

**VOLKANİK KAYAÇLARDAN ÜRETİLEN AŞINMAYA
DİRENÇLİ CAM-SERAMİK KAPLAMALARIN ARAYÜZEY
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Proje No: 109M329

Doç.Dr.Şenol YILMAZ
Doç.Dr. Uğur ŞEN
Ediz ERCENK

AĞUSTOS 2010
SAKARYA

ÖNSÖZ

Aşınma, karşılıklı temas halinde çalışan makine parçalarında oluşan kuvvetlerin etkisi ile yüzeyden malzeme taşınımı ile oluşur. Yapılan araştırma çalışmaları aşınmanın neden olduğu kayıpların büyük bir kısmının önlenilebilir özelliklerde olduğunu göstermektedir. Bu kayıpların azaltılmasında kullanılan en yaygın teknolojik uygulama genellikle "seramik kaplama"lardır.

Camların kontrollü kristalizasyonu ile üretilen cam-seramik malzemeler metallere göre yüksek aşınma ve korozyon direnci, camlara göre üstün darbe dayanımı ve kırılma tokluğuna sahiptir. Sol-jel, daldırma, plazma sprey ve püskürtme kaplama gibi yöntemlerle cam-seramikler metal yüzeylere kaplanabilmektedir.

Bazalt, koyu renkli (gri-siyah) ince taneli bir volkanik kayadır ve kimyasal olarak SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , FeO , CaO , MgO , Na_2O , K_2O , TiO_2 ve P_2O_5 'den meydana gelmektedir. Bazalt kayaları sert ve mukavemetli olup, özellikle alkalilere karşı yüksek kimyasal dirence sahiptir. Bu özellikleri 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.

Plazma sprey kaplamalarla ilgili birçok çalışma yapılmasına rağmen, bazalt kayaları gibi doğal hammaddelerin plazma sprey kaplamalarda uygulanabilirliğine yönelik çalışmalar sınırlıdır. Doğal volkanik bazalt kayaları toz şekline getirildiği zaman plazma sprey kaplama tozu olarak kullanılabilir. Hedef projede bazalt esaslı doğal volkanik kayalar kullanılarak aşınmaya dirençli cam-seramik kaplamalar üretilmiştir. İki aşamada gerçekleştirilen kaplamaların birinci aşamasında bazalt kırma ve öğütme işlemleri ile $-53+45 \mu\text{m}$ boyutlarına getirilmiş elde edilen tozlar çelik altlıklara kaplanmıştır. İkinci aşamada ise elektrik ısıtmalı fırında platin pota içerisinde bazaltların $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de ergitilip suya dökülmesi ile elde amorf karakterli cam granüller elde edilmiştir. Bu granüller kırma ve öğütme işlemlerini takiben $-53+45 \mu\text{m}$ boyutlarına elenmiş ve çelik altlıklara kaplanmıştır. Kırma ve öğütme işlemleri ile elde edilen tozlarla yapılan kaplama sonrası üretilen amorf karakterli cam kaplamalar argon atmosferinde elektrik ısıtmalı tüp fırında $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de 1 saat kontrollü kristalizasyon ısıtma işlemi ile cam-seramiğe dönüştürülerek aşınmaya dayanıklı cam-seramik kaplamalar geliştirilmiştir. Benzer şekilde ergitme ve döküm yöntemiyle elde edilen amorf cam tozlarının kaplama tozu olarak kullanılması ile yapılan kaplamalar da $950 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de 1 saat ısıtma işlemine tabi tutulmuştur.

Bu proje Tübitak hızlı destek programı (1002) kapsamında olup 109M329 proje numarası ile TÜBİTAK tarafından desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	2
İÇİNDEKİLER.....	3
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	4
TABLolar LİSTESİ.....	6
ÖZET.....	7
ABSTRACT.....	8
1. GİRİŞ.....	9
2. GENEL BİLGİLER.....	11
2.1. Atmosferik Plazma Sprey Kaplama.....	11
2.1.1. Plazmanın Tanımı.....	11
2.1.2. Plazma Sprey Yönteminin Prensipleri.....	12
2.1.3. Plazma Sprey Parametreleri.....	14
2.2. Camlar ve Cam-Seramikler.....	14
2.2.1. Doğal Kayaçlardan Üretilen Cam-Seramikler.....	16
3. GEREÇ ve YÖNTEM.....	19
3.1. Giriş.....	19
3.2. Deney Programı.....	20
3.3. Hammadde Hazırlama.....	21
3.4. Kaplama Öncesi Hazırlıklar.....	22
3.5. Plazma Sprey Kaplamanın Yapılışı.....	24
3.6. Hammadde ve Kaplamalara Uygulanan Test ve Karakterizasyon Yöntemleri.....	25
4. DENEYSEL SONUÇLAR ve İRDELENMESİ.....	27
4.1. X-ışınları Difraksiyon Analizi (XRD).....	27
4.2. Kaplamaların Sertlik ve Kırılma Toklukları.....	31
4.3. Kaplamaların Aşınma Testleri.....	33
4.4. Oksidasyon.....	42
4.5. Yapışma Mukavemeti.....	50
4.6. Kaplamaların Optik ve SEM mikroyapı çalışmaları.....	52
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	55
5.1. Sonuçlar.....	55
5.2. Öneriler.....	57
KAYNAKLAR.....	58

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Plazma sprej işleminin şematik gösterimi.....	12
Şekil 2.2. Tipik plazma gazlarının sıcaklığın fonksiyonu olarak entalpi değerleri.....	13
Şekil 3.1. Deneysel çalışmalar akım şeması.....	20
Şekil 3.2. Bazaltların öğütülmesinde kullanılan halkalı değirmen.....	21
Şekil 3.3. Bazalt tozlarının ergitilmesinde kullanılan fırın.....	22
Şekil 3.4. Kırma ve öğütme sonrası elde edilen bazalt tozlarının SEM mikroyapısı.....	22
Şekil 3.5. Deneysel çalışmalarda altlık olarak kullanılan AISI 1040 çelik numunelerinin şekil ve boyutları.....	23
Şekil 3.6. METCO 3M metco perkin elmer 3MB II atmosferik plazma sprej kaplama ünitesi.....	24
Şekil 3.7. Plazma sprej kaplama işlemi ile elde edilen numuneler.....	24
Şekil 3.8. Isıl işlemlerde kullanılan protherm tüp fırın.....	26
Şekil 4.1. Farklı toz kullanılarak yapılan plazma sprej kaplamalarının kaplama sonrası XRD analizleri.....	27-28
Şekil 4.2. Farklı toz kullanılarak yapılan plazma sprej kaplamalarının kontrollü kristalizasyon ısı işlemi sonrası XRD analizleri.....	29-30
Şekil 4.3. Kaplamaların sertlik değerleri.....	32
Şekil 4.4. Kaplamaların kırılma tokluğu değerleri	33
Şekil 4.5. Ball on disk aşınma cihazının şematik gösterimi.....	33
Şekil 4.6. Aşındırıcı Al ₂ O ₃ bilye.....	34
Şekil 4.7. 0,1 m/sn hız ile yapılmış ball on disk aşınma deney grafikleri.....	36
Şekil 4.8. 0,15 m/sn hız ile yapılmış ball on disk aşınma deney grafikleri.....	37
Şekil 4.9. 0,2 m/sn hız ile yapılmış ball on disk aşınma deney grafikleri.....	37
Şekil 4.10. A kaplamasının 0,1 m/sn hızında ve 5 N yük altında sürtünme katsayısının zamana bağlı değişimi.....	38
Şekil 4.11. A kaplamasının 0,1 m/sn hızında ve 7,5 N yük altında sürtünme katsayısının zamana bağlı değişimi.....	38
Şekil 4.12. A kaplamasının 0,1 m/sn hızında ve 10 N yük altında sürtünme katsayısının zamana bağlı değişimi.....	39
Şekil 4.13. A kodlu kaplamaların aşınma sonrası optik mikroskop mikroyapı görüntüleri.....	40
Şekil 4.14. B kodlu kaplamaların aşınma sonrası optik mikroskop mikroyapı görüntüleri.....	41
Şekil 4.15. C kodlu kaplamaların aşınma sonrası optik mikroskop mikroyapı görüntüleri.....	41

Şekil 4.16. Oksidasyon deneyleri sonrası kaplama mikroyapıları.....	42
Şekil 4.17. 600°C 'de oksidasyon deneyi yapılan kaplamaların süreye bağlı olarak oksit tabaka kalınlığının değişimi.....	43
Şekil 4.18. A kaplamasının 25 saat oksidasyon sonrası SEM ve EDS analizleri.....	44
Şekil 4.19. A ısıl kaplamasının 25 saat oksidasyon sonrası SEM ve EDS analizleri.....	45
Şekil 4.20.B kaplamasının 25 saat oksidasyon sonrası SEM ve EDS analizleri.....	46
Şekil 4.21.B ısıl kaplamasının 25 saat oksidasyon sonrası SEM ve EDS analizleri.....	47
Şekil 4.22.C kaplamasının 25 saat oksidasyon sonrası SEM ve EDS analizleri.....	48
Şekil 4.23.C ısıl kaplamasının 25 saat oksidasyon sonrası SEM ve EDS analizleri.....	49
Şekil 4.24. Yapışma mukavemeti ölçümünün şematik gösterimi.....	50
Şekil 4.25. Kaplamaların yapışma testi sonrası makro görüntüleri.....	51
Şekil 4.26. Kırma ve öğütme ile elde edilmiş bazalt tozların kullanıldığı tek bağ tabakalı kaplamaların mikroyapıları.....	52
Şekil 4.27. Isıl işlem görmemiş A numunesine ait SEM mikroyapıları.....	53
Şekil 4.28. Isıl işlem görmüş A ve B kaplamalarına ait SEM görüntüleri.....	53
Şekil 4.29. Isıl işlem görmüş C kaplamalarına ait mikroyapılar.....	53

TABLULAR LİSTESİ

Tablo 2.1. Bazaltların kimyasal bileşimleri.....	17
Tablo 2.2. Ülkemiz bazaltlarının kimyasal bileşimleri.....	18
Tablo 3.1. Kullanılan bazalt kayacının kimyasal analizi.....	21
Tablo 3.2. Bazalt esaslı cam-seramik işleminde kullanılan 1040 çeliğinin kimyasal bileşimi.....	23
Tablo 3.3. Kullanılan proses parametreleri.....	25
Tablo 4.1. Kaplama özelliğine göre kodlama sistemi.....	31
Tablo 4.2. Kaplamaların sertlik değerleri.....	31
Tablo 4.3. Kaplamaların kırılma tokluğu değerleri	32
Tablo 4.4. A kaplamalarının aşınma test sonuçları.....	34
Tablo 4.5. A ısıl kaplamalarının aşınma test sonuçları.....	34
Tablo 4.6. B kaplamalarının aşınma test sonuçları.....	35
Tablo 4.7. B ısıl kaplamalarının aşınma test sonuçları.....	35
Tablo 4.8. C kaplamalarının aşınma test sonuçları.....	35
Tablo 4.9. C ısıl kaplamalarının aşınma test sonuçları.....	36
Tablo 4.10. Isıl işlem sıcaklık ve süresine bağlı olarak kaplamaların adhezyon ve kohezyon mukavemetleri.....	52

ÖZET

Bu projede doğal bir volkanik kayaç olan bazaltın, doğada bulunduğu şekli ile (kristalin) ve ergitilip dökülmesi ile üretilen (amorf) iki farklı formunun plazma sprey tekniği kullanılarak çelik altlıklara kaplanmış ve üretilen kaplamalar karakterize edilmiştir. Böylece kaplama toz yapısının kaplama özelliklerine etkisi araştırılmıştır. Bununla birlikte farklı bağ tabakalar kullanılarak kaplama-altlık ara yüzey özellikleri incelenmiştir.

Amorf ve kristalin olarak iki şekilde hazırlanmış kaplama tozları kaplandıktan sonra cam-seramik dönüşümünün gerçekleşmesi için kontrollü kristalizasyon ısıl işlemine tabi tutulmuştur. Isıl işlem öncesi ve sonrası alınan X-ışınları difraksiyon analizleri ile cam-seramik dönüşümleri ortaya konmuştur. Kaplamaların mekanik özelliklerindeki değişimi belirlemek için sertlik, kırılma tokluğu ve ball on disk aşınma testleri uygulanmıştır. Kaplamalar ara yüzey karakteristiklerinin ortaya konması için de oksidasyon ve yapışma mukavemeti deneyleri yapılmıştır. Ayrıca kaplamalar optik ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile mikroyapısal olarak incelenmiştir.

Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda bazalt esaslı tozların hem kristalin hem de amorf formlarda plazma sprey kaplama tekniği ile metalik altlıklar üzerine uygulanabildiği görülmüştür. Kaplama sonrası amorf karakterli olan kaplamaların ısıl işlem prosesi ile cam-seramiğe dönüştüğü ve bu dönüşümünün kaplamanın mekanik özelliklerinde belirgin ölçüde olumlu değişim meydana getirdiği tespit edilmiştir. Genel olarak, kırma ve öğütme sonrası elde edilen kristalin yapıdaki tozlarla yapılan kaplamaların daha iyi özelliklere sahip olduğu görülmüştür.

ABSTRACT

In this Project, two different forms of the basalt as a natural volcanic rock (natural crystalline form and cast basalt amorphous form) were coated on steel substrate by plasma spray technique and produced coatings were characterized. In this way, the effect of coating powder structure on coating properties was investigated. In addition coating-substrate interface properties was studied by using different bond coat layers.

The coated samples that prepared from two different form powders as crystalline and amorphous have been subjected to controlled crystalline heat treatment for glass-ceramic transformation. Glass-ceramic transformation was determined by X-ray diffractometer (XRD) analysis. Mechanical properties of coating were determined by using hardness, fracture toughness and ball on disc wear tests. Oxidation and bonding straight tests were carried out for interface characteristic properties between coating and substrate. In addition microstructural investigation was performed by optical and scanning electron (SEM) microscopy.

The experimental procedure showed that basalt based powders either crystalline form or amorphous form can coat on metallic faces by plasma spray coating technique. Amorphous coating layers were transformed to crystalline glass-ceramic with heat treatment process and this transformation caused positive differences of mechanical coating properties. In generally, the results indicated that coatings from crystalline powders after crashing and grinding process have better properties.

1. GİRİŞ

Günümüze kadar büyük bir gelişme kaydeden oksit (Al_2O_3 , Y_2O_3 , ZrO_2 , MgO , SiO_2) ve non-oksit (SiC , B_4C , Si_3N_4) seramik malzeme bilimi; son elli yılda sanayinin birçok alanında uygulama bulmuştur. Oksit ve non-oksit malzemelerden ve bunların karışımından meydana gelen ve ileri teknoloji seramikleri olarak isimlendirilen üstün performansa sahip bu malzemeler, özelliklerini yüksek sıcaklıklarda da muhafaza etmeleri nedeni ile mühendisler tarafından birçok tercihe edilmeye başlanmıştır (YILMAZ,2008).

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 edilmesi işlemi ifade eder. Yüzey dönüşüm işlemlerinde ise yüzeyin iç yapısının ve bileşiminin değiştirilmesi söz konusudur (YILMAZ,1997). Termal sprej yoluyla kaplama teknikleri, çeşitli endüstriyel alanlarda yaygın olarak kullanılan yöntemlerdendir. Termal sprej kaplama tekniğinde toz veya tel halindeki kaplama malzemeleri, bir sprej tabancasında yanıcı, yakıcı ve taşıyıcı gazların eşliğinde püskürtülerek altlık üzerinde kaplama oluşturulur.

Kaplama malzemesinin plazma gazı içerisinde geçirilerek ergimiş halde kaplanacak malzeme üzerine püskürtülmesi "plazma sprej kaplama tekniği" adını alır. Bu teknikte, kaplanacak toz bir gaz eşliğinde gönderilmektedir. Plazma sprej 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. Kaplama sırasında oluşan yüksek sıcaklık yardımıyla kristalin oksitlerden camsı kaplamaların üretiminde de plazma sprej tekniği uygulanabilmektedir (YILMAZ,1997).

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

Cam-seramikler; metallerden 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 kullanılabilir. 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 kullanılabilir. Bazalt cam-seramikleri bugün özellikle toz veya çamur taşıma ünitelerinin çok olduğu demir-çelik, çimento, yakıt santralleri gibi tesislerde geniş uygulama alanı bulmaktadır (BAYRAK, 2009).

Plazma sprej kaplamalarla ilgili birçok çalışma yapılmasına rağmen, bazalt kayalar 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 kullanılabilir. Camsı amorf fazda üretilebilecek bazalt kaplamalar uygun ısı ile işlemlerle kristallendirilip, cam-seramiğe dönüştürülebilir (METALURJİ.ORG.TR,2009). Bu konuda yapılan çalışmalar proje ekibi tarafından literatüre kazandırılmıştır (YILMAZ,2006).

Bu proje çalışmasında ise, doğal volkanik bazalt kayalarının ergitilip suya dökülmesi ile elde edilen amorf cam tozları plazma sprej kaplamada kaplama tozu olarak kullanılmıştır. Böylece, plazma sprej kaplama tekniği ile çekirdekendirici kullanmaksızın cam-seramik kaplamaların üretim koşullarının araştırılması ve özelliklerinin incelenmesi hedeflenmiştir. Buradan elde edilecek sonuçlar bazalt camlarının plazma sprej kaplama tozu olarak kullanılmasında ve bazalt esaslı cam-seramik kaplamaların geliştirilmesinde etkili olacaktır (BAYRAK, 2009).

Projede, bazalt esaslı plazma sprej kaplama tozları iki şekilde kullanılmıştır. (i) Doğadan alındığı şekli ile kristalin haldeki tozlar, (ii) Kayacın ergitilmesi ile elde edilen amorf yapı tozlar. Kristalin ve amorf tozlardan ayrı ayrı olarak üretilen cam-seramik kaplamaların karakterizasyonları yapılarak başlangıç tozlarının kaplama yapısına etkileri ortaya konmuştur. Çalışmada üretilen kaplamaların özellikle aşınma ve arayüzey karakteristikleri ile ilgili incelemeler gerçekleştirilmiştir. Arayüzey özelliklerinin incelenmesi açısından yapışma mukavemeti ve oksidasyon testleri uygulanmıştır. 600 °C'de 5-10-25 saat süreler ile yapılan oksidasyon testleri ile kaplamaların oksidasyon davranışları araştırılmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Atmosferik Plazma Sprey Kaplama

2.1.1 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; 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 (FİZİKPORTALI.COM, 2008).

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.

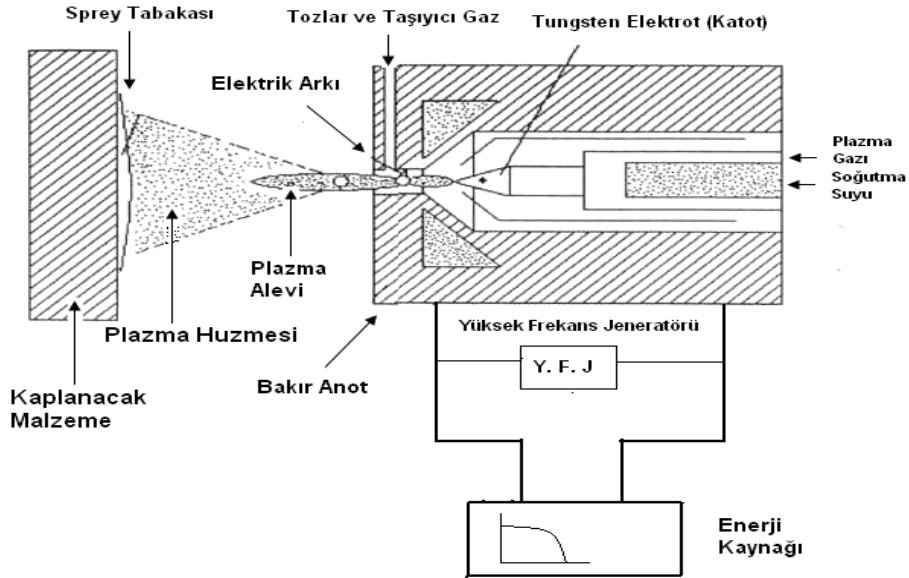
F - Plazma elektromanyetik dalgalarla etkileştiği gibi, kendisi de elektromanyetik alan oluşturmaktadır (FİZİKPORTALI.COM, 2008).

2.1.2 Plazma sprej yönteminin prensipleri

Plazma sprej kaplama işleminin gerçekleştirildiği sistem ve toz püskürtmede kullanılan tabanca ve işlem şematik olarak Şekil 2.1'da gösterilmiştir.

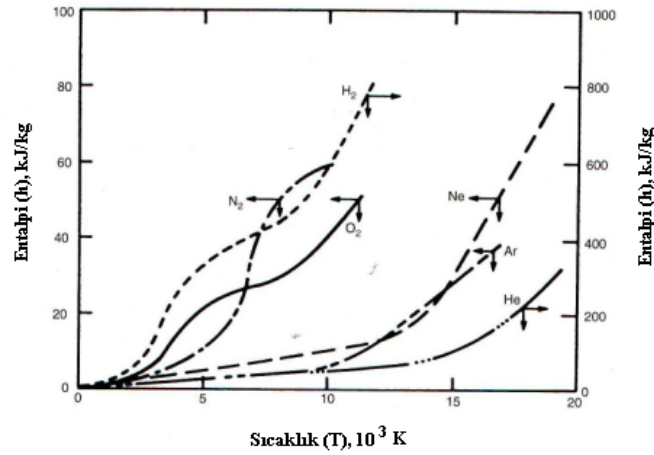
Plazma sprej kaplama sistemi başlıca 6 ünitelerden oluşmaktadır. Bunlar;

- a – Güç ünitesi
- b – Gaz ünitesi
- c – Toz besleme ünitesi
- d – Soğutma sistemi
- e – Sprej tabancası
- f – Kontrol ünitesi



Şekil 2.1. Plazma sprej işleminin şematik gösterimi (GEÇKİNLİ, 1992-DEMİRKIRAN,1997)

Plazma sprej 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 2.2'de plazma gazlarının sıcaklığa bağlı olarak entalpi değişimi verilmiştir (DAVIS, 2004).



Şekil 2.2. Tipik plazma gazlarının sıcaklığın fonksiyonu olarak entalpi değerleri (DAVIS, 2004)

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 süspansen halinde beslenir. Yüksek sıcaklığın etkisiyle ergiyen 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.

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 (DAVIS, 2004).

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 spreylene kaplama malzemesinin ergitme, sentezleme ve yoğunlaşma aşamalarının tek bir proseste gerçekleşmesidir.
4. Plazma spray 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 nozulları gibi karmaşık şekilli parçalar için çok pahalı kalıp gereksinimi varken, plazma spray yönteminde böyle zor parçaların seri olarak üretilmesine imkan kılmaktadır (GEÇKİNLİ, 1992-TOPLAN, 2001-İBRAHİM, 2007-SALAMAN, 2006).

2.1.3. Plazma sprey parametreleri

Plazma sprey 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.

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 sprey kaplama prosesinin önemli parametrelerinden biri de püskürtmede kullanılan toz boyutu dağılımıdır. Termal sprey uygulamalarında 5-200 µm aralığında toz kullanılabilirse de daha çok tercih edilen boyut 20-100 µm ‘dur. Atmosferik plazma sprey 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 ergimedenden kaplanacak yüzeye yapışır ve yapının poroziteli olmasına neden olur (GEÇKİNLİ, 1992-DAVIS, 2004-SARIKAYA, 2007).

Ayrıca plazma tabancasının altlık malzemeye olan açısı da önemli olmaktadır. Yapılan kaplamanın kalitesini etkileyen önemli parametrelerden porozite miktarı, açı ile değişmektedir.

2.2. Camlar ve Cam-seramikler

Camlar, en genel anlamada aşırı soğumuş sıvı olarak adlandırılır. Böyle tanımlanmasındaki en büyük etken kristal yapıya sahip olmamalarıdır (VAN VLACK, 1972). 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 (ASTM C162-71-RAWSON, 1980).

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 (PAUL, 1990-GANGULİ, 1984).

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 (McMILLAN, 1979).

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 cürüfları, cam fabrikalarının atıkları, filtre tozları, termik santral atık uçucu külleri ve doğal volkanik kayaların cam-seramik malzemelerin üretiminde kullanımına yönelik pek çok araştırma yapılmaktadır. Bu tür malzemelerin birbirleriyle değişik oranlarda kombinasyonu ve çeşitli çekirdeklendiricilerin 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 (McMILLAN, 1979).

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 cürüflardan, 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 ısı işlem uygulanarak cam-seramik malzeme üretimi gerçekleştirilebilmektedir (RAWLINGS, 2006-LIU, 2007).

2.2.1. Doğal kayalardan üretilen cam-seramikler

Doğal kayaların içerisinde cam-seramik elde edilmesine en elverişli olanların kayaların başında bazalt gelmektedir. Doğal volkanik kayaç bazaltlar, koyu renkli (gri-siyah) ve ince tanelidir. Bazaltlar, jeologlar tarafından kimyasal bileşimine ve mineralojik yapısına göre genellikle üç gruba ayrılmakta olup bunlar, toleitler, olivin bazaltları ve alkali bazaltlardır.

Bazaltlar, bazik bileşimli (% 45-52 SiO₂) olup; bazaltik lavlar çatlaklar, yarıklar veya bir volkan bacası aracılığıyla yeryüzüne çıkarak yayınan mağmatik kayaçlardır. Yeryüzünün 2,5 milyon km²'den fazla yüzeyini bazaltlar örter. Bazaltik lavlar, daha akıcı özellikte olmaları nedeni ile geniş alanlarda yayılım gösterirler (BEALL, 1976-UZ, 1991-KALENBORN).

Tipik kimyasal bileşimleri Tablo 2.1'de verilen bazaltlar esas olarak SiO₂, Al₂O₃, MgO, CaO ve demir oksitler (FeO ve Fe₂O₃)'den meydana gelmektedir. Bu oksitlerden başka, daha az miktarlarda Na₂O, K₂O, P₂O₅, MnO ve TiO₂ de bazaltlarda bulunan kimyasal bileşiklerdir (YILMAZ, 1997-YILMAZ, 2006-BAYRAK, 2006- BEALL, 1976- KALENBORN).

Tablo 2.1. Bazaltların kimyasal bileşimleri (kalsine edilmiş, % ağırlıkça) (BEALL, 1976)

Bileşim	Toleit	Olivin bazaltı	Alkali bazalt
Oksit	Westfield (A.B.D.)	Kilauea (Hawaii)	Uganda (Afrika)
SiO ₂	51,60	49,43	44,45
Al ₂ O ₃	14,10	12,92	11,74
TiO ₂	1,00	2,85	2,58
Fe ₂ O ₃	4,40	3,14	2,06
FeO	8,40	8,34	8,95
MnO	0,20	0,18	0,16
MgO	6,40	9,24	13,32
CaO	9,30	11,02	10,24
Na ₂ O	3,20	2,22	2,54
K ₂ O	1,20	0,52	2,92
P ₂ O ₅	0,20	0,26	0,62

Toleitlerde olivin ve alkali bazaltlara göre SiO₂ daha yüksektir ve Na₂O, K₂O ve MgO daha düşüktür. Plajoklas ve monoklinik piroksen (ojit) bazaltlarda rastlanan iki ana kristal fazdır. Ayrıca magnetit, olivin, biotit, ilmenit ve apatit fazları da görülmektedir¹⁸. Bazalt cam-seramikleri genellikle ojit [CaFeMg(SiO₃)] ve diopsit [CaMg(SiO₃)₂] kristal fazlarını içermekte olup, literatürde bu fazlar diopsidik ojit şeklinde tek faz olarak da isimlendirilmektedir (YILMAZ, 1997-YILMAZ, 2006- BAYRAK, 2006-ZNIDARSIC, 1991). Klasik cam-seramik üretiminde kristallenmenin gerçekleşmesi için çekirdeklendirici kullanılması gerekli iken, bazalt cam-seramiklerinde çekirdeklenme görevini bileşiminde bulunan demir oksitler sağlamaktadır (YILMAZ, 1997-BEALL, 1976). Bazalt kayaçları sert, mukavemetli ve özellikle alkalilere karşı kimyasal direnci yüksektir. Bu özellikleri ile betonlarda ve karayollarında dolgu malzemesi olarak kullanılmakla beraber¹²⁵, endüstride aşınmaya ve korozyona dirençli cam-seramik malzemelerin üretiminde, mineral yününde, ses ve ısı yalıtımında kullanılmaktadır (ZNIDARSIC, 1991).

Ülkemiz bazalt kaynakları açısından oldukça zengindir. Tablo 2.2'de ülkemizde bulunan bazı bazalt kayaçlarının kimyasal bileşimleri verilmiştir (YILMAZ, 1997).

Tablo 2.2. Ülkemiz bazaltlarının kimyasal bileşimleri (% ağırlıkça) (YILMAZ, 1997)

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	1,90
FeO	5,2 - 6,32	5,00	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	3,50	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

Ergimiş bazalt banyosunda demirin oksidasyon hali bazalt cam-seramiklerinde çekirdeklenmeyi ve kristal boyutlarını etkileyen en önemli faktördür. Oksitleyici şartları oluşturmak için bazalttaki toplam Fe₂O₃ miktarı en az ağırlıkça % 5 ve Fe₂O₃/FeO oranında 0,6'dan daha büyük olmalıdır. Oksitleyici şartlara ergime sıcaklığı, ergitilen bazaltların tane boyutu, banyoya yapılan ilaveler ve gaz kabarcıkları etki etmektedir. Özellikle ergimiş bazalta yapılan ilaveler istenen oksidasyonu sağlamaktadır. Bu amaçla HNO₃, NH₄NO₃ veya (NH₄)₂SO₄ kullanılabilir (BEALL, 1971). % 5'e kadar NH₄NO₃ etkili bir oksidasyon sağlarken, nişasta ve şeker de redükleyici katalist görevi görmektedir. Oksijen kabarcıkları veya redükleyici gazlar da ergimiş bazalt banyosunda oksidasyonu sağlamak için kullanılan diğer tekniklerdir.

Bazalt cam-seramikleri, bazalt kayaçlarının 1300-1500 °C'lerde mullit veya ZAS (ZrO₂-Al₂O₃-SiO₂) esaslı refrakterlerle kaplı fırınlarda ergitilip kalıplara dökülmesi ve ısı ile 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 (BAYRAK, 2009).

Bazalt cam-seramiklerinin kimyasal dayanımı oldukça yüksektir. Ayrıca 1000 °C'ye kadar termal kararlılığa sahiptirler. Sertlik değerleri de birçok camlardan ve ticari cam-seramiklerden daha yüksektir (BEALL, 1976).

Yüksek mukavemeti ve termal kararlılığı ile iyi aşınma direnci ve özellikle alkali ortamlardaki kimyasal dayanıklılığı, endüstriyel uygulamalar için bazalt cam-seramiklerini ucuz ve potansiyel bir malzeme yapmaktadır (KALENBORN).

3. GEREÇ ve YÖNTEM

3.1. Giriş

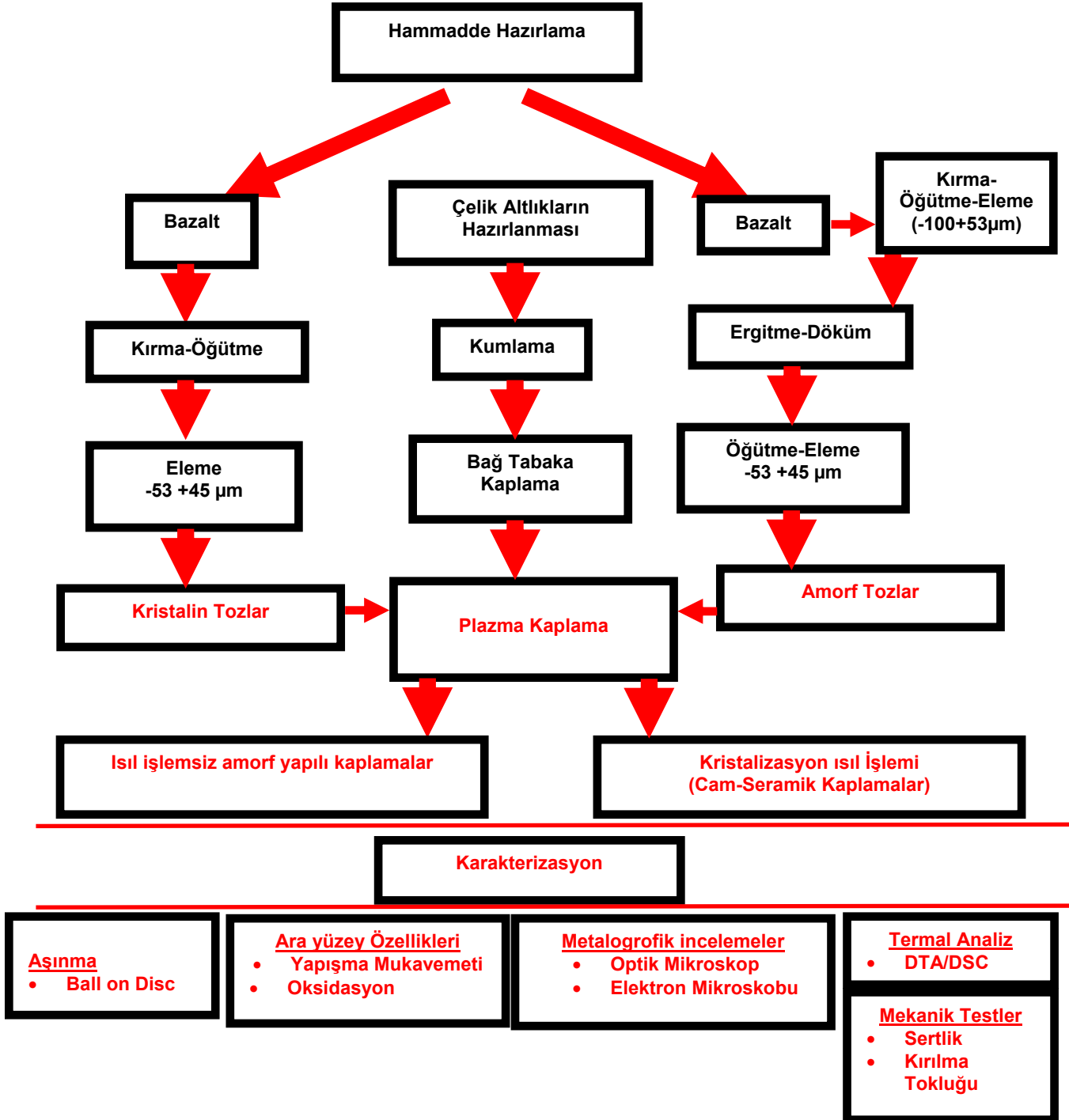
Dünyamızın her geçen gün enerji kaynaklarının tükenmesi ve üretim sırasında çevreyi kirleten unsurların daha da artması doğal kaynaklardan yararlanılma çabalarının artmasını sağlamaktadır. Bu yüzden volkanik olaylarla meydana gelen doğal kayaçların değerlendirilmesi büyük önem kazanmıştır. Yerkabuğunun 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 sprey 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 sprey uygulamalarında kaplama işlemi esnasında altlık malzemenin fazla ısıtılmadan yapılabilmesidir. Bu yüzden altlık malzemeler yüksek sıcaklıklarda özellikleri değişmeden ve termal distorsiyona uğramadan kaplama işlemi yapılabilmektedir. Ayrıca yıpranmış veya hasar görmüş parçaların onarım amacıyla yeniden kaplanması esnasında parçanın özellikleri ve ölçülerinde değişme olmaksızın kaplamanın gerçekleştirilmesi ülke ekonomisine büyük katkılar sağlanmaktadır.

Bu projede bazalt esaslı doğal volkanik kayaçlardan plazma sprey kaplama yöntemi ile aşınmaya dirençli cam-seramik kaplamalar üretilmiş ve çeşitli testler uygulanarak karakterize edilmiştir.

3.2. Deney programı

Proje çerçevesinde yapılan tüm deneysel çalışmalar aşağıda akım şeması olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Deneysel Çalışmalar Akım Şeması

3.3 Hammadde hazırlama

Projede, Konya yöresinden temin edilen bazaltlar kullanılmıştır. XRF yöntemi ile bazaltların kimyasal analizi belirlenmiş ve aşağıda Tablo 3.1’de verilmiştir.

Tablo 3.1. Kullanılan bazalt kayacının kimyasal analizi.

Oksitler	%. Ağırlıkça
SiO ₂	51,47
Al ₂ O ₃	17
Fe ₂ O ₃	9,21
CaO	9
MgO	4,57
K ₂ O	1,61
Na ₂ O	2,03
P ₂ O ₅	0,45
Cl	0,3
TiO ₂	1,28
MnO	0,15
SO ₃	0,3
H ₂ O	2,63

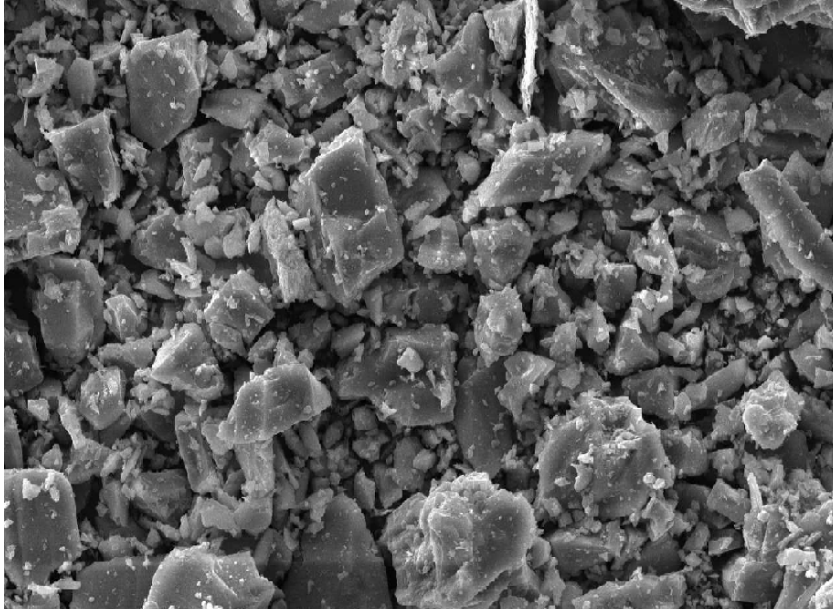
İki farklı kaplama tozu kullanılarak yapılan kaplamaların birincisinde bazalt çeneli konik kırıcılarda kırma işlemini takiben bilyalı ve halkalı (Şekil 3.2) değirmenlerde öğütülerek eleme işlemine tabi tutulmuştur. Öğütme sonrası bazalt kayaçları, plazma sprey kaplama yönteminde yüksek verimin elde edildiği boyut aralığı olan -53+45 µm boyutuna elenmiştir. İkinci kaplama tozları ise, -100+53 µm boyutlarına öğütülmüş olan bazalt tozlarının Heraeus marka elektrik ısıtım fırında (Şekil 3.3) platin pota içerisinde ergitilip suya dökülmesi ile oluşan amorf granüllerden elde edilmiştir. Bu granüller bilyalı ve halkalı değirmenlerde öğütülerek -53+45 µm boyutuna elenmiştir.



Şekil 3.2. Bazaltların öğütülmesinde kullanılan halkalı değirmen



Şekil 3.3. Bazalt tozlarının ergitilmesinde kullanılan fırın



Şekil 3.4. Kırma ve öğütme sonrası elde edilen bazalt tozlarının SEM mikro yapısı

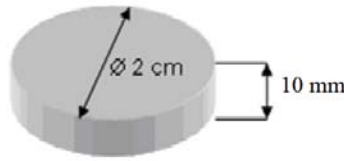
3.4 Kaplama öncesi hazırlıklar

Plazma sprey kaplama tekniği ile bazalt esaslı cam-seramik kaplama işleminde altlık malzeme olarak AISI 1040 çeliği kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan çelik malzemenin kimyasal bileşimi Tablo 3.2'de verilmektedir.

Tablo 3.2. 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 10 mm yüksekliğinde hazırlanan çelik altlıklar (Şekil 3.5) , 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 3.5. Deneysel çalışmalarda altlık olarak kullanılan AISI 1040 çelik numunelerin şekil ve boyutları

Bazalt esaslı tozların plazma sprey kaplama işleminde altlık malzemeye daha iyi bağlanması, altlık-kaplama termal genleşme uyumu ve ısıl işlemler sırasında kaplamanın altlık malzemeden ayrılmaması için, SULZER-METCO- firmasının ürünü olan METCO NS 450 (Ni-5%Al) ara bağlayıcı tozu kullanılmıştır. Ayrıca ergitme yöntemi ile üretilmiş bazalt tozlarının kaplanması işleminde METCO NS 443 (Ni-Cr-6%Al) tozu da kullanılmıştır. Yukarıda verilen bağ tabakaların 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-5%Al ara kaplamanın termal genleşme katsayısı $16.03 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ dir [10, 30, 108]. Ni-5%Al ara kaplamanın termal genleşme katsayısının hem bazalt hemde AISI 1040 çeliği ile uyum içerisinde olması
2. Oksidasyon dirençlerinin 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 sprey kaplamalarda uygulanabilirliğinin kolay ve problemsiz olması

3.5 Plazma sprej kaplamaların yapılışı

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 3.6 de verilmiştir. Üniversitemizde bulunan kaplama cihazının arızalanması sebebi ile bazı kaplamalar aynı özelliklere sahip kaplama ünitesinin bulunduğu SENKRON Metal ve Seramik Kaplama San.Tic. Ltd. Şti. 'nde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.6. METCO 3M Metco Perkin Elmer, 3MB II atmosferik plazma sprej kaplama ünitesi (SAÜ)

Bazalt esaslı iki farklı toz malzemelerin kaplanmasında kullanılan proses parametreleri Tablo 3.3'te, kaplama sonrası kaplanmış numunelerin resimleri de Şekil 3.7'da verilmiştir.



Şekil 3.7. Plazma sprej kaplama işlemiyle elde edilen numuneler

Tablo 3.3. Kullanılan proses parametreleri

Kaplanacak ana malzeme (altlık)	AISI 1040 çeliği
Kaplama tozları	<ul style="list-style-type: none">• Kristalin bazalt (-53 + 45 µm)• Amorf bazalt (-53 + 45 µm)
Bağ tabakalar	<ul style="list-style-type: none">• Ni- % 5 Al (METCO 450 NS) (-88 + 45 µm)• Ni-Cr % 6 Al (METCO 443 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	<ul style="list-style-type: none">• METCO 3 MB II (SAÜ)• METCO 3 MB (SENKRON)
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

3.6 Hammadde ve kaplamalara uygulanan test ve karakterizasyon yöntemleri

Kaplamalarda kullanılan tozlar ile kaplamaların ısıtma işlem öncesi ve sonrası X-ışınları difraksiyon analizi (XRD) ile karakterize edilmiştir. Bu işlem için RIGAKU marka D/MAX-2200/PC model cihaz kullanılmıştır.

Camsı amorf yapıda üretilen kaplamaların cam seramik kaplamalara dönüştürülebilmesi için gerekli olan kristalleşme sıcaklığının tespiti 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 20-1000°C sıcaklık aralığında 10 °C/dk ısıtma hızında DTA analizleri gerçekleştirilmiştir. DTA'dan elde edilen sonuçlar kullanılarak, kırma ve öğütme ile elde edilen bazalt esaslı cam kaplamaların kontrollü kristalizasyonu, oda sıcaklığından 5°C/dk. ısıtma hızında 900 °C 'de 1saat süre ile argon atmosferinde bekletilerek gerçekleştirilmiştir. Ergitme ve döküm yolu ile elde edilen bazalt esaslı cam seramik kaplamalarda ise kristalizasyon işlemi oda sıcaklığından 5°C/dk. ısıtma hızında 950 °C 'de 1saat süre ile argon atmosferinde yapılmıştır. Kristalizasyon ısıtma işlemi sonrasında parçalar fırında soğutulmuştur. Kristalleşme ısıtma işlemleri için Şekil 3.8'de gösterilen Protherm marka (1200±1°C hassasiyette) tüp fırın kullanılmıştır.



Şekil 3.8. Isıl işlemlerde kullanılan Protherm tüp fırını

Isıl işlem görmemiş amorf yapılı kaplamalar ile ısıl işlem sonrası kristal yapılı cam-seramik kaplamaların özelliklerinin belirlenmesi amacı ile aşağıdaki testler gerçekleştirilmiştir.

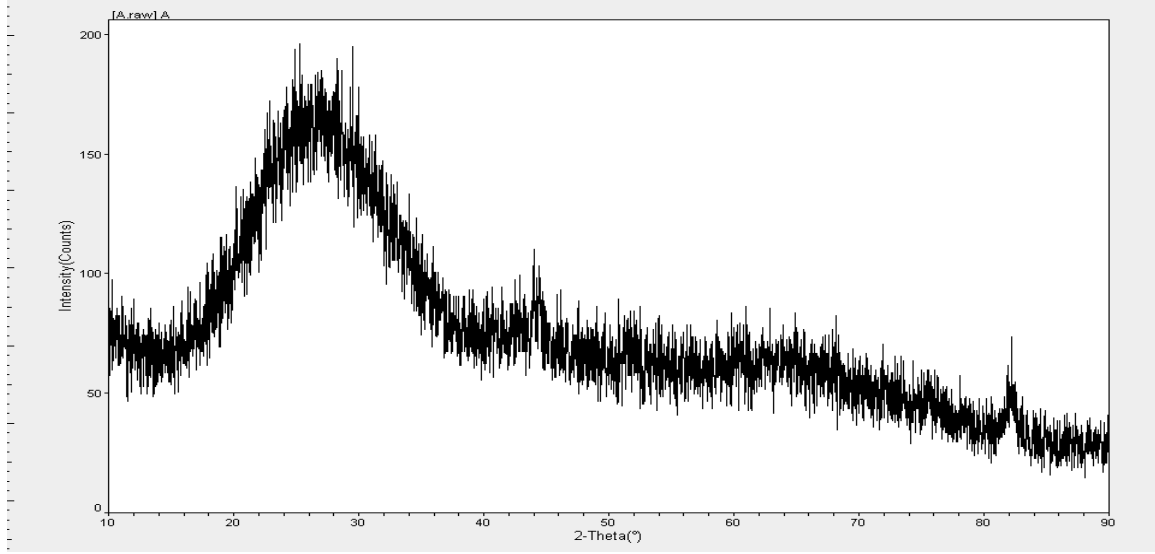
- Sertlik (10 gr) ve kırılma tokluğu (100 gr) testleri (Future-Tech FM700)
- Aşınma (ball on disk) (6mm çapında Al_2O_3 bilya, 5-7,5-10 N yük ve 0,1-0,15-0,2 m/s hız ile)
- Oksidasyon testleri (600 °C'de 5-10-25 saat, Protherm fırın)
- Yapışma mukavemeti (ASTM C-633)

Isıl işlemlili ve işlemsiz kaplamalar kesme, zımparalama ve parlatma kademelerinden geçirilerek metalografik olarak hazırlanmış, daha sonra optik mikroskop (Nikon-Epiphot 200) ve taramalı elektron mikroskopunda (SEM, JEOL marka 6060 LV) mikroyapıları incelenmiştir. Ayrıca aşınma ve oksidasyon deneyleri sonrası meydana gelen değişimler optik ve SEM'de incelenmiştir.

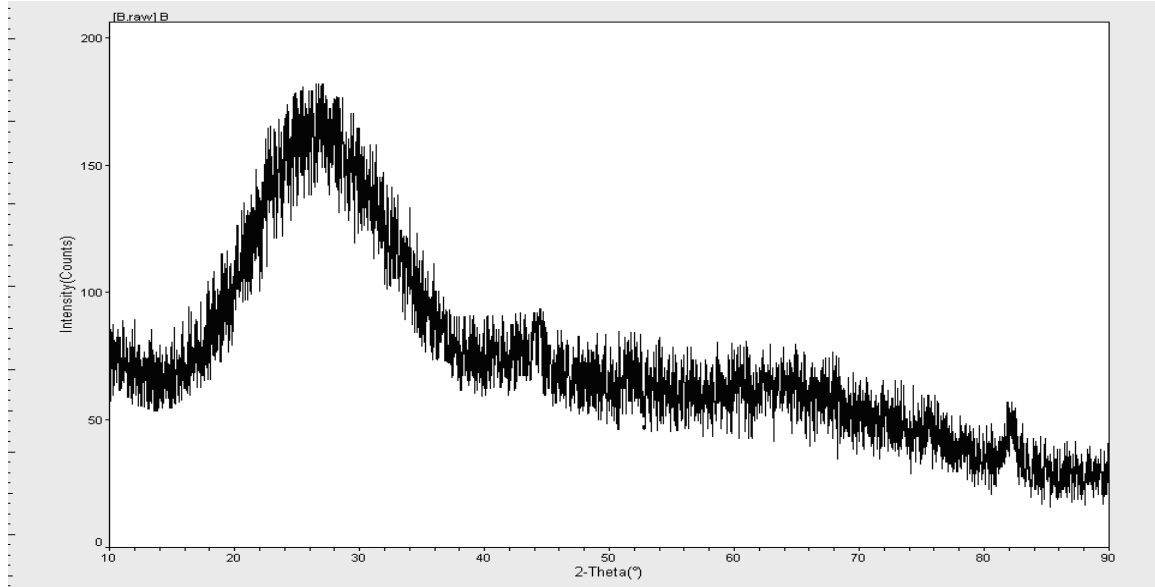
4. DENEYSEL SONUÇLAR VE İRDELENMESİ

4.1. X Işınları Difraksiyon Analizi (XRD)

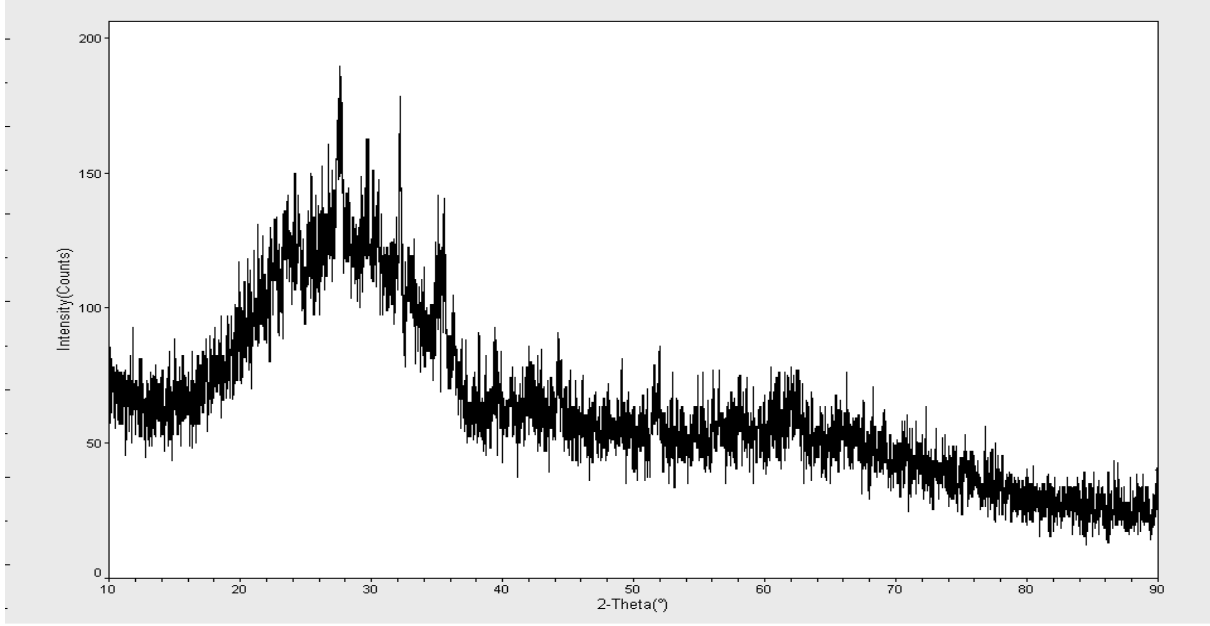
Farklı başlangıç tozları kullanarak yapılan plazma sprey kaplamaların kaplama sonrası XRD analizleri aşağıda Şekil 4.1'de gösterilmiştir.



(a)



(b)



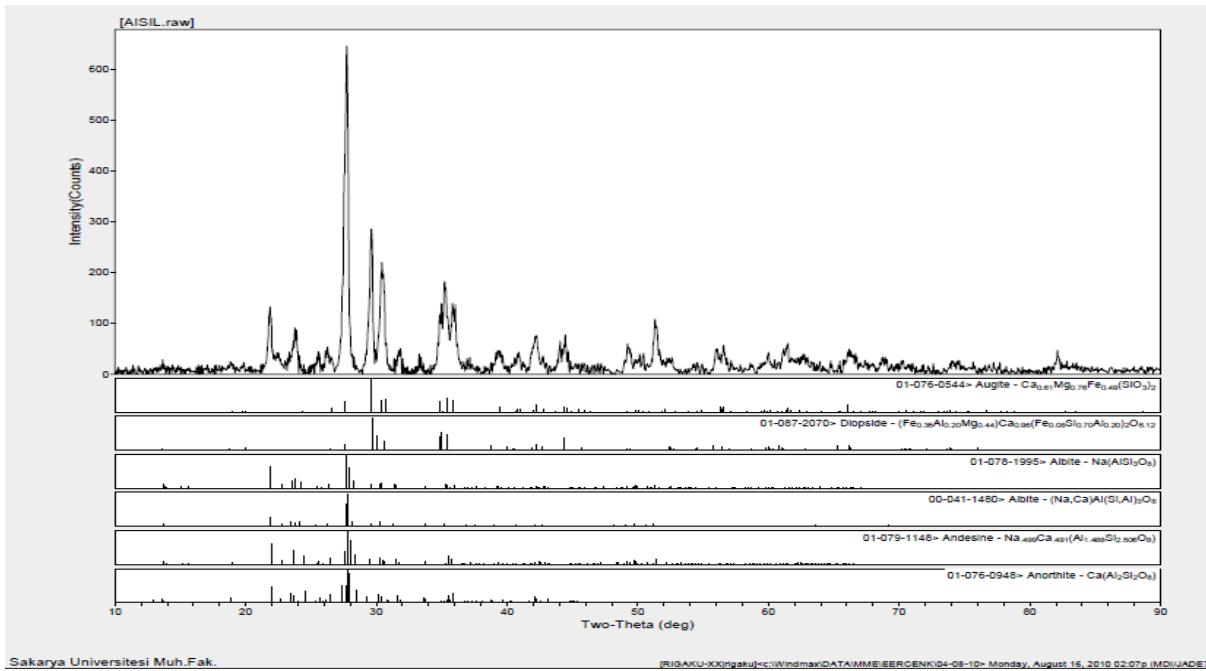
(c)

Şekil 4.1. Farklı toz kullanarak yapılan plazma sprey kaplamaların kaplama sonrası XRD analizleri.

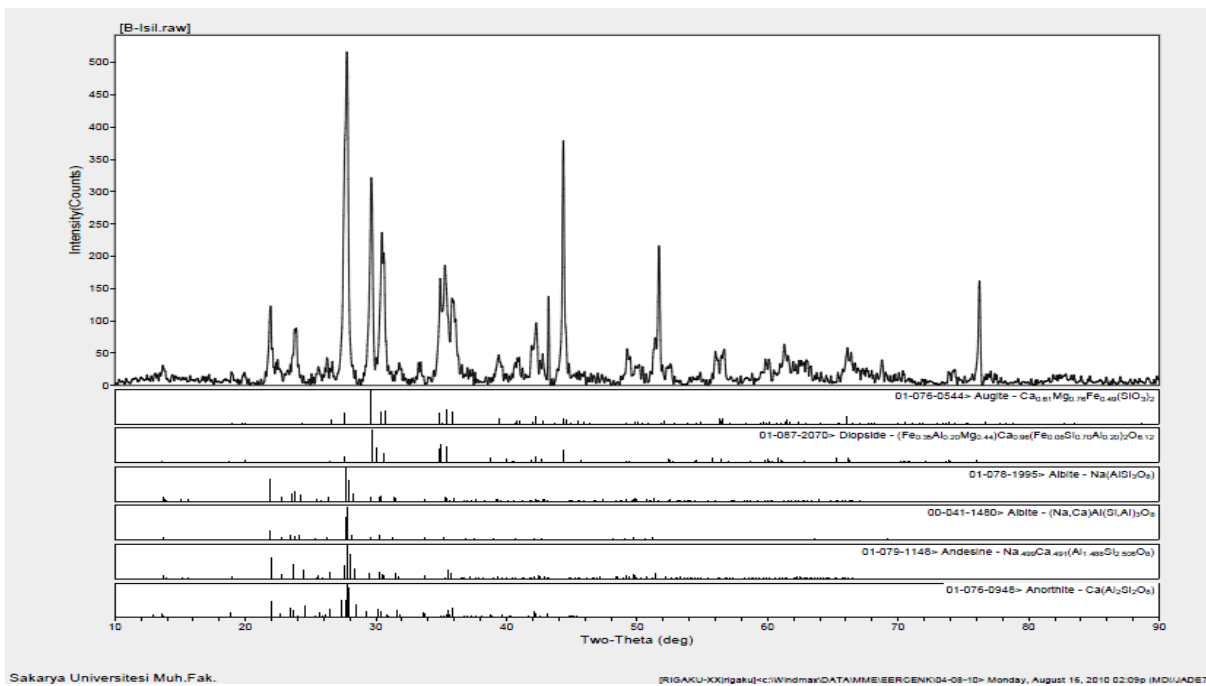
a) Ergitme ve döküm yöntemi ile elde edilmiş bazalt tozların kullanıldığı tek bağ tabakalı kaplamaya ait XRD analizi, b) Ergitme ve döküm yöntemi ile elde edilmiş bazalt tozların kullanıldığı çift bağ tabakalı kaplamaya ait XRD analizi, c) Kırma ve öğütme ile elde edilmiş bazalt tozların kullanıldığı tek bağ tabakalı kaplamaya ait XRD analizi

Kaplama sonrası XRD analizlerinden görülebileceği gibi, farklı tozlarla ve ara bağlayıcılarla yapılan kaplamaların tamamı amorf karakterlidir. Cam-seramik malzemelerde kontrollü kristalizasyon ısı işleminin öncesinde malzemenin camsı amorf yapıda olması önemlidir. Çünkü ısı işlem öncesi azda olsa kristalin yapının olması ısı işlem sırasında iri tanelerin oluşmasına yol açarak cam-seramiklerin temel özelliği olan daha iyi mekanik özelliklerin elde edilmesini önleyecektir. Kaplamalarda görülen camsı amorf yapı, kontrollü kristalizasyon ısı işlemi sonrasında kristalin yapıya dönüşerek daha iyi mekanik özelliklere sahip cam-seramik kaplamaların elde edilmesini sağlayacaktır.

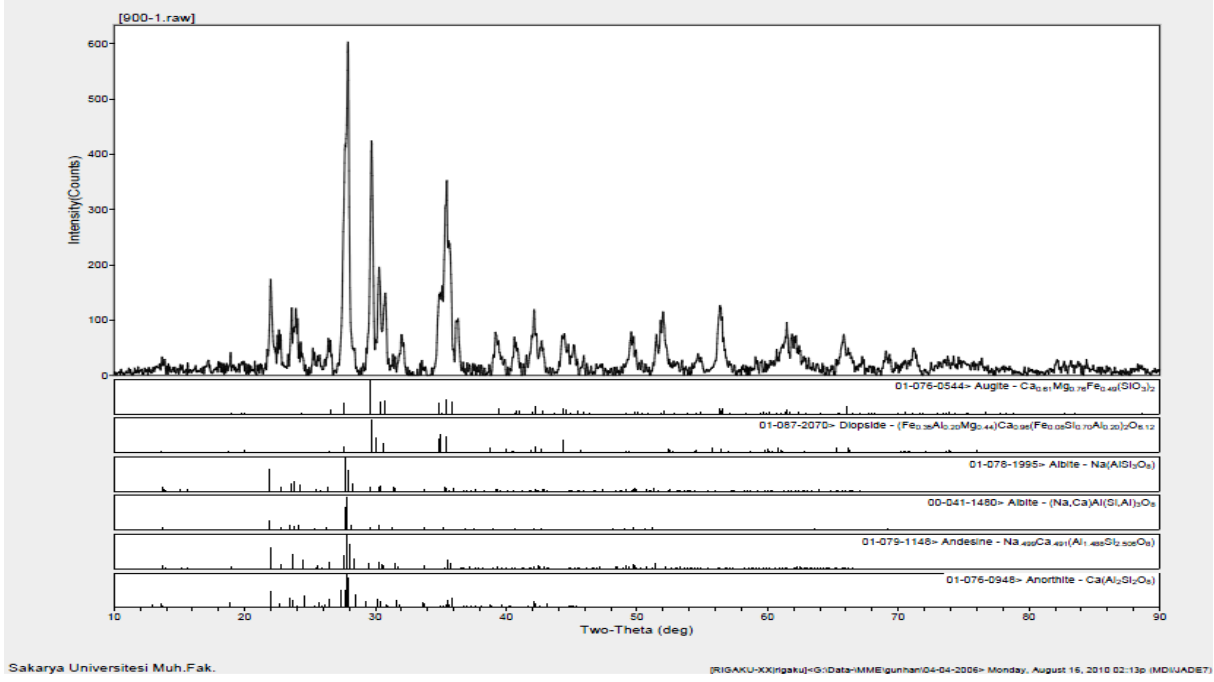
Ergitme ve döküm yöntemi ile elde edilmiş bazalt tozların kullanıldığı tek ve çift bağ tabakalı kaplamanın 950 °C 'de 1 saat kristalizasyon ısı işlemi sonrası XRD analizi Şekil 4.2 a ve b de , kırma ve öğütme ile elde edilmiş bazalt tozların kullanıldığı tek bağ tabakalı kaplamanın 900 °C 'de 1 saat kristalizasyon ısı işlemi sonrası XRD analizi ise Şekil 4.2 c 'de görülmektedir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 4.2. Farklı toz kullanarak yapılan plazma sprey kaplamaların kontrollü kristalizasyon ısıl işlemi sonrası XRD analizleri a) Ergitme ve döküm yöntemi ile elde edilmiş bazalt tozların kullanıldığı tek bağ tabakalı kaplamanın 950 °C'de 1 saat ısıl işlem sonrası XRD analizi, b) Ergitme ve döküm yöntemi ile elde edilmiş bazalt tozların kullanıldığı çift bağ tabakalı kaplamanın 950 °C'de 1 saat ısıl işlem sonrası XRD analizi, c) Kırma ve öğütme ile elde edilmiş bazalt tozların kullanıldığı tek bağ tabakalı kaplamanın 900 °C'de 1 saat ısıl işlem sonrası XRD analizi

X-ışınları difraksiyon analizleri sonucunda ASTM kartları ve PDF kayıtlarından, cam-seramik kaplamaların ojit [(CaFeMg)SiO₃], Fe-diopsit [Ca_{0.991}(Mg_{0.641} Fe_{0.342})(Si_{1.6}Fe_{0.417})O₈], anortit [Ca(Al₂Si₂O₈)], Ca-albit [(Na,Ca)Al(Si,Al)₃O₈], albit [Na(AlSi₃O₈)] ve andezin [(Ca_{0.38}Na_{0.62})(Al_{1.38}Si_{2.62}O₈)] fazlarından oluştuğu tespit edilmiştir. Kaplamalarda ısıl işlem sonrası camsı-amorf yapıdan kristalin yapıya geçiş olduğu XRD paternlerinde görülen piklerden anlaşılmaktadır. Isıl işlem sonrası farklı başlangıç tozları ve bağ tabakalar ile yapılan kaplamalarda benzer fazların kristallendiği görülmekle beraber pik şiddetlerinde değişimler göze çarpmaktadır. Kırma ve öğütme ile elde edilmiş bazalt tozların kullanıldığı tek bağ tabakalı kaplamanın 900 °C'de 1 saat ısıl işlem sonrası XRD analizinde görülen piklerin şiddetleri diğer kaplamalardan daha fazladır. Bu da, kaplamalarda daha çok ve daha iyi kristallenmenin gerçekleştiğini göstermekte olup elde edilen sonuçlar söz konusu durumu destekler niteliktedir.

Şekil 9c'de görüldüğü gibi kırma ve öğütme ile elde edilen bazalt tozları ile yapılan kaplamaların ısıl işlem öncesi XRD analizinde çok düşük seviyelerde kısmen ergimiş ve ergimemiş bazalt tozlarından kaynaklanan kristalin piklerin vardır. Isıl işlem sırasında ergimemiş veya kısmen ergimiş bazalt tozlarının heterojen çekirdeklenmeyi teşvik ederek kristallenmeyi arttırdığı tespit edilmiştir (BEALL,1971).

XRD analiz sonuçları literatürle uyum içinde olup Beall (BEALL, 1971), Znidarsic (ZNIDARSIC,1991) ve Bolelli ile arkadaşlarının (BOLELLI, 2007) yapmış olduğu çalışmalarda bazalttan üretilen cam-seramiklerde de benzer fazlar bulunmuştur (DEER, 1965).

4.2. Kaplamaların Sertlik ve Kırılma Toklukları

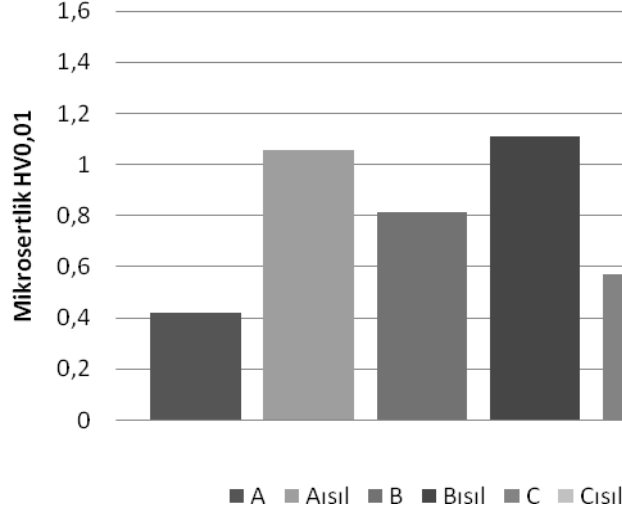
Isıl işlem görmemiş amorf yapılı kaplamalar ile ısıl işlem sonrası kristal yapılı cam-seramik kaplamaların Sertlik (10 gr) ve kırılma tokluğu (100 gr) testleri Future-Tech FM700 cihazında gerçekleştirilmiştir. Deney sonuçları Tablo 4.2-4.3'de ve Şekil 4.3-4.4' de verilmiştir. Deneysel sonuçların yorumlanmasında kolaylık sağlaması için kaplama özelliğine göre kodlama sistemi yapılmış ve Tablo 4.1'de verilmiştir.

Tablo 4.1. Kaplama özelliğine göre kodlama sistemi

Kaplama cinsi	Kod No
Isıl işlemsiz tek ara bağ tabakalı (ergitme ve döküm ile elde edilmiş)	A
Isıl işlemsiz çift ara bağ tabakalı (ergitme ve döküm ile elde edilmiş)	B
Isıl işlemlili tek ara bağ tabakalı (ergitme ve döküm ile elde edilmiş)	Aısıl
Isıl işlemlili çift ara bağ tabakalı (ergitme ve döküm ile elde edilmiş)	Bısıl
Isıl işlemsiz tek bağ tabakalı (bazalt kayacının kırılıp öğütülmesi ile elde edilmiş)	C
Isıl işlemlili tek bağ tabakalı (bazalt kayacının direk kırılıp öğütülmesi ile elde edilmiş)	Cısıl

Tablo 4.2. Kaplamaların sertlik değerleri

Kod No	Sertlik değeri
A	725±85 HV _{0,01}
B	727±91 HV _{0,01}
Aısıl	1003±86 HV _{0,01}
Bısıl	1040±71 HV _{0,01}
C	698±69 HV _{0,01}
Cısıl	1048±74 HV _{0,01}



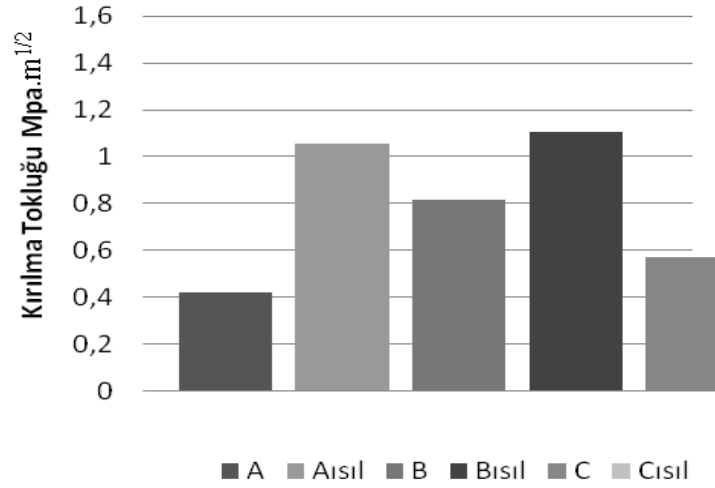
Şekil 4.3. Kaplamaların sertlik değerleri

Isıl işlem öncesi amorf kaplamaların sertlikleri ısıtım işlem sonrası kaplamalara göre daha düşüktür (Şekil 4.3). Bu durum, kaplama tabakasındaki faz değışimleri ve kristallenmenin meydana gelmesinden kaynaklanmaktadır. 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 (EROL, 2003), 2599 Hv sertlik değerinin bulunduğu ileri sürülürken Boccacini'nin (RAWLINGS, 2006) yapmış olduğu çalışmada sertlik değeri 1020 Hv belirtilmiştir. Genel olarak diopsit fazının hâkim olduğu cam-seramik sistemlerinde sertlik değerleri 440-1020 HV arasında değışim göstermektedir (RAWLINGS, 2006-EROL, 2007).

Kristalizasyon ısıtım işlemine bağılı olarak kırılma tokluğu değerleri camsı amorf yapıya göre artış göstermektedir. Kristallenme miktarı arttıkça kırılma tokluğu değerleri artış göstermiştir (Şekil 4.4).

Tablo 4.3. Kaplamaların kırılma tokluğu değerleri

Kod No	Kırılma tokluğu değeri
A	0,421 Mpa.m ^{1/2}
B	0,815 Mpa.m ^{1/2}
Aısıl	1,058 Mpa.m ^{1/2}
Bısıl	1,108 Mpa.m ^{1/2}
C	0,572 Mpa.m ^{1/2}
Cısıl	1,412 Mpa.m ^{1/2}

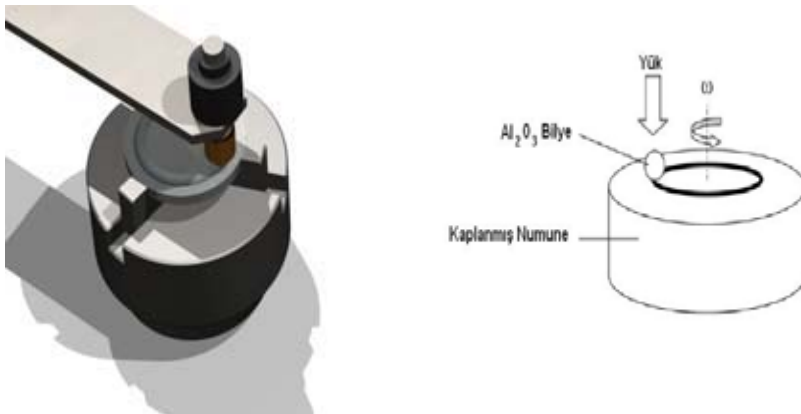


ŞEKİL 4.4 Kaplamaların kırılma tokluğu değerleri

4.3. Kaplamaların aşınma testleri

Plazma sprej kaplama tekniği ile üretilen ve Tablo 4.1' de kodlama sistemi verilen ısıtılmış ve ısıtılmamış tüm kaplamalar 0,1 m/s, 0,15 m/s ve 0,2 m/s sürtünme hızlarında, 100 m kayma mesafesinde, 5N, 7.5N ve 10N yükler altında oda sıcaklığında aşınma deneylerine tabii tutulmuşlardır. Aşınma deneylerinde ball on disk yöntemi uygulanmıştır. Aşındırıcı bilye olarak 8 mm çapında Al₂O₃ bilye kullanılmıştır. Yapılan tüm kaplamaların pin-on disk testleri gerçekleştirilmeye çalışılmış fakat başarılı olunamamıştır. Pin on disk aşınma testinin başlangıcında numunenin diske temas ettiği noktada kaplama kalkmıştır. Bu sebeple yapılan kaplamalarda pin on disk aşınma testleri gerçekleştirilememiş sadece ball on disk testleri yapılabilmektedir.

Şekil 4.5' de ball on disk aşınma cihazı ve Şekil 4.6'da deneylerde kullanılan Al₂O₃ bilye görülmektedir.



Şekil 4.5. Ball-on-Disk aşınma cihazının şematik gösterimi



Şekil 4.6. Aşındırıcı Al₂O₃ bilye

Ball on disk aşınma deneyleri sonucunda elde edilen sonuçlar Tablo 4.4-4.9 'da verilmiş olup bu değerlerin grafikleri de Şekil 4.7-4.9'da gösterilmiştir. Bazı aşınma testlerinin sürtünme katsayısı grafikleri de Şekil 4.10-4.12 'de verilmiştir.

Tablo 4.4. A kaplamalarının aşınma test sonuçları

Yük (N)	Hız (m/sn)	Aşınma Hızı (mm ³ /m)	Sürtünme katsayısı (μ)
5	0,1	1,48x10 ⁻⁵	0,095±0,01
	0,15	4,18x10 ⁻⁵	1,55±0,01
	0,2	4,88x10 ⁻⁵	1,61±0,01
7,5	0,1	6,88x10 ⁻⁵	0,42±0,01
	0,15	9,76x10 ⁻⁵	0,46±0,03
	0,2	18x10 ⁻⁵	0,47±0,02
10	0,1	11x10 ⁻⁵	0,74±0,03
	0,15	23,60x10 ⁻⁵	0,78±0,04
	0,2	32x10 ⁻⁵	0,79±0,04

Tablo 4.5. Aısl kaplamalarının aşınma test sonuçları

Yük (N)	Hız (m/sn)	Aşınma Hızı (mm ³ /m)	Sürtünme katsayısı (μ)
5	0,1	0,95 x10 ⁻⁵	1,09±0,02
	0,15	3,85 x10 ⁻⁵	1,71±0,03
	0,2	3,92 x10 ⁻⁵	1,99±0,03
7,5	0,1	4,35 x10 ⁻⁵	0,93±0,02
	0,15	8,35 x10 ⁻⁵	1,07±0,01
	0,2	1,5 x10 ⁻⁴	1,33±0,03
10	0,1	6,44 x10 ⁻⁵	0,86±0,01
	0,15	1,8 x10 ⁻⁴	0,89±0,03
	0,2	29 x10 ⁻⁵	0,99±0,04

Tablo 4.6. B kaplamalarının aşınma test sonuçları

Yük (N)	Hız (m/sn)	Aşınma Hızı (mm^3/m)	Sürtünme katsayısı (μ)
5	0,1	$3,05 \times 10^{-5}$	$0,075 \pm 0,01$
	0,15	$3,57 \times 10^{-5}$	$0,15 \pm 0,01$
	0,2	$6,53 \times 10^{-5}$	$0,16 \pm 0,01$
7,5	0,1	$5,14 \times 10^{-5}$	$0,42 \pm 0,01$
	0,15	$5,66 \times 10^{-5}$	$0,43 \pm 0,01$
	0,2	$8,19 \times 10^{-5}$	$0,45 \pm 0,02$
10	0,1	$6,85 \times 10^{-5}$	$0,68 \pm 0,03$
	0,15	$8,10 \times 10^{-5}$	$0,72 \pm 0,02$
	0,2	$10,40 \times 10^{-5}$	$0,74 \pm 0,03$

Tablo 4.7. Bıslı kaplamalarının aşınma test sonuçları

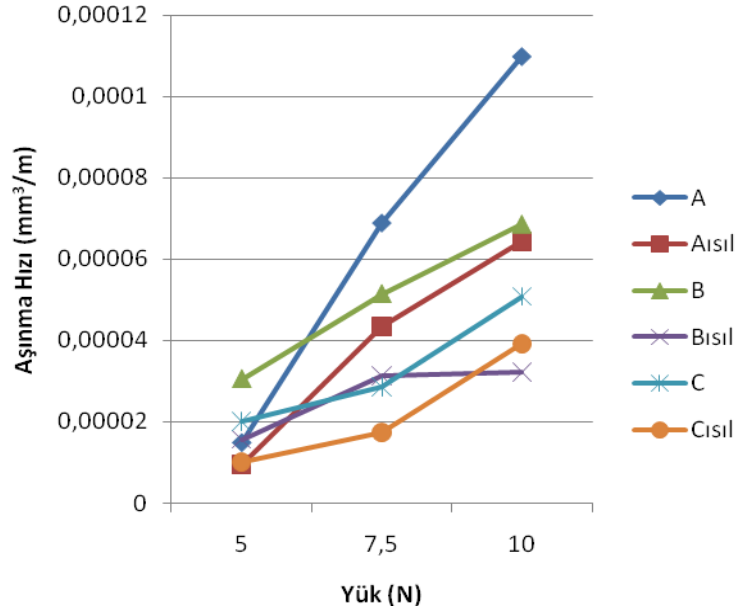
Yük (N)	Hız (m/sn)	Aşınma Hızı (mm^3/m)	Sürtünme katsayısı (μ)
5	0,1	$1,57 \times 10^{-5}$	$0,06 \pm 0,01$
	0,15	$3,22 \times 10^{-5}$	$0,1 \pm 0,01$
	0,2	$4,36 \times 10^{-5}$	$0,2 \pm 0,01$
7,5	0,1	$3,14 \times 10^{-5}$	$0,46 \pm 0,08$
	0,15	$3,57 \times 10^{-5}$	$0,48 \pm 0,06$
	0,2	$5,40 \times 10^{-5}$	$0,49 \pm 0,02$
10	0,1	$3,22 \times 10^{-5}$	$0,76 \pm 0,07$
	0,15	$6,10 \times 10^{-5}$	$0,77 \pm 0,08$
	0,2	11×10^{-5}	$0,78 \pm 0,04$

Tablo 4.8. C kaplamalarının aşınma test sonuçları

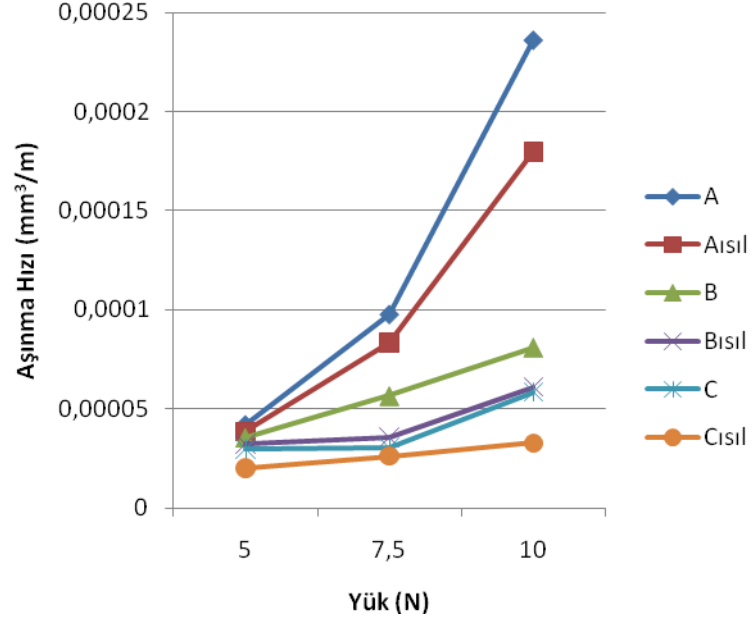
Yük (N)	Hız (m/sn)	Aşınma Hızı (mm^3/m)	Sürtünme katsayısı (μ)
5	0,1	$2,00 \times 10^{-5}$	$0,05 \pm 0,02$
	0,15	$2,96 \times 10^{-5}$	$0,18 \pm 0,01$
	0,2	$5,52 \times 10^{-5}$	$0,22 \pm 0,03$
7,5	0,1	$2,85 \times 10^{-5}$	$0,41 \pm 0,03$
	0,15	$3,05 \times 10^{-5}$	$0,42 \pm 0,01$
	0,2	$7,64 \times 10^{-5}$	$0,45 \pm 0,04$
10	0,1	$5,08 \times 10^{-5}$	$0,64 \pm 0,02$
	0,15	$5,84 \times 10^{-5}$	$0,71 \pm 0,01$
	0,2	$13,81 \times 10^{-5}$	$0,75 \pm 0,04$

Tablo 4.9. Cısil kaplamalarının aşınma test sonuçları

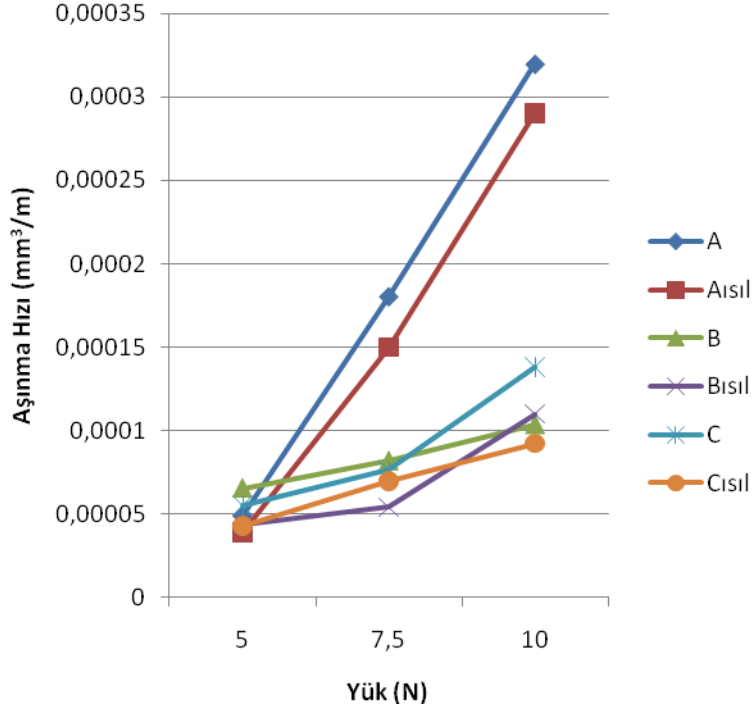
Yük (N)	Hız (m/sn)	Aşınma Hızı (mm^3/m)	Sürtünme katsayısı (μ)
5	0,1	$1,01 \times 10^{-5}$	$0,05 \pm 0,02$
	0,15	$2,02 \times 10^{-5}$	$0,11 \pm 0,03$
	0,2	$4,27 \times 10^{-5}$	$0,22 \pm 0,03$
7,5	0,1	$1,74 \times 10^{-5}$	$0,41 \pm 0,02$
	0,15	$2,61 \times 10^{-5}$	$0,43 \pm 0,01$
	0,2	$6,97 \times 10^{-5}$	$0,47 \pm 0,03$
10	0,1	$3,92 \times 10^{-5}$	$0,71 \pm 0,01$
	0,15	$3,27 \times 10^{-5}$	$0,74 \pm 0,03$
	0,2	$9,24 \times 10^{-5}$	$0,79 \pm 0,04$



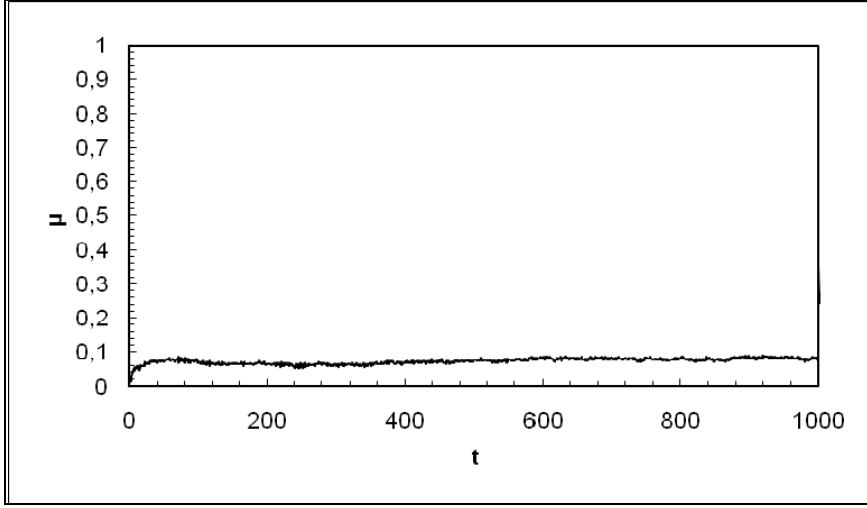
Şekil 4.7. 0,1 m/sn hız ile yapılmış ball on disk aşınma deney grafikleri



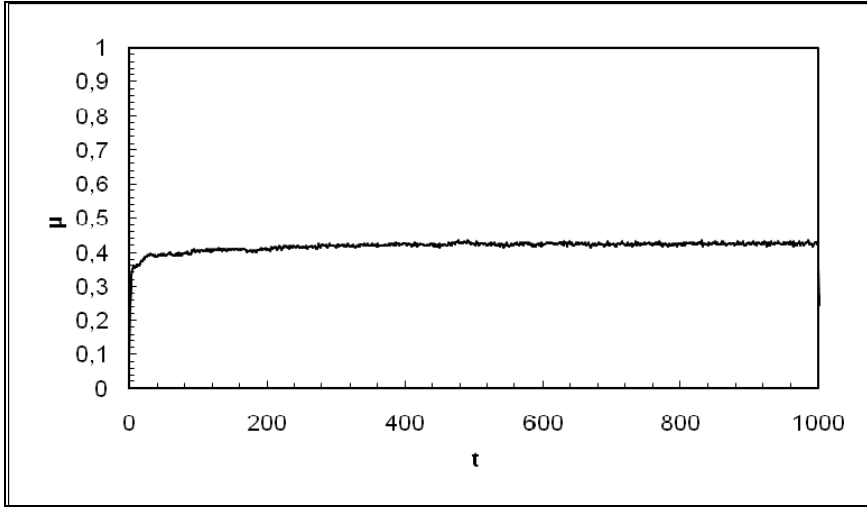
Şekil 4.8. 0,2 m/sn hız ile yapılmış ball on disk aşınma deney grafikleri



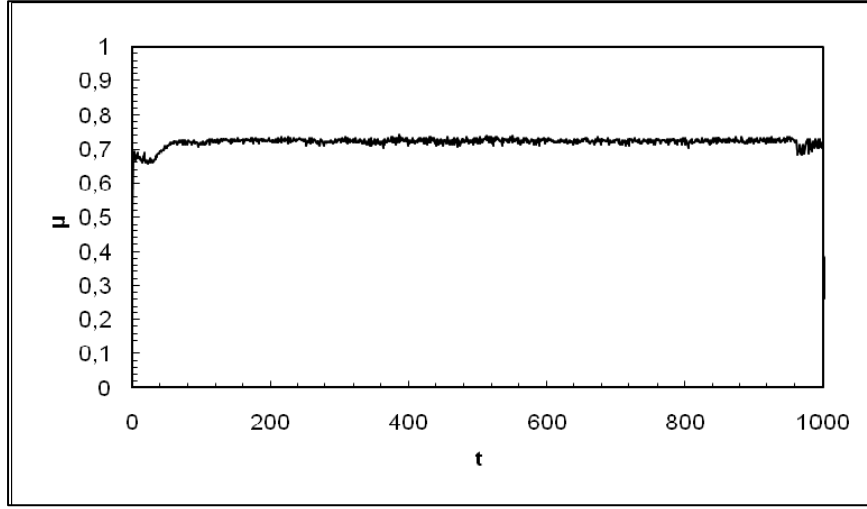
Şekil 4.9. 0,3 m/sn hız ile yapılmış ball on disk aşınma deney grafikleri



Şekil 4.10. A kaplamasının 0,1 m/sn kayma hızında ve 5 N yük altında sürtünme katsayısının zamana bağlı değişimi



Şekil 4.11. A kaplamasının 0,1 m/sn kayma hızında ve 7,5 N yük altında sürtünme katsayısının zamana bağlı değişimi

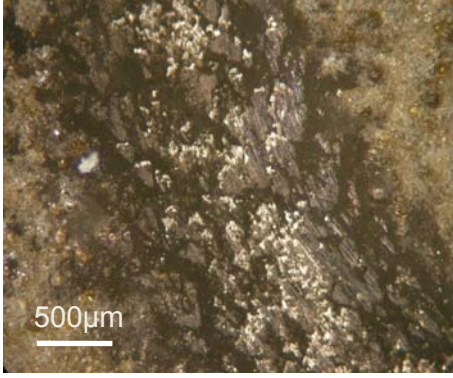


Şekil 4.12. A kaplamasının 0,1 m/sn kayma hızında ve 10 N yük altında sürtünme katsayısının zamana bağlı değişimi

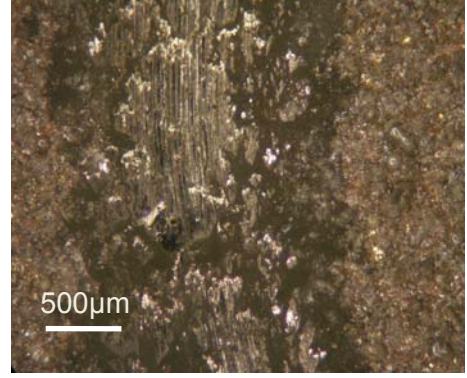
Yukarıda aşınma testleri ile ilgili verilen Tablo ve Şekillerden görüldüğü gibi kayma hızı ve yük artışı ile birlikte aşınma hızlarında artış görülmektedir. Bu sonuç genel bir aşınma karakteristik özelliği olup kayma hızının ve aşınma yükünün artışı ile aşınma hızının artması beklenen bir durumdur. Kaplamaların kendi içerisinde aşınma özellikleri incelendiğinde ısıtılmış amorf karakterli kaplamaların daha fazla aşındığı göze çarpmaktadır. Kontrollü kristalizasyon ısıtılmış amorf karakterli kaplamada oluşan kristal fazlar aşınma hızını azaltmaktadır. En az aşınmanın kırma-öğütme ile elde edilen bazaltların kullanılması ile yapılan kaplamalarda olduğu tespit edilmiştir. Bu durum muhtemelen kaplama sonrası camsı amorf kaplamada bulunan kısmen ergimiş ve ergimemiş bazalt tozlarının ısıtılmış amorf kristallenmeyi teşvik etmesinden kaynaklanmaktadır (BEALL, 1971).

Yapılan literatür incelemeleri sonucunda, Park ve arkadaşları (PARK, 2007) çalışmalarında MgO–CaO–SiO₂–P₂O₅–F cam-seramik sisteminin tribolojik davranışını incelemiş ve 0,1 m/s hızla gerçekleştirilen aşınma deneylerinde, $1,8 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{m}$ aşınma hızı tespit etmişlerdir. Proje çalışmalarında farklı bazalt tozları ile plazma sprej kaplama yöntemiyle üretilmiş cam-seramik kaplamaların aşınma hızı ise 0,1 m/s hızında yapılan aşınma deneylerinde $1,01\text{-}3,05 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{m}$ 'dir. Ayrıca, Bolelli ve arkadaşları (BOLELLI, 2006), plazma sprej kaplama yöntemiyle üretilen CMAS kaplamalar için aşınma deneylerinde 0,1 ve 0,2 m/s hızları seçerek aşınma deneyleri gerçekleştirmiş ve kayma hızının artışına bağlı olarak aşınma hızının arttığını belirtmişlerdir. Bolelli ve arkadaşlarının Al₂O₃ kaplamalar üzerinde yapmış oldukları çalışmada aşınma hızı değerlerinin $10^{-4} \text{-} 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{m}$ seviyelerinde olduğunu tespit etmişlerdir. Bazalt esaslı cam-seramik kaplamalar üzerinde yapılan çalışmalarımızda $10^{-6} \text{-} 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{m}$ seviyesinde olduğu belirlenmiştir.

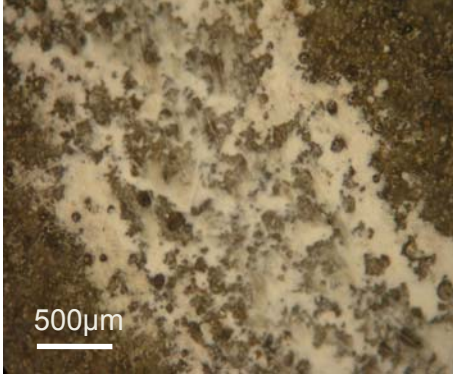
Ball on disk aşınma deneyi yapılan kaplamalar optik mikroskopta incelenerek oluşan aşınma hasarlarının görüntüleri alınmıştır. Genel olarak malzemelerdeki aşınma oluşan izlerin genişliği ve derinliği ile orantılıdır. Şekil 4.13-4.15 'de aşınma izlerinin optik mikroskop görüntüleri verilmiştir.



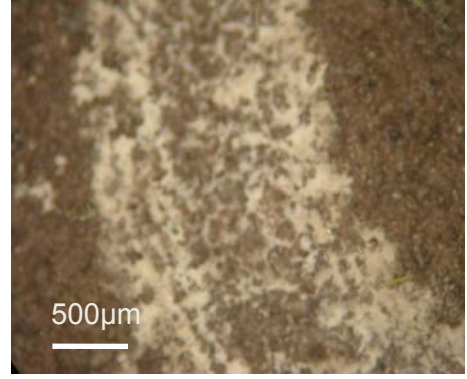
A (0,1 m/sn, 7,5 N yük)



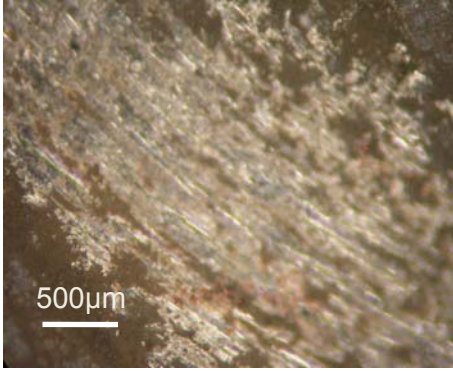
A (0,15 m/sn, 10 N yük)



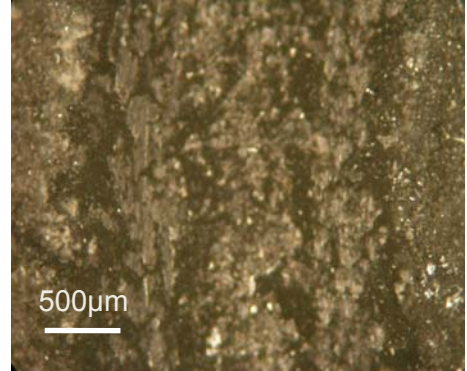
A (0,2 m/sn, 5 N yük)



Aısil (0,1 m/sn, 5 N yük)

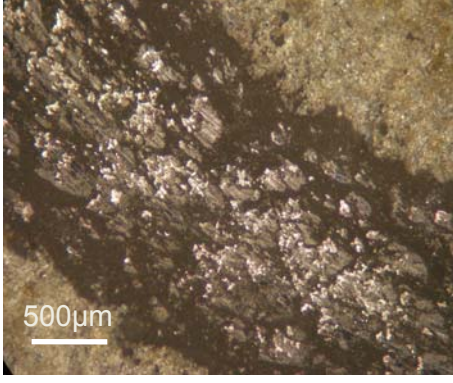


Aısil (0,1 m/sn, 10 N yük)

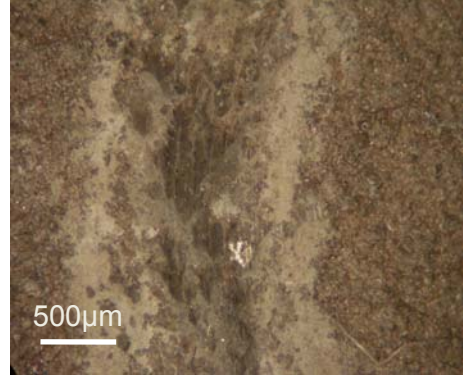


Aısil (0,2 m/sn 7,5 N yük)

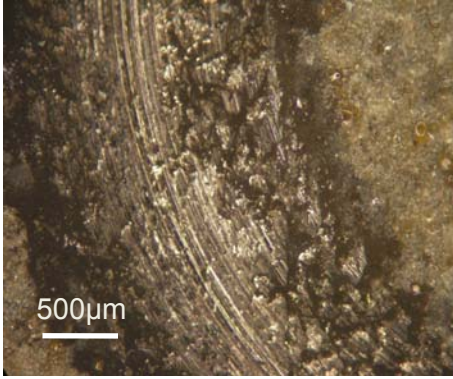
Şekil 4.13. A kodlu kaplamaların aşınma sonrası optik mikroskop mikroyapı görüntüleri



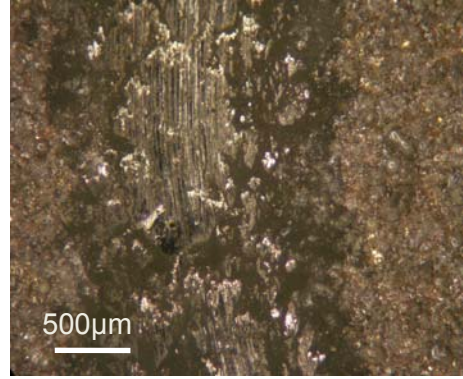
B (0,15 m/sn, 10 N yük)



Bısil (0,1 m/sn, 5 N yük)

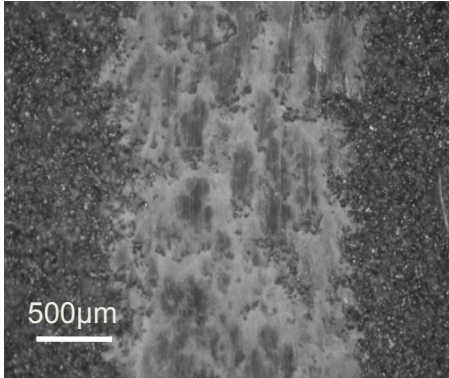


Bısil (0,1 m/sn 7.5 N yük)

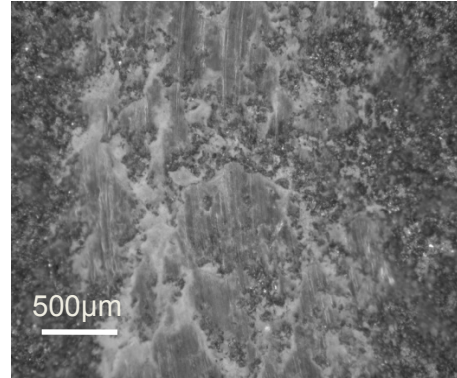


Bısil (0,2 m/sn 7,5 N yük)

Şekil 4.14. B kodlu kaplamaların aşınma sonrası optik mikroskop mikroyapı görüntüleri



Cısil (0,1 m/sn, 5 N yük)



Cısil (0,1 m/sn, 7,5 N yük)

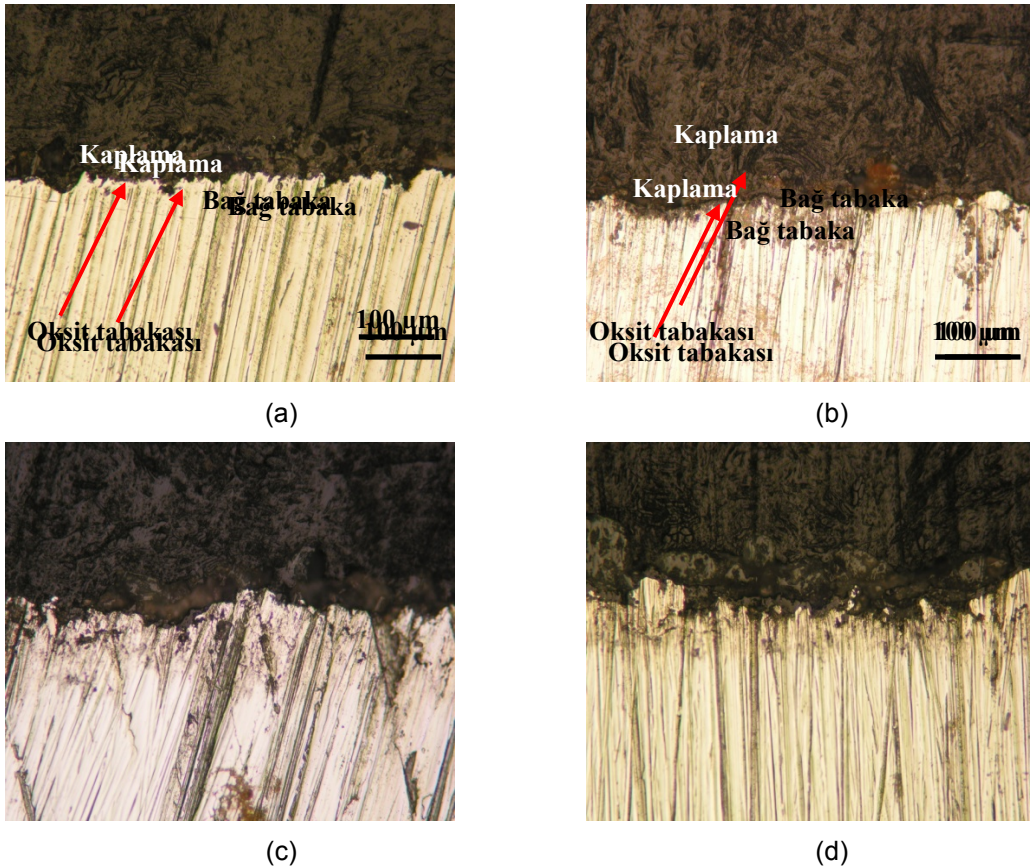
Şekil 4.15. C kodlu kaplamaların aşınma sonrası optik mikroskop mikroyapı görüntüleri

Aşınma izleri incelendiğinde ısı işlemsiz kaplamaların hasar izlerinin daha geniş olduğu görülmektedir. Kristalizasyon ısı işlemi ile birlikte camsı amorf kaplamalarda kristallerin çökmesi ile gerçekleşen cam-seramik dönüşümü ile aşınma dayanımının artışına paralel olarak cam-seramik kaplamaların hasar iz genişlikleride azalmaktadır. Oldukça az süneklığe ve kırılğan bir yapıya sahip olmalarına rağmen bazalt cam-seramik kaplamalarının aşınma davranışları karmaşık olup aşındırıcı topun yol açtığı izin kantitatif anlamda irdelenmesi son derece zordur. Hasar izleri üzerinde daha önceki

dönmelerin eseri olarak taşınan enkaz birikintileri yer almaktadır. Oluşan bu birikintiler aşındırıcı topun yol açtığı izlere paraleldir. İzlerden de anlaşıldığı üzere mikro seviyelerde kazıma (scratch) aşınma izleri görülmekte olup abrazif (micro scratching) ve parlatma (polishing) karakterli aşınmanın varlığı tespit edilmiştir.

4.4. Oksidasyon

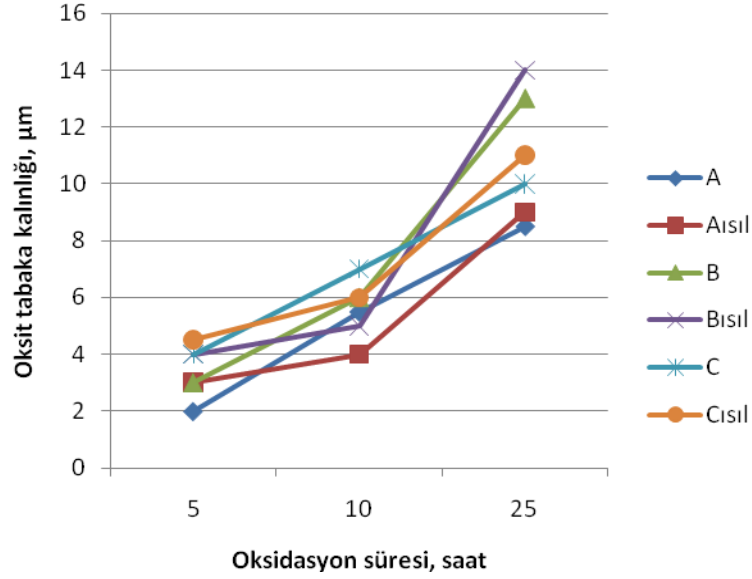
Isıl işlemleri ve ısıl işlemsiz numuneler üzerinde yapılan oksidasyon deneyleri 5-10-25 saat sürelerde gerçekleştirilmiştir. 10 °C/dk ısıtma hızı ile kamara tipi elektrikli fırında gerçekleştirilen deneyler sonrası numuneler fırın ortamında soğutulmuştur. Oksidasyon deneyleri sonrası numuneler metalografik olarak hazırlanmış ve kesitten optik mikroskop ve SEM ile incelenmiştir. Oksit tabakalarının görüldüğü bazı örnek mikroyapılar aşağıda Şekil 4.16'da gösterilmiştir.



Şekil 4.16. Oksidasyon deneyleri sonrası kaplama mikroyapıları (a) A-25 saat, (b) B-5 saat, (c) Bısil-10 saat, (d) Bısil-25 saat

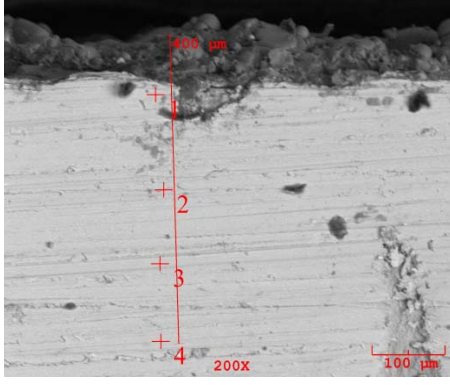
600 °C'de 5-10 ve 25 saat sürelerde yapılan oksidasyon deneyleri sonrasında mikroyapılardan ölçülen oksit tabakası kalınlıklarının grafiksel ifadesi Şekil 4.17'de verilmiştir. Yapılan incelemelerde artan oksidasyon süresiyle oksit tabakasının kalınlaştığı tespit edilmiş olup elde edilen oksit tabaka kalınlıkları 2-14 µm arasında değişmektedir. Numunelerin kendi aralarında yapılan incelemede ise çift

katmanlı bağ tabakasına sahip kaplamaların tek katmanlı bağ tabakasına sahip olanlara göre daha kalın bir oksit filmine sahip olduğu görülmüştür.

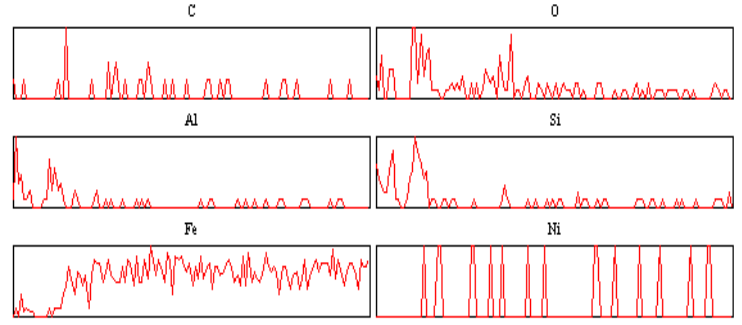


Şekil 4.17. 600 °C'de oksidasyon deneyi yapılan kaplamaların süreye bağlı olarak oksit tabaka kalınlığının değişimi

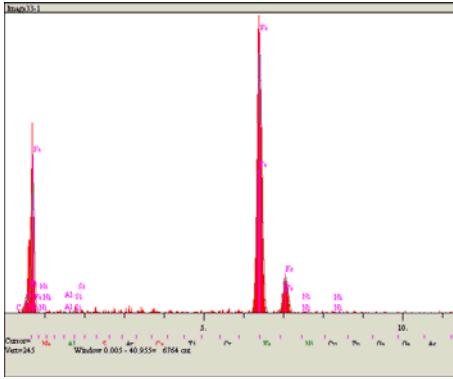
Aşağıda Şekil 4.18'de kaplamaların oksidasyon sonrası SEM mikroyapıları ve EDS analizleri verilmiştir. Düzlemsel EDS analizlerinden; ana kaplamada yer alan Si ve Al piklerinin azalması ile beraber bağ tabakaya ait Ni pikleri artmakta, Ni piklerinin azalması ile de altlığa ait Fe pikleri şiddetlenmektedir. Genellikle Ni piklerinin şiddetli olduğu ilk bölgelerde O piklerinde şiddetli olduğu görülmekte olup bu durum ana kaplama ile bağ tabaka arasında, bağ tabakanın ana kaplamaya yakın kısmında oksitlenmenin olduğuna işaret etmektedir. Oksidasyon sonrası alınan mikroyapılarda bu durumu desteklemektedir.



(a)

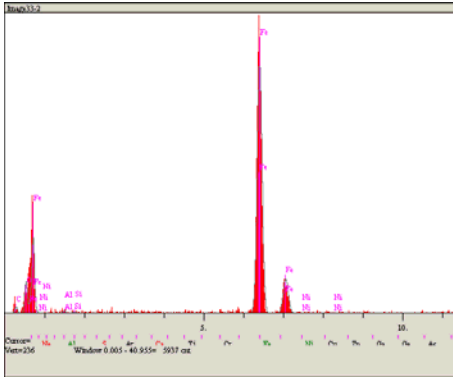


(b)



Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Atomic %	Conc	Units	
C	Ka	0.00	0.000	0.000	0.000	wt. %	
O	Ka	11.22	2.118	12.668	4.021	wt. %	
Al	Ka	1.10	0.664	0.538	0.288	wt. %	
Si	Ka	2.40	0.979	0.887	0.494	wt. %	
Fe	Ka	334.65	11.565	85.567	94.801	wt. %	
Ni	Ka	0.92	0.606	0.340	0.396	wt. %	
				100.000	100.000	wt. %	Total

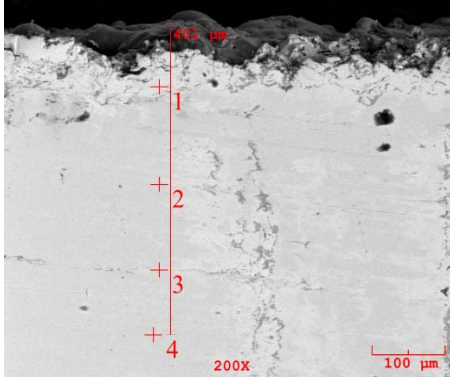
(c)



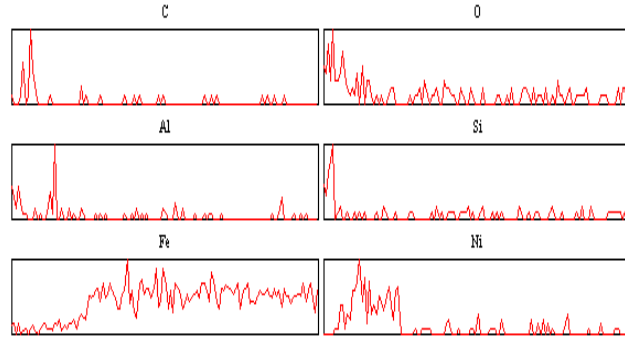
Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Atomic %	Conc	Units	
C	Ka	4.76	1.379	16.000	4.761	wt. %	
O	Ka	21.44	2.927	20.418	8.093	wt. %	
Al	Ka	2.06	0.906	0.761	0.509	wt. %	
Si	Ka	1.50	0.774	0.424	0.295	wt. %	
Fe	Ka	307.22	11.080	62.237	86.109	wt. %	
Ni	Ka	0.55	0.469	0.160	0.233	wt. %	
				100.000	100.000	wt. %	Total

(d)

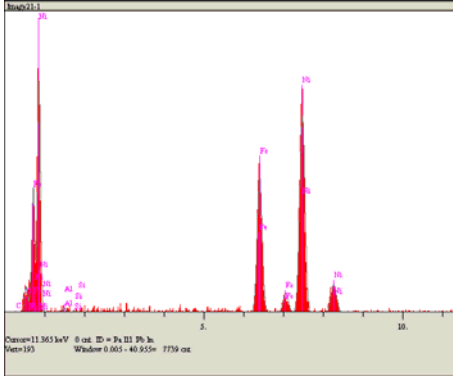
Şekil 4.18. A kaplamasının 25 saat oksidasyon sonrası SEM ve EDS analizleri. (a) A kaplamasının 25 saat oksidasyon sonrası SEM görüntüsü. (b) a 'daki görüntü üzerinde 400 µm hat boyunca düzlemsel EDS analizi. (c) a'daki görüntü üzerinde 1 noktasının noktasal EDS analizi. (d) a'daki görüntü üzerinde 2 noktasının noktasal EDS analizi.



(a)

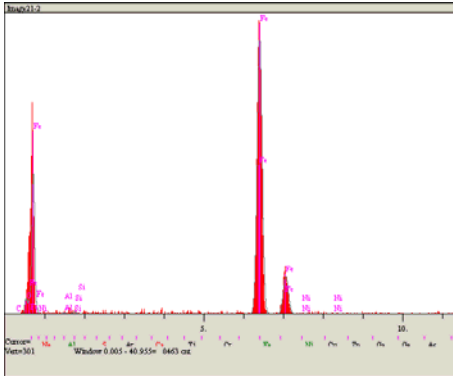


(b)



Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Atomic %	Conc	Units	
C	Ka	0.00	0.000	0.000	0.000	wt. %	
O	Ka	14.31	2.393	15.446	4.860	wt. %	
Al	Ka	3.13	1.118	1.439	0.764	wt. %	
Si	Ka	1.19	0.689	0.404	0.223	wt. %	
Fe	Ka	134.96	7.347	23.688	26.018	wt. %	
Ni	Ka	210.32	9.172	59.023	68.135	wt. %	
				100.000	100.000	wt. %	Total

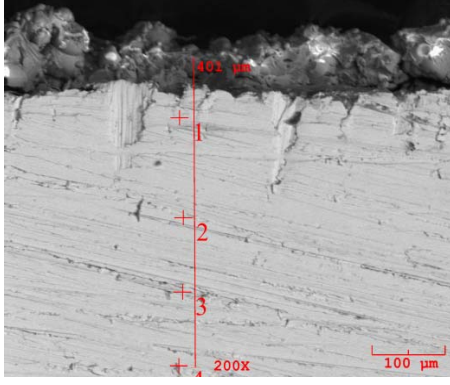
(c)



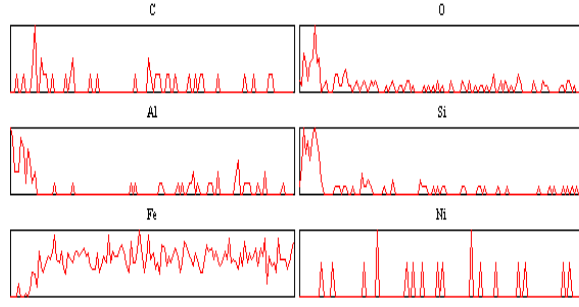
Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Atomic %	Conc	Units	
C	Ka	0.00	0.000	0.000	0.000	wt. %	
O	Ka	13.60	2.332	12.001	3.787	wt. %	
Al	Ka	1.17	0.685	0.448	0.238	wt. %	
Si	Ka	2.92	1.080	0.844	0.468	wt. %	
Fe	Ka	432.93	13.157	86.583	95.364	wt. %	
Ni	Ka	0.43	0.414	0.124	0.144	wt. %	
				100.000	100.000	wt. %	Total

(d)

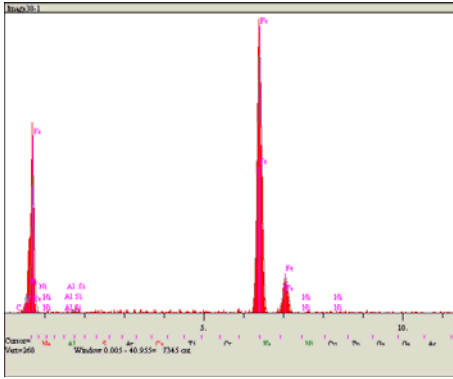
Şekil 4.19. Aısıll kaplamanın 25 saat oksidasyon sonrası SEM ve EDS analizleri. (a) Aısıll kaplamanın 25 saat oksidasyon sonrası SEM görüntüsü. (b) a 'daki görüntü üzerinde 400 μm hat boyunca düzlemsel EDS analizi. (c) a'daki görüntü üzerinde 1 noktasının noktasal EDS analizi. (d) a'daki görüntü üzerinde 2 noktasının noktasal EDS analizi.



(a)

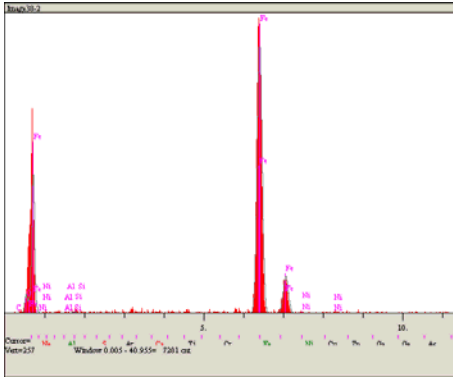


(b)



El.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Atomic %	Conc	Units	
C	Ka	0.00	0.000	0.000	0.000	wt. %	
O	Ka	12.68	2.251	13.138	4.181	wt. %	
Al	Ka	0.00	0.000	0.000	0.000	wt. %	
Si	Ka	3.58	1.196	1.213	0.678	wt. %	
Fe	Ka	363.73	12.060	85.517	94.987	wt. %	
Ni	Ka	0.39	0.394	0.132	0.154	wt. %	
				100.000	100.000	wt. %	Total

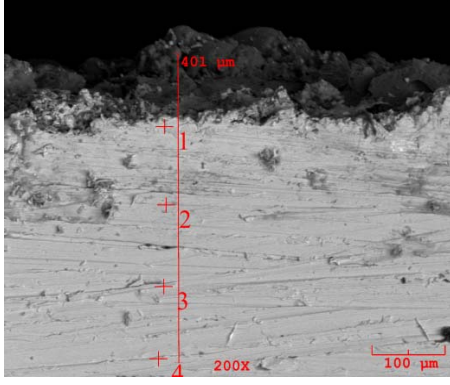
(c)



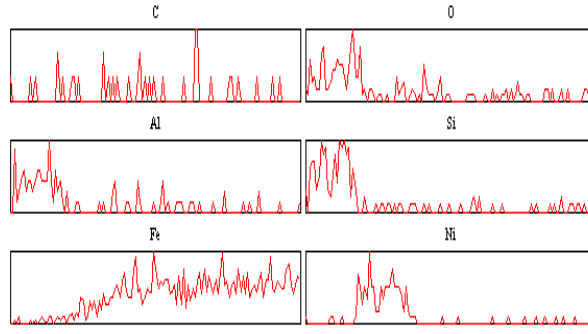
El.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Atomic %	Conc	Units	
C	Ka	0.00	0.000	0.000	0.000	wt. %	
O	Ka	13.39	2.314	13.858	4.427	wt. %	
Al	Ka	0.47	0.435	0.213	0.115	wt. %	
Si	Ka	2.03	0.900	0.689	0.387	wt. %	
Fe	Ka	360.58	12.006	84.848	94.612	wt. %	
Ni	Ka	1.15	0.678	0.392	0.459	wt. %	
				100.000	100.000	wt. %	Total

(d)

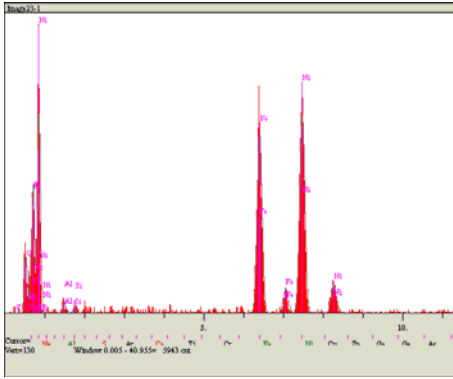
Şekil 4.20. B kaplamasının 25 saat oksidasyon sonrası SEM ve EDS analizleri. (a) B kaplamasının 25 saat oksidasyon sonrası SEM görüntüsü. (b) a 'daki görüntü üzerinde 400 µm hat boyunca düzlemsel EDS analizi. (c) a'daki görüntü üzerinde 1 noktasının noktasal EDS analizi. (d) a'daki görüntü üzerinde 2 noktasının noktasal EDS analizi.



(a)

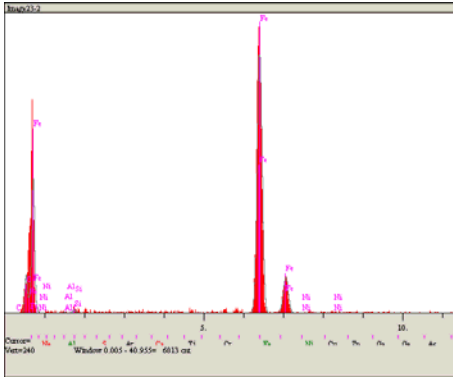


(b)



El.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Atomic %	Conc	Units	
C	Ka	0.00	0.000	0.000	0.000	wt. %	
O	Ka	21.13	2.906	25.249	8.754	wt. %	
Al	Ka	4.53	1.346	2.296	1.343	wt. %	
Si	Ka	2.74	1.047	1.040	0.633	wt. %	
Fe	Ka	121.44	6.967	25.321	30.644	wt. %	
Ni	Ka	142.84	7.556	46.093	58.627	wt. %	
				100.000	100.000	wt. %	Total

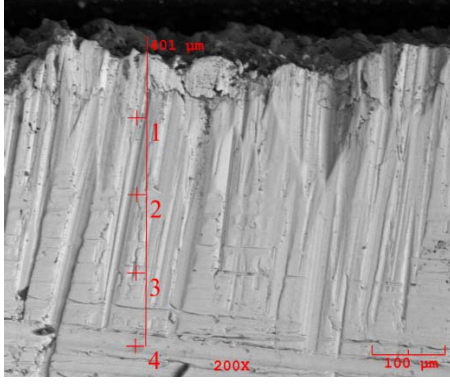
(c)



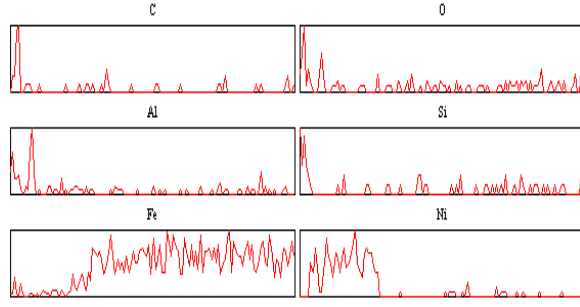
El.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Atomic %	Conc	Units	
C	Ka	0.00	0.000	0.000	0.000	wt. %	
O	Ka	25.63	3.201	24.963	8.768	wt. %	
Al	Ka	0.73	0.541	0.311	0.184	wt. %	
Si	Ka	2.91	1.079	0.937	0.578	wt. %	
Fe	Ka	325.68	11.411	73.759	90.430	wt. %	
Ni	Ka	0.09	0.193	0.030	0.039	wt. %	
				100.000	100.000	wt. %	Total

(d)

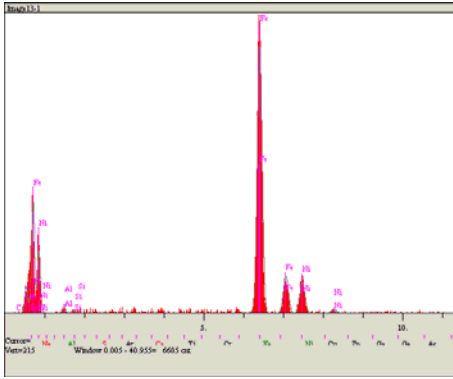
Şekil 4.21. Bıslı kaplamasının 25 saat oksidasyon sonrası SEM ve EDS analizleri. (a) Bıslı kaplamasının 25 saat oksidasyon sonrası SEM görüntüsü. (b) a 'daki görüntü üzerinde 400 µm hat boyunca düzlemsel EDS analizi. (c) a'daki görüntü üzerinde 1 noktasının noktasal EDS analizi. (d) a'daki görüntü üzerinde 2 noktasının noktasal EDS analizi.



(a)

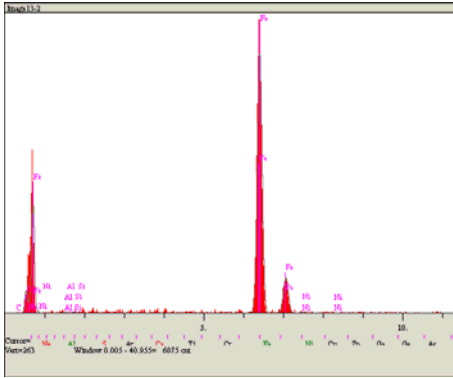


(b)



Elf.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Atomic %	Conc	Units	
C	Ka	0.00	0.000	0.000	0.000	wt. %	
O	Ka	17.10	2.615	17.686	5.852	wt. %	
Al	Ka	4.50	1.341	1.992	1.112	wt. %	
Si	Ka	2.30	0.958	0.773	0.449	wt. %	
Fe	Ka	301.91	10.987	67.522	77.988	wt. %	
Ni	Ka	37.18	3.856	12.027	14.599	wt. %	
				100.000	100.000	wt. %	Total

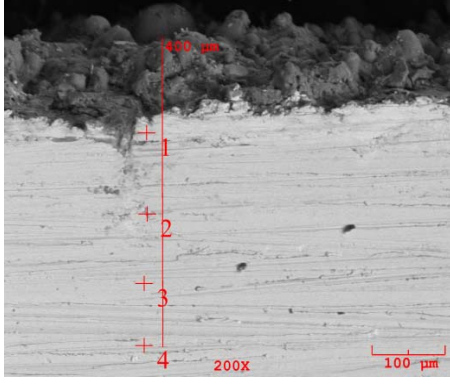
(c)



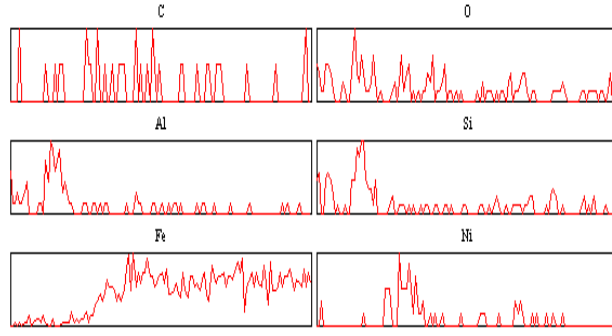
Elf.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Atomic %	Conc	Units	
C	Ka	0.00	0.000	0.000	0.000	wt. %	
O	Ka	17.95	2.678	17.608	5.810	wt. %	
Al	Ka	1.44	0.759	0.613	0.341	wt. %	
Si	Ka	2.01	0.896	0.649	0.376	wt. %	
Fe	Ka	359.06	11.980	80.521	92.736	wt. %	
Ni	Ka	1.88	0.866	0.608	0.737	wt. %	
				100.000	100.000	wt. %	Total

(d)

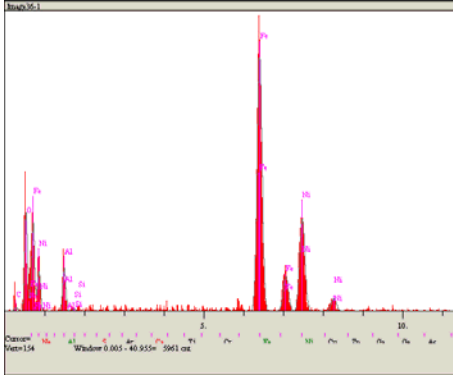
Şekil 4.22. C kaplamasının 25 saat oksidasyon sonrası SEM ve EDS analizleri. (a) C kaplamasının 25 saat oksidasyon sonrası SEM görüntüsü. (b) a 'daki görüntü üzerinde 400 μm hat boyunca düzlemsel EDS analizi. (c) a'daki görüntü üzerinde 1 noktasının noktasal EDS analizi. (d) a'daki görüntü üzerinde 2 noktasının noktasal EDS analizi.



(a)

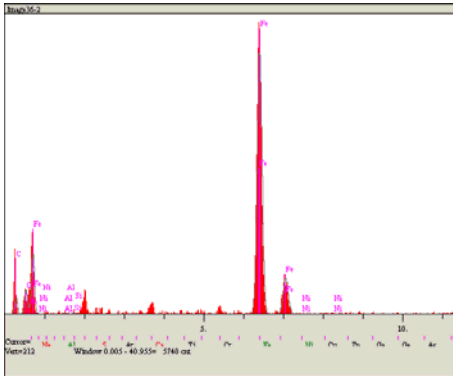


(b)



Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Atomic %	Conc	Units	
C	Ka	2.15	0.927	6.934	2.233	wt. %	
O	Ka	43.73	4.181	34.954	14.993	wt. %	
Al	Ka	21.94	2.962	6.881	4.977	wt. %	
Si	Ka	1.55	0.787	0.384	0.289	wt. %	
Fe	Ka	205.08	9.055	32.734	49.008	wt. %	
Ni	Ka	78.55	5.604	18.113	28.500	wt. %	
				100.000	100.000	wt. %	Total

(c)



Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Atomic %	Conc	Units	
C	Ka	10.89	2.086	31.508	10.488	wt. %	
O	Ka	15.25	2.469	14.557	6.455	wt. %	
Al	Ka	0.71	0.533	0.232	0.173	wt. %	
Si	Ka	1.31	0.725	0.328	0.255	wt. %	
Fe	Ka	290.78	10.782	53.170	82.293	wt. %	
Ni	Ka	0.79	0.562	0.206	0.336	wt. %	
				100.000	100.000	wt. %	Total

(d)

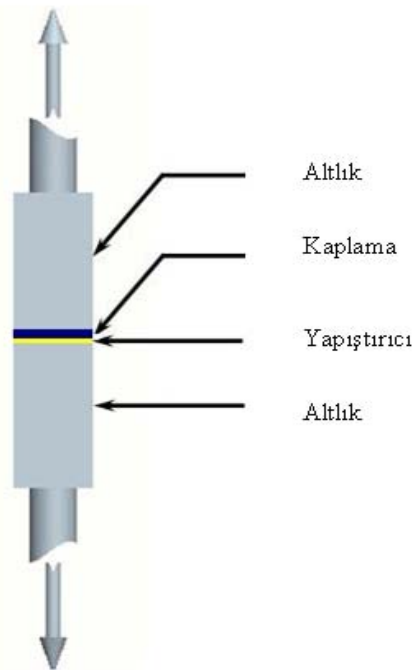
Şekil 4.23. Cıvıll kaplamasının 25 saat oksidasyon sonrası SEM ve EDS analizleri. (a) Cıvıll kaplamasının 25 saat oksidasyon sonrası SEM görüntüsü. (b) a'daki görüntü üzerinde 400 µm hat boyunca düzlemsel EDS analizi. (c) a'daki görüntü üzerinde 1 noktasının noktasal EDS analizi. (d) a'daki görüntü üzerinde 2 noktasının noktasal EDS analizi.

NiAl ve NiCrAl esaslı bağ tabaka kullanılarak yapılan plazma sprey kaplamaların oksidasyon deneylerinde Al_2O_3 , NiO, Cr_2O_3 ve AlNi fazlarının olduğu literatürde yer almaktadır (DEMİRKIRAN, 2001). Muhtemelen bazalt esaslı cam-seramik kaplamalarda meydana gelen oksidasyon tabakasında da bu fazlar bulunmaktadır.

4.5. Yapışma Mukavemeti

Plazma sprej 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 (SALMAN, 1998-GÖLLER, 2004). Şekil 4.24' de görüldüğü gibi, kaplanmış numuneler polimer esaslı yapıştırıcı ile yapıştırılmıştır.



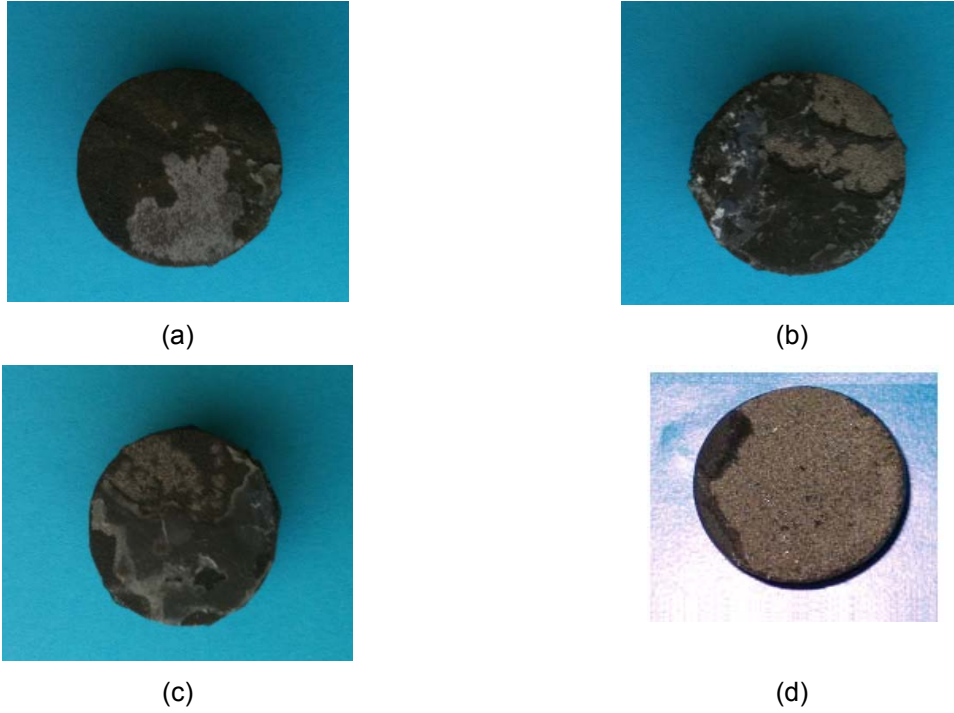
Şekil 4.24. Yapışma mukavemeti ölçümünün şematik gösterimi (SALMAN, 1998-GÖLLER, 2004).

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

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 optik mikroskop ve SEM ile 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 (SALMAN, 1998-SONG, 2008). Yapışma testleri sonucunda kaplamaların makro fotoğrafları Şekil 4.25'de görülmektedir.



Şekil 4.25. Kaplamaların yapışma testi sonrası makro görüntüleri a) A numunesi. b) B numunesi. c) Bısil numunesi. d) Cısil numunesi

Kaplamanın yapışma tipi olarak numune yüzeyinde tutunan kohezyon, numune yüzeyinden kaldırılan ise adhesyon olarak isimlendirilmektedir [38]. Yapışma mukavemeti arttıkça numune yüzeyinde kalan kaplama miktarı ve kohezyon yüzdesi artmaktadır. Yapışma testi sonrasında milimetrik kâğıt yardımıyla numune yüzeyinde kalan kaplamanın adezyon ve kohezyon miktarları belirlenmiştir. Kaplamaların yapışma tipi ve yapışma mukavemeti Tablo 4.10'da verilmiştir.

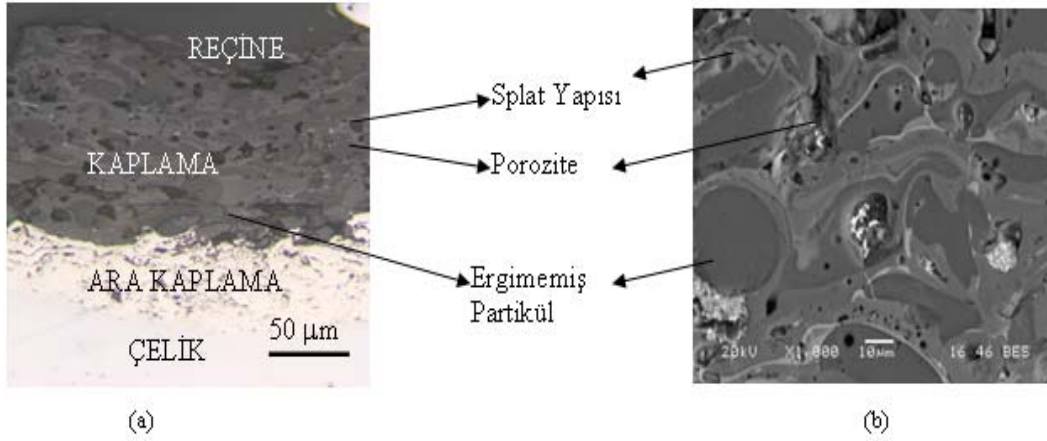
Yapışma mukavemeti değerlerinin ısıtma işlemine çok bağlı olmadığı görülmektedir. Isıtma işlemi görmüş cam-seramik kaplamalarla ısıtılmamış amorf kaplamaların yapışma mukavemeti arasında bariz bir farklılık görülmemiştir. Kırma öğütme sonrası bazalt tozlarının kullanılması ile yapılan kaplamalarda yapışma mukavemeti daha yüksek çıkmıştır. Bu kaplamalarda kısmen ergimeden kalan veya hiç ergimemiş bazalt tanelerinin kaplama sırasında daha iyi bir bağlanmayı teşvik ettiği düşünülmektedir. Ayrıca, çift ara tabakalı kaplamalarda tek bağ tabakalıya göre görülen yüksek yapışma mukavemeti, bu kaplamaların altlık ile ana kaplama arasında daha iyi bir termal genleşme uyumu sağlamasından kaynaklanmaktadır.

Tablo 4.10. Isıl işlem sıcaklık ve süresine bağlı olarak kaplamaların adhezyon ve kohezyon mukavemetleri

Isıl İşlem Sıcaklık ve Süresi (°C – Saat)	Kaplamanın Yapışma Tipi		Yapışma Mukavemeti (MPa.m ^{1/2})
	% Adhezyon	% Kohezyon	
A	22,92	77,08	4,35
A ısıl	18,65	81,35	3,2
B	26,43	73,57	9,73
B ısıl	14,33	85,67	13,4
C	81,13	18,87	19,34
C ısıl	75,14	24,86	17,50
Yapıştırıcı			38,70

4.6 Kaplamaların Optik ve SEM Mikroyapı Çalışmaları

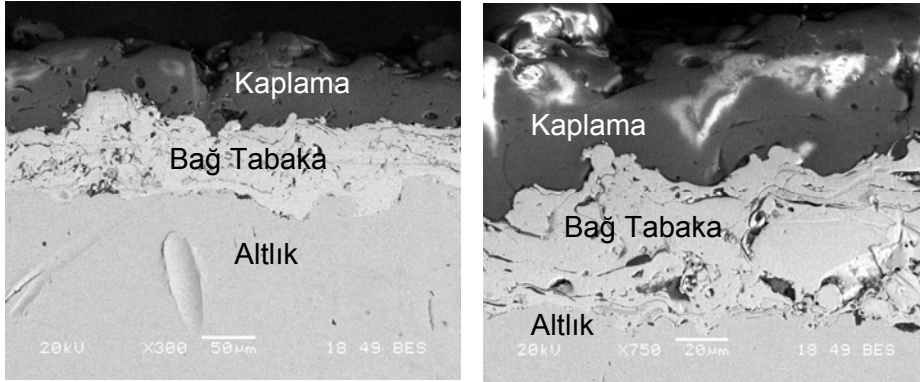
Farklı toz kullanarak yapılan plazma sprey kaplamaların kontrollü kristalizasyon ısıl işlemi öncesi ve sonrası numunelerinin kesitten optik mikroskop ve SEM mikroyapıları incelenmiştir. Ergitme ve döküm yöntemi ile elde edilmiş bazalt tozların kullanıldığı tek bağ tabakalı kaplamaların, ergitme ve döküm yöntemi ile elde edilmiş bazalt tozların kullanıldığı çift bağ tabakalı kaplamaların ve kırma ve öğütme ile elde edilmiş bazalt tozların kullanıldığı tek bağ tabakalı kaplamaların mikroyapıları incelenmiş ve Şekil 4.26-4.29'da verilmiştir.



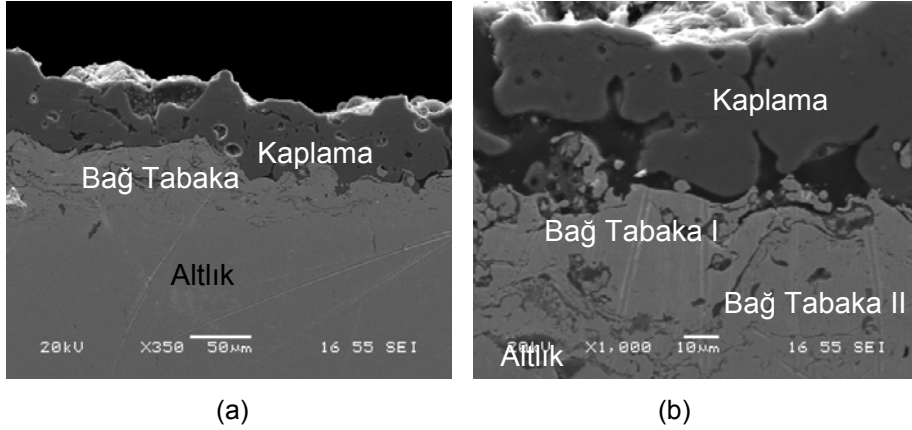
Şekil 4.26. Kırma ve öğütme ile elde edilmiş bazalt tozların kullanıldığı tek bağ tabakalı kaplamaların mikroyapıları (a) optik mikroyapısı (b) Kaplama tabakasının SEM mikroyapısı

Şekil 4.26'da 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 sprey kaplamanın tipik özelliklerinden olan splat yapıları belirgin olarak görülmektedir. Bununla birlikte ergimeden kalan kısmi toz partiküllerinin varlığı da kaplama tabakasında yer almaktadır. Plazma sprey kaplamalarla ilgili

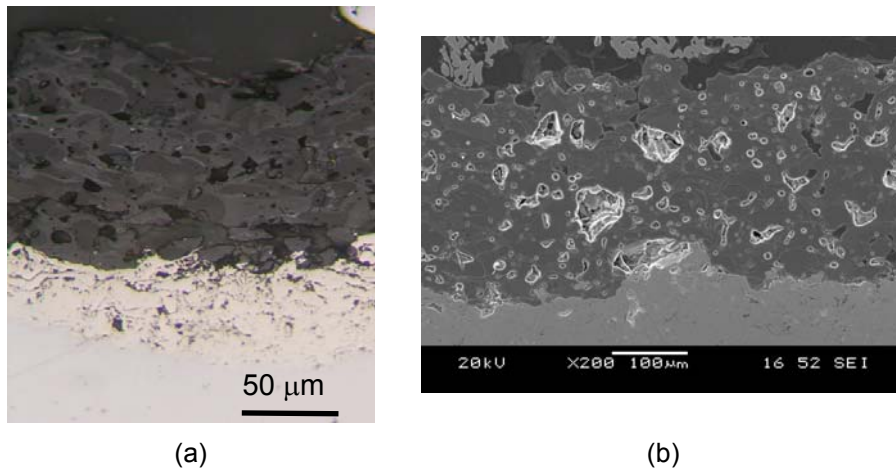
yapılan çalışmalarda da kaplama yapısının splat yapısından meydana geldiği, bir miktar porozite ile birlikte ergimeden kalan toz partiküllerinin de olduğu ifade edilmiştir (YIN, 2008-SAMPATH, 2004-WANG, 2003).



Şekil 4.27. Isıl işlem görmemiş A numunesine ait SEM mikroyapıları



Şekil 4.28. Isıl işlem görmüş A ve B kaplamalarına ait SEM mikroyapıları. a) A ısıl Kaplaması b) B ısıl Kaplaması.



Şekil 4.29. Isıl işlem görmüş C kaplamalarına ait mikroyapılar. a) Optik mikroyapı b) SEM mikroyapısı.

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

Sampath ve arkadaşları, Wang ve arkadaşları tarafından daha önce yapılan çalışmalarda [42,43] 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 (SAMPATH, 2004-WANG, 2003).

Mikroyapılardan görüldüğü gibi, kaplama sonrası elde edilen bağ tabaka kalınlıkları yaklaşık 40 ± 11 μm , ana kaplama kalınlıkları da yaklaşık olarak 55 ± 14 μm dir.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

5.1.Sonuçlar

- İki farklı kaplama tozu kullanılarak yapılan kaplamaların birincisinde başlangıç kaplama tozları öğütme ve eleme işlemine tabi tutulmuştur. Öğütme sonrası bazalt kayaçları, plazma spreycaplama yönteminde yüksek verimin elde edildiği boyut aralığı olan -53+45 µm boyutuna elenmiştir. İkinci başlangıç kaplama tozları ise, -100+53 µm boyutlarına öğütülmüş olan bazalt tozlarının platin pota içerisinde ergitilip suya dökülmesi ile oluşan amorf granüllerden elde edilmiştir. Bu granüller bilyalı ve halkalı değirmenlerde öğütülerek -53+45 µm boyutuna elenmiştir. Elde edilen her iki kaplama tozu da plazma kaplama tekniği ile AISI 1040 çelik altlıklar üzerine başarı ile uygulanmıştır.
- Kaplamaların ara yüzey karakteristiklerine bağ tabakanın etkisinin tespit edilmesi amacı ile iki farklı bağ tabaka tozu kullanılmıştır. Bunlar; Ni-%5Al esaslı (NS450) tozu ve NiCr-%6Al esaslı (NS443) tozlarıdır. Söz konusu tozlar plazma kaplama prosesinde yaygın olarak kullanılan ticari tozlardır. Bazı kaplamalarda sadece NS450 kullanılırken bazılarında NS450 ve NS443 birlikte çift katmanlı olarak uygulanmıştır. Kaplama sonrası elde edilen bağ tabaka kalınlıkları yaklaşık 40±11 µm, ana kaplama kalınlıkları da yaklaşık olarak 55±14 µm dir.
- Kaplama işlemini takiben cam-seramik dönüşümünün sağlanması amacı ile kontrollü kristalizasyon ısı işlemi uygulanmıştır. Bu işlem öncesi ve sonrası kaplamaların kristal yapıları ve bünyelerindeki fazlar x-ışını difraksiyon analizi (XRD) ile karakterize edilmiştir. Plazma prosesi sonrasında kaplamaların amorf yapıda oldukları, ısı işlem prosesi sonrasında ise cam-seramik dönüşümünün sağlandığı XRD analizi ile tespit edilmiştir. Başlangıç tozları farklı olan cam-seramik kaplamaların her iki türünde de ojit [(CaFeMg)SiO₃], Fe-diopsit [Ca_{0.991}(Mg_{0.641} Fe_{0.342})(Si_{1.6}Fe_{0.417})O₆], anortit [Ca(Al₂Si₂O₈)], Ca-albit [(Na,Ca)Al(Si,Al)₃O₈], albit [Na(AlSi₃O₈)] ve andezin [(Ca_{0.38}Na_{0.62})(Al_{1.38}Si_{2.62}O₈)] fazlarından oluştuğu gözlenmiştir.
- Isıl işlem görmüş ve görmemiş kaplamalar üzerinde yapılan sertlik ve kırılma tokluğu testleri cam-seramik dönüşümü ile ilgili mekanik özelliklerin belirgin ölçüde arttığını göstermiştir. Isıl işlem görmemiş kaplamalarda sertlik değerleri 698±69-727±91 HV_{0.01} arasındadır. Isıl işlem görmüş kaplamalarda ise 1003±86-1048±74 HV_{0.01} arasında değişmektedir. Kırılma tokluğu değerleri de benzer eğilim içerisinde. Isıl işlem görmemiş kaplamalarda elde edilen kırılma tokluğu değerleri 0,421-0,815 Mpa.m^{1/2} arasında değişirken ısı işlem görmüş kaplamalar için bu değerler 1,058-1,412 Mpa.m^{1/2} arasındadır.

- Kaplamaların aşınma davranışının tespiti için ball on disk aşınma testleri uygulanmıştır. Üç farklı yük (5, 7.5, 10 N) ve üç farklı aşınma hızının (0.1, 0.15, 0.2 m/sn) kullanıldığı deneylerde aşındırıcı bilye olarak Al_2O_3 kullanılmıştır. Genel olarak artan yük ve aşınma hızı ile birlikte aşınma hızlarının da belirgin ölçüde arttığı görülmüştür. Kaplamalarda oluşan aşınma izlerinin genişlikleri ve derinlikleri aşınma hızı ve yük ile orantılıdır. Kaplamaların amorf veya kristalin karakterli olmasının aşınma deney sonuçlarına etkisi irdelendiğinde ısı işlemsiz (amorf) kaplamaların hasar izlerinin daha geniş olduğu görülmektedir. Kristalizasyon ısı işlemi ile birlikte camsı amorf kaplamalarda kristallerin çökmesi ile gerçekleşen cam-seramik dönüşümü ile aşınma dayanımının artışına paralel olarak cam-seramik kaplamaların hasar iz genişlikleride azalmaktadır. İzlerden de anlaşıldığı üzere mikro seviyelerde kazıma (scratch) aşınma izleri görülmekte olup abrazyon (micro scratching) ve parlatma (polishing) karakterli aşınmanın varlığı da tespit edilmiştir.
- Ara yüzey karakteristiklerinin tespiti için kaplamalara oksidasyon deneyleri uygulanmıştır. Deneyler sonucunda artan oksidasyon süreleri ile kaplamalardaki oksit film tabaka kalınlıklarının arttığı tespit edilmiştir. Oksit tabaka kalınlıkları kaplamada kullanılan bağ tabaka çeşidi ve oksidasyon sürelerine bağlı olarak 2-14 μm arasında değişmektedir. Bu tabakalar kaplama kesitinden alınan optik mikroyapı görüntüleri ile tespit edilmiş olup yine kaplama kesitinden alınan noktasal ve çizgisel EDS analizlerindeki elementel dağılımlar özellikle bağ tabakada bulunan Ni, Al ve Cr'un oksitlendiğine işaret etmektedir. Çift bağ tabakalı kaplamalardaki oksit film tabakalarının daha kalın çıkmasının bu durum ile ilişkili olduğu düşünülmektedir.

Kaplamalarda arayüzey karakteristiklerinin ortaya konması açısından yapışma mukavemeti deneyleri yapılmıştır. ASTM C-633 standardına göre yapılan deneyler sonucunda yapışma mukavemeti değerlerinin ısı işleme çok bağlı olmadığı görülmektedir. Isı işlemlili ve işlemsiz kaplamaların yapışma mukavemeti arasında önemli bir farklılık görülmemiştir. En yüksek yapışma mukavemeti kırma öğütme sonrası bazalt tozlarının kullanılması ile yapılan kaplamalarda elde edilmiştir. Ayrıca, çift ara tabakalı kaplamalarda tek bağ tabakalıya göre daha yüksek yapışma mukavemeti gözlenmiştir.

5.2. Öneriler

Hammaddelerin hazırlanması, kaplamaların yapılması ve karakterizasyonu açısından proje hedeflerine ulaşmıştır. Ancak proje süresince elde edilen deneysel tecrübeler sonucunda bazı parametre ve özelliklerin değiştirilmesi ile daha başarılı sonuçların elde edilebileceği düşünülmektedir. Bunların başlıcaları aşağıda verilmiştir;

- Kullanılan kaplama hammaddesi olarak bazalta farklı katkıları yapılarak kaplamanın kompozit karakterli cam-seramiklere dönüşümü sağlanabilir.

- Kaplama-altlık ara yüzelerindeki termal uyumsuzlukları azaltmak için termal spreylere kaplamalarda yaygın olarak kullanılan bağ tabakalarının farklı çeşit ve katman sayıları ile denenmesi oksidasyon ve yapışma mukavemeti gibi ara yüzey özelliklerinin geliştirilmesi bakımından faydalı olabilir.
- Kullanılan kaplama tekniğinin etkilerinin ortaya konması için kaplamalar daha farklı güç ve kapasiteli plazma kaplama üniteleri ile ya da HVOF, detonasyon tabancası gibi farklı termal spreylere teknikleri ile denenebilir.
- Altlığın etkilerinin görülmesi açısından farklı metalik malzemeler kullanılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] YILMAZ, Ş., Cam Ve Cam-Seramik Malzemeler Ders Notları, Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Sakarya, (2007-2008).
- [2] YILMAZ, Ş., *Volkanik Bazalt Kayaçlarından Cam-Seramik Malzeme Üretim Koşullarının Araştırılması ve Özelliklerinin İncelenmesi*, (Doktora Tezi), İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü (1997).
- [3] BAYRAK, G., *Yerli Bazaltlardan Üretilen Cam-seramik ve Esaslı Tozların Plazma Sprey Kaplamalarda Kullanılabilirliğinin Araştırılması*, (Doktora Tezi), Sakarya üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, (2009).
- [4] http://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi121/d121_1217.html (Aralık 2009)
- [5] YILMAZ, S., Bayrak, G., Sen, S., Sen, U., Structural characterization of basalt-based glass–ceramic coatings, *Materials and Design*, 27, 1092–6, (2006).
- [6] BAYRAK, G., Yilmaz, S., Crystallization kinetics of plasma sprayed basalt coatings, *Ceramics International*, 32, 441–6, (2006).
- [7] <http://www.fizikportali.com/forum/index.php?topic=943.0:imode>, Ekim, (2008).
- [8] GEÇKİNLİ E. , *İleri Teknoloji Malzemeleri*, İ.T.Ü. Matbaası, İstanbul, (1992).
- [9] DEMİRKIRAN, A. Ş., *MgZrO₃ Esaslı Fonksiyonel Değişken Kaplamaların İncelenmesi*, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, (Yüksek Lisans Tezi), (1997).
- [10] EDITOR DAVIS, J. R., *Handbook of Thermal Spray Technology* , ASM International, New York, (2004).
- [11] TOPLAN, N., *Plazma Püskürtme Kaplama Tekniği ile Seramik Esaslı Şekilli Parça (Zirkonya Esaslı Tüp) Üretimi*, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, (Doktora Tezi), (2001).
- [12] 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, 7589–96, (2007).
- [13] SALMAN S., Köse R., Urtekin L., Findik F., An investigation of different ceramic coating thermal properties, *Materials and Design*, 27, 585–90, (2006).
- [14] SARIKAYA, Ö., *Aşınmaya karşı yüzey mühendisliği yöntemleri*, ISBN-978-9944-62-417-6, Sakarya, (2007).
- [15] VAN VLACK – Çev. Safoğlu R. A., *Malzeme bilimine giriş*, Kipaş Yayıncılık, İstanbul, (1972).
- [16] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS, ASTM C162-71.

- [17] RAWSON H., *Properties and applications of glass, glass science and technology*, Elsevier Science Publishers B. V., Vol:3, Amsterdam, (1980).
- [18] PAUL A., *Chemistry of Glasses*, 2nd edition, Chapman and Hall, London, (1990).
- [19] GANGULI, D., Kumar, S., *Elements of ceramic science*, Indian Institute of ceramics, Vol: 2, Calcutta, (1984).
- [20] MCMILLAN, P.W., *Glass-ceramics*, 2nd edition, Academic Press, London, (1979).
- [21] RAWLINGS, R. D., WU J. P., BOCCACINI A. R., *Glass-ceramics: Their production from wastes-A Review*, Journal of Material Science, 41, 733–61, (2006).
- [22] 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, 73-8, (2007).
- [23] BEALL, G. H., Rittler, H. L., *Basalt Glass-Ceramics*, American Ceramic Society Bull., 55, 579-82, (1976).
- [24] UZ, B., *Petrografi Ders Notları*, İ.T.Ü. Matbaası, İstanbul, (1991).
- [25] Kalenborn Technical Brouchure, Schmelzbasaltwerk Kalenborn Dr.-Ing. Mauritz GmbH and Co. KG D-5467 Vettelschoss 2 (near Linz/Rhine), Germany.
- [26] ZNIDARSIC V., Kolar D., *The Crystallization of Diabase Glass*, Journal of Material Science, 26, 2490-94, (1991).
- [27] BEALL, G. H., Rittler, H. L., *Process for Forming a Basaltic Glass-Ceramic Product*, United States Patent Office, 3, 557-75, (1971).
- [28] 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, 4575–88 , (2007).
- [29] DEER, W. A. , Hewie, R. A., Zussman, J., *Rock forming minerals* Longmans Gren and Co. Ltd., London, (1965).
- [30] EROL, M., Demirler, U., Küçükbayrak, S., Ersoy, Meriçboyu, 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, 757-63, (2003).
- [31] RAWLINGS, R. D., Wu J. P., Boccacini A. R., *Glass-ceramics: Their production from wastes-A Review*, Journal of Material Science, 41, 733–61, (2006).

- [32] EROL, M., , Küçükbayrak, S., Ersoy-Meriçboyu, A., Production of glass-ceramics obtained from industrial wastes by means of controlled nucleation and crystallization, *Chemical Engineering Journal*, 132, 335–43, (2007).
- [33] PARK J. , Öztürk A. ,Tribological properties of MgO–CaO–SiO₂–P₂O₅–F-based glass-ceramic for dental applications ,*Materials Letters*, 61,1916–21, (2007).
- [34] BOLELLI G., Cannillo V., Lusvarghi L., Manfredini T., Wear behaviour of thermally sprayed ceramic oxide coatings , *Wear*, 261, 1298–315, (2006).
- [35] DEMİRKIRAN, A., Ş., Çelik, E., Yargan, Avcı, E., Oxidation behaviour of functionally gradient coatings including different composition of cermets, *Surface and coating technology*, 142-144, 551-6, (2001).
- [36] SALMAN S., Çizmeciöğlü Z., Studies of the correlation between wear behaviour and bonding strength in two types of ceramic coating, *Journal of Materials Science*, 33, 4207 – 12, (1998).
- [37] GÖLLER G., The Effect of Bond Coating on Mechanical Properties of Plasma Sprayed Bioglass-Titanium Coatings, *Ceramics International*, 30, 351-55, (2004).
- [38] 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, 3625-32, (2008).
- [39] YIN Z., Tao S., Zhou 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, 1143–48, (2008).
- [40] SAMPATH S., Jiang X.Y., Matejíček J., Prchlík 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, 216–31, (2004).
- [41] 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, 5319-34, (2003).

TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje No: 109M329
Proje Başlığı: VOLKANİK KAYAÇLARDAN ÜRETİLEN AŞINMAYA DİRENÇLİ CAM-SERAMİK KAPLAMALARIN ARAYÜZEY ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ
Proje Yürütücüsü ve Araştırmacılar: Doç. Dr. Şenol YILMAZ, Doç. Dr. Uğur ŞEN, Arş.Gör. Ediz ERCENK
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi: Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 54187, Esentepe Kampüsü, Sakarya
Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi:
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri: 01/08/2009 - 01/08/2010
Öz (en çok 70 kelime) Projede, iki farklı şekilde hazırlananmış bazalt esaslı kaplama tozları plazma sprey tekniği ile çelik altlıklar üzerine kaplanmış ve üretilen kaplamaların mekanik (sertlik, kırılma tokluğu, aşınma) ve ara yüzey özellikleri (oksidasyon, yapışma mukavemeti) incelenmiştir. Kristalin ve amorf tozlardan ayrı ayrı olarak üretilen cam-seramik kaplamaların karakterizasyonları yapılarak başlangıç tozlarının kaplama yapısına etkileri ortaya konulmuştur. Ayrıca kullanılan farklı bağ tabakaların kaplama-altlık arayüzey özelliklerine etkileri araştırılmıştır.
Anahtar Kelimeler: Plazma Sprey Kaplama, Bazalt, Oksidasyon, Cam-seramik
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu mu? Evet <input type="checkbox"/> Gerekli Değil <input checked="" type="checkbox"/> <small>Fikri Ürün Bildirim Formu'nun tesliminden sonra 3 ay içerisinde patent başvurusu yapılmalıdır.</small>
Projeden Yapılan Yayınlar: Projeden şimdiye kadar yayın yapılmamıştır.