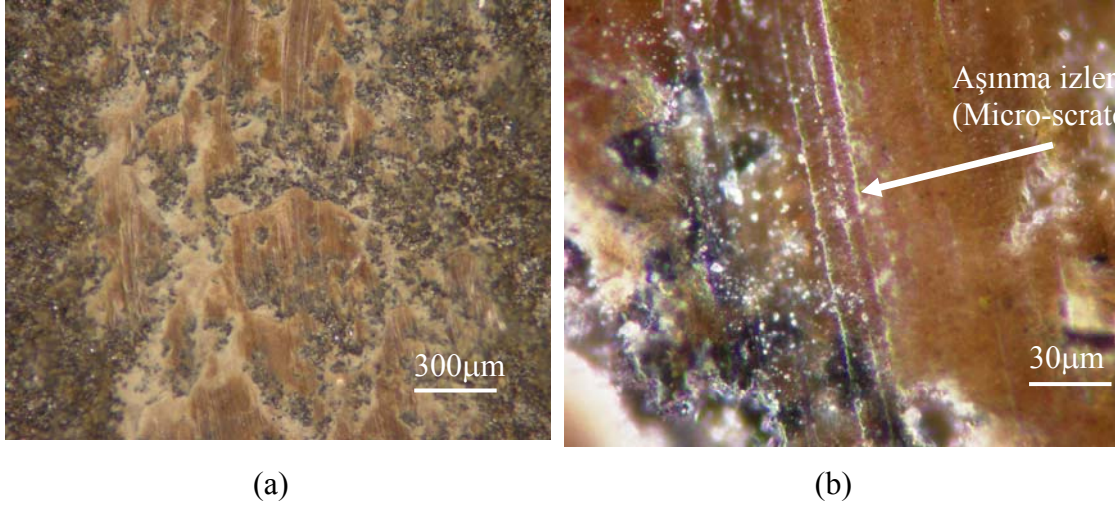
Al_2O_3 kaplamalar üzerinde yapmış oldukları çalışmalarda spesifik aşınma hızı değerlerinin 10^{-4} - 10^{-3} mm^3/Nm seviyelerinde olduğunu tespit etmişlerdir. Bazalt esaslı cam-seramik kaplamalar üzerinde yapılan çalışmalarımızda 10^{-7} - 10^{-4} mm^3/Nm seviyesinde olduğu belirlenmiştir. Aşınma deneyleri 0,1 m/s hızla 2.5, 5.0 ve 7.5 N yükler altında 320 m kayma mesafesinde gerçekleştirilmiştir. Aşınma izlerinin optik mikroyapı görüntüleri Şekil 6.43- Şekil 6.45’de görülmektedir. İzlerden de anlaşıldığı üzere mikro seviyelerde kazıma (scratch) aşınma izleri görülmekte olup abrazif karakterli (micro scratching), parlatma (polishing) karakterli aşınmanın varlığı tespit edilmiştir. Şekil 6.45’ün üzerinde mikro abrazif çizikler gösterilmektedir.



Şekil 6.43. 900°C sıcaklıkta 1 saat ısıl işlem görmüş cam-seramik malzemenin 0,1 m/sn hızda 2.5 N yükte farklı büyütme ölçeklerinde aşınma izleri



Şekil 6.44. 900°C sıcaklıkta 1 saat ısıl işlem görmüş cam-seramik malzemenin 0,1 m/sn hızda 5 N yükte farklı büyütme ölçeklerinde aşınma izleri



Şekil 6.45. 900°C sıcaklıkta 1 saat ısıtılmış cam-seramik malzemenin 0,1 m/sn hızda 7,5 N yükte farklı büyütmelerde aşınma izleri

Lusvarghi ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada [175], plazma sprey tekniğiyle yapılan $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ ve Cr_2O_3 esaslı kaplamalarının Al_2O_3 'e göre yapılan aşınma deneyleri sonucunda parlatma (polishing) karakterli aşınma tipinin olduğunu belirtmişlerdir. Park ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada [176], $\text{MgO-CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-F}$ cam-seramik malzemenin aşınma davranışı incelenmiş, bu çalışmada elde edilen sonuçlar, cam-seramik malzemenin parlatma (polishing) etkisi gösterdiğini ifade etmişlerdir. Yine Park ve arkadaşının başka bir çalışmasında [177], $\text{MgO-CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-F}$ cam-seramik malzemenin adhezif aşınma davranışı gösterdiğini de belirtmiştir.

BÖLÜM 7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

7.1. Sonuçlar

Bu çalışmada, doğal volkanik bazalt kayaçlarından plazma sprej kaplama tekniği ile çekirdeklendirici ilavesi yapılmadan cam-seramik kaplamaların üretim imkânları araştırılmıştır. Bazalt esaslı cam-seramik kaplamaların kristallenme kinetiği, cam-seramik dönüşümü için yapılan ısıtma sıcaklığı ve süresine bağlı olarak sertlik, aşınma, kırılma tokluğu ve yapışma mukavemeti gibi mekanik özellikleri, faz analizleri ve metalografik incelemeleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda bulunan sonuçlar aşağıda sırasıyla verilmiştir:

1. Kaplama tabakası genellikle homojen, kompakt ve düz bir yapı sergilemektedir. Kısmen poroziteli bir yapı sergileyen kaplama tabakası içerisinde plazma sprej kaplamanın tipik özelliklerinden olan splat yapıları belirgin olarak görülmüştür. Bununla birlikte, bir miktar porozite ile birlikte ergimeden kalan kısmi toz partiküllerinin varlığı da kaplama tabakasında yer almaktadır.
2. Bazalt esaslı kaplama tabakası üzerinde yapılan x-ışınları çalışmasında elde edilen XRD analizleri, kaplamanın genel olarak camsı amorf yapıda olduğunu göstermektedir.
3. 5°C/dk ısıtma hızı ile taranan DSC eğrisi üzerinden yapılan incelemelerle endotermik ve ekzotermik pikler vasıtasıyla cam geçiş sıcaklığının 804°C, kristallenme sıcaklıklarının da 841 °C ve 880 °C olduğu tespit edilmiştir. Bu sıcaklıklar yardımıyla cam-seramik dönüşümü için gerekli olan kristalizasyon ısıtma sıcaklıkları 800, 900 ve 1000 °C olarak belirlenmiştir.

Kristalizasyon ısıl işlemlerinin yapılmasında sürenin kristallenmeye etkisini görmek amacıyla her bir sıcaklıkta 1-4 saat süre ile ısıl işlemler yapılmıştır.

4. Optik mikroskop ve SEM incelemelerinde, 800 ve 900 °C sıcaklıklarda işlem süresine bağlı olarak, kaplama tabakası matrise iyi bağlandığı görülmüş ve kaplama-matris ara yüzeyinde herhangi bir ayrılma gözlenmemiştir. Ancak, 1000 °C sıcaklıklarda yapılan işlemlerde sürenin artışına bağlı olarak kaplama tabakası ile bağ tabaka arasında kısmi ayrılmaların olduğu saptanmıştır.
5. XRD analizleri sonucunda cam-seramik kaplamaların, ojit [(CaFeMg)SiO₃], Fe-diopsit [Ca_{0.991}(Mg_{0.641} Fe_{0.342})(Si_{1.6} Fe_{0.417})O₆], anortit [Ca(Al₂Si₂O₈)] ve andezin [(Ca_{0.38}Na_{0.62})(Al_{1.38}Si_{2.62}O₈)] fazlarından olduğu tespit edilmiştir. 800°C ve 900°C’de yapılan ısıl işlemlerde kristalizasyon ısıl işlem süresinin artışına bağlı olarak bu dört fazın da şiddetlerinin arttığı görülmüştür. 1000 °C ‘de yapılan kristalizasyon ısıl işlemlerinde ise, sürenin artışına bağlı olarak, fe-diopsit ve ojit fazlarının arttığı, buna karşılık andezin ve anortit fazlarının azaldığı tespit edilmiştir.
6. XRD paternleri üzerinde yapılan çalışmalarda, kristalizasyon ısıl işlem süresi ve sıcaklığına bağlı olarak kristallenme miktarının % 36 ile % 97 arasında değiştiği hesaplanmıştır. İşlem sıcaklığı ve süresinin artışına bağlı olarak kristallenme miktarı artmıştır.
7. DSC analizinde uygulanan ısıtma hızına bağlı olarak elde edilen grafiklerden n değeri tespit edilmiş ve n değerinin 1.85–2.74 değerleri arasında değiştiği bulunmuştur. Bulunan bu sonuçlar, amorf olarak elde edilen camsı kaplamada, ısıl işlemler sonucunda bir ve iki boyutlu kristal büyümesi ile hacim kristallenmesinin olduğunu göstermektedir.
8. Kristallenme ve viskoz akış aktivasyon enerjileri 324 kJ mol⁻¹ ve 364 kJ mol⁻¹ olarak tespit edilmiştir.

9. Cam-seramik dönüşümü için yapılan ısıl işlem sıcaklık ve süresi arttıkça yapışma mukavemeti azalmaktadır. En yüksek yapışma mukavemeti 18.10 MPa ile 800°C de 1 saat ısıl işlem görmüş bazalt cam-seramik kaplamalarda tespit edilmiştir.
10. Cam-seramik dönüşümü için uygulanan kontrollü kristalizasyon ısıl işlemi sıcaklık ve süresine bağlı olarak 1009 HV_{0,05} ve 1295 HV_{0,05} arasında değişen sertlik değerleri tespit edilmiştir. 800 °C ve 900 °C sıcaklıklarda yapılan kristalizasyon ısıl işlemlerinde elde edilen sertlik değerleri benzerlik gösterirken, 1000°C’de yapılan kristalizasyon ısıl işlemlerinde elde edilen sertlik değerleri daha düşük olduğu görülmüştür. Sertlik değerleri 800°C’de 1149 HV_{0,05} ile 1295 HV_{0,05}, 900°C’de 1048 HV_{0,05} ile 1286 HV_{0,05} değerleri arasında değişirken, 1000°C’de yapılan kristalizasyon ısıl işlemine tabii tutulan bazalt esaslı cam-seramik kaplamalar da ise 1009 HV_{0,05} ile 1056 HV_{0,05} arasında değiştiği tespit edilmiştir.
11. Bazalt esaslı cam-seramik kaplamalarda kırılma tokluğu değerleri kristalizasyon sıcaklıkları ve süresine bağlı olarak sırasıyla 2,2 MPa.m^{1/2} ile 3,8 MPa.m^{1/2} değerleri arasında değişmektedir. 1000°C’de yapılan işlemlerde işlem süresinin uzamasına bağlı olarak 800 °C ve 900°C sıcaklıklarda yapılan ısıl işlemler sonucunda elde edilen kaplamaların kırılma tokluğu değerlerinden daha düşük olduğu görülmüştür.
12. Aşınma deneyleri sonucunda ortalama sürtünme katsayısı değerlerinin sürtünme hızı ve aşınma yüklerine bağlı olarak, 0,576 ile 0.828 arasında değiştiği tespit edilmiştir. 0,1 m/s hızla yapılan aşınma deneylerinde uygulanan yüke bağlı olarak aşınma hızı değerleri, 1,458x10⁻⁶ mm³/m ile, 6,667x10⁻⁶ mm³/m arasında, 0,3 m/s sürtünme hızında 1,191x10⁻⁴ mm³/m ile, 2,094x10⁻⁴ mm³/m arasında ve 0,5 m/s sürtünme hızında 6,083x10⁻⁴ mm³/m ile, 1,015x10⁻⁴ mm³/m arasında değişim gösterdiği gözlenmiştir. Spesifik aşınma hızı değerlerinin 10⁻⁷–10⁻⁴ mm³/Nm seviyesinde olduğu belirlenmiştir.

7.2. Öneriler

1. Bazalt esaslı cam seramik kaplı çeliklerin korozyon ve oksidasyon özellikleri araştırılabilir.
2. Ülkemizde bulunan farklı yörelerdeki bazalt esaslı ve diğer volkanik esaslı kayalar üzerinde de benzer çalışmalar yapılabilir.
3. Volkanik esaslı kayalardan üretilen cam seramiklere farklı katkı bileşenlerinin özellikler üzerine etkileri araştırılabilir.
4. Eroziyon ve abrazyon aşınma deneyleri uygulanabilir.
5. Farklı takviye elemanlar ile desteklenmiş kompozit kaplamalar yapılarak, kaplama özellikleri üzerine etkileri incelenebilir.

KAYNAKLAR

- [1] ÖGEL B., Metal Yüzeyle Uygulanan İşlemler, Yöntem ve Malzeme Seçimi, Metalurji Dergisi, TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası, 86, sf. 5-13, 1993.
- [2] SAMUR R., ÖKSÜZ M. , YILDIRIM H., KOZ M., Plazma Püskürtme Yöntemi ile Kaplanan Alüminyum- Silisyum Poliester Esaslı Plastik Kaplamanın Aşınma Dayanımının İncelenmesi, 7. Denizli Malzeme Sempozyumu, Pamukkale Üniversitesi, Denizli, sf. 346-353, 1997.
- [3] YILMAZ R., Isıl Püskürtme Yöntemleriyle Kaplanan Malzemelerin Mikroyapı ve Mikrosertlik Karakterizasyonu, 10. Denizli Malzeme Sempozyumu, Pamukkale Üniversitesi, Denizli, sf. 256-263, 2004.
- [4] URTEKİN L., SALMAN S., KÖSE R., Seramik Kaplamaların Otomotiv Sanayinde Aşınmaya Direnç Amaçlı Uygulanabilirliği, Uluslararası Katılımlı 5. Seramik Kongresi Bildiriler Kitabı, Türk Seramik Derneği, İstanbul, sf. 284- 289, 2001.
- [5] YILMAZ Ş., BAYRAK G., ŞEN Ş., ŞEN U. , Characterization of Basalt-Based Glass-Ceramic Coatings, Materials and Design, 27, 10, pp. 1092-1096, 2006.
- [6] WEAVER D.T., VAN AKEN D. C. SMITH J. D., The Role of Bulk Nucleation In The Formation of Crystalline Cordierite Coatings Produced by Air Plasma Spraying, Mater Sci Eng A, 339, pp. 96–102, 2003.
- [7] HELSEN J. A., PROOST J., SCHROOTEN J., TIMMERMANS G., BRAUNS E., Glasses and Bioglass: Synthesis and Coatings, Journal of the European Ceramic Society, 17, pp. 147–152, 1997.
- [8] GÖLLER G., The Effect of Bond Coating on Mechanical Properties of Plasma Sprayed Bioglass-Titanium Coatings, Ceramics International, 30, pp. 351-355, 2004.
- [9] UZ B., Petrografi Ders Notları: Mağmatik Kayaçlar, İ.T.Ü Matbaası, sf. 218-230, Gümüşsuyu-İstanbul, 1991.

- [10] YILMAZ Ş., Volkanik Bazalt Kayaçlarından Cam-Seramik Malzeme Üretim Koşullarının Araştırılması ve Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 1997.
- [11] YILMAZ Ş., ÖZKAN O. T., GÜNAY V., Crystallization Kinetics of Basalt Glass, Ceramic International, 22, pp. 477-481, 1996.
- [12] MCMILLAN P.W., Glass-ceramics, 2nd edition, Academic Press, London, 1979.
- [13] DAVIES M. W., KERRISON B., GROSS W. E., ROBSON M. J., WICHALL D. F., Slagceram: A Glass-Ceramic From Blast Furnace Slag, Journal of The Iron and Steel Institute, 208, pp. 348-370, 1970.
- [14] CIOFFI R., PERNICE P., ARONNE A., CATAURO M., QUATTRONI G., Glass-Ceramics From Fly Ash With Added Li₂O, Journal of the European Ceramic Society, 13, pp. 143-148, 1994.
- [15] PARTRIDGE G., An Overview of Glass-Ceramics. Part 1. Development and Principal Bulk Applications, Glass Technology, 35, 3, pp. 116-127, 1994.
- [16] CIOFFI R., PERNICE P., ARONNE A., MAROTTA A., Nucleation And Crystal Growth in a Fly Ash Derived Glass, Journal of Materials Science, 28, pp. 6591-6594, 1993.
- [17] ERGÜT Ş., YILMAZ Ş., GÜNAY V., ÖZKAN O. T., Termik Santral Atık Uçucu Küllerinin Karakterizasyonları-Seramik ve Cam Hammadesi Olarak Kullanım Potansiyelleri, 8. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi Bildiriler Kitabı, 2, İstanbul, sf. 869-874, 1995.
- [18] TANOĞLU M., KARA H., ÖVEÇOĞLU M. L., Çeşitli Hammadde Katkılı Atık Demir-Çelik Curuflarından Geliştirilen, Cam-Seramikler 1: Doğal Kromit Katkılı Curuf Bazlı Cam-Seramiklerin Karakterizasyonu, Uluslararası Seramik Kongresi Bildiriler Kitabı, İstanbul, sf. 127-137, 1992.
- [19] KINGERY W. D., BOWEN H. K., UHLMANN D. R., Introduction to Ceramics, John Wiley And Sons, New York, 1976.
- [20] LEWIS M. H., Glasses And Glass-Ceramics, Chapman And Hall, London, 1989.
- [21] KALENBORN TECHNICAL BROCHURE, Schmelzbasaltwerk Kalenborn Dr.-Ing. Mauritz Gmbh and Co. KG D-5467 Vettelschoss 2 (near Linz/Rhine), Germany.
- [22] BEALL G.H., RITTLER H.L., Process For Forming a Basaltic Glass-Ceramic Product, United States Patent Office, 3, pp. 557-575, 1971.

- [23] BAYRAK G., YILMAZ Ş., Crystallization Kinetics of Plasma Sprayed Basalt Coatings , Ceramic International, 32, 4, pp. 441-446, 2006.
- [24] BAYRAK G., ŞEN U., YILMAZ Ş., AISI 1040 Çeliği Üzerine Plazma Sprey Kaplama Tekniği İle Volkanik Kayaçların Kaplanması ve Özellikleri , 12. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi, TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası, İstanbul, 28 Eylül–2 Ekim 2005 Kongre Bildiriler e-kitabı, İstanbul, sf. 1258–1265, 2005.
- [25] www.ikiteker.org/.../album229/11_traverten.jpg, enginsalli.blogcu.com/“topoğrafya ve kayaçlar”, 2007.
- [26] www.kean.edu/~csmart/Lectures/chapter03w.ppt
CHARLES S. L., Observing the Earth- Lecture Notes 1-4, Kasım 2006.
- [27] CASSEL J. M., STAMP D. L., YOUNG G. M , Bilimler Ansiklopedisi, Arkın Kitabevi, İstanbul, 1987.
- [28] TYRELL G. W., The principles of petrology , John Wiley and Son, New York 1975.
- [29] www.volcano.und.nodak.edu/.../volcanic_rocks.html, Mart 2007.
- [30] BÜYÜK LAROUSSE ANSİKLOPEDİSİ, 3, sf. 1431, Milliyet Gazetecilik A. Ş., İstanbul, 1996.
- [31] <http://library.thinkquest.org/06aug/02459/r>, Nisan 2007.
- [32] www.seyvet.com/foto/14366 , Mart 2008.
- [33] www.turkcebilgi.com/Mikerinos_Piramidi - 113k, Mart 2007.
- [34] www.gly.uga.edu/railsback/BS-NM.html - 3k, Mart 2007.
- [35] www.janeresture.com/micronesia_madol/ - 16k, Mart 2007.
- [36] www.ancientegypt.co.uk/writing/rosetta.html - 5k, Mart 2007.
- [37] www.vercenik.org.tr/pages.asp?id=33 - 65k, Nisan 2008.
- [38] www.webnaturel.com/index.asp?alt_cat_id=79andcat_id=12andayrintiid=1537- 27k, Nisan 2008.
- [39] HIRSCH D., Intrusions and Rocks , Lecture Notes, University of Chiago, USA, 2005.
- [40] <http://highland-hideaways.com/Staffa.jpg>, Mayıs, 2008.

- [41] http://commons.wikimedia.org/wiki/Image:Staffa_Fingal's_cave_14712.jpg, Mart 2008.
- [42] HELVACI C., ERSOY Y., <http://www.boyabatgazetesi.com/yorasir/bazalt.php>, 2007.
- [43] www.samfad.org.tr, Nisan 2008.
- [44] www.duragan57.net/bazalt, Mart 2008.
- [45] www.boyabat.adalet.gov.tr, Mart 2008.
- [46] www.kultur.gov.tr, Mart 2008.
- [47] CALLISTER. D. W., Materials Science and Engineering An Introduction, Utah University, Utah, U.S.A, 2007.
- [48] KHATER, G. A., IDRIS M. H., Effect of some nucleating agents on crystallizing phases and microstructure in $\text{Li}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ system, Ceramic International, 35, pp. 69-75, 2009.
- [49] KARAMANOV A., PISCIELLA P., PELINO M., The Effect of Cr_2O_3 as a Nucleating Agent in Iron-rich Glass-ceramics, Journal of the European Ceramic Society, 19, pp. 2641-2645, 1999.
- [50] NAGARJUNA G., VENKATRAMAIAH N., SATYANARAYANA P.V.V., VEERAAIAH N., Fe_2O_3 -induced crystallization and the physical properties of lead arsenate glass system, Journal of Alloys and Compounds, 468, pp. 466–472, 2009.
- [51] GEÇKİNLİ E. , İleri Teknoloji Malzemeleri, İ.T.Ü. Matbaası, İstanbul, 1992.
- [52] VAN VLACK – ÇEV. SAFOĞLU R. A., Malzeme bilimine giriş, Kipaş Yayıncılık, İstanbul, 1972.
- [53] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS, ASTM C162-71.
- [54] RAWSON H., Properties and applications of glass, glass science and technology 3, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, 1980.
- [55] KOCABAĞ D., Camların Kimyası ve Özellikleri, Birsen Yayınları, İstanbul, 2005.
- [56] www.nims.go.jp/glass-lab/Ancient-Glass1.jpg, Ekim 2007.
- [57] www.nims.go.jp/glass-lab/Ancient-Glass1.jpg, Ekim 2007.

- [58] <http://www.nedir.cc/kimya/cam.html>, Nisan 2008.
- [59] YILMAZ Ş., ERCENK E., Cam mükemmel bir malzeme, TSE dergisi, Sayı 46/546, Ankara, Sf. 36-41, 2007.
- [60] ARIKAN A. D., Cumhuriyet kuşaklarının ortak gururu Şişecam, Standart TSE dergisi, Sayı 46/546, Ankara, Sf. 34-35, 2007.
- [61] PAUL A., Chemistry of Glasses, 2nd edition, Chapman and Hall, London, 1990.
- [62] TÜRKİYE ŞİŞE VE CAM FABRİKALARI A.Ş., Cam teknolojisinin temel ilkeleri, Araştırma Müdürlüğü Teknik Yayınları, 2, sf. 1-4 İstanbul, 1983.
- [63] UHLMANN D. R., KREIDL N. J., Glass: Science and technology, Vol.1, Glass-forming systems, Academic pres, New York, 1983.
- [64] ZARZYCKI J., Glasses and the vitreous state, Cambridge Solid State Science Seies, Cambridge, 1991.
- [65] GANGULI D. AND KUMAR S., Elements of ceramic science, 2, Indian Instute of ceramics, Calcutta, 1984.
- [66] SMITH, F. W., ÇEV. KINIKOĞLU, N. G., Malzeme bilimine giriş, Kipaş Yayıncılık, İstanbul, 2005.
- [67] TOYDEMİR N., Cam Yapı Malzemeleri, Sakarya Gazetecilik ve Matbaacılık Tic. A. Ş., Eskişehir, 1990.
- [68] YILMAZ Ş., Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Cam ve Cam-seramik Malzemeler ders notları, Sakarya, 2008.
- [69] SARIKAYA Y., A. Ü. Fen Fak., Fizikokimya ve uygulamaları, İstanbul, 1988.
- [70] <http://ansiklopedi.turkcebilgi.com/Cam>, Ekim 2008.
- [71] MARTİN S.W. , Lecture Notes - Iowa State University, Iowa, U.S.A, <http://mse.iastate.edu/who-arc/people/faculty/Steve-W-Martin.html>, Nisan, 2005.
- [72] DERETARLA Z., Emniyet camları, Standart TSE dergisi, Sayı 46/546-Kasım, Sf. 34-35, Ankara, 2007.
- [73] www.optikkablo.com/page000.html, Nisan 2008

- [74] ENGINEERED MATERIALS HANDBOOK, Ceramic and glass, Volume:4, ASM International, USA, 1991.
- [75] www.cenapoptik.com.tr/camlar.html, Mart 2007.
- [76] RAWLINGS R. D., WU J. P., BOCCACINI A. R., Glass-ceramics: Their production from wastes-A Review, Journal of Material Science, 41, pp. 733–761, 2006.
- [77] LIU F., YANG G., Solidification of superalloy in SiO₂- Zr₂O-B₂O₃ coating mould, Journal of Non Crystalline Solids, 290, pp. 105-114, 2001.
- [78] LIU C.-J., SHI, P.Y, ZHANG, D.Y., JIANG M. F., Development of Glass Ceramics Made From Ferrous Tailings and Slag in China, Journal of Iron and Steel Research International, 14, 2, pp. 73-78, 2007.
- [79] www.glassonline.com, Nisan 2007.
- [80] GÖKTAŞ A. A., Cam-seramikler, TÜbitak Marmara Araştırma Merkezi Malzeme Araştırma Bölümü, 1993 Dizi Seminerleri, Gebze-Kocaeli, sf. 1-7, 1993.
- [81] KRISHNA G. M., GANDHI Y., VENKATRAMAIAH N., VENKATESAN R., VEERAAIAH N, Features of the local structural disorder in Li₂O–CaF₂–P₂O₅ glass–ceramics with Cr₂O₃ as nucleating agent., Physica B, 403, 702–710, 2008.
- [82] OMAR A. AL-HARBI, Effect of different nucleation catalysts on the crystallization of Li₂O–ZnO– MgO–Al₂O₃–SiO₂ glasses, Ceramics International, 35, pp. 1121-1128, 2009.
- [83] MA, M. , NI W., WANG Y., WANG Z., LIU F., The effect of TiO₂ on phase separation and crystallization of glass-ceramics in CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂-Na₂O system, Journal of Non-Crystalline Solids 354, pp. 5395–5401, 2008.
- [84] KIM J. M., KIM H. S., Processing and properties of a glass-ceramic from coal fly ash from a thermal power plant through an economic process, Journal of the European Ceramic Society, 24, pp.2825–2833, 2004.
- [85] KRISHNA G. M., GANDHI Y., VENKATRAMAIAH N., VENKATESAN R., VEERAAIAH N, Features of the local structural disorder in Li₂O–CaF₂–P₂O₅ glass–ceramics with Cr₂O₃ as nucleating agent., Physica B, 403, pp. 702–710, 2008.
- [86] MONKS C. C., "Crystallization glass suitable for fiber production" United States Patent, 3.929.497, 1975.

- [87] www.doitpoms.ac.uk/miclib/techniques.php?id=15, Mart, 2007.
- [88] SHAO H., LIANG K., ZHOU F., WANG G., HU A., Microstructure and mechanical properties of MgO–Al₂O₃–SiO₂–TiO₂ glass–ceramics, *Materials Research Bulletin*, 40 pp. 499–506 , 2005.
- [89] BOLELLI G., LUSVARGHI L., MANFREDINI T., PARSINI E., SILIGARDI C., BAS, CMAS and CZAS glass coatings deposited by plasma spraying, *Journal of the European Ceramic Society*, 27, pp. 4575–4588 , 2007.
- [90] EROL M. , KÜÇÜKBAYRAK S., ERSOY-MERİÇBOYU A., Characterization of coal fly ash for possible utilization in glass production, *Fuel*, 86, pp. 706–714, 2007.
- [91] ERCENK E., DEMİRCİ S., YILMAZ S, BİNDAL C, AISI 1040 çeliği üzerine plazma sprey yöntemi ile kaplanmış uçucu küllerin özellikleri üzerine bağ tabakanın ve Al₂O₃ katkısının etkisi, 12. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi, Bildiriler e-kitabı, sf.1331-1337, TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası, İstanbul, 28 Eylül-2 Ekim 2005.
- [92] JEZEK, P. A., FRENCH, B. M., APPLEMAN, D. E., Virgilite: A new Lithium aluminium silicate mineral from Macusani glass Peru, *American Mineralogist*, 63, pp. 461-465, 1978.
- [93] RAMAN, S. V., Microstructures and leach rates of glass-ceramic nuclear waste forms developed by partial vitrification in hot isostatic pres, *Journal of material science*, 33, pp. 1887-1895, 1998.
- [94] ADYLOV G. T., FAISIEV A., PARSHINA N. A., MUSAEV A. M., MUSAEV L A., The use of gabbro from the akchinskii intrusion in stone casting and glass ceramic production, *Glass and Cearnics*, 55, pp. 9-10, 1998.
- [95] ELBATAL F. H., AZOOZ M. A. , HAMDY Y. M., Preparation and characterization of some multicomponent silicate glasses and their glass–ceramics derivatives for dental applications, *Ceramics International* 35, pp. 1211-1218, 2009
- [96] AMITAVA M., SUNIRMAL J., Glass and glass–ceramic coatings, versatile materials for industrial and engineering applications, *Bulletin Material Science*, 24, 1, pp. 69–77, 2001.
- [97] MADHUMITA G., SENGUPTA P. , KULDEEP S. , KUMAR R. , SHRIKHANDE V.K., FERREIRA J.M.F., KOTHIYAL G.P., Crystallization behaviour of Li₂O–ZnO–SiO₂ glass–ceramics system, *Ceramics International*, 33, pp. 863–867, 2007.

- [98] http://www.corning.com/lifesciences/products_services/features/stirrer_history.asp, Mart, 2007.
- [99] BÜYÜK LARROUSSE ANSİKLOPEDİSİ, 5, İstanbul, Sf. 2158, Milliyet Gazetecilik A. Ş., 1996.
- [100] www.matasmaden.com, Ekim 2006.
- [101] <http://www.itusozluk.com/goster.php/tasyunu.aspx>, Mart 2008.
- [102] <http://www.unar.com/index.asp?islem=38>, Mart 2008.
- [103] <http://www.tasyunu.com/tasyunu.asp>, Mart 2008.
- [104] <http://www.izober.org/giris.asp?sayfaid=10>, Mart 2008.
- [105] YILMAZ, Ş. ,Cam-seramik üretim teknolojileri, Ders Notları, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2008.
- [106] ROLLETT A.D. Lecture Notes 4, Carnegie Mellon University. www.neon.mems.cmu.edu/rollett/27302/302.L4.glass_xtall.30Oct02.ppt, Mart, 2008.
- [107] DAS S., MUKHOPADHYAY A.K., DATTA S , DAS G.C., BASU D., Hard glass-ceramic coating by microwave processing, Journal of the European Ceramic Society, 28, pp. 729–738, 2007.
- [108] EDITOR DAVIS J. R , Handbook of Thermal Spray Technology , ASM International, New York, USA, 2004.
- [109] LEIGH S.H., BERNDT C.C., Evaluation of off-angle thermal spray, Surface and Coatings Technology, 89, pp. 213-224, 1997.
- [110] SARIKAYA, Ö. , Aşınmaya karşı yüzey mühendisliği yöntemleri, ISBN-978-9944-62-417-6, Sakarya, 2007
- [111] <http://www.sulzermetco.com/>, Ekim, 2008.
- [112] LEKATOU A, ZOIS D., GRIMANELIS D., Corrosion properties of HVOF cermet coatings with bond coats in an aqueous chloride environment, Thin Solid Films, 516, pp. 5700–5705, 2008.
- [113] WIELAGE B., WANK A., POKHMURSKA H., GRUND T., RUPPRECHT C., REISEL G., FRIESEN E., Development and trends in HVOF spraying technology, Surface and Coatings Technology, 201, pp. 2032–2037, 2006.

- [114] WANG Y., YANG Y., YAN M.F., Microstructures, hardness and erosion behavior of thermal sprayed and heat treated NiAl coatings with different ceria, *Wear*, 263, 1-6, 10, pp 371-378, 2007.
- [115] ERKMEN, Z., E. , KAHRUMAN, C., Patlamalı spre yöntemiyle kaplanmış HA kristallenme kinetiği, 10. Metalurji ve Malzeme Kongresi Bildiri Kitabı cilt 3, İstanbul, sf. 1561 – 1569 , , 2000.
- [116] <http://www.gordonengland.co.uk/ds.html>, Mart, 2008.
- [117] YOUNG E. J., MATEEVA E., MOORE J., MISHRA B., M. LOCH , Low pressure plasma spray coatings, *Thin Solid Films*, 377-378, pp. 788-792, 2000.
- [118] TAKEDA K., ITO M., TAKEUCHI S., Properties of coatings and applications of low pressure plasma spray, *Pure and Applied Chemistry*, 62, 9, pp. 1772-1782, 1990.
- [119] MASAHASHI N., WATANABE S., HANADA S. , Microstructure and Oxidation Behavior of Low Pressure Plasma Sprayed Iron Aluminides , *Japan ISIJ International*, 41, 9, pp. 1010–1017, 2001.
- [120] TOPLAN N., Plazma Püskürtme Kaplama Tekniği ile Seramik Esaslı Şekilli Parça (Zirkonya Esaslı Tüp) Üretimi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Sakarya, 2001.
- [121] [http://tr.wikipedia.org/wiki/Plazma_\(fizik\)](http://tr.wikipedia.org/wiki/Plazma_(fizik)), Ekim, 2008.
- [122] <http://www.fizikportali.com/forum/index.php?topic=943.0;imode>, Ekim, 2008.
- [123] DEMİRKIRAN A. Ş., MgZrO₃ Esaslı Fonksiyonel Değişken Kaplamaların İncelenmesi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya, 1997.
- [124] İBRAHİM A., LIMA R.S., BERNDT C.C., MARPLE B.R. , Fatigue and mechanical properties of nanostructured and conventional titania (TiO₂) thermal spray coatings , *Surface and Coatings Technology*, 201 pp. 7589–7596, 2007.
- [125] SALMAN S., KÖSE R., URTEKİN L., FINDIK F., An investigation of different ceramic coating thermal properties, *Materials and Design*, 27, pp. 585–590, 2006.
- [126] KULKARNI A. , VAIDYA A., GOLAND A., SAMPATH S., HERMAN H. , Processing effects on porosity-property correlations in plasma sprayed yttria-stabilized zirconia coatings, *Materials and Engineering*, A359, pp. 100-111, 2003.

- [127] ÇELİK E., Plazma sprey tekniğiyle üretilen seramik kaplamaların korozyon davranışlarının incelenmesi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya, 1995.
- [128] HERMANN H., SAMPATH S., Lecture Note: Thermal spray coating, State University of New York, 2008.
<http://www.matscieng.sunysb.edu/tsl/thermal/article1.html>.
- [129] <http://www.capbiomaterials.com/wp-content/uploads/2008/05/copy-of-hip-replacement-with-cap-2.jpg>, Kasım 2008.
- [130] www.tokyoimplant.jp/en/images/kind_018.gif, Kasım 2008.
- [131] SARIKAYA Ö., Al- %12 Si malzemesi üzerine Plazma Püskürtme Kaplama Tekniği ile Al-Si+B₄C kaplama, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Sakarya, 2003.
- [132] www.shimadzu.com.br/analitica/aplicacoes/difratometros/raiosx/xrd/xrd-6000-pharma.ppt, Ekim 2008.
- [133] PREVEY P. S., X-ray diffraction characterization of crystallinity and phase composition in plasma sprayed hydroxyapatite coatings, Journal of Thermal Spray technology, 9, pp.369-376, 2000.
- [134] NUNES C., MAHENDRASINGAM A., SURYANARAYANAN R., Quantification of crystallinity in substantially amorphous materials by synchrotron X-ray powder diffractometry, Pharmaceutical Research, 22, 11, pp. 1942-1953, 2005.
- [135] <http://lisanskimya.balikesir.edu.tr/~f10501/ter.html>, Mart 2008.
- [136] <http://www.mam.gov.tr/enstituler/~kce-lab-polimer.htm>, Mart 2008.
- [137] http://www.taek.gov.tr/sanaem/html/malzeme_birimi.html, Mart 2008.
- [138] ABDEL-HAMEED S.A.M., EL-KHESHEN A.A. , Thermal and chemical properties of diopside-wollastonite glassceramics in the SiO₂-CaO-MgO system from raw materials , Ceramics International, 29, pp. 265-269, 2003.
- [139] ARORA A., GOEL A., SHAABAN E.R., SINGH K., PANDEY O.P., FERREIRA J.M.F , Crystallization kinetics of BaO-ZnO-Al₂O₃-B₂O₃-SiO₂ glass, Physica B, 403, pp, 1738-1746, 2007.
- [140] ARORA A., SHAABAN E.R., SINGH K., PANDEY O.P., Non-isothermal crystallization kinetics of ZnO-BaO-B₂O₃-SiO₂ glass, Journal of Non-Crystalline Solids, 354, pp. 3944-3951, 2008.

- [141] FRANCIS A.A. , Crystallization kinetics of magnetic glass–ceramics prepared by the processing of waste materials, *Materials Research Bulletin*, 41, pp. 1146–1154, 2006.
- [142] KARAMANOV A. , ERGUL S , AKYILDIZ M , PELINO M , Sinter-crystallization of a glass obtained from basaltic tuffs, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354, pp. 290–295, 2008.
- [143] RAY C. S. , HUANG W. , DAY D. E. , Crystallization kinetics of a lithia-silica glass: effect of sample characteristic and thermal analysis measurement techniques, *Journal American Ceramic Society* 74, pp. 60 – 66, 1991.
- [144] KUO, C.L., CHANG, Y.H., WANG, M.C., Crystallization kinetics of lanthanum monoaluminate (LaAlO₃) nanopowders prepared by coprecipitation process, *Ceramics International*, pp. 35, 327–332, 2009.
- [145] YILMAZ Ş., İPEK M, CELEBİ G. F., BİNDAL C., The effect of bond coat on mechanical properties of plasma-sprayed Al₂O₃ and Al₂O₃–13wt% TiO₂ coatings on AISI 316L stainless steel, *Vacuum*, 77, pp. 315–321, 2005.
- [146] BERNDT C. C. , LIN C. K. - Measurement of adhesion for thermally sprayed materials, *Journal of thermal spray technology*, 3, pp.75-104, 1994
- [147] SALMAN S., ÇİZMECİOĞLU Z., Studies of the correlation between wear behaviour and bonding strength in two types of ceramic coating, *Journal of Materials Science*, 33, pp. 4207 – 4212, 1998.
- [148] GEÇKİNLİ E., *Metaloğrafi*, İTÜ Matbaası, İstanbul, 1989.
- [149] BAYDUR G., *Malzeme*, M.E.B yayınları, 10. Baskı, Eskişehir, 1998.
- [150] KAYALI E. S. , *Seramik malzemelerin mekanik davranışları*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek lisans Ders Notları, İstanbul, 1994.
- [151] İPEK, M., *İki Farklı Yolla Üretilmiş Alumina-Zirkonya Kompozitlerin Sinterlenme ve Kırılma Davranışlarının İncelenmesi*, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 2005.
- [152] GÜNAY V, HAMPSHIRE S., Processing and Properties of Pressureless-sintered Si₃N₄ – SiC Composites, *Journal of Material Processing Technology*, pp. 348 – 354 -1995.
- [153] AKBULUT H. , *Mühendislik malzemelerin sürtünme ve aşınma davranışları*, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek lisans ders notları, Sakarya, 1995.

- [154] SONG E. P., AHN J., LEE S., KIM N. J., Effects of critical plasma spray parameter and spray distance on wear resistance of Al₂O₃-8 wt.% TiO₂ coatings plasma-sprayed with nanopowders, *Surface and Coating Technology*, 202, 15, pp. 3625-3632, 2008.
- [155] LI C. J., YANG G. J., OHMORIB A., Relationship between particle erosion and lamellar microstructure for plasma-sprayed alumina coatings, *Wear*, 260, pp. 1166–1172, 2006.
- [156] ÇELİK E., TEKMEŒ C., ÖZDEMİR I., ÇETİNEL H., KARAKAŞ Y., OKUMUŞ S.C., Effects on performance of Cr₂O₃ layers produced on Mo/cast-iron materials, *Surface and Coatings Technology*, 174-175, pp. 1074-1081, 2003.
- [157] OKUMUŞ S.C., Microstructural and mechanical characterization of plasma sprayed Al₂O₃-TiO₂ composite ceramic coating on Mo/cast iron substrates, *Materials Letters*, 59, 26, pp. 3214-3220, 2005.
- [158] YIN Z., TAO S., ZHOUA X., DING C., Particle in-flight behavior and its influence on the microstructure and mechanical properties of plasma-sprayed Al₂O₃ coatings, *Journal of the European Ceramic Society*, 28, pp. 1143–1148, 2008.
- [159] SAMPATH S., JIANG X.Y., MATEJICEK J., PRCHLIK L., KULKARNI A., VAIDYA A., Role of thermal spray processing method on the microstructure, residual stress and properties of coatings: an integrated study for Ni-5 wt.%Al bond coats, *Materials Science and Engineering A*, 364, pp. 216–231, 2004.
- [160] KÜÇÜK A., BERNDT C. C., ŞENTÜRK U., LIMA R. S., LIMA C. R. C., Influence of plasma spray parameters on mechanical properties of yttria stabilized zirconia coatings.- I: Four point bend test, *Materials Science and Engineering A*, 284, 1-2, pp. 29-40, 2000.
- [161] WANG Z. , KULKARNI A. , DESHPANDE S. , NAKAMURA T. , HERMAN H., Effects of pores and interfaces on effective properties of plasma sprayed zirconia coatings , *Acta Materialia*, 51, 18-20, pp. 5319-5334, 2003.
- [162] ZNIDARSIC V., KOLAR D., The crystallization of diabase glass, *Journal of Material Science*, 26, pp. 2490 – 2494 , 1991.
- [163] DEER W. A. , HEWIE R. A., ZUSSMAN J., *Rock forming minerals* Longmans Gren and Co. Ltd., London, 1965.
- [164] BOLELLI G., LUSVARGHI L., MANFREDINI T., SILIGARDI C., Devitrification behaviour of plasma-sprayed glass coatings, *Journal of the European Ceramic Society*, 27, pp. 623–628, 2007.

- [165] LIN J.H C., LIN H.J., DING S.J., JU C.P., Characterization of immersed hydroxyapatite-bioactive glass coatings in Hank's solution, *Materials Chemistry and Physics*, 64, pp. 229–240, 2000.
- [166] LIU X., DING C., Characterization of plasma sprayed wollastonite powder and coatings, *Surface and Coatings Technology*, 153, pp. 173–177, 2002.
- [167] LIU A., GUO M., GAO J., ZHAO M., Influence of bond coat on shear adhesion strength of erosion and thermal resistant coating for carbon fiber reinforced thermosetting polyimide, *Surface and Coatings Technology*, 201, pp. 2696–2700, 2006.
- [168] XUE W., LIU X., ZHENG X., DING C. , Plasma-sprayed diopside coatings for biomedical applications , *Surface and Coatings Technology*, 185, pp. 340-345, 2004.
- [169] LIU X., DING C. , Plasma-sprayed wollastonite 2M/ZrO₂ composite coating, *Surface and Coatings Technology*, 172, pp. 270–278, 2003.
- [170] BARTULI C. , LUSVARGHI L., MANFREDINI T., VALENTE T., Thermal spraying to coat traditional ceramic substrates: Case studies, *Journal of the European Ceramic Society*, 27, pp. 1615–1622, 2007.
- [171] EROL M., DEMİRLER U., KÜÇÜKBAYRAK S., ERSOY-MERİÇBOYU A., ÖVEÇOĞLU, M. L., Characterization investigations of glass-ceramics developed from Seyitömer thermal power plant fly ash, *Journal of the European Ceramic Society*, 23, 5, pp. 757-763, 2003.
- [172] EROL, M., , KÜÇÜKBAYRAK, S., ERSOY-MERİÇBOYU, A., Production of glass-ceramics obtained from industrial wastes by means of controlled nucleation and crystallization, *Chemical Engineering Journal*, 132, pp. 335–343, 2007.
- [173] BOLELLI G., CANNILLO V., LUSVARGHI L., MANFREDINI T., SILIGARDI C., BARTULI C., LORETO A., VALENTE T., Plasma-sprayed glass-ceramic coatings on ceramic tiles: microstructure, chemical resistance and mechanical properties, *Journal of the European Ceramic Society*, 25, pp. 1835–1853, 2005.
- [174] PARK J. , ÖZTURK A. ,Tribological properties of MgO–CaO–SiO₂–P₂O₅–F-based glass-ceramic for dental applications ,*Materials Letters*, 61, pp. 1916–1921, 2007.
- [175] BOLELLI G., CANNILLO V., LUSVARGHI L., MANFREDINI T., Wear behaviour of thermally sprayed ceramic oxide coatings , *Wear* 261, pp. 1298–1315, 2006.

- [176] PARK J., ÖZTURK A., Effect of TiO_2 addition on the crystallization and tribological properties of $\text{MgO-CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-F}$ glasses, *Thermochimica Acta*, 470, 60–66, 2008.
- [177] PARK J., PEKKAN G., ÖZTÜRK A., Wear of $\text{MgO-CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-F}$ based glass-ceramics compared to selected dental ceramics, *Research Letters in Materials Science*, 2007, pp.5-10, 2007.

ÖZGEÇMİŞ

Günhan Bayrak, 25.09.1968'de Sakarya' da doğdu. İlköğrenimini Sakarya'nın Karasu ilçesine bağlı Karapınar İlkokulu, orta öğrenimini ise Karasu lisesinin ortaokulunda tamamladı. 1985 yılında Sakarya Fatih Endüstri Meslek lisesinden mezun olduktan sonra, 1986 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Sakarya Mühendislik Fakültesi, Metalurji Mühendisliği Bölümünü kazandı. Bu bölümden mezun olduktan sonra, yüksek lisans öğrenimini tamamlamak üzere 1994 yılında Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim dalında Yüksek Lisans öğrenimine başladı. 1997 yılında Yüksek Lisans öğrenimini tamamladıktan sonra 1997 ila 2003 yılları arasında ticaretle uğraştı ve çeşitli organizasyonlarda yöneticilik yaptı. 2003 yılı sonunda Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim dalında Doktora öğrenimine başladı. 2004–2005 döneminden itibaren 31. madde ile dışarıdan görevlendirilen Öğretim görevlisi statüsünde Sakarya üniversitesine bağlı fakülte ve meslek yüksek okullarında ders vermeye başladı. Evli olan Günhan Bayrak halen Adapazarı'nda ikamet etmektedir.